

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Katalis

Katalis didefinisikan oleh Berzelius sebagai suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju dari suatu reaksi kimia, tapi tanpa dikonsumsi selama reaksi (Stoltze, 2000). Katalis dapat mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksi. Penurunan energi aktivasi tersebut terjadi sebagai akibat dari interaksi antara katalis dan reaktan, karena katalis menyediakan situs-situs aktif yang berperan dalam proses reaksi. Situs-situs aktif ini dapat berasal dari logam-logam yang terdeposit pada permukaan atau dapat pula berasal dari permukaan itu sendiri. Logam-logam tersebut umumnya adalah logam-logam transisi yang menyediakan orbital d kosong atau elektron tunggal yang akan disumbangkan pada molekul reaktan sehingga terbentuk ikatan baru dengan kekuatan ikatan tertentu (Campbell, 1988).

Secara umum, katalis dikelompokkan menjadi dua kelompok yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Untuk katalis homogen, katalis dan reaktan berada dalam fase yang sama. Sedangkan untuk katalis heterogen, katalis dan reaktan berada pada fase yang berbeda. Untuk tujuan praktis, penggunaan katalis heterogen lebih disukai dibandingkan dengan katalis homogen (Chorkendroff and

Niemantsverdriet, 2003). Selain itu kelebihan utama katalis heterogen adalah kemudahannya dipisahkan dari hasil reaksi. Oleh karena itu dalam penelitian ini digunakan katalis $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ sebagai katalis heterogen.

Proses katalitik heterogen dibagi menjadi dua kelompok besar, reaksi-reaksi reduksi-oksidasi (redoks), dan reaksi-reaksi asam-basa. Reaksi-reaksi redoks meliputi reaksi-reaksi dimana katalis mempengaruhi pemecahan ikatan secara homolitik pada molekul-molekul reaktan menghasilkan elektron tak berpasangan, dan kemudian membentuk ikatan secara homolitik dengan katalis melibatkan elektron dari katalis. Sedangkan reaksi-reaksi asam-basa meliputi reaksi-reaksi dimana reaktan membentuk ikatan heterolitik dengan katalis melalui penggunaan pasangan elektron bebas dari katalis atau reaktan (Li, 2005).

B. Nanokatalis

Nanokatalis didefinisikan sebagai partikulat yang terdispersi atau partikel-partikel padatan dengan ukuran partikel berkisar 10 – 100 nm (Mohanraj and Chen, 2006). Nanokatalis telah banyak menarik peneliti karena material nanokatalis menunjukkan sifat fisika dan kimia yang berbeda dari *bulk* materialnya, sifat-sifat tersebut seperti kekuatan mekanik, elektronik, magnetik, kestabilan termal, katalitik dan optik (Mahaleh *et al.*, 2008; Deraz *et al.*, 2009). Ada dua hal utama yang membuat nanokatalis berbeda dengan material sejenis dalam ukuran besar (*bulk*) yaitu : (a) karena ukurannya yang kecil, nanokatalis memiliki nilai perbandingan antara luas permukaan dan volume yang lebih besar jika dibandingkan dengan partikel sejenis dalam ukuran besar. Ini membuat

nanokatalis bersifat lebih reaktif. Reaktivitas material ditentukan oleh atom-atom di permukaan, karena hanya atom-atom tersebut yang bersentuhan langsung dengan material lain; (b) ketika ukuran partikel menuju orde nanometer, hukum fisika yang berlaku lebih didominasi oleh hukum-hukum fisika kuantum. Sifat-sifat tersebut diharapkan dapat menjadi keunggulan nanokatalis dibandingkan partikel sejenis dalam keadaan *bulk* (Abdullah dkk., 2008).

