

Pengaruh Jumlah *Dopant* Zn pada MgF_2 terhadap Keasaman $Mg_{1-x}Zn_xF_2$

Stanza Farid Zakaria, Agus Wahyudi dan Irmina Kris Murwani
Departemen Kimia, Fakultas Sains, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
e-mail: irmina@chem.its.ac.id

Abstrak—Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ ($x=0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ dan $0,150$) dengan metode sol-gel. Padatan hasil sintesis ditentukan keasamannya dengan metode adsorpsi piridin kemudian diamati dengan spektrofotometer FTIR. Sisi asam tertinggi baik Lewis maupun Brønsted diperoleh pada padatan $Mg_{0,925}Zn_{0,075}F_2$. Semakin besar jumlah mol dopant Zn yang ditambahkan, semakin tinggi keasaman padatan.

Kata Kunci— $Mg_{1-x}Zn_xF_2$, Asam Lewis, Asam Brønsted, Sol-gel, Dopant.

I. PENDAHULUAN

PADATAN fluorida diketahui memiliki sisi asam Lewis dan Brønsted [1]. Salah satu contoh padatan fluorida yang memiliki sisi asam Lewis dan Brønsted yaitu MgF_2 . Namun sisi asam Lewis dan Brønsted MgF_2 dinilai masih rendah. Padatan dengan sisi keasaman yang baik diperlukan untuk katalisis reaksi tertentu [2]. Dalam penelitian ini, permasalahan keasaman yang rendah pada padatan MgF_2 diatasi dengan penambahan logam Zn yang memiliki sifat asam Lewis dan juga Brønsted dengan cara *doping* [3].

Sintesis padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ dapat dilakukan dengan metode sol-gel. Padatan yang dihasilkan dari metode sol-gel memiliki karakteristik yang khas seperti memiliki pori, memiliki lapisan tipis dan berbentuk serbuk [4]. Proses sintesis metode sol-gel yaitu melalui rute koloid dan kemudian terjadi perubahan fase dari suspensi koloid yang disebut dengan sol, lalu menjadi fase cair kontinu yang disebut dengan gel [5].

Proses metode sol-gel diawali dengan hidrolisis yaitu pembentukan suspensi koloid dengan diameter <200 nm yang dihasilkan dari reaksi antara prekursor dengan pelarut. Setelah itu ditambahkan *gelating agent* sehingga dihasilkan sol. Pada tahap ini dilakukan pengadukan secara terus menerus agar jumlah sol bertambah dan selanjutnya akan membentuk jaringan gel. Gel tersebut dikeringkan sehingga didapatkan *xerogel* [6].

Metode sol-gel memiliki beberapa keunggulan yaitu dapat digunakan pada suhu relatif rendah, homogenitas yang baik serta dapat memperbesar ukuran permukaan [7].

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

1) Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, PTFE, seperangkat alat vakum, oven (BINDER Germany) dan Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) (Shimadzu).

2) Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah padatan magnesium turning (Sigma-Aldrich, 99,98%), HF (Merck, 40%), metanol kering (Merck, 99,9%) dan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich, 98%).

Tabel 1.

Notasi sampel

Notasi sampel	mol		
	Mg	Zn	F
MgF_2	1	0	2
$Mg_{0,975}Zn_{0,025}F_2$	0,975	0,025	2
$Mg_{0,950}Zn_{0,050}F_2$	0,950	0,050	2
$Mg_{0,925}Zn_{0,075}F_2$	0,925	0,075	2
$Mg_{0,900}Zn_{0,100}F_2$	0,900	0,100	2
$Mg_{0,850}Zn_{0,150}F_2$	0,850	0,150	2

B. Sintesis Padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ ($x=0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ dan $0,150$)

Sintesis padatan dilakukan dengan metode sol-gel. Pada tahap awal sintesis, Mg turning direaksikan dengan metanol, kemudian direfluks pada suhu 65 °C. Kemudian ditambahkan larutan Zn^{2+} dalam metanol sesuai perhitungan stoikiometri. Setelah itu campuran ditambahkan HF 40% sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Selanjutnya gel dipisahkan dari larutan dengan sentrifugasi. Gel yang telah terpisah dari filtrat dikeringkan dan dikalsinasi. Notasi padatan hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 1.

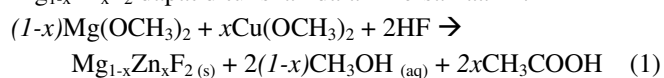
C. Penentuan Keasaman Padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR

Keasaman padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ ($x=0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ dan $0,150$) ditentukan dengan metode adsorpsi piridin-FTIR. Mula-mula diambil sampel padatan sebanyak ± 30 mg kemudian dipanaskan pada suhu 150 °C dengan dialiri gas nitrogen selama 15 menit. Setelah proses pemanasan, sampel ditetesi dengan piridin sebanyak 60 μ L dan didiamkan selama 10 menit pada suhu kamar. Setelah itu sampel dianalisis dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 1900 hingga 1300 cm^{-1} .

