

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar ramah lingkungan dikarenakan terbuat dari sumber yang dapat diperbaharui. Badan Pengujian dan Bahan Amerika (*The American Society for Testing and Materials* atau ASTM) mendefinisikan biodiesel sebagai mono-alkil ester yang diproduksi dari berbagai macam bahan baku lipid, termasuk minyak hewani dan nabati [12]. Minyak nabati telah diidentifikasi diidentifikasi sebagai bahan mentah terbaik karena sustainabilitas keterbaruan, dan energi yang dihasilkan menyerupai petro-diesel [13]. Penggunaan minyak nabati dan hewani secara langsung sebagai bahan bakar tidak efektif dikarenakan massa molekul yang besar dan viskositas kinematik yang tinggi. Kekurangan penggunaan minyak tersebut untuk dijadikan bahan bakar apat mengurangi performa dari mesin dan masalah lain, seperti pengentalan minyak yang dapat berubah menjadi gel [14].

Beberapa metode dapat dilakukan untuk mengatasi permasalahan tersebut, seperti mencampurnya dengan petro-diesel (atau dengan minyak bumi) [15], mikroemusifikasi [16], pyrolysis [17], dan transesterifikasi [2]. Pembuatan biodiesel biasa berasal dari proses esterifikasi asam lemak bebas (*free fatty acid*) atau proses transesterifikasi dari trigliserida menggunakan metanol atau etanol [5]. Proses esterifikasi dibutuhkan untuk mengubah asam lemak bebas (FFA) menjadi ester. Sedangkan, transesterifikasi Transesterifikasi dilakukan untuk mengubah trigliserida menjadi ester [5,18]. Esterifikasi dapat dilakukan menggunakan katalis homogen dan heterogen, contohnya asam padat, dan transesterifikasi mereaksikan hasil proses esterifikasi menggunakan katalis basa [19].

Terdapat beberapa keuntungan pada proses transesterifikasi, yaitu konversi tinggi dengan biaya yang relatif murah tinggi, kondisi reaksi yang tidak begitu rumit, hasil yang didapat menyerupai bahan bakar dari minyak bumi bumi, dan dapat diaplikasikan untuk produksi dengan skala industri. Kelemahan pada proses

transesterifikasi adalah dibutuhkannya minyak yang memiliki kandungan air dan asam lemak bebas (*free fatty acid* atau FFA) yang rendah, pemisahan yang cukup rumit, dan pada tahap purifikasi terdapat kemungkinan terjadinya reaksi sampingan, dan persoalan limbah air yang akan terbentuk [2,16,17,20].

Pada proses pembuatan biodiesel, banyak parameter yang dapat mempengaruhi hasil biodiesel, meliputi tipe reaksi, waktu pengadukan, suhu yang digunakan, tipe dan konsentrasi katalis, perbandingan pelarut dengan minyak, tipe pelarut, dan bahan yang digunakan sebagai bahan baku biodiesel [2,17,21].

2.1.1 Esterifikasi

Proses esterifikasi dilakukan untuk mengubah asam lemak bebas (*free fatty acid* atau FFA) yang terdapat dalam CPO menjadi metil ester [5,18]. Pemilihan pada cara memproses material, terutama pelarut dan tipe katalis, dipengaruhi oleh bahan mentah yang digunakan karena bahan tersebut memiliki tipe komponen yang berbeda, seperti asam lemak bebas (FFA), kontaminasi bahan, dan sebagainya [22,23].

Penggunaan katalis homogen pada biodiesel dinilai efektif, namun menghasilkan masalah serius, seperti implementasi dari separasi produk dan proses purifikasi produk yang rumit membuat biaya produksi biodiesel menggunakan katalis homogen memakan biaya yang cukup tinggi. Biodiesel dengan memanfaatkan katalis heterogen dilakukan untuk bersaing secara ekonomi maupun komersial dengan petro-diesel. Selain itu, penggunaan tersebut dilakukan karena langkah pengerjaan reaksi yang tidak rumit dan membatasi jumlah separasi bahan dengan katalis. Katalis padat heterogen dapat dengan mudah bergabung dengan pelarut yang digunakan, menjadikan proses esterifikasi dengan katalis heterogen lebih efisien untuk dilakukan.