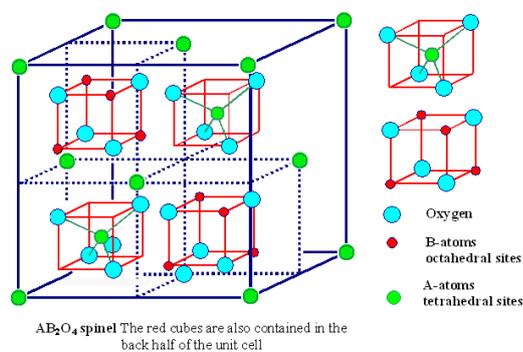
Nanokatalis memiliki aktivitas yang lebih baik sebagai katalis karena material nanokatalis memiliki permukaan yang luas dan rasio-rasio atom yang tersebar secara merata pada permukaannya. Sifat ini menguntungkan untuk transfer massa di dalam pori-pori dan juga menyumbangkan antar muka yang besar untuk reaksi-reaksi adsorpsi dan katalitik (Widegren *et al.*, 2003). Selain itu nanokatalis telah banyak dimanfaatkan sebagai katalis untuk menghasilkan bahan bakar dan zat kimia serta menangani pencemaran lingkungan (Sietsma *et al.*, 2007). Salah satu nanokatalis tersebut adalah katalis berjenis spinel ferite.

Banyak metode yang telah dikembangkan untuk sintesis nanokatalis, seperti metode pemanasan sederhana dalam larutan polimer (Abdullah dkk, 2008), metode pembakaran (*combustion*), metode sintesis koloid (Soderlind, 2008), metode kopresipitasi (Pinna, 1998), dan metode sol-gel (Ismunandar, 2006). Dari beberapa metode sintesis tersebut, dalam penelitian ini digunakan metode sol-gel untuk mendapatkan nanokatalis $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$. Metode sol-gel ini dipilih karena secara luas telah digunakan dalam sintesis katalis berpendukung logam. Selain itu metode ini memiliki banyak keunggulan seperti dispersi yang tinggi dari spesi

aktif yang tersebar secara homogen pada permukaan katalis, tekstur porinya memberikan kemudahan difusi dari reaktan untuk masuk ke dalam situs aktif (Lecloux and Pirard, 1998), luas permukaan yang cukup tinggi, peningkatan stabilitas termal, serta kemudahannya dalam memasukkan satu atau dua logam aktif sekaligus dalam prekursor katalis (Lambert and Gonzalez, 1998). Dengan alasan ini diharapkan keunggulan dari metode sol-gel ini dapat diterapkan pada katalis spinel ferite $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ dalam uji aktivitasnya terhadap konversi gas CO_2 .

C. Spinel Ferite

Spinel ferite adalah katalis yang memiliki rumus umum AB_2O_4 dimana A adalah kation-kation bervalensi 2 seperti Fe, Ni, Co, dll., yang menempati posisi tetrahedral dalam struktu kristalnya dan B adalah kation-kation bervalensi 3 seperti Fe, Mn, Cr dll., yang menempati posisi oktahedral dalam struktur kristalnya, serta terdistribusi pada lattice *fcc* yang terbentuk oleh ion O^{2-} (Kasapoglu *et al.*, 2007 ; Almeida *et al.*, 2008 ; Iftimie *et al.*, 2006). Gambar 1 berikut adalah struktur kristal spinel ferite.



Gambar 1. Struktur Kristal Spinel Ferite.

Kation-kation yang terdistribusi dalam struktur spinel terdapat dalam tiga bentuk yaitu normal, terbalik (*inverse*) dan diantara normal dan terbalik. Pada posisi normal ion-ion logam bervalensi 2 terletak pada posisi tetrahedral (posisi A) atau dapat dituliskan $(M^{2+})_A[M_2^{3+}]_B O_4$, pada posisi terbalik (*inverse*) ion-ion logam bervalensi 2 terletak pada posisi oktahedral (posisi B) atau dapat dituliskan $(M^{3+})_A[M^{2+}M^{3+}]_B O_4$ dan posisi diantara normal dan terbalik, setengah dari ion-ion logam bervalensi 2 dan 3 menempati posisi tetrahedral dan oktahedral atau dapat dituliskan $(M^{2+}M^{3+})_A[M_{1-x}^{2+}M_{2-\lambda}^{3+}]_B O_4$ (Manova *et al.*, 2005).

