

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### A. Metode Sol-Gel

Metode sol-gel merupakan salah satu metode yang paling sukses dalam mempersiapkan material oksida logam berukuran nano. Sol adalah suspensi koloid yang fasa terdispersinya berbentuk padat dan fasa pendispersinya berbentuk cairan. Suspensi dari partikel padat atau molekul-molekul koloid dalam larutan, dibuat dengan metal alkoxi dan dihidrolisis dengan air, menghasilkan partikel padatan metal hidroksida dalam larutan, dan reaksinya adalah reaksi hidrolisis (Paveena *et al.*, 2010).

Gel (*gelation*) adalah jaringan partikel atau molekul, baik padatan dan cairan, dimana polimer yang terjadi di dalam larutan digunakan sebagai tempat pertumbuhan zat anorganik. Pertumbuhan anorganik terjadi di gel point, dimana energi ikat lebih rendah. Reaksinya adalah reaksi kondensasi, baik alkohol atau air, yang menghasilkan *oxygen bridge* (jembatan oksigen) untuk mendapatkan metal oksida (Paveena *et al.*, 2010).

Metode sintesis menggunakan sol-gel untuk material berbasis oksida berbeda-beda bergantung prekursor dan bentuk produk akhir, baik itu berupa powder, film,

aerogel, atau serat. Struktur dan sifat fisik gel sangat bergantung pada beberapa hal, diantaranya:

- a) Pemilihan bahan baku material
- b) Laju hidrolisis dan kondensasi
- c) Modifikasi kimiawi dari sistem sol-gel.

Metode sol gel cocok untuk preparasi thin film dan material berbentuk powder. Tujuan preparasi ini agar suatu material keramik dapat memiliki fungsional khusus (elektrik, optik, magnetik, dll). Metode sol gel memiliki keuntungan antara lain:

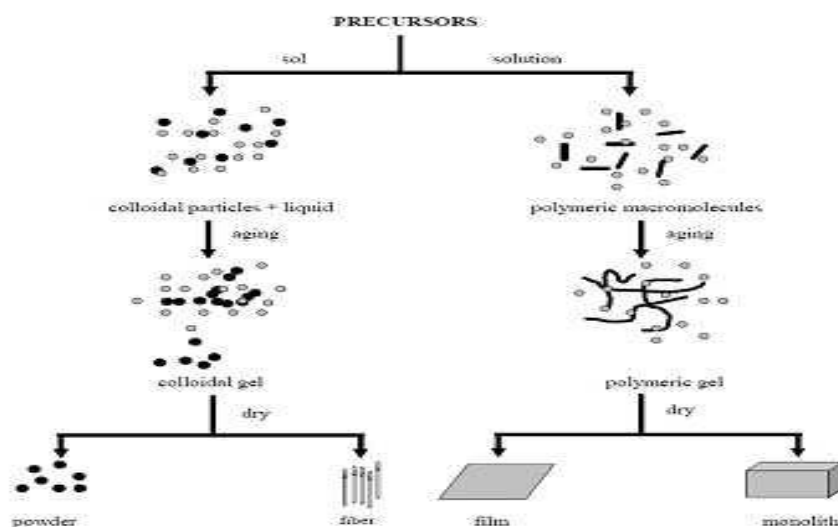
- a) Mudah dalam kontrol komposisi (kehomogenan komposisi kimia baik)
- b) Temperatur proses rendah
- c) Biaya murah.

Metode sol-gel dikenal sebagai salah satu metode sintesis nanopartikel yang cukup sederhana dan mudah. Metode ini merupakan salah satu “*wet method*” atau metode basah 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 daripada sol (Phumying *et al.*, 2010).