2.1.2 Transesterifikasi

Metode transesterifikasi adalah metode yang paling banyak yang digunakan. Pada proses ini, trigliserida diubah menjadi metil ester [5]. Keberhasilan dari sebuah reaksi dan hasil biodiesel dipengaruhi katalis yang ditambahkan alkohol yang menyeimbangkan menyetimbangkan reaksi menuju produk karena reaksinya *reversible* [21,24]. Alkohol yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah metanol atau etanol. Katalis yang dapat digunakan adalah KOH, NaOH, dan H₂SO₄.

Metode ini memiliki beberapa kekurangan, seperti proses pemisahan yang relatif panjang, banyaknya air limbah yang akan terbentuk, dan korosi pada peralatan yang digunakan [25]. Penelitian terus dilakukan untuk mengatasi permasalahan tersebut, yaitu penggunaan katalis heterogen pada prosesnya. Katalis heterogen yang dapat digunakan adalah asam padat dan basa, zeolit, dan polimer, sehingga proses menjadi relatif mudah dan meminimalisir tahap purifikasi yang harus dilakukan.

Penggunaan biokatalis pada proses transesterifikasi dapat dilakukan [26–28], walaupun terdapat beberapa isu yang akan muncul, seperti harga preparasi yang tinggi, kelayakan untuk digunakan kembali, stabilitasnya rendah, dan ketahanan akan enzim lain yang terdapat di dalam biokatalis tersebut [25,29-30].

Faktor penting yang mempengaruhi proses transesterifikasi adalah sebagai berikut:

a. Konsentrasi katalis

Penggunaan konsentrasi katalis ditentukan berdasarkan pada bahan baku yang akan direaksikan. Konsentrasi katalis asam heterogen digunakan karena jumlah gugus sulfat yang terikat bersifat polar menghasilkan konversi asam lemak bebas pada bahan baku dapat digunakan [29]

b. Perbandingan molar alkohol dengan minyak

Transesterifikasi adalah reaksi setimbang yang membutuhkan alkohol dalam jumlah berlebih agar kesetimbangan menuju pembentukan ester asam lemak, karena bahan baku yang digunakan memiliki kadar asam lemak bebas yang tinggi [29,31].

c. Waktu reaksi

Bertambahnya waktu reaksi yang dilakukan pada proses transesterifikasi akan berpengaruh pada semakin besarnya *yield* yang akan diperoleh. Sebagai contoh, metil ester secara signifikan didapat pada waktu 1-2 jam pertama reaksi dan pada 3-5 jam setelahnya, kandungan metil ester tidak memiliki kenaikan yang signifikan [31].

d. Suhu reaksi

Berbagai variasi suhu reaksi digunakan untuk menghasilkan metil ester dari bahan baku trigliserida. Peningkatan suhu yang dilakukan berpengaruh pada peningkatan laju transesterifikasi. Suhu optimal yang digunakan untuk menghilangkan kadar asam lemak yang terdapat pada bahan baku adalah suhu 80°C [29].

2.2 CPO Parit

Minyak kelapa sawit (*Crude Palm Oil* atau CPO) adalah jenis minyak yang paling banyak diproduksi di Indonesia menjadikan Indonesia sebagai negara sebagai produsen CPO terbesar dunia dengan produksi mencapai 30,9 juta ton pada tahun 2015 [1]. Minyak CPO diperoleh dari daging buah sawit (*Elaeis guineensis*) yang telah diproses secara luas. Satu dari proses tersebut adalah pemutihan adsorpsi (*adsorption bleaching*) untuk menghasilkan minyak kelapa sawit olahan, dihilangkan warnanya, dan dihilangkan baunya (*refined, bleaching, deodorized palm oil* atau disebut RBD *Palm Oil*) [32,33].

Bahan yang terdapat di dalam CPO adalah 50% asam lemak bebas jenuh dan 50% asam lemak bebas tak jenuh [33]. Pada proses pengolahan CPO untuk menjadi RBD minyak sawit menghasilkan limbah yang hanya akan dibuang menuju kali atau parit. Jenis CPO yang akan dipakai pada penelitian ini adalah CPO yang berasal dari parit agar tidak bersaing dengan ketersediaan pangan maupun sebagai perwujudan untuk pemanfaatan limbah yang telah dihasilkan.