Salah satu spinel ferite yang telah banyak digunakan sebagai katalis adalah nikel ferite ($NiFe_2O_4$). Nikel ferite ini memiliki struktur spinel terbalik (*inverse*) yang mana setengah dari ion Fe mengisi pada posisi tetrahedral (posisi A) dan sisanya menempati posisi pada oktahedral (posisi B) hal ini dapat dituliskan dengan rumus $(Fe^{3+}_{1.0})[Ni^{2+}_{1.0}Fe^{3+}_{1.0}]O^2_{-4}$ (Kasapoglu *et al.*, 2007 ; Maensiri *et al.*, 2007). $NiFe_2O_4$ telah banyak digunakan sebagai katalis untuk benzoilasi toluene dengan benzil klorida dan kemampuan sebagai sensor gas klorin pada konsentrasi rendah (Ramankutty and Sugunan, 2001 ; Reddy *et al.*, 1999 ; Iftimie *et al.*, 2006) untuk reaksi hidrogenasi ($CO_2 + H_2$) menjadi senyawa alkohol (Situmeang *et al.*, 2010).

D. Karakterisasi Katalis

Karakterisasi adalah hal yang sangat penting dalam bidang katalisis. Beberapa metode seperti difraksi, spektroskopi, dan mikroskopi memberikan kemudahan dalam menyelidiki sifat-sifat suatu katalis, sehingga diharapkan kita dapat mendapatkan pemahaman yang lebih baik tentang katalis agar kita dapat

meningkatkan atau mendesain suatu katalis yang memiliki aktivitas yang lebih baik (Chorkendorf and Niemantsverdriet, 2003).

1. Analisis Struktur Kristal

Keberadaan atau terbentuknya katalis $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ dalam bentuk amorf dan kristal dapat diidentifikasi menggunakan metode difraksi sinar-X (XRD), karena metode XRD didasarkan pada fakta bahwa pola difraksi sinar-X untuk masing-masing material kristalin adalah karakteristik. Dengan demikian, bila pencocokan yang tepat dapat dilakukan antara pola difraksi sinar-X dari sampel yang tidak diketahui dengan sampel yang telah diketahui, maka identitas dari sampel yang tidak diketahui itu dapat diketahui (Skoog dan Leary, 1992).

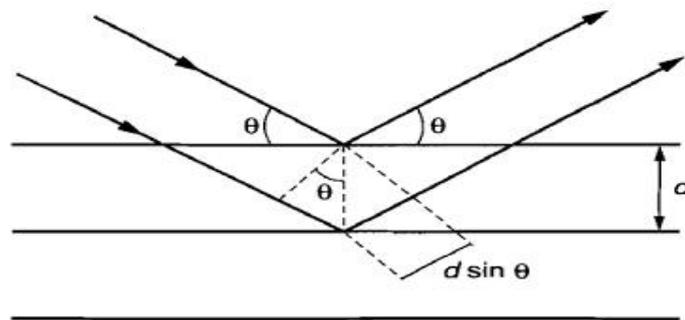
Dasar dari penggunaan XRD untuk mempelajari kisi kristal adalah berdasarkan persamaan Bragg (Ismunandar, 2006):

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

Dimana d adalah jarak antar dua bidang kisi, θ adalah sudut antara sinar datang dengan bidang normal, n adalah bilangan bulat, dan λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan.

