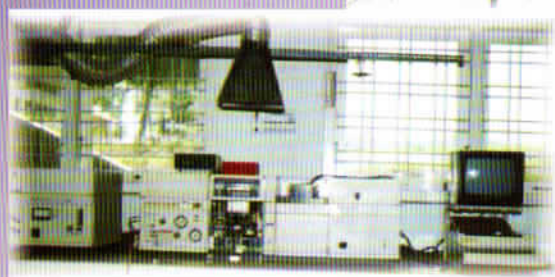


ISBN 979-15222-0-0

# APLIKASI DAN METODE ANALISIS KIMIA

*Suatu Seri Monograf*



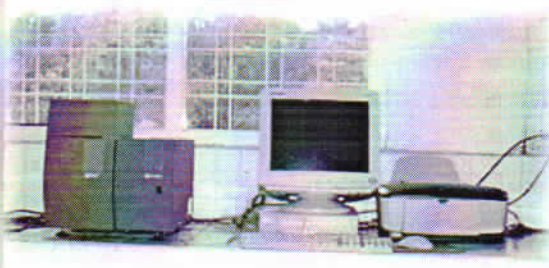
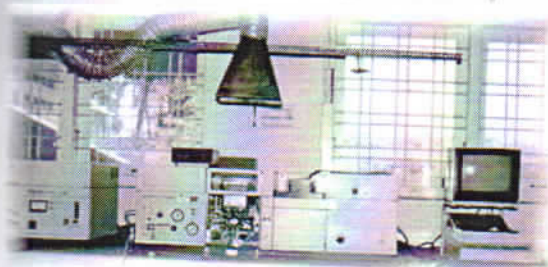
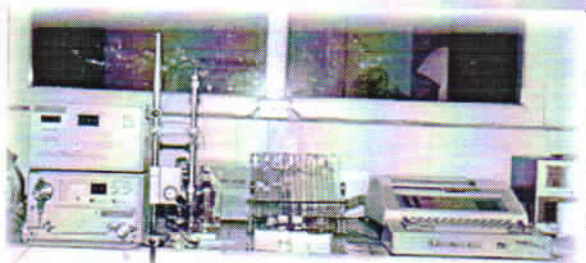
**JURUSAN KIMIA, FMIPA  
UNIVERSITAS LAMPUNG**

Bandar Lampung  
2006

ISBN 979-15222-0-0

# APLIKASI DAN METODE ANALISIS KIMIA

*Suatu Seri Monograf*



**JURUSAN KIMIA, FMIPA  
UNIVERSITAS LAMPUNG**

Bandar Lampung  
2006

# **APLIKASI DAN METODE ANALISIS KIMIA**

*Suatu Seri Monograf*

ISBN 979-15222-0-0

Ukuran buku / Book size: 15,5 cm x 23 cm  
Jumlah halaman / Total pages: 218 Halaman

Editor:

Sutopo Hadi, M.Sc., Ph.D.

Sonny Widiarto, S.Si., M.Sc.

Gambar kulit / Cover designer:

Sonny Widiarto

Diterbitkan oleh / Published by:

Jurusan Kimia Fakultas MIPA

Universitas Lampung

Copy right 2006@Jurusan Kimia

Hak Cipta dilindungi Undang-undang

Cetakan pertama Oktober 2006

Dicetak oleh / Printed by:

Kimia Press dan AMI Press

## SAMBUTAN KETUA JURUSAN

Dengan mengucapkan puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan taufik, hidayah dan pertolongannya, sehingga Jurusan Kimia dapat menyelesaikan monograf dengan judul "**Aplikasi dan Metode Analisis Kimia**".

Monograf ini ditulis dalam rangka purnabakti dan ungkapan rasa terimakasih kami kepada Ibu Ir. **Siti Sujalmi M.S.** yang telah banyak membantu dan membimbing kami untuk mengembangkan Jurusan Kimia FMIPA Unila.

Monograf ini dapat tersusun dengan bantuan berbagai pihak, oleh karena itu pada kesempatan ini atas nama Jurusan Kimia saya dengan tulus menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada para staf pengajar di Jurusan Kimia yang telah menyumbangkan tulisan untuk melengkapi monograf ini.

Jurusan Kimia menyadari bahwa penulisan monograf ini masih jauh dari sempurna, baik materi maupun tata bahasanya. Untuk itu kami mengharapkan saran dan kritik yang membangun dari pembaca guna penyempurnaannya.

Semoga monograf ini bermanfaat bagi pihak-pihak yang memerlukannya.

**Bandar Lampung, Oktober 2006**  
**Ketua Jurusan Kimia**

**Dr. Andi Setiawan, M.Sc.**

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah kami memanjatkan puja dan puji syukur kepada Allah SWT yang telah memberikan pertolongan dan kemudahannya kepada kami, sehingga akhirnya kami dapat menyelesaikan proses penyuntingan monograf ini. Monograf Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung yang pertama yang ditulis dalam rangka purnabakti Ibu Ir. Siti Sujalmi M.S. diberi judul "**Aplikasi dan Metode Analisis Kimia**".

Buku seri monograf ini memuat 14 tulisan yang sesuai dengan latar belakang dan bidang ilmu penulis. Kelima *Peer Group* klasik yang ada pada setiap Jurusan Kimia semuanya memberikan kontribusi. Tulisan pada monograf ini diawali dari bidang Kimia Analitik yaitu tentang *Solid Phase Extraction* untuk Monitoring Polutan Organik yang ditulis oleh Rinawati. Masih dari bidang ini, Hardoko Insan Qudus membahas Voltametri Siklik, R. Supriyanto mengulas Spektrofotometer Serapan Atom dan Sonny Widiarto mengupas Analisis Termogravimetri untuk bahan polimer.

Terdapat dua tulisan dari bidang Kimia Anorganik yaitu Penggunaan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) untuk Menganalisis Logam Kelumit (*Trace Elements*) oleh Buhani dan Suharso, dan Sutopo Hadi menurunkan tulisan tentang Analisis dan Karakterisasi Reaksi Senyawa Hidrolisis Cisplatin dengan Spektroskopi NMR <sup>15</sup>N DAN <sup>195</sup>Pt. Bidang Biokimia juga menurunkan 2 buah tulisan yaitu Yandri A.S. membahas Analisis Stabilisasi Struktur  $\alpha$ -Amilase Hasil Modifikasi dari Bakteri Lokal *Bacillus subtilis* ITBCCB148 dan Nurhasanah membahas Peranan Kromatografi Filtrasi Gel dalam Meningkatkan Kemurnian Enzim Lipase

*Peer Group* Kimia Fisik menyumbang 3 buah karya tulis, Peran Analisis Kimia dalam Perkembangan Katalis oleh Rudy T.M. Situemang, Irwan Ginting Suka menulis Metode dan Karakterisasi Kopolimerisasi Grafting Selulosa dan Analisis Senyawa Trihalometana dengan Metode SPME-GC oleh Wasinton Simanjuntak. Terakhir dari Kimia Organik menurunkan 3 buah karya tulisnya dari sub bidang Kimia Organik Bahan Alam, yaitu Tati Suhartati membahas penggunaan Analisis Spektrofotometri UV-Vis untuk Senyawa Flavonoid, Andi Setiawan dengan Aplikasi Spektroskopi *Circular Dichroism* (CD) untuk Analisis Stereo Struktur Senyawa Bahan Alam dan Noviany dengan tulisan tentang Analisis Spektroskopi Beberapa Dimer Stilbenoid dari Tumbuh-Tumbuhan Dipterocarpaceae.