Hasil dan karakterisasi yang didapatkan dari pembuatan biodiesel menggunakan limbah pabrik akan berbeda bergantung pada material dan metode yang digunakan. Penggunaan CPO sebagai bahan baku pembuatan biodiesel akan menurunkan biaya produksi, pemeliharaan hasil dan kualitas biodiesel yang didapat, dan produk tersebut ramah lingkungan. Produksi biodiesel menggunakan limbah atau produk sampingan dari minyak memiliki banyak manfaat, namun diperlukan dilakukannya penelitian untuk:

- a. Merancang metode yang efisien untuk menghasilkan biodiesel dengan hasil dan kualitas tinggi, juga menggunakan minimum biaya dan dampaknya pada lingkungan.
- b. Mengembangkan strategi komprehensif untuk menghubungkan dan mengangkut limbah dari lokasi dan fasilitas produksi minyak kelapa sawit.
- c. Melakukan uji secara lengkap pada biodiesel yang diproduksi dari jenis produk sampingan atau limbah minyak kelapa sawit untuk menentukan kinerja dan pengaruhnya terhadap mesin.
- d. Mengimplementasi peningkatan yang diperoleh dari studi keberlanjutan untuk menciptakan biodiesel yang terjangkau, ramah lingkungan, dan menguntungkan pada penggunaan produk minyak kelapa sawit [2,17,33].

2.3 Sekam Padi

Indonesia sebagai negara agraris menghasilkan beras sebagai produk pertanian utamanya. Proses penggilingan padi menghasilkan sebanyak 72% beras, 5-8% dedak, dan 20-22% sekam [34]. Sekam yang dihasilkan sebagai produk sampingan penggilingan padi berlimpah, namun pemanfaatannya selama ini hanya didominasi sebagai bahan bakar batu bata, atau dibuang.

Analisis sekam padi menggunakan *Scanning Electron Microscopy* dilakukan [35] untuk mengetahui bagian luar dari sekam padi, sekam padi yang dibakar, dan abu putih sekam padi. Sekam padi yang belum dibakar memiliki permukaan dengan bulu halus dan juga menunjukkan butiran dalam jumlah besar tersebar di seluruh

epidermis (permukaan luar). Pembakaran yang dilakukan pada sekam padi menghasilkan permukaan yang menyusut dan menjadi butiran yang relatif halus. Selanjutnya, abu putih sekam padi yang didapat dari hasil pembakaran pada suhu tinggi menghilangkan butiran halus pada lapisan epidermisnya, namun tetap memiliki struktur aslinya.

Sekam padi adalah bagian dari butir padi yang jarang dipakai. Kandungan yang terdapat paling besar dalam sekam padi adalah silika sebanyak 15-20% [36]. Ketersediaan bahan baku yang begitu signifikan menjadikan sekam padi sebagai ekstraksi silika menjadi ekonomis. Sekam padi adalah bahan berligno-selulosa seperti biomassa lainnya, namun mengandung silika yang tinggi. Kandungan kimia pada sekam padi terdiri dari 50% selulosa, 25-30% lignin, dan 15-20% silika [8]. Silika pada sekam padi didapat dengan membakar sekam padi hingga terbentuk abu. Abu pada sekam padi memiliki kandungan silika reaktif sekitar 85%-90% [37].

Pada proses pembakaran akibat panas yang terjadi akan menghasilkan perubahan struktur silika yang berpengaruh pada kehalusan butiran abu. Tahap awal pembakaran pada suhu 100°C, sekam padi kehilangan sejumlah zat yang terdapat di dalamnya. Suhu 300°C membuat zat-zat yang mudah menguap pada sekam padi mulai terbakar dan memperbesar kehilangan berat. Sekam padi kehilangan berat terbesar pada suhu 400°C-500°C dan terbentuknya oksida karbon. Kenaikan suhu di atas 600°C pada pembakaran sekam padi ditemukan beberapa formasi kristal *quartz*. Penambahan suhu di atas 600°C mengubah sekam padi menjadi kristal silika [38,39].