III. HASIL DAN DISKUSI

A. Hasil Sintesis Padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$

Sintesis padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ ($x=0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,150$) mula-mula dilakukan dengan pembuatan prekursor. Prekursor yang digunakan yaitu logam alkoksida yang didapatkan dengan mereaksikan Mg turning dan metanol. Mg turning berfungsi sebagai sumber kation Mg^{2+} dan metanol berfungsi sebagai pelarut. Kemudian campuran tersebut direaksikan dengan larutan Zn^{2+} hingga dihasilkan emulsi putih. Penambahan larutan Zn^{2+} yang disebut dengan metode *doping*, merupakan modifikasi katalis yang dapat mempengaruhi sifat padatan [5][8]. Penambahan larutan dilakukan saat pertengahan proses refluks agar homogen. Selanjutnya adalah pembuatan sol yang dilakukan dengan penambahan asam fluorida (HF) 40%. Reaksi pembentukan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ dapat dituliskan dalam Persamaan 1.

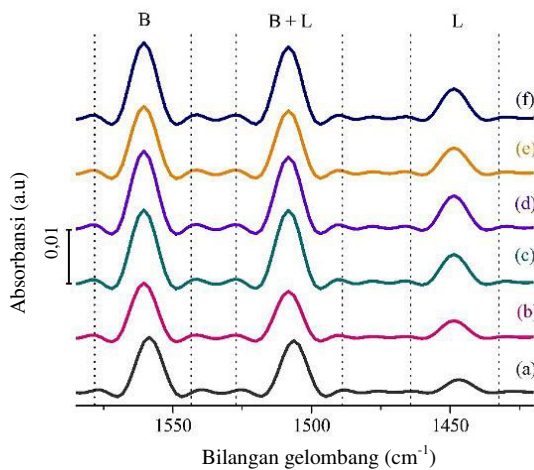


Proses pengadukan dilakukan agar terjadi proses polimerisasi yang disebut dengan gelasi [9]. Gel yang

diperoleh dicuci dengan aquabides untuk menghilangkan prekursor yang tidak bereaksi. Selanjutnya yaitu proses pengeringan dan dihasilkan *xerogel*. *Xerogel* dikalsinasi agar metoksi sisa dalam padatan terdekomposisi, sehingga hanya diperoleh $Mg_{1-x}Zn_xF_2$.

B. Hasil Penentuan Keasaman Padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR

Proses penentuan keasaman pada penelitian ini dilakukan dengan metode adsorpsi piridin yang dilanjutkan dengan pengamatan FTIR [10]. Piridin digunakan sebagai *probe* dikarenakan pasangan elektron bebas dari piridin dapat berinteraksi dengan sisi asam pada permukaan katalis. Spektra FTIR keasaman padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ ($x=0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,150$) ditunjukkan pada Gambar 1.



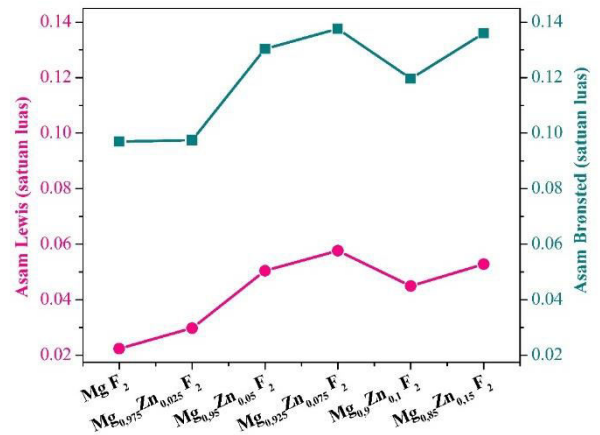
Gambar 1. Spektra piridin-FTIR (a) MgF_2 , (b) $Mg_{0,975}Zn_{0,025}F_2$, (c) $Mg_{0,950}Zn_{0,050}F_2$, (d) $Mg_{0,925}Zn_{0,075}F_2$, (e) $Mg_{0,900}Zn_{0,100}F_2$ dan (f) $Mg_{0,85}Zn_{0,15}F_2$.