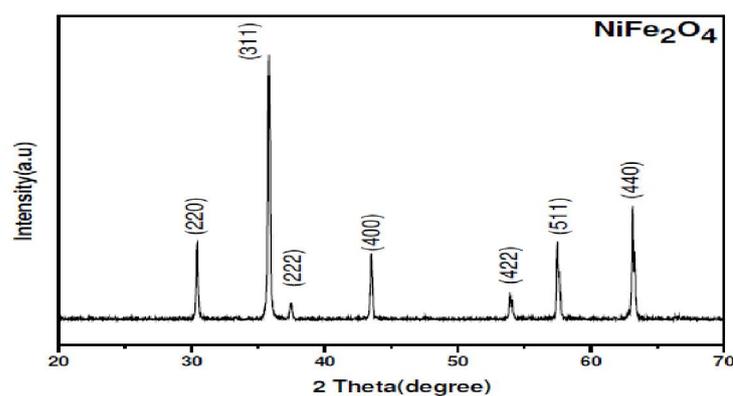
Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang yang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor, kemudian diterjemahkan sebagai puncak

difraksi. Semakin banyak bidang kristal yang sama terdapat dalam sampel, semakin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkan. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu puncak bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi (Auda, 2009). Gambar 2 berikut merupakan mekanisme sinar datang dan sinar refleksi dari sinar-X pada suatu bidang kristal.



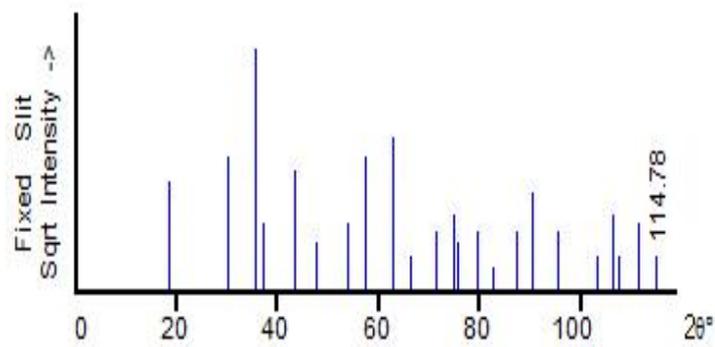
Gambar 2. Mekanisme difraksi pada suatu bidang kristal.

Dari Gambar 2 diatas, akan didapatkan difraktogram XRD. Gambar 3 berikut adalah contoh difraktogram XRD NiFe_2O_4 yang disintesis menggunakan metode EDTA-assited hydrothermally (Kasapoglu *et al.*, 2007).



Gambar 3. Difraktogram nanokristal NiFe_2O_4 (Kasapoglu *et al.*, 2007).

Difraktogram di atas diinterpretasikan melalui pencocokan dengan difraktogram standar. Gambar 4 berikut adalah difraktogram standar yang digunakan dalam pencocokan difraktogram di atas.



Gambar 4. Difraktogram standar NiFe_2O_4 PDF 10-0325 (PCPDFwin, 1997).

Dari Gambar 5 di atas, puncak-puncak yang mewakili NiFe_2O_4 terdapat pada 2θ $35,73^\circ$, $62,974^\circ$, $57,409^\circ$ dan $30,319^\circ$.

2. Keasaman Katalis

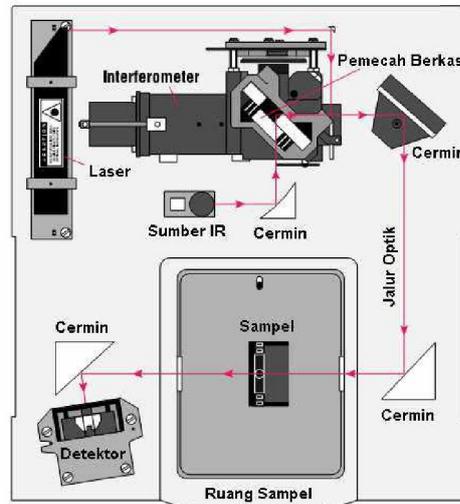
Dalam penelitian ini untuk menentukan sifat keasaman yang terdapat pada katalis $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ dilakukan analisis keasaman, yang meliputi penentuan jumlah situs asam dan jenis situs asam. Penentuan jumlah situs asam memberikan informasi tentang banyaknya situs asam yang terkandung pada katalis, yang pada umumnya berbanding lurus dengan situs aktif pada katalis yang menentukan keaktifan suatu katalis. Sedangkan penentuan jenis situs asam memberikan informasi tentang situs asam yang terkandung pada katalis apakah asam Lewis atau asam Bronsted-Lowry, yang pada umumnya berkaitan dengan interaksi ikatan yang terjadi antara katalis dan reaktan.

