

**REAKSI KATALISIS OKSIDASI VANILI MENJADI ASAM VANILAT  
MENGUNAKAN KATALIS  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)  
YANG DIBUAT DENGAN PEG 6000**

**VISTI ULYANI**

**030403057X**



**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS INDONESIA  
DEPOK  
2008**

**REAKSI KATALISIS OKSIDASI VANILI MENJADI ASAM VANILAT  
MENGUNAKAN KATALIS  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)  
YANG DIBUAT DENGAN PEG 6000**

**Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat  
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

**Oleh:**

**VISTI ULYANI**

**030403057X**



**DEPOK**

**2008**

SKRIPSI : REAKSI KATALISIS OKSIDASI VANILI MENJADI ASAM  
VANILAT MENGGUNAKAN KATALIS  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)  
YANG DIBUAT DENGAN PEG 6000

NAMA : VISTI ULYANI

NPM : 030403057X

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, DESEMBER 2008

Dr. WIDAYANTI WIBOWO

PEMBIMBING I

Prof.Dr.SOLEH KOSELA,M.Sc

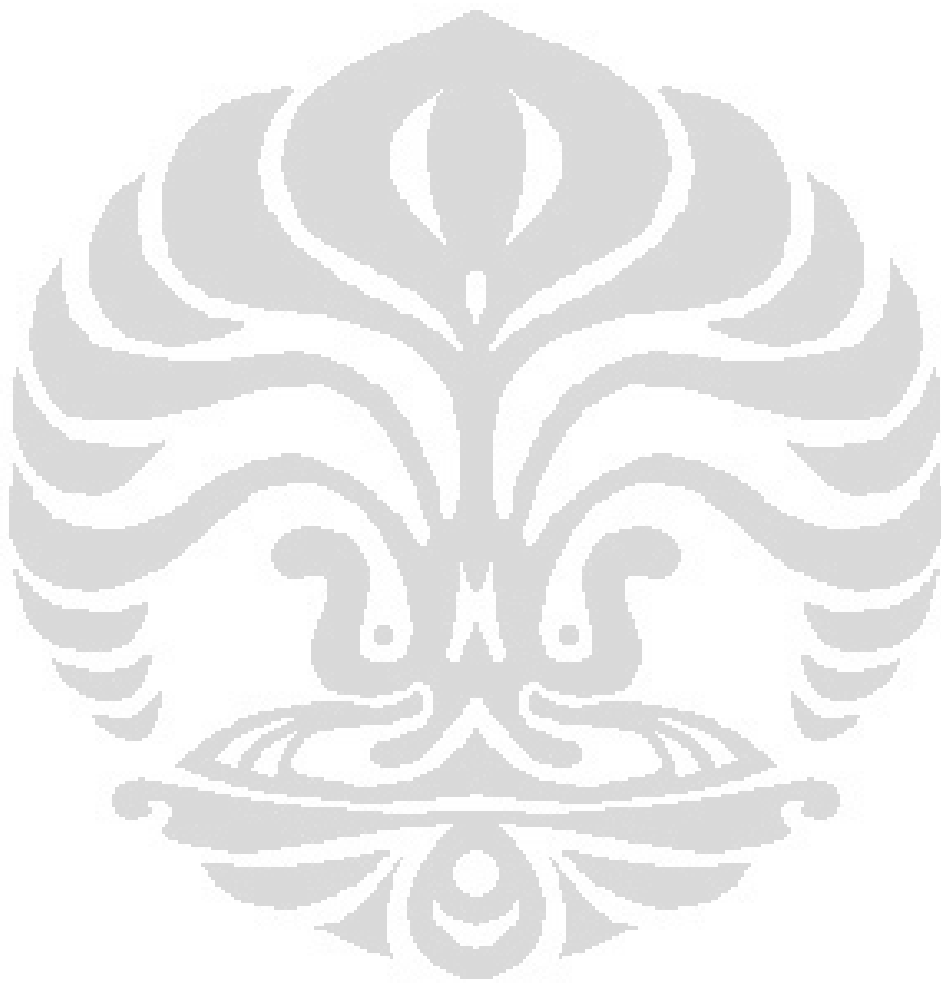
PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana : .....

Penguji I : .....

Penguji II : .....

Penguji III : .....



## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang senantiasa melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya kepada penulis, sehingga skripsi ini dapat diselesaikan. Sholawat serta salam semoga senantiasa terlimpahkan kepada Rasulullah Muhammad SAW, suri tauladan yang baik bagi seluruh umat manusia, serta pemberi syafaat di hari akhir.

Skripsi ini merupakan tugas akhir penulis dalam menyelesaikan pendidikan tingkat sarjana di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Penulis mengucapkan terima kasih yang sangat mendalam kepada:

1. Orang tua penulis, Bapak Zaiduar Ratha dan Ibu Hartati Anwar, serta kedua adik penulis, Dina Lucianti dan Iqbal Yamin yang sangat penulis sayangi, terima kasih atas segenap cinta, dukungan dan doa selama ini hingga tugas akhir ini selesai.
2. Dr. rer nat Widayanti Wibowo dan Prof.Dr.Soleh Kosela selaku pembimbing penelitian, yang telah memberi ilmu, bimbingan dan masukan yang sangat berguna bagi penulis hingga skripsi ini tersusun.
3. Dr. Endang Saefudin, selaku Pembimbing Akademik.

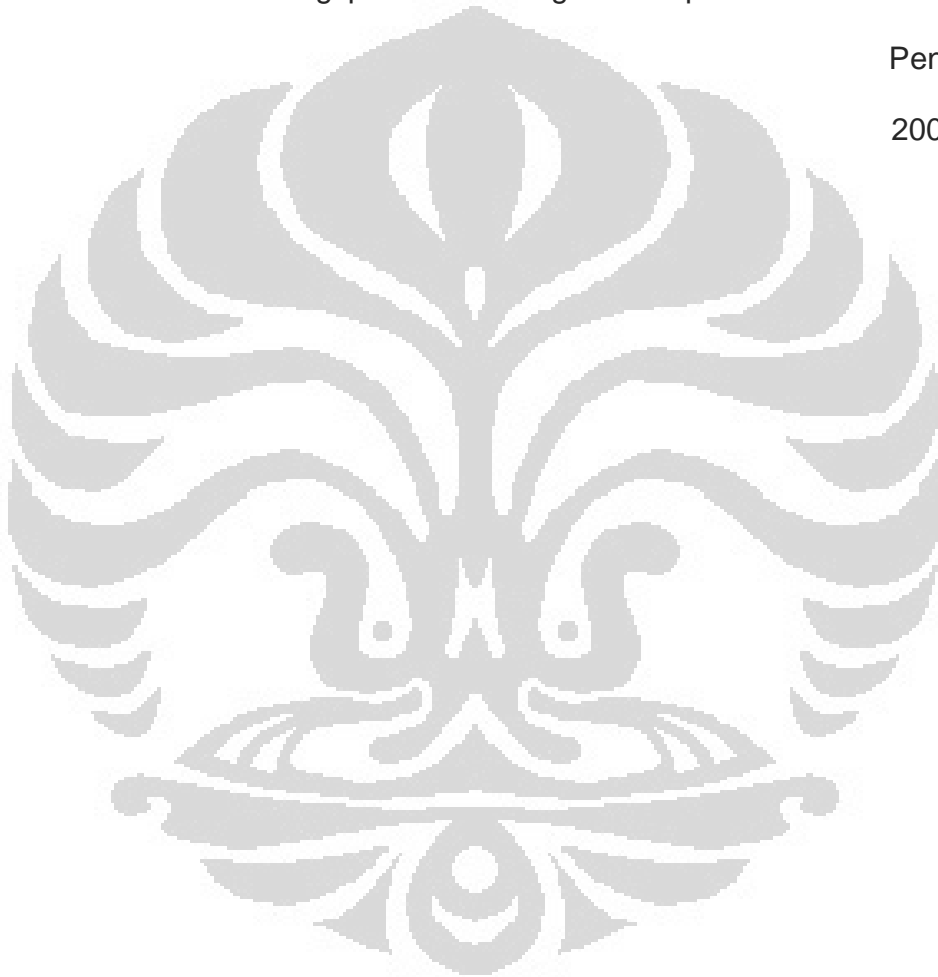
4. Dra.Siti Chanah.M.Si, Ir.Widyastuti Samadi,M.Si, Dra.Tresye Utari,M.Si, serta seluruh staf pengajar di Departemen Kimia FMIPA UI, yang telah memberikan ilmu yang sangat berharga bagi penulis.
5. Qodri Febrilian yang telah membantu penulis serta memberikan semangat sehingga skripsi ini dapat tersusun.
6. Pak Hedi, Mba Ina, Mba Cucu, Mba Ema, Pak Marji, Pak Kiri dan Pak Amin yang telah banyak direpotkan oleh penulis.
7. Pihak-pihak yang telah membantu penulis dalam karakterisasi hasil penelitian: Rasyid, Pak Wisnu (BATAN Serpong), dan Pak Jajat (TGP UI).
8. Nur, opick dan kak ridwan ali yang selalu direpotkan oleh banyak pertanyaan dari penulis, teman-teman penulis angkatan 2004 , ruth (terimakasih untuk mejadi teman dalam suka maupun duka), bibib dan aji yang telah banyak membantu penulis dalam mempelajari penggunaan HPLC, indah, nita, chacha, ika, ridlo, rizka ,alex, wuri, ana, ratih, agus, gege, cingcing, iman serta semua teman 2004 lainnya yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu.
9. Andi, redi, dina, vena, kak santi, kak lukman, kak irwan,(terima kasih atas segala bantuanya) dan teman-teman ekstensi 2006 weri,riza, wulan, ratih, puri, lia, ina dan nini.
10. Adik-adik kelas penulis angkatan 2005, 2006, dan 2007
11. Saudara dan keluarga besar penulis.

12. Serta semua pihak yang telah membantu penulis baik secara langsung maupun tidak langsung.

Penulis menyadari dalam penyusunan skripsi ini tidak luput dari kekurangan, namun penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan bagi semua pihak.

Penulis

2008



## ABSTRAK

Reaksi katalisis oksidasi vanili menjadi asam vanilat merupakan salah satu reaksi yang penting dalam industri kimia. Reaksi oksidasi secara konvensional membutuhkan pereaksi yang tidak ramah lingkungan, sehingga penggunaan katalis heterogen lebih disukai. Pada penelitian ini digunakan katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 6000, yang disintesis dari  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{TiCl}_4$  dengan perbandingan mol 1:1. Katalis dikarakterisasi menggunakan XRD. Katalis ini diuji daya katalitiknya pada reaksi oksidasi vanili dengan  $\text{O}_2$  sebagai oksidator. Reaksi katalisis dilakukan dengan beberapa variasi, yaitu variasi berat katalis (0,5 – 2 g), waktu reaksi (1 – 4 jam), dan suhu reaksi tetap yaitu (55 – 60 °C)<sup>[18]</sup> yang merupakan suhu optimal oksidasi vanili menjadi asam vanilat. Produk reaksi dianalisis secara kualitatif menggunakan KLT dan FTIR dan secara kuantitatif menggunakan HPLC. Hasil konversi terhadap asam vanilat optimum, yaitu sebesar 87% .Hasil konversi optimum kedua katalis ini diperoleh dengan bantuan 1,5 g katalis selama 4 jam reaksi.

Kata kunci :  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , reaksi oksidasi, oksigen, vanili, asam vanilat.

xi + 74 hlmn.; gbr.; lamp.; tab

Bibliografi : 22 (1946 – 2008)



## DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	i
ABSTRAK.....	iv
DAFTAR ISI.....	v
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR LAMPIRAN.....	xi
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Tujuan.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1. Katalis.....	5
2.2. Parameter Katalis.....	7
2.3. Katalis Heterogen.....	8
2.3.1. Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	10
2.3.2. Titanium-dioksida ( $\text{TiO}_2$ ).....	17
2.3.3. Preparasi Sisi Aktif Katalis.....	18
2.3.4. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	20
2.4. Polietilen Glikol (PEG).....	21

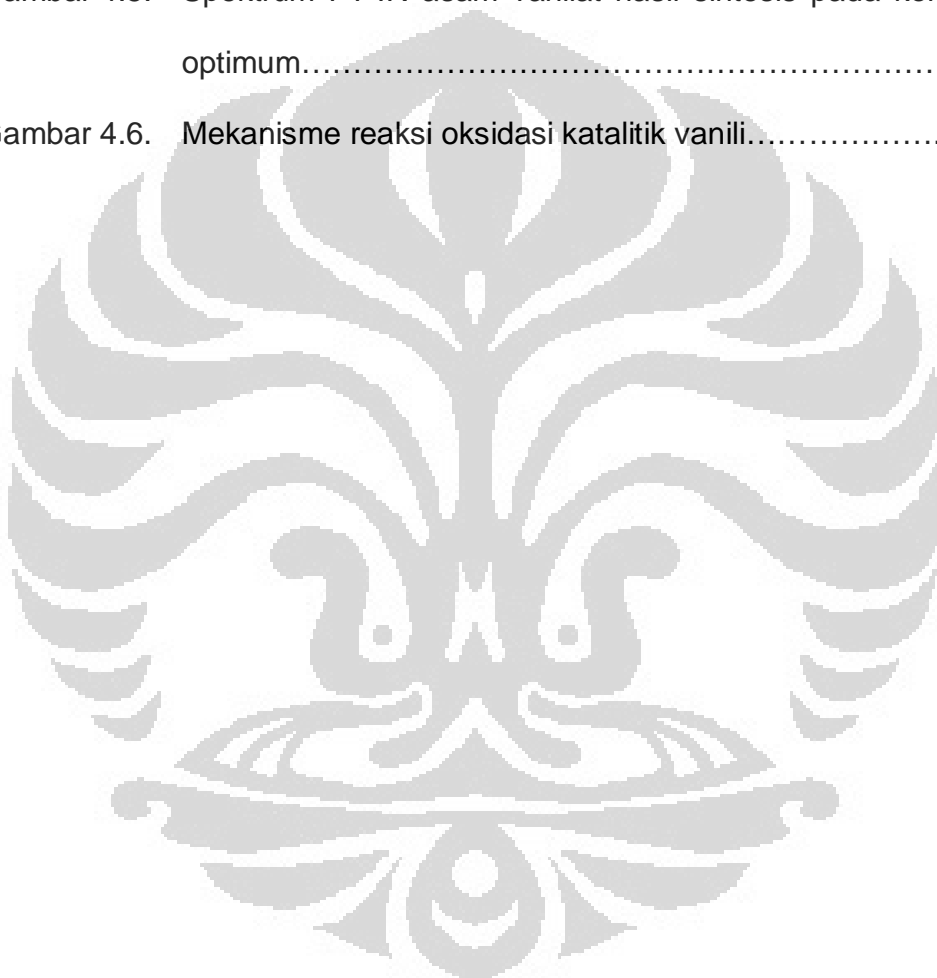
2.5.	Vanili.....	23
2.6.	Asam Vanilat .....	26
2.7.	Reaksi Oksidasi.....	27
2.8.	Karakterisasi Katalis .....	29
2.8.1.	Analisis Struktur Kristal Katalis dengan Difraksi Sinar-X .....	29
2.8.2.	Analisis Luas Permukaan Katalis dengan Metode BET.....	31
2.8.3.	Analisis Keasaman Katalis dengan Spektrofotometri FTIR .....	34
2.9.	Karakterisasi Asam Vanilat.....	36
2.9.1.	Kromatografi Lapis Tipis (KLT) .....	36
2.9.2.	Spektroskopi Infra Merah (FT-IR) .....	37
2.10.	High Performance Liquid Chromatography (HPLC).....	39
BAB III METODE PENELITIAN .....		45
3.1.	Alat dan Bahan.....	45
3.1.1.	Alat .....	45
3.1.2.	Bahan.....	46
3.2.	Prosedur Kerja .....	47
3.2.1.	Pembuatan Katalis $TiO_2-Al_2O_3$ (1:1)-PEG 6000 .....	47
3.2.2.	Pembuatan Asam Vanilat.....	48
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		51
4.1.	Pembuatan Katalis $TiO_2-Al_2O_3$ (1:1) PEG .....	51
4.2.	Karakterisasi Katalis $TiO_2-Al_2O_3$ (1:1)-PEG .....	54

4.2.1. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD).....	54
4.2.2. Karakterisasi dengan Fluoresensi Sinar-X (XRF).....	57
4.3. Uji Katalitik Katalis Melalui Reaksi Oksidasi Vanili .....	59
4.4. Analisis Produk Katalisis Oksidasi Vanili.....	60
4.4.1. Analisis Kromatografi Lapis Tipis (KLT) .....	60
4.4.2. Analisis High Performance Liquid Chromatography (HPLC) .....	63
4.4.3. Analisis FT-IR.....	68
4.5. Mekanisme Reaksi.....	70
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....	73
5.1. Kesimpulan .....	73
5.2. Saran.....	74
DAFTAR PUSTAKA.....	75
LAMPIRAN .....	78

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Kurva hubungan antara katalis dengan energy aktivasi...	6
Gambar 2.2.	Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis.....	9
Gambar 2.3.	Alumina.....	11
Gambar 2.4.	Dua lapisan pertama pada struktur $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	14
Gambar 2.5.	Hubungan diantara beberapa bentuk alumina.....	15
Gambar 2.6.	Sisi asam dan basa permukaan alumina.....	16
Gambar 2.7.	Struktur kristal $\text{TiO}_2$ anastase.....	18
Gambar 2.8.	Struktur polietilen glikol.....	21
Gambar 2.9.	Reaksi pengikatan titanium hidroksida pada PEG.....	22
Gambar 2.10.	Reaksi sintesis vanili dari eugenol.....	24
Gambar 2.11.	Fermentasi glukovanili.....	25
Gambar 2.12.	Struktur asam vanilat.....	26
Gambar 2.13.	Reaksi oksidasi pada senyawa dengan ikatan rangkap dua.....	27
Gambar 2.14.	Reaksi oksidasi vanili.....	28
Gambar 2.15.	Difraksi sinar-X pada struktur kristal.....	30
Gambar 2.16.	Spektrofotometer FT-IR.....	38
Gambar 2.17.	Diagram alir HPLC fasa terbalik.....	42
Gambar 2.18.	Cara kerja detektor UV pada HPLC.....	43
Gambar 4.1.	Difraktogram $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1)-PEG.....	55
Gambar 4.2.	Spektra XRF katalis $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1)-PEG.....	57

Gambar 4.3. Grafik persentase hasil konversi benzaldehida dengan variasi berat katalis.....	65
Gambar 4.4. Grafik persentase hasil konversi benzaldehida dengan variasi waktu reaksi.....	67
Gambar 4.5. Spektrum FT-IR asam vanilat hasil sintesis pada kondisi optimum.....	69
Gambar 4.6. Mekanisme reaksi oksidasi katalitik vanili.....	72

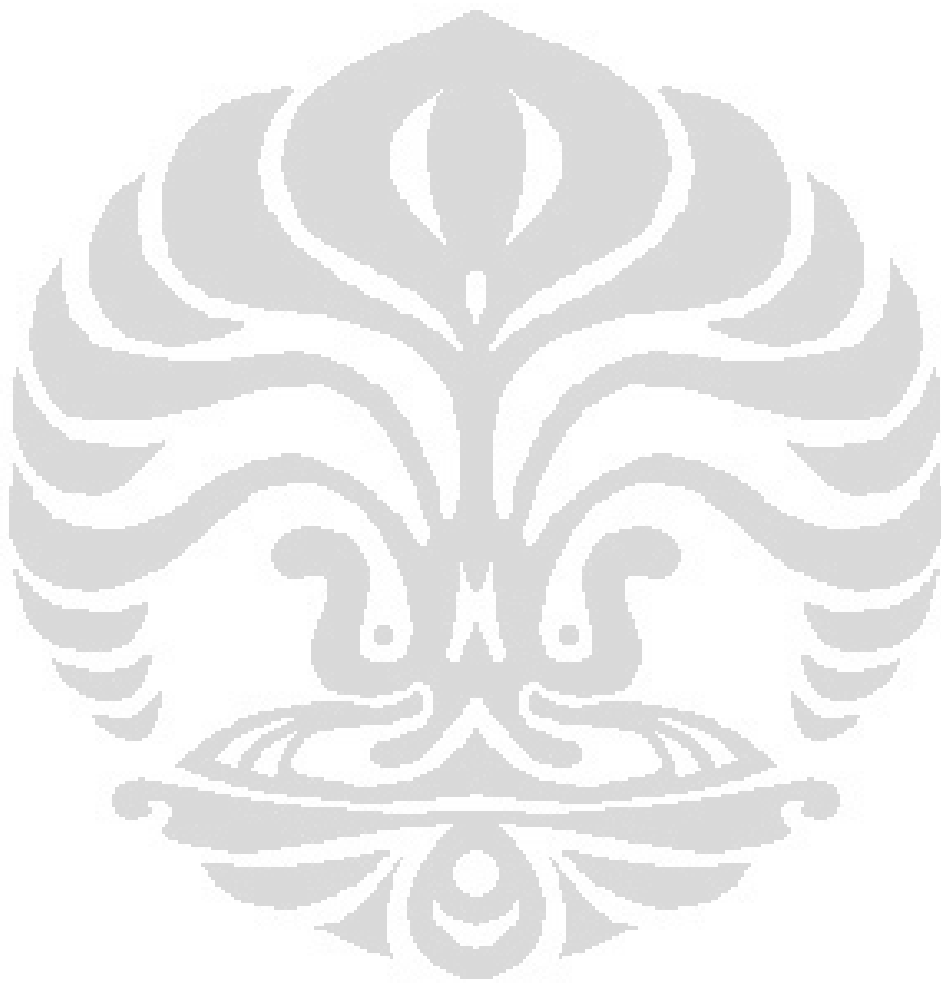


## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Klasifikasi katalis heterogen.....	9
Tabel 2.2. Beberapa oksidator yang umum.....	29
Tabel 4.1. Data hasil analisis XRD katalis $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1:1) -PEG.....	56
Tabel 4.2. Data XRF katalis $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil sintesis.....	58
Tabel 4.3. Nilai Rf untuk setiap produk variasi berat katalis.....	61
Tabel 4.4. Nilai Rf untuk setiap produk variasi waktu reaksi.....	62
Tabel 4.5. Persen konversi asam vanilat dengan variasi berat katalis.....	64
Tabel 4.6. Persen konversi asam vanilat dengan variasi waktu reaksi.....	67
Tabel 4.7. Identifikasi asam vanilat dalam sampel.....	69

## DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN 1	Bagan Kerja Pembuatan Katalis.....	79
LAMPIRAN 2	Bagan Kerja Reaksi Oksidasi Katalitik Vanili.....	80
LAMPIRAN 3	Alat yang Digunakan pada Penelitian.....	81
LAMPIRAN 4	Spektra dan Data Difraksi Sinar-X pada Katalis $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(1:1)\text{-PEG 6000}$ .....	83
LAMPIRAN 5	Spektra dan Data Difraksi Sinar-X, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Standar dan $\text{TiO}_2$ Anatase Standar.....	84
LAMPIRAN 6	Hasil KLT Reaksi Oksidasi Vanili serta Cara Perhitungan Nilai Rf Hasil Reaksi.....	85
LAMPIRAN 7	Kromatogram Vanili, Asam vanilat dan Metanol standar.....	87
LAMPIRAN 8	Cara Perhitungan % Konversi Asam Vanilat.....	89
LAMPIRAN 9	Kromatogram Hasil Reaksi Oksidasi Katalitik, Analisis Menggunakan HPLC.....	90
LAMPIRAN 10	FTIR Asam Vanilat Standar dan Vanili Standar.....	95
LAMPIRAN 11	Analisis FTIR Hasil Reaksi Oksidasi Katalitik Vanili Pada Kondisi Optimum.....	97





# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Perkembangan industri kimia saat ini telah mengalami kemajuan yang pesat, hal ini ditandai dengan dihasilkannya berbagai macam bahan kimia sintetik yang diperlukan dalam kehidupan sehari-hari, dimana bahan kimia tersebut merupakan produk dari hasil berbagai reaksi kimia.