Kami mengucapkan terima kasih kepada para penyumbang tulisan karena tanpa keinginan dari para penulis untuk menyumbangkan tulisannya, maka monograf ini tentu tidak dapat dapat tersusun. dan kepada semua pihak yang telah membantu proses penyuntingan ini sehingga akhirnya monograf ini dapat terealisasi. Kimia menyadari bahwa penyuntingan monograf ini masih jauh dari sempurna, baik tata bahasa maupun tata letak nya. Untuk itu kami mengharapkan saran dan kritik yang membangun dari pembaca guna untuk penyempurnaan penerbitan monograf di masa yang akan datang.

Akhir kata, semoga monograf ini dapat memenuhi harapan pembaca dan memberikan manfaat bagi pihak-pihak yang memerlukannya.

**Bandar Lampung, Oktober 2006**  
**Penyunting,**

**Sutopo Hadi dan Sonny Widiarto**

## DAFTAR ISI

Kata Pengantar	
Sambutan Ketua Jurusan Kimia	
1. <i>Solid Phase Extraction</i> untuk Monitoring Polutan Organik di Perairan Rinawati.....	1
2. Analisis Stabilisasi Struktur $\alpha$ -Amilase Hasil Modifikasi dari Bakteri Lokal <i>Bacillus subtilis</i> ITBCCB148 Yandri A.S. ....	13
3. Analisis Spektrofotometri UV-Vis terhadap Beberapa Senyawa Flavonoid dari Tumbuhan <i>Artocarpus</i> Tati Suhartati .....	23
4. Penggunaan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) untuk Menganalisis Logam Kelumit (Trace Elements ) yang Teradsorpsi pada Biomassa Alga Buhani dan Suharso .....	32
5. Metode dan Karakterisasi Kopolimerisasi Grafting Sellulosa dengan Penginisiasi Kimia Irwan Ginting Suka.....	47
6. Voltametri Siklik Hardoko Insan Qudus.....	63
7. Analisis Termogravimetri Bahan Polimer Sonny Widiarto .....	75
8. Peran Analisis Kimia dalam Perkembangan Katalis Rudy T.M. Situmeang.....	87
9. Aplikasi Spektroskopi <i>Circular Dichroism</i> (CD) untuk Analisis Stereo Struktur Senyawa Bahan Alam Andi Setiawan.....	105
10. Analisis dan Karakterisasi Reaksi Senyawa Hidrolisis <i>Cisplatin</i> ( <i>a Metal Based- Drug</i> ) dengan Sulfur Donor Menggunakan Spektroskopi NMR $^{15}\text{N}$ DAN $^{195}\text{Pt}$ Sutopo Hadi.....	124
11. Spektrofotometer Serapan Atom Instrumen Analisis Logam R. Supriyanto.....	141
12. Analisis Spektroskopi Beberapa Dimer Stilbenoid dari Tumbuh-Tumbuhan <i>Dipterocarpaceae</i> Noviany .....	156

13. Peranan Kromatografi Filtrasi Gel dalam Meningkatkan Kemurnian Enzim Lipase Nurhasanah.....	172
14. Analisis Senyawa Trihalometana dalam Air Menggunakan Metode Mikroekstraksi Fasa Padat –Kromatografi Gas (Metode SPME-GC) Wasinton Simanjuntak.....	189



## 08 PERAN ANALISIS KIMIA DALAM PERKEMBANGAN KATALIS

---

**Rudy T.M. Situmeang**

*Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung*

I	Pendahuluan .....	87
II	Pemanfaatan termogravimetri dan analisis thermal diferensial.....	88
III	Pemanfaatan Difraksi Sinar X.....	89
IV	Pemanfaatan Spektrofotometer Infra merah.....	92
V	Pemanfaatan Mikroskop elektron.....	94
VI	Pemanfaatan Kromatografi gas.....	96
VII	Pemanfaatan TPR dan TPD.....	98
VIII	Pemanfaatan Spektroskopi Massa dan lainnya .....	100
IX	Kesimpulan.....	103
	Daftar Pustaka.....	103

### I Pendahuluan

Kemajuan teknologi industri untuk mengkonversi suatu material menjadi material yang lebih bermanfaat tidak lepas dari peran aktif bahan katalis. Karena, kebanyakan industri bahan kimia menggunakan katalis, diperkirakan 60% untuk menghasilkan produk kimia dan 90% untuk terlibat dalam proses kimia (<http://www.ccrllq.org>). Maka, katalis diyakini sebagai kunci keberhasilan untuk mencapai efisiensi suatu proses kimia. Sejalan dengan keterbatasan energi dan bahan baku serta pertimbangan ramah lingkungan, katalis menjadi jauh lebih diperlukan. Konsekuensinya, pemahaman rincian molekular kerja katalis menjadi sangat penting untuk memenuhi kebutuhan produk yang efisien dan ramah lingkungan.

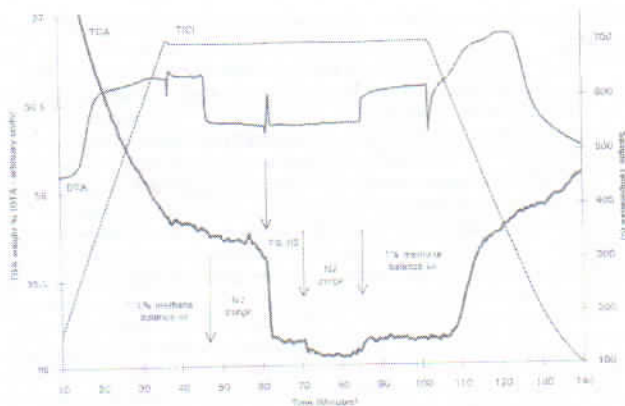
Katalis, yang sudah berperan selama lebih dari 40 tahun dalam industri, tentunya tidak terlepas dari pemakaian berbagai metode analisis kimia dalam memahami apa yang terjadi pada konversi suatu bahan kimia dan bahan katalis itu sendiri. Pada awalnya, bidang katalis kurang melibatkan bidang keilmuan analisis kimia dalam menerangkan perilaku bahan terhadap suatu konversi bahan kimia dibandingkan dengan banyaknya produk yang dihasilkan. Maka pemahaman terhadap perilaku bahan katalis menjadi kurang dan akibatnya efisiensi yang optimum tidak tercapai. Sejalan dengan peningkatan keterlibatan teknik analisis kimia dalam proses pembuatan bahan katalis dan reaksi konversi yang terjadi, saat ini, pemahaman perilaku katalis menjadi sangat penting dan merupakan bagian dari cabang ilmu bahan yang mencakup kajian fisik dan kimia.

Dalam kesempatan ini, materi pembahasan akan ditujukan untuk memaparkan peran beberapa teknik analisis kimia dalam perkembangan bahan katalis dengan penekanan pada peran analisis kimia dalam kajian reaksi eks-situ dan in-situ. Instrumentasi yang dipergunakan dalam memahami pembuatan dan kinerja katalis adalah DTA-TGA, Difraksi sinar-X, Spektrofotometer infra merah, SEM dan TEM, Kromatografi gas, Program Temperatur Desorpsi, Program Temperatur Reduksi, Spektroskopi massa dan lainnya.

## II Pemanfaatan thermogravimetri dan analisis thermal diferensial

Cara terbaik untuk mengetahui apa yang terjadi selama reaksi pembuatan bahan katalis adalah memantau perubahan yang berlangsung selama proses pembuatan bahan katalis tersebut (Wiedemann dan Bayer, 1977). Perubahan yang terjadi selama proses preparasi katalis adalah perubahan berat dan energi. Perubahan berat dari suatu zat sebagai fungsi temperatur dianalisis dengan menggunakan metode thermogravimetri. Sedangkan perubahan energi selama proses berlangsung dipantau dengan analisis thermal diferensial. Metode ini sangat membantu preparasi katalis (Situmeang, 2000), reaksi yang terjadi (Zeuthen *et al.*, 1995), proses adsorpsi - desorpsi (Abello *et al.*, 1995) dan energi reaksi serta kinetika fasa gas (West, 1992). Hasil yang baik hanya akan didapat jika metode tersebut digabungkan dengan metode analisis lainnya seperti kromatografi, spektroskopi massa, spektrofotometer infra merah dan difraksi sinar-X.