Partikel nanosilika yang diperoleh dari pembakaran abu sekam padi akan berbentuk aglomerat dengan ukuran 5-10 nm [40] dan tingginya luas permukaan yang diakibatkan oleh dekomposisi di atmosfer udara [41]. Senyawa organik terurai pada sekam padi saat dipanaskan akan menjadi H₂O, CO, dan CO₂, serta sisanya tetap menjadi karbon dan SiO₂ [42].

2.4 Silika

Silika termasuk ke dalam material yang secara kuantitatif memiliki jumlah yang besar di alam. Silikon atau Si adalah unsur semi logam yang dapat berbentuk serbuk atau kristal hitam bewarna keabu-abuan. Silika atau silikon dioksida (SiO_2) merupakan senyawa kimia yang terbentuk dari atom silikon dan oksigen [42]. Jenis silika yang terdapat setelah mengalami reaksi kimia adalah silika amorf dan silika kristalin.

Struktur dari silika yang terbentuk ditentukan oleh temperatur dan tekanan pada saat terbentuknya silika, atau kecepatan pendinginan yang mengakibatkan padatan silika membentuk struktur yang berbeda pada kasus lainnya. Orientasi dan posisi dari tetrahedron yang dibentuk mengakibatkan struktur silika kristalin memiliki beragam bentuk. Bentuk umum silika kristalin adalah tiga, yaitu kuarsa tridmit, dan kristobalit. Silika kuarsa terbentuk pada temperatur sekitar $820\text{-}870^\circ\text{C}$, kemudian silika tridmit terbentuk pada suhu $870\text{-}1470^\circ\text{C}$, dan dibutuhkan suhu 1470°C untuk menghasilkan silika kristobalit [5,12,38].

Struktur silika yang terbentuk akan mempengaruhi sifat-sifat fisis dan kimia dari silika yang dijadikan sebagai katalis sebuah reaksi. Sampel silika yang didapat diuji menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* untuk menguji gugus fungsional silika yang terbentuk dan *X-Ray Diffraction* digunakan untuk pengujian struktur kristal silika [12].

2.3.1 Silika Gel

Silika gel merupakan silika amorf yang tersusun secara teratur dari gabungan Si-OH, kemudian membentuk polimer Si-O-Si [43]. Silika gel memiliki rumus kimia $\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. Kation Si^{2+} yang terkandung dalam struktur satuan mineral silika berkoordinasi secara tetrahedral dengan anion O^{2-} . Susunan SiO_4 pada silika terbentuk dari kondensasi asam ortosilikat atau asam monosilikat yang tidak beraturan.

Silika gel adalah zat inert atau zat yang sukar bereaksi, sehingga tidak akan merusak sekitarnya, atau dalam hal ini adalah larutan yang digunakan. Kapasitas adsorpsi silika gel yang tinggi akan didapat dengan menempatkan dan pengambilan sampel dilakukan pada keadaan yang tidak lembab [44].

Terdapat dua tahap yang perlu dilakukan untuk melakukan proses sintesis silika gel, yaitu proses pengabuan dan sintesis silika gel. Proses sintesis silika gel meliputi empat tahapan, yaitu sebagai berikut.

1. Pembentukan natrium silikat hasil reaksi silika dalam abu sekam padi dengan alkali yang mengandung natrium melalui proses peleburan pada temperature tinggi (melebihi titik lebur alkali yang digunakan pada reaksi)
2. Reaksi pembentukan hydrosol hasil reaksi natrium silika dengan asam
3. Reaksi pembentukan silika hydrogel
4. Pemanasan silika hidrogel menjadi serogel (silika gel kering) [43,44].

2.3.2 Metode Sol Gel

Metode sol gel telah dilakukan untuk banyak proses sintesis material, seperti material serbuk dan *film*, maupun keramik. Sol gel baik digunakan karena dapat dilakukan pengontrolan bentuk, komposisi material, dan ukuran untuk mencapai ukuran nano. Material dengan ukuran nano telah digunakan sebagai material katalis, elektronik, penyimpanan energi, dan optik [45]. Prinsip terjadinya metode sol gel adalah penambahan bahan yang dilakukan saat bahan berbentuk *sol* menuju pembentukan padatan (*gel*), dilakukan bersamaan dengan terbentuknya padatan pendukung [44–46].