Pesatnya perkembangan tersebut pada dasarnya tidak lepas dari peningkatan penggunaan katalis sebagai suatu senyawa yang berfungsi untuk mempercepat laju reaksi kimia. Saat ini katalis mempunyai peran yang sangat penting untuk digunakan dalam berbagai reaksi kimia karena memberikan kontribusi yang baik terhadap hasil produk dengan cara yang lebih efektif dan efisien.

Perkembangan dalam penggunaan katalis sangat mendukung sintesis berbagai senyawa kimia yang bermanfaat. Salah satu senyawa tersebut adalah asam vanilat. Asam vanilat biasanya digunakan sebagai bahan baku pembuatan obat, diantaranya adalah obat anti kanker. Pembuatannya dilakukan dengan cara esterifikasi asam vanilat lebih lanjut menjadi suatu senyawa ester yang menyerupai tallogallat (Chinese gallotannin), suatu tipe

ester yang terdapat pada tanaman famili *Hamamelidaceae*, *Palonaceae*, *Ericaceae*, dan *Anacardiaceae*, yang mempunyai aktivitas antioksidan.

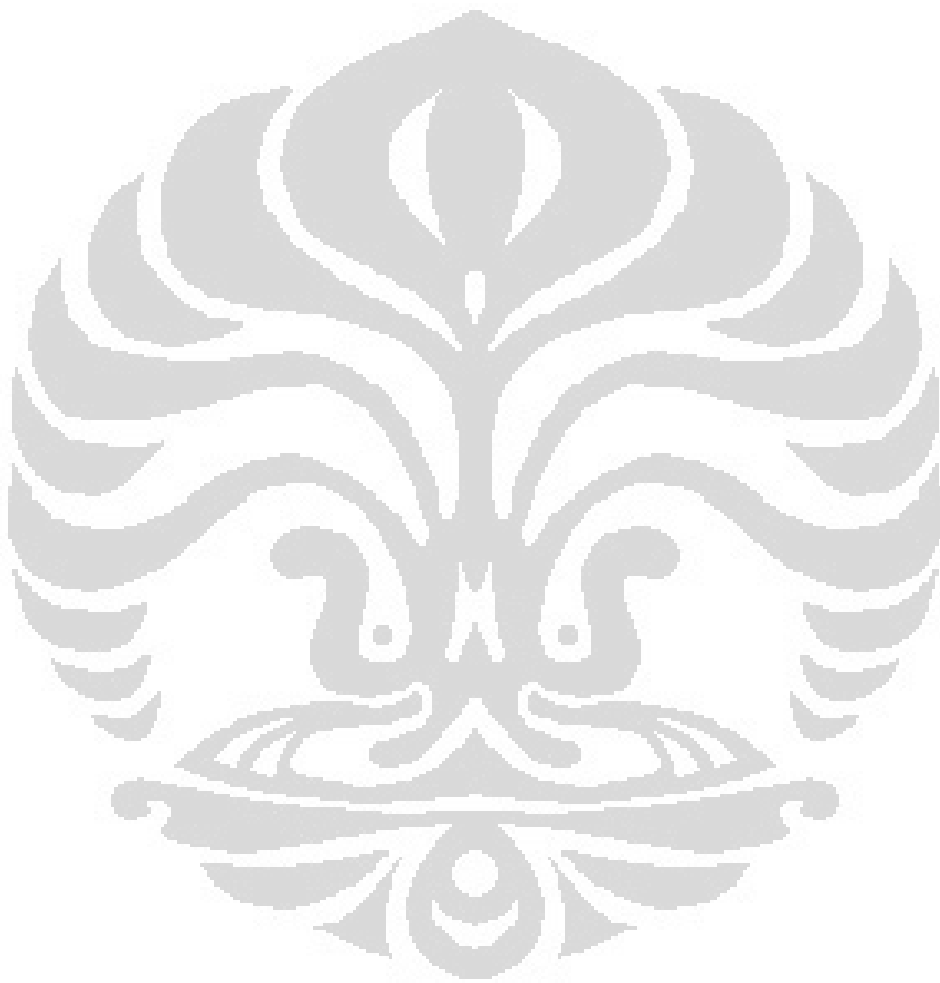
Pada umumnya asam vanilat dihasilkan dari alam, namun mengingat kandungannya yang terbatas sedangkan kebutuhan terhadap asam vanilat semakin meningkat, maka diperlukan suatu cara alternatif dalam memperolehnya, yaitu dengan mensintesisnya melalui reaksi kimia menggunakan bahan baku vanili. Senyawa vanili diperoleh dari tanaman vanili, dimana kandungannya cukup melimpah dan mudah untuk didapatkan.

Asam vanilat dapat disintesis melalui reaksi oksidasi vanili menggunakan oksidator konvensional  $\text{Ag}_2\text{O}$ , melihat produk samping reaksi oksidasi yang kurang ramah lingkungan serta mahalnya oksidator yang digunakan maka dipilih satu alternatif reaksi oksidasi yaitu reaksi katalisis oksidasi vanili dengan oksidator  $\text{O}_2$  dan katalis heterogen  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 6000. Pemilihan penggunaan katalis heterogen pada studi ini dikarenakan oleh keunggulan dari katalis heterogen yang jauh lebih baik dibandingkan dengan katalis homogen, dimana katalis heterogen mudah dipisahkan dari campuran produk dan reaktan, memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi, dapat diregenerasi, dan aman bagi lingkungan, sedangkan penambahan polietilen Glikol (PEG) pada pembuatan katalis bertujuan untuk mencegah terbentuknya *cluster* Ti yang merupakan sisi aktif katalis, sehingga Ti dapat terdistribusi merata pada padatan pendukung.

## 1.2. Tujuan

1. Mensintesis katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 6000 dari  $\text{TiCl}_4$  dan  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .
2. Menguji aktivitas dan selektivitas katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 6000 pada reaksi katalisis oksidasi vanili dengan  $\text{O}_2$  sebagai oksidator.





## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Katalis

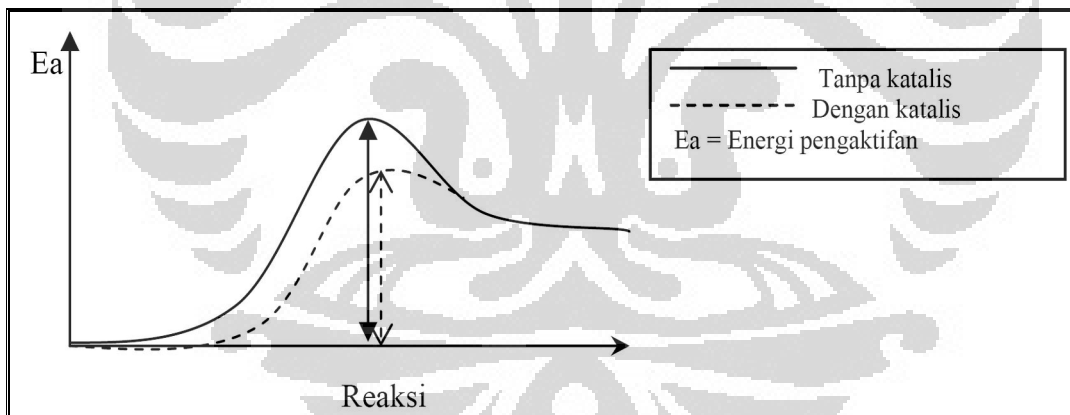
Katalis adalah suatu zat/senyawa yang berfungsi untuk mempercepat jalannya reaksi yaitu bekerja dengan menurunkan energi aktivasi<sup>[1]</sup>. Katalis terlibat dalam suatu proses reaksi, namun dihasilkan kembali pada akhir reaksi tanpa bergabung dengan senyawa produk reaksi.

Katalis dapat dibedakan sebagai katalis homogen, katalis heterogen dan katalis enzim<sup>[2]</sup>. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktan, interaksi yang biasanya terjadi adalah interaksi cair-cair, sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang bekerja pada fasa yang berbeda dengan reaktan, interaksi yang biasanya terjadi adalah interaksi padat-gas atau padat-cair (berada dalam fasa yang berbeda). Keuntungan katalis heterogen adalah kemudahan dalam pemisahan antara katalis dan produk yang terbentuk, sedangkan katalis enzim merupakan molekul protein dengan ukuran koloid, memiliki fasa yang berada diantara katalis homogen dan heterogen.

Katalis ditambahkan pada suatu sistem reaksi dengan tujuan menurunkan energi aktivasi ( $E_a$ ), sehingga reaktan mudah menjadi kompleks teraktifkan yang merupakan intermediet reaktif yang akan

berinteraksi membentuk produk. Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk menghasilkan produk<sup>[1]</sup>.

Suatu katalis efektif dalam meningkatkan kecepatan suatu reaksi, karena katalis mampu membuat mekanisme alternatif, dimana tiap tahapan memiliki energi aktivasi lebih rendah dari pada reaksi tanpa katalis. Selain itu, katalis juga mampu memperbesar kemungkinan terjadinya tumbukan efektif antara molekul reaktan, karena molekul-molekul reaktan akan teradsorpsi pada permukaan aktif katalis sehingga kemungkinan terjadinya tumbukan antar molekul-molekul reaktan akan semakin besar. Hubungan antara katalis dengan energi aktivasi diperlihatkan pada Gambar 2.1



**Gambar 2.1.**

Kurva Hubungan Antara Katalis Dengan Energi Aktivasi

Katalis dapat menyediakan jalan reaksi alternatif dengan energi aktivasi yang lebih kecil melalui pembentukan intermediet reaktif di

permukaan katalis, kemudian intermediet reaktif ini akan saling berinteraksi membentuk produk<sup>[1]</sup>. Katalis juga mampu memperbesar kemungkinan terjadinya tumbukan efektif antara molekul reaktan. Katalis hanya mampu mempengaruhi faktor kinetik reaksi seperti kecepatan reaksi, energi aktivasi, dan keadaan intermediet<sup>[2]</sup>.

## 2.2. Parameter Katalis

Beberapa parameter yang harus diperhatikan untuk dapat menilai baik atau tidaknya suatu katalis adalah<sup>[3]</sup>:

1. Aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan.
2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat satu reaksi di antara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk samping seminimal mungkin.
3. Kestabilan, yaitu ketahanan katalis terhadap kondisi reaksi katalisis seperti keadaan semula. Kestabilan katalis antara lain katalis harus tahan terhadap suhu tinggi.
4. Rendemen/ *yield*, yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan jumlah reaktan yang dikonsumsi (biasanya dinyatakan dalam % berat produk).
5. Dapat diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula.

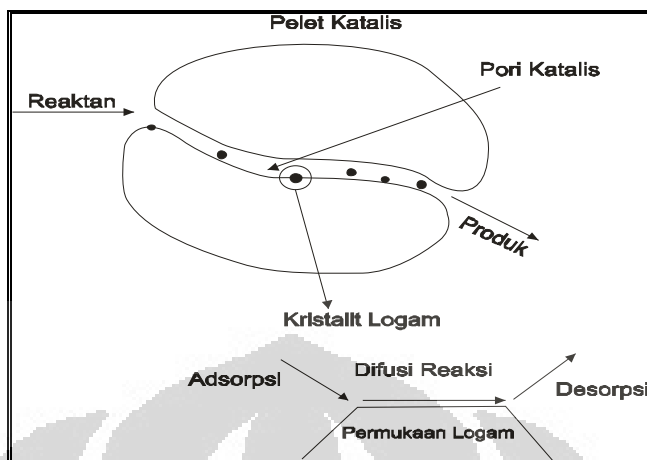
### 2.3. Katalis Heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang berada dalam fasa yang berbeda dengan reaktan, biasanya katalis heterogen berupa padatan dan interaksinya terjadi pada permukaan padat-gas atau padat-cair<sup>[4]</sup>. Katalis heterogen merupakan katalis yang sering dipergunakan dalam proses produksi pada industri, hal ini dikarenakan pada keunggulannya yakni mudah dipisahkan dengan produk yang dihasilkan. Katalis heterogen mempunyai mekanisme katalitik yang lebih rumit dikarenakan adanya perbedaan fasa tersebut, tahapan reaksinya meliputi<sup>[5]</sup>:

- 1) Transport reaktan pada permukaan katalis.
- 2) Interaksi antara reaktan dengan katalis.
- 3) Reaksi antara spesi-spesi teradsorpsi untuk menghasilkan produk.
- 4) Desorpsi produk dari permukaan katalis.
- 5) Transport produk menjauhi katalis.

Transport reaktan menuju katalis maupun produk menjauhi katalis hanya merupakan suatu transport fisik, sedangkan proses adsorpsi dan desorpsi telah melibatkan perubahan kimia, dimana terjadinya interaksi antara reaktan dan katalis. Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis dapat dilihat pada Gambar 2.2.





**Gambar 2.2.**

Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis<sup>[9]</sup>

Reaksi kimia yang spesifik dari katalis heterogen berhubungan dengan struktur dan reaktivitas permukaan suatu padatan. Dengan mengetahui struktur dan reaktivitas permukaan katalis, maka dapat diperkirakan kemampuan katalitiknya untuk suatu reaksi tertentu, seperti terlihat pada Tabel 2.1.

**Tabel 2.1.** Klasifikasi Katalis Heterogen

No.	Kelompok	Contoh Katalis	Tipe Reaksi	Contoh Reaksi
1	Logam	Ag, Pd Cu, Ni, Pt, Fe, Re	Oksidasi Hidrogenasi C=O Hidrogenasi C=C Dehidrogenasi	Etilena + O <sub>2</sub> → Etilena Oksida Aseton + H <sub>2</sub> → Isopropanol Olefina + H <sub>2</sub> → Parafin n-Heptana → Toluena + H <sub>2</sub>
2	Oksida Logam Semikonduktor	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .MoO <sub>3</sub>	Dehidrogenasi Hidrogenasi Oksidasi	Butana → Butena C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 3H <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> SO <sub>2</sub> + ½ O <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub>
3	Asam	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Polimerisasi- Isomerasi	n(-C=C) → (>C-C<)n
4	Insulator	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub>	Dehidrasi	Alkohol → Olefin + H <sub>2</sub> O

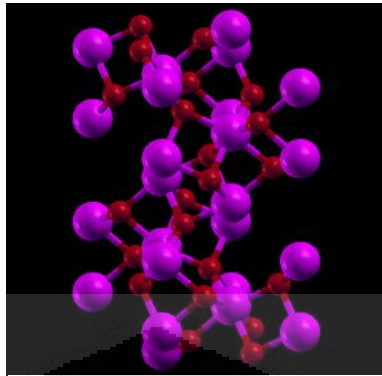
Katalis heterogen dapat berupa logam, oksida logam dan katalis asam atau kombinasi antara satu dengan yang lainnya, salah satu contoh katalis heterogen adalah katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang akan digunakan pada penelitian ini.

### 2.3.1. Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , merupakan salah satu oksida yang dikenal. Alumina terdapat di alam sebagai kristal korondum yang tidak berwarna dan dapat diwarnai dengan berbagai oksida logam menghasilkan rubi, safir, permata dan lain-lain.

Alumina sering digunakan dalam industri sebagai adsorben, katalis, dan penyangga katalis. Hal ini dikarenakan alumina mempunyai sifat yang keras, relatif stabil terhadap suhu tinggi, memiliki titik leleh yang tinggi, konduktivitas listrik yang rendah dan struktur pori-porinya besar. Dalam bentuk aktif, alumina ini mempunyai permukaan polar. Sifat yang dimilikinya dapat berubah-ubah, sesuai dengan keadaan suhu dan pH<sup>[1]</sup>.

Alumina yang ditemukan di alam berbentuk hidroksida tidak murni dan merupakan penyusun utama bauksit. Penghilangan pengotor seperti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dan  $\text{TiO}_2$  yang terdapat di dalam bauksit dilakukan dengan proses Bayer yang akan menghasilkan alumina dengan kemurnian 99,5%.



**Gambar 2.3.** Alumina

**a. Klasifikasi Alumina**

Alumina terdapat dalam bentuk anhidrat dan terhidrat. Berikut ini adalah penjelasan lebih lanjut mengenai bentuk anhidrat dan terhidrat.

**1. Bentuk Hidrat (Aluminium Hidroksida)**

Aluminium hidroksida terdiri dari kandungan gugus hidroksida dan oksida hidroksida. Yang termasuk golongan alumina hidrat antara lain Gibbsite, Bayerite, dan Boehmite.

- Gibbsite ( $\alpha$ -aluminium trihidrat /  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>)

Gibbsite dikenal juga sebagai hidragilit. Dalam industri,  $\alpha$ -aluminium trihidrat diperoleh melalui kristalisasi larutan NaAlO<sub>2</sub>. Ukuran partikelnya bervariasi dari 0,5-200  $\mu$ m tergantung pada metode pembuatannya.

- Bayerit ( $\beta$ -aluminium trihidrat /  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>)

Bayerit dibuat dengan mengendapkan larutan natrium aluminat yang hasilnya berupa gel, lalu di-aging dengan penetralan garam aluminium dengan larutan amonia.

- Boehmite ( $\alpha$ -aluminium oksida hidroksida /  $\alpha$ -AlO(OH))

Boehmite dibuat melalui perubahan hidrotermal gibbsite pada suhu di atas 150°C. Kisi boehmite terdiri dari lapisan rangkap dengan ion O<sup>2-</sup> tersusun secara kemasan rapat kubus.

## 2. Bentuk Anhidrat

Berikut ini termasuk alumina anhidrat adalah alumina stabil ( $\alpha$ -alumina) dan alumina transisi (alumina metastabil) :

- Alumina stabil ( $\alpha$ -alumina / korundum)

Alumina ini mempunyai sifat paling stabil diantara alumina lain.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> merupakan produk akhir dari proses dekomposisi termal dan hidrotermal aluminium hidroksida pada suhu diatas 1100°C, yang bersifat keras, inert, dan titik lelehnya tinggi (2100°C).

- Alumina metastabil (alumina transisi / alumina aktif)

Alumina aktif diperoleh dari hasil dehidrasi termal aluminium hidroksida pada rentang suhu 250-800°C. Berdasarkan kisaran suhu pemanasannya, alumina aktif dikelompokkan menjadi dua, yaitu:

a. Kelompok  $\gamma$

Kelompok ini meliputi  $\chi$ -,  $\eta$ -, dan  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , yang dihasilkan dari pemanasan boehmite dengan suhu dibawah  $600^\circ\text{C}$  dan berbentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

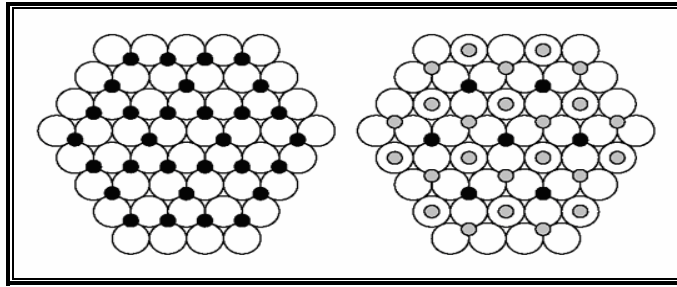
b. Kelompok  $\delta$

Kelompok ini meliputi  $\kappa$ -,  $\theta$ -, dan  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , yang diperoleh dari hasil pemanasan boehmite pada suhu  $900$ - $1000^\circ\text{C}$  dan berbentuk anhidrat.

**b.  $\gamma$ -Alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Alumina yang paling dikenal adalah  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mempunyai luas permukaan dan pori-pori yang lebih besar daripada  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , namun  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  lebih bersifat asam daripada  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  merupakan alumina transisi dan berbentuk padatan amorphous yang mempunyai struktur spinel yang cacat, dimana ion oksigen membentuk kemasan rapat kubus (ccp), yang mempunyai 16 lubang oktahedral dan 8 lubang tetrahedral. Ion-ion  $\text{Al}^{3+}$  menempati koordinasi oktahedral dan tetrahedral dalam kisi oksigen tersebut. Struktur  $\text{Al}^{3+}$  oktahedral dikelilingi 6 atom  $\text{O}^{2-}$  dan struktur  $\text{Al}^{3+}$  tetrahedral dikelilingi 4 atom  $\text{O}^{2-}$ .



**Gambar 2.4.**

Dua Lapisan Pertama Pada Struktur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

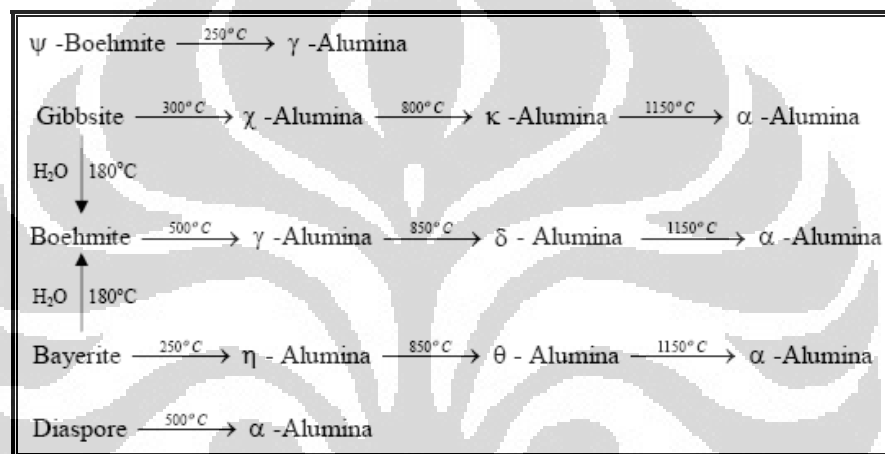
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  terbentuk melalui pemanasan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pada suhu  $500\text{-}800^\circ\text{C}$ . Pemanasan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  menyebabkan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  terdekomposisi menjadi suatu oksida dengan sistem mikropori dan luas permukaan yang besar.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  merupakan kelompok alumina aktif yang paling banyak digunakan sebagai katalis dan adsorben<sup>[4]</sup>. Hal ini disebabkan karena  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mempunyai luas permukaan yang besar ( $150\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$ ), volume pori yang besar ( $0,51\text{-}1\text{ cm}^3/\text{g}$ ) dan diameter pori sedang ( $3\text{-}12\text{ nm}$ ), serta stabil dalam proses katalisis.

### c. Pembuatan $\gamma\text{-Alumina}$ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

Umumnya pembuatan alumina adalah melalui proses Bayer. Pada proses Bayer dilakukan penghilangan pengotor seperti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  yang terdapat di dalam bauksit, sehingga akan menghasilkan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan kemurnian  $99,5\%$ .

Aluminium hidroksida,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  merupakan titik awal dari pembuatan berbagai jenis alumina.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  larut dalam asam kuat dan basa kuat, tetapi pada kisaran pH tertentu (netral) terjadi pengendapan hidroksida menghasilkan sol dan berubah menjadi gel. Hubungan beberapa bentuk alumina dapat dilihat pada Gambar 2.5.



**Gambar 2.5.**

Hubungan di antara beberapa bentuk alumina<sup>[6]</sup>

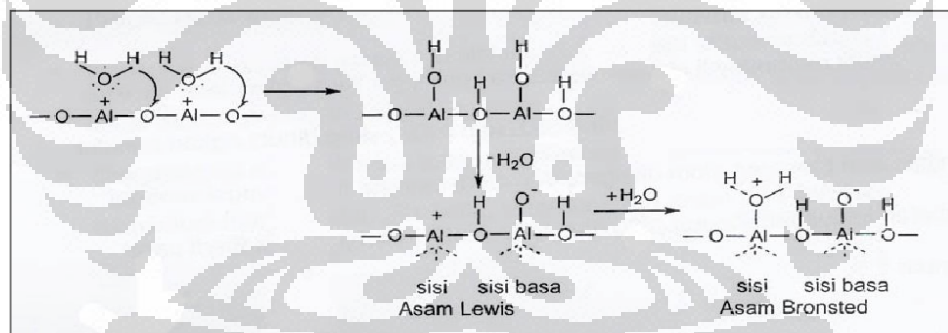
Pembuatan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dapat dilakukan dari larutan garam yang mengandung  $\text{Al}^{3+}$  seperti aluminium klorida. Penambahan basa akan meningkatkan pH larutan dan menyebabkan terbentuknya endapan  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Aluminium hidroksida yang terbentuk akan berbeda sesuai dengan pH karena penambahan basa. Pada  $3 < \text{pH} < 7$ , endapan akan membentuk gel dari mikrokristal boehmite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), dan dengan pemanasan lebih tinggi dari  $500^\circ\text{C}$  akan membentuk  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  amorf. Jika endapan terbentuk pada pH 6 - 8

maka akan membentuk endapan gel dari kristal boehmite. Setelah di-aging, disaring, dicuci, dan dikalsinasi pada suhu 500°C, boehmite ini akan membentuk  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Sintesis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  juga dapat dilakukan dengan pengendapan larutan basa  $\text{AlO}_2^-$  dengan penambahan asam.