Salah satu aplikasi DTA-TGA, sebagai contoh, penguraian dan pembentukan kembali katalis PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada kondisi yang dipaparkan di bawah ini (Gambar 1),



Gambar 1. Profil DTA-TGA katalis PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang direduksi oleh hidrogen.

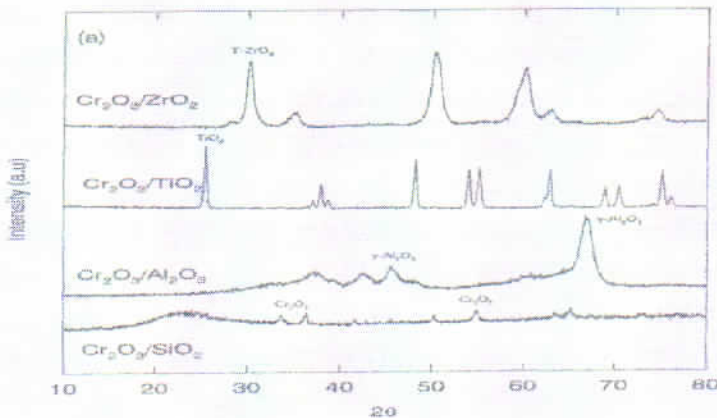
jelas terlihat bahwa katalis selama proses hanya terdiri dari dua fasa PdO dan Pd meskipun jumlah perbandingan spesies Pd terhadap O yang didapatkan berbeda oleh berbagai kelompok riset (Farrauto *et al.*, 1992; Ribeiro *et al.*, 1994; dan Konig *et al.*, 1994). Berat yang bertambah setelah proses reoksidasi adalah 30 – 40% berat yang hilang pada waktu reduksi. Informasi yang didapat, tentunya, dapat memberikan gambaran yang jelas tentang reproduksibilitas katalis PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam suatu reaksi. Sampel dipanaskan dalam campuran 1% CH<sub>4</sub> – udara hingga 700 °C, selanjutnya direduksi dengan 7% H<sub>2</sub>, dan didinginkan dalam campuran metana – udara. Aktivitas pembakaran metana naik terhadap temperatur sebelum reduksi dengan hidrogen, dan naik dengan turunnya temperatur setelah reduksi dengan hidrogen. Perilaku pembakaran metana berkaitan dengan pembentukan – dekomposisi histeresis PdO (Farrauto *et al.*, 1995).

### III Pemanfaatan Difraksi Sinar X

Metode analisis dengan menggunakan instrumen difraksi sinar-X dalam katalis digunakan untuk mengetahui fasa kristalin yang terbentuk dan fasa aktif dalam suatu reaksi konversi bahan kimia, ukuran partikel kristal, cacat kristal, lingkungan atom sekitar serta dapat juga untuk mengetahui transformasi fasa kristalin selama reaksi terjadi pada temperatur tinggi. Secara umum, fasa kristalin tunggal terbentuk pada temperatur cukup tinggi tetapi luas permukaan yang dihasilkan biasanya rendah sehingga tidak cocok untuk aplikasi reaksi katalitik. Maka mendapatkan fasa kristalin dominan dari katalis yang aktif dengan luas permukaan yang cukup besar, melalui metode preparasi yang diikuti dengan analisis difraksi sinar-X merupakan tantangan menarik.

Pada penentuan struktur kristal, nyatanya, tiap padat kristalin mempunyai karakteristik pola difraksi sinar-X, yang digunakan sebagai "fingerprint" untuk identifikasinya. Maka, pola difraksi dari kebanyakan padat anorganik yang diketahui, termasuk dalam data terbaru Arsip-Difraksi; dengan menggunakan prosedur jejak yang cocok, zat yang tak dikenal dapat diidentifikasi dengan cepat dan tepat seperti contoh pada Gambar 2 di bawah ini. Pencocokan fasa kristalin yang dilakukan dengan merujuk pada data difraktogram baku merupakan teknik analisis kualitatif. Sedangkan analisis kuantitatif difraktogram yang didapat dilakukan dengan menggunakan metode Rietveld (Kisi, 1994). Metode Rietveld digunakan untuk menganalisis data pola difraksi hasil XRD

yaitu analisis struktur kristal yang melibatkan proses pencaharian parameter struktur sehingga intensitas berdasarkan parameter tersebut mempunyai harga yang sedekat mungkin dengan harga intensitas yang diperoleh dari pengamatan. Metode ini didasarkan atas metode fitting (pencocokan) pola difraksi secara keseluruhan yang melibatkan fungsi profil yang sesuai.

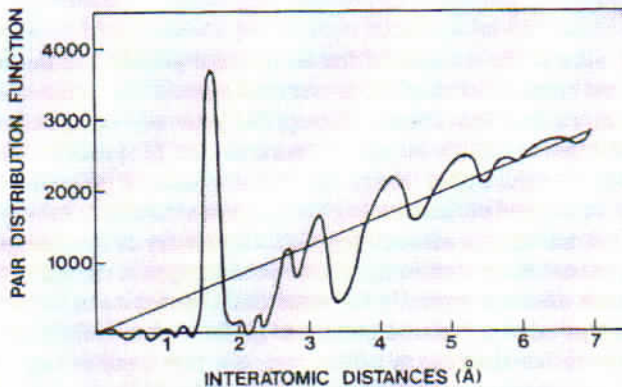


Gambar 2. Pola difraktogram katalis  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Wang *et al.*, 2000)

Selanjutnya, ukuran partikel dari fasa kristalin dapat ditentukan dengan menggunakan metode perhitungan dari persamaan Scherrer dari lebar puncak pada setengah tinggi maksimum meskipun ukuran rerata kristal pada sampel bubuk, yang sanggup dideteksi, adalah rerata diameter lebih kecil dari 2000 Å. Garis-garis pada pola difraksi berada dengan lebar tertentu tetapi jika partikel sangat kecil, garis-garis melebar dari biasanya. Pelebaran garis-garis bertambah dengan menurunnya ukuran partikel. Batas dicapai dengan diameter partikel pada rentang kira-kira 20 hingga 100 Å ; selanjutnya garis-garis melebar jika mereka di bawah radiasi latar-belakang. Untuk partikel yang ditandai adanya nir-sferik, adalah mungkin memperkirakan bentuk karena garis-garis yang berbeda dalam pola bubuk melebar pada tingkat yang berbeda.

Pola difraksi yang mempunyai sejumlah kecil "humps" sangat melebar dapat memberikan informasi struktur lokal. Hasil, biasanya, ditampilkan sebagai fungsi distribusi radial (RDF) (lihat Gambar 3). Ini menunjukkan probabilitas untuk mendapatkan suatu atom kedua sebagai fungsi jarak dari atom rujukan. Informasi selanjutnya diperoleh pada lingkungan koordinasi (sferik pertama dan terluar) dan jarak ikatan. Puncak lebih besar

terletak pada 1,62 Å dan pucak lebih kecil pada 2,65 Å, masing-masing adalah jarak Si – O dan jarak O – O dalam tetrahedra SiO<sub>4</sub>. Puncak pada 3,12 Å menyatakan jarak Si-Si terdekat, yaitu jarak antara tetrahedra dua SiO<sub>4</sub>. Informasi tersebut berguna untuk uji validitas struktur padatan nir-kristal.



