BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan Katalis Ni/SiO₂ – ZrO₂ (Ni/SZ)

Pembuatan katalis Ni/SiO $_2$ –ZrO $_2$ dalam reaksi hidrodeoksigenasi dilakukan dengan metode impregnasi basah. Pada tahapan awal yaitu membuat campuran oksida SiO $_2$ dan ZrO $_2$. SiO $_2$ dilarutkan dalam 15 ml aquademineralisasi. Oksida ZrO $_2$ disiapkan dari garam ZrOCl $_2$.8H $_2$ O yang dilarutkan dalam aquademineralisasi sampai larut sempurna, lalu ditambahkan amoniak sampai dengan pH 8 sehingga terbentuk Zr(OH) $_4$. Larutan campuran Zr(OH) $_4$ dan SiO $_2$ diaduk selama 12 jam pada suhu 75°C dan selanjutya disaring dan dikeringkan, kemudian dikalsinasi selama 5 jam pada suhu 500°C dengan aliran gas N $_2$ (laju alir 10 mL/menit). Setelah kalsinasi, didapatkan katalis SiO $_2$ -ZrO $_2$ sebanyak 6,66 gram.

Katalis SiO_2 -Zr O_2 yang telah diperoleh selanjutnya digunakan sebagai pengemban logam Ni. Logam Ni diembankan menggunakan metode impregnasi basah. Logam Ni disiapkan dari garam Ni(NO₃)₂.6H₂O. Garam Ni(NO₃)₂.6H₂O akan teroksidasi menjadi NiO dan tereduksi menjadi logam Ni. Hasil reduksi diperoleh serbuk Ni/SiO₂-ZrO₂ berwana hitam kehijauan yang ditunjukkan oleh **Gambar 4.1**. Pada akhir reaksi dihasilkan katalis Ni/SiO₂-ZrO₂ atau disingkat Ni/SZ sebesar 2,89 gram.

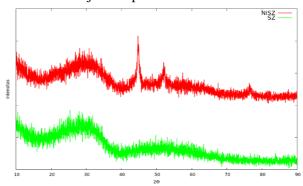


Gambar 4.1 Katalis Ni/SiO₂-ZrO₂

4.2 Karakterisasi Katalis

4.2.1 XRD (*X-ray Diffraction*)

Karakterisasi menggunakan XRD digunakan untuk menggambarkan struktur dari suatu kristal berdasarkan hubungan antara nilai 20 dengan intensitas sinar X yang dipantulkan. Grafik difraktogram Ni/SZ ditunjukkan pada **Gambar 4.2**



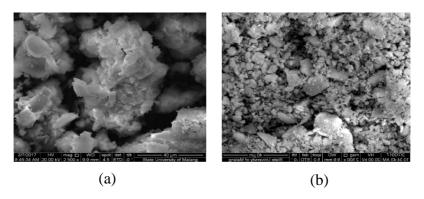
Gambar 4.2 Difraktogram SiO₂-ZrO₂ (hijau) dan Ni/SiO₂ ZrO₂ (merah)

Berdasarkan hasil XRD dapat diidentifikasi bahwa campuran oksida tersebut berupa material amorf. Hal ini ditunjukkan dengan puncak yang sangat lebar dan lemah pada nilai 2θ antara 18° - 37° [38].

Analisis XRD pada katalis Ni/SiO₂-ZrO₂ menunjukkan karakteristik puncak Ni terletak pada nilai2θ sebesar 44,75°; 52,04° dan 76,52°. Nilai 2θ tersebut tidak jauh berbeda dengan nilai standar JCPDS nomor 96-210-0662 yaitu 44,57°; 51,94° dan 76,53°. Berdasarkan penelitian Zhang *et al* [38] nilai 2θ untuk oksida NiO pada 37,3°, 43,3°, and 62,9° sudah tidak terdeteksi. Hal ini dapat menjelaskan bahwa NiO telah tereduksi menjadi Ni⁰ setelah direduksi pada suhu 500°C dengan aliran gas H₂.

