

## **BAB III**

### **DASAR TEORI**

#### **3.1 Katalis Heterogen**

Katalis merupakan zat yang mampu meningkatkan laju suatu reaksi kimia agar reaksi tersebut dapat berjalan lebih cepat. Dalam suatu reaksi sebenarnya katalis ikut terlibat, tetapi pada akhir reaksi akan terbentuk kembali seperti bentuknya semula. Dengan demikian katalis tidak memberikan tambahan energi pada sistem dan secara termodinamika tidak dapat mempengaruhi keseimbangan. Katalis mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksi. Penurunan energi aktivasi reaksi tersebut terjadi akibat dari interaksi antara katalis dan reaktan. Katalis menyediakan situs-situs aktif yang berperan dalam proses reaksi. Situs-situs aktif ini dapat berasal dari logam-logam yang terdeposit pada pengemban atau dapat pula berasal dari pengemban 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, 1998).

Ada tiga jenis katalis yang digunakan untuk membuat biodiesel dari trigliserida dengan alkohol, yaitu katalis asam dan katalis basa baik berupa katalis homogen maupun heterogen, serta enzim (Murugesan *et.al.*, 2009). Umumnya katalis homogen yang digunakan menghasilkan biodiesel adalah NaOH, KOH, Kalium karbonat, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HCl (Arzamendi *et.al.*, 2008). Namun katalis ini sulit dipisahkan setelah reaksi, dapat merusak lingkungan, bersifat korosif dan menghasilkan limbah beracun (Helwani *et.al.*, 2009). Sedangkan kelemahan pemanfaatan enzim sebagai katalis dalam pembuatan biodiesel adalah biaya yang tinggi dan laju reaksi yang lambat karena diaktivasi oleh enzim (Lam *et.al.*, 2010).

Dalam reaksi pembuatan biodiesel diperlukan katalis karena reaksi cenderung berjalan lambat. Katalis berfungsi menurunkan energi aktivasi reaksi sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Katalis yang digunakan dalam pembuatan biodiesel dapat berupa katalis basa maupun katalis asam. Dengan

katalis basa reaksi berlangsung pada suhu kamar sedangkan dengan katalis asam reaksi baru berjalan baik pada suhu sekitar 100 °C. Bila tanpa katalis, reaksi membutuhkan suhu minimal 250 °C (Kirk *and* Othmer, 1980).

Kelebihan penggunaan katalis heterogen dibandingkan katalis homogen terletak pada faktor teknis yaitu kemudahan proses pemisahan dari produknya dengan filtrasi karena fasanya berbeda dari produknya, mudah diregenerasi, ramah lingkungan, lebih murah dan tidak bersifat korosif (Helwani *et.al.*, 2009). Selain itu, penggunaan katalis heterogen akan lebih ekonomis karena katalis heterogen dapat diegenerasi dan digunakan kembali pada proses produksi (Wilson *and* Clack, 2009).

Katalis heterogen terdiri dari dua jenis yaitu katalis heterogen yang bersifat asam dan katalis heterogen yang bersifat basa. Beberapa katalis heterogen telah disintesis baik yang bersifat asam maupun basa. Katalis basa heterogen yang paling umum digunakan adalah senyawa oksida logam seperti logam alkali, alkali tanah sebagai katalis transesterifikasi minyak nabati. Oksida logam alkali tanah (MgO, CaO, SrO dan BaO) dikenal sebagai oksida logam tunggal (*single metal oxides*) (Endalew, 2011).

Katalis basa heterogen dapat menjadi alternatif yang baik dalam proses pembuatan biodiesel. Katalis ini dapat dengan mudah dipisahkan dari campuran reaksi sehingga dapat digunakan kembali serta meminimalisir persoalan limbah yang dapat berdampak negatif terhadap lingkungan. Berbagai jenis katalis heterogen telah digunakan untuk proses transesterifikasi. Katalis padat asam kuat ZrO<sub>2</sub> dan WO<sub>3</sub> digunakan pada transesterifikasi minyak kedelai dengan metanol pada suhu 200-300 °C dan esterifikasi asam n-oktanoat dengan metanol pada suhu 175-200 °C (Furuta *et.al.*, 2006).

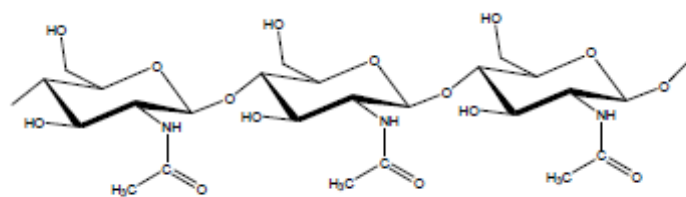
Di sisi lain, katalis basa heterogen seperti CaO, meskipun memiliki kemampuan katalisator yang sedikit lebih rendah dibandingkan dengan katalis basa homogen, dapat menjadi alternatif yang baik dalam pembuatan biodiesel. Katalis basa heterogen dapat dengan mudah dipisahkan dari campuran reaksi

sehingga dapat digunakan kembali, mengurangi biaya pengadaan dan pengopeasian peralatan pemisahan yang mahal serta meminimasi persoalan limbah yang dapat berdampak negatif terhadap lingkungan.

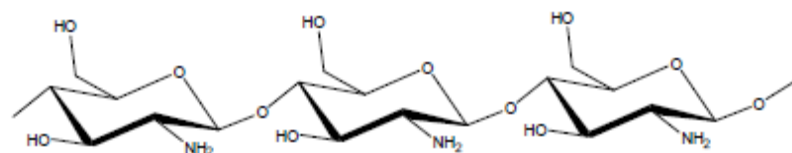
Selain itu digunakan katalisator heterogen seperti lempung (Makertiharta, 2005), katalis Cu(II) dan Co(II) yang diadsorpsi oleh kitosan (Silva *et.al.*, 2008), dan zeolite (Noiroj *et.al.*, 2008). Reaksi dengan katalisator basa berlangsung sekitar satu jam pada suhu kamar, sedangkan reaksi dengan katalisator asam dan enzim memerlukan waktu 3 sampai 4 hari untuk menyelesaikan reaksi. Selain itu reaksi dengan katalisator asam memerlukan panas (Turner, 2005).

### 3.2 Kitosan

Kitosan merupakan polimer rantai lurus yang tersusun oleh monomer glukosamin yang terhubung melalui ikatan (1-4)  $\beta$ -glikosidik. Kitosan diperoleh dari proses deasetilasi kitin. Kitin merupakan poli-N-asetil-glukosamin, sedangkan kitosan adalah kitin terdeasetilasi sebanyak mungkin tapi tidak cukup sempurna untuk dinamakan poli glukosamin. Struktur kitin dan kitosan ditampilkan secara berurutan pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Struktur kitin



Gambar 2. Struktur kitosan

Kitosan merupakan salah satu polisakarida yang terdiri atas N-asetil D-glukosamin dan D-glukosamin yang dihasilkan dari proses N-deasetilasi polimer alamiah kitin, yaitu polimer yang diperoleh dari cangkang hewan laut, atau fungi. Reaktivitas yang tinggi dari gugus amino bebas menjadikan kitosan mempunyai potensi sebagai basa Lewis. Banyaknya kandungan gugus amino bebas inilah yang membuat kebasaaan kitosan semakin besar dan akhirnya dapat menggantikan katalis basa homogen yang biasa digunakan dalam proses transesterifikasi seperti NaOH dan KOH (Julianto, 2009).

Proses deasetilasi kitin menggunakan larutan NaOH pekat bertujuan untuk mengubah gugus asetil dari kitin menjadi gugus amina pada kitosan. Perubahan ini dapat dideteksi dengan melihat perubahan spektrum IR kitin dengan hasil deasetilasinya pada panjang gelombang tertentu yang karakteristik.

Kitosan merupakan produk biologis yang bersifat kationik, nontoksik, *biodegradable* dan biokompatibel. Kitosan memiliki gugus amino ( $\text{NH}_2$ ) yang relatif lebih banyak dibandingkan kitin sehingga lebih nukleofilik dan bersifat basa. Kristalinitas kitosan yang disebabkan oleh ikatan hidrogen intermolekuler maupun intramolekuler lebih rendah dibandingkan kitin sehingga lebih mudah diaplikasikan dalam beberapa reagen. Kitosan tidak larut dalam air dan beberapa pelarut organik seperti dimetilsulfoksida (DMSO), dimetilformamida (DMF), pelarut alkohol organik dan piridin. Kitosan larut dalam asam organik/mineral encer melalui protonasi gugus amino bebas ( $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$ ) pada pH kurang dari 6,5. Pelarut yang baik untuk kitosan adalah asam format, asam asetat dan asam glutamat. Kelarutan kitosan menurun dengan bertambahnya berat molekul kitosan (Mulder, 1996).

Parameter lain yang berpengaruh pada sifat kitosan adalah berat molekul (BM) dan derajat deasetilasi (DD). Derajat deasetilasi menunjukkan berkurangnya gugus asetil dari kitin menjadi gugus amino pada kitosan. Penentuan DD dapat dilakukan dengan beberapa metode, seperti titrimetri HBr, spektroskopi IR, FDUV-spektrofotometri, X-Ray Diffraction dan spektroskopi  $^1\text{H}$  NMR. Penentuan

DD dengan spektroskopi IR dilakukan dengan metode *base line*. Ada dua *base line* yang biasa digunakan dalam penentuan DD, yaitu *base line* (a) yang diusulkan oleh Domszy and Robert dan *base line* (b) seperti diusulkan oleh Baxter *et.al.*, (Khan *et.al.*, 2002).

Kitosan merupakan biopolimer yang sumbernya melimpah dan dapat terbarukan sehingga termasuk sumber daya alternatif yang harus dimanfaatkan semaksimal mungkin. Sifat polikationik kitosan menjadi dasar pemanfaatan kitosan dalam berbagai bidang. Kitosan dimanfaatkan dalam bidang pertanian karena sifatnya yang *biodegradable*. Tanaman yang diperlakukan dengan kitosan memiliki ketahanan yang baik terhadap serangan jamur. Dalam bidang kesehatan, kitosan bermanfaat dalam program diet karena kemampuannya menurunkan jumlah kolestrol, antikoagulan dalam darah serta digunakan sebagai agen antibakteri. Bidang bioteknologi memanfaatkan kitosan sebagai zat yang berperan dalam imobilisasi enzim, pemisahan protein dan regenerasi sel. Dalam industri makanan, kitosan digunakan sebagai anti oksidan, pengawet alami, penyerap zat warna dan pengemulsi. Kitosan juga dimanfaatkan sebagai adsorben/pengkhelat logam.

### **3.3 Biodiesel**

Biodiesel diproduksi melalui proses transesterifikasi senyawa trigliserida yang didapat dari minyak tumbuh-tumbuhan. Ide penggunaan minyak nabati sebagai pengganti bahan bakar diesel didemostrasikan pertama kalinya oleh Rudolph Diesel (+ tahun 1900). Penelitian dibidang ini terus berkembang dengan memanfaatkan beragam lemak nabati dan hewani untuk mendapatkan bahan bakar hayati (*biofuel*) dan dapat diperbaharui. Perkembangan ini mencapai puncaknya dipertengahan tahun 80-an dengan ditemukannya alkil ester asam lemak yang memiliki karakteristik hampir sama dengan minyak diesel fosil yang dikenal dengan biodiesel. Biodiesel dapat digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel target substitusi minyak solar dengan biodiesel untuk Indonesia hingga tahun 2025 sama dengan yang ditargetkan untuk gasohol (Karman, 2012).

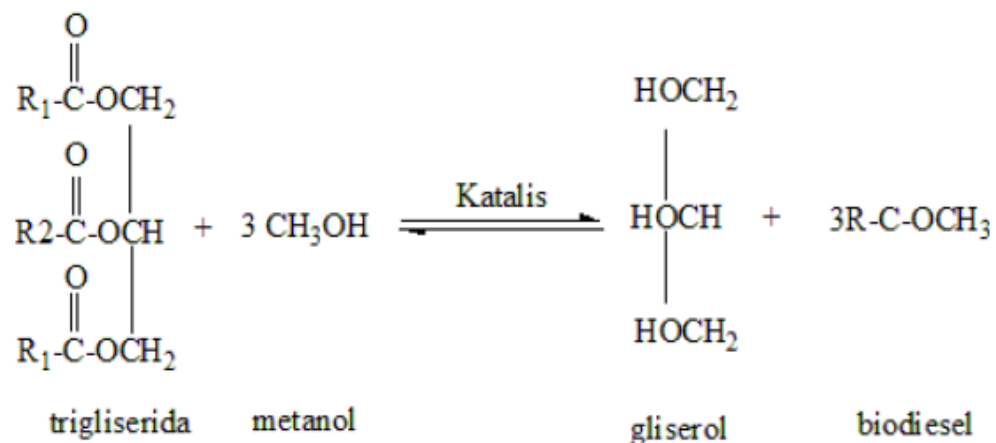
Biodiesel didefinisikan sebagai monoalkil ester dari rantai panjang asam lemak yang terdapat pada sumber daya alam yang diperbarukan, seperti minyak tumbuhan dan minyak hewan yang digunakan untuk mesin diesel (Klass, 1998). Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan dan dapat diperbaharui serta bersifat *biodegradable*, sehingga dapat dijadikan sebagai sumber energi alternatif yang baik (Encinar *et.al.*, 2002).

Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati, minyak hewani atau minyak goreng bekas/daur ulang. Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar mesin diesel yang ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Biodiesel tersusun dari berbagai macam ester lemak yang dapat diproduksi dari minyak tumbuhan maupun hewan. Minyak tumbuhan yang sering digunakan antara lain minyak sawit (*palm oil*), minyak kelapa, minyak jarak pagar dan minyak biji kapuk randu, sedangkan lemak hewani seperti lemak ayam, lemak sapi, dan juga lemak yang berasal dari ikan (Wibisono, 2007).

Biodiesel dibuat dari trigliserida-trigliserida maupun asam lemak dengan proses reaksi kimia esterifikasi dan transesterifikasi. Sumber utama dari trigliserida maupun asam lemak adalah lemak atau minyak lemak (mentah) yang diperoleh dari tumbuhan dan hewan (Soerawidjaja, 2006). Bahan baku yang berasal dari minyak tumbuhan atau lemak hewan, biodiesel digolongkan sebagai bahan bakar yang dapat diperbaharui (Knothe, 2005).

Menurut Knothe (2005), sintesis biodiesel telah banyak dilakukan dengan memakai berbagai macam minyak nabati, misalnya di Amerika Serikat digunakan minyak kedelai sebagai bahan baku, di Eropa menggunakan *rapeseed oil*, dan di negara-negara tropis menggunakan biodiesel berbahan baku minyak kelapa dan minyak sawit. Biodiesel memiliki tingkat populasi yang lebih rendah daripada solar dan dapat digunakan pada motor diesel tanpa modifikasi sedikitpun (Briggs, 2004). Transesterifikasi merupakan reaksi antara lemak dan alkohol membentuk alkil ester dan produk samping gliserol. Prinsip dasar transesterifikasi adalah satu alkohol menempati asam lemak menghasilkan ester. Reaksi yang terjadi adalah

reversibel dan memerlukan alkohol berlebih untuk mempercepat kesetimbangan kearah produk. Stokiometri untuk reaksi ini adalah 3:1 alkohol terhadap lemak. Akan tetapi, biasanya dalam praktek, rasio meningkat 6:1-12:1 untuk mencapai rendemen produk (Anastopoulos *et.al.*, 2009). Reaksinya membutuhkan katalis umumnya merupakan basa kuat, sehingga akan memproduksi senyawa kimia baru yang disebut metil ester (Van Gerpen, 2005).



Gambar 3. Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester

Biodiesel merupakan bahan bakar diesel yang memiliki banyak kelebihan yaitu bahan bakar yang tidak mengakibatkan pemanasan global sebanyak bahan bakar fosil dan dapat digunakan langsung tanpa melakukan modifikasi ulang mesin diesel. Mesin diesel yang menggunakan biodiesel menghasilkan emisi karbon monoksida, hidrokarbon yang tidak terbakar, partikulat dan udara beracun yang lebih rendah dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum (Gerpen, 2004).

### 3.4 Metode Refluks

Refluks merupakan ekstraksi dengan pelarut pada temperatur titik didihnya, selama waktu tertentu dan jumlah pelarut yang relatif konstan dengan adanya pendingin balik. Ekstraksi refluks digunakan untuk mengekstraksi bahan-bahan yang tahan terhadap pemanasan (Sudjadi, 1986). Ekstraksi refluks merupakan metode ekstraksi yang dilakukan pada titik didih pelarut tersebut,

selama waktu dan menggunakan pelarut tertentu dengan adanya pendingin balik (kondensor). Biasanya dilakukan tiga sampai lima kali pengulangan proses pada rafinat pertama (Irawan, 2010).

Metode refluk adalah termasuk metode berkesinambungan dimana cairan penyari secara kontinu menyari komponen kimia dalam simplisia cairan penyari dipanaskan sehingga menguap dan uap tersebut dikondensasikan oleh pendingin balik, sehingga mengalami kondensasi menjadi molekul-molekul cairan dan jatuh kembali ke labu alat bulat sambil menyari simplisia. Proses ini berlangsung secara berkesinambungan dan biasanya dilakukan 3 kali dalam waktu 4 jam (Ditjen POM, 1986). Metode refluk adalah metode yang dilakukan dengan mengekstraksi komponen dengan cara mendidihkan campuran antara sampel dan pelarut yang sesuai pada suhu dan waktu tertentu. Uap yang terbentuk kemudian akan diembunkan didalam kondensor agar kembali ke labu reaksi (Sirait, 2007).

Prinsip dari metode refluk adalah penarikan komponen kimia yang dilakukan dengan cara sampel dimasukkan ke dalam labu alas bulat bersama-sama dengan cairan penyari lalu dipanaskan, uap-uap cairan penyari terkondensasi pada kondensasi bola menjadi molekul-molekul cairan penyari yang akan turun kembali menuju labu alas bulat, demikian seterusnya berlangsung secara berkesinambungan sampai penyarian sempurna. Filtrat yang diperoleh kemudian dikumpulkan dan dipekatkan (Harbone, 1987). Prinsip dari metode refluk adalah pelarut volatil yang digunakan akan menguap pada suhu tinggi, namun akan didinginkan dengan kondensor dan turun lagi ke dalam wadah reaksi sehingga pelarut akan selalu ada selama proses reaksi berlangsung (Sudjadi, 1986).

Keuntungan dari metode ini adalah dapat mencegah kehilangan pelarut oleh penguapan selama proses pemanasan jika digunakan pelarut yang mudah menguap atau dilakukan ekstraksi jangka panjang serta dapat digunakan untuk ekstraksi sampel yang tidak mudah rusak dengan adanya pemanasan. Kerugian dari metode ini adalah prosesnya sangat lama dan diperlukan alat-alat yang tahan terhadap pemanasan (Ditjen POM, 1986).



### 3.5 GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spektroskopi)

Kromatografi ini terdiri dari blok bangunan utama, yaitu kromatografi gas dan spektrometri massa. Kromatografi gas merupakan kolom kapiler yang tergantung pada dimensi kolom itu (panjang, diameter dan ketebalan film) serta sifat fase (misalnya 5% fenil polisiloksan). Perbedaan sifat kimia antara molekul-molekul yang berbeda dalam suatu campuran dipisahkan dengan melewati sampel sepanjang kolom. Molekul-molekul memerlukan jumlah waktu yang berbeda untuk keluar dari kromatografi gas dan ini memungkinkan spektrometri massa untuk menangkap, ionisasi, mempercepat, membelokkan dan mendeteksi molekul terionisasi secara terpisah. Spektroskopi massa melakukan hal ini dengan memecah masing-masing molekul menjadi terionisasi dan mendeteksi fragmen menggunakan massa untuk mengisi rasio (Khopkar, 1985).

Kromatografi Gas – Spektrometri Massa (GCMS) adalah metode kombinasi antara kromatografi gas dan spektrometri massa yang bertujuan untuk menganalisis berbagai senyawa dalam suatu sampel. Kromatografi ini memiliki prinsip kerja masing-masing, namun keduanya dapat digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa baik secara kualitatif maupun secara kuantitatif. Metode ini merupakan salah satu pemisah yang sekaligus dapat menganalisis senyawa-senyawa organik maupun anorganik yang bersifat termostabil dan mudah menguap (Sumarno, 2001).

Kromatografi Gas – Spektrometri Massa (GCMS) ini merupakan metode yang dinamis untuk pemisahan dan deteksi senyawa-senyawa yang mudah menguap dalam suatu campuran (Amin *et.al.*, 2014). Kromatografi Gas – Spektrometri Massa dalam banyak hal memiliki banyak kesamaan dalam tekniknya. Untuk kedua teknik tersebut sampel yang dibutuhkan dalam bentuk fase uap dan keduanya juga sama-sama membutuhkan jumlah sampel yang sedikit (umumnya kurang dari 1 mg). Disisi lain kedua teknik tersebut memiliki perbedaan yang besar yakni pada kondisi operasinya. Pada kromatografi gas terdapat gas pembawa dengan tekanan kurang lebih 760 torr, sedangkan

spektroskopi massa beroperasi pada kondisi vakum dengan tekanan  $10^{-6} - 10^{-5}$  torr (Sastrohamidjo, 2001).

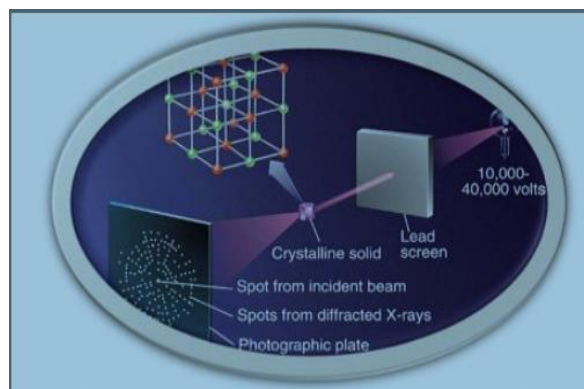
Kebanyakan analisis dengan GC-MS dapat dibagi dalam dua kelompok, yaitu: kualitatif dan kuantitatif. Kedua analisis tersebut menggunakan spektrometer massa sebagai detektor. Berdasarkan analisis GC-MS diperoleh dua informasi dasar, yaitu hasil analisis kromatografi gas (Munson, 1991).

### **3.6 X-Ray Diffraction (XRD)**

Teknik *X-ray Diffraction* (XRD) berperan penting dalam proses analisis padatan kristal maupun amorf. XRD adalah metode karakterisasi lapisan yang digunakan untuk mengetahui senyawa Kristal yang terbentuk. Teknik XRD dapat digunakan untuk analisis struktur Kristal karena setiap unsur atau senyawa memiliki pola tertentu. Apabila dalam analisis ini pola difraksi unsur diketahui, maka unsur tersebut dapat ditentukan. Metode difraksi sinar-X merupakan metode analisis kualitatif yang sangat penting karena kristalinitas dari material pola difraksi serbuk yang karakteristik, oleh karena itu metode ini disebut juga metode sidik jari serbuk (*powder fingerprint method*). Penyebab utama yang menghasilkan bentuk pola-pola difraksi serbuk tersebut, yaitu: (a) ukuran dan bentuk dari setiap selnya, (b) nomor atom dan posisi atom-atom didalam sel (Smallman dan Bishop, 2000).

Prinsip kerja difraksi sinar X dihasilkan disuatu tabung sinar X dengan pemanasan kawat pijar atau filamen untuk menghasilkan elektron-elektron, kemudian elektron-elektron yang berupa sinar X tersebut dipercepat terhadap suatu sampel dengan memberikan suatu voltase dan menembak sampel dengan elektron. Elektron-elektron yang berupa sinar X akan melewati celah (*slit*) agar berkas sinar yang sampai ke sampel berbentuk paralel dan memiliki tingkat divergensi yang kecil, serta elektron-elektron tersebut dapat menyebar merata pada sampel. Ketika elektron-elektron mempunyai energi yang cukup untuk mengeluarkan elektron-elektron dalam sampel (Anonim, 2013), maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar X yang memiliki panjang gelombang sama

dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Diagram skematik dari XRD dapat ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Skema Difraksi sinar X

Sinar yang dibiaskan dari sampel juga melewati celah (*slit*) sebelum ditangkap oleh detektor sinar X sehingga sinar yang dibiaskan tidak menyebar dan kemudian melewati celah *soller* (*soller slit*). Celah ini berfungsi untuk mengarahkan sinar X yang akan dicatat oleh detektor dan akan mengeliminasi hamburan yang tidak berguna dalam difraksi. Kemudian sinar tersebut akan melewati penyaringan monokromator sekunder yang berfungsi sebagai penghasil sinar X monokromatik yang diperlukan untuk difraksi. Sinar X yang dihasilkan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkan. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar X untuk hampir semua jenis material. Standar ini disebut (*Joint Committee for Powder Diffraction Standart*) JCPDS (Widhyastuti *et.al.*, 2009).

Penggunaan XRD untuk membedakan antara material yang bersifat kristal dengan amorf, mengukur macam-macam keacakan dan penyimpangan kristal, karakterisasi material kristal, dan identifikasi mineral-mineral yang berbutir halus seperti tanah liat. Penentuan dimensi-dimensi sel satuan. Sedangkan aplikasi XRD

diantaranya yaitu menentukan struktur kristal, menganalisis kuantitatif dari mineral, dan karakteristik sampel film. Kelebihan penggunaan sinar X dalam karakterisasi material adalah kemampuan penetrasinya, sebab sinar X memiliki energi sangat tinggi akibat panjang gelombangnya yang pendek. Sedangkan kekurangannya adalah untuk objek berupa kristal tunggal sangat sulit mendapatkan senyawa dalam bentuk kristalnya. Sedangkan untuk objek berupa bubuk sulit untuk menentukan strukturnya (Ratnasari *et.al.*, 2009).

Dengan karakterisasi tersebut sinar-X mampu menembus zat padat sehingga dapat digunakan untuk menentukan struktur kristal. Hamburan sinar ini dihasilkan bila suatu elektron logam ditembak dengan elektron-elektron berkecepatan tinggi dalam tabung hampa udara (Atkins, 1999).

Peristiwa pembentukan sinar-X dapat dijelaskan yaitu pada saat menumbuk logam, electron yang berasal dari katoda (elektron datang) menembus kulit atom dan mendekati kulit inti atom. Pada waktu mendekati inti atom, elektron ditarik mendekati inti atom yang bermuatan positif, sehingga lintasan elektron berbelok dan kecepatan elektron berkurang atau diperlambat. Karena perlambatan ini, maka energi elektron berkurang. Energi yang hilang ini dipancarkan dalam bentuk sinar-X. proses ini dikenal sebagai proses bremsstrahlung.

Apabila suatu berkas sinar-X monokromatis dilewatkan pada suatu bahan makan akan terjadi penyerapan dan penghamburan berkas sinar oleh atom-atom dalam bahan tersebut. Berkas sinar-X yang jatuh akan dihamburkan ke segala arah, tetapi karena keteraturan letak atom-atom, pada arah tertentu gelombang hambur itu akan berinterferensi konstruktif (mengalami penguatan), sedangkan yang lainnya akan mengalami interferensi destruktif (saling menghilangkan).

Penentuan orientasi kristal dilakukan dengan mengamati pola berkas difraksi sinar-X yang dipantulkan oleh kristal. Untuk XRD, pola difraksi diamati sebagai fungsi sudut  $2\theta$ . Pola difraksi yang terjadi kemudian dibandingkan dengan JCPDS sebagai data standar.

### 3.7 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Spektrofotometri infra merah (FTIR) merupakan salah satu alat yang dapat digunakan untuk menganalisa suatu senyawa kimia. Spektra yang dihasilkan dari instrument ini diperoleh dari pengukuran absorbs radiasi, refleksi atau emisi di daerah IR (*infra red*) sehingga dapat memberikan suatu gambaran dan struktur molekul dari senyawa yang dianalisa. Daerah infra merah pada spektrum gelombang elektromagnetik mencakup bilangan gelombang dari  $14.000\text{ cm}^{-1}$  sampai  $10\text{ cm}^{-1}$ . Daerah infra merah sedang dari antara  $4000\text{ cm}^{-1}$  sampai  $400\text{ cm}^{-1}$  yang berkaitan dengan transisi energi vibrasi yang memberikan informasi mengenai gugus-gugus fungsi dari suatu molekul yang dianalisis. Sedangkan daerah infra merah dari gelombang  $400\text{ cm}^{-1}$  sampai  $10\text{ cm}^{-1}$  bermanfaat untuk menganalisis molekul yang mengandung atom-atom berat seperti senyawa anorganik, namun dibutuhkan suatu teknik khusus lagi yang lebih baik. Daerah di sekitar  $12.500\text{ cm}^{-1}$  sampai  $4000\text{ cm}^{-1}$  lebih peka terhadap vibrasi *overtone* (Schechter, 1997).

FTIR dapat mengidentifikasi puncak struktural setiap senyawa organik yang memiliki kemampuan untuk menyerap sinar infra merah yang berbeda-beda oleh masing-masing kelompok fungsional. Misalnya, sebuah gugus karbonil, C=O, yang akan menyerap sinar inframerah pada bilangan gelombang  $1670\text{ cm}^{-1}$  dan  $780\text{ cm}^{-1}$  yang meregang sehingga menyebabkan ikatan karbonil (Silverstein, 2002).

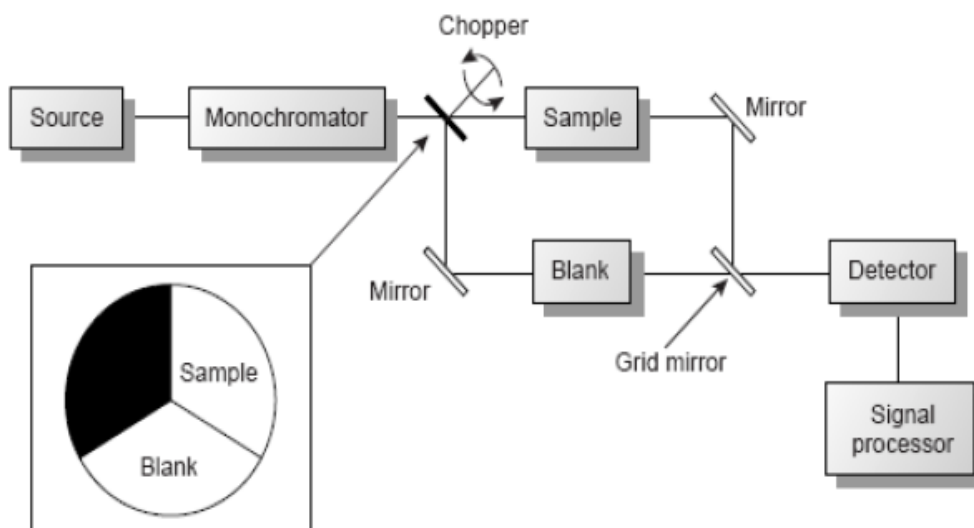
Prinsip kerja FTIR sama dengan spektroskopi lainnya yaitu interaksi antara energi dengan suatu materi. Untuk menghasilkan spektrum inframerah, radiasi yang mengandung semua frekuensi di wilayah IR akan dilewatkan melalui sampel. Frekuensi yang diserap akan muncul sebagai penurunan sinyal yang terdeteksi.

Spektroskopi FTIR dilengkapi dengan transformasi fourier yang sangat berguna untuk menganalisis dan mendeteksi hasil spektrumnya. FTIR bekerja dengan cara melewatkan sinar inframerah melalui suatu cuplikan senyawa

organik, kemudian sejumlah frekuensi diserap dan frekuensi lainnya diteruskan tanpa diserap, sehingga menghasilkan suatu spektrum inframerah yang menggambarkan antara persen absorptansi atau persen transmitansi dengan frekuensi (Sastrohamidjojo, 1991).

Serapan inframerah berhubungan erat dengan getaran molekul atau atom. Senyawa yang memiliki atom-atom yang terikat dalam suatu ikatan kovalen akan mengalami getaran (vibrasi) atau *osilasi*. Energi yang diserap dari sinar inframerah oleh atom-atom ini akan menyebabkan kenaikan amplitude getaran-getaran atom. Keadaan ini terjadi pada kondisi vibrasi tereksitasi (bila molekul kembali ke keadaan dasar energi yang diserap akan dibuang dalam keadaan panas). Pada keadaan tetap terjadi keadaan vibrasi dari ikatan. Jenis getaran yang dihasilkan oleh ikatan akan menghasilkan panjang gelombang yang spesifik dari suatu absorpsi tersebut. Oleh karena itu, radiasi inframerah pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan akan diserap oleh tipe ikatan yang berlainan (C-H, C-C, O-H dan sebagainya) (Fessenden, 1994).

Tipe getaran didalam analisis FTIR dibedakan menjadi dua jenis, yaitu getaran ulur atau deformasi, dimana terjadinya atom-atom yang berosilasi pada arah sumbu ikatan tanpa mengubah sudut ikatan, dan getaran tekuk, dimana gerakan atom-atom pada suatu molekul akan menghasilkan perubahan pada sudut ikatan. Oleh karena itu, getaran ulur akan terjadi pada frekuensi yang lebih tinggi dibandingkan getaran tekuk (Tan, 1982). Mengidentifikasi suatu gugus fungsi pada suatu sampel dapat dilakukan dengan membandingkan pita serapan spectra inframerah pembanding senyawa yang telah diteliti sebelumnya (Silverstein, 1984).



Gambar 5. Skema Instrumen FTIR

Pada skema alat FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 5, sumber (*source*) akan memancarkan berkas radiasi sinar infra merah dengan berbagai panjang gelombang. Radiasi ini selanjutnya dilewatkan melalui monokromator untuk mendapatkan radiasi dengan panjang gelombang tertentu (tunggal), dan berkas sinar inilah yang dilewatkan melalui pembagi (*chopper*) yang berperan untuk membagi sinar menjadi dua berkas. Berkas pertama diteruskan ke sampel dan berkas kedua akan diteruskan ke sebuah cermin (*mirror*) yang selanjutnya memantulkan berkas ke blanko. Berkas sinar yang tidak diserap oleh sampel selanjutnya akan diteruskan ke sebuah cermin yang akan memantulkan berkas sinar yang tidak diserap oleh blanko melalui cermin bercelah, sehingga kedua berkas menjadi satu. Berkas sinar inilah yang akhirnya diteruskan ke detektor dan selanjutnya masuk ke pengolahan data menghasilkan spektrum.