Penentuan jumlah situs asam dalam katalis dapat dilakukan dengan menggunakan metode gravimetri melalui adsorpsi basa adsorbat dalam fasa gas pada permukaan katalis (ASTM, 2005). Basa adsorbat yang dapat digunakan untuk menentukan jumlah situs asam katalis antara lain amoniak atau piridin. Jumlah situs asam menggunakan adsorpsi amoniak sebagai basa adsorbat merupakan penentuan jumlah situs asam total katalis, dengan asumsi bahwa ukuran molekul amoniak yang kecil sehingga memungkinkan masuk sampai ke dalam pori-pori katalis. Sedangkan penentuan jumlah situs asam menggunakan piridin sebagai basa adsorbat merupakan penentuan jumlah situs asam yang terdapat pada permukaan katalis, dengan asumsi bahwa ukuran molekul piridin yang relatif besar sehingga hanya dapat teradsorpsi pada permukaan katalis (Rodiansono dkk., 2007).

Sedangkan untuk penentuan jenis situs asam yang terkandung dalam katalis dapat ditentukan menggunakan spektroskopi infra merah (FTIR) dari katalis yang telah mengadsorpsi basa adsorbat (Seddigi, 2003). Spektroskopi inframerah adalah metode analisis yang didasarkan pada absorpsi radiasi inframerah oleh sampel yang akan menghasilkan perubahan keadaan vibrasi dan rotasi sampel. Frekuensi yang diabsorpsi tergantung pada frekuensi vibrasi dari molekul (karakteristik). Intensitas absorpsi bergantung pada seberapa efektif energi foton inframerah dipindahkan ke molekul, yang dipengaruhi oleh perubahan momen dipol yang terjadi akibat vibrasi molekul (Åmand and Tullin, 1999)

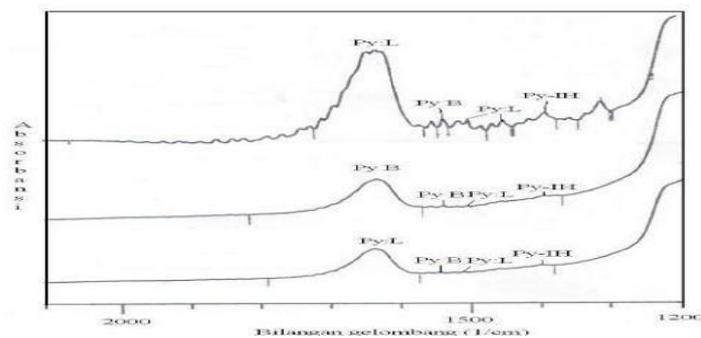
Instumen FTIR menggunakan sistem yang disebut dengan interferometer untuk mengumpulkan spektrum. Interferometer terdiri atas sumber radiasi, pemisah

berkas, dua buah cermin, laser dan detektor. Skema lengkap dari instrumentasi FTIR ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Skema instrumentasi FTIR.

Gambar 6 berikut adalah contoh spektra FTIR dalam analisis penentuan jenis situs asam dalam katalis.



Gambar 6. Contoh spektra FTIR dalam penentuan jenis situs asam (Rodiansonodkk., 2007).

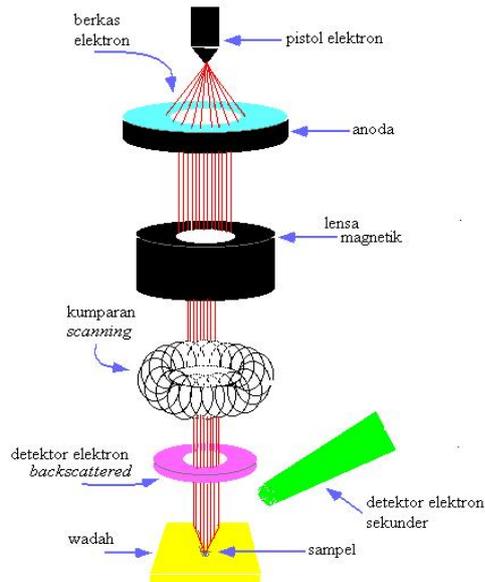
Spektra yang dihasilkan dari FTIR, jenis situs asam (Brønsted-Lowry atau Lewis) yang terdapat pada katalis dapat diketahui melalui puncak-puncak serapan yang dihasilkan dari interaksi basa adsorbat dengan situs-situs asam tersebut. Pada

