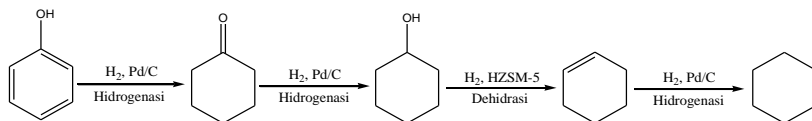


## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Fenol

Senyawa fenol merupakan senyawa yang berasal dari tumbuhan atau senyawa organik yang memiliki gugus hidroksil yang terikat pada cincin benzena. Senyawa fenol banyak digunakan dalam bidang industri seperti dalam industri petrokimia, agrokimia serta dalam industri plastik [16]. Fenol merupakan senyawa yang sangat mudah menguap atau bersifat volatil, memiliki tingkat kelarutan yang tinggi dalam air, dan termasuk senyawa yang mudah terbakar [17]. Senyawa fenol dapat diperoleh dari reaksi antara klorobenzena dengan natrium hidroksida, oksidasi toluena, serta sintesis dari benzena dan propilena. Manfaat dari senyawa fenol antara lain digunakan sebagai bahan peledak, pewarna, pestisida, dan dalam produksi tekstil [18].

Penelitian yang telah dilakukan oleh He (2014) melaporkan bahwa reaksi HDO senyawa fenol dengan katalis yang digunakan adalah Pd/C dan HZSM-5 pada temperatur 200°C dapat mengeliminasi ikatan rangkap dan mengeliminasi atom O melalui empat tahapan reaksi. Tahap pertama fenol mengalami reaksi menjadi sikloheksanon, tahap kedua sikloheksanon terhidrogenasi menjadi sikloheksanol, tahap ketiga sikloheksanol terdeoksigenasi membentuk sikloheksena dengan bantuan katalis HZSM-5 dan tahap keempat yaitu sikloheksena menjadi sikloheksana. Berikut adalah gambar tahapan-tahapan reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Pd/C dan HZSM-5 pada **Gambar 2.1.** [8].

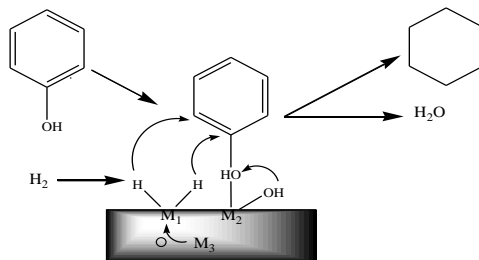


**Gambar 2.1** Tahapan reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Pd/C dan HZSM-5 [8]

## 2.2 Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO)

Reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) merupakan suatu reaksi penjumlahan ikatan C=C, C=O dan aromatik yang terjadi pada senyawa organik serta dapat sekaligus mengeleminasi oksigen dalam satu tahapan reaksi. Reaksi HDO adalah termasuk salah satu reaksi katalitik yang menghasilkan produk berupa rantai panjang, air (H<sub>2</sub>O) atau karbondioksida (CO<sub>2</sub>) [19]. Reaksi HDO juga dapat disebut dengan reaksi gabungan antara reaksi hidrogenasi (reduksi ikatan rangkap dengan penambahan atom hidrogen) dan deoksigenasi (eliminasi atom oksigen dalam senyawa). Penghilangan oksigen yang ada dalam suatu senyawa dapat dilakukan dengan reaksi dehidrasi dengan menggunakan gas hidrogen. Selain itu, reaksi HDO pada suatu senyawa dapat terjadi dengan bantuan katalis [20].