4.2.2 SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy-Energi Dispersive X-ray)

Karakterisasi menggunakan SEM-EDX dilakukan untuk mengetahui morfologi dan komposisi logam di permukaan katalis sebelum dan sesudah impregnasi. Hasil karakterisasi SEM pada katalis



Gambar 4.3 Profil Permukaan Katalis SiO₂-ZrO₂ (a) dan Ni/SiO₂-ZrO₂ (b) Pada Perbesaran 2500x

Tabel 4.1 Persentasi komposisi unsur pada katalis^(a)

Sampel	Komposisi Unsur (%) ^a			
	Zr	Si	O	Ni
SZ	46,25	14,69	39,06	-
Ni/SZ	37,58	15,24	31,20	15,99

⁽a) Analisis kualitatif menggunakan EDX

Berdasarkan hasil analisis SEM (Gambar 4.3) ukuran partikel katalis semakin kecil ketika logam Ni diembankan pada katalis SZ. Hal ini menunjukkan bahwa adanya mikro partikel yang menempel pada permukaan pengemban yang diduga sebagai logam Ni yang terdispersi pada permukaan campuran oksida tersebut. Adanya logam Ni membuat luas permukaan menjadi lebih luas sehingga lebih aktif berperan sebagai katalis dalam reaksi hidrodeoksigenasi [39]

Dari data EDX (**Tabel 4.1**) logam Ni yang terdeteksi sebesar 15,99% hal ini menunjukkan bahwa kadar Ni yang terdeteksi lebih besar dari kadar teoritis. Hal ini disebabkan karena kandungan logam Ni dalam katalis ditembak secara acak pada bagian tertentu.

1.2.3 X-Ray Flourescence (XRF)

Karakterisasi menggunakan XRF pada katalis Ni/SZ digunakan untuk mengetahui unsur yang terkandung dalam bahan secara kuantitatif [37].

Logam	Kadar	
Ni	12,81%	
Si	4,25%	
Zr	80,60%	

Tabel 4.2 Hasil Karakterisasi XRF Ni/SiO₂-ZrO₂

Berdasarkan hasil analisis menggunakan XRF (**Tabel 4.2**) dapat diketahui kadar logam Ni yang terimpregnasi dalam katalis sebesar 12,81 % dan untuk kadar logam Ni secara teoritis sebesar 15%. Hal ini menunjukkan bahwa kadar logam Ni yang terimpregnasi pada SiO₂-ZrO₂ hampir mendekati dengan perhitungan teoritis.

4.3 Uji Aktifitas Katalis terhadap Reaksi HDO

Uji aktivitas katalis Ni/SZ pada reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) pada senyawa fenol dilakukan dalam fasa cair. Reaksi HDO dilakukan menggunakan perbandingan katalis SZ dan Ni/SZ. Adanya logam Ni dapat mempengaruhi reaksi HDO karena logam Ni memiliki aktivitas hidrogenasi yang tinggi pada kebanyakan senyawa organik [22].

Sebelum reaksi hidrodeoksigenasi dilakukan, sebanyak 0,02 gram katalis Ni/SZ diaktivasi terlebih dahulu dalam *autoclave* yang telah dialiri gas H₂ dengan pemanasan yang sesuai dengan variasi temperatur yaitu 150°C, 180°C, 200°C selama 1 jam. Selanjutnya 0,5 gram fenol, 20 ml aquademineralisasi, dan pengaduk magnet dimasukkan dalam *autoclave* direaksikan selama 2 jam dengan variasi temperatur yang sama yaitu 150°C, 180°C, 200°C.

Reaksi HDO pada senyawa fenol dapat mengadisi ikatan rangkap C=C atau ikatan rangkap C=O serta dapat mendeoksigenasi ikatan C-O ikatan rangkap C=C atau ikatan rangkap C=O serta dapat mendeoksigenasi ikatan C-O yang terdapat dalam cincin

menghasilkan senyawa hidrokarbon rantai lurus. Prediksi produk yang dihasilkan dari reaksi HDO ditunjukkan pada **Gambar 4.4**

Gambar 4.4 Prediksi produk hasil HDO

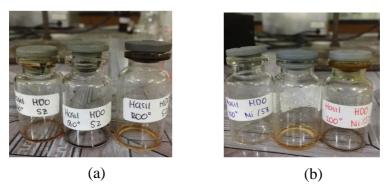
Massa masing-masing produk yang dihasilkan dari hasil reaksi HDO ditunjukkan pada **Tabel 4.3**

Tabel 4.3 Massa Produk HDO yang diperoleh¹

Katalis	Waktu reaksi	Suhu Reaksi	Produk HDO
	(jam)	(°C)	(gram)
SZ	2	150	2,67
		180	2,66
		200	2,28
Ni/SZ	2	150	1,67
		180	1,65
		200	1,84