Pada Gambar 1 terdapat puncak spektra pada 3 rentang bilangan gelombang yang berbeda. Puncak vibrasi pada rentang bilangan gelombang 1470-1430 cm^{-1} merupakan indikasi adanya serapan dari sisi asam Lewis, sedangkan pada rentang bilangan gelombang 1575-1550 cm^{-1} merupakan indikasi dari sisi asam Brønsted. Pada rentang bilangan gelombang 1520-1480 cm^{-1} merupakan indikasi serapan sisi asam Lewis dan Brønsted yang muncul pada bilangan gelombang yang sama [11]. Pada penelitian ini dilakukan perhitungan besarnya sisi asam padatan secara semikuantitatif dengan metode integrasi luasan di bawah puncak yang ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data jumlah sisi asam padatan

Nilai x pada padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$	Sisi asam (satuan luas)	
	Lewis	Brønsted
0,000	0,022	0,097
0,025	0,030	0,098
0,050	0,050	0,130
0,075	0,058	0,138
0,100	0,045	0,120
0,150	0,053	0,136

Tabel 2 dapat digunakan untuk mengetahui kecenderungan sisi asam Lewis maupun Brønsted yang disajikan pada Gambar 2. Luas sisi asam yang merupakan jumlah sisi asam dialurkan terhadap jenis padatan hasil sintesis.



Gambar 2. Sisi asam Lewis (—●—) dan Brønsted (—■—) terhadap padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$.

Gambar 2 menunjukkan grafik sisi asam Lewis maupun Brønsted memiliki kecenderungan yang sama, namun nilai luas sisi asam Brønsted lebih tinggi dibandingkan dengan Lewis. Hal ini merupakan indikasi terbentuknya ZnO sehingga sisi Brønsted pada padatan meningkat [12]. Nilai keasaman tertinggi baik asam Lewis maupun Brønsted diperoleh pada padatan $Mg_{0,925}Zn_{0,075}F_2$.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dan pembahasan yang dilakukan, padatan $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ telah berhasil disintesis dengan metode sol-gel. Keasaman tertinggi baik asam Lewis maupun Brønsted diperoleh pada padatan $Mg_{0,925}Zn_{0,075}F_2$. Hasil penentuan keasaman menunjukkan bahwa penambahan *dopant* Zn dapat meningkatkan sisi asam padatan baik asam Lewis maupun Brønsted.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Tim Penelitian Katalis, Ditjen Penguatan Risbang – Kemenristekdikti pada Penelitian Berbasis Kompetensi No. 841/PKS/ITS/2018, Laboratorium Kimia Material dan Energi, Departemen Kimia FS ITS serta semua pihak yang turut membantu.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] M. Wojciechowska, M. Zieliński, and M. Pietrowski, “MgF2 as a non-conventional catalyst support,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 120, no. 1, pp. 1–11, Mar. 2003.
- [2] L. Zhou, T.-H. Nguyen, and A. A. Adesina, “The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 104, pp. 310–318, Dec. 2012.
- [3] L. Kong, G. Li, H. Wang, W. He, and F. Ling, “Hydrothermal catalytic conversion of biomass for lactic acid production,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, no. 3, pp. 383–388, Mar. 2008.
- [4] J. Krishna Murthy, U. Groß, S. Rüdiger, E. Kemnitz, and J. M. Winfield, “Sol-gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride,” *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 3, pp. 739–746, Mar. 2006.
- [5] I. K. Murwani, K. Scheurell, and E. Kemnitz, “Liquid Phase Oxidation of Ethylbenzene on Pure and Metal Doped HS-AIF3,” *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 227–231, 2008.
- [6] S. Rüdiger, U. Groß, and E. Kemnitz, “Non-aqueous sol-gel synthesis of nano-structured metal fluorides,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 128, no. 4, pp. 353–368, Apr. 2007.
- [7] B. Abu-Jdayil, M. A. Al-Nakoua, M. H. El-Naas, and A. Khaleel, “Rheological characteristics of nickel-alumina sol-gel catalyst,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 102, pp. 85–89, Oct. 2012.

- [8] J. K. Murthy, U. Gross, S. Rüdiger, E. Ünveren, W. Unger, and E. Kemnitz, "Synthesis and characterization of chromium(III)-doped magnesium fluoride catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 282, no. 1, pp. 85–91, 2005.
- [9] P. Muralidharan, I. Prakash, M. Venkateswarlu, and N. Satyanarayana, "Sol-gel synthesis and structural characterization of nanocomposite powder: NiAl₂O₄:SiO₂."
- [10] O. C. H. Arjek and I. Fatimah, "Modifikasi Zeolit Dengan Tembaga (Cu) Dan Uji Sifat Katalitiknya Pada Reaksi Esterifikasi," *Chemical*, vol. 3, no. 1, pp. 20–27, Dec. 2017.
- [11] C. Cochon, T. Corre, S. Celerier, and S. Brunet, "Catalytic fluorination of 2-chloropyridine over metal oxide catalysts in gas phase in the presence of HF," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 413–414, pp. 149–156, Jan. 2012.
- [12] Q. A'yuni, "Sintesis Katalis MgF₂ Metode Sol-Gel dengan Gelating Agent Etanol dan Etilen Glikol serta Kinerjanya pada Reaksi Asetilasi Gliserol," Institut Teknologi Sepuluh Nopember, 2015.