## 1. Proses Sol Gel

Prekursor atau bahan awal dalam pembuatannya adalah alkoksida logam dan klorida logam, yang kemudian mengalami reaksi hidrolisis dan reaksi polikondensasi untuk membentuk koloid, yaitu suatu sistem yang terdiri dari partikel-partikel padat (ukuran partikel antara 1 nm sampai 1  $\mu\text{m}$ ) yang terdispersi dalam suatu pelarut. Bahan awal atau prekursor juga dapat disimpan pada suatu substrat untuk membentuk film (seperti melalui *dip-coating* atau *spin-coating*), yang kemudian dimasukkan ke dalam suatu container yang sesuai dengan bentuk yang diinginkan contohnya untuk menghasilkan suatu keramik monolitik, gelas, fiber atau serat, membrane, aerogel, atau juga untuk mensintesis bubuk baik butiran mikro maupun nano (Paveena *et al.*, 2010)

Dari beberapa tahapan proses sol-gel, terdapat dua tahapan umum dalam pembuatan metaloksida melalui proses sol-gel, yaitu hidrolisis dan polikondensasi seperti terlihat pada Gambar 1 berikut ini.

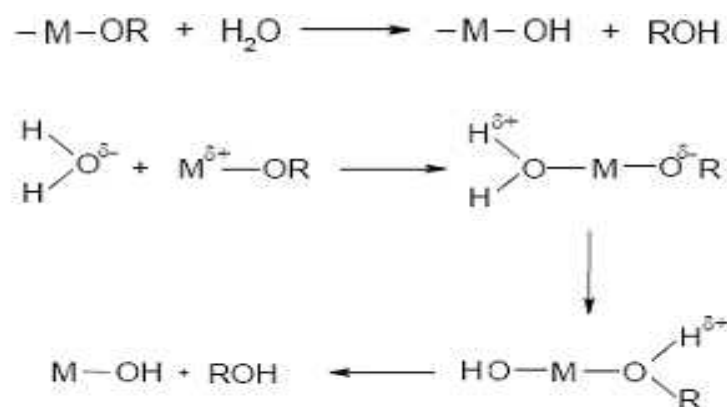


**Gambar 1.** Skema Umum Proses Pembuatan Sol Gel.

## 2. Kimia Sol Gel

Kimia sol gel adalah didasarkan pada hidrolisis dan kondensasi dari prekursor. Umumnya pada sol gel ditujukan pada penggunaan alkoksida sebagai prekursor. Alkoksida memberikan suatu monomer yang dalam beberapa kasus yang terlarut dalam bermacam-macam pelarut khususnya alkohol. Alkohol membolehkan penambahan air untuk mulai reaksi, keuntungan lain alkoksida adalah untuk mengontrol hidrolisis dan kondensasi. Dengan alkoksida sebagai prekursor, kimia sol gel dapat disederhanakan dengan persamaan reaksi berikut.

### (1) Hidrolisis metal alkoksida



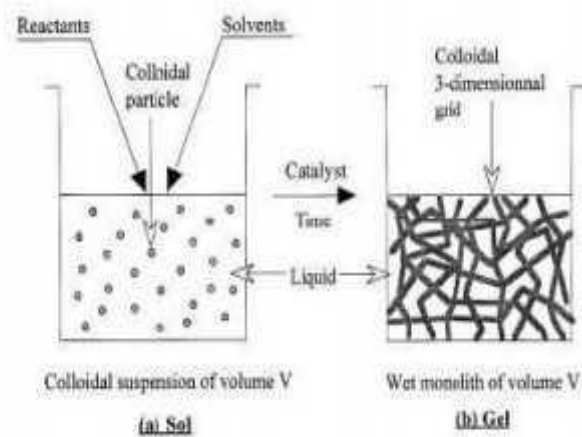
### (2) Kondensasi



Polimerisasi sol-gel terjadi dalam tiga tahap:

1. Polimersasi monomer-monomer membentuk partikel
2. Penumbuhan partikel

3. Pengikatan partikel membentuk rantai, kemudian jaringan yang terbentuk diperpanjang dalam medium cairan, mengental menjadi suatu gel, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** (a) Tahapan Pembuatan Sol dan (b) Tahapan Pembuatan Gel.

### 3. Pematangan (*Ageing*)

Setelah reaksi hidrolisis dan kondensasi, dilanjutkan dengan proses pematangan gel yang terbentuk. Proses ini lebih dikenal dengan proses *ageing*. Pada proses pematangan ini, terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat, dan menyusut di dalam larutan.

### 4. Pengeringan

Tahapan terakhir adalah proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi.