¹Kondisi Reaksi: Katalis: 0,02 gram; Bahan dasar: 0,5 gram; H₂: 40 psi

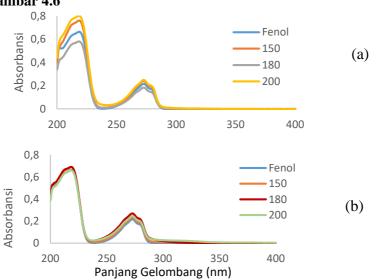
Gambar 4.5 merupakan produk dari hasil reaksi HDO senyawa fenol. Hasil reaksi HDO berubah menjadi cairan berwarna coklat pekat tua. Hal ini menunjukkan terjadinya perubahan fisik dari bahan dasar setelah dilakukan reaksi HDO. Analisis lebih lanjut dilakukan untuk menentukan struktur senyawa hasil reaksi mengunakan UV-Vis, GC-MS dan FTIR



Gambar 4.5 Hasil reaksi HDO dengan penggunaan katalis SZ (a) dan (b) dengan penggunaan katalis Ni/SZ

4.4 Karakterisasi Produk Reaksi HDO

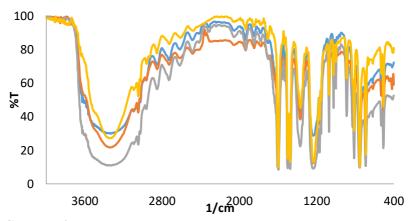
Hasil karakterisasi HDO selama 2 jam menggunakan Spektrofotometer *Ultraviolet Visible* (Uv-Vis) disajikan pada **Gambar 4.6**



Gambar 4.6 *Overlay* Spektra UV-Vis Produk HDO dengan katalis SZ (a) dan (b) *Overlay* Spektra UV-Vis Produk HDO dengan katalis Ni/SZ

Gambar 4.6 memberikan informasi dengan adanya pengunaan katalis tanpa logam dan dengan adanya logam Ni tidak menghasilkan adanya pajang gelombang baru. Hal tersebut mengindikasikan masih terdapat adanya sejumlah fenol yang masih belum sempurna bereaksi dengan katalis sehingga masih terdeteksi pada hasil dari karakterisasi menggunakan Uv-Vis.

Selanjutnya HDO dianalisis produk menggunakan spektrofotometer FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung dalam produk. Analisis FT-IR dilakukan dengan membandingkan hasil HDO dengan menggunakan katalis SZ dengan senyawa fenol sebagai bahan dasar dari reaksi tersebut.. Hasil analisis FT-IR (Gambar 4.7) menunjukkan adanya serapan pada gugus C-H (sp³) yang terletak pada daerah 2851,36 cm⁻¹ dan 2853,29 cm⁻¹ pada hasil reaksi HDO pada suhu 150°C dan 180°C. Terdapat serapan O-H pada daerah sekitar 3300 cm⁻¹ yang memiliki kemiripan dengan serapan pada senyawa fenol. Hal ini mengindikasikan bahwa kemungkinan senyawa fenol belum habis bereaksi pada reaksi HDO pada suhu 150°C, 180°C, maupun 200°C



Gambar 4.7 *Overlay* Spektra IR Produk HDO menggunakan katalis SZ senyawa fenol (biru), 200° (kuning), 180° (abu-abu) dan 150° (oranye)

Tabel 4.4 Data Gugus Fungsi Produk Hidrodeoksigenasi

Puncak	150°C	180°C	200 °C
	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
1	3333,53	3318,10	3331,60
1	(O–H)	(O–H)	(O–H)
2	3048,08 (C –H aromatik stretch)	2963,22 (C –H aromatik stretch)	3046,15 (C –H aromatik stretch)
3	2851,36 (C sp ³)	2853,29 (C sp ³)	-
	1595,78	1595,78	1595,78
4	(C=C ring stretch)	(C=C ring stretch)	(C=C ring stretch)

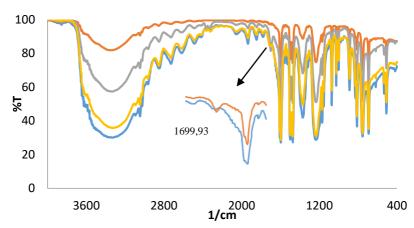
Analisis FT-IR dilakukan pula pada produk hasil reaksi HDO dengan menggunakan katalis Ni/SZ yang dibandingkan dengan senyawa fenol sebagai bahan dasar dari reaksi tersebut. Perubahan signifikan terlihat dengan adanya serapan pada bilangan gelombang 2853,39 cm⁻¹ yang dideteksi sebagai gugus C–H (sp³) pada hasil reaksi HDO 200°C dan serapan pada bilangan gelombang 1699,93 cm⁻¹ yang dideteksi sebagai gugus C=O keton terisolasi pada hasil reaksi HDO 180°C yang tidak dimiliki pada hasil reaksi HDO 150°C dan 200°C. Spektra IR produk hidrodeoksigenasi yang dihasilkan ditunjukkan pada **Gambar 4.8** dan diinterpretasikan pada **Tabel 4.5.**