#### d. Keasaman Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Alumina bersifat amfoter, mengandung sisi asam dan basa dengan kekuatan yang berbeda, tergantung dari cara pembuatannya. Sisi asam dan basa pada permukaan alumina dapat dilihat pada Gambar 2.6.



**Gambar 2.6.**

Sisi asam dan basa permukaan alumina

Sisi asam Lewis digambarkan sebagai suatu atom aluminium terkoordinasi tidak lengkap yang terbentuk melalui dehidrasi, dan sisi asam



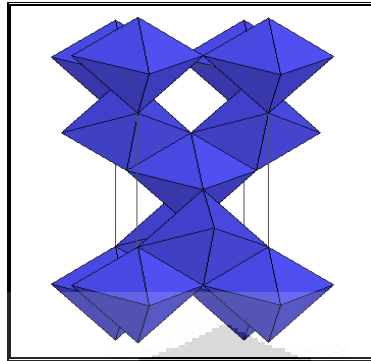
Bronsted terbentuk melalui dehidrasi, dan sisi asam Bronsted terbentuk ketika sisi asam Lewis mengadsorpsi air.

Keelektronegatifan sisi asam Lewis melemah dengan adanya adsorpsi air karena sepasang elektron dari atom oksigen pada sisi basa Bronsted bertambah besar, saat air teradsorpsi pada sisi Lewis dan melemahkan indukatif pada atom aluminium.

### 2.3.2. Titanium-dioksida ( $\text{TiO}_2$ )

Titanium adalah logam transisi golongan IVB berwarna perak keabu-abuan, merupakan unsur ke-9 terbanyak di kerak bumi (0,6%) dalam bentuk bijih mineral. Titanium mempunyai konfigurasi elektron  $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$ .<sup>[7]</sup>

$\text{TiO}_2$  di alam memiliki tiga bentuk kristal yaitu rutil, anastase dan brukit.  $\text{TiO}_2$  murni tidak terdapat di alam, tetapi berasal dari bijih ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) atau bijih *leucocene*. Bijih ilmenit adalah bahan baku untuk membentuk  $\text{TiO}_2$ . Langkah untuk memurnikan bijih tersebut dapat melalui proses sulfat (menggunakan asam sulfat sebagai agen pengekstrak) atau melalui proses klorida (menggunakan *chlorine*).  $\text{TiO}_2$  anastase tersusun atas ion  $\text{Ti}^{4+}$  terkoordinasi dengan enam ion  $\text{O}^{2-}$ .

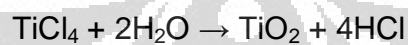
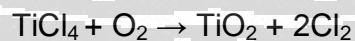


**Gambar 2.7.**

TiO<sub>2</sub> Struktur Anastase

TiO<sub>2</sub> yang biasa digunakan sebagai penyangga katalis memiliki struktur anastase. TiO<sub>2</sub> memiliki indeks bias sebesar 2,49; dengan kerapatan 3,84 g/cm<sup>3</sup>; berat molekulnya adalah 79,890 g/mol dan memiliki struktur kristal tetragonal. TiO<sub>2</sub> anastase memiliki luas permukaan sekitar 200-300 m<sup>2</sup>/g serta memiliki aktivitas dan selektifitas yang tinggi untuk adsorpsi.

TiO<sub>2</sub> dapat dibuat melalui oksidasi TiCl<sub>4</sub> dalam fasa uap dengan O<sub>2</sub> atau dengan proses hidrolisis.



### 2.3.3. Preparasi Sisi Aktif Katalis

Beberapa cara untuk preparasi sisi aktif katalis atau menyisipkan suatu atom lain pada kisi kristal zat padat adalah :

- a. Metode Pengendapan (Presipitasi)

Metode penendapan diawali dengan pencampuran dua atau lebih larutan atau suspensi dari material yang menyebabkan pengendapan, dan diikuti dengan penyaringan, pencucian, pengeringan, pembentukan, dan pemanasan. Untuk katalis berpendukung, dapat dibuat dengan mengendapkan larutan garam logam pada permukaan oksida dengan cara mengubah pH larutan, sehingga terbentuk spesi logam hidroksida yang akan bereaksi dengan gugus hidroksil permukaan, diikuti dengan lepasnya molekul air (contoh: pembuatan Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

b. Metode Impregnasi

Impregnasi merupakan metode termudah untuk membuat katalis. Pada metode ini umumnya zat padat berpori, mengalami kontak dengan larutan berair yang terdiri dari satu atau lebih senyawa logam. Ion logam dan ion lawan hanya secara fisik menempel pada permukaan penunjang, sehingga biasanya tidak dilakukan pencucian. Pada pemanasan biasanya garam logam terdekomposisi menjadi oksida logam terhidrat diikuti dengan terbentuknya ikatan kimia antara oksida logam dengan pendukung selama proses dehidrasi (contohnya pada pembuatan TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Katalis oksida dengan katalis pendukung mempunyai beberapa keuntungan dibandingkan yang tidak berpendukung. Katalis pendukung dapat digunakan untuk memperbaiki kekuatan mekanik, stabilitas termal dan waktu hidup dari katalis. Katalis pendukung juga dapat menaikkan luas permukaan spesi aktif katalis. Katalis oksida dengan katalis pendukung

umumnya mempunyai struktur yang istimewa dan komposisi kimia yang berbeda dengan permukaan katalis oksida sebelumnya. Perbedaan ini umumnya timbul dari interaksi oksida dengan pendukung, ukuran dan bentuk dari spesi katalis.

#### 2.3.4. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Oksida campur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  banyak digunakan sebagai katalis pada reaksi-reaksi organik atau sebagai adsorben yang didasarkan pada sifat asam dan basa yang dimiliki oleh oksida campur ini. Pada permukaan oksida campur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  terdapat sisi yang bersifat asam maupun basa. Keasaman dan kebasaan ini dapat ditentukan dengan melakukan titrasi maupun secara kemisorpsi terhadap  $\text{NH}_3$ . Keasaman dan kebasaan oksida campur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  sangat penting terutama dalam penggunaannya sebagai katalis reaksi organik karena mekanisme reaksi organik melibatkan serah terima elektron/proton dari pereaksi yang bersifat sebagai donor elektron/proton kepada akseptor elektron/proton.

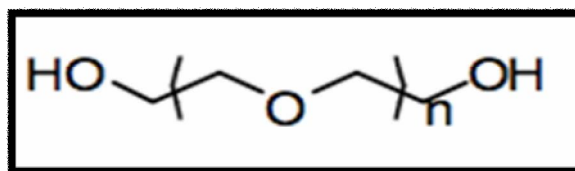
Metoda untuk preparasi pembuatan katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  yaitu dengan teknik kopresipitasi dengan amonia atau urea. Dengan perbandingan variasi komposisi mol Ti:Al yang berbeda, maka sifat dari katalis tersebut berbeda pula. Untuk teknik kopresipitasi dengan urea tidak ditemukan adanya sisi asam pada katalis, dan daya katalitik untuk reaksi oksidasi maksimum pada perbandingan Ti:Al (1:1). Untuk teknik kopresipitasi dengan amonia

ditemukan keasaman maksimum pada perbandingan mol Ti:Al = 1:9, sedangkan pada perbandingan mol 1:1 sisi basa yang muncul.

Sintesis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dapat juga dimulai dengan pengendapan larutan basa  $\text{AlO}_2^-$  dengan penambahan asam. Pada pH di bawah 11, pengendapan itu akan membentuk gel aluminium hidroksida (bayerite). Pada pH antara 6 sampai 8 akan membentuk gel boehmite. Aluminium hidroksida bayerite dan boehmite dapat membentuk  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan pemanasan pada suhu  $500^\circ\text{C}$ .

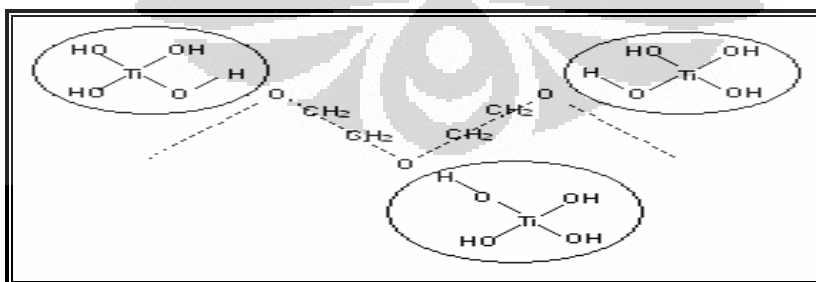
#### 2.4. Polietilen Glikol (PEG)

Polietilen glikol termasuk surfaktan non ionik sifatnya stabil, tidak beracun dan tidak iritatif<sup>[8]</sup>. Salah satu sifat penting dari surfaktan adalah kemampuan untuk meningkatkan kelarutan bahan yang tidak larut atau sedikit larut dalam medium dispersi. Surfaktan pada konsentrasi rendah, menurunkan tegangan permukaan dan menaikkan laju kelarutan suatu zat. Sedangkan pada *Critical Micel Concentration* (CMC) surfaktan akan berkumpul membentuk agregat yang disebut misel. Struktur PEG dapat dilihat pada Gambar 2.8.



**Gambar 2.8.** Struktur Polietilen Glikol

Penambahan PEG pada pembuatan katalis bertujuan untuk mencegah terbentuknya *cluster* Ti yang merupakan sisi aktif katalis, sehingga partikel Ti dapat terdistribusi merata pada padatan pendukung. Penggunaan etanol selain untuk melarutkan PEG juga untuk mencegah terjadinya hidrolisis  $\text{TiCl}_4$  dalam lingkungan air. Setelah proses pemanasan dalam oven, etanol akan menguap sehingga atom hidrogen dari campuran logam hidroksida,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dan  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , menggantikan etanol untuk berikatan dengan PEG. Pengikatan  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  pada PEG dapat dilihat pada Gambar 2.9. Hal yang sama juga terjadi pada  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , dimana ikatan yang terbentuk merupakan ikatan hidrogen. Melalui pembentukan ikatan hidrogen tersebut, dapat mencegah penggabungan antara atom-atom Ti, sehingga pembentukan *cluster* dapat dihindari. Pada saat kalsinasi, PEG akan terdekomposisi menjadi gas, sehingga PEG terlepas dari struktur kristal. Selama kalsinasi juga terjadi reaksi oksida logam dengan penyangga, sehingga terjadi ikatan antara alumina dengan titania membentuk katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG.



**Gambar 2.9.**

Reaksi Pengikatan Titanium Hidroksida Pada PEG

PEG 6000 merupakan salah satu jenis PEG. PEG 6000 mempunyai gugus etilen oksida lebih banyak dibandingkan dengan PEG 1000, sehingga distribusi Ti pada padatan pendukung menjadi lebih sempurna.

## 2.5. Vanili

Vanili merupakan senyawa organik yang mempunyai gugus benzena dengan gugus aldehyd, metoksi dan hidroksi yang terikat pada substituenya. Vanili adalah nama yang telah dikenal secara komersial dengan nama lainnya adalah : 4-hydroxy-m-anisaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, vanillic aldehyde, lioxin<sup>[9]</sup>.

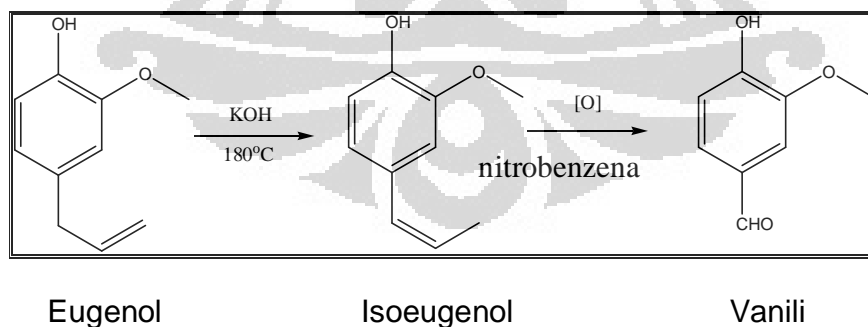
Vanili pada suhu kamar berbentuk padatan kristal berwarna putih kekuningan dengan sifat fisika dan kimia sebagai berikut<sup>[9]</sup>:

Formula molekul	: $C_8H_8O_3$
Berat Molekul	: 152.15 g/mol
Bentuk	: kristal berwarna putih kekuningan
Titik leleh	: 81 – 83 °C
Titik didih	: 285 °C
Tekanan Uap	: 1 mm Hg pada 107 °C
Massa jenis	: 5.3 (air = 1)
Berat Jenis	: 1.05 g/cm <sup>-3</sup>
Kelarutan	: Sedikit larut dalam air (1 g/100 mL pada 25°C), larut dalam etanol, dietil eter dan aseton, sangat larut dalam benzena dan petroleum eter.

- Stabilitas : Stabil, tetapi bisa berubah warna jika terkena cahaya, sensitif pada keadaan lembab.
- Toksistas : Berbahaya jika tertelan, kontak dengan kulit, terhirup dan dapat menyebabkan iritasi mata.

Pada senyawa vanili terdapat gugus aldehid, metoksi dan fenol. Gugus aldehid inilah yang selanjutnya akan dioksidasi untuk membentuk senyawa asam vanilat yang memiliki gugus karboksilat. Vanili banyak digunakan pada industri makanan, minuman, dan industri parfum karena aromanya yang khas.

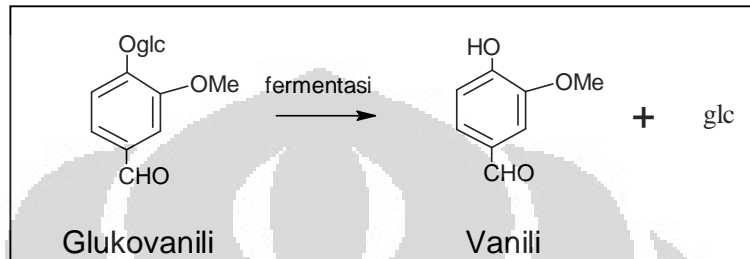
Vanili dapat disintesis dari eugenol melalui dua tahapan reaksi<sup>[10]</sup>. Pada tahap pertama, eugenol dipanaskan dengan KOH pada suhu 180°C yang menghasilkan isoeugenol. Pada tahap kedua, isoeugenol dapat dioksidasi menjadi vanili.



**Gambar 2.10.**Reaksi sintesis vanili dari eugenol



Senyawa glukovanili dapat dihasilkan dari buah vanila yang berasal dari tanaman vanila (*Vanilla planifolia*) dimana vanili merupakan produk hasil fermentasi glukovanili.



**Gambar 2.11.** Fermentasi glukovanili

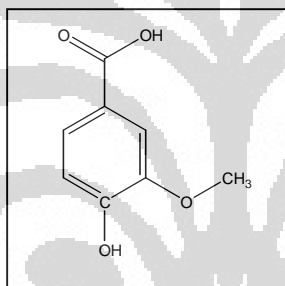
Klasifikasi dari tanaman *Vanilla planifolia* secara taksonomi adalah sebagai berikut:

- Kingdom : Plantae (tumbuhan)
- Subkingdom : Tracheobionta (berpembuluh)
- Superdivisio : Spermatophyta (menghasilkan biji)
- Divisio : Magnoliophyta (berbunga)
- Kelas : Liliopsida (berkeping satu/ monokotil)
- Sub-kelas : Lilidae
- Ordo : Orchidales
- Familia : Orchidaceae (suku anggrek-anggrekan)
- Genus : *Vanilla*
- Spesies : *Vanilla planifolia*



## 2.6. Asam Vanilat

Nama IUPAC dari asam vanilat adalah asam 4-hidroksi 3-metoksi benzoat, yaitu suatu senyawa dengan kerangka aromatik yang memiliki gugus karboksilat, metoksi, dan gugus fenolik. Asam vanilat dapat disintesis dari vanili. Rumus molekul asam vanilat adalah  $C_8H_8O_4$ . Sifat fisik asam vanilat berupa kristal berwarna putih hingga kuning muda dengan titik leleh sebesar 210-212 °C. Asam vanilat sedikit larut dalam air dan stabil dalam temperatur ruang<sup>[11]</sup>. Struktur asam vanilat adalah sebagai berikut :



**Gambar 2.12.** Struktur Asam Vanilat

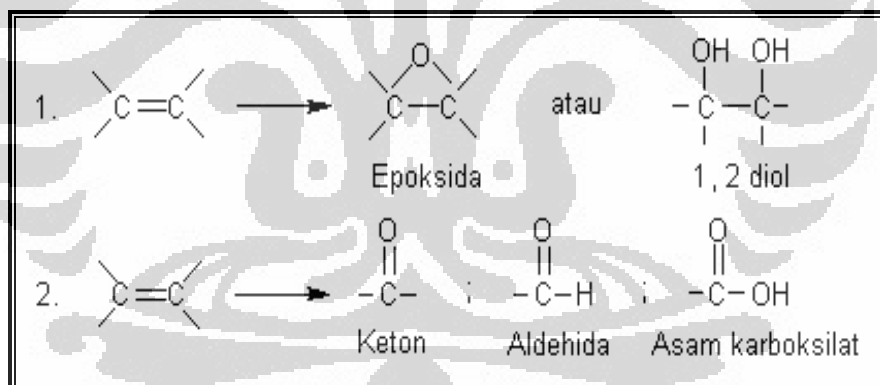
Asam vanilat dapat disintesis dari senyawa vanili dengan cara oksidasi. Salah satu jenis oksidator konvensional biasa digunakan adalah perak (I) oksida atau  $Ag_2O$ <sup>[15]</sup>.  $Ag_2O$  yang digunakan dalam reaksi oksidasi ini diperoleh dari  $AgNO_3$  dan  $NH_4OH$ .

## 2.7. Reaksi Oksidasi

Reaksi oksidasi dalam kimia organik adalah penghilangan atom H atau pembentukan ikatan baru antara C dan H. Oksidasi terhadap senyawa dengan ikatan rangkap dapat dibagi menjadi dua golongan<sup>[16]</sup>.

1. Oksidasi ikatan  $\pi$  tanpa pemutusan ikatan  $\sigma$
2. Oksidasi ikatan  $\pi$  dengan pemutusan ikatan  $\sigma$

Oksidasi tanpa pemutusan ikatan akan menghasilkan epoksida atau diol, sedangkan oksidasi dengan pemutusan ikatan akan menghasilkan aldehida, keton, atau asam karboksilat, seperti yang terlihat pada Gambar 2.13.



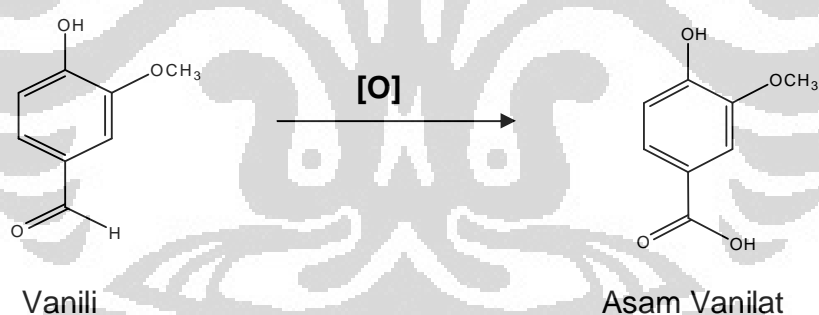
**Gambar 2.13.**

Reaksi Oksidasi Pada Senyawa Dengan Ikatan Rangkap Dua

Reaksi oksidasi pada molekul hidrokarbon dapat dibagi menjadi dua jenis, yaitu oksidasi elektrofilik dan oksidasi nukleofilik. Oksidasi elektrofilik merupakan reaksi oksidasi melalui aktivasi oksigen, yang kemudian akan

menyerang ikatan molekul organik dengan kerapatan elektron terbesar, biasanya ikatan  $\pi$ . Sedangkan oksidasi nukleofilik, yaitu reaksi oksidasi yang didahului dengan aktivasi molekul hidrokarbon, kemudian diikuti dengan penambahan oksigen dan pengurangan hidrogen. Oksidator ini merupakan oksidator lunak yang bersifat selektif dalam mengoksidasi gugus aldehyd yang dimiliki senyawa vanili untuk membentuk gugus karboksilat.

Suatu aldehida apabila dioksidasi akan berubah menjadi gugus asam karboksilat. Dalam hal ini, maka oksidasi vanili akan menghasilkan asam vanilat. Pada Gambar 2.14. dapat dilihat reaksi oksidasi vanili menjadi asam vanilat.



**Gambar 2.14.** Reaksi Oksidasi Vanili

Oksidator yang digunakan pada suatu reaksi harus disesuaikan dengan reaksi oksidasi yang akan dijalani. Pada Tabel 2.2. dapat dilihat jenis oksidator yang biasa digunakan.

**Tabel 2.2.** Beberapa Oksidator yang Umum <sup>[13]</sup>

No	Oksidator	Oksigen Aktif	Co-product
1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47,1	H <sub>2</sub> O
2	O <sub>3</sub>	33,3	O <sub>2</sub>
3	HNO <sub>3</sub>	25,4	NO <sub>x</sub>
4	NaClO	21,6	NaCl
5	NaClO <sub>2</sub>	19,2	NaCl
6	t-BuOOH	17,8	t-BuOH
7	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	13,7	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO
8	NaBrO	13,4	NaBr
9	KHSO <sub>5</sub>	10,5	KHSO <sub>4</sub>
10	PhIO	7,3	PhI
11	NaIO <sub>4</sub>	7,2	NaI

## 2.8. Karakterisasi Katalis

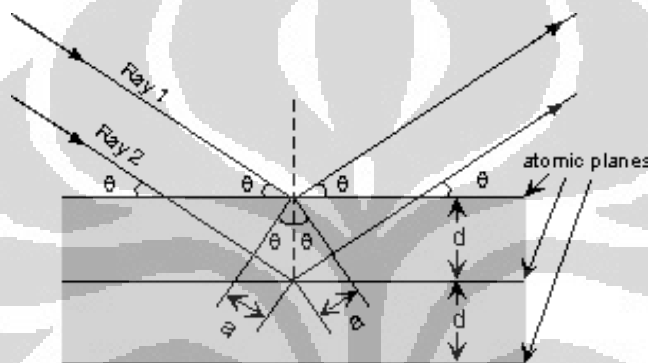
### 2.8.1. Analisis Struktur Kristal Katalis dengan Difraksi Sinar-X

Difraksi sinar x merupakan salah satu cara karakterisasi material yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi struktur dari material mikropori, mesopori, atau makropori. Alat yang digunakan disebut X-ray Diffractometer (XRD). Melalui analisis XRD diketahui dimensi kisi ( $d$ = jarak antar kisi) dalam struktur mineral, sehingga dapat ditentukan apakah suatu material mempunyai kerapatan yang tinggi atau tidak. Hal ini dapat diketahui dari persamaan Bragg, yaitu nilai sudut difraksi  $\theta$  yang berbanding terbalik dengan nilai  $d$  (jarak antar kisi dalam kristal), sesuai dengan persamaan Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin \theta$$

dengan:

- $n$  = orde difraksi
- $d$  = jarak antar kisi
- $\theta$  = sudut difraksi
- $\lambda$  = panjang gelombang sinar x



**Gambar 2.15. Difraksi sinar-X pada suatu kristal**

Difraksi sinar x hanya akan terjadi pada sudut tertentu sehingga suatu zat akan mempunyai pola difraksi tertentu. Pengukuran kristalinitas relatif dapat dilakukan dengan membandingkan jumlah tinggi puncak pada sudut-sudut tertentu dengan jumlah tinggi puncak pada sampel standar.

Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif

(menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis.

Di dalam kisi kristal, tempat kedudukan sederetan ion atau atom disebut bidang kristal. Bidang kristal ini berfungsi sebagai cermin untuk merefleksikan sinar x yang datang. Posisi dan arah dari bidang kristal ini disebut indeks miller. Setiap kristal mempunyai bidang kristal dengan posisi dan arah yang khas, sehingga jika disinari dengan sinar x pada analisis XRD akan memberikan pola difraktogram yang khas pula. Penyesuaian difraktogram dengan data-data XRD sampel pada kumpulan data standar memberikan suatu identifikasi dalam analisis XRD.

### **2.8.2. Analisis Luas Permukaan Katalis dengan Metode BET**

Autosorb-6 beroperasi dengan cara mengukur kuantitas gas yang diadsorpsi oleh permukaan padatan pada beberapa kesetimbangan tekanan uap dengan metoda statik volumetri. Data didapatkan dengan cara pemindahan sejumlah gas adsorbat ke dalam adsorben padatan, yang dijaga pada tekanan tetap dan di bawah temperatur kritis adsorbat. Data ini dapat berupa luas permukaan, ukuran pori dan volume pori.

Prinsip pengukuran permukaan katalis dengan alat autosorb-6 adalah adsorpsi fisis. Salah satu prosedur pengukuran permukaan yang paling sering digunakan adalah metode Brunauer-Emmet-Teller (BET) yang melibatkan persamaan BET.

Peralatan BET merupakan alat yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu padatan berpori dan juga untuk menentukan ukuran dan volume pori-porinya. Prinsip kerjanya berdasarkan proses adsorpsi gas N<sub>2</sub> pada padatan permukaan berpori.

Sampel yang akan dianalisis diletakkan dalam tempat yang sudah diketahui volumenya dan dipanaskan (150°C atau 350-400°C) di bawah vakum (10<sup>-4</sup> Torr) untuk menghilangkan gas-gas yang terdapat pada sampel. Tempat sampel didinginkan dengan nitrogen cair dan sejumlah gas nitrogen dimasukkan ke tempat itu. Setelah mencapai kesetimbangan, tekanan diukur. Hal ini dilakukan berulang kali dengan jumlah-jumlah tertentu gas N<sub>2</sub>.

Dengan mengamati perbedaan tekanan gas terhitung dan tekanan yang diamati pada setiap penambahan dapat ditentukan jumlah N<sub>2</sub> yang teradsorpsi. Bertambahnya secara bertahap volume N<sub>2</sub> yang diadsorpsi pada keadaan awal menunjukkan adsorpsi monolayer, dan dilanjutkan dengan adsorpsi multilayer. Volum dari adsorpsi monolayer ditentukan dengan cara ekstrapolasi ke tekanan nol. Digunakan persamaan BET:

$$\frac{p}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} x \frac{P}{P_0}$$

Keterangan :

- P = tekanan
- V<sub>ads</sub> = volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P
- P<sub>0</sub> = tekanan jenuh, biasanya 200-400 Torr



- $V_m$  = volume gas yang diadsorpsi pada lapisan monolayer
- $C$  = tetapan BET (yang menunjukkan adanya interaksi adsorben-adsorbat)

Dengan mengalurkan nilai sisi kiri persamaan terhadap  $P/P_0$ , diperoleh persamaan garis lurus dengan:

$$\text{slope} = S = \frac{(C-1)}{V_m C}; \text{ intercept} = I = \frac{1}{V_m C}; \text{ dan } V_m = \frac{1}{S+I} \text{ (dalam m}^2\text{/g)}$$

Total luas permukaan dari sampel :

$$SA = V_m \times N \times A_m \times 10^{-20}$$

Di mana  $A_m$  adalah luas penampang molekul adsorbat, yang untuk  $N_2$  adalah  $16,2 \text{ \AA}^2$  dan  $N$  adalah bilangan Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  molekul/mol). Luas Permukaan Spesifik (LPS) padatan dapat dihitung dengan cara membagi total luas permukaan dengan berat sampel  $w$  :

$$LPS = SA/w$$

Luas permukaan katalis setelah ditentukan dapat dibagi menjadi beberapa kriteria yaitu :

1. Rendah (*low surface area*) yaitu kurang dari  $10 \text{ m}^2\text{/g}$
2. Sedang (*moderate surface area*) yaitu antara  $50 \text{ m}^2\text{/g} - 100 \text{ m}^2\text{/g}$

3. Tinggi (*high surface area*) yaitu antara  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  –  $500 \text{ m}^2/\text{g}$
4. Sangat tinggi (*very high surface area*) yaitu lebih besar dari  $800 \text{ m}^2/\text{g}$

Sedangkan berdasarkan ukuran pori, menurut IUPAC distribusi pori dapat dikelompokkan menjadi:

1. Mikropori (berpori kecil) dengan diameter kurang dari 2 nm
2. Mesopori (berpori sedang) dengan diameter antara 2 – 50 nm
3. Makropori (berpori besar) dengan diameter lebih dari 50 nm

### **2.8.3. Analisis Keasaman Katalis dengan Spektrofotometri FTIR**

#### **a. Uji Adsorpsi Amonia pada Permukaan Katalis**

Uji keasaman permukaan katalis digunakan untuk menguji sisi aktif yang terdapat pada permukaan katalis. Uji ini dapat dilakukan dengan mengadsorpsi amonia pada permukaan katalis. Selisih berat katalis sebelum dan sesudah mengadsorpsi amonia menunjukkan keasaman katalis. Setelah adsorpsi amonia, katalis kemudian dianalisis dengan menggunakan spektrofotometri FTIR untuk melihat apakah gugus amonia muncul pada spektrum yang dihasilkan.

#### **b. Analisis dengan Spektrofotometri FTIR**

Spektrofotometri Fourier Transform Infra Red (FTIR) merupakan perkembangan baru dari spektrofotometri infra merah. Sejak tahun 1980-an spektrofotometri FTIR telah banyak dikembangkan sebagai instrumen analisis kimia baik kualitatif maupun kuantitatif.

#### 2.8.4. Analisis Komposisi Unsur Katalis dengan XRF

Metode XRF (*X-Ray Fluorescence*) digunakan untuk menentukan komposisi unsur suatu material. Metode ini dapat dilakukan dengan cepat dan tidak merusak sampel, sehingga banyak dipilih untuk aplikasi di lapangan dan industri untuk kontrol material.

Apabila terjadi eksitasi sinar-X yang berasal dari tabung X-Ray atau sumber radioaktif lalu mengenai sampel, sinar-X tersebut dapat diabsorpsi oleh material dan dapat terjadi efek fotolistrik, yaitu proses di mana sinar-X diabsorpsi oleh atom dengan mentransfer energinya pada elektron yang terdapat pada kulit yang paling dalam. Selama proses ini, bila sinar-X memiliki cukup energi, yaitu bila energinya lebih tinggi daripada energi ikat elektron dalam orbit K, L atau M atom target, maka elektron dalam target keluar dari kulitnya dan menimbulkan kekosongan pada orbit yang bersangkutan. Kekosongan ini menghasilkan keadaan atom yang tidak stabil, sehingga elektron dari kulit di atasnya pindah ke kulit yang kosong tersebut dan menghasilkan energi sinar-X yang karakteristik untuk unsur tersebut. Emisi sinar-X yang dihasilkan dari proses ini disebut *X-Ray Fluorescence* (XRF), yang kemudian ditangkap oleh detektor. Pada umumnya kulit K dan L terlibat pada deteksi XRF. Jenis spektrum X-Ray dari sampel yang diradiasi akan menggambarkan puncak-puncak pada intensitas yang berbeda.

## 2.9. Karakterisasi Asam Vanilat

### 2.9.1. Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Kromatografi merupakan salah satu cara pemisahan untuk campuran senyawa-senyawa kimia. Cara ini pertama kali digunakan oleh Michael Tawett (1906), seorang berkebangsaan Rusia, untuk memisahkan zat klorofil dari sampel yang mengandung campuran zat-zat berwarna yang berasal dari tumbuh-tumbuhan.

Prinsip dasar kromatografi adalah adanya perbedaan kecepatan migrasi (perpindahan) komponen-komponen dalam campuran yang akan terpisah satu dengan yang lainnya<sup>[12]</sup>. Hal ini disebabkan adanya perbedaan antaraksi atau afinitas komponen-komponen campuran terhadap fasa diam (fasa stasioner) dan fasa gerak (fasa mobil), sehingga komponen-komponen itu akan bergerak dengan kecepatan yang berbeda-beda. Fasa diam yang digunakan berupa lapisan tipis atau adsorben yang dilapiskan pada plat gelas atau plastik; sedangkan fasa gerak berupa zat organik yang bergerak di sepanjang plat lapisan tipis dengan adanya aksi kapiler<sup>[13]</sup>. Bila komponen campuran memiliki sifat kepolaran yang mirip dengan adsorben, maka pada akhir kromatografi akan tertahan pada plat dan sebaliknya jika sifat kepolarannya lebih mendekati fasa gerak, komponen campuran akan terelusi oleh fasa gerak sehingga memiliki nilai *retardation factor* (*Rf*) yang besar. *Retardation factor* (*Rf*) adalah nilai perbandingan jarak yang ditempuh oleh komponen campuran terhadap jarak yang ditempuh oleh eluen dalam waktu yang sama<sup>[12]</sup>.

$$R_f = \frac{\text{jarak yang ditempuh spot}}{\text{jarak yang ditempuh oleh eluen}}$$

Penggunaan KLT antara lain untuk menentukan jumlah komponen dalam sampel, memonitor jalannya reaksi, menentukan efektifitas pemurnian, menentukan kondisi yang sesuai untuk kromatografi kolom, dan memonitor kromatografi kolom.

### 2.9.2. Spektroskopi Infra Merah (FT-IR)

Spektroskopi infra merah merupakan teknik spektroskopi yang berguna untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam tiap-tiap senyawa organik. Pada dasarnya inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen dapat mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi. Bila suatu molekul menyerap radiasi infra merah, energi yang diserap akan menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom di dalamnya. Atom dalam molekul bervibrasi secara konstan baik berupa uluran (*stretching*) maupun tekukan (*bending*). Dengan demikian, molekul berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi sehingga energi yang terserap ini akan dilepas kembali dalam bentuk panas bila molekul itu kembali ke keadaan dasar. Banyaknya energi yang diserap oleh suatu ikatan bergantung pada perubahan dalam momen ikatan seperti vibrasi atom-atom yang saling berikatan. Oleh sebab itu, tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang yang berbeda pula, sehingga spektroskopi infra merah dapat

digunakan untuk tujuan kualitatif yaitu untuk mengidentifikasi berbagai gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa yang diujikan)<sup>[14]</sup>.

Spektrum infra merah meliputi panjang gelombang antara 2,5 – 16  $\mu\text{m}$  atau setara dengan bilangan gelombang,  $\nu = 4000 - 625 \text{ cm}^{-1}$ . Daerah antara 1300 – 625  $\text{cm}^{-1}$  sering disebut sebagai daerah sidik jari dimana sejumlah serapan pada daerah ini merupakan karakteristik dari tiap-tiap senyawa, tetapi pada daerah ini sulit untuk menentukan gugus fungsi di dalam suatu senyawa karena terjadinya uluran dan tekukan suatu atom dalam molekulnya. Daerah yang lebih tepat untuk menentukan gugus fungsi yang spesifik dari tiap senyawa adalah daerah gugus fungsional yang berada pada bilangan gelombang 4000 hingga 1300  $\text{cm}^{-1}$ .



**Gambar 2.16. Spektrofotometer FT-IR**

## 2.10. High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Kromatografi merupakan teknik analisis yang telah banyak digunakan mulai dari gas kromatografi sampai pada kromatografi cair. Semuanya telah menunjukkan hasil yang baik dalam suatu sistem pemisahan, walaupun efisiensinya kecil dan memerlukan waktu yang cukup lama dalam pengerjaannya.

Berbagai macam variasi penggunaan sistem baru dalam kromatografi cair:

- *High Speed Liquid Chromatography* (HSLC).
- *High Efficiency Liquid Chromatography* (HELC).
- *High Pressure Liquid Chromatography* (HPLC).

Ketiga sistem ini kemudian digabung dalam system yang lebih modern yaitu *High Performance Liquid Chromatography*. Sistem ini dibuat mirip dengan kromatografi gas yang terdiri dari fasa *stationer* dengan permukaan aktifnya berupa padatan, larutan, resin penukar ion atau polimer berpori. Fasa *stationer* ini ditempatkan pada kolom serta dialiri fasa mobil cair dengan aliran yang diatur oleh suatu pompa.

Keunggulan HPLC dari kromatografi cair lainnya adalah<sup>[17]</sup>:

1. Kolom HPLC dapat dipakai berulang kali tanpa harus diregenerasi.
2. Tercapainya pemisahan yang memuaskan pada kolom.
3. Peralatan HPLC dapat dioperasikan secara otomatis dan kuantitatif.
4. Waktu analisis yang relative singkat.

5. Untuk keperluan preparatif dapat dilakukan dalam skala besar.

HPLC secara mendasar merupakan perkembangan tingkat tinggi dari kromatografi kolom. Selain dari pelarut yang menetes melalui kolom dibawah grafitasi, didukung melalui tekanan tinggi sampai dengan 400 atm. Ini membuatnya lebih cepat. HPLC memperbolehkan penggunaan partikel yang berukuran sangat kecil untuk material terpadatkan dalam kolom yang mana akan memberi luas permukaan yang lebih besar berinteraksi antara fase diam dan molekul-molekul yang melintasinya. Hal ini memungkinkan pemisahan yang lebih baik dari komponen-komponen dalam campuran.

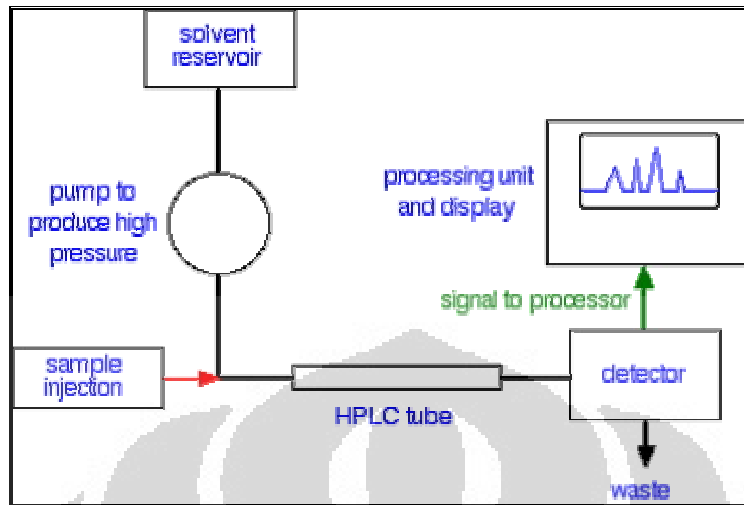
Perkembangan yang lebih luas melalui kromatografi kolom mempertimbangkan metode pendeteksian yang dapat digunakan. Metode-metode ini sangat otomatis dan sangat peka.

Dalam HPLC ada dua jenis kolom dan pelarut yaitu fasa normal dan fasa terbalik. Pada fasa normal kolom (fasa diam) diisi dengan partikel silika yang sangat kecil, kolom pada fasa normal bersifat polar dan fasa geraknya bersifat non polar. Senyawa-senyawa polar dalam campuran melalui kolom akan melekat lebih lama pada silika yang polar dibanding dengan senyawa-senyawa non polar. Oleh karena itu, senyawa yang non polar kemudian akan lebih cepat melewati kolom.

Pada fasa terbalik, ukuran kolom sama dengan fasa normal, tetapi silika dimodifikasi menjadi non polar melalui pelekatan rantai-rantai hidrokarbon panjang pada permukaannya secara sederhana baik berupa atom karbon 8 atau 18. Sebagai contoh, pelarut polar digunakan berupa



campuran air dan alkohol seperti metanol. Dalam kasus ini, akan terjadi interaksi yang kuat antara pelarut polar dan molekul polar dalam campuran yang melalui kolom. Interaksi yang terjadi tidak akan sekuat interaksi antara rantai-rantai hidrokarbon yang berlekatan pada silika (fase diam) dan molekul-molekul polar dalam larutan. Oleh karena itu, molekul-molekul polar dalam campuran akan menghabiskan waktunya untuk bergerak bersama dengan pelarut. Senyawa-senyawa non polar dalam campuran akan cenderung membentuk interaksi dengan gugus hidrokarbon dengan adanya dispersi gaya van der Waals. Senyawa-senyawa ini akan kurang larut dalam pelarut karena membutuhkan pemutusan ikatan hydrogen sebagaimana halnya senyawa-senyawa tersebut berada dalam molekul-molekul air atau metanol misalnya. Oleh karenanya, senyawa-senyawa ini akan menghabiskan waktu dalam larutan dan akan bergerak lambat dalam kolom. Ini berarti bahwa molekul-molekul polar akan bergerak lebih cepat melalui kolom. Pada Gambar 2.17. dapat dilihat diagram alir fase balik HPLC.



**Gambar 2.17.** Diagram Alir HPLC Fasa Terbalik

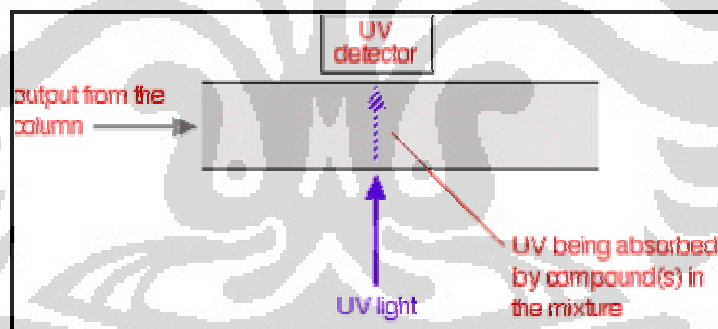
Waktu yang dibutuhkan oleh senyawa untuk bergerak melalui kolom menuju detektor disebut sebagai waktu retensi. Waktu retensi diukur berdasarkan waktu dimana sampel diinjeksikan sampai sampel menunjukkan ketinggian puncak yang maksimum dari senyawa itu.

Senyawa-senyawa yang berbeda memiliki waktu retensi yang berbeda. Untuk beberapa senyawa, waktu retensi akan sangat bervariasi dan bergantung pada:

- tekanan yang digunakan (karena itu akan berpengaruh pada laju alir dari pelarut).
- kondisi dari fase diam (tidak hanya terbuat dari material apa, tetapi juga pada ukuran partikel).
- komposisi yang tepat dari pelarut.
- Suhu pada kolom.

Hal ini berarti bahwa kondisi analisis sampel harus dikontrol secara hati-hati agar sampel yang dianalisis dapat lebih akurat.

Ada beberapa cara untuk mendeteksi sampel yang akan melewati kolom. Metode umum yang mudah dipakai yaitu dengan menggunakan serapan ultra-violet. Banyak senyawa-senyawa organik yang dapat menyerap sinar UV dari beberapa panjang gelombang. Penyinaran sinar UV pada larutan yang keluar melalui kolom dan sebuah detektor pada sisi yang berlawanan, akan didapat pembacaan langsung berapa besar sinar yang diserap.



**Gambar 2.18.** Cara Kerja Detektor UV Pada HPLC

Jumlah cahaya yang diserap akan bergantung pada jumlah senyawa yang melewati melalui berkas pada waktu tertentu. Misalnya metanol, menyerap pada panjang gelombang dibawah 205 nm dan air pada gelombang dibawah 190 nm. Penggunaan campuran metanol-air sebagai pelarut, dapat panjang

gelombang yang lebih besar dari 205 nm untuk mencegah pembacaan yang salah dari pelarut.

Output akan direkam sebagai rangkaian puncak-puncak, dimana masing-masing puncak mewakili satu senyawa dalam campuran yang melalui detektor dan menyerap sinar UV. Sepanjang kondisi kolom dikontrol, waktu retensi yang didapat bisa membantu mengidentifikasi senyawa yang diperoleh, dengan cara membandingkan dengan waktu retensi standar murni.



## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1. Alat dan Bahan

##### 3.1.1. Alat

###### a. Pembuatan Katalis $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1:1)-PEG 6000

- |                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| 1. Peralatan gelas    | 6. Penyaring buchner |
| 2. Neraca analitik    | 7. Pompa vakum       |
| 3. Botol polipropilen | 8. Crucible lid      |
| 4. <i>Water bath</i>  | 9. Oven              |
| 5. Kertas saring      | 10. <i>Furnace</i>   |

###### b. Karakterisasi Katalis

1. Difraktometer sinar-X (Philips PW 2213/20)
2. Fluoresensi sinar-X
3. Alat uji BET (Autosorb 6)

###### c. Reaksi Oksidasi Vanili

- |                      |                            |
|----------------------|----------------------------|
| 1. Kondensor         | 6. <i>Magnetic stirrer</i> |
| 2. Termometer        | 7. Cawan porselen          |
| 3. Spatula           |                            |
| 4. Labu leher tiga   |                            |
| 5. <i>Ring stand</i> |                            |

**d. Karakterisasi asam vanilat**

1. Spektrofotometer FT-IR (*Fourier Transform – Infra Red Spectroscopy*)
2. Plat silika gel (KLT)
3. HPLC

**3.1.2. Bahan****a. Pada Pembuatan Katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 6000**

1.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{TiCl}_4$  (1,5 M)
3. Polietilen glikol 6000 (PEG 6000)
4. Etanol,  $\text{NH}_4\text{OH}$
5. Akuades

**b. Pada Reaksi Oksidasi Vanili**

1. Vanili
2. Metanol
3.  $\text{O}_2$
4. etil asetat

## 3.2. Prosedur Kerja

### 3.2.1. Pembuatan Katalis $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1:1)-PEG 6000

#### a. Penyiapan Larutan

Larutan A : Melarutkan 3,8 g polietilen glikol 6000 dan 75,03 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dalam 100 mL etanol.

Larutan B : Melarutkan 3,8 g polietilen glikol 6000 dan 37,94 g  $\text{TiCl}_4$  dalam 100 mL etanol.

#### b. Katalis $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1:1)-PEG 6000

Katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 6000 disiapkan dengan cara menstirer larutan A dan larutan B, secara bersamaan selama 24 jam, kemudian mencampur larutan A dan B sehingga diperoleh larutan C. Pada larutan C ditambahkan  $\text{NH}_4\text{OH}$  sampai pH netral (pH 7). Gel yang terbentuk kemudian *distirrer* selama 24 jam pada temperatur ruang. Setelah itu di-*aging* dalam botol polipropilen yang diletakkan dalam *water bath* pada suhu  $50^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Gel yang diperoleh lalu disaring kemudian dioven pada suhu  $120^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Setelah itu dilakukan kalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 18 jam. Hasil yang diperoleh merupakan katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 6000 yang selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD.

### 3.2.2. Pembuatan Asam Vanilat

#### a. Uji Daya Katalitik Katalis Melalui Reaksi Oksidasi Vanili

Reaksi oksidasi katalitik vanili dilakukan melalui penambahan gas oksigen ( $O_2$ ) sebagai oksidator. Sebanyak 5 gr vanili dilarutkan dalam 15 mL metanol direfluks dalam labu bulat leher tiga menggunakan kondensor dan *hot plate stirrer* pada suhu 55-60°C dan waktu tertentu. Mula-mula dialirkan gas  $O_2$  pada vanili untuk menghilangkan gas lain seperti  $N_2$ . Selanjutnya, katalis  $TiO_2-Al_2O_3$  (1:1)-PEG dengan variasi berat katalis, dimasukkan ke dalam sistem reaksi. Gas  $O_2$  terus dialirkan selama reaksi berlangsung.