## B. Pengerinan Beku (*Freez Dryer*)

Freez Driyer merupakan suatu alat pengeringan yang termasuk kedalam *Conduction Dryer/ Indirect Dryer* karena proses perpindahan terjadi secara tidak langsung yaitu antara bahan yang akan dikeringkan (bahan basah) dan media pemanas terdapat dinding pembatas sehingga air dalam bahan basah / lembab yang menguap tidak terbawa bersama media pemanas. Hal ini menunjukkan bahwa perpindahan panas terjadi secara hantaran (konduksi), sehingga disebut juga *Conduction Dryer/ Indirect Dryer* ( Liapis *et al.*, 1994).

Pengerinan beku (*freeze drying*) adalah salah satu metode pengeringan yang mempunyai keunggulan dalam mempertahankan mutu hasil pengeringan, khususnya untuk produk-produk yang sensitif terhadap panas. Keunggulan pengeringan beku, dibandingkan metoda lainnya, antara lain adalah:

- a. dapat mempertahankan stabilitas produk (menghindari perubahan aroma, warna, dan unsur organoleptik lain)
- b. dapat mempertahankan stabilitas struktur bahan (pengkerutan dan perubahan bentuk setelah pengeringan sangat kecil)
- c. dapat meningkatkan daya rehidrasi (hasil pengeringan sangat berongga dan lyophile sehingga daya rehidrasi sangat tinggi dan dapat kembali ke sifat fisiologis, organoleptik dan bentuk fisik yang hampir sama dengan sebelum pengeringan).

Keunggulan-keunggulan tersebut tentu saja dapat diperoleh jika prosedur dan proses pengeringan beku yang diterapkan tepat dan sesuai dengan karakteristik

bahan yang dikeringkan. Kondisi operasional tertentu yang sesuai dengan suatu jenis produk tidak menjamin akan sesuai dengan produk jenis lain.

Pada prinsipnya pengeringan beku terdiri atas dua urutan proses, yaitu pembekuan yang dilanjutkan dengan pengeringan. Dalam hal ini, proses pengeringan berlangsung pada saat bahan dalam keadaan beku, sehingga proses perubahan fase yang terjadi adalah *sublimasi*. Sublimasi dapat terjadi jika suhu dan tekanan ruang sangat rendah, yaitu dibawah titik tripel air.

Menurut Liapis *et al.*, (1994) mengatakan bahwa proses pengeringan beku terdiri atas tiga tahap yaitu:

1. Tahap pembekuan, pada tahap ini bahan pangan atau larutan didinginkan hingga suhu dimana seluruh bahan baku menjadi beku.
2. Tahap pengeringan utama, disini air dan pelarut dalam keadaan beku dikeluarkan secara sublimasi. Dalam hal ini tekanan ruangan harus kurang atau mendekati tekanan uap kesetimbangan air di bahan beku. Karena bahan pangan atau larutan bukan air murni tapi merupakan campuran bersama komponen-komponen lain, maka pembekuan harus dibawah 0°C dan biasanya dibawah -10°C atau lebih rendah, untuk tekanan kira-kira 2 mmHg atau lebih kecil. Tahap pengeringan ini berakhir bila semua air telah tersublim.
3. Tahap pengeringan sekunder, tahap ini mencakup pengeluaran air hasil sublimasi atau air terikat yang ada dilapisan kering. Tahap pengeringan sekunder dimulai segera setelah tahap pengeringan utama berakhir.

### **Kegunaan alat**

Freeze Dryer (pengering beku) dapat digunakan untuk mengeringkan bahan-bahan cair seperti ekstrak baik cair maupun kental, lebih ditekankan untuk pengeringan ekstrak dengan penyari/solvent dari air. Pengeringan ekstrak relatif lama, sebagai ilustrasi kerja alat tersebut sebagai berikut: untuk mengeringkan ekstrak cair sebanyak 500 ml bisa membutuhkan waktu lebih dari 20 jam. Untuk itu lebih disarankan ekstrak yang dikeringkan dalam Freeze Dryer sudah dalam ekstrak kentalnya sehingga waktu pengeringan akan lebih cepat sehingga biaya akan lebih murah. Kapasitas alat tersebut mampu mengeringkan ekstrak sampai 6 liter sekaligus.