Katalis yang digunakan dalam reaksi HDO harus memiliki fungsi sebagai penjumlah ikatan C=C dan pengaktivasi atom oksigen pada permukaan katalis. Penelitian yang telah dilakukan oleh He dan Wang (2013) melaporkan reaksi HDO yang terjadi pada senyawa fenol menggunakan katalis Ni-Mo-B. Katalis Ni-Mo-B memiliki dua sisi aktif katalis selama reaksi HDO yaitu sisi aktif logam Ni yang berperan mengaktivasi hidrogen pada permukaan, sedangkan sisi aktif asam Brønsted MoO<sub>2</sub> berperan mengaktivasi pembentukan *oxy-group* dalam bentuk Mo-OH yang dilanjutkan dengan pemutusan ikatan C-O melalui perpindahan hidrogen. Sisi aktif asam Brønsted menyebabkan terjadinya dehidrasi sedangkan B<sup>o</sup> mendonasikan elektron parsial ke logam Ni, sehingga Ni kaya akan elektron dan terstabilkan kembali [21]. Berikut adalah ilustrasi gambar reaksi HDO pada senyawa fenol menggunakan katalis Ni-Mo-B pada **Gambar 2.2**.



**Gambar 2.2** Mekanisme reaksi hidrodeoksigenasi fenol dengan katalis Ni-Mo-B; M<sub>1</sub>=Ni, M<sub>2</sub>=MoO<sub>2</sub> dan M<sub>3</sub>=B [21]

Zhang et al (2013) dalam penelitiannya melaporkan reaksi HDO senyawa fenolik turunan lignin (guaiakol) dengan metode *Autoclave Oil Batch* yang dilakukan pada temperatur 300°C selama 8 jam dengan dialiri gas H<sub>2</sub> (5 MPa) menggunakan katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dan Ni/ZrO<sub>2</sub>. Diperoleh hasil konversi yang besar pada penggunaan katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dengan nilai konversi sebesar 100% dibandingkan dengan hasil konversi pada penggunaan katalis Ni/ZrO<sub>2</sub> sebesar 43,8% [7]. Dari nilai persentase konversi percobaan yang diperoleh, dapat diartikan bahwa aktivitas katalis Ni yang diimbangkan SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> lebih tinggi bila dibandingkan dengan katalis Ni yang hanya diimbangkan ZrO<sub>2</sub>. Ada dua kemungkinan alasan yang dapat menjelaskan hal tersebut. Alasan yang pertama adalah luas permukaan pori dan struktur pori pada katalis Ni pengemban SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> lebih besar daripada luas permukaan katalis Ni pengemban ZrO<sub>2</sub>. Alasan yang kedua adalah keasaman pada oksida SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> lebih tinggi dari ZrO<sub>2</sub>, sisi asam pada pengemban akan mengkatalisis reaksi dehidrasi selama reaksi HDO, yang dapat bekerja sama dengan katalis logam hidrogenasi untuk mempromosikan reaksi HDO [22].

### **2.3 Katalis Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ni/AZ)**

Katalis adalah senyawa yang ditambahkan ke dalam suatu sistem reaksi dengan tujuan untuk menurunkan energi aktivasi [23]. Dengan terjadinya penurunan energi aktivasi, maka energi minimum yang dibutuhkan untuk terjadinya tumbukkan akan berkurang sehingga reaksi akan terjadi lebih cepat [24]. Katalis dapat meningkatkan laju reaksi pembentukan produk namun tidak mengubah ketetapan keseimbangan reaksi dan tidak mengalami perubahan kimia. Energi aktivasi pada penggunaan katalis lebih rendah jika dibandingkan dengan energi aktivasi tanpa penggunaan katalis, hal ini disebabkan karena terjadinya adsorpsi dan desorpsi reaktan serta pelepasan panas akibat peristiwa tersebut digunakan untuk energi aktivasi katalis [25].

Pada reaksi hidrogenasi, katalis yang biasanya digunakan adalah katalis heterogen yang kebanyakan berasal dari logam dengan memiliki struktur kubik [26]. Kelebihan dari katalis heterogen adalah memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi dan dapat digunakan kembali. Katalis heterogen biasanya berwujud padatan, seperti MgO, Al-Mg, ZnO, CaCO<sub>3</sub> [27].