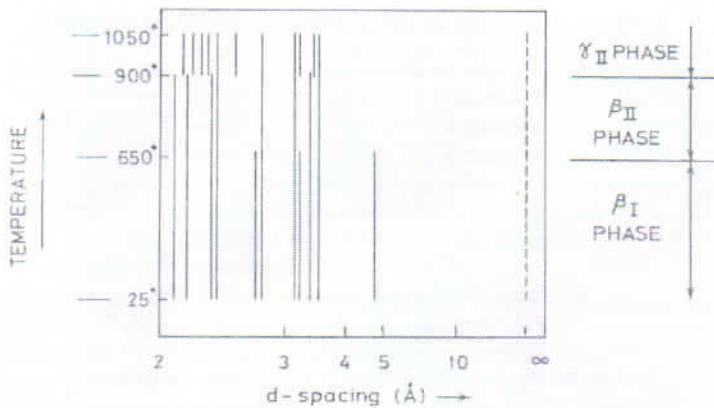
Gambar 3. Kurva distribusi radial dari SiO<sub>2</sub> (Mozzi dan Warren, 1969)

Identifikasi cacat kristal dan ketidak-teraturan kristal dapat dideteksi melalui berbagai efek difraksi. Kemungkinan sumber lain terjadinya pelebaran garis adalah "strain" dalam kristal. Ini dapat hadir pada logam terdeformasi plastis. Gerak thermal atom, yang tak menguntungkan ada dalam semua zat di atas titik nol absolut, menyebabkan reduksi intensitas puncak dan meningkatnya derajat radiasi latar-belakang. Hal ini teramati jika temperatur tinggi dan jika titik leleh zat dicapai. Maka, gerak thermal tersebut diperhitungkan dalam penentuan struktur melalui pengenalan faktor temperatur.

Teknik hamburan sinar-X bersudut kecil (SAXS) digunakan untuk mendeteksi ketidakhomogenan pada skala 10 hingga 1000 Å. Radiasi terdifraksi diukur pada sudut hanya akhir berkas "incident" (pada sejumlah kecil  $2\theta$  atau pada sisi kiri Gambar 3.1) menggunakan kamera Krattky. Radiasi terdifraksi ini muncul sebagai suatu punggung pada berkas intens dari radiasi tak terdifraksi yang terpusat pada  $0^\circ 2\theta$ . Pada kasus yang disukai, ketidak-homogenan seperti struktur 2-fasa bersama "immiscibility" dalam larutan padat atau cair dapat dikaji.

Pada temperatur tinggi, beberapa instrumen difraksi sinar-X mampu melakukan analisis pola difraktogram. Bahan konstruksi-refraktori yang inert seperti tungsten dan

iridium dapat digunakan hingga temperatur 2000 °C. Salah satu contoh, pada transfer fasa dari  $\beta_I \rightarrow \beta_{II} \rightarrow \gamma_{II}$   $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ , beberapa garis pada fasa sebelumnya tidak muncul di fasa berikutnya (Gambar 4).



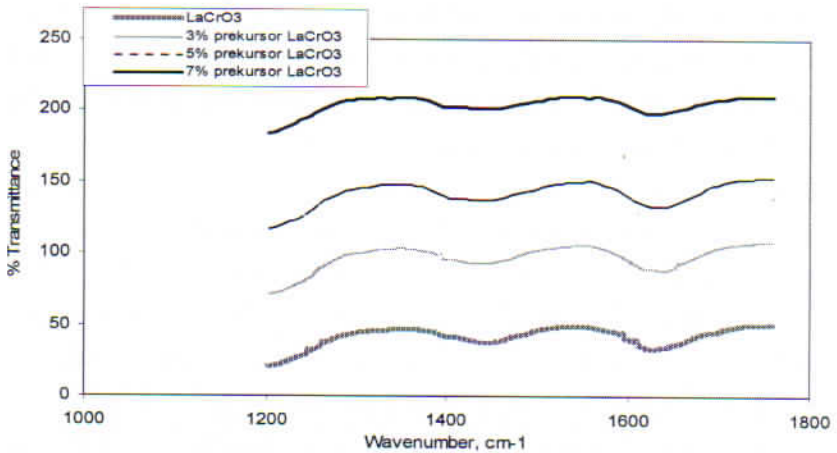
Gambar 4. Fotograf Guinier dari pola difraktogram  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  (West, 1984)

#### IV Pemanfaatan Spektrofotometer Infra merah

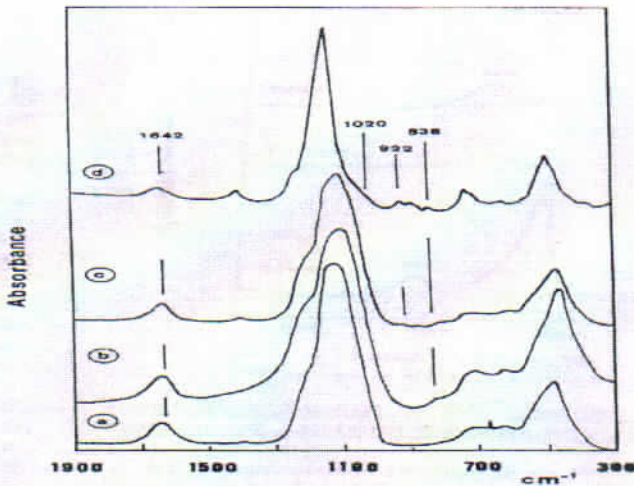
Spektrofotometer infra merah, umumnya, digunakan untuk karakterisasi situs-situs yang terdapat pada permukaan katalis dan interaksi yang terjadi antara katalis dengan molekul gas teradsorpsi serta pemahaman tentang mekanisme yang terjadi. Analisis dengan spektrofotometer infra merah ini dapat dilakukan secara eks-situ dan in-situ.

Penentuan perilaku situs permukaan katalis seperti keasaman (asam Lewis atau Brønsted-Lowry) dapat dijejaki dengan mengontakkan katalis dengan basa  $\text{NH}_3$  atau piridin dan dilihat pada bilangan gelombang  $\pm 1600 \text{ cm}^{-1}$  dan  $\pm 1400 \text{ cm}^{-1}$  untuk masing-masing asam Brønsted-Lowry dan Lewis. pergeseran nilai yang dihasilkan bergantung pada kekuatan interaksi dan lingkungan sekitar situs asam tersebut (Gambar 5).

Selain itu, informasi tentang gugus fungsi dan lingkungan sekitar yang dimiliki oleh suatu bahan katalis dapat diketahui melalui pita adsorpsi pada bilangan gelombang  $300 - 1900 \text{ cm}^{-1}$  atau daerah "fingerprint", seperti ditunjukkan oleh senyawa aluminafosfat dan dengan variasi penambahan vanadat di bawah ini (Gambar 6).



Gambar 5. Pengaruh % (b/b) dopan  $\text{LaCrO}_3$  dalam zeolit terhadap pita adsorpsi dengan bilangan gelombang ( $\pm 1445 \text{ cm}^{-1}$  untuk asam Lewis, dan  $\pm 1636 \text{ cm}^{-1}$  asam Brønsted - Lowry) setelah kontak dengan  $\text{NH}_3$  selama 24 jam (Situmeang dkk., 2005).



Gambar 6. Spektra infra merah dari sampel (a)  $\text{ALPO}_4 - 5$ , (b) VAPO-5, (c) 1V/AP, dan 2V/AP (Concepcion *et al.*, 1995)

Pita absorpsi pada rentang  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  merupakan ulur asimetris tetrahedra  $\text{PO}_4^{3-}$ , sedangkan pita absorpsi pada rentang  $412$  dan  $459 \text{ cm}^{-1}$  masing-masing merupakan ulur simetris dan tekuk ikatan P - O. Pita absorpsi pada daerah  $500 - 650 \text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi dalam daerah cincin rangkap. Pita bilangan gelombang  $860 \text{ cm}^{-1}$

merujuk pada spesies  $V^{5+}$ . Pita  $1029\text{ cm}^{-1}$  menyatakan hadirnya fasa kristalin  $V_2O_5$  dalam senyawa tersebut dan pita  $923 - 929\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya spesies  $V=O$ . Jelas, identifikasi pita serapan bilangan gelombang di atas dibantu dengan data spektra infra merah senyawa murni dan lingkungan lainnya.