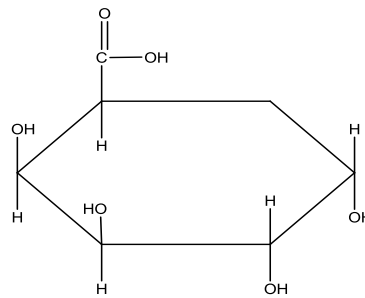
Proses pengeringan beku dengan alat *freeze dryer* berlangsung selama 18-24 jam, karena proses yang panjang inilah membuat produk-produk bahan alam ini menjadi lebih stabil dibandingkan dengan metode pengeringan yang lain seperti pengeringan semprot atau yang dikenal dengan *spray drying*. Pengeringan beku ini dapat menyisakan kadar air sampai 1%, sehingga produk bahan alam yang dikeringkan menjadi stabil dan sangat memenuhi syarat untuk pembuatan bahan farmasi dari bahan alam yang kadar airnya harus kurang dari 10%.

### **C. Pektin**

Pektin merupakan segolongan polimer heterosakarida yang diperoleh dari dinding sel tumbuhan darat. Pektin berwujud bubuk berwarna putih hingga coklat terang. Pektin banyak dimanfaatkan pada industri pangan sebagai bahan perekat dan *stabilizer* (Ridley *et al.*, 2001).



Penyusun utama pektin biasanya gugus polimer asam D – galakturonat, yang terikat dengan  $\alpha - 1,4 -$  glikosidik. Asam galakturonat memiliki gugus karboksil yang dapat saling berikatan dengan ion  $Mg^{2+}$  atau  $Ca^{2+}$  sehingga berkas-berkas polimer ‘berlekatan’ satu sama lain. Inilah yang menyebabkan rasa lengket pada kulit. Tanpa kehadiran kedua ion ini, pektin larut dalam air. Garam-garam Mg – pektin atau Ca – pektin dapat membentuk gel, karena ikatan tersebut berstruktur *amorphous* (tak berbentuk pasti) yang dapat mengembang jika molekul air ‘terjerat’ di antara ruang-ruang ikatan tersebut. Asam anhidrogalakturonat adalah turunan dari galaktosa yang pada atom C-6 telah terasamkan seperti pada gambar 3 berikut :

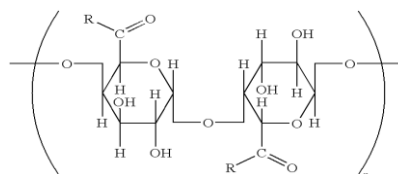


**Gambar 3.** Struktur Atom  $\alpha - D -$  Galakturonat.

Senyawa pektin terdiri atas asam pektat, asam pektirat dan protopektin.

#### 1. Asam pektat

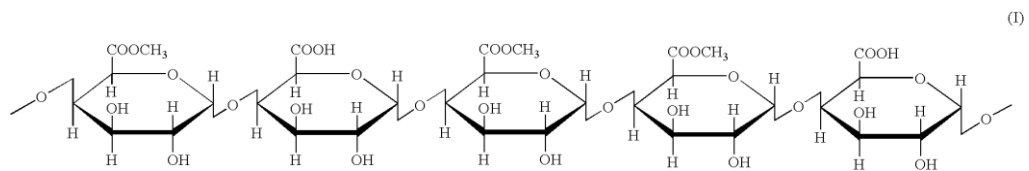
Suatu senyawa asam galakturonat yang bersifat koloid dan bebas dari kandungan metil ester. Struktur asam pektat ditunjukkan pada Gambar 4 berikut.



**Gambar 4.** Struktur Asam Pektat (gugus R: Hidrogen).

## 2. Asam pektinat

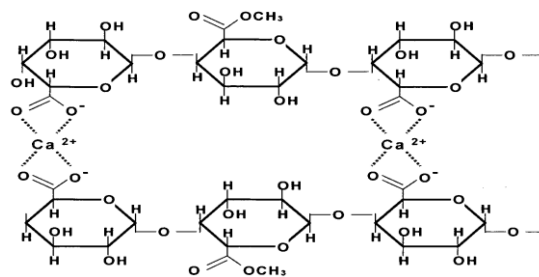
Suatu asam poligalakturonat yang bersifat koloid dan mengandung metil ester. Metil ester dan derajat netralisasi asam pektinat pada pektin berbeda-beda. Struktur asam pektinat ditunjukkan pada Gambar 5 berikut.