penggunaan piridin sebagai basa adsorbat, situs asam Brønsted-Lowry akan ditandai dengan puncak serapan pada bilangan-bilangan gelombang 1485 – 1500, ~1620, dan ~1640 cm^{-1} . Sedangkan untuk situs asam Lewis ditandai dengan puncak-puncak serapan pada bilangan-bilangan gelombang 1447 – 1460, 1488 – 1503, ~1580, dan 1600 – 1633 cm^{-1} (Tanabe, 1981).

3. Analisis Morfologi Permukaan Katalis

Interaksi antara gas dan permukaan material dan reaksi-reaksi pada permukaan material memiliki peran yang sangat penting dalam bidang katalisis. Siklus awal katalisis diawali dengan adsorpsi molekul reaktan pada permukaan katalis. Oleh karena itu kita perlu untuk mempelajari morfologi permukaan dari katalis (Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2003). Untuk mempelajari morfologi permukaan katalis dapat menggunakan instrumentasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Ertl *et al.*, 2000).

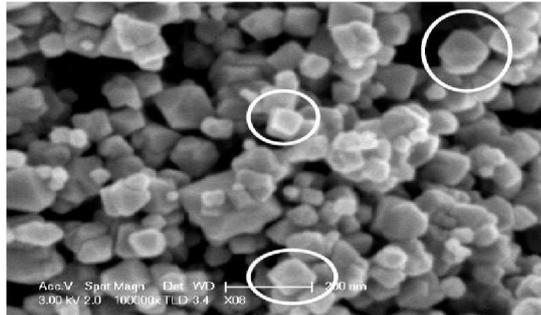
SEM merupakan metode untuk menggambarkan permukaan suatu bahan dengan resolusi yang tinggi. Resolusi yang tinggi pada SEM dihasilkan dari penggunaan elektron dalam menggambarkan permukaan bahan. Resolusi yang dihasilkan juga jauh lebih tinggi dibandingkan dengan mikroskop cahaya (0,1 – 0,2 nm untuk SEM dan 200 nm untuk mikroskop cahaya) (Hanke, 2001). Skema kerja dari SEM ditunjukkan dalam Gambar 7 berikut.



Gambar 7. Skema kerja dari SEM.

Dari Gambar 7 di atas, sebuah pistol elektron memproduksi berkas elektron dan dipercepat di anoda. Lensa magnetik kemudian memfokuskan elektron menuju sampel. Berkas elektron yang terfokus memindai (*scan*) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh kumparan pemindai. Ketika elektron mengenai sampel, maka sampel akan mengeluarkan elektron yang baru yang akan diterima oleh detektor (Hanke, 2001).

Gambar yang dihasilkan SEM, dibentuk dari elektron sekunder yang dipantulkan sampel pada peristiwa penembakan berkas elektron dari alat. Permukaan yang lebih tinggi akan memberikan warna yang lebih cerah daripada permukaan yang lebih rendah, ini diakibatkan oleh lebih banyaknya elektron sekunder yang dibebaskan menuju detektor (Ertl *et al.*, 2000). Gambar 8 berikut ini adalah contoh mikrograf SEM untuk NiFe_2O_4



Gambar 8. Mikrograf SEM dari NiFe_2O_4 (Kasapoglu *et al.*, 2007).

Dari Gambar 8 di atas, dapat dilihat bahwa NiFe_2O_4 yang disintesis secara keseluruhan memiliki morfologi permukaan yang seragam dengan bentuk partikel oktahedron.

E. Reaksi Hidrogenasi CO_2

CO_2 merupakan molekul linear yang simetris, dengan panjang ikatan C – O sebesar $1,16 \text{ \AA}$ (Volpin and Kolomnikov, 1972). Beberapa sifat-sifat fisika dan kimia dari CO_2 dirangkum dalam Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Sifat-sifat fisika dan kimia dari CO_2 (Song *et al.*, 2002)

<i>Sifat-sifat</i>	<i>Nilai dan Satuan</i>
Panas pembentukkan pada $25 \text{ }^\circ\text{C}$	-393,5 kJ/mol
Entropi pembentukkan pada $25 \text{ }^\circ\text{C}$	213,6 J/K.mol
Energi bebas Gibbs pembentukkan pada $25 \text{ }^\circ\text{C}$	-394,3 kJ/mol
Titik sublimasi pada 1 atm	-78,5 $^\circ\text{C}$
Titik tripel pada 5,1 atm	-56,5 $^\circ\text{C}$
Temperatur kritis	31,04 $^\circ\text{C}$
Tekanan kritis	72,85 atm
Kelarutan dalam air	
Pada $0 \text{ }^\circ\text{C}$ dan 1 atm	0,3346 g CO_2 /100 g H_2O
Pada $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dan 1 atm	0,1449 g CO_2 /100 g H_2O

Dari Tabel 1 di atas, panas pembentukkan (ΔH^0) dan energi bebas Gibbs pembentukkan (ΔG^0) dari CO_2 adalah dua sifat penting. Nilai-nilai tersebut secara luas digunakan untuk memperkirakan panas pembentukkan dan energi bebas Gibbs standar dari berbagai reaksi (Indala, 2004). Salah satu reaksi tersebut adalah reaksi hidrogenasi katalitik CO_2 .

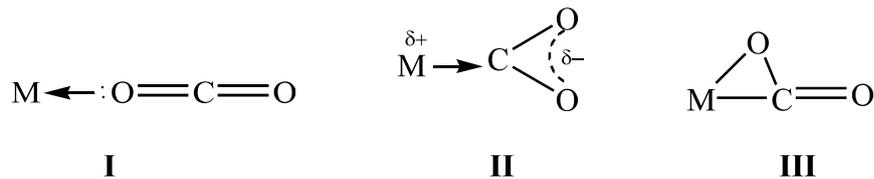
Hidrogenasi katalitik CO_2 merupakan gabungan dua tahap reaksi yaitu pergeseran terbalik air dan gas (RWGS) dan reaksi sintesis Fischer-Tropsch (Joo dan Jung, 2003). Reaksi pergeseran terbalik air dan gas (RWGS) adalah reaksi antara CO_2 dengan H_2 untuk menghasilkan CO dan H_2O . Konversi CO_2 menjadi CO ini memainkan peran yang sangat penting dalam hidrogenasi CO_2 , karena kestabilan CO_2 tidak memungkinkan untuk melakukan hidrogenasi secara langsung (Joo, 1999), akibatnya sejumlah energi harus diberikan untuk mendorong reaksi ke arah yang diinginkan (Creutz and Fujita, 2000). Persamaan reaksi untuk RWGS adalah sebagai berikut :



CO yang dihasilkan dari RWGS kemudian mengalami reaksi hidrogenasi melalui reaksi sintesis Fischer-Tropsch. Produk yang dihasilkan dapat berupa parafin-parafin linear, α -olefin, ataupun hidrokarbon yang mengandung oksigen seperti alkohol dan eter (Bakhtiari *et al.*, 2008).

Karbon dioksida mampu menjalani reaksi hidrogenasi katalitik karena CO_2 dapat melakukan koordinasi dengan senyawa logam transisi, yang pertama melalui

donasi pasangan elektron bebas dari oksigen ke orbital kosong dari logam. Kedua melalui donasi elektron dari logam ke orbital karbon dengan membentuk turunan asam logam. Dan ketiga melalui pembentukan kompleks- π melalui ikatan ganda C = O. Ketiga model koordinasi tersebut ditunjukkan pada Gambar 9 berikut.