Tabel 4.5 Data Gugus Fungsi Produk Hidrodeoksigenasi

Puncak	150 °C (cm ⁻¹)	180°C (cm ⁻¹)	200°C (cm ⁻¹)
1	33337,8 (O–H <i>stretch</i>)	3333,35 (O–H <i>stretch</i>)	3333,53 (O–H <i>stretch</i>)
2	3048,08 (C –H aromatik stretch)	3048,08 (C-H aromatik stretch)	3046,05 (C-H aromatik stretch)
3	-	-	2853,39 (C sp ³)

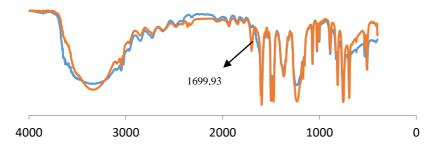
4	-	1699,93* (C=O)	-
	1595,78	1595,78	1595,78
5	(C=C ring	(C=C ring	(C=C ring
	stretch)	stretch)	stretch)

^{*}intensitas lemah



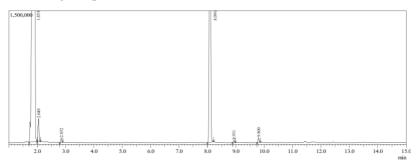
Gambar 4.8 *Overlay* Spektra IR Produk HDO menggunakan katalis Ni/SZ senyawa fenol (biru), 200° (kuning), 180° (abuabu) dan 150° (oranye)

Selain itu dilakuka pula reaksi HDO dengan pelarut yang lebih sedikit yaitu sebesar 10 ml dan dilakukan analisis FT-IR. Hasil FT-IR (**Gambar 4.9**) menunjukkan bahwa dengan mengurangi jumlah pelarut dapat menaikkan intensitas pada bilangan gelombang 1699 cm⁻¹.



Gambar 4.8 *Overlay* Spektra IR Produk HDO menggunakan katalis Ni/SZ senyawa fenol (biru) dan 150° (oranye)

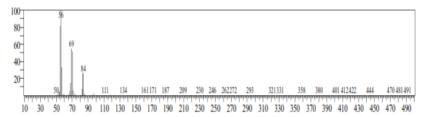
Hasil reaksi HDO yang didapatkan dianalisis menggunakan GS-MS untuk mengetahui senyawa penyusun dari produk serta untuk mengetahui kadar masing masing senyawa penyusun tersebut. Berdasarkan analisis dengan GC-MS yang telah dilakukan, diperoleh kromatogram pada **Gambar 4.10.**



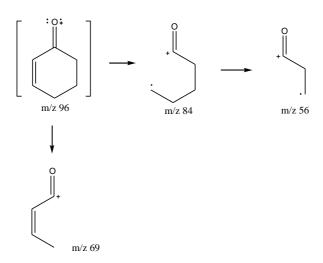
Gambar 4.10 Kromatogram produk HDO

Kromatogram tersebut berisi informasi tentang senyawa senyawa yang terdapat pada produk hasil reaksi HDO. Produk tersebut terdeteksi 6 puncak dengan waktu retensi yang berbeda- beda. Berdasarkan kromatogram, senyawa dominan dalam produk tersebut adalah senyawa pada puncak no 1 dengan waktu retensi 1,860 menit dan persen area sebesar 85,77%. Berdasarkan WILEY7. *library* puncak nomor 1 adalah senyawa diclorometan. Diketahui diclorometan sebagai komponen penyusun utama dari produk HDO dikarenakan pada proses evaporasi, diclorometan sebagai pelarut

tidak menguap secara sempurna, sehingga masih terdapat diclorometan pada produk HDO. Berdasarkan puncak no 6 (**Gambar 4.11**), dapat diketahui bahwa senyawa yang dihasilkan yaitu sikloheksenon. Fragmentasi dari senyawa tersebut ditunjukkan pada **Gambar 4.12**



Gambar 4.11 Hasil spektra massa puncak no 6



Gambar 4.12 Fragmentasi sikloheksenon