Tahapan pada metode sol gel dimulai dengan pembentukan sol. Suspensi koloid atau sol diperoleh dari reaksi pelarutan precursor dalam larutan alkohol dan air. Reaksi yang terjadi adalah hidrolisis dan kondensasi. Partikel koloid yang terbentuk pada sol melalui proses polimerisasi membentuk gel. Gel yang terbentuk dibedakan berdasarkan metode yang digunakan untuk menghilangkan pelarut, yaitu arogel

yang diperoleh dengan supercritical drying, atau xerogel yang diperoleh dengan proses penguapan pelarut [47,48].

Tahapan penting pada metode sol gel adalah proses gelasi yang dipengaruhi oleh *gelating agent* yang direaksikan. *Gelating agent* yang dipakai harus dapat melarutkan monomer alkoksida secara merata. Faktor yang dapat mempengaruhi proses gelasi adalah suhu dan pH. Rentang waktu proses gelasi pembuatan silika adalah beberapa menit sampai seratus jam pada variasi pH 2 sampai 7 [48]. Keunggulan metode sol gel adalah distribusi pori yang dihasilkan akan merata dengan homogenitas yang tinggi. metode sol gel dapat dilakukan pada suhu kamar dan menghasilkan material dengan luas permukaan yang besar [48,49].

2.4 Katalis

Laju reaksi kimia dapat ditingkatkan dengan penggunaan katalis. Pada suatu reaksi yang melibatkan katalis, akhir proses tersebut akan terbentuk kembali seperti semula, walaupun katalis digunakan. Katalis yang ditambahkan pada reaksi kimia tidak akan memberikan energi tambahan pada sistem dan secara termodinamika tidak mempengaruhi kesetimbangan reaksi. Percepatan reaksi yang terjadi menggunakan katalis diperoleh dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksi. Interaksi yang terjadi antara katalis dan reaktan adalah penyebab menurunnya energi aktivasi reaksi [50].

Katalis yang digunakan untuk mempercepat laju reaksi bersifat spesifik, artinya tidak semua jenis katalis dapat digunakan untuk seluruh reaksi kimia. Hal tersebut disebabkan oleh sifat fisika dan sifat kimia dari katalis tersebut. Sifat-sifat tersebut menentukan faktor-faktor kemampuan suatu katalis untuk mempercepat laju reaksi. Sifat fisika dan sifat kimia dari bahan katalis yang digunakan adalah temperatur, laju alir, tekanan, waktu kontak, jenis bahan, dan jenis padatan pendukung yang digunakan [48–50].

Metode untuk preparasi katalis akan menghasilkan aktivitas dan selektivitas yang berbeda [51]. Aktivitas katalis umumnya dinyatakan dalam persentase konversi

atau jumlah produk yang dihasilkan dari jumlah reaktan yang digunakan dalam waktu reaksi tertentu. Selektivitas pada katalis adalah ukuran katalis untuk mempercepat reaksi pada pembentukan suatu produk tertentu.

Terdapat dua jenis katalis, yaitu homogen dan heterogen. Katalis homogen memiliki fase yang sama dengan reaktan, sedangkan katalis heterogen memiliki fase yang berbeda dengan reaktan yang digunakan, dapat berupa padatan, jenis cairan yang tidak dapat bercampur ataupun gas [52]. Penggunaan katalis homogen memberi banyak keuntungan, namun pemisahan yang sulit dilakukan pada prosesnya dapat menghambat penggunaannya untuk skala industri. Hal yang berbeda didapat dari katalis heterogen karena relatif mudah untuk dipisahkan dan penggunaan ulang katalis dapat dilakukan.

2.4.1 Katalis Heterogen

Penggunaan katalis heterogen pada suatu reaktan telah banyak dilakukan. Luas permukaan yang tinggi terhadap perbandingan volume dari nanopartikel yang dimiliki oleh katalis heterogen berperan penting untuk kemampuan katalis tersebut. Variasi katalis heterogen dengan fasa padatan memiliki jenis yang banyak. Ketersediaan variasi tersebut membuat katalis heterogen jenis padatan dapat dimodifikasi dan diregenerasi untuk mereaksikan senyawa yang peka keasaman pada suhu tertentu yang tidak merusak warna hasil reaksi. Permukaan yang aktif dan mampu mengadsorpsi reaktan adalah satu ciri yang paling dicari dari jenis katalis heterogen [53].

Reaktan dan katalis heterogen berada pada fase yang berbeda. Zat padat katalis heterogen berfungsi untuk mengikat cairan atau gas pada permukaannya, yaitu proses adsorpsi. Proses katalitik heterogen terbagi menjadi dua, yaitu reaksi reduksi-oksidasi (redoks) dan reaksi asam-basa. Katalis heterogen pada reaksi redoks mempengaruhi pemecahan ikatan secara homolitik (pembelahan ikatan dua kovalen antara dua atom) pada molekul-molekul reaktan untuk menghasilkan elektron bebas, lalu membentuk ikatan secara homolitik dengan katalis. Reaksi

asam-basa membentuk ikatan heterolitik (pembelahan ikatan kovalen dengan mengambil sepasang elektron oleh salah satunya) dengan katalis menggunakan pasangan elektron bebas dari katalis atau reaktan [50,52,53].

Penggunaan katalis heterogen pada reaksi katalis memiliki beberapa tahapan sebagai berikut:

- a. Sisi aktif katalis diadsorpsi oleh reaktan.
- b. Difusi intrapartikel ke sisi aktif dalam pori partikel katalis dialami oleh reaktan.
- c. Difusi reaktan dilakukan dengan melewati lapisan batas yang mengelilingi partikel katalis.
- d. Desorpsi produk terjadi dari sisi katalis [54].

2.4.1.1 Katalis Asam

Katalis asam dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel yang dihasilkan dari minyak tumbuhan. Katalis asam pada pembuatan biodiesel digunakan untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas (*free fatty acid*) yang terdapat dalam minyak.

Bahan baku minyak tumbuhan, dalam kasus ini adalah CPO, memiliki kandungan asam lemak bebas yang tinggi. proses esterifikasi menggunakan Hal ini berdampak pada pemilihan bahan baku yang digunakan pada pembuatan biodiesel, maka proses *pretreatment* diperlukan untuk pembuatan biodiesel menggunakan CPO [55].

2.4.1.2 Katalis Basa

Jenis katalis basa yang dapat digunakan pada pembuatan biodiesel adalah katalis basa heterogen dan katalis basa homogen, seperti KOH. Katalis KOH digunakan pada penelitian ini dikarenakan bahan tersebut dapat digunakan pada temperatur dan tekanan operasi yang relatif rendah, tetapi kemampuan katalisator yang dimilikinya tinggi.

Penggunaan katalis basa pada proses transesterifikasi untuk menghasilkan biodiesel memiliki persyaratan yang perlu dipenuhi. Penggunaan alkohol harus dalam keadaan anhidrous (tidak adanya air dalam suatu senyawa) dengan kandungan air 0,1 sampai dengan 0,5% dari berat minyak, dan jenis minyak yang digunakan harus memiliki kandungan asam lemak bebas yang rendah, yaitu 0,5% [5,56].

Adanya air pada pembentukan alkil ester yang diharapkan dari reaksi transesterifikasi dapat mengganggu jalannya reaksi dikarenakan akan menyebabkan minyak yang direaksikan terhidrolisis menjadi asam lemak bebas. Asam lemak bebas yang terdapat dalam reaksi menyebabkan reaksi penyabunan yang menginterupsi jalannya proses pembuatan biodiesel [57]. Sabun yang terbentuk pada reaksi transesterifikasi menyebabkan peningkatan pembentukan jumlah gel dan viskositas pada biodiesel. Produk yang dihasilkan akan mengalami hambatan pada pemisahan campuran reaksi karena terbentuknya emulsi. Hal tersebut juga mengakibatkan menurunnya tingkat ekonomis pembuatan biodiesel menggunakan katalis basa yang tidak tepat [5,56,57].