**Gambar 5.** Struktur Asam Pektinat.

## 3. Protopektin

Suatu substansi pekat yang tidak larut dalam air, terdapat pada tanaman, apabila dihidrolisis akan menghasilkan asam pektinat. Protopektin tidak larut dalam air karena berada pada bentuk garam-garam kalsium-magnesium pektinat. Pertukaran ion kalsium dan magnesium oleh ion hidrogen akan mengubah protopektin menjadi pektin. Struktur protopektin ditunjukkan pada Gambar 6 berikut.



**Gambar 6.** Struktur Protopektin.

Kandungan metoksi pada pektin mempengaruhi kelarutannya. Pektin dengan kadar metoksi tinggi (7 - 9%) akan mudah larut di dalam air sedangkan pektin dengan kadar metoksi rendah (3 - 6%) mudah larut di dalam alkali dan asam oksalat. Pektin tidak larut di dalam alkohol dan aseton. Kadar metoksi

merupakan jumlah metanol di dalam 100 mol asam galakturonat. Kadar metoksi berperan dalam menentukan sifat fungsional dan mempengaruhi struktur serta tekstur dari gel pektin (Ridley *et al.*, 2001). Pembentukan gel pada pektin terjadi melalui ikatan hidrogen antara gugus karbonil bebas dengan gugus hidroksil. Pektin dengan kandungan metoksi tinggi membentuk gel dengan gula dan asam pada konsentrasi gula 58 – 70% sedangkan pektin dengan metoksi rendah tidak mampu membentuk gel dengan asam dan gula tetapi dapat membentuk gel dengan adanya ion-ion kalsium.

Aplikasi pektin dalam bidang farmasi yaitu sebagai emulsifier pada preparat cair dan sirup, obat diare pada bayi dan anak-anak, bahan kombinasi untuk memperpanjang kerja hormon dan antibiotik, bahan pelapis perban untuk menyerap kotoran dan jaringan yang rusak sehingga luka tetap bersih dan cepat pulih serta sebagai bahan injeksi untuk mencegah pendarahan. Sumber pektin komersil paling utama yaitu pada buah-buahan seperti kulit jeruk (25 – 30%), kulit apel kering (15 – 18%), bunga matahari (15 – 25%) dan bit gula (10 – 25%) (Ridley *et al.*, 2001).

#### **D. Material Nanopartikel**

Nanopartikel dapat terjadi secara alamiah ataupun melalui proses sintesis oleh manusia. Nanopartikel didefinisikan sebagai partikulat yang terdispersi atau partikel-partikel padatan dengan ukuran partikel berkisar 10 – 100 nm (Mohanraj and Chen, 2006 ; Sietsma *et al.*, 2007 ). Material nanopartikel menarik banyak peneliti karena material nanopartikel menunjukkan sifat fisika dan kimia yang

sangat berbeda dari bulk materialnya, seperti kekuatan mekanik, elektronik, magnetik, kestabilan termal, katalitik dan optik (Deraz *et al.*, 2009). Ada dua hal utama yang membuat nanopartikel berbeda dengan material sejenis dalam ukuran besar (*bulk*) yaitu :

- a. karena ukurannya yang kecil, nanopartikel memiliki nilai perbandingan antara luas permukaan dan volume yang lebih besar jika dibandingkan dengan partikel sejenis dalam ukuran besar. Ini membuat nanopartikel 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 yang berubah pada nanopartikel biasanya berkaitan dengan fenomena-fenomena berikut ini. Pertama adalah fenomena kuantum sebagai akibat keterbatasan ruang gerak elektron dan pembawa muatan lainnya dalam partikel. Fenomena ini berimbas pada beberapa sifat material seperti perubahan warna yang dipancarkan, transparansi, kekuatan mekanik, konduktivitas listrik dan magnetisasi. Kedua adalah perubahan rasio jumlah atom yang menempati permukaan terhadap jumlah total atom. Fenomena ini berimbas pada perubahan titik didih, titik beku, dan reaktivitas kimia. Perubahan-perubahan tersebut diharapkan dapat menjadi keunggulan nanopartikel dibandingkan partikel sejenis dalam keadaan bulk (Abdullah *et al.*, 2008).