### V Pemanfaatan Mikroskop elektron

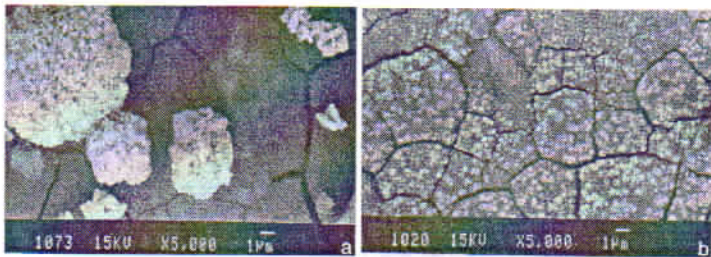
Mikroskop elektron adalah suatu teknik analisis yang luar biasa untuk sanggup memberikan informasi struktur dalam rentang pembesaran yang luas dan merupakan pola transmisi (TEM) dan refleksi (SEM). Secara ekstrim, mikroskop elektron, SEM dapat mengkaji tekstur, topografi dan tampilan permukaan dari bubuk atau partikel padat hingga ukuran puluhan mikron dapat dilihat, dan karena kedalaman fokus instrumen, maka hasil gambar adalah 3-dimensi. Mikroskop elektron resolusi tinggi (HREM) sanggup memberikan informasi hingga skala atomik. Resolusi instrumen ini mampu hingga  $2,00\text{ \AA}$ . Selanjutnya, gabungan SEM atau TEM dengan EDX mampu menganalisis komposisi unsur-unsur yang ada dalam sampel.



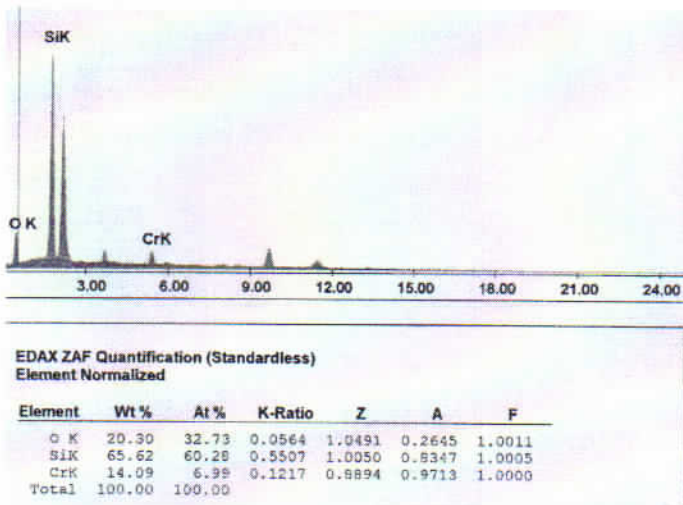
Gambar 7. Fotograf SEM dari  $LaCrO_3$  yang dipreparasi dengan teknik hidrothermal (Zheng *et al.*, 1999)



Kristal  $\text{LaCrO}_3$  yang dipreparasi dari prekursor nitratnya dan dikalsinasi pada  $260^\circ\text{C}$  selama 7 hari memberikan bentuk kubus dengan ukuran partikel  $1 - 3 \mu\text{m}$  seperti ditunjukkan pada Gambar 7. Selanjutnya, mikroskop elektron mampu memperlihatkan distribusi oksida logam pada pendukung seperti ditunjukkan pada Gambar 8 di bawah ini. Distribusi oksida Cu dan Co pada permukaan pendukung  $\text{SiO}_2$  jauh dari keidealan karena membentuk partikel yang lebih besar tidak menyatu dengan pendukung  $\text{SiO}_2$  tersebut. Partikel dari  $\text{CuO}$  pada pendukung  $\text{SiO}_2$  jauh lebih besar daripada  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pada pendukung  $\text{SiO}_2$ . Analisis tambahan fasa sinar-X menunjukkan bahwa hanya terdiri dari masing-masing hanya fasa  $\text{CuO}$  dan  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Gambar 8. Mikrograf SEM dari katalis  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  dan  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (Lin *et al.*, 1995)



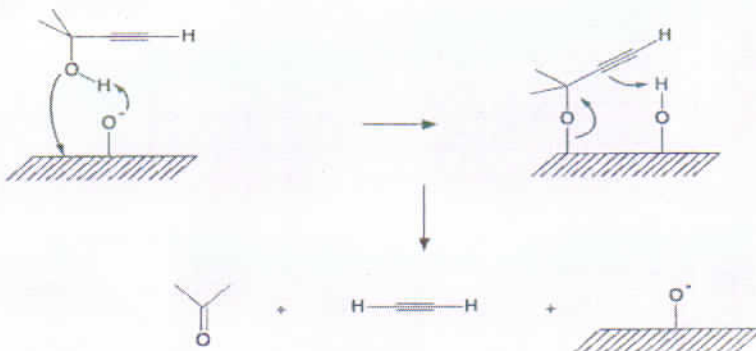
Gambar 9. Data EDX dari mikrograf SEM 6%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  yang dipreparasi dengan metode sol-gel dan dikalsinasi pada  $600^\circ\text{C}$  selama 2 jam (Situmeang *et al.*, 2004).

Selanjutnya, Mikrograf SEM 6%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  yang dikomplemenkan dengan analisis EDX memberikan informasi riil dari komposisi % (b/b) unsur-unsur dalam senyawa 6%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  tersebut seperti dipaparkan pada Gambar 9 di atas.

## VI Pemanfaatan Kromatografi gas

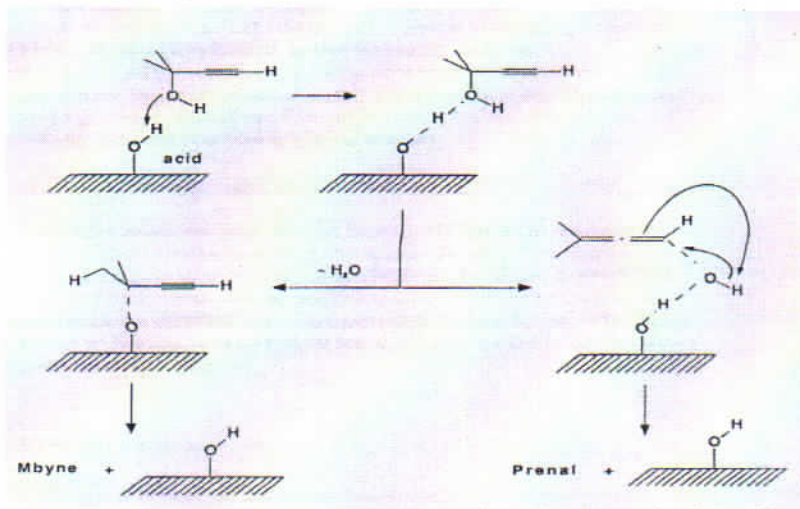
Analisis kromatografi gas dalam bidang katalis digunakan untuk analisis produk dan reaktan yang ada selama proses konversi berlangsung, juga dapat digunakan untuk analisis karakteristik keasaman dan kebasaan suatu bahan katalis. Pada analisis produk konversi suatu reaktan dengan kromatografi gas, tentunya, pemilihan kolom, fasa gerak dan detektor bergantung pada karakteristik bahan produk dan reaktannya. Sedangkan, pada analisis keasaman dan kebasaan suatu bahan katalis, umumnya menggunakan metode titrasi dan spektroskopi yang menggunakan molekul "probe". Kebanyakan teknik tersebut memerlukan peralatan yang spesifik dan penanganan sampel khusus.