2.5 Karakterisasi

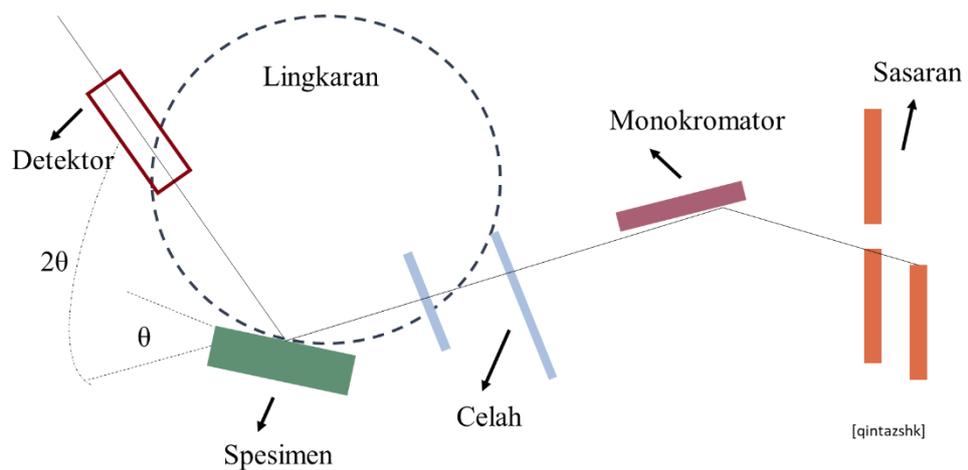
Silika tersulfatasi $\text{SiO}_2/\text{SO}_3\text{-H}^+$ yang telah disintesis dikarakterisasi untuk penentuan karakter struktur material dengan *X-Ray Diffraction (XRD)* yang merupakan inti dari ilmu material serta analisis fungsional identifikasi senyawa dan gugus fungsi menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)*.

2.5.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Instrumen XRD digunakan untuk mengetahui ciri utama yang terdapat dalam kristal, seperti tipe struktur dan parameter kisi. Terdapat rincian lainnya yang dapat

diketahui melalui analisis XRD adalah susunan atom pada kristal, orientasi, dan jika ada, cacat kristal yang terbentuk [58].

Sinar-X yang merupakan gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang λ kisaran 0,1 nm relatif pendek dibandingkan dengan gelombang cahaya ($\lambda = 400-800$ nm) dijadikan dasar penggunaan teknik difraksi untuk mengetahui struktur mikroskopis suatu bahan. Sinar-X akan dihasilkan jika elektron-elektron menumbuk suatu bahan pada kecepatan tinggi. Jika sinar tersebut mengenai suatu bahan kristalin, berkas akan didifraksi oleh bidang atom dalam kristal. Berkas sudut difraksi θ yang terbentuk bergantung pada panjang gelombang λ berkas sinar-X dan jarak d antar bidang. Terdapat tiga tahapan utama pada XRD, yaitu produksi, difraksi, dan interpretasi [58,59].



Gambar 2.1 Mekanisme kerja XRD

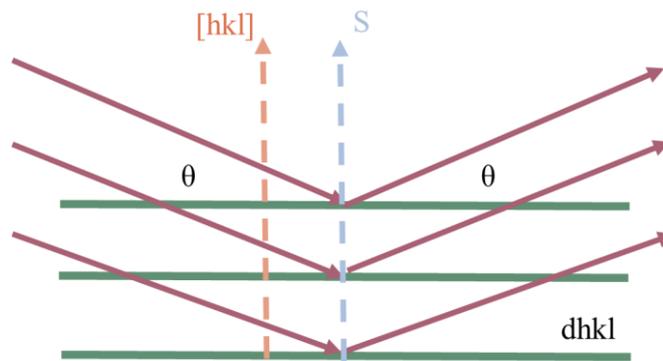
Pada tahap produksi, elektron yang dihasilkan ketika katoda dipanaskan akan dipercepat yang diakibatkan perbedaan tegangan antara katoda dan logam target (anoda), sehingga terjadi tumbukan dengan anoda. Tumbukan yang dipercepat dengan anoda akan menghasilkan radiasi sinar-X yang keluar dari tabung sinar-X dan berinteraksi dengan material yang diuji.

Selanjutnya, pada proses difraksi yang dilakukan XRD, radiasi sinar-X yang berinteraksi dengan material akan dianalisis struktur kristalnya. Sampel harus berada pada fase padat karna kedudukan atomnya berada dalam struktur yang teratur untuk

membentuk bidang kristal. Pola difraksi akan melewati celah kecil di antara bidang-bidang kristal tersebut. Pola gelap dihasilkan ketika terjadi interferensi destruktif dan pola terang terbentuk ketika terjadi interferensi konstruktif dari pantulan gelombang sinar-X yang saling bertemu. Interferensi difraksi terjadi bersesuaian dengan Hukum Bragg berikut.

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

Dengan n adalah bilangan bulat urutan difraksi (1,2,3,...), lamda adalah panjang gelombang, d adalah jarak antara bidang kristal (hkl), dan θ adalah sudut difraksi.



Gambar 2.2 dhkl pada hukum Bragg [59]

Sampel yang telah diuji lalu diinterpretasi. Hasil interferensi konstruktif difraksi struktur kristal dari material adalah interpretasi. Interpretasi konstruktif dibaca secara spektroskopi sebagai puncak-puncak grafik yang ditampilkan oleh komputer. Orientasi kristal yang didapat diamati sebagai fungsi sudut 2θ . Pola difraksi yang terbentuk kemudian dianalisis dan dibandingkan dengan JCPDS sebagai data standar [58,59].

2.5.2 *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)*

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mendapatkan spektrum inframerah absorptansi dari jenis-jenis vibrasi antar atom. Analisis senyawa organik dan anorganik, serta analisis kuantitatif dan kualitatif dapat dilakukan dengan data yang dihasilkan akan menunjukkan kekuatan adsorpsi senyawa pada panjang gelombang tertentu [60].

Sistem optik dengan laser yang dimiliki oleh FTIR berfungsi sebagai sumber radiasi yang diinterferensikan oleh radiasi inframerah. Sinyal radiasi yang diterima oleh detektor bersifat utuh dan berkualitas baik [60,61]. Inframerah yang melewati celah sampel yang digunakan untuk mengontrol jumlah energi yang diteruskan ke sampel. Beberapa inframerah yang tidak diserap sampel lalu ditransmisikan melalui permukaan sampel, sehingga sinar infrared menembus detektor dan sinyal yang terukur kemudian akan terbaca oleh komputer.

2.5.3 Brunauer, Emmett, and Teller (BET)

Karakterisasi BET dilakukan untuk mengetahui adsorpsi molekul gas yang terdapat pada permukaan zat padat dengan cara melekatkan gas pada permukaan zat tersebut. Hasil karakterisasi yang ditunjukkan menunjukkan adsorpsi molekul gas secara kuantitas pada permukaan zat padat yang diuji [62].

Teori yang digunakan pada BET menunjukkan bahwa adsorpsi molekul pada permukaan zat yang diuji dapat dilakukan secara berlapis, atau biasa disebut sebagai teori Langmuir. Molekul gas yang diadsorpsi tidak melakukan interaksi dengan permukaan zat yang diuji [62,63]. Perhitungan yang dilakukan pada uji BET adalah sebagai berikut.

$$\frac{1}{v[(P_o/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_o}\right) + \frac{1}{v_m c}$$

Dengan P adalah tekanan keseimbangan, P_o adalah tekanan saturasi, v adalah jumlah gas yang teradsorpsi, v_m adalah jumlah gas yang teradsorpsi pada satu lapis, dan c adalah konstanta BET yang dapat dihitung dengan persamaan berikut.

$$c = \exp\left[\frac{E_1 - E_L}{RT}\right]$$

Menggunakan konstanta E_1 adalah kalor adsorpsi pada lapisan permukaan pertama dan E_L adalah kalor lebur. Nilai v_m dijadikan dasar perhitungan luas permukaan total sampel yang diuji menggunakan persamaan di bawah ini.

$$S_{total} = v_m \frac{N_s}{V}$$

Dengan N adalah bilangan Avogadro, s adalah penampang adsorpsi, dan V adalah volum satu mol gas yang diadsorpsi. Referensi digunakan untuk mendapatkan nilai V dan s , maka nilai dari plot BET yang dihasilkan akan menunjukkan luas permukaan dari permukaan zat yang diuji.

$$S = \frac{S_{tot}}{m}$$

Persamaan tersebut digunakan untuk menghitung luas permukaan spesifik yang dihitung menggunakan data luas permukaan total dibagi dengan massa sampel [63].