Gambar 9. Model koordinasi antara CO₂ dengan logam.

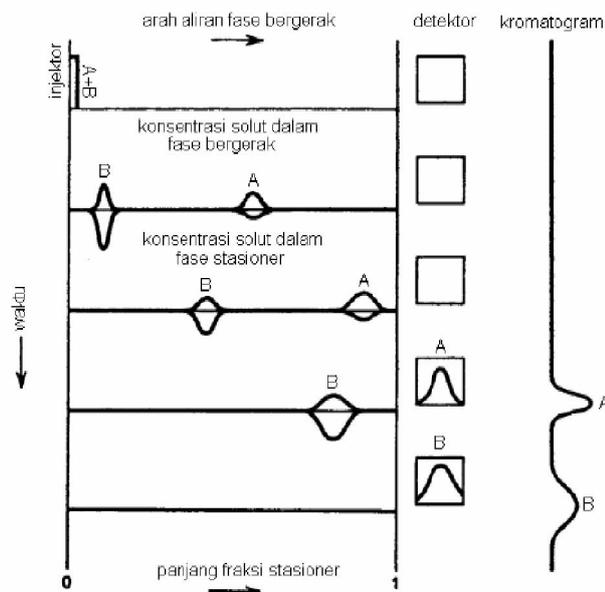
- (I) melalui donasi elektron bebas oksigen ke orbital kosong dari logam
- (II) melalui donasi elektron dari logam ke orbital karbon
- (III) melalui pembentukan kompleks- π melalui ikatan ganda C = O

Dari ketiga model koordinasi di atas, model II dan III adalah model yang paling disukai. Model pertama hanya akan terjadi jika senyawa logam merupakan asam Lewis yang kuat (Volpin and Kolomnikov, 1972).

F. Analisis Produk

Produk konversi CO₂ pada umumnya merupakan senyawa organik yang bersifat mudah menguap (*volatil*), produk tersebut dapat berupa parafin-parafin linear, α -olefin, ataupun hidrokarbon yang mengandung oksigen seperti alkohol dan eter (Bakhtiari *et al.*, 2008). Namun dalam penelitian ini produk utama yang diharapkan adalah senyawa alkohol, sehingga untuk mengidentifikasi produk tersebut maka perlu dilakukannya analisis produk konversi CO₂, salah satu metode identifikasi yang umum digunakan adalah kromatografi gas.

Dengan metode ini, produk alkohol hasil konversi CO_2 dapat dipisahkan antara alkohol satu dan lainnya. Hal ini dapat dilihat dari perbedaan waktu retensi masing-masing senyawa alkohol yang dibandingkan dengan waktu retensi standar. Perbedaan waktu retensi ini akibat adanya interaksi antara sampel dengan kolom dalam proses pemisahan. Pemisahan sampel menjadi komponen-komponen tunggalnya oleh kolom kromatografi gas dapat dijelaskan melalui konsep yang sangat sederhana seperti ditunjukkan dalam Gambar 10 (McNair and Miller, 1997).



Gambar 10. Skema proses kromatografi.

Dari Gambar 10 di atas, sampel yang mengandung campuran komponen memasuki kolom dan berkumpul di depan kolom. Kemudian molekul-molekul dari masing-masing senyawa mulai bergerak secara kolektif melewati kolom dengan laju yang berbeda. Pergerakan molekul yang paling cepat mencapai ujung dari kolom lebih awal, memasuki detektor, dan menghasilkan puncak pertama dalam kromatogram. Komponen dengan pergerakan yang lebih lambat kemudian

mengikuti, dan proses ini berjalan terus-menerus sampai semua komponen sampel yang tersisa telah meninggalkan kolom. Karena masing-masing komponen meninggalkan kolom pada waktu yang berbeda, maka komponen telah dipisahkan satu sama lain (Rood, 2007).