

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Katalis

Katalis adalah zat yang dapat meningkatkan laju reaksi dan didapatkan kembali tanpa mengalami perubahan pada akhir reaksi (Anderson, 1976). Menurut fasanya katalis dibagi menjadi 2 golongan, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktannya sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktannya, dimana umumnya katalis yang digunakan berupa padatan sedangkan reaktannya berupa gas atau cairan (Agustine, 1995).

Logam-logam aktif aktivitas katalitiknya tergantung pada berbagai faktor seperti luas permukaan, resistensi terhadap deaktivasi dan lain-lain. Faktor-faktor tersebut harus dioptimalkan sehingga didapatkan suatu katalis yang sesuai dengan kebutuhan yang akan digunakan. Usaha-usaha untuk mengoptimalkan faktor diatas biasanya dilakukan dengan cara mendispersikan logam-logam aktif diatas permukaan padatan tidak aktif yang disebut penyangga dan katalis yang didapat dari proses tersebut disebut sebagai katalis berpenyangga (Anderson, 1976).

Katalis berpenyangga biasanya dibuat dengan mendispersikan logam-logam transisi ke permukaan penyangga berpori yang mempunyai luas permukaan yang besar. Logam-logam golongan VIII sangat aktif untuk katalis, tetapi dalam keadaan murni diperlukan biaya yang tinggi untuk mendapatkan luas permukaan dan volume yang besar. Usaha untuk mengoptimalkan faktor-faktor ini dilakukan

dengan cara mendispersikan logam aktif ke seluruh pori penyangga dengan baik sehingga permukaan katalis logam bertambah besar dibandingkan dengan katalis tanpa penyangga. Cara ini tidak hanya menghasilkan katalis dengan efisiensi yang tinggi, luas permukaan spesifik logam yang maksimal dan menaikkan stabilitas termal sehingga waktu hidup katalis lebih lama, tetapi juga menghasilkan katalis yang mudah diregenerasi. Dilihat dari geometrinya penyangga mempunyai fungsi sebagai berikut:

1. Menaikkan luas permukaan katalis
2. Mengoptimalkan ukuran partikel dan kristal
3. Mengarahkan katalis yang dapat mengadsorpsi konfigurasi yang paling mendukung proses katalisis (Hegenus,1987).

2.2 Katalis Nikel

Aktivitas dan selektivitas katalis logam sangat berhubungan dengan struktur dan komposisi logamnya. Hampir semua katalis logam adalah unsur transisi (Gates,1979). Salah satu fungsi penting unsur transisi adalah dalam disosiasi molekul-molekul diatomik seperti O_2 , H_2 , N_2 dan selanjutnya atom-atom tersebut akan didistribusikan ke reaktan atau senyawa (Hegenus,1987).

Peranan partikel nikel pada permukaan katalis adalah untuk mengadsorpsi reaktan yang telah terdifusi pada permukaan katalis, sehingga dapat mempercepat reaksi. Sebagaimana diketahui, bahwa logam nikel merupakan salah satu anggota unsur transisi yang memiliki daya adsorpsi yang kuat, hal ini disebabkan adanya karakteristik orbital $3d$ yang memiliki elektron dalam orbital yang belum

berpasangan. Karena distribusi elektron dalam orbital harus mengikuti aturan Hund, maka nikel cenderung berikatan dengan atom lain. Keadaan inilah yang menentukan sifat-sifat nikel misalnya: paramagnetik, struktur padat, kemampuan nikel untuk membentuk senyawa kompleks dan lain-lain. Fenomena diatas, menyebabkan nikel dapat berperan sebagai katalis. Oleh karena itu dalam mekanisme yang menggunakan katalis bentuk padat, terjadi proses adsorpsi molekul reaktan pada permukaan padat logam yang memiliki elektron yang tidak berpasangan dalam orbital $3d$ (Panchenkov,1974).