Pada reaksi dilakukan beberapa variasi, yaitu berat katalis (0,5 g, 1 g, 1,5 g, dan 2 g), waktu reaksi (1 jam, 2 jam, 3 jam, dan 4 jam). Setelah reaksi selesai, suhu reaksi diturunkan sampai suhu ruang, dan gas  $O_2$  diputuskan dari jalur reaksi. Selanjutnya hasil reaksi oksidasi katalitik vanili ini dipisahkan dari katalis, lalu dianalisis menggunakan kromatografi lapis (KLT) diperkuat dengan FTIR dan menghitung persen konversi menggunakan HPLC.

Data kondisi alat HPLC yang digunakan adalah:

- HPLC : Shimadzu L 201343
- Kolom :  $C_{18}$
- Larutan Pembawa : Asetonitril : Air (15:85) pH 3
- Detektor : UV 260 nm

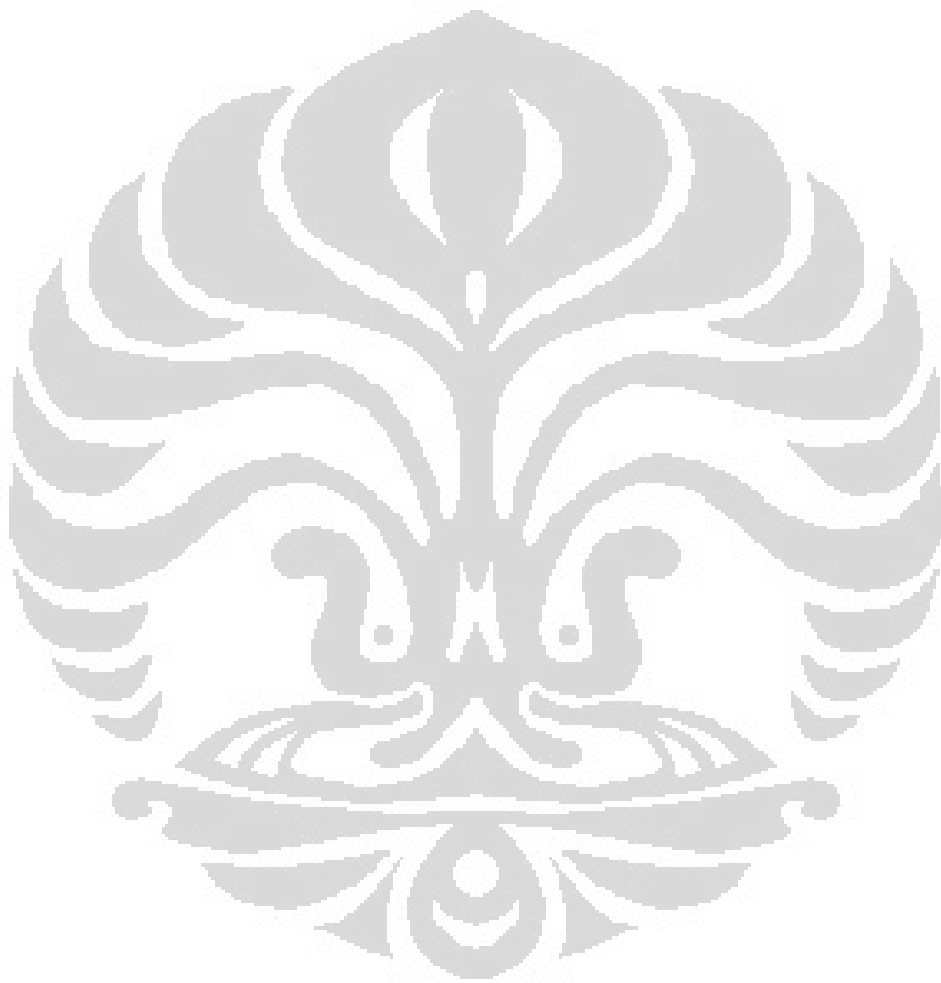


- Laju alir : 0,8 mL / menit
- Volume Injeksi : 20  $\mu$ L

#### **b. Uji Kemurnian Asam Vanilat**

Produk kristal asam vanilat yang didapat selanjutnya diuji kemurniannya yaitu dengan uji KLT dan diperkuat dengan uji spektroskopi infra merah (FT-IR) serta HPLC.





## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

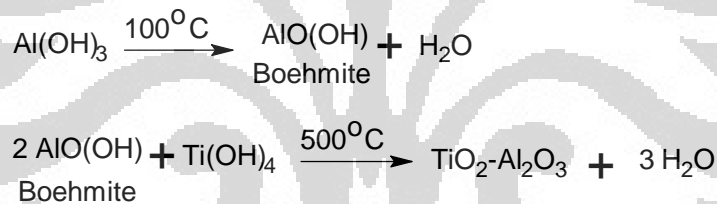
#### 4.1. Pembuatan Katalis TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1) PEG

Katalis TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1)-PEG disintesis melalui reaksi antara Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O dengan TiCl<sub>4</sub> yang dikondisikan menggunakan pelarut etanol, serta penambahan Polietilen Glikol (PEG).

Proses pembuatan katalis dimulai dengan membuat larutan A dan larutan B. Larutan A terdiri dari 0,38 g polietilen glikol (1% dari berat TiCl<sub>4</sub>) dan 37,94 g TiCl<sub>4</sub> yang dilarutkan dalam 100 mL etanol. Sedangkan larutan B terdiri dari 0,38 g polietilen glikol (0,5% dari berat Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) dan 75,03 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O yang dilarutkan dalam 100 mL etanol. Larutan A dan larutan B distirer secara bersamaan selama 24 jam. Pada tahap ini, atom hidrogen pada etanol akan berikatan dengan atom oksigen pada PEG, melalui ikatan hidrogen. Penggunaan etanol sebagai pelarut bertujuan untuk menghindari hidrolisis TiCl<sub>4</sub> dalam lingkungan air. Larutan A dan B kemudian dicampur dan distirer kembali selama 24 jam. Campuran itu ditambah dengan larutan NH<sub>4</sub>OH pekat sampai pH 7 agar terbentuk hidroksida Al dan Ti. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Gel yang diperoleh kemudian di-aging dalam botol polipropilen selama 24 jam pada suhu 50°C, disaring, dan endapannya dioven selama 4 jam pada suhu 120°C untuk menghilangkan molekul etanol yang masih terikat. Pada tahap ini, etanol yang masih terkandung pada padatan akan menguap, dan padatan yang terbentuk berwarna putih. Kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 18 jam. Pada jam pertama, padatan berubah warna menjadi kecoklatan, lalu menjadi hitam dan disertai timbulnya asap pada oven. Perubahan warna tersebut diperkirakan karena terdekomposisinya polietilen glikol menjadi karbon. Setelah kalsinasi selesai, warna katalis menjadi putih. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Pemilihan suhu kalsinasi sebesar 500°C karena diharapkan boehmite dapat membentuk  $\gamma$ -alumina, yang paling sering digunakan sebagai pendukung katalis karena mempunyai luas permukaan yang besar dan volume pori yang besar serta relatif stabil pada berbagai rentang suhu untuk reaksi katalitik. Kalsinasi juga bertujuan untuk mengeluarkan senyawa-senyawa organik yang mungkin masih terdapat dalam rongga atau pori katalis, sehingga struktur pori menjadi lebih terbuka. Proses kalsinasi juga dapat menghilangkan air yang mungkin masih terdapat pada katalis atau yang dihasilkan dari proses kalsinasi.

Penambahan PEG pada pembuatan katalis bertujuan untuk mencegah terbentuknya *cluster* Ti yang merupakan sisi aktif katalis, sehingga Ti dapat terdistribusi merata pada padatan pendukung. Oksigen pada PEG akan berikatan dengan sisi aktif katalis yaitu  $Ti^{4+}$  sehingga Ti dapat terdistribusi merata. Setelah proses pemanasan dalam oven, etanol akan menguap sehingga atom hidrogen dari campuran logam hidroksida,  $Al(OH)_3$  dan  $Ti(OH)_4$ , menggantikan etanol untuk berikatan dengan PEG. Pengikatan  $Ti(OH)_4$  pada PEG dapat dilihat pada Gambar 4.1. Hal yang sama juga terjadi pada  $Al(OH)_3$ , dimana ikatan yang terbentuk merupakan ikatan hidrogen. Melalui pembentukan ikatan hidrogen tersebut, dapat mencegah penggabungan antara atom-atom Ti, sehingga pembentukan *cluster* dapat dihindari. Pada saat kalsinasi, PEG akan terdekomposisi menjadi gas etilena dan  $H_2O$ , sehingga PEG terlepas dari struktur kristal. Selama kalsinasi juga terjadi reaksi oksida logam dengan penyangga, sehingga terjadi ikatan antara alumina dengan titania membentuk katalis  $TiO_2-Al_2O_3$  (1:1)-PEG.

Katalis  $TiO_2-Al_2O_3$  (1:1)-PEG 6000 yang terbentuk berwarna putih, keras, memiliki ukuran yang beraturan serta lebih besar dibandingkan katalis  $TiO_2-Al_2O_3$  (1:1)-PEG 1000<sup>[19]</sup>. Kemungkinan karena PEG 6000 memiliki ukuran yang lebih besar dibandingkan katalis  $TiO_2-Al_2O_3$  (1:1)-PEG 1000 sehingga mempengaruhi ukuran partikel katalis yang terbentuk. Reaksi Pengikatan Titanium Hidroksida Pada PEG dapat dilihat pada Gambar 2.9.

## 4.2. Karakterisasi Katalis $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1:1)-PEG

Karakterisasi katalis perlu dilakukan untuk menentukan berhasil atau tidaknya katalis yang telah disintesis. Karakterisasi katalis dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu dengan menggunakan XRD untuk menentukan struktur kristal katalis, XRF untuk mengetahui unsur penyusun katalis, dan uji BET untuk mengetahui luas permukaan katalis, volume pori, dan ukuran pori katalis.

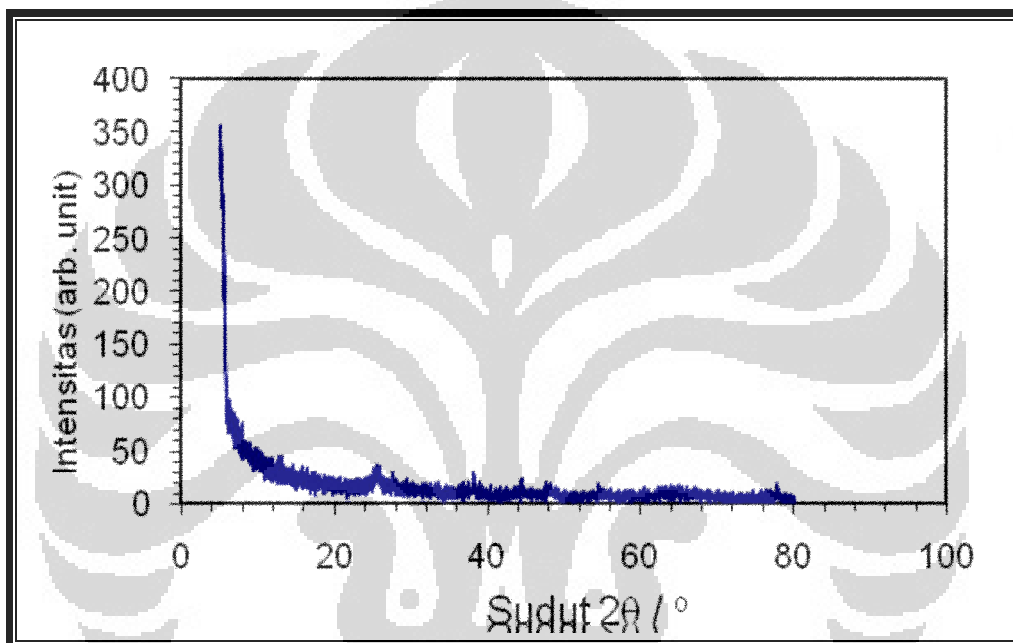
### 4.2.1. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

Analisis XRD digunakan untuk mengkarakterisasi katalis dan mengetahui tingkat kristalinitas katalis yang telah disintesis. Karakterisasi dilakukan dengan melakukan perbandingan secara kualitatif antara difraktogram standar dengan katalis hasil sintesis, sehingga dengan adanya karakterisasi tersebut dapat memvalidasi hasil dari katalis yang telah disintesis. Tingkat kristalinitas dapat diketahui dengan melihat secara keseluruhan puncak difraktogram yang cukup tajam dan tidak melebar. Kristalinitas perlu untuk diketahui agar memberikan informasi mengenai tingkat kesempurnaan struktur kristal katalis, sehingga dengan tingkat kristal yang baik akan memberikan reaksi katalitik yang optimum.

Difraktometer sinar-X (XRD) adalah sebuah peralatan ukur yang digunakan untuk mendapatkan karakteristik fasa dan struktur kristal suatu material kristalit dan nonkristalit. Dari pengukuran XRD akan diperoleh data dari puncak-puncak karakteristik pada sudut difraksi  $2\theta$  dan intensitas relatif puncak-puncak tersebut. Difraksi sinar-X suatu kristal hanya akan terjadi pada sudut tertentu, sehingga akan mempunyai pola difraksi tertentu. Hal ini yang mendasari

identifikasi kualitatif suatu zat hasil sintesis dengan cara mencocokkannya dengan data standar.

Hasil analisis XRD dapat dilihat pada Gambar 4.1. (difraktogram) serta pada Tabel 4.1. (data difraktogram).



**Gambar 4.1.** Difraktogram  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG

**Tabel 4. 1.**Data Hasil Analisis XRD Katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1) – PEG

Puncak	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ standar		$\text{TiO}_2$ anatase standar		$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1:1)-PEG Hasil Sintesis	
	2 $\theta$	Int	2 $\theta$	Int	2 $\theta$	Int
1	31,94	20,00	25,32	100,00	25.46	100
2	37,60	80,00	37,84	19,02	38.16	62.53
3	45,86	100,00	38,60	7,21	44.37	78.88
4	60,90	30,00	48,07	24,92	48.42	24.1
5	67,03	100,00	62,75	11,81	77.77	84.71

Dari difraktogram terlihat puncak yang masih melebar menunjukkan bahwa katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG belum memiliki kristalinitas yang tinggi.

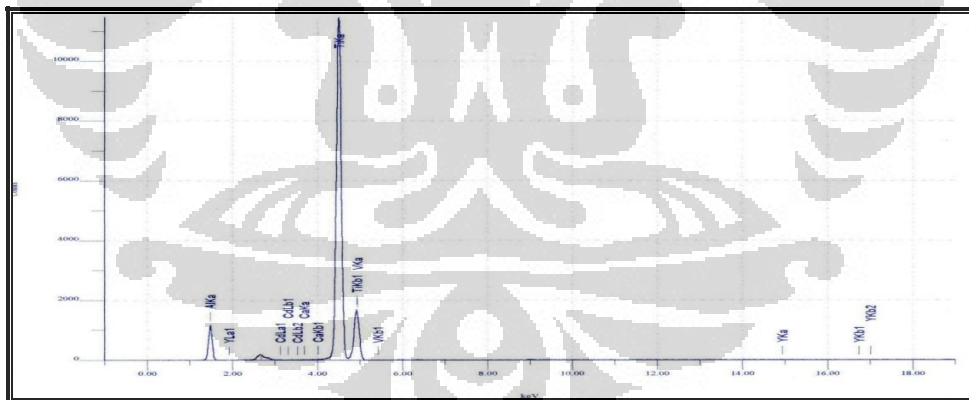
Berdasarkan data hasil difraksi pada Tabel 4.1, dapat dilihat bahwa pada puncak yang terbentuk dihasilkan tiga sudut 2 $\theta$  yang mendekati nilai standar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan dua sudut 2 $\theta$  yang mendekati nilai standar  $\text{TiO}_2$ , sehingga dapat diketahui bahwa pembentukan kristal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lebih dominan dibandingkan  $\text{TiO}_2$  anatase. Adanya kesamaan sudut 2 $\theta$  pada katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG dengan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  standar, menunjukkan bahwa katalis hasil sintesis tersebut mengandung kedua oksida pembentuknya.



#### 4.2.2. Karakterisasi dengan Fluoresensi Sinar-X (XRF)

Karakterisasi menggunakan XRF bertujuan untuk mengetahui komposisi apa saja yang terkandung dalam katalis yang telah disintesis serta komposisi unsur yang terkandung dalam katalis. Pada penelitian ini, tidak dilakukan karakterisasi menggunakan XRF, namun prosedur yang digunakan pada penelitian ini sama dengan penelitian terdahulu dengan menggunakan komposisi bahan yang sama, perbedaannya hanya pada PEG yang digunakan saja, maka komposisi katalis dipastikan sama dengan katalis hasil sintesis nurhayati<sup>[19]</sup>.

Pada katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-U dan  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 1000 yang telah disintesis oleh Nurhayati<sup>[19]</sup> dapat dilihat hasil karakterisasi XRF, spektra XRF katalis pada Gambar 4.2. dan komposisi unsur yang terkandung dalam katalis pada Tabel 4.2.



**Gambar 4.2.** Spektra XRF katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG<sup>[19]</sup>

Unsur Al yang terkandung pada katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 1000 sebesar 34,52%, sedangkan unsur Ti sebesar 64,93%.

**Tabel 4.2.**Data XRF katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  hasil sintesis<sup>[19]</sup>

Katalis	Berat (%)		Perbandingan mol (Ti : Al)	Perbandingan mol (Ti : Al) teori
	Ti	Al		
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1:1)-U	66,10	29,69	1,25 :1	1:1
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1:1)-PEG	64,93	34,52	1,06 :1	1:1

Berdasarkan hasil XRF pada Tabel 4.2. nilai % berat dari unsur Ti dan Al pada kedua katalis dikonversikan ke dalam bentuk mol, sehingga diperoleh perbandingan mol antara Ti dan Al. Berdasarkan perbandingan tersebut, dapat diketahui bahwa katalis hasil sintesis mempunyai perbandingan mol yang sama dengan teori, sehingga dapat disimpulkan bahwa katalis dengan perbandingan mol yang sama, yaitu 1:1, telah berhasil disintesis<sup>[19]</sup>.

Berdasarkan data diatas, katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 6000 yang telah disintesis diharapkan memiliki komposisi unsur yang sama dengan katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 1000 yang telah disintesis terlebih dahulu, berdasarkan prosedur pembuatan katalis yang sama dan dilihat dari difaktogram XRD katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 6000 yang mirip dengan difaktogram XRD katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG 1000<sup>[19]</sup>.

### 4.3. Uji Katalitik Katalis Melalui Reaksi Oksidasi Vanili

Reaksi oksidasi vanili dilakukan untuk menguji aktivitas dan selektivitas katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG yang telah disintesis. Pada reaksi ini, katalis diharapkan dapat mengubah gugus aldehid menjadi asam karboksilat pada rantai samping vanili, sehingga dapat dihasilkan konversi terhadap asam vanilat yang tinggi.

Reaksi terhadap vanili untuk memperoleh asam vanilat juga telah dilakukan oleh Ridwan Ali<sup>[18]</sup>, yaitu reaksi oksidasi vanili menggunakan oksidator  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Penggunaan oksidator konvensional ini akan menghasilkan hasil samping yang tidak ramah lingkungan. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan oksidator  $\text{O}_2$  diharapkan diperoleh persen konversi asam vanilat yang tinggi dengan hasil samping yang ramah lingkungan. Selain itu pemilihan  $\text{O}_2$  sebagai oksidator karena sifat oksidatornya yang lunak yang diharapkan dapat selektif mengoksidasi gugus aldehid yang terdapat dalam vanili. Selain  $\text{O}_2$  sebelumnya dicoba menggunakan  $\text{H}_2\text{O}_2$  sebagai oksidator, namun produk yang dihasilkan selalu berwarna kehitaman, hal ini mungkin disebabkan karena sifat  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang terlalu kuat dalam mengoksidasi vanili sehingga bukan hanya gugus aldehid saja yang teroksidasi namun gugus hidroksi yang menempel pada cincin aromatik vanili kemungkinan juga dapat teroksidasi. Pada Tabel 2.2. dapat dilihat oksidator yang umum digunakan.

Reaksi oksidasi katalitik vanili dilakukan dalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor dan *hot plate stirrer*. Vanili dimasukkan ke dalam labu bulat leher tiga dan diberi aliran oksigen terlebih dahulu untuk mengusir  $\text{N}_2$

dan gas-gas lain yang mungkin terdapat dalam larutan. Kemudian aliran oksigen dihentikan, dan katalis dimasukkan. Aliran oksigen kembali dihubungkan pada labu. Setelah suhu mencapai 55°C, perhitungan waktu reaksi dimulai. Oksigen dialirkan terus-menerus selama reaksi berlangsung. Setelah reaksi selesai reaktor didinginkan ke temperatur kamar dan diputuskan dari jalur oksigen. Produk yang diperoleh kemudian dipisahkan dari katalis dan dianalisis dengan KLT dan HPLC. Desain reaktor oksidasi katalitik dapat dilihat pada Lampiran .

#### **4.4. Analisis Produk Katalisis Oksidasi Vanili**

##### **4.4.1. Analisis Kromatografi Lapis Tipis (KLT)**

Analisis KLT bertujuan untuk uji kualitatif hasil oksidasi vanili menjadi asam vanilat. Uji kualitatif KLT dilakukan dengan membandingkan nilai Rf produk yang terbentuk dengan vanili dan asam vanilat standar, sehingga dapat diketahui secara kualitatif komposisi yang terkandung dalam produk tersebut. Dari perhitungan diperoleh nilai Rf asam vanilat standar yaitu sebesar 0,62 dan Rf vanili standar sebesar 0,80. Perhitungan nilai Rf dapat dilihat pada lampiran

Analisis KLT dilakukan dengan cara menotolkan sampel pada plat kromatografi lapis tipis. Fasa diam berupa silika sedangkan fasa gerak yang digunakan adalah etil asetat : petroleum eter (3:2)<sup>[18]</sup>, yang merupakan komposisi optimal fasa gerak untuk analisis asam vanilat.

Tabel 4.3. dan 4.4. merupakan nilai Rf sampel produk dengan variasi berat katalis dan variasi waktu reaksi.

a. Variasi Berat Katalis

Berat katalis yang direaksikan yaitu sebesar 0 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g dan 2 g. Pada Tabel 4.3. dapat dilihat nilai Rf yang diperoleh produk dengan variasi berat katalis.

**Tabel 4.3.**

Nilai Rf untuk setiap produk variasi berat katalis

No.Sampel	Waktu Reaksi (jam)	Berat katalis (g)	Rf
1	4	0	0,71
2	4	0,5	0,86
3	4	1	0,69
4	4	1,5	0,63
5	4	2	0,69

Berdasarkan Tabel 4.3. dapat dilihat bahwa nilai Rf pada sampel 3, 4, dan 5 mendekati nilai Rf asam vanilat standar, hal ini menunjukkan bahwa pada sampel 3, 4 dan 5 sudah terbentuknya asam vanilat, sedangkan nilai Rf pada sampel 1 dan 2 hampir mendekati nilai Rf vanili standar, menandakan bahwa reaksi oksidasi vanili menjadi asam vanilat tidak terjadi pada saat penggunaan katalis sebesar 0,5 g dan tanpa katalis. Selanjutnya akan dilakukan variasi waktu reaksi oksidasi katalisis untuk mencari waktu reaksi optimum pembentukan asam vanilat.

## b. Variasi Waktu Reaksi

Tabel 4.4. menyajikan nilai Rf yang diperoleh produk dengan variasi waktu reaksi yaitu dengan variasi waktu reaksi katalisis oksidasi selama 1 jam, 2 jam, 3 jam dan 4 jam.