Logam nikel dalam proses industri dikenal memiliki fungsi sebagai katalis. Logam nikel telah banyak digunakan di dalam reaksi hidrogenasi, alkilasi, hidroalkilasi, dan *cracking*. Logam nikel memiliki harga yang relatif murah dibandingkan dengan logam mulia. Selain memiliki harga yang murah, logam nikel juga merupakan salah satu logam non mulia yang memiliki aktivitas hidrogenasi yang tinggi pada senyawa organik [10]. Hal ini dikarenakan logam nikel memiliki elektron tidak berpasangan pada orbital  $3d$ , sehingga logam transisi ini cenderung berikatan dengan atom lain [11].

Faktor yang menentukan suatu kerja katalis selain logam aktif adalah pengemban logam. Penelitian yang telah dilakukan oleh Bui et al (2011) melaporkan bahwa Zirkonia ( $ZrO_2$ ) sebagai pengemban, dapat meningkatkan kerja suatu katalis dengan kemampuan aktivasi oksigen pada permukaan katalis yang baik. Namun  $ZrO_2$  memiliki kelemahan, yaitu  $ZrO_2$  memiliki luas permukaan pori yang kecil. Untuk mengatasi masalah ini, maka diperlukan penambahan pengemban logam  $Al_2O_3$  [5]. Elliott (2007) melaporkan bahwa Alumina ( $Al_2O_3$ ) memiliki luas permukaan katalis yang tinggi dan merupakan asam lewis yang aktif saat berinteraksi dengan gas  $H_2$  [28]. Mahfud (2016) melaporkan luas permukaan dari pengemban Alumina-Zirkonia (AZ) adalah  $122,945 \text{ m}^2/\text{g}$  [13].

## **2.4 Karakterisasi Produk Reaksi HDO**

### **2.4.1 Kromatografi Lapis Tipis (KLT)**

Kromatografi lapis tipis memiliki fasa diam berupa adsorben (silika atau alumina) yang di letakkan pada lempeng kaca dan fasa geraknya yaitu zat yang terserap sepanjang fasa diam. Hasil dari KLT yaitu berupa nilai *Retardation factor* (Rf) [43]. Uji kromatografi lapis tipis dapat digunakan sebagai uji kualitatif dengan membandingkan nilai Rf suatu senyawa yang diuji dengan senyawa standar [44].

### **2.4.2 Spektrofotometer Ultraviolet Visible (UV-Vis)**

Spektrofotometri UV-Vis adalah suatu teknik analisis spektroskopi dengan menggunakan sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet dan sinar tampak [29]. Selain itu, Spektrofotometer UV-Vis merupakan suatu metode pengukuran secara kuantitatif menggunakan radiasi sinar tampak yang dapat memberikan informasi mengenai struktur yang terkandung dalam suatu sampel. Daerah

serapan UV-Vis dibagi menjadi tiga yaitu UV dekat (185-400 nm), daerah tampak (400-700 nm), dan daerah dekat sinar inframerah (700-1100 nm) [30].

Prinsip dari spektrofotometri UV-Vis, jika cahaya diarahkan ke suatu molekul atau senyawa, maka sebagian dari cahaya akan terabsorpsi oleh molekul dan akan menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dari tingkat dasar ke tingkat eksitasi. Terdapat tiga jenis proses penyerapan energi ultraviolet dan *visible* secara umum, yaitu : (1) penyerapan pada transisi elektronik ikatan dan anti ikatan; (2) penyerapan pada transisi orbital d dan f molekul kompleks; kemudian (3) penyerapan oleh berpindahnya muatan. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Ferlinahayati (2013), serapan untuk senyawa fenol dengan pelarut metanol pada spektrofotometer UV-Vis adalah pada daerah  $\lambda_{\max}$  212, 231, 278 dan 312 nm [31].

### **2.4.3 Spektrofotometer *Fourier Transform-Infrared* (FT-IR)**

Spektrofotometri FT-IR merupakan suatu metode yang digunakan untuk mengamati interaksi molekul dengan radiasi inframerah, sehingga dapat mengetahui gugus fungsi dari suatu senyawa. Daerah bilangan gelombang yang sering digunakan pada spektrofotometer inframerah adalah pada rentang 4000 hingga 200  $\text{cm}^{-1}$  [32]. Hasil spektra inframerah dari suatu senyawa dapat menjelaskan gambaran struktur molekul dari suatu senyawa tersebut [33].

Prinsip kerja dari FT-IR adalah interaksi antara materi dengan energi, dengan atom-atom yang terdapat dalam suatu molekul dalam keadaan vibrasi [34]. Mekanisme kerja alat FT-IR adalah sinar yang datang dari sumber sinar akan diteruskan dan kemudian dipecah menjadi 2 bagian sinar yang saling tegak lurus oleh pemecah sinar. Sinar yang telah dipecah ini dipantulkan oleh dua cermin yaitu cermin diam dan cermin bergerak. Kemudian hasil sinar ini dipantulkan kembali menuju pemecah sinar untuk saling berinteraksi. Kemudian sebagian sinar akan diarahkan menuju cuplikan dan sebagian pula diarahkan menuju sumber. Gerakan cermin yang maju mundur inilah yang akan menyebabkan sinar yang sampai pada detektor menjadi berfluktuasi. Fluktuasi sinar yang sampai pada detektor akan menghasilkan interferogram yang akan diubah menjadi spektra IR

dengan bantuan komputer [35]. Berikut ini adalah daerah serapan beberapa gugus fungsi yang ditunjukkan pada **Tabel 2.1**. [34].

**Tabel 2.1** Daerah serapan beberapa gugus fungsi

Gugus Fungsi	Jenis Senyawa	Daerah Serapan (cm <sup>-1</sup> )
C-H	Alkana sp <sup>3</sup>	2850-2960
=C-H	Alkena sp <sup>2</sup>	3020-3100
O-H	Alkohol	3400-3650
C=C	Alkena	1640-1680
C-C	Cincin	1660-2000
	Aromatis	1450-1600
C=O	Keton	1715

Penelitian yang telah dilaporkan oleh Ferlinahayati (2013) menjelaskan senyawa fenol memberikan puncak-puncak pada serapan  $v_{\max}$  3121 cm<sup>-1</sup> (OH), 1633 cm<sup>-1</sup> (C-O terkonjugasi), 1613, 1598, 1580, 1498 dan 1444 cm<sup>-1</sup> (C=C aromatik) saat dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR [31].

#### 2.4.4 Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS)

GC-MS merupakan suatu metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode, yaitu metode dengan kromatografi gas (GC) dan spektrometri massa (MS). Kromatografi gas (GC) digunakan untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif. Sedangkan spektrometri massa (MS) digunakan dalam menganalisis struktur molekul senyawa analit. Gas kromatografi memiliki prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya. Selain digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas, gas kromatografi juga dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi dari suatu senyawa dalam fase gas [36].

Prinsip kerja dari GC-MS adalah didasarkan pada beda kepolaran dan massa molekul relatif dari senyawa yang dapat diuapkan. Sampel yang berbentuk cair diinjeksikan ke dalam GC. Kemudian gas yang dialirkan (fasa gerak) akan membawa sampel yang telah teruapkan masuk ke dalam kolom (fasa diam). Komponen-komponen penyusun sampel selanjutnya akan terpartisi diantara fase

gerak dan fase diam. Hasil yang diperoleh berupa molekul-molekul gas yang akan terionkan pada spektrometri massa membentuk fragmentasi berupa ion-ion positif yang hanya akan terbaca oleh detektor membentuk spektra [37]. Senyawa fenol memiliki nilai  $m/z$  sebesar 94, sikloheksanol memiliki nilai  $m/z$  sebesar 100, sikloheksanon memiliki nilai  $m/z$  sebesar 98, sikloheksena memiliki nilai  $m/z$  sebesar 82, dan sikloheksena memiliki nilai  $m/z$  sebesar 84 [38-42].