2.3 Preparasi Penyangga

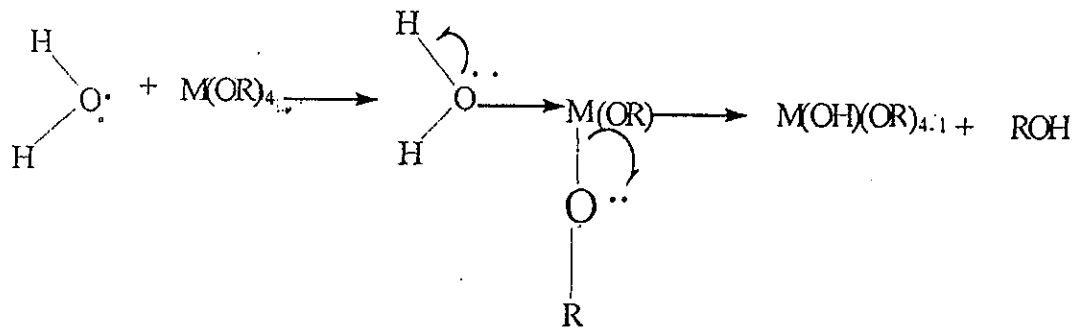
Preparasi penyangga pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel. Sol adalah sistem koloid dimana partikel dapat terdispersi dalam cairan. Ketika viskositas dari sol meningkat umumnya fasa cair akan berkurang dan berubah menjadi keras dan kaku. Material yang kaku inilah yang kemudian disebut gel. Gel adalah jaringan partikel dari sol yang terbentuk secara polimerisasi dari campuran fasa cair-padat, dimana kedua bentuk sol dan gel ini tergolong dalam sistem koloid.

Menurut Pierre (1998), reaksi fundamental yang terjadi selama proses sol-gel ditunjukkan sebagai berikut:

a. Reaksi hidrolis: alkoksida dan garam logam memiliki sifat yang hampir sama sebagai kompleks pada reaksi hidrolisis dan polimerisasi. Selama hidrolisis gugus alkoksi (OR) digantikan oleh ligan hidroksi (OH) atau ligan oksigen (O).

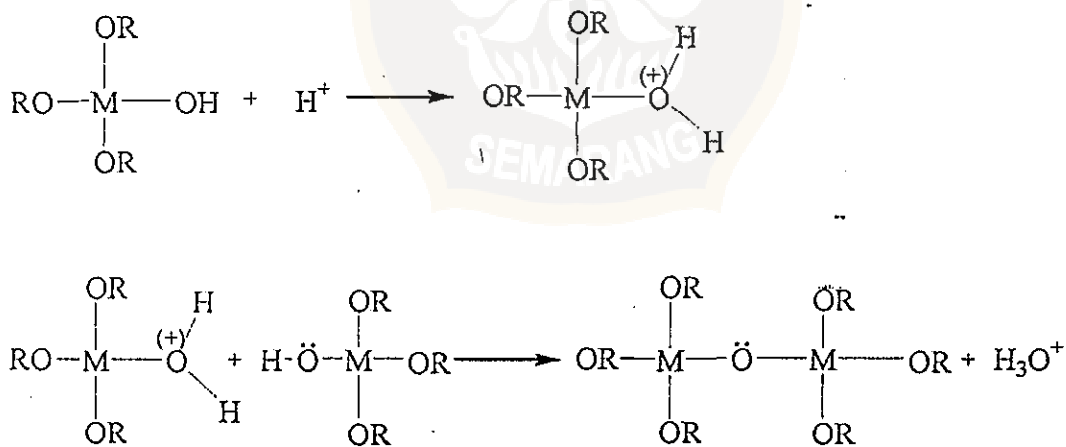
Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi hidrolisis: sifat gugus alkil, sifat pelarut, konsentrasi masing-masing spesies pelarut, perbandingan molar air dengan alkoksida $rw = [H_2O]/[alk]$, temperatur (Pierre, 1998).

Mekanisme reaksi hidrolisis:



Gambar 2.1 Mekanisme reaksi hidrolisis pada suasana asam

b. Reaksi kondensasi: reaksi melibatkan gugus M-OH yang menghasilkan ikatan M-O-M ditambah produk alkohol atau air. Pada tahap tersebut spesies dimerik, oligomerik, dan polimerik, dapat dibentuk tergantung kecepatan hidrolisis dan kondensasi. Mekanisme reaksi kondensasi:



Gambar 2.2 Mekanisme reaksi kondensasi pada suasana asam

c. Pembentukan gel (*gelation*): saat pembentukan gel, partikel koloid dan spesies M-O-M terkondensasi dan bergabung bersama-sama menjadi jaringan 3 dimensi. Pada saat terjadi pembentukan gel, viskositas meningkat dengan tajam, dan menghasilkan bentuk padat disebut dengan gel.

d. Pengeringan: selama pengeringan, larutan dihilangkan dari jaringan antar pori. Tegangan kapilaritas sangat besar saat pengeringan. Tegangan ini menyebabkan gel menjadi retak dan menjadi hal yang tidak menguntungkan saat pengeringan. Masalah tersebut dapat diatasi dengan menurunkan energi permukaan larutan melalui penambahan surfaktan, pengeringan dengan tekanan superkritik atau dengan cara mengontrol kecepatan hidrolisis dan kondensasi (Larry, 1990).

2.4 Penyangga SiO₂-TiO₂

Pembuatan penyangga SiO₂-TiO₂ dengan metode sol-gel, dilakukan dengan mencampurkan dua cairan prekursor yaitu larutan Si(OC₂H₅)₄ dan larutan Ti(OC₃H₇)₄. Penggabungan dua jenis alkoksida ini didasarkan pada kemampuan kombinasi dua jenis yang dapat meningkatkan keasaman dan aktivitas katalitik. TiO₂ anatase mulai terbentuk dari suhu 120 °C dan mencapai sempurna pada suhu 500 °C, pada anatase luas permukaan kecil (38,5 m²/g) dan stabil (Rahmad, dan Jarnuzi, 2001; Racher, 1993). Pada suhu 700 °C mulai terbentuk kristal rutil dan terjadi penurunan luas permukaan serta pelemahan aktivitas fotokatalis secara drastis. Sedangkan silika mempunyai luas permukaan yang lebih besar (289 m²/g) pada suhu tinggi (Pierre, 1998). Jumlah dan kekuatan asam dipengaruhi oleh konsentrasi TiO₂ dan bagaimana TiO₂ berinkorporasi ke dalam matrik SiO₂. TiO₂

mempunyai stabilitas termal yang rendah sebab proses sintering dan peralihan antase ke rutil terjadi pada suhu 600 °C. TiO₂ berinteraksi dengan SiO₂ untuk menghindari segregasi dan pengkristalan TiO₂. Telah diketahui bahwa TiO₂ secara efektif dapat meningkatkan pertumbuhan kristal dan sintering SiO₂. Dalam beberapa kasus, pada SiO₂ tunggal, proses sintering dan kristalisasi tergantung pada morfologi dari partikel, dan reaktifitas dapat ditingkatkan dengan penambahan kation yang berbeda, dalam hal ini kation Ti⁴⁺ (Racher, 2001).