**Tabel 4.4.**

Nilai Rf untuk setiap produk dengan variasi waktu reaksi

No.Sampel	Waktu Reaksi (jam)	Berat katalis (g)	Rf
1	1	1	0,77
2	2	1	0,66
3	3	1	0,64
4	4	1	0,69

Pada Tabel 4.4. dapat dilihat bahwa, nilai Rf sampel 1 mendekati Rf vanili standar, menunjukkan bahwa pada reaksi oksidasi katalisis vanili belum berlangsung pada waktu 1 jam. Pada saat waktu reaksi berlangsung selama 2, 3, dan 4 jam terlihat bahwa reaksi oksidasi katalisis sudah berlangsung, yaitu dengan nilai Rf sampel yang mendekati nilai asam vanilat standar.

#### 4.4.2. Analisis High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Analisis dengan menggunakan HPLC yaitu untuk analisis secara kuantitatif produk reaksi. Vanili sisa dan asam vanilat yang terbentuk diidentifikasi berdasarkan waktu retensi, yaitu dengan membandingkan dengan waktu retensi standar vanili dan asam vanilat. Persen konversi dihitung dengan membagi luas area asam vanilat yang terbentuk dengan luas area total.

Kondisi operasi analisis HPLC yang dilakukan yaitu sebagai berikut :<sup>[20]</sup>

- HPLC : Shimadzu L 201343
- Kolom : C<sub>18</sub>
- Larutan Pembawa : Asetonitril : Air (15:85) pH 3
- Detektor : UV 260 nm
- Laju alir : 0,8 mL / menit
- Volume Injeksi : 20  $\mu$ L

Pemilihan penggunaan kolom C18 karena hasil yang akan dianalisis yaitu vanili dan asam vanilat bersifat sedikit polar. Kolom C18 digunakan untuk menganalisis jenis sampel yang memiliki kepolaran rendah dan yang dan larut dalam hidrokarbon. Penggunaan fasa gerak asetonitril : air (15:85) pada pH 3<sup>[20]</sup> diharapkan vanili dan asam vanilat dapat terpisah dengan baik dengan waktu retensi yang dapat dibedakan secara signifikan.

Pada Tabel 4.5. dan Tabel 4.6. dapat dilihat persen konversi produk reaksi berdasarkan variasi berat katalis dan variasi waktu reaksi.

a. Variasi berat katalis

Katalis yang memiliki aktivitas tinggi dapat mengkatalisis reaksi yang lebih banyak per satuan beratnya, dan ini merupakan efisiensi jumlah katalis yang digunakan. Oleh karena itu dilakukan variasi berat katalis, sehingga dapat diketahui berat katalis optimum pada reaksi oksidasi vanili. Berat katalis yang divariasikan yaitu sebesar 0,5 g, 1 g, 1,5 g, dan 2 g.

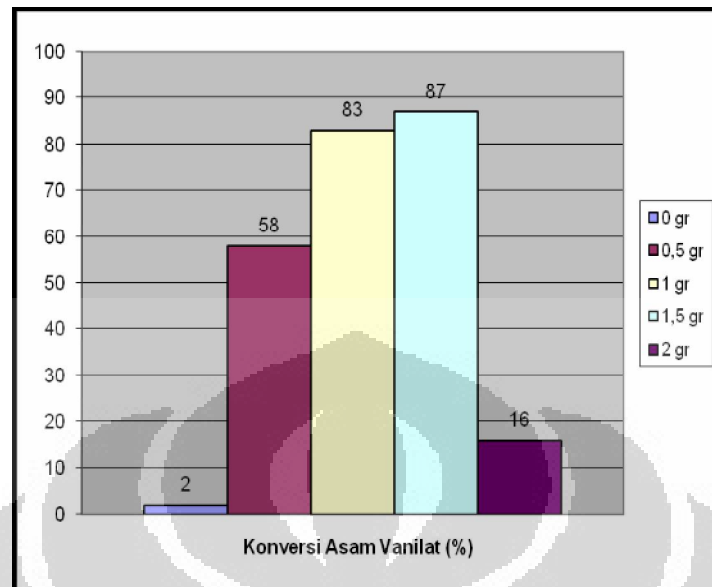
Tabel 4.5. dan Gambar 4.3. menyajikan nilai persen konversi vanili menjadi asam vanilat serta grafik persen konversi produk reaksi pada variasi berat katalis. Perhitungan persen konversi dapat dilihat pada Lampiran 8 dan 9

**Tabel 4.5.**

Persen konversi asam vanilat dengan variasi berat katalis

No.Sampel	Waktu Reaksi (jam)	Berat katalis (g)	% Konversi
1	4	0	2 %
2	4	0,5	58 %
3	4	1	83 %
4	4	1,5	87 %
5	4	2	16 %





**Gambar 4.3.** Grafik persentase hasil konversi asam vanilat dengan variasi berat katalis

Berdasarkan Tabel 4.5. dan Gambar 4.3. dapat dilihat bahwa pada reaksi oksidasi katalisis tanpa menggunakan katalis diperoleh nilai persen konversi yang kecil sekali, hal ini menandakan bahwa reaksi oksidasi dengan  $O_2$  tanpa menggunakan katalis tidak dapat berlangsung dengan baik. Pada penggunaan katalis 0,5 g diperoleh persen konversi sebesar 58 %, dan kondisi optimum reaksi oksidasi katalisis yaitu pada saat penggunaan katalis sebesar 1,5 g, yang ditunjukkan dengan nilai persen konversi tertinggi yaitu sebesar 87 %. Pada 2 g katalis, ternyata terjadi penurunan konversi asam vanilat. Semakin banyak jumlah katalis, maka dapat menyebabkan adanya pusat aktif yang tertutupi, sehingga proses adsorpsi reaktan terhadap katalis mengalami penurunan. Selain itu, jika

berat katalis melebihi berat katalis optimum, maka sebagian dari katalis menjadi inhibitor dalam reaksi sehingga konversi menjadi lebih kecil. Oleh karena itu, berat katalis dalam suatu reaksi kimia menjadi salah satu faktor penting dalam mendapatkan kondisi yang optimumnya.

b. Variasi waktu reaksi oksidasi katalisis vanili.

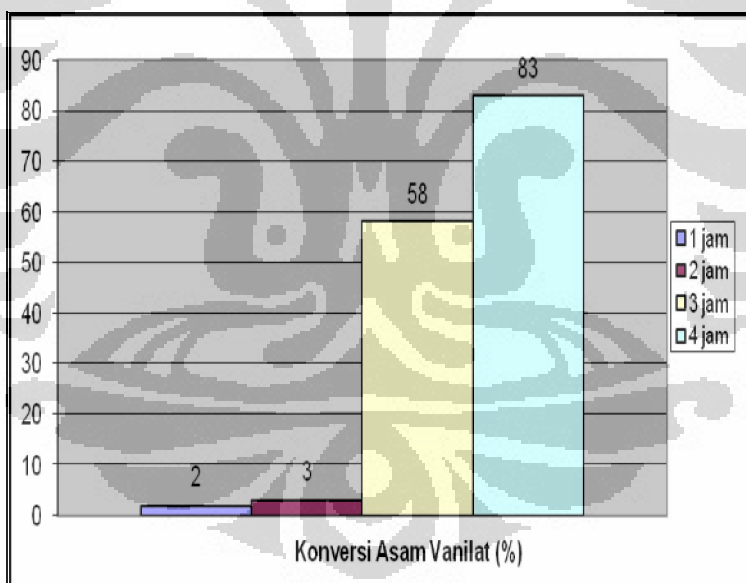
Pada reaksi oksidasi menggunakan katalis, waktu kontak antara reaktan dengan katalis mempengaruhi aktivitas katalis terhadap reaksi kimia. Karena itu, dilakukan variasi waktu reaksi untuk mengetahui waktu optimum reaksi.

Reaksi oksidasi dilakukan dengan variasi waktu reaksi dilakukan pada 1 jam, 2 jam, 3 jam dan 4 jam reaksi. Suhu yang digunakan tetap yaitu pada 55-60°C, yang merupakan suhu optimum reaksi oksidasi vanili menjadi asam vanilat<sup>[18]</sup>. Pada suhu kurang dari 55 °C, reaksi oksidasi vanili belum berlangsung. Persentase konversi vanili menjadi asam vanilat pada reaksi katalisis oksidasi vanili dengan variasi waktu reaksi dapat dilihat pada Tabel 4.6. dan diagram batangnya pada Gambar 4.4.

**Tabel 4.6.**

Persen konversi asam vanilat dengan variasi waktu reaksi

No.Sampel	Waktu Reaksi (jam)	Berat katalis (g)	% Konversi
1	1	1	2%
2	2	1	3%
3	3	1	58 %
4	4	1	83 %

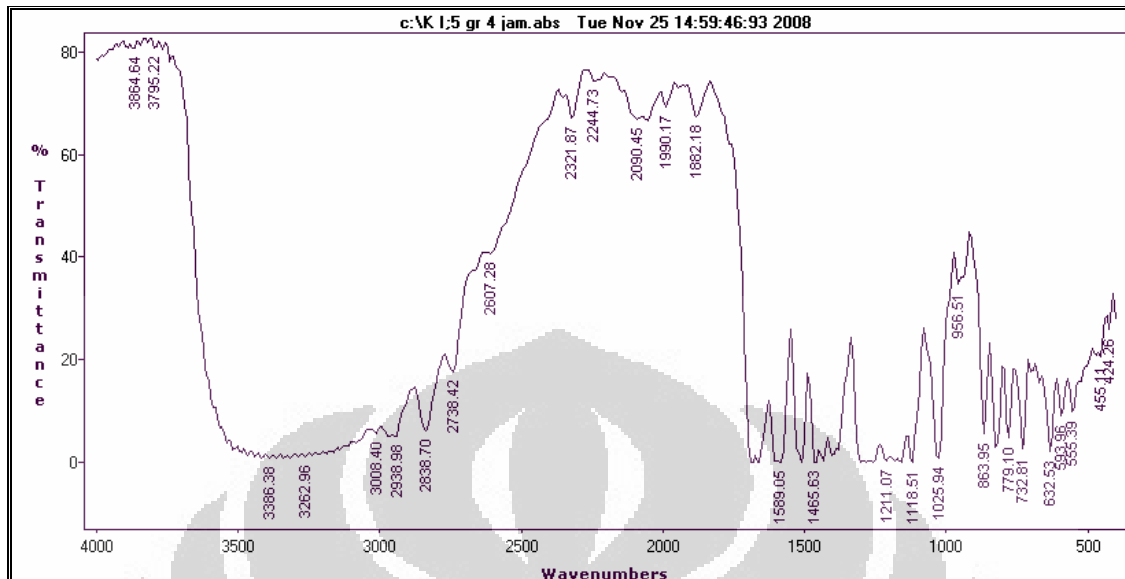
**Gambar 4.4.** Grafik persentase hasil konversi asam vanilat dengan variasi waktu reaksi

Berdasarkan Tabel 4.6 dan Gambar 4.4. dapat dilihat persen konversi tertinggi oksidasi vanili menjadi asam vanilat yaitu pada reaksi selama 4 jam, dengan persen konversi sebesar 83 %. Pada reaksi selama 1 jam, 2 jam dan 3 jam, reaksi oksidasi yang terjadi belum maksimal, karena vanili yang ada belum teroksidasi secara sempurna menjadi asam vanilat.

Secara keseluruhan, kondisi optimum reaksi dicapai pada berat katalis 1,5 g, waktu reaksi 4 jam.

#### **4.4.3. Analisis FT-IR**

Analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui ikatan-ikatan yang terdapat pada produk yang terbentuk. Ikatan tersebut dapat mencirikan suatu senyawa yang terbentuk. Ikatan dapat diketahui melalui serapan sinar inframerah pada bilangan gelombang tertentu. Gambar 4.5. menunjukkan spektrum FTIR hasil produk reaksi yang optimum yaitu pada berat katalis 1,5 g selama 4 jam.



**Gambar 4.5.**

Spektrum FT-IR asam vanilat hasil sintesis pada kondisi optimum

Tabel 4.7. berikut menyajikan serapan berbagai jenis ikatan yang terkandung pada produk optimum hasil variasi berat katalis dan waktu reaksi oksidasi vanili.

**Tabel 4.7.**

Identifikasi asam vanilat dalam sampel

Asam vanilat	Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Jenis serapan
O-H fenolik	3386,38	Uluran O-H
O-H asam karboksilat	3262,96-2321,87	Tekukan-H Uluran O-H
C=O asam karboksilat	1657,52	Uluran C=O
C-O asam karboksilat	1211,07	Uluran C-O

Puncak serapan infra merah yang paling karakteristik dalam spektrum asam karboksilat adalah puncak yang sangat lebar antara  $\nu = 3262,96\text{-}2321,87\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini disebabkan oleh vibrasi renggang  $\text{-OH}$  dalam dimana gugus  $\text{-OH}$  masing-masing molekul membentuk ikatan hidrogen dengan gugus karbonil  $\text{C=O}$  sehingga molekul-molekul tersebut membentuk dimer.

Asam karboksilat sebagai monomer biasanya memberikan puncak serapan pada  $\nu = 1760\text{ cm}^{-1}$ , akan tetapi karena dalam keadaan padat maupun dalam bentuk larutan asam karboksilat tidak dalam bentuk monomernya, maka puncak serapan  $\text{C=O}$  nya menjadi lebih kecil dari  $1760\text{ cm}^{-1}$  akibat terbentuknya ikatan hidrogen antara setiap molekul.

Pada spektrum FT-IR masih terdapat puncak-puncak karakteristik dari senyawa aldehyd, diantaranya adalah puncak pada  $\nu = 2828,70\text{ cm}^{-1}$  yang menandakan  $\text{C-H}$  aldehyd, yang menandakan masih ada vanili yang masih belum teroksidasi menjadi asam vanilat. Namun, puncak-puncak serapan yang karakteristik untuk senyawa aldehyd tidak banyak, digantikan dengan puncak-puncak serapan yang karakteristik untuk asam karboksilat, seperti yang terlihat pada Tabel 4.7.

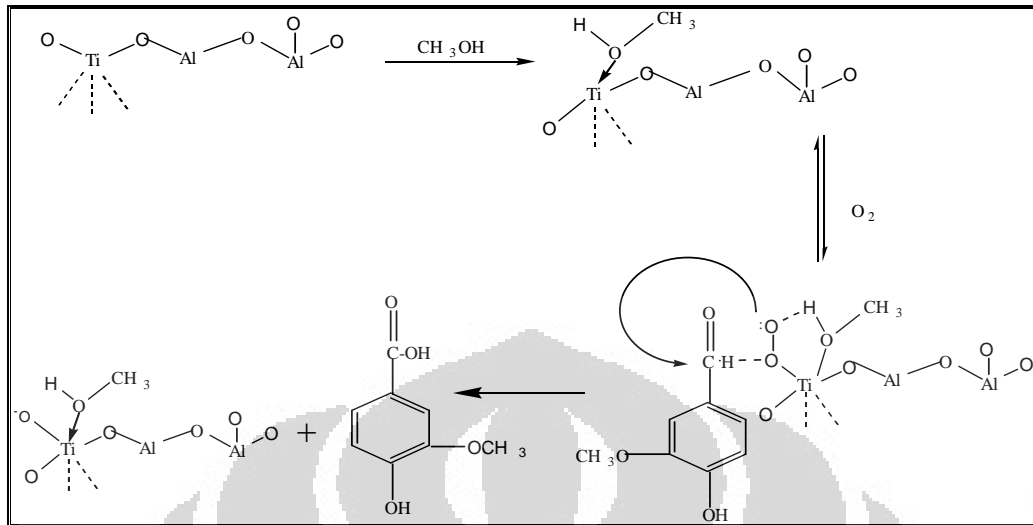
#### 4.5. Mekanisme Reaksi

Reaksi oksidasi katalitik vanili menjadi asam vanilat berlangsung dengan menggunakan  $\text{O}_2$  sebagai oksidator dan metanol sebagai pelarut vanili. Oksidasi dengan menggunakan  $\text{O}_2$  hanya efektif terhadap gugus aldehyd dan keton<sup>[21]</sup>.

Selain sebagai pelarut, metanol memiliki fungsi lain yaitu sebagai *co-catalyst*. Metanol sulit teroksidasi karena terkompleks dengan kuat oleh sisi aktif Ti<sup>[22]</sup>. Metanol dapat terkompleks dengan kuat oleh katalis karena mempunyai struktur yang lebih kecil dibandingkan dengan vanili sehingga mudah berikatan dengan katalis. Dengan adanya metanol, nukleofilisitas katalis akan bertambah sehingga proses perubahan gugus aldehid menjadi asam karboksilat menjadi lebih mudah.

Vanili hanya akan teradsorpsi sementara dan akan lepas kembali setelah terjadi oksidasi. Hal ini dapat terjadi karena struktur vanili yang besar sehingga ikatannya dengan katalis tidak terlalu kuat dan akan lepas kembali. Jadi, metanol merupakan pelarut yang baik untuk reaksi oksidasi katalitik dengan O<sub>2</sub>.

Dengan kuatnya ikatan antara metanol dan katalis, di akhir reaksi metanol juga masih berikatan dengan katalis, sehingga pada kromatogram puncak metanol tidak muncul, di samping itu mungkin juga ada sebagian metanol yang menguap saat reaksi, karena sistem reaksi tidak benar-benar tertutup (ada celah-celah kecil pada leher labu yang disumbat). Namun katalis dapat dikembalikan ke keadaan semula dengan cara regenerasi, di mana metanol terdekomposisi menjadi karbon dan lepas dari katalis. Mekanisme reaksi oksidasi katalisis vanili dapat dilihat pada Gambar 4.5.



**Gambar 4.5.** Mekanisme reaksi oksidasi katalitik vanili



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG dapat disintesis dari  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{TiCl}_4$ .
2. Reaksi oksidasi katalitik gugus aldehid pada vanili dapat dilakukan dengan menggunakan katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
3.  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1:1)-PEG memiliki selektivitas yang tinggi terhadap asam vanilat.
4. Uji daya katalitik katalis melalui reaksi katalisis oksidasi asam vanilat menghasilkan persen konversi optimum sebesar 87 % yaitu pada 1,5 gr katalis selama 4 jam reaksi.
5. Metanol mempunyai peranan yang sangat penting pada reaksi oksidasi katalisis vanili dengan katalis  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{O}_2$  sebagai oksidator.

## 5.2. Saran

1. Melakukan variasi waktu kalsinasi pada pembuatan katalis agar diperoleh waktu kalsinasi yang optimum.
2. Melakukan analisis HPLC langsung setelah produk terbentuk sehingga produk reaksi dapat sepenuhnya dianalisis tanpa adanya produk yang menguap atau berubah menjadi produk lain.
3. Mencari cara lain yang lebih mudah untuk perhitungan % konversi asam vanilat.



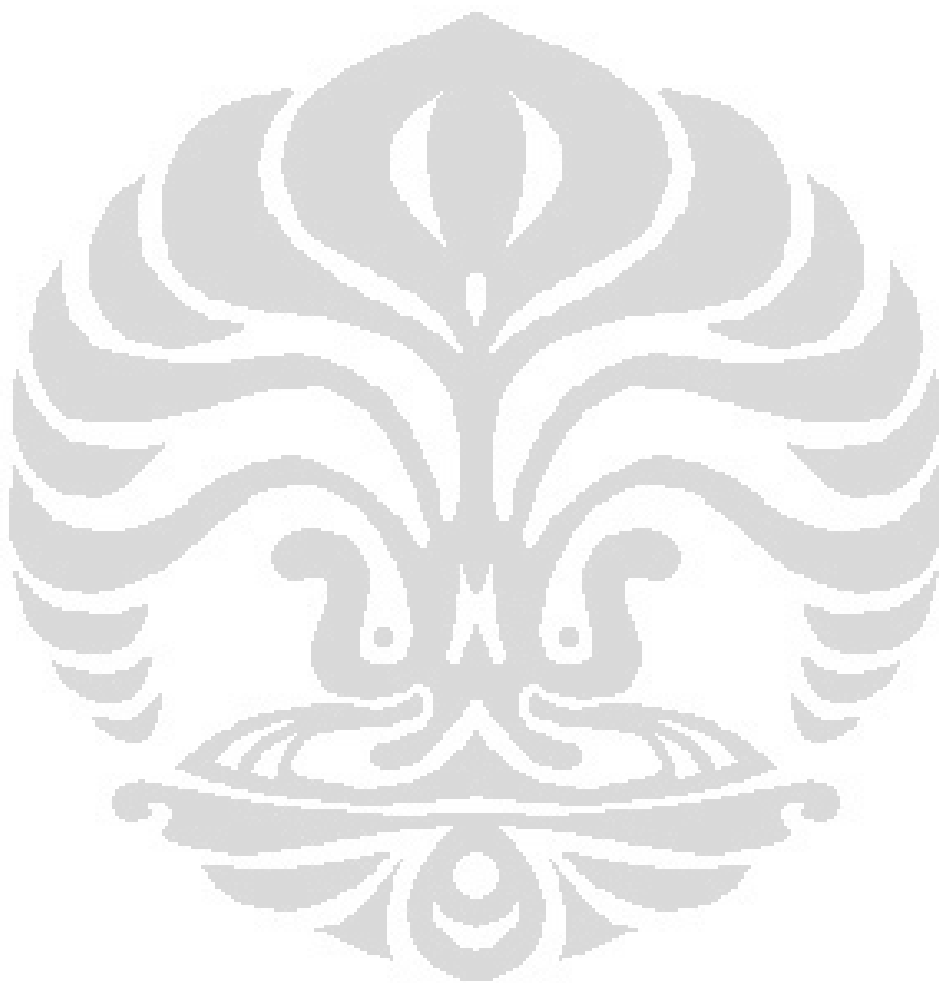
## DAFTAR PUSTAKA

1. Atkins, P.W. 1997. *Kimia Fisik Jilid 2, edisi keempat*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
2. Al-Abadleh, A. Hind, V. H. Grassian. 2003. *FT-IR Study of Water Adsorption on Aluminium Oxide Surfaces*. *Langmuir*, 19, 341-347.
3. Handoko, D. Setyawan P. 2003. *Aktivitas Katalis Cr/Zeorit dalam Reaksi Konversi Katalitik Fenol dan Metil Isobutil Keton*. Jember: Jurnal Ilmu Dasar Vol. 4 No. 2: 70-76.
4. <http://www.dielselset.com>. *Catalyst Fundamental*. (24 September 2007, 09.36 am)
5. Tanabe, K., et. Al. 1981. *Solid Acid and Base Catalyst, Catalyst Science and Technology, Vol. 2*. New York.
6. Satterfield, C. N. 1991. *Chemistry and Catalyst in Industrial Practice*. New York: Mc Graw Hill.
7. Cotton, F. Albert., Wilkinson, Geoffrey. 1989. *Kimia Anorganik Dasar*. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press)
8. <http://www.wikipedia.com>. *Polyethylene glycol*. (11 November 2008, 10.25 am)
9. <http://en.wikipedia.org/wiki/vanili>. *Vanili*. (24 April 2008, 10.52 am)
10. Kurniawan, Harry. 2005. *Semi Sintesis Vanili Dari Eugenol Dengan Metode Microwave*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI

11. <http://www.chemicaland21.com>. *Vanillic acid* (27 April 2008, 10.35 am)
12. Padmawinata, Kosasih. 1991. *Pengantar Kromatografi*. ITB, Bandung
13. Gardiana, Deni. 2003. *Esterifikasi Metil Benzoat dengan Menggunakan Gelombang Mikro*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI
14. Fleming, I & Williams, D.H. 1980. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. McGraw-Hill, London
15. Pearl, Irwin, A. *Reactions of Vanili and its derived compounds*. Contribution from the Institute of Paper Chemistry. 1946, 68 : 1100.
16. Fessenden & Fessenden. 1986. *Kimia Organik*, jilid 1. Erlangga, Jakarta.
17. Sunardi. 2006. *Penuntun Praktikum Kimia Analisa Instrumentasi*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI.
18. Ali, Ridwan. 2007. *Sintesis Ester Arabinivanilat dengan Metode Fischer Menggunakan Pelarut Aseton*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI
19. Li, Kang, et. al. 2004. *Reverse-Phase HPLC Determination and Pharmacokinetic Study Of The Vanillic Acid in The Plasma Of Rats*. Yakugaku Zasshi 124 (7) 465-468.
20. Nurhayati. 2008. *Reaksi Katalisis Oksidasi Vanili Menjadi Benzaldehid Menggunakan Katalis  $TiO_2-Al_2O_3$  (1:1)-U dan  $TiO_2-Al_2O_3$  (1:1)-PEG*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI
21. Schmidt, Stephen R. 2007. *Catalysis of Organic Reactions*. Taylor & Francis Group, LLC. U.S.