Material nanopartikel menunjukkan potensi sebagai katalis karena material nanopartikel memiliki area permukaan yang luas dan rasio-rasio atom yang tersebar secara merata pada permukaanya, 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, material nanopartikel telah banyak dimanfaatkan sebagai katalis untuk menghasilkan bahan bakar dan zat kimia serta katalis untuk mengurangi pencemaran lingkungan (Sietsma *et al.*, 2007).

Banyak metode yang telah dikembangkan untuk preparasi material nanopartikel, seperti metode pemanasan sederhana dalam larutan polimer. Secara sederhana prinsip kerja dari metode ini adalah mencampurkan logam nitrat dalam air dengan larutan polimer dengan berat molekul tinggi yang disertai dengan pemanasan (Abdullah *et al.*, 2008).

Metode sintesis koloid, prinsip kerja dari metode ini adalah membuat suatu larutan koloid yang kemudian ditambahkan surfaktan, yang akan mendeaktivasi pertumbuhan partikel koloid dan melindungi permukaan koloid (Soderlind, 2008).

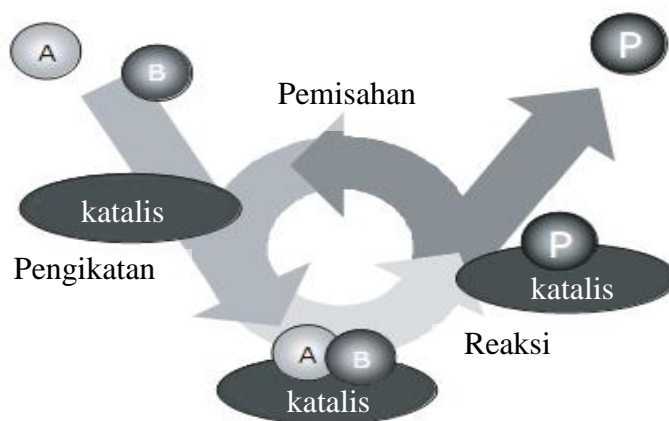
Metode pembakaran, dalam metode ini logam nitrat dicampurkan dengan suatu asam amino (glisin) dalam air, kemudian dipanaskan sampai mendidih dan sampai terbentuk bubuk kering yang produknya berupa oksida logam (soderlind, 2008).

Metode kopresipitasi, prinsip kerja dari metode ini adalah dengan mengubah suatu garam logam menjadi endapan dengan menggunakan pengendap basa hidroksida atau karbonat, yang kemudian diubah ke bentuk oksidanya dengan cara

pemanasan (Pinna, 1998). Metode Sol-Gel, prinsip kerja dari metode ini adalah hidrolisis garam logam menjadi sol, yang kemudian sol ini mengalami kondensasi membentuk gel (Ismunandar, 2006).

### E. Katalis

Katalis didefinisikan oleh Berzelius sebagai suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju dari suatu reaksi kimia, tapi tanpa dikonsumsi selama reaksi (Stoltze, 2000). Katalis dapat membentuk ikatan dengan molekul-molekul yang bereaksi, dan membiarkan mereka bereaksi untuk membentuk produk kemudian terlepas dari katalis. Suatu reaksi terkatalisis digambarkan sebagai suatu siklus peristiwa dimana katalis berpartisipasi dalam reaksi dan kembali ke bentuk semula pada akhir siklus. Siklus tersebut digambarkan pada Gambar 7 berikut (Chorkendroff and Niemantsverdriet, 2003).



**Gambar 7.** Siklus Reaksi Terkatalisis.

Dari Gambar 7 di atas, siklus diawali dengan pengikatan molekul-molekul A dan B (reaktan) pada katalis. Kemudian A dan B bereaksi dalam bentuk kompleks ini

membentuk produk P, yang juga terikat pada katalis. Pada tahap akhir, P terpisah dari katalis sehingga siklus kembali ke bentuk semula.

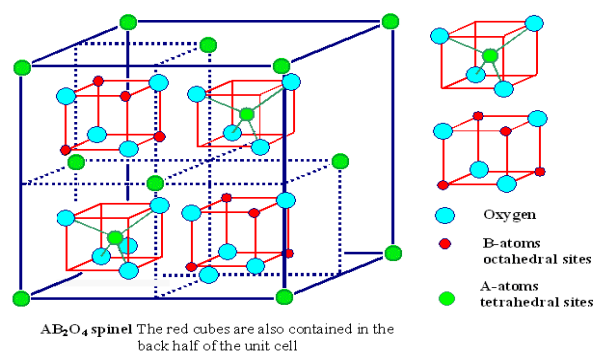
Secara umum, katalis dikelompokkan menjadi dua kelompok yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Untuk katalis homogen, katalis dan reaktan berada dalam fase yang sama. Sedangkan untuk katalis heterogen, katalis dan reaktan berada pada fase yang berbeda. Untuk tujuan praktis, penggunaan katalis heterogen saat ini lebih disukai dibandingkan dengan katalis homogen (Chorkendroff and Niemantsverdriet, 2003)

Saat ini, proses katalitik heterogen dibagi menjadi dua kelompok besar, reaksi-reaksi reduksi-oksidasi (redoks), dan reaksi-reaksi asam-basa. Reaksi-reaksi redoks meliputi reaksi-reaksi dimana katalis mempengaruhi pemecahan ikatan secara homolitik pada molekul-molekul reaktan menghasilkan elektron tak berpasangan, dan kemudian membentuk ikatan secara homolitik dengan katalis melibatkan elektron dari katalis. Sedangkan reaksi-reaksi asam-basa meliputi reaksi-reaksi dimana reaktan membentuk ikatan heterolitik dengan katalis melalui penggunaan pasangan elektron bebas dari katalis atau reaktan (Li, 2005).

## **F. Spinel Ferite**

Spinel ferite adalah material magnetik yang sangat penting, karena sifat magnetik, elektrik dan kestabilan termal dari material tersebut sangat menarik. Spinel ferite ini secara teknologi penting dan telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi seperti media perekam magnetik, pemindai magnetik resonansi (*MRI*), katalis,

sistem pembawa obat dan zat pewarna (Maensiri *et al.*, 2007; Kasapoglu *et al.*, 2007). Spinel ferite memiliki rumus umum  $AB_2O_4$  dimana A adalah kation-kation bervalensi 2 seperti Fe, Ni, Co, dll., yang menempati posisi tetrahedral dalam struktu kristalnya dan B adalah kation-kation bervalensi 3 seperti Fe, Mn, Cr dll., yang menempati posisi oktahedral dalam struktur kristalnya, serta terdistribusi pada lattice *fcc* yang terbentuk oleh ion  $O^{2-}$  (Kasapoglu *et al.*, 2007 ; Almeida *et al.*, 2008 ; Iftimie *et al.*, 2006). Gambar 8 berikut adalah struktur kristal spinel ferite.



**Gambar 8.** Struktur Kristal Spinel Ferite.

Kation – kation yang terdistribusi dalam struktur spinel terdapat dalam tiga bentuk yaitu normal, terbalik (*inverse*) dan diantara normal dan terbalik. Pada posisi normal ion – ion logam bervalensi 2 terletak pada posisi tetrahedral (posisi A) atau dapat dituliskan  $(M^{2+})_A[M_2^{3+}]_BO_4$ , pada posisi terbalik (*inverse*) ion – ion logam bervalensi 2 terletak pada posisi oktahedral (posisi B) atau dapat dituliskan  $(M^{3+})_A[M^{2+}M^{3+}]_BO_4$  dan posisi diantara normal dan terbalik, setengah dari ion – ion logam bervalensi 2 dan 3 menempati posisi tetrahedral dan oktahedral atau dapat dituliskan  $(M^{2+}M^{3+})_A[M_{1-x}^{2+}M_{2-x}^{3+}]_BO_4$  (Manova *et al.*, 2005).



Nikel ferite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) merupakan salah satu material spinel ferite yang sangat penting. Nikel ferite ini memiliki struktur spinel terbalik (*inverse*) dimana setengah dari ion Fe mengisi pada posisi tetrahedral (posisi A) dan sisanya menempati posