

II. TINJAUAN PUSTAKA

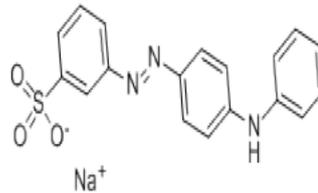
A. Metanil Yellow

Zat warna sintetis dalam makanan menurut *Joint FAO/WHO Expert Commitee on Food Additives* (JECFA) dapat digolongkan dalam beberapa kelas yaitu azo, triaril metana, quinolin, xantin, dan indigoid. Metanil *yellow* termasuk dalam zat warna sintetis golongan azo yang telah dilarang digunakan pada pangan. Pada umumnya, pewarna sintetis azo bersifat lebih stabil daripada kebanyakan pewarna alami. Pewarna azo stabil dalam berbagai rentang pH, stabil pada pemanasan, dan tidak memudar bila terpapar cahaya atau oksigen. Hal tersebut menyebabkan pewarna azo dapat digunakan pada hampir semua jenis pangan. Salah satu kekurangan pewarna azo adalah sifatnya yang tidak larut dalam minyak atau lemak. Sifat-sifat dari metanil yellow dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Data Metanil *Yellow*

No	Keterangan	Penjelasan
1	BM	375,38 g/mol
2	Rumus Molekul	$C_{18}H_{14}N_3O_3SNa$
3	Nomor Cas	587-98-4
4	RTECS	DB7329500
5	Merck Index	14.5928
6	pH	1,2-2,3
7	Titik Leleh	>250°C
8	Golongan	Dyes, azo
9	Kelarutan	Larut dalam air, alkohol, sedikit larut dalam benzen dan aseton
10	Sinonim	3-(4-Anilinophenylazo) benzenesulfonic acid sodium salt; Acid Yellow 36

Zat warna sintetis yang memiliki rumus kimia $C_{18}H_{14}N_3O_3SNa$ dengan penampakan fisik berwarna orange sampai kuning tersebut memiliki struktur seperti Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur Kimia Metanil Yellow

B. Nanokatalis

Nanokatalis didefinisikan sebagai partikulat yang terdispersi atau partikel-partikel padatan dengan ukuran partikel berkisar 10 – 100 nm (Mohanraj and Chen, 2006). Nanokatalis telah banyak menarik peneliti karena material nanokatalis menunjukkan sifat fisika dan kimia yang berbeda dari *bulk* materialnya, sifat-sifat tersebut seperti kekuatan mekanik, elektronik, magnetik, kestabilan termal, katalitik dan optik (Mahaleh *et al.*, 2008). Ada dua hal utama yang membuat nanokatalis berbeda dengan material sejenis dalam ukuran besar (*bulk*) yaitu: (a) karena ukurannya yang kecil, nanokatalis memiliki nilai perbandingan antara luas permukaan dan volume yang lebih besar jika dibandingkan dengan partikel sejenis dalam ukuran besar. Ini membuat nanokatalis bersifat lebih reaktif. Reaktivitas material ditentukan oleh atom-atom di permukaan, karena hanya atom-atom tersebut yang bersentuhan langsung dengan material lain; (b) ketika ukuran partikel menuju orde nanometer, hukum fisika yang berlaku lebih didominasi oleh hukum-hukum fisika kuantum. Sifat-sifat tersebut dapat menjadi keunggulan

nanokatalis dibandingkan partikel sejenis dalam keadaan *bulk* (Abdullah dkk., 2008).

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

Banyak metode yang telah dikembangkan untuk sintesis nanokatalis, seperti metode pemanasan sederhana dalam larutan polimer (Abdullah dkk, 2008), metode pembakaran (*combustion*), metode sintesis koloid (Soderlind, 2008), metode kopresipitasi (Pinna, 1998), dan metode sol-gel (Ismunandar, 2006).

C. Titanium Dioksida

TiO₂ adalah salah satu material yang banyak diteliti karena sifatnya yang menarik. Meskipun telah ditemukan lebih dari 200 tahun yang lalu dan telah diteliti sejak 85 tahun yang lalu namun hingga kini penelitian tentang TiO₂ masih aktif dan tetap dikembangkan. Titanium oksida atau yang lebih sering disebut titania adalah kelompok (IV) oksida yang merupakan semikonduktor dengan celah band-gap 3,0 eV untuk rutil dan 3,2 eV untuk fasa anatase (Hoffmann *et al.*, 1995).

Secara kimia titanium dioksida dituliskan dengan lambang TiO_2 . Senyawa ini biasa digunakan sebagai pigmen pada cat tembok (Braun *et al.*, 1992), tabir surya (Zallen and Moret, 2006), pasta gigi (Yuan and Chen, 2005), solar sel, sensor, perangkat memori serta sebagai fotokatalisis.

Secara fisika titanium memiliki sifat seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.2. Titanium massa jenis yang rendah, tahan karat, memiliki biokompabilitas yang tinggi dengan tubuh (Supriyanto dkk., 2007) sehingga dapat digunakan sebagai produk implan dalam tubuh. Kristal TiO_2 bersifat asam dan tidak larut dalam air, asam klorida, asam sulfat encer dan alkohol namun larut dalam asam sulfat pekat dan asam flourida.

Tabel 2.2. Sifat fisika TiO_2

No	Sifat	Nilai
1	Densitas	4 g.cm^{-3}
2	Porositas	0%
3	Modulus shear	90 Gpa
4	Elastisitas	23 Gpa
5	Resistivitas (25°C)	$10^{12} \Omega.\text{cm}$
6	Resistivitas (700°C)	$2,5 \times 10^4 \Omega.\text{cm}$
7	Konstanta dielektrik 1 MHz	85 Volt/mil
8	Ekspansi termal RT- 1000°C	$9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
9	Konduktifitas termal 25°C	$11,7 \text{ WmK}^{-1}$

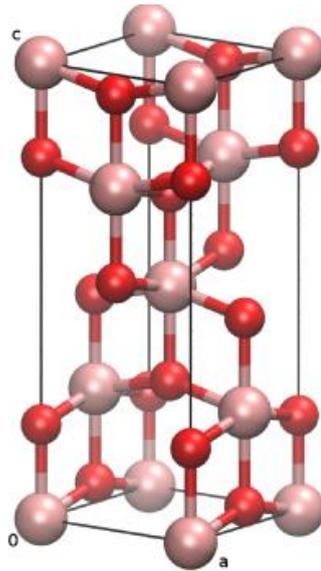
D. Struktur Kristal TiO_2

TiO_2 dibuat dari ilmenite dan rutil, yang menghasilkan dua bentuk altropi atau bentuk struktur kristal yang berbeda dari unsur yang sama, yaitu anatase dan rutil. TiO_2 memiliki tiga fasa polymorpik yaitu rutil (tetragonal, $4,120 \text{ g/cm}^3$), anatase (tetragonal, $3,894 \text{ g/cm}^3$), dan brookite ($4,120 \text{ g/cm}^3$ orthorombik). Fasa anatase

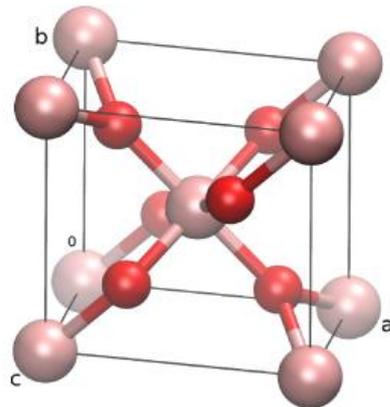
dan rutil memiliki struktur kristal tetragonal, namun memiliki perbedaan grup ruang (*space group*). Anatase memiliki grup ruang IA_1/amd dengan empat unit dalam satu unit sel dan rutil memiliki $P4_2/mnm$ dengan unit TiO_2 dalam satu unit sel (Zhang *et al.*, 2000).

Pada proses fotokatalisis fasa rutil maupun anatase dapat digunakan namun dalam aplikasinya anatase memiliki potensi yang paling besar untuk digunakan sebagai fotokatalisis (Tanaka *et al.*, 1991) karena memiliki struktur kisi yang sesuai dengan aktivitas fotokatalisis yang tinggi. Struktur rutil lebih stabil pada suhu tinggi sedangkan anatase pada suhu rendah. Struktur rutil dan anatase dapat digambarkan dengan TiO_6 oktahedra, dimana setiap ion Ti^{4+} dikelilingi oleh enam ion O^{2-} . Struktur anatase dan rutil digambarkan pada Gambar 2.2 dan 2.3.

Perbedaan dari kedua struktur kristalin terletak pada distorsi struktur oktahedronnya. Pada rutil, struktur oktahedronnya sedikit distorsi orthorombik. Sementara anatase, distorsi jauh lebih besar, sehingga strukturnya kurang simetris dibandingkan orthorombik. Jarak antara Ti-Ti lebih besar pada anatase, yaitu 3,79 Å dan 3,4 Å, sementara pada rutil adalah 3,57 Å dan 2,96 Å, jarak Ti-O lebih besar di rutil.



Gambar 2.2. Struktur anatase TiO_2 (Howard *et al.*, 1992). Pemodelan kristal menggunakan *Ball and Stick Beta 8.1 (BS)* (Kang and Ozawa, 2004).



Gambar 2.3. Struktur rutil TiO_2 (Kennedy and Stampe, 1991). Pemodelan kristal menggunakan *Ball and Stick Beta 8.1 (BS)* (Kang and Ozawa, 2004).

Untuk beberapa aplikasi struktur lebih banyak digunakan daripada anatase karena memiliki sifat fisik yang unik misalnya berkilau, keras dan tahan terhadap korosi.

Sel satuan pada rutil adalah tetragonal dengan atom-atom logam terletak pada sudut-sudutnya. Struktur rutil dari TiO_2 pada umumnya dapat digambarkan

sebagai suatu distorsi barisan oksida heksagonal tertutup dengan setengah dari

oktahedral diduduki oleh atom Ti. Struktur brookite dari TiO_2 mengkristal dalam

struktur orthorombik, yang memiliki simetri yang polimorf (memiliki struktur kristal yang tidak teratur) dan akan berubah menjadi fasa rutil pada temperatur sekitar 750°C (Chen *et al.*, 2008).

Fasa brookite sangat jarang terjadi dalam fasa TiO₂, fasa brookite terjadi pada temperatur 200°C dengan densitas sebesar 4,133 g/cm³ dan memiliki empat molekul titania dengan unsur titanium memiliki empat ion positif serta dua ion negatif dari oksigen. Fasa brookite memiliki kesetabilan pada temperatur 200°C sampai 400°C, dan fasa ini tidak terbentuk sama sekali pada selang temperatur 600°C sampai 800°C (Bakardjieva *et al.*, 2006). Dalam skala nanometer, brookite dapat digunakan sebagai lapisan tipis dengan mengabsorpsi energi foton dari suatu cahaya. Dengan demikian akan mempercepat peristiwa fotolistrik dengan celah terlarang 3,5 eV untuk satu molekul titania sehingga fasa ini juga baik digunakan sebagai fotokatalisis.

E. Fotokatalis TiO₂

Fotokatalis merupakan kombinasi antara proses fotokimia dengan proses katalitik dimana diperlukan cahaya dan katalis untuk dapat melangsungkan atau mempercepat transformasi kimia (Linsebigler *et al.*, 1995). Fotokatalis merupakan suatu proses dimana suatu substansi tertentu berperan dalam meningkatkan kecepatan dari transformasi kimia. Substansi ini disebut dengan katalis dimana substansi ini tidak dihasilkan maupun dikonsumsi dalam suatu reaksi melainkan substansi ini meningkatkan kecepatan dari reaksi. Sehingga dapat dikatakan secara umum fotokatalis merupakan suatu reaksi yang menggunakan cahaya untuk

mengaktivasi substansi tertentu (katalis) yang dapat meningkatkan kecepatan dari reaksi kimia dimana substansi ini tidak dihasilkan maupun dikonsumsi dalam suatu reaksi dan fotokatalis merupakan substansi yang dapat meningkatkan kecepatan suatu reaksi kimia menggunakan iridiasi dengan cahaya (Satterfield, 1991). Adapun fotokatalis terbagi menjadi dua yaitu:

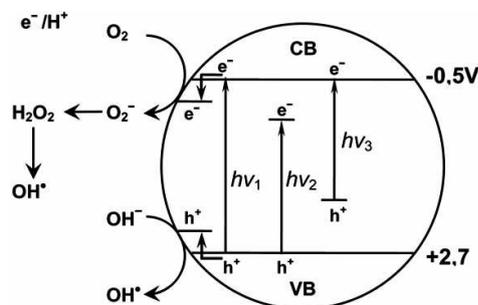
- a. Fotokatalis heterogen, melibatkan katalis yang berbeda fasa dengan medium reaktan. Konsep degradasi fotokatalitiknya adalah iradiasi padatan semikonduktor yang stabil untuk menstimulus reaksi antaara fasa permukaan padat atau larutan. Karena fotokatalis heterogen ini berbeda fasa dengan medium reaktannya maka zat padatnya tidak berubah dan dapat diambil lagi setelah beberapa kali reaksi redoks.
- b. Fotokatalis homogen, melibatkan katalis yang berbeda dalam fasa yang sama dengan medium reaktannya. Untuk fotokatalis homogen ini, interaksi antara foton dan spesi pengabsorpsi (senyawa koordinasi dari logam transisi, zat warna organik), substrat (kontaminan) dan cahaya akan menyebabkan terjadinya perubahan substrat. Proses fotokatalitik seperti ini terjadi dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon (O_3) dan hidrogen peroksida (H_2O_2).

Titanium dioksida adalah material yang dikenal luas sebagai fotokatalisis didasarkan pada sifat semikonduktornya. Selain itu, diantara oksida logam yang lain, titanium dioksida dikenal tidak beracun (*non toxic*), memiliki stabilitas termal cukup tinggi, dan kemampuannya yang dapat dipergunakan berulang kali tanpa kehilangan sifat katalitiknya, dapat menyerap cahaya ultraviolet dengan baik, bersifat inert dalam reaksi, memiliki kemampuan oksida yang tinggi dan

termasuk zat organik yang sulit terurai dan secara umum TiO_2 memiliki aktivitas fotokatalisis yang lebih tinggi daripada fotokatalisis lain seperti ZnO , CdS , WO_2 , dan SnO_2 (Okamoto *et al.*, 1985).

Sifat fotokatalitik titanium dioksida pertama kali ditemukan oleh Akira Fujishime pada tahun 1967 dan diterbitkan pada tahun 1972 (Fujishime *et al.*, 2000).

Titanium dioksida memiliki potensi untuk digunakan dalam produksi energi sebagai fotokatalis, dapat melakukan hidrolisis yaitu mencegah air menjadi hidrogen dan oksigen. Dalam proses fotokatalis, semikonduktor TiO_2 membutuhkan serapan energi yang lebih besar dari selang energinya. Aktifitas fotokatalis ini membutuhkan penyerapan sinar ultraviolet (UV) untuk membentuk dua pasangan elektron dan lubang (*hole*). Fotokatalis TiO_2 dapat menjadi fotodegradasi yang baik untuk penetrasi limbah, seperti penumbuhan bakteri *Escherichia coli* melalui bantuan sinar fotokatalis yang telah berhasil dilakukan dan hasilnya bakteri tersebut mati (Sunada *et al.*, 2003). TiO_2 mampu memacu reaksi oksidasi pada polutan dalam limbah hingga terurai. Gambar 2.4 berikut adalah mekanisme dari reaksi fotokatalis.



Gambar 2.4. Mekanisme fotokatalis TiO_2 : $h\nu_1$: TiO_2 murni; $h\nu_2$: TiO_2 doping logam dan $h\nu_3$: TiO_2 doping non logam.

Mekanisme fotokatalitik dimulai oleh penyerapan foton hf_1 dengan energi yang sama atau lebih besar dari celah pita TiO_2 (3,3 eV untuk fase anatase) menghasilkan pasangan lubang elektron pada permukaan nanopartikel TiO_2 . Sebuah elektron dipindahkan ke pita konduksi (CB) sementara lubang positif terbentuk di pita valensi (VB). Kondisi Elektron dan lubang bisa bergabung kembali dan menghilangkan masuknya energi sebagai panas, terperangkap dalam keadaan permukaan yang metastabil, atau bereaksi dengan donor elektron dan akseptor elektron yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor. Setelah bereaksi dengan air, lubang ini dapat menghasilkan OH radikal dengan potensial oksidasi redoks yang tinggi. Tergantung pada tepat kondisi, lubang, OH radikal, O_2^- , H_2O_2 dan O_2 sendiri dapat memainkan peran penting dalam mekanisme reaksi fotokatalitik. Aktifitas fotokatalitik cahaya tampak doping non logam pada TiO_2 dapat dijelaskan bahwa tingkat energi baru dihasilkan di celah pita TiO_2 dengan dispersi nanopartikel logam dalam matrix TiO_2 . Seperti ditunjukkan dalam Gambar 2.4 elektron dapat tereksitasi ke pita konduksi TiO_2 oleh foton dengan energi yang sama dengan hf_2 . Keuntungan tambahan dari logam transisi doping adalah penangkapan elektron ditingkatkan untuk menghambat rekombinasi lubang elektron selama iradiasi. Penurunan hasil rekombinasi pembawa muatan dapat meningkatkan aktifitas fotokatalitiknya.

F. Preparasi fotokatalis TiO_2

Teknik preparasi mempunyai peranan penting dalam menentukan jenis kristal yang akan dihasilkan, ukuran dan keseragaman dari lapis tipis TiO_2 yang dibuat.

Adapun metode yang dapat digunakan untuk membuat koloid TiO_2 di antaranya (Jiang,D, 2004) :

1. Kondensasi gas inert
2. Sintesis nyala dengan oksidasi TiCl_4
3. Sintesis oksidasi hidrotermal dari logam Ti
4. Metode sol-gel

Metode sol-gel adalah metode pengendapan hidrolitik dari titanium oksida atau garam titanium. Metode ini banyak digunakan karena peralatan yang dibutuhkan cukup sederhana, biayanya murah dan mudah untuk merubah sifat fisik dari TiO_2 yang dimobilisasi. Metode ini merupakan salah satu wet method karena pada prosesnya melibatkan larutan sebagai medianya. Pada metode sol-gel, sesuai dengan namanya larutan mengalami perubahan fase menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan kemudian menjadi gel (koloid tetapi mempunyai fraksi solid yang lebih besar dari pada sol). Material yang digunakan dalam proses sol-gel biasanya adalah garam logam anorganik atau campuran logam organik misalnya alkoksida logam.

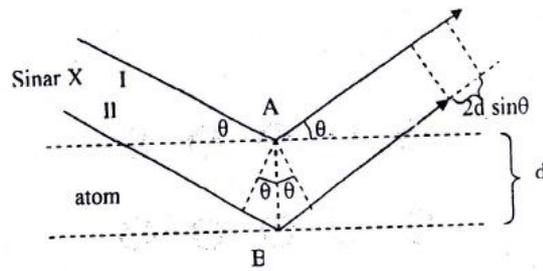
Metode sol-gel dapat digunakan untuk preparasi lapisan tipis atau immobilisasi TiO_2 diatas bahan penyangga. Pada teknik ini, TiO_2 diimmobilisasi pada substrat bersamaan dengan reaksi pembentukannya dari senyawa prekursor. Senyawa prekursor dilarutkan dalam pelarut organik membentuk sol, kemudian didoping dengan penambah sumber sulfur yang selanjutnya dihidrolisis perlahan untuk memperoleh gel. Gel lalu dilapiskan pada permukaan substrat sebelum hidrolisis disempurnakan dan dilakukannya proses kalsinasi (Hennek and Mathew, 2007).

G. Karakterisasi Katalis

Karakterisasi adalah hal yang sangat penting dalam bidang katalisis. Beberapa metode seperti difraksi, spektroskopi, dan mikroskopi memberikan kemudahan dalam menyelidiki sifat-sifat suatu katalis, sehingga diharapkan kita dapat mendapatkan pemahaman yang lebih baik tentang katalis agar kita dapat meningkatkan atau mendesain suatu katalis yang memiliki aktivitas yang lebih baik (Chorkendorf and Niemantsverdriet, 2003).

1. Analisis Struktur Kristal

Keberadaan atau terbentuknya katalis S/TiO₂ dalam bentuk amorf dan kristal dapat diidentifikasi menggunakan metode difraksi sinar-X (XRD), karena metode XRD didasarkan pada fakta bahwa pola difraksi sinar-X untuk masing-masing material kristalin adalah karakteristik. Dengan demikian, bila pencocokan yang tepat dapat dilakukan antara pola difraksi sinar-X dari sampel yang tidak diketahui dengan sampel yang telah diketahui, maka identitas dari sampel yang tidak diketahui itu dapat diketahui (Skoog dan Leary, 1992). Gambar 2.5 berikut merupakan mekanisme sinar datang dan sinar refleksi dari sinar-X pada suatu bidang kristal.



Gambar 2.5. Mekanisme difraksi pada suatu bidang kristal (Beiser, 1995)

Pada Gambar 2.5 diatas suatu berkas sinar-X dengan panjang gelombang λ jatuh pada kristal dengan sudut θ terhadap permukaan bidang kristal yang jaraknya adalah d . Seberkas sinar pertama (*I*) yang mengenai atom *A* pada bidang pertama dan sinar kedua (*II*) yang mengenai atom *B* pada bidang berikutnya mengakibatkan masing-masing atom menghambur dalam arah rambang.

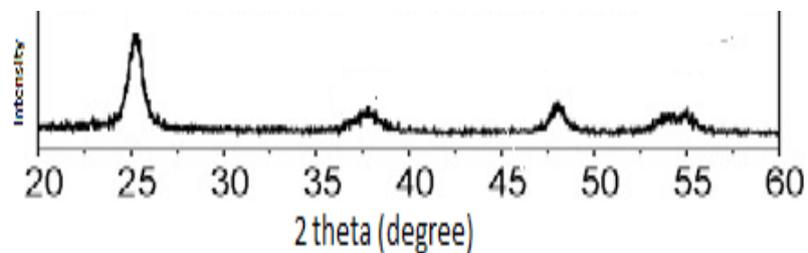
Interferensi konstruktif hanya terjadi antara sinar terhambur sejajar dan beda jarak jalannya tepat λ , 2λ , 3λ , dan seterusnya. Jadi beda jarak harus $n\lambda$, dengan n adalah bilangan bulat. Kondisi ini dirumuskan oleh Bragg dalam bentuk persamaan yang dikenal sebagai hukum Bragg.

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

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

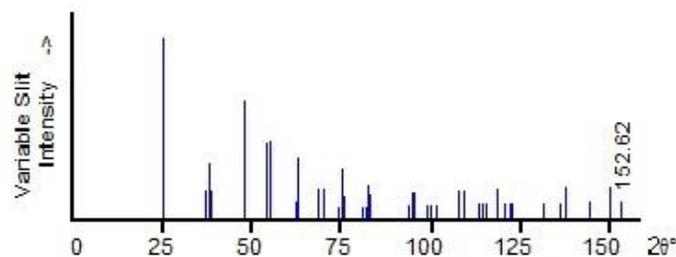
Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang yang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor, kemudian diterjemahkan sebagai puncak difraksi. Semakin banyak bidang kristal yang sama terdapat dalam sampel, semakin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkan. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu puncak bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi (Auda, 2009).

Dari Gambar 2.5 di atas, akan didapatkan difraktogram XRD. Gambar 2.6 berikut adalah contoh difraktogram XRD TiO_2 yang dibuat dengan menggunakan metode hidrolisis katalis asam (Liu *et al.*, 2007).



Gambar 2.6. Difraktogram nanokristal TiO_2 (Liu *et al.*, 2007).

Difraktogram di atas diinterpretasikan melalui pencocokan dengan difraktogram standar. Gambar 2.7 berikut difraktogram standar yang digunakan dalam pencocokan difraktogram di atas.



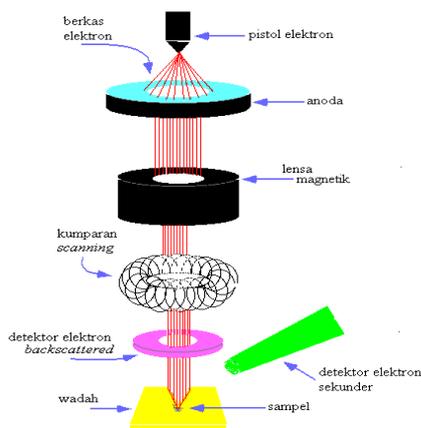
Gambar 2.7. Difraktogram standar TiO₂ PDF 21-1272 (PCPDFwin, 1997)

Dari Gambar 2.7 diatas, puncak-puncak yang mewakili TiO₂ terdapat pada 2θ 25,281°; 48,049°; 53,890°; dan 55,060°.

2. Analisis Morfologi Permukaan Katalis

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

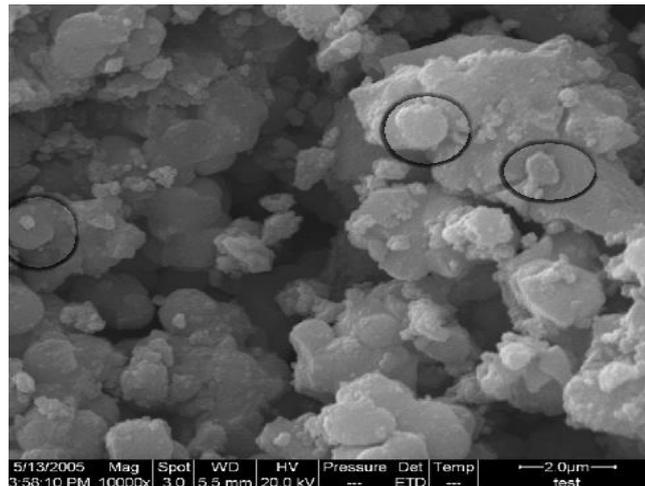
SEM merupakan metode untuk menggambarkan permukaan suatu bahan dengan resolusi yang tinggi. Resolusi yang tinggi pada SEM dihasilkan dari penggunaan elektron dalam menggambarkan permukaan bahan. Resolusi yang dihasilkan juga jauh lebih tinggi dibandingkan dengan mikroskop cahaya (0,1 – 0,2 nm untuk SEM dan 200 nm untuk mikroskop cahaya) (Hanke, 2001). Skema kerja dari SEM ditunjukkan dalam Gambar 2.8 berikut.



Gambar 2.8. Skema kerja dari SEM.

Dari Gambar 2.8 di atas, sebuah pistol elektron memproduksi berkas elektron dan dipercepat di anoda. Lensa magnetik kemudian memfokuskan elektron menuju sampel. Berkas elektron yang terfokus memindai (*scan*) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh kumparan pemindai. Ketika elektron mengenai sampel, maka sampel akan mengeluarkan elektron yang baru yang akan diterima oleh detektor (Hanke, 2001).

Gambar yang dihasilkan SEM, dibentuk dari elektron sekunder yang dipantulkan sampel pada peristiwa penembakan berkas elektron dari alat. Permukaan yang lebih tinggi akan memberikan warna yang lebih cerah daripada permukaan yang lebih rendah, ini diakibatkan oleh lebih banyaknya elektron sekunder yang dibebaskan menuju detektor (Ertl *et al.*, 2000). Gambar 2.9 berikut ini adalah contoh mikrograf SEM untuk TiO_2 .

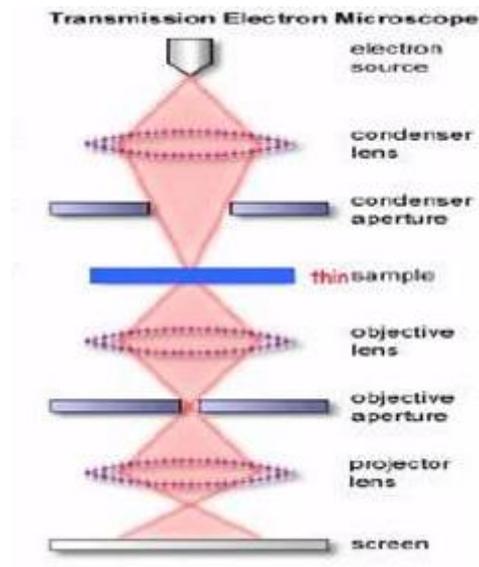


Gambar 2.9. Mikrograf SEM dari TiO₂ (Liu *et al.*, 2007).

Dari Gambar 2.9 di atas, dapat dilihat bahwa TiO₂ yang disintesis secara keseluruhan memiliki morfologi permukaan yang seragam dengan bentuk partikel tetragonal.

3. Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM memiliki fungsi untuk analisis morfologi, struktur kristal, dan komposisi spesimen. Tem menyediakan resolusi lebih tinggi dibandingkan SEM, dan dapat memudahkan analisis ukuran atom (dalam jangkauan nanometer) menggunakan energi berkas electron sekitar 60 sampai 350 eV. TEM cocok untuk menjadi teknik pencitraan resolusi atomik. Informasi struktural diperoleh dengan pencitraan resolusi tinggi dan difraksi elektron.



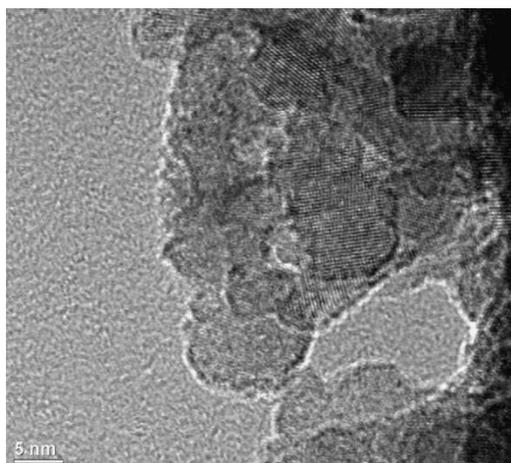
Gambar 2.10. Skema kerja dari TEM

Prinsip kerja TEM dimulai dari sumber emisi (pistol elektron) yaitu *tungsten filament* dan sumber *lanthanum hexaboride* (LaB6). Dengan menghubungkan pistol ini dengan sumber tegangan tinggi (biasanya ~ 100-300 kV) pistol akan mulai memancarkan elektron baik dengan termionik maupun emisi medan elektron ke sistem vakum. ekstraksi ini biasanya dibantu dengan menggunakan silinder *Wehnelt*. Interaksi elektron dengan medan magnet akan menyebabkan elektron bergerak sesuai dengan aturan tangan kanan, sehingga memungkinkan elektromagnet untuk memanipulasi berkas elektron. Penggunaan medan magnet akan membentuk sebuah lensa magnetik dengan kekuatan fokus variabel yang baik. Selain itu, medan elektrostatik dapat menyebabkan elektron didefleksikan melalui sudut yang konstan. Dua pasang defleksi yang berlawanan arah dengan intermediete gap akan membentuk arah elektron yang menuju lensa.

Berbeda dengan mikroskop optik yang lensanya bisa langsung difungsikan, optik TEM bisa cepat berubah, TEM memiliki kekuatan lensa yang berubah-ubah.

Lensa TEM memungkinkan adanya konvergensi, dengan sudut konvergensi yang sesuai variabel parameter, TEM berkemampuan untuk mengubah perbesaran dengan cara memodifikasi jumlah arus yang mengalir melalui kumparan, lensa quadropole atau lensa hexapole.