22. De Graauw, C. F., Peters, J. A., van Bekkum, H., and Huskens, J. 1994.

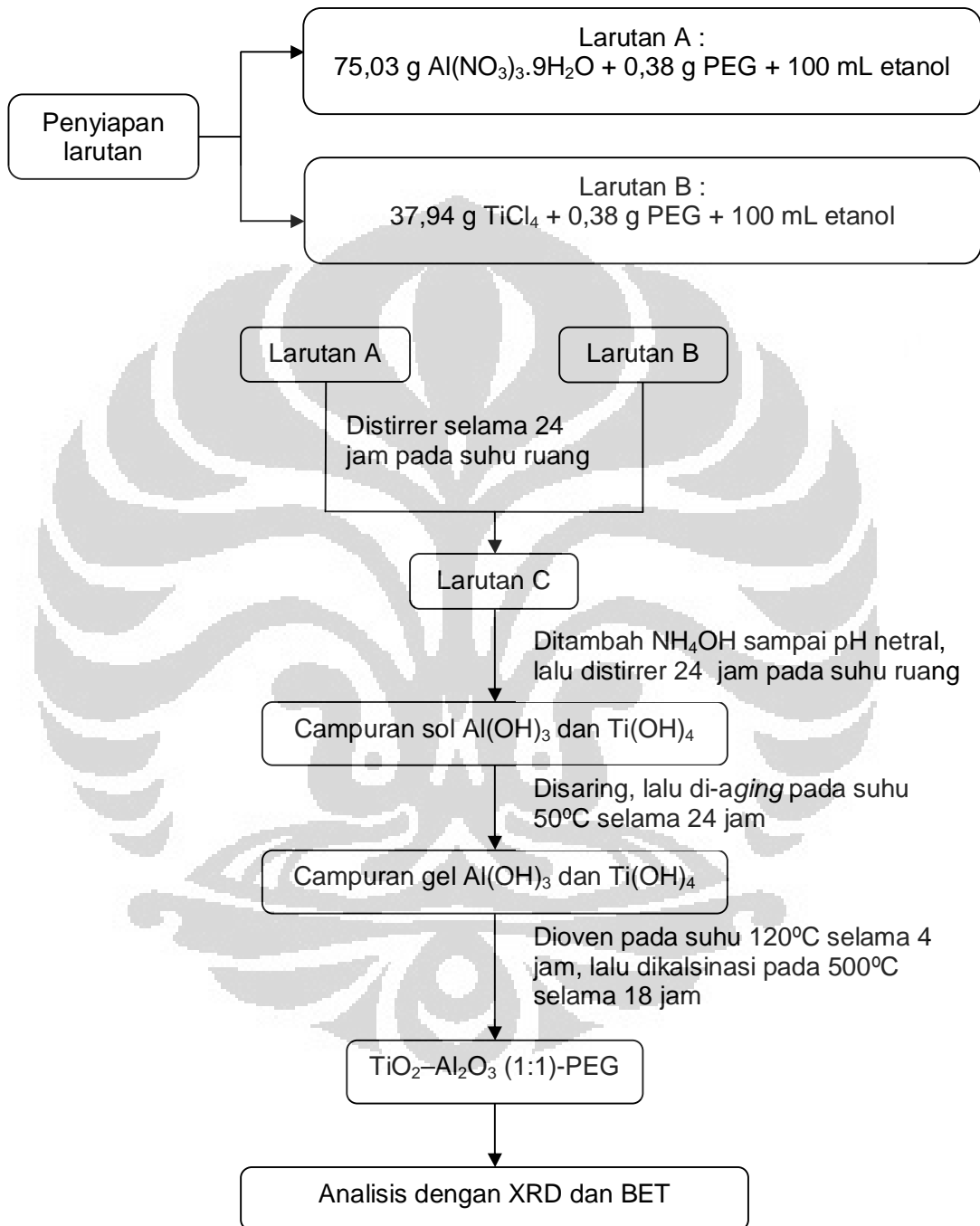
*Synthesis* 1007.



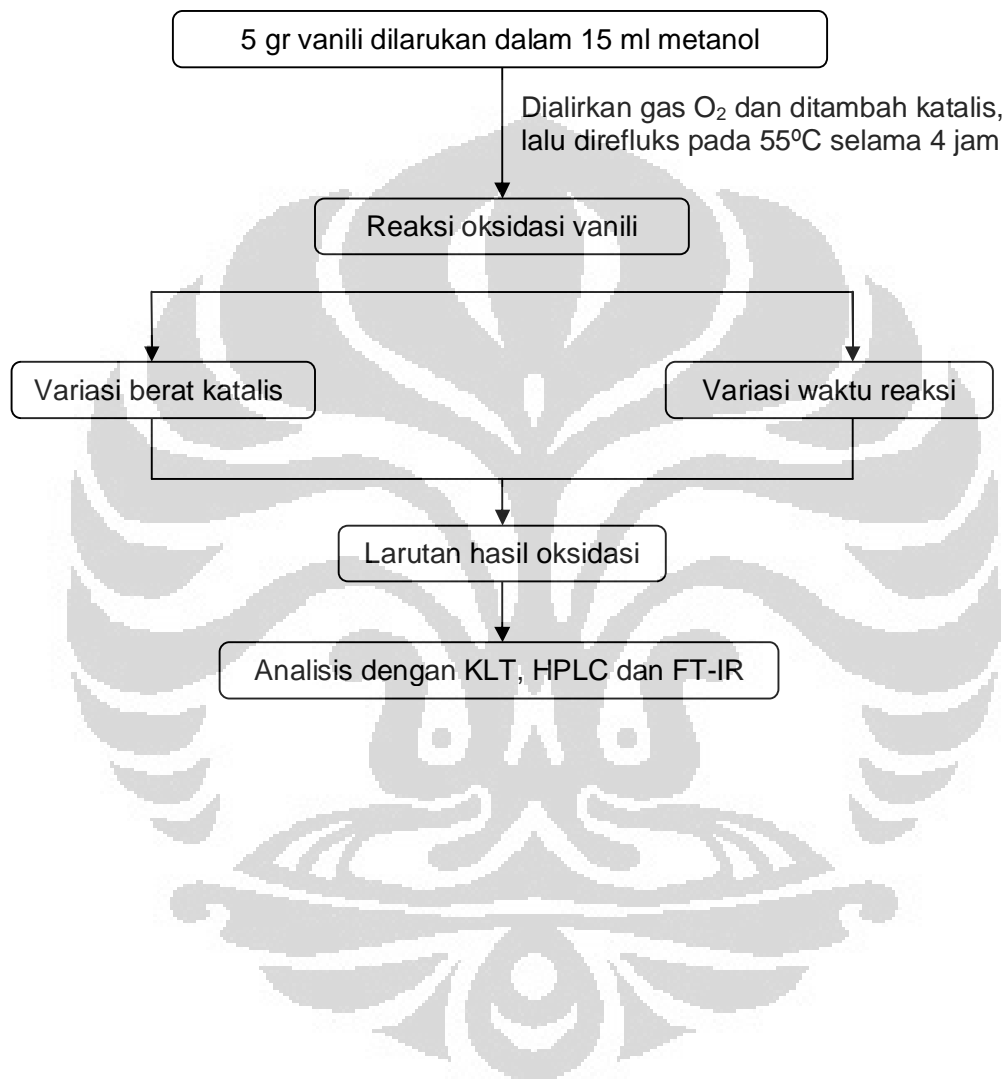


## LAMPIRAN

## LAMPIRAN 1 : Bagan Kerja Pembuatan Katalis



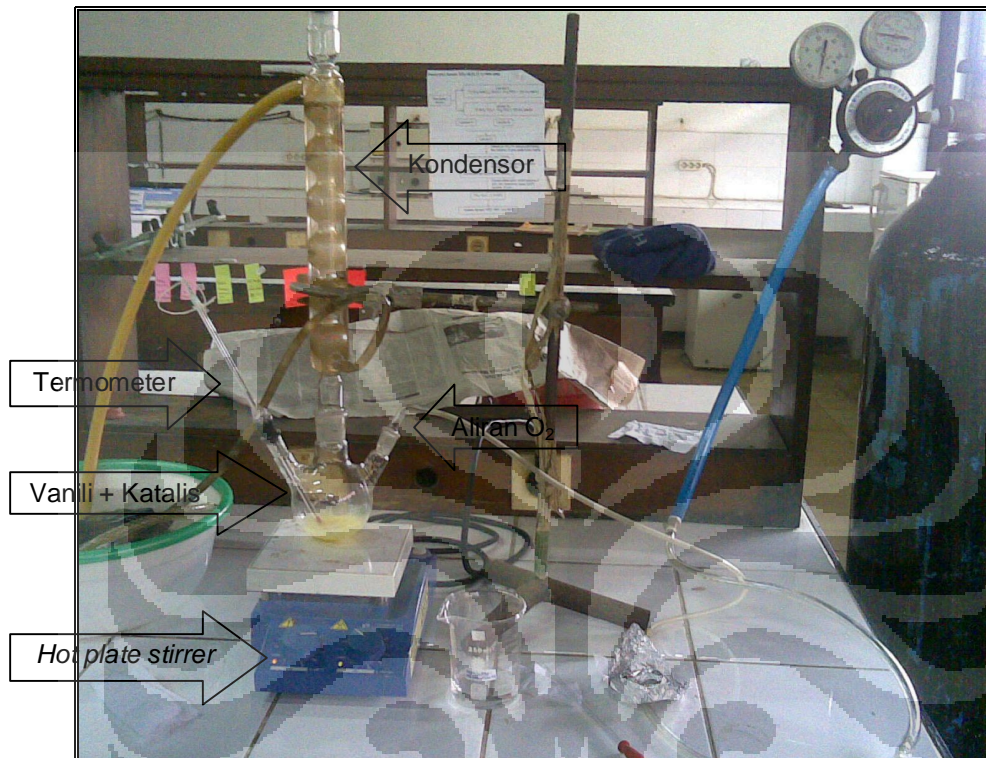
## LAMPIRAN 2 : Bagan Kerja Reaksi Oksidasi Katalitik Vanili





### LAMPIRAN 3 : Alat yang Digunakan pada Penelitian

- Desain reaktor oksidasi katalitik



- Peralatan *aging* dalam *water bath*

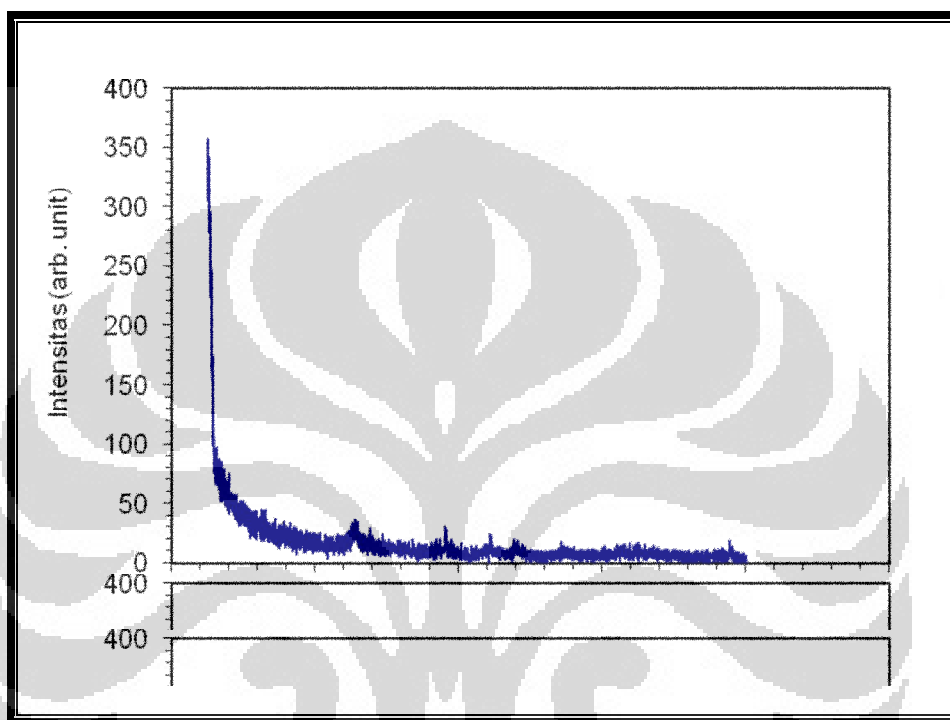


- Instrumen XRD (*X-Ray Diffraction*)



**LAMPIRAN 4 : Spektra dan Data Difraksi Sinar-X pada Katalis TiO<sub>2</sub>-**

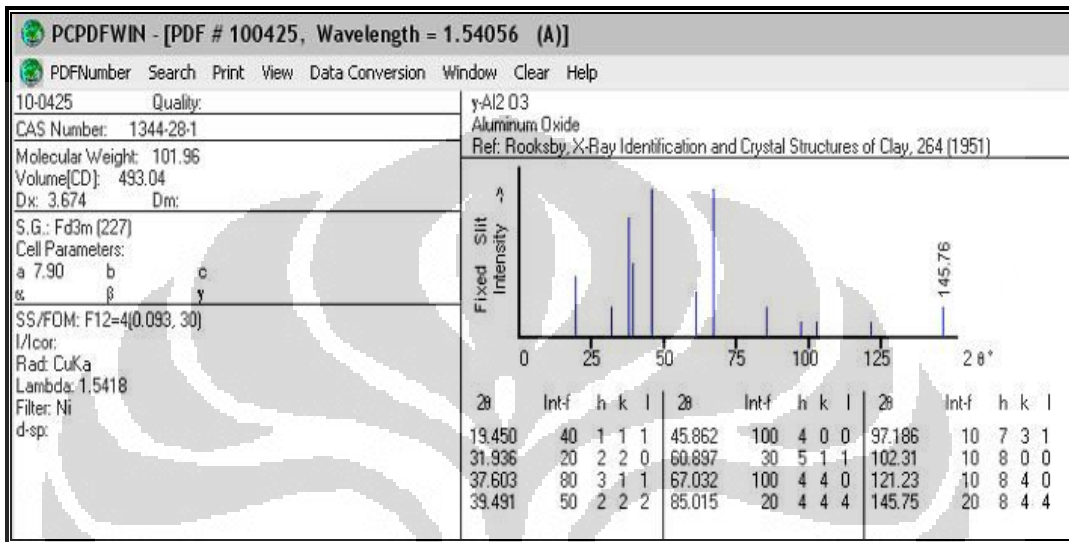
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1)-PEG 6000**



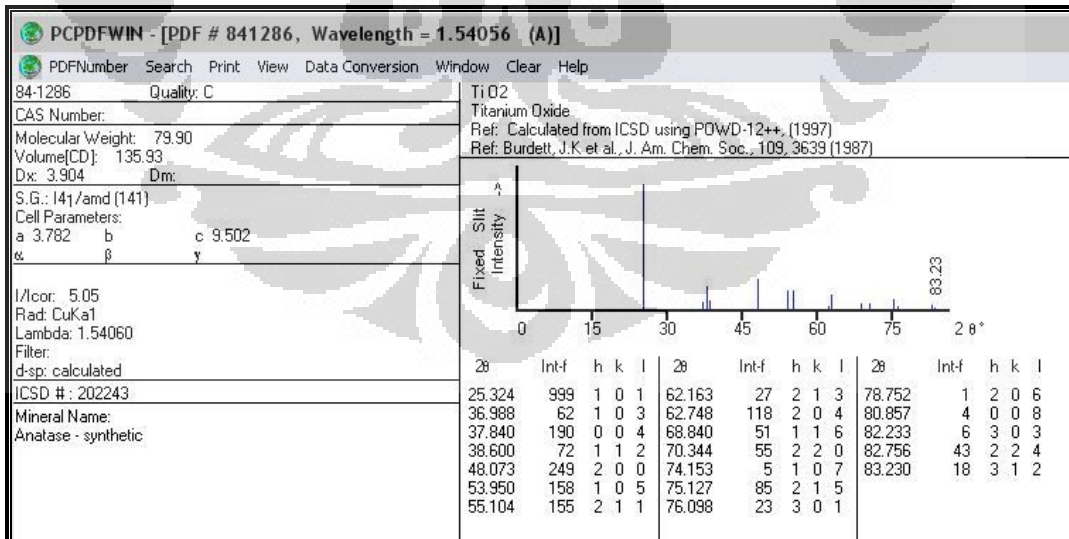
No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr. [cts]	d- spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	25.455	1.536	20.47	8	3.49637	9.99	100
2	38.157	1.152	9.6	5	2.35664	6.25	62.53
3	44.3713	0.48	5.05	4	2.03994	7.88	78.88
4	48.4185	1.536	4.93	4	1.87845	2.41	24.1
5	77.7732	0.576	6.5	1	1.22702	8.47	84.71

**LAMPIRAN 5: Spektra dan Data Difraksi Sinar-X  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Standar dan TiO<sub>2</sub> Anatase Standar**

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Standar



TiO<sub>2</sub> Anatase Standar



## LAMPIRAN 6: Hasil KLT Reaksi Oksidasi Vanili serta Cara Perhitungan

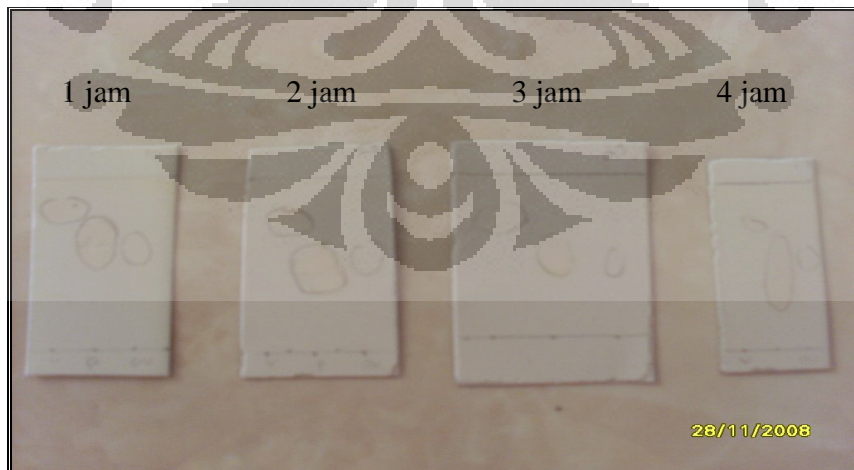
### Nilai Rf Hasil Reaksi

#### a. Plat KLT hasil reaksi oksidasi katalitik vanili

- Variasi Berat Katalis



- Variasi Waktu Reaksi



b. Perhitungan Nilai Rf Hasil Reaksi

- Variasi Berat Katalis

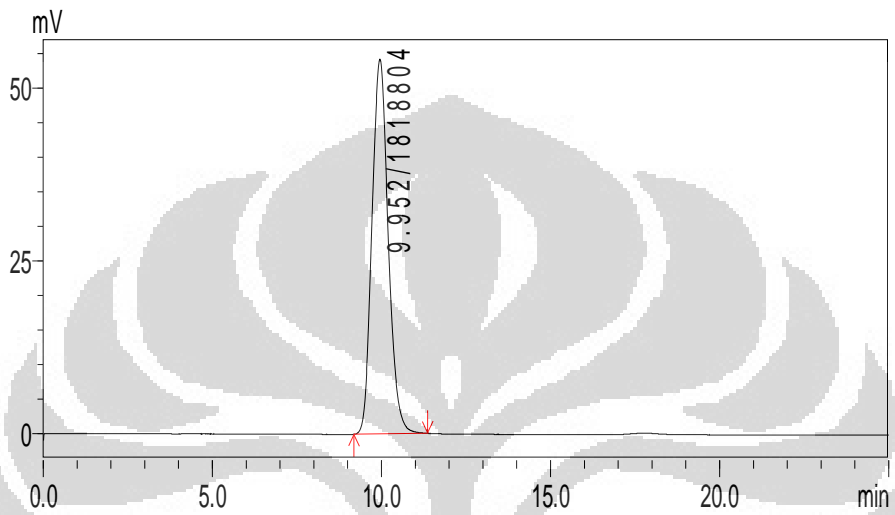
Berat Katalis (gr)	Jarak yang ditempuh produk (JP) (cm)	Jarak yang ditempuh eluen(JE) (cm)	Rf = JP /JE
0	2,5	3,5	0,71
0,5	3	3,5	0,86
1	2,4	3,5	0,69
1,5	2,2	3,6	0,63
2	2,5	3,5	0,69

- Variasi Waktu Reaksi

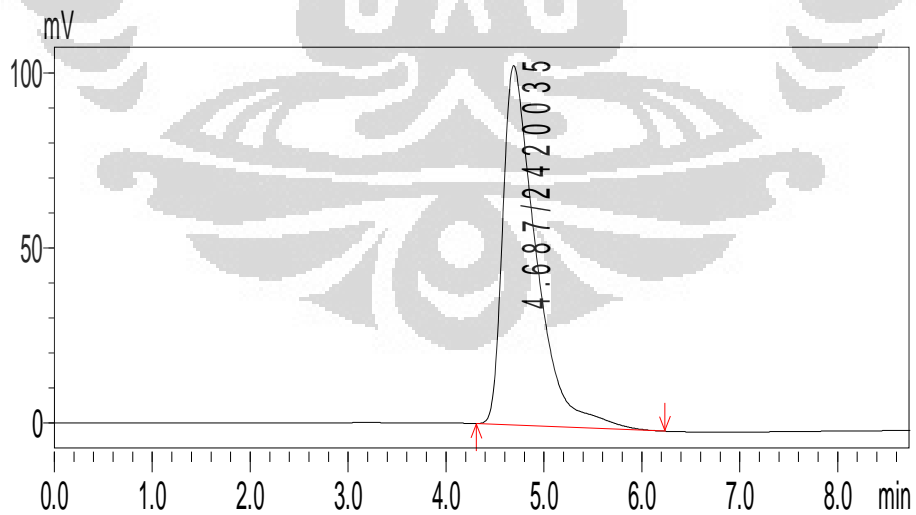
Waktu Reaksi (jam)	Jarak yang ditempuh produk (JP) (cm)	Jarak yang ditempuh eluen(JE) (cm)	Rf = JP /JE
1	2,9	3,5	0,77
2	2,2	3,5	0,66
3	2,1	3,3	0,64
4	2,4	3,5	0,69