Sedangkan metode kromatografi gas, memiliki kespesifikan molekul hasil reaksi sebagai tanda reaksi pada situs asam atau situs basa, sensitivitas dan selektivitas yang baik pada rentang temperatur yang luas. Bahan kimia yang digunakan sebagai acuan adalah 2-Methyl-3-butyn-2-ol (MBOH), tert-alkynol sederhana. Senyawa tersebut dalam suasana basa, akan memberikan hasil senyawa butanon dan senyawa asetilen pada permukaan katalis bersitus basa, seperti dipaparkan pada Gambar 10 di bawah ini.



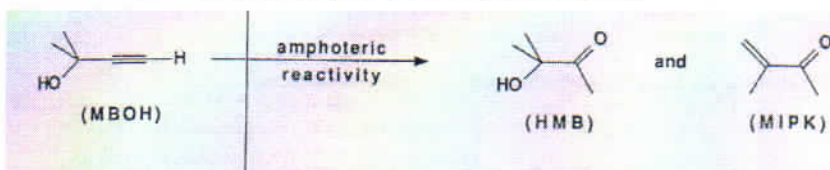
Gambar 10. Skematis reaksi yang terjadi pada situs basa suatu katalis menggunakan sampel methyl butynol (Pernot *et al.*, 1991).

Pada suasana asam, methyl-3-butyn-2-ol (MBOH), diubah menjadi 3-Methyl-3-buten-1-yne (Mbyne) dan senyawa aldehyd (prenal) oleh permukaan katalis bersitus asam seperti ditampilkan pada Gambar 11.



Gambar 11. Skematis reaksi yang terjadi pada situs asam Lewis dan Bronsted – Lowry dengan sampel methyl butynol (Pemot *et al.*, 1991).

Jika reaktivitas permukaan katalis bersifat amfoterik, maka konversi senyawa methyl-3-butyn-2-ol (MBOH) menghasilkan senyawa hidroksi-3-metil-2-butanon (HMB) dan 3-metil-3-buten-2-on (MIPK) seperti dipaparkan pada Gambar 12.



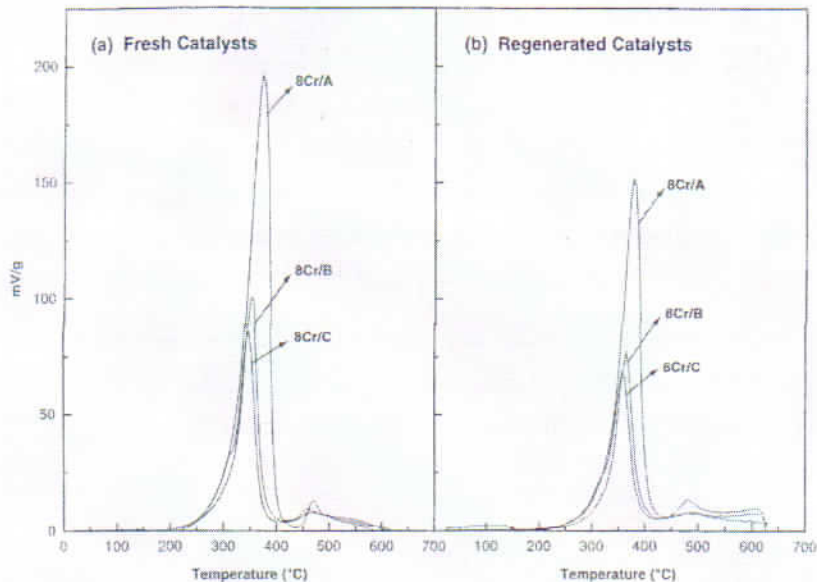
Gambar 12. Skematis reaksi yang terjadi pada situs amfoterik permukaan katalis dengan sampel methyl butynol (Pemot *et al.*, 1991).

Analisis dilakukan dengan menggunakan detektor ionisasi-nyala dan kolom Silocel yang mengandung 15% TCEPE serta bantuan sampel murni rujukan. Metode ini tentu dapat mengetahui proses katalisis secara in-situ.

### VII Pemanfaatan TPR dan TPD

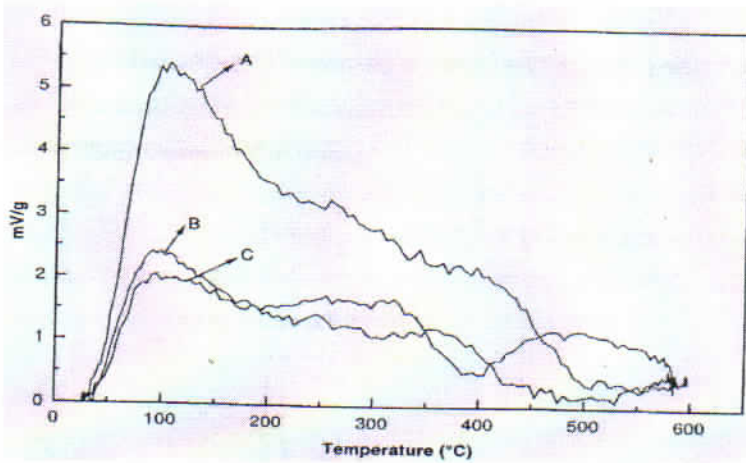
Pemanfaatan analisis reduksi dan desorpsi suatu bahan katalis dengan program temperatur merupakan suatu metode analisis untuk mengkaji interaksi yang sesungguhnya terjadi antara molekul reaktan dengan situs-situs aktif permukaan katalis, suhu terjadinya interaksi tersebut dan keadaan katalis setelah reaksi terjadi serta karakteristik keasaman permukaan katalis.

Pada Gambar 13, tampak satu puncak tunggal dari profil reduksi dengan hidrogen untuk katalis "baru" dan "regenerasi" dengan posisi  $T_{maks}$  keduanya berdekatan. Pergeseran  $T_{maks}$  antara katalis "baru" dengan "regenerasi" menyatakan interaksi berbeda antara Cr dengan pendukung.



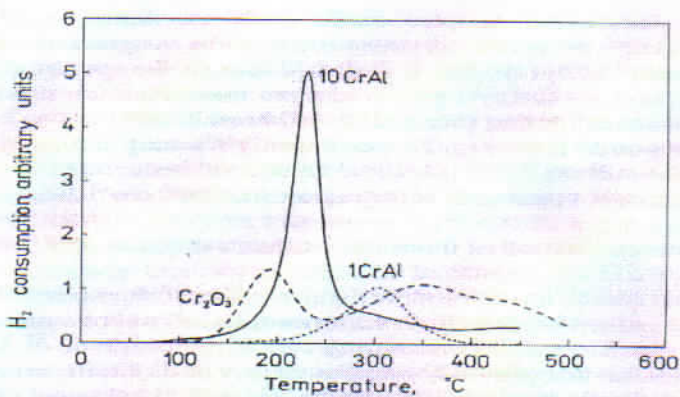
Gambar 13. Profil Reduksi –  $H_2$  program temperatur bagi katalis "baru" dan katalis "regenerasi" dengan luas permukaan pendukung  $Al_2O_3$ ; A = 202, B = 96, C = 65  $m^2/g$  (Cadus *et al.*, 1999).

Keasaman pendukung  $Al_2O_3$  ditentukan dengan menggunakan desorpsi  $-NH_3$  program temperatur seperti ditunjukkan oleh Gambar 14 di bawah ini. Secara umum, distribusi keasaman ketiga alumina adalah sama tetapi keasaman tertinggi per luas permukaan terdapat pada alumina C.