2.5 Pembuatan Gel termodifikasi

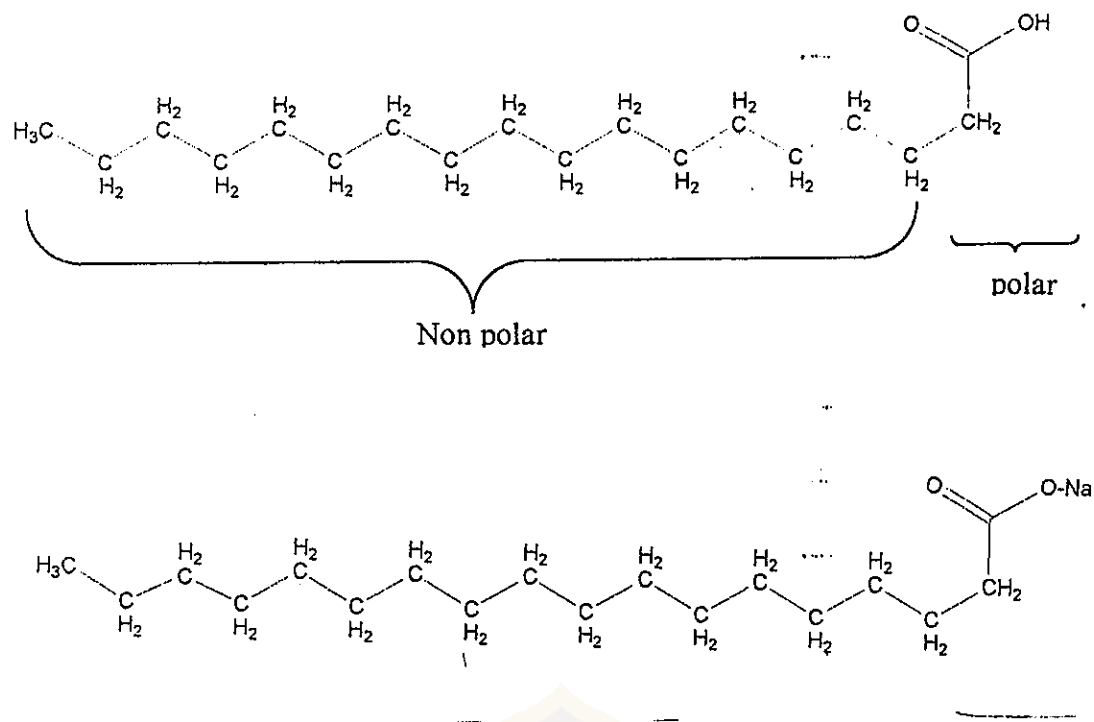
Modifikasi pembuatan material berpori dengan metode sol-gel, telah banyak dilakukan dengan pengeringan fluida superkritik. Namun kelemahan dari metode tersebut adalah membutuhkan pengaturan tekanan dan suhu yang tinggi. Cara lain yang telah diujicoba untuk preparasi material berpori yaitu menggunakan metoda *templating* pada tekanan atmosfer. Prinsip dari metode ini objek molekular yang mempunyai beberapa macam bentuk dapat digunakan untuk menghasilkan bentuk dan atau struktur antarmuka produk yang diinginkan, dan berfungsi sebagai cetakan atau tiruan dari bentuk asli. Prosedur *templating* telah digunakan secara luas untuk membangun struktur organik dan anorganik, pengaturan bentuk dan sifat akhir (Rachel, 2001).

Pengendalian pembuatan jaringan pori TiO₂ dengan tingkat porositas yang tinggi serta luas permukaan besar berhasil dilakukan dengan menggunakan polimer sebagai media *templating*. Dengan metode tersebut ukuran pori dapat diubah, demikian juga porositas dan luas permukaan yang tinggi dapat dikombinasikan. Sebab hal tersebut sangat penting untuk meningkatkan kontak

antara katalis titania dan reaktan gas atau cairan. Hasil penelitian Yoshinori dkk, (2001) menyebutkan penambahan PEG (*Poly Etilen Glikol*) pada gel film $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ dengan perlakuan air panas meningkatkan pembentukan nanokristal anatase. Nanokristal anatase dibentuk secara menyeluruh dalam film gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ yang berisi PEG, sebaliknya tanpa PEG nanokristal anatase hanya terbentuk pada permukaan film. PEG meninggalkan pori-pori dalam film setelah kalsinasi.

Sementara itu metode baru untuk mengontrol ukuran pori sol-gel adalah dengan surfaktan sebagai media *templating*. Hasil penelitian Hirashima (2001), menyebutkan bahwa dalam pembuatan gel TiO_2 mesopori, luas permukaan, volume pori dan ukuran pori meningkat dengan penambahan surfaktan. Dengan penambahan surfaktan, *cetyltrimetilamoniumclorida* dan *benzyltrimetilamonium clorida* dibandingkan dengan tanpa penambahan surfaktan, hasil jari-jari pori berturut-turut 5,0; 2,8 dan 2,4 nm.

Asam stearat adalah salah satu contoh dari asam lemak yang mempunyai rantai hidrokarbon yang panjang yang terdiri dari gugus karboksil dan gugus metil pada rantai yang lain. Asam stearat mempunyai panjang C_{18} merupakan asam lemak jenuh, sebab tidak mempunyai ikatan rangkap antar atom karbon. Molekul asam stearat terdiri dari dua bagian yaitu bagian ekor dan kepala. Ekor terdiri dari rantai alkana, yang tidak larut dalam air. Oleh karena itu bagian ekor ini disebut sebagai rantai hidrofob. Sedangkan bagian kepala adalah rantai karboksil yang bersifat polar, disebut sebagai rantai hidrofil. Sifat ini juga dimiliki oleh natrium stearat yang merupakan salah satu contoh dari surfaktan, sebab memiliki rantai ekor hidrokarbon dan kepala gugus karboksil (Poedjiadi, 1998).



Gambar 2.3 Struktur asam stearat dan natrium stearat

2.6 Preparasi katalis

Tujuan utama preparasi katalis adalah untuk mendistribusikan fasa aktif yaitu logam pada materi berpori besar dengan cara efisien untuk mendapatkan luas permukaan spesifik yang besar agar diperoleh aktifitas maksimal persatuan berat katalis (Thomas, 1997). Metode preparasi katalis berpenyangga merupakan suatu proses yang bertahap yaitu:

1. Distribusi senyawa prekursor katalis, jika pendistribusian logam-logam ke dalam sistem pori penyangga cukup baik, maka akan dihasilkan katalis dengan bagian permukaan yang lebih besar daripada katalis logam tanpa penyangga.

2. Pengeringan, merupakan perlakuan termal, bertujuan untuk menghilangkan pelarut yang digunakan selama proses pendistribusian garam prekursor.
3. Kalsinasi, adalah perlakuan termal pada temperatur sedang, dan cukup tinggi sampai temperatur diatas 300 °C. Tujuannya adalah mendekomposisi senyawa prekursor membentuk spesi oksida.
4. Aktivasi adalah transformasi bentuk oksida menjadi bentuk yang sesuai dengan bentuk katalis yang diharapkan, biasanya dilakukan pada saat katalis akan digunakan dalam reaksi (Thomas, 1997).

Impregnasi didefinisikan sebagai preparasi katalis dengan cara adsorpsi larutan garam prekursor katalis ke dalam penyangga. Ada dua cara impregnasi yaitu impregnasi kering dan basah. Impregnasi basah yaitu penyangga direndam dalam larutan senyawa logam prekursor pada waktu tertentu kemudian dikeringkan. Teknik ini umumnya dipakai bila prekursor berinteraksi sebatas interaksi fisik saja. Impregnasi kering yaitu penyangga dilarutkan dalam prekursor yang tidak berlebih. Larutan prekursor disemprotkan pada penyangga secara terus menerus setelah gas dan penyangga terlebih dahulu dikeringkan. (Anderson, J., dan Boundart, 1984).

Pada proses impregnasi terjadi proses sebagai berikut:

1. Transfer massa dari pelarut ke permukaan eksternal penyangga.
2. Difusi garam logam melalui pori yang berisi cairan.
3. Pengendapan garam logam pada permukaan pori (Anderson, dan Boundart, 1984).

Dalam pembuatan katalis, garam yang digunakan adalah garam yang mudah larut dalam air sehingga dapat terdistribusi dengan baik pada padatan penyangga. Garam-garam tersebut harus mudah juga didekomposisi menjadi bentuk oksida. Logam Co dan Ni biasanya digunakan dalam bentuk hidrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang menghasilkan bentuk oksida. Jumlah logam yang dapat tersisip dan terdistribusi pada panyangga tergantung dari: konsentrasi garam penyangga, kelarutan garam prekursor, volume pori penyangga, temperatur, ada tidaknya material lain, waktu kontak dengan penyangga (Foger, 1984).

2.7 Karakterisasi Katalis

Karakterisasi penyangga dan katalis meliputi analisis TG-DTA untuk mengetahui perubahan berat yang diikuti dengan perubahan energi termal, adsorpsi gas N_2 untuk mengetahui luas permukaan penyangga dan katalis, difraksi sinar-X untuk mengetahui kristalinitas komponen penyangga dan katalis, analisa EDX (*Energy Dispersive X-ray*) untuk mengetahui susunan komponen penyangga.

2.7.1 Luas Permukaan Total Katalis

Teknik yang paling umum digunakan untuk menentukan luas permukaan total padatan (dalam hal ini adalah katalis padat) adalah fisisorpsi pada gas nitrogen. Teknik ini menentukan jumlah gas yang diperlukan untuk menutup permukaan padatan dengan membentuk satu lapisan molekul adsorbat (monolayer). Jika luas permukaan yang ditempati untuk satu molekul adsorbat diketahui maka luas seluruh padatan diketahui (Thomas, 1997). Untuk mengukur

luas permukaan total katalis dipakai persamaan BET. Persamaan BET hanya bisa dipakai untuk adsorpsi isoterm yang mempunyai nilai P/P_0 berkisar antara 0,05-0,35. Asumsi utama dari teori BET adalah:

1. Terbentuk adsorpsi multilayer bahkan pada tekanan rendah
2. Tidak ada interaksi antar molekul yang teradsorpsi
3. Kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi
4. Permukaan katalis homogen (semua tempat mempunyai energi yang sama)

Dalam hal ini lapisan pertama adsorbat yang diambil sama dengan panas adsorpsi (H_1), sedangkan lapisan kedua dan lapis selanjutnya mempunyai panas adsorpsi yang sama dengan panas penguapan laten (H_L) (Hamdan, 1992).

Persamaan yang dipakai:

$$\frac{P}{V_{ads} [(P/P_0) - 1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \dots\dots\dots(2.1)$$

Dengan mengplotkan P/P_0 Vs $P/V_{ads} (P_0 - P)$ maka akan didapatkan:

$$\text{slope (s)} = \frac{C-1}{V_m C} \text{ dan intersep (I)} = \frac{1}{V_m C} \text{ sebagai nilai } V_m = \frac{1}{s+I}$$

dimana: P : Tekanan gas adsorbat

V_{ads} : Volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P

P_0 : Tekanan uap jenuh adsorbat

V_m : Volume gas yang diadsorpsi untuk membentuk lapisan monolayer

C : Konstanta BET yang berhubungan dengan entalpi kondensasi dan entalpi adsorpsi

Setelah nilai V_m diketahui maka luas permukaan total bisa dihitung dengan memakai persamaan dibawah ini:

$$S_A = \frac{V_m}{22.4 W_s} \times N \times A_m \times 10^{-20} \dots\dots\dots(2.2)$$

S_A : luas permukaan total (m^2/g)

N : bilangan Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ molekul /mol)

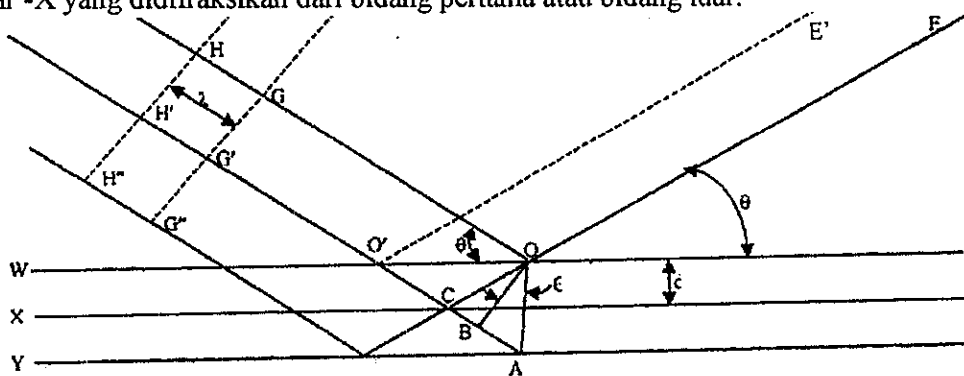
W_s : berat sampel (gram)

A_m : bagian permukaan yang ditempati oleh 1 molekul adsorbat
(Nitrogen nilainya $16,2 \text{ \AA}^0$)

2.7.2 Difraksi sinar-X

Sinar-X adalah radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang $\approx 1 \text{ \AA}^0$ (10^{-10} m), yang berada pada bagian spektrum elektromagnetik antara sinar γ dan sinar ultraviolet. Sinar-X dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron energi tinggi. Elektron mengalami perlambatan saat masuk ke dalam logam dan menghasilkan radiasi dengan panjang gelombang kontinu yang disebut Bremstrahlung. Pada daerah tersebut bertumpuk beberapa puncak tajam berintensitas tinggi yang berasal dari interaksi antara elektron datang dengan elektron pada kulit dalam atom. Tumbukan ini mengeluarkan elektron berenergi tinggi, dan menempati ke tempat yang kosong dalam kulit atom..

sehingga menyebabkan terjadinya interferensi saling memperkuat dari berkas sinar -X yang didifraksikan dari bidang pertama atau bidang luar.



Gambar 2.5 Pemantulan sinar-X oleh bidang-bidang paralel

Selisih panjang jalan antara kedua sinar yang terlihat pada gambar 2.5:

$$\begin{aligned} BA &= OA \sin \theta \\ &= 2 d \sin \theta \end{aligned}$$

dimana d adalah jarak antara setiap dua bidang atomik dalam kristal, sehingga diperoleh persamaan:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \dots\dots\dots(2.3)$$

Persamaan tersebut dikenal sebagai persamaan Bragg atau Hukum Bragg. Penggunaan hukum Bragg menentukan jarak antara lapisan dalam kisi. Informasi lain yang didapatkan dari sinar x antara lain identifikasi mineral dan logam, struktur kristal, kemurnian fasa, kristalisasi, ukuran kristal. (Surdia, 1999).

2.7.3 Analisa TG-DTA(Termal Gravimetric- Differential Termal Analyzer)

Analisis termal adalah metode yang menunjukkan kenampakan fisik dari sampel sebagai fungsi suhu (T), dan diarahkan ke sebuah pengontrol perubahan temperatur. Efek panas dapat memperluas panjang dan menyebabkan perubahan sampel. Pada analisis termal perubahan dalam bentuk berat dianalisa dengan TG.

TG adalah teknik untuk menghitung berat yang diukur sebagai fungsi temperatur, yang dikontrol dengan program *heating*. TG menyediakan informasi kuantitatif terhadap proses perubahan berat dan memungkinkan untuk mengetahui stoikiometri reaksi secara langsung. Sedangkan perubahan energi eksoterm atau endoterm ketika terjadi dekomposisi dianalisa dengan DTA. DTA adalah teknik dengan mengukur perubahan temperatur (ΔT) antara sampel dan material inert, diukur sebagai fungsi temperatur (James, 1987).

2.8 Reaksi Hidrogenasi

Reaksi hidrogenasi bersifat eksoterm, tapi reaksi ini tidak berjalan dengan spontan karena energi pengaktifannya tinggi. Pemanasan tidak dapat mensuplai energi yang cukup untuk membawa molekul ke keadaan transisi, namun reaksi tersebut berjalan lancar bila ditambah katalis (Fessenden, 1989). Prinsip utama reaksi hidrogenasi adalah penambahan hidrogen ke asam lemak tak jenuh dengan bantuan katalis logam, misalnya nikel. Oleh karena itu ikatan rangkap (tak jenuh) berubah menjadi ikatan tunggal (jenuh). Produk yang dihasilkan mempunyai titik leleh lebih tinggi dari pada minyak yaitu lemak (Carveny, 1986).

Katalis hidrogenasi bekerja pada reaksi hidrogenasi, diawali dengan adsorpsi hidrogen pada permukaan logam, kemudian ikatan sigma H_2 terputus dan terbentuk ikatan logam-H. Ikatan rangkap pada asam lemak dapat teradsorpsi pada permukaan logam, dengan cara ikatan sigma berinteraksi dengan orbital kosong dari logam tersebut. Molekul-molekul ikatan rangkap bergerak dalam permukaan logam sampai menabrak atom hidrogen yang terikat pada logam, menjalani reaksi dan kemudian pergi sebagai produk hidrogenasi. (Fessenden, 1989).