Biasanya TEM terdiri dari tiga tahap lensing. Tiga tahapan itu adalah lensa kondensor, lensa objektif, dan lensa proyektor. Lensa kondensor bertanggung jawab untuk pembentukan balok primer, sedangkan fokus lensa objektif datang melalui sampel itu sendiri (dalam STEM mode pemindaian, ada juga lensa objektif atas sampel untuk membuat konvergen insiden berkas elektron). Lensa proyektor digunakan untuk memperluas sinar ke layar fosfor atau perangkat pencitraan lain, seperti film. Pembesaran TEM berasal dari rasio jarak antara spesimen dan lensa objektif. Selain itu, lensa Quad dan hexapole digunakan untuk koreksi distorsi balok asimetris, yang dikenal sebagai astigmatisme (Jie *et al.*, 2003). Gambar 2.11 berikut ini merupakan contoh dari hasil pengukuran TEM untuk TiO_2 .



Gambar 2.11. Hasil TEM dari TiO_2 (Rockafellow *et al.*, 2009)

4. Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri Sinar Tampak (UV-Vis) adalah pengukuran energi cahaya oleh suatu sistem kimia pada panjang gelombang tertentu (Day, 2002). Sinar ultraviolet (UV) mempunyai panjang gelombang antara 200-400 nm, dan sinar tampak (visible) mempunyai panjang gelombang 400-750 nm. Pengukuran menggunakan spektrofotometer melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga spektrofotometer UV-Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibandingkan kualitatif. Konsentrasi dari analit di dalam larutan sampel bisa ditentukan dengan mengukur absorbansi sinar oleh sampel pada panjang gelombang tertentu dengan menggunakan hukum Lambert-Beer (Rohman, 2007).

Hukum Lambert-Beer menyatakan hubungan linieritas antara absorbansi dengan konsentrasi larutan analit dan berbanding terbalik dengan transmitan. Dalam hukum Lambert-Beer terdapat beberapa batasan, yaitu:

- a. Sinar yang digunakan dianggap monokromatis.
- b. Penyerapan terjadi dalam suatu volume yang mempunyai penampang yang sama.
- c. Senyawa yang menyerap dalam larutan tersebut tidak tergantung terhadap yang lain dalam larutan tersebut.
- d. Tidak terjadi fluoresensi atau fosforisensi.
- e. Indeks bias tidak tergantung pada konsentrasi larutan.

Hukum Lambert-Beer dinyatakan dalam rumus sebagai berikut:

$$A = E \cdot b \cdot c$$

dimana:

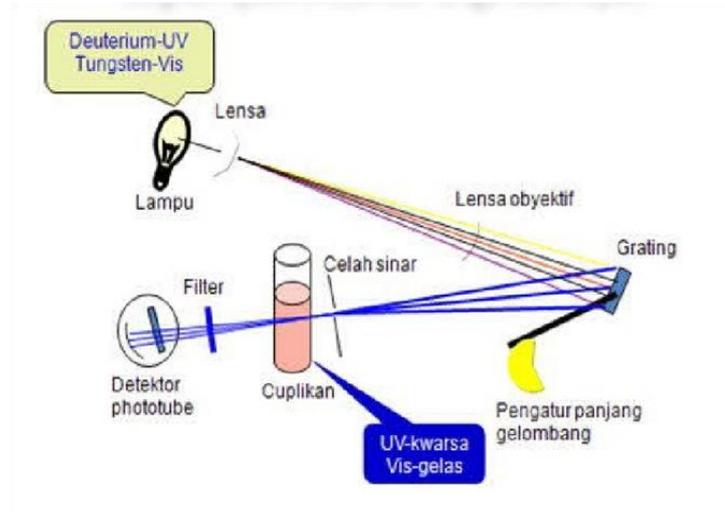
A = absorbansi

E = absorptivitas molar

b = tebal kuvet (cm)

c = konsentrasi

Adapun prinsip kerja spektrofotometer UV-Vis yaitu cahaya yang berasal dari lampu deuterium maupun wolfram yang bersifat polikromatis diteruskan melalui lensa menuju ke monokromator pada spektrofotometer dan filter cahaya pada fotometer. Monokromator kemudian akan mengubah cahaya polikromatis menjadi cahaya monokromatis (tunggal). Berkas-berkas cahaya dengan panjang tertentu kemudian akan dilewatkan pada sampel yang mengandung suatu zat dalam konsentrasi tertentu. Oleh karena itu, terdapat cahaya yang diserap (diabsorpsi) dan ada pula yang dilewatkan. Cahaya yang dilewatkan ini kemudian diterima oleh detektor. Detektor kemudian akan menghitung cahaya yang diterima dan mengetahui cahaya yang diserap oleh sampel. Cahaya yang diserap sebanding dengan konsentrasi zat yang terkandung dalam sampel sehingga akan diketahui konsentrasi zat dalam sampel secara kuantitatif dengan membandingkan absorbansi sampel dan kurva standar. Skema kerja dari spektrofotometer UV-Vis ditunjukkan dalam Gambar 2.12 berikut.



Gambar 2.12 Skema kerja dari spektrofotometer UV-Vis