## LAMPIRAN 7 : Kromatogram Vanili , asam vanilat dan metanol standar

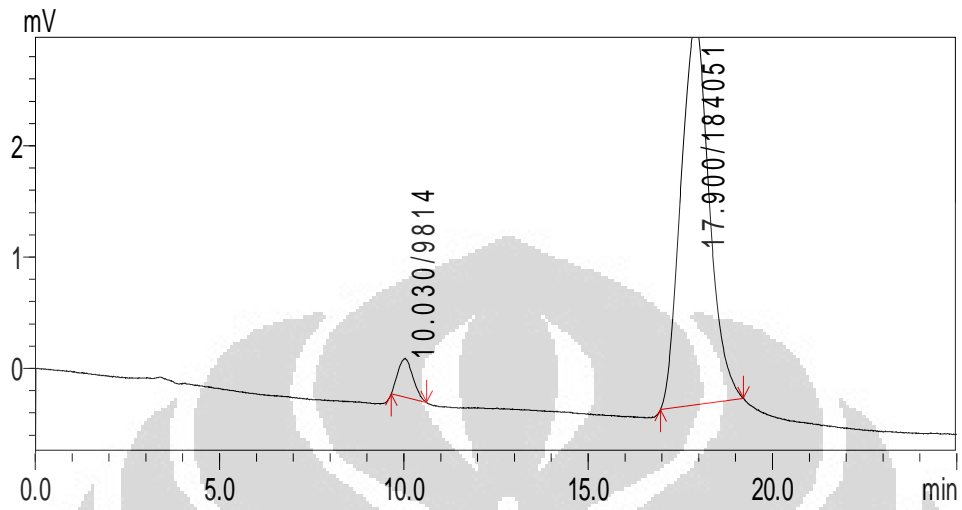
Standar vanili



Standar asam vanilat



# Metanol

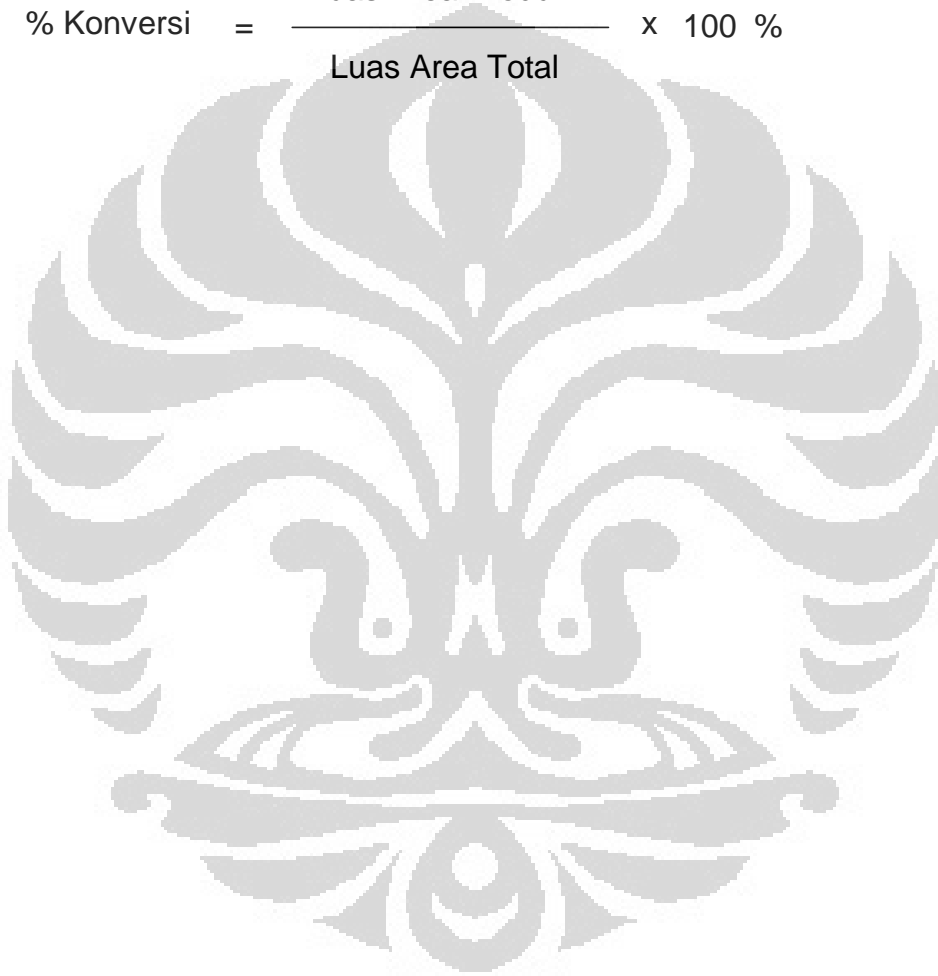




### LAMPIRAN 8 : Cara Perhitungan % Konversi Asam Vanilat

- Luas Area Total = Luas Area Vanili + Luas Area Asam Vanilat
- Luas Area Produk = Luas Area Asam Vanilat

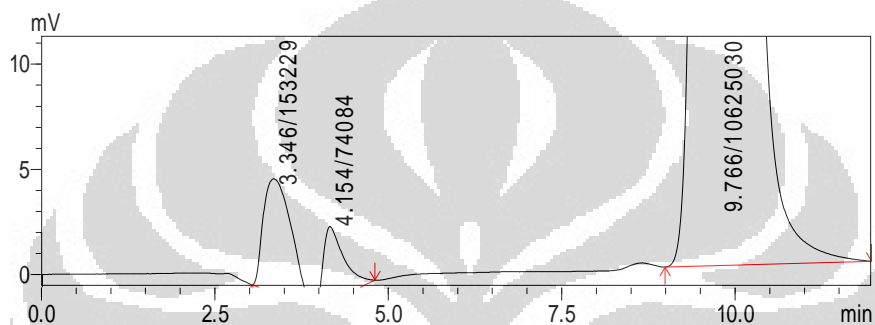
$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{Luas Area Produk}}{\text{Luas Area Total}} \times 100 \%$$



**LAMPIRAN 9 : Kromatogram Hasil Reaksi Oksidasi Katalitik, analisis menggunakan HPLC**

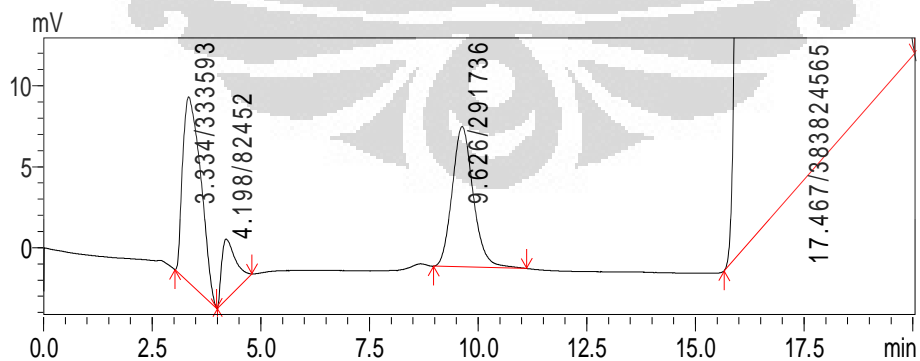
Variasi berat katalis

0 g



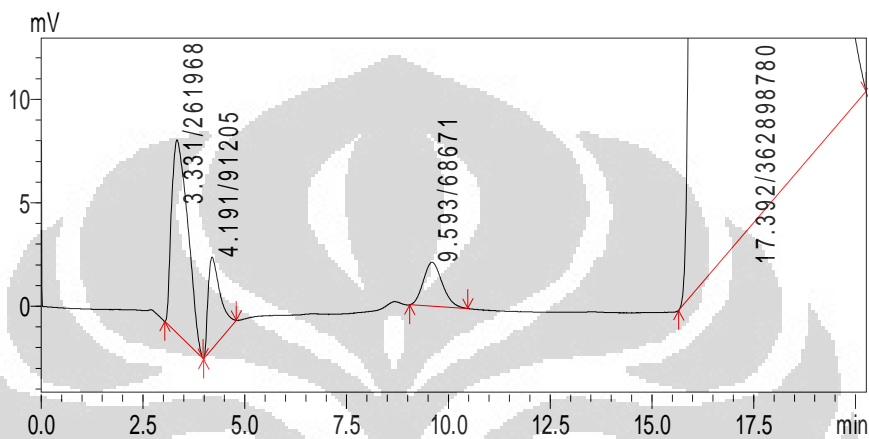
Luas Area Total (Vanili + Asam Vanilat)	Luas Area Produk (Asam Vanilat)	% Konversi
10852343	227313	2 %

0,5 g



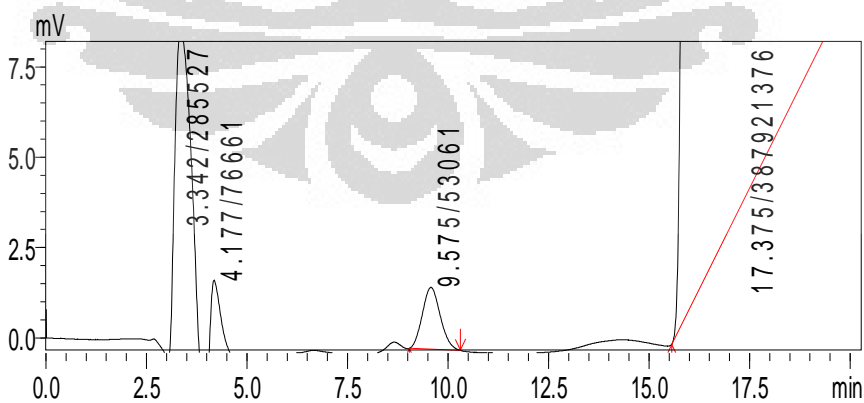
Luas Area Total (Vanili + Asam Vanilat)	Luas Area Produk (Asam Vanilat)	% Konversi
707781	416045	58%

1 g



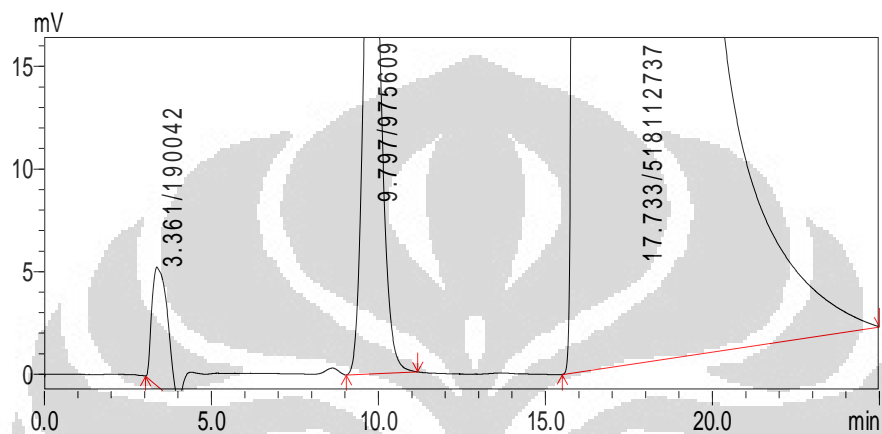
Luas Area Total (Vanili + Asam Vanilat)	Luas Area Produk (Asam Vanilat)	% Konversi
421844	353137	83 %

1,5 g



Luas Area Total (Vanili + Asam Vanilat)	Luas Area Produk (Asam Vanilat)	% Konversi
415249	362188	87 %

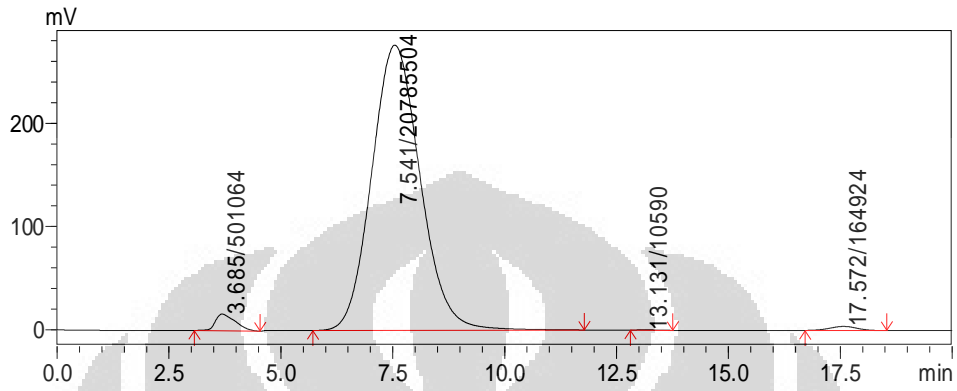
2 g



Luas Area Total (Vanili + Asam Vanilat)	Luas Area Produk (Asam Vanilat)	% Konversi
190042	1165651	16 %

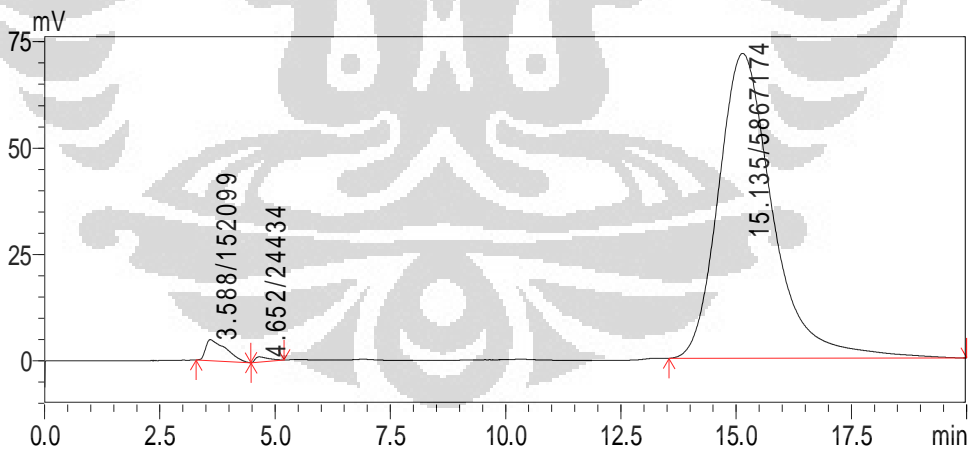
## Variasi Waktu Reaksi

1 jam



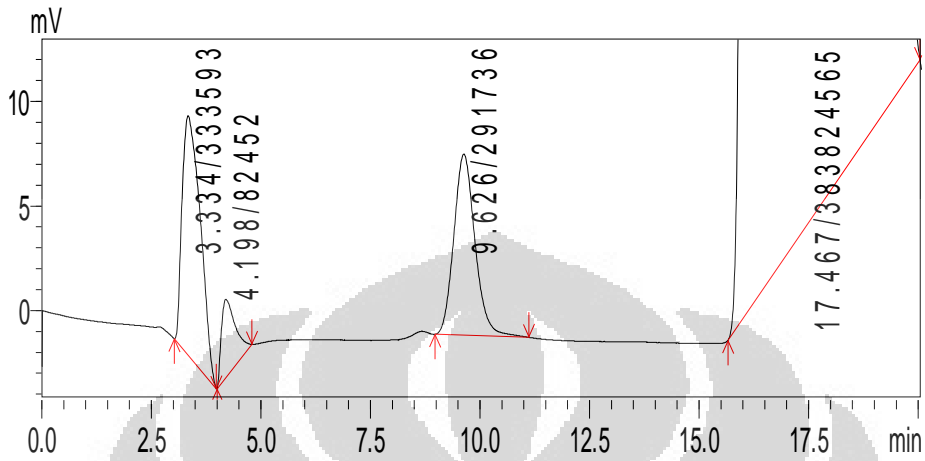
Luas Area Total (Vanili + Asam Vanilat)	Luas Area Produk (Asam Vanilat)	% Konversi
21206568	501064	2 %

2 jam



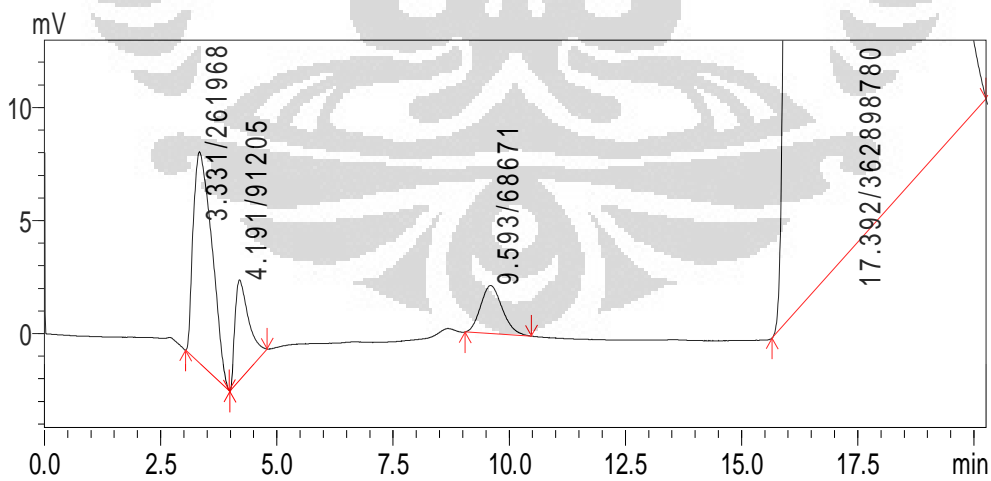
Luas Area Total (Vanili + Asam Vanilat)	Luas Area Produk (Asam Vanilat)	% Konversi
5983707	176533	3 %

3 jam



Luas Area Total (Vanili + Asam Vanilat)	Luas Area Produk (Asam Vanilat)	% Konversi
707781	416045	58%

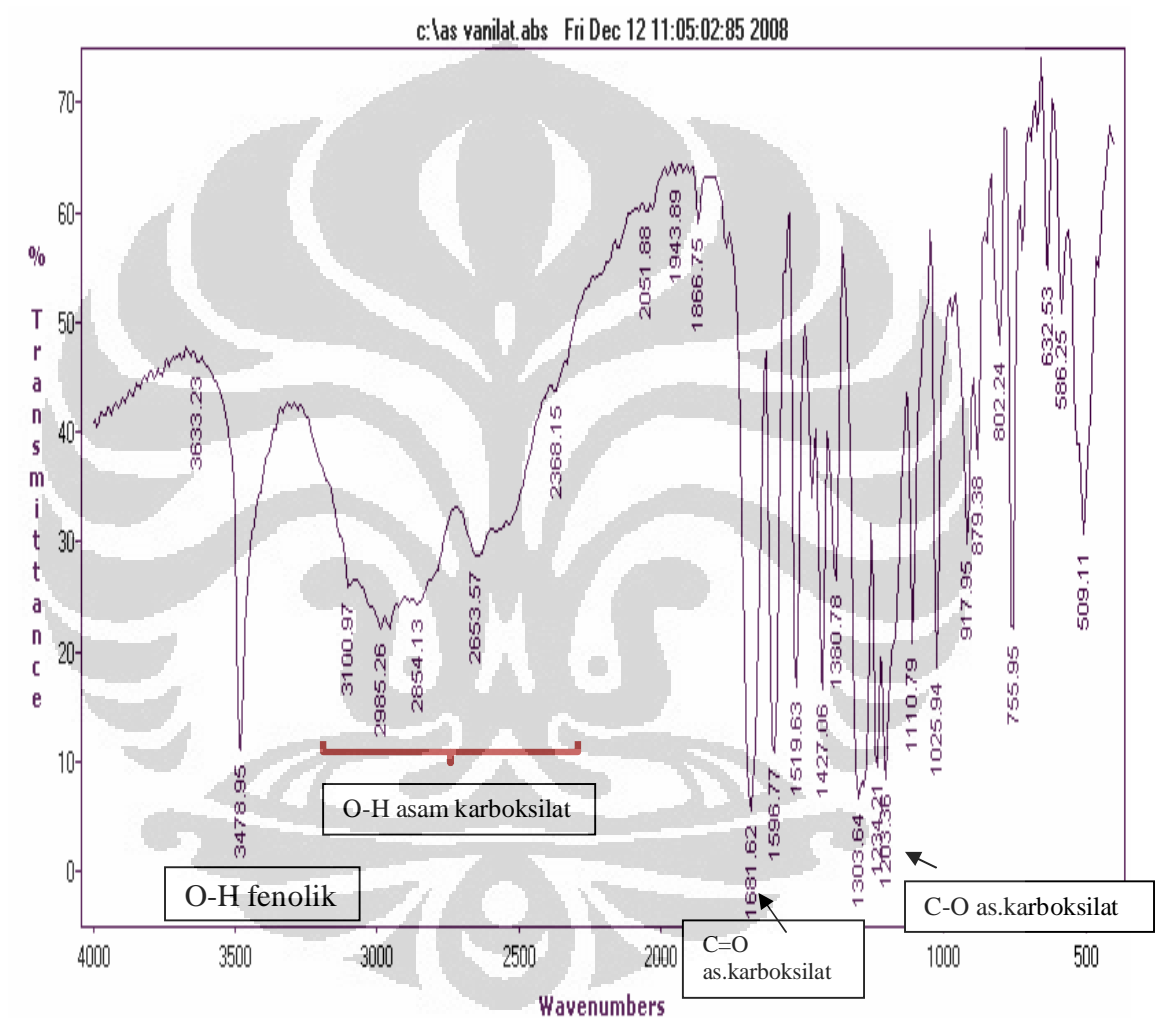
4 jam



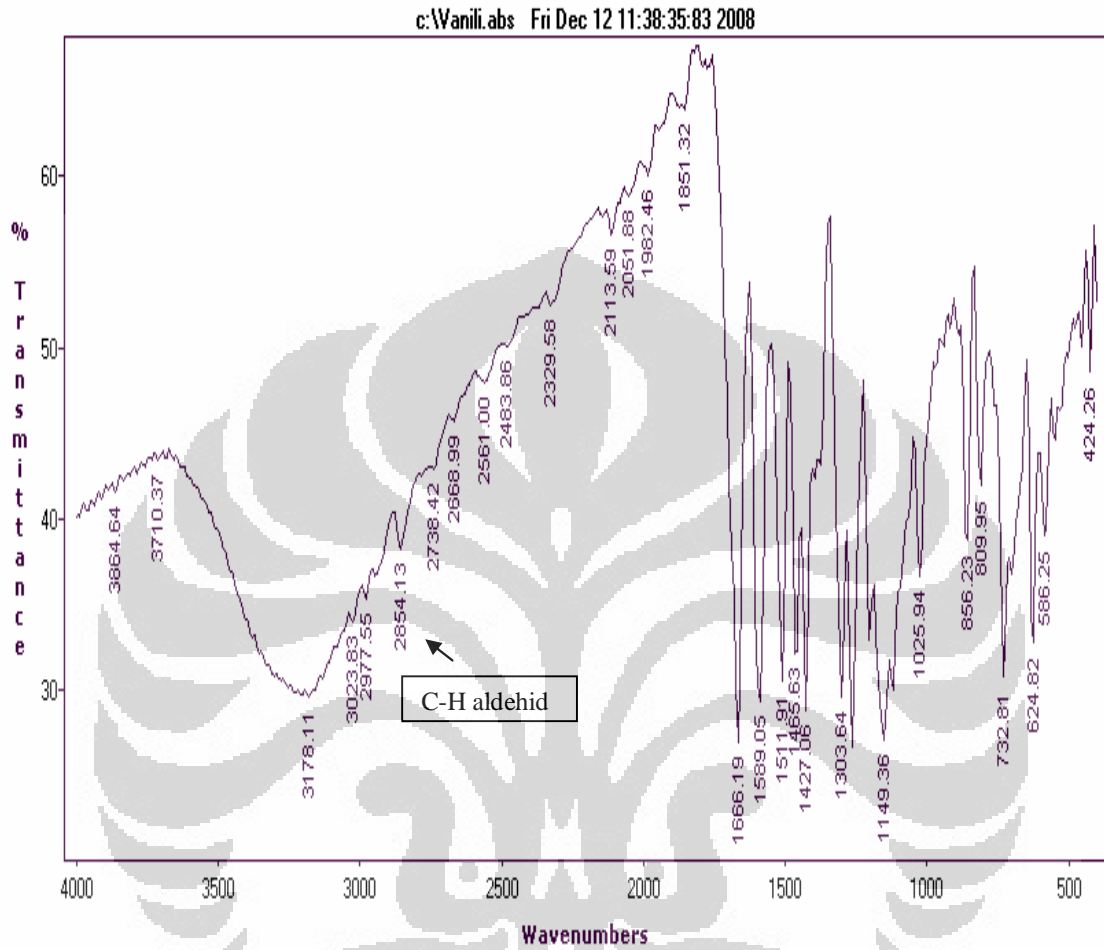
Luas Area Total (Vanili + Asam Vanilat)	Luas Area Produk (Asam Vanilat)	% Konversi
421844	353137	83 %

## LAMPIRAN 10 : FTIR Asam Vanilat Standar dan Vanili Standar

- Asam Vanilat Standar



- Vanili Standar





**LAMPIRAN 11 : Analisis FTIR Hasil Reaksi Oksidasi Katalitik Vanili  
Pada Kondisi Optimum ( 1,5 gr katalis ) selama 4 jam**