Gambar 14. Distribusi keasaman dari pengukuran desorpsi program temperatur -  $\text{NH}_3$  dengan luas permukaan pendukung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; A = 202, B = 96, C = 65  $\text{m}^2/\text{g}$  (Cadus *et al.*, 1999).

Identifikasi kemudahan suatu katalis mengoksidasi pada suatu temperatur dapat dijejaki melalui kemudahan suatu bahan katalis direduksi, seperti ditunjukkan pada Gambar 15 di bawah ini. Pada ketiga katalis berikut ini,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  dan 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ternyata, katalis  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mengkonsumsi hidrogen lebih dulu pada temperatur 190 °C dan juga pada temperatur sekitar 350 dan 450 °C. Sedangkan peningkatan kandungan dopan Cr-oksida dalam alumina menurunkan temperatur terjadinya reduksi.

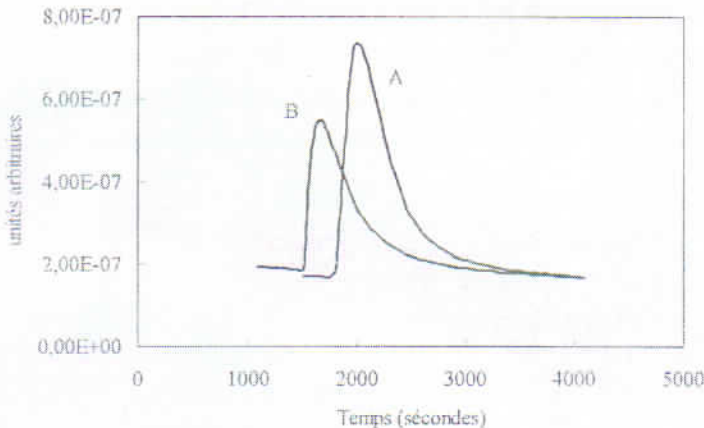


Gambar 15. Reduksi- $\text{H}_2$  program temperatur untuk katalis  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  dan kristalin  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Grzybowska *et al.*, 1998).

Kemudahan suatu bahan katalis tereduksi bermakna juga kurang kuatnya oksigen terikat dalam senyawa bahan katalis tersebut. Selanjutnya, banyaknya hidrogen yang dikonsumsi dapat digunakan untuk menentukan keadaan bilangan oksidasi dari logam aktifnya. Sebagai contoh, puncak yang pertama merujuk pada reaksi  $2 \text{CrO}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  atau spesies  $\text{Cr}^{6+}$  menjadi spesies  $\text{Cr}^{3+}$ .

### VIII Pemanfaatan Spektroskopi Massa dan lainnya

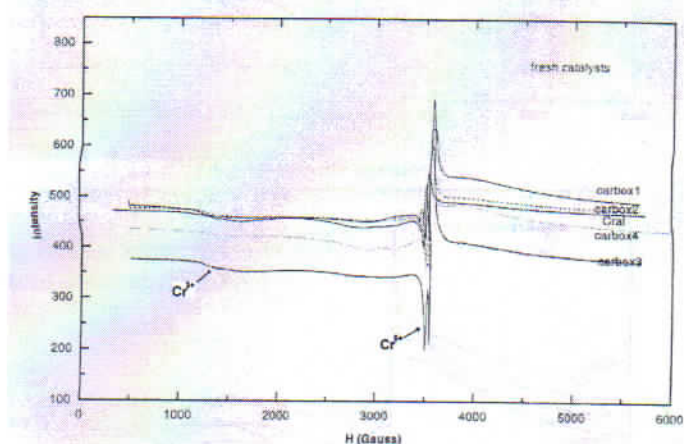
Spektroskopi massa dalam bidang katalis, umumnya digunakan sebagai komplemen analisis instrumen lainnya seperti kromatografi gas, tetapi dapat juga digunakan langsung untuk analisis produk reaksi yang terjadi, guna memprediksi mekanisme reaksi katalitik dan juga analisis molekul yang teradsorpsi pada permukaan atau di katalis setelah proses desorpsi diaplikasikan kembali pada temperatur yang lebih tinggi. Salah satu contoh aplikasi spektroskopi massa untuk identifikasi produk reaksi dipaparkan pada Gambar 16 di bawah ini.



Gambar 16. Pembentukan  $\text{C}_3\text{H}_6$  ( $m/e = 42$ ) yang diamati dengan Spektroskopi Massa, dimana A = katalis  $\text{LaCrO}_3$  dan B = katalis  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Situmeang, 2000).

Hasil puncak yang didapat pada Gambar 16, dapat digunakan juga untuk mengetahui keadaan oksidasi logam aktif (misal persentase  $\text{Cr}^{3+}$ , atau  $\text{Cr}^{2+}$ ) dalam katalis serta "bulk" oksigen katalis yang dikonsumsi untuk reaksi tersebut dengan cara

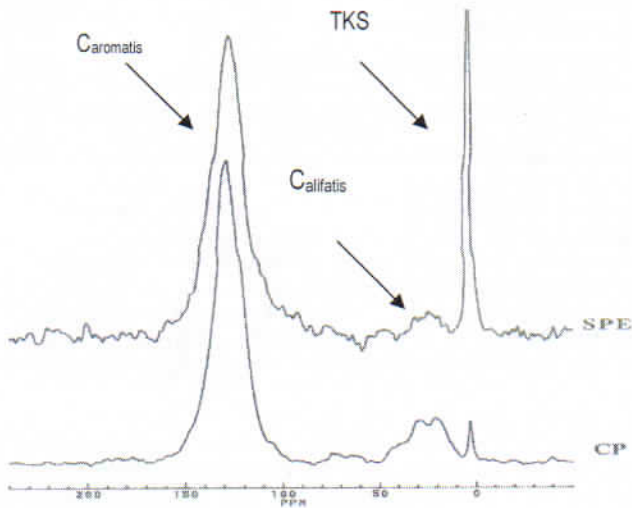
Analisis spektroskopi lainnya yang juga sering digunakan dalam bidang katalis adalah spektroskopi resonansi elektron, spektroskopi resonansi inti dan spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS) dan tentunya masih banyak lainnya. Penggunaan spektroskopi elektron dalam bidang katalis adalah untuk mengetahui keadaan bilangan oksidasi dari logam aktif dalam katalis sebelum dan sesudah reaksi. Pada Gambar 17 ditampilkan beberapa katalis  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dalam berbagai pendukung yang dipreparasi dari prekursor yang berbeda. Ternyata, bilangan oksidasi logam krom ada dua, yaitu  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{5+}$  seperti ditunjukkan di bawah ini.



Gambar 17. Spektre ESR dari katalis  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cadus and Gorris, 1999).

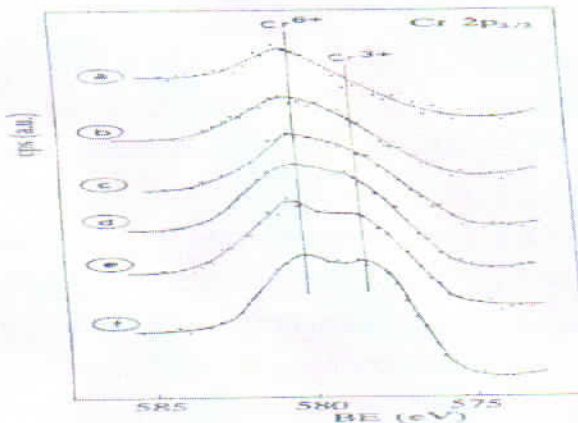
Keadaan bilangan oksidasi Cr pada Gambar 17 menunjukkan bahwa ada sebagian kecil ion logam  $\text{Cr}^{3+}$  yang terisolasi dan interaksi elektronik lemah terlihat pada 1500 G sedangkan ion logam  $\text{Cr}^{3+}$  yang berinteraksi kuat terlihat pada 3500 G. Ion logam  $\text{Cr}^{5+}$  teramati pada sekitar 3600 G dengan resonansi 2 puncak yang pemisahannya buruk.

Penggunaan spektroskopi resonansi magnetik inti selain untuk mengetahui keadaan bilangan oksidasi atom logam aktif dalam katalis juga dapat digunakan untuk mengetahui deaktivasi katalis akibat pembentukan "coke" serta jenis "coke" yang terbentuk. Pada Gambar 18 ditampilkan jenis "coke" yang terbentuk setelah reaksi perengkahan minyak bumi dengan menggunakan spektroskopi resonansi magnetik inti (NMR) –  $^{13}\text{C}$ .



Gambar 18. "Coke" yang dihasilkan pada reaksi perengkahan minyak bumi dengan NMR  $^{13}\text{C}$  dengan teknik eksitasi pulsa tunggal (SPE) dan teknik polarisasi bidang (CP) dengan rujukan dalam TKS, (trimetilsilyl) Silane (Snape *et al.*, 1995).

Selanjutnya penggunaan spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS) dalam bidang katalis selain unsur yang terkandung juga untuk mengetahui keadaan bilangan oksidasi



Gambar 19. Spektra XPS inti Cr  $2p_{3/2}$  untuk variasi dopan Cr dalam  $\text{Al}_2\text{O}_3$  di bawah ini : (a) 1,5 Cr, (b) 3,0 Cr, (c) 6,0 Cr, (d) 9,0 Cr, (e) 12,0 Cr dan (f) 15,0 Cr (Fierro *et al.*, 1992).



ion logam aktif dan interaksi yang terjadi terhadap lingkungannya melalui energi ikatan serta pengotor yang mungkin ada (Bukhtiyarov, 2000). Sebagai contoh, karakterisasi permukaan untuk mengetahui bilangan oksidasi ion Cr pada Alumina dengan variasi kandungan kromia ditampilkan pada Gambar 19.

Tampaknya, ion  $\text{Cr}^{6+}$  selalu ada dalam setiap variasi kandungan krom pada alumina, terlihat pada energi ikat 580 eV, sedangkan ion  $\text{Cr}^{3+}$  (energi ikat 578 eV) stabil pada kandungan krom yang tinggi.

### IX Kesimpulan

Pemahaman yang baik pada suatu proses preparasi bahan katalis, proses reaksi konversi dan optimalisasi produk yang terjadi, ternyata hanya mungkin dicapai dengan penggunaan alat bantu instrumentasi yang tepat untuk analisis kimianya. Kenyataannya, belum semua instrumentasi dapat melakukan analisis kimia secara *in-situ*, yang merupakan tahapan terpenting mengetahui apa yang terjadi sesungguhnya dalam proses konversi suatu bahan kimia. Namun, sejalan dengan kemajuan teknologi, preparasi katalis dan proses reaksi yang terjadi untuk mendapatkan hasil yang efisien dan optimal pasti akan dapat dicapai.

### Daftar Pustaka

- Abello, M.C., Velasco, A.P., Gorris, O.F., Rivarola, J.B. (1995). Temperature programmed desorption study of the acidic properties of  $\gamma$ -alumina. *Appl. Catal. A: General*, 129, p.93 – 100.
- Bukhtiyarov, V.I. (2000). XPS and SIMS characterization. *Catal. Today* 56, p. 403 – 414.
- Cadus, L.E., Mentasty, L R. and Gorris, O.F. (1999). Chromium Oxide Supported on Different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Supports : Catalytic Propane Dehydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 396 – 404.
- Cadus, L.E., and Gorris, O.F. (1999). Supported chromium oxide catalysts using metal carboxylate complexes : dehydrogenation of propane. *Appl. Catal. A: General*, 180, p. 247 – 260.
- Concepcion, P., Lopez Nieto, J.M. and Perez-Pariente, J. (1995). Oxidative dehydrogenation of propane on VAPO-5,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ALPO}_4$ -5, and  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$  catalysts. Nature of selective sites. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 99, 173 – 182.
- Farrauto, R.J., Lampert, J.K. Hobson, M.C. and Waterman, E.M. (1995). *Appl. Catal., B: Environmental* 6, 263 – 270.
- Farrauto, R.J., Hobson, M., Kennelly, T. and Waterman, E.M. (1992). *Appl. Catal. A*, 81, 227.
- Fierro, J.L.G., Corberan, V.C. and Gorris, O.F. (1992). Propane dehydrogenation and coke formation on chromia-alumina catalysts : Effect of Reductive Pretreatments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p. 2670 – 2674.
- Konig, D., Wiber, W., Poindexter, B., McBride, J., Graham, G. and Otto, K. (1994). *Catal. Lett.*, 29, 329.

- Grzybowska, B., Sloczynski, J., Grabowski, R., Wcislo, K., Kozłowska, A., Stoch, J. and Zielinski, J. (1998). Chromium Oxide/Alumina Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane. *J. Catal.*, 178, 687 – 700.
- [Http://www.ccrllq.org](http://www.ccrllq.org) : Vision 2020 Catalysis Report.
- Kisi, E.H. (1994). *Rietveld Analysis of Powder Diffraction Pattern*. department of Mechanical Engineering University of Newcastle. Material Forum, Callaghan NSW 2308 Australia. p. 135 -153.
- Lin, P.Y., Skoglundh, M., Lowendahl, L., Otterstedt, J.E., Dahl, L., Jansson, K. and Nygren, M. (1995). Catalytic purification of car exhaust over cobalt- and copper-based metal oxides promoted with platinum and rhodium. *Appl. Catal. B : Environmental*, 6, 237 – 254.
- Mozzi, R.L. & Warren, B.E. (1969). The structure of vitreous silica. *J. Appl. Cryst.*, 2, 164.
- Pernot, H. L., Luck, F. and Popa, J.M. (1991). Methylbutynol : a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids. *Appl. Catal.*, 78, 213 – 225.
- Ribeiro, F.H. Chow, M. and Dalla Betta, R.A. (1994). *J. Catal.*, 146, 537.
- Situmeang, R.T.M. (2000). *Deshydrogenation du Propane en presence de systemes catalytiques [oxydes de chrome – oxydes de terres rares]*. Universite de Louis Pasteur, Starsbourg, France. p. 105.
- Situmeang, R.T.M., Rilyanti, M. dan Sunyono (2005). *Pembuatan Katalis LaCrO<sub>3</sub> Bependukung Zeolit dengan Metode Freezedrying untuk Konversi Propana*. Laporan Penelitian Hibah Bersaing XIII.
- Snape, C.E., McGhee, B.J., Andresen, J.M., Hughes, R., Koon, C.L. and Hutchings, G. (1995). Characterisation of coke from FCC refinery catalysts by quantitative solid state <sup>13</sup>C NMR. *Appl. Catal. A: General*, 129, 125 – 132.
- Wiedermann, H.G and Bayer, G. (1977). *Chemtech.*, June 1977, p. 381 – 389.
- Wang, S., Murata, K., Hayakawa, T., Hamakawa, S. and Suzuki, K. (2000). Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts. *Appl. Catal. A : General*, 196, 1 – 8.
- West, A.R. 1992. *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Wiley & Sons, Singapore.
- Zeuthen Per., J. Bartholdy., and F.E. Massoth. 1995. Temperature programmed oxidation studies of aged V-containing hydroprocessing catalysts. *Appl. Catal. A: General* 129, p. 43 -45.
- Zheng, W., Pang, W., Meng, G. and Peng, D. (1999). Hydrothermal synthesis and characterization of LaCrO<sub>3</sub>. *J. Mater. Chem.*, 9, 2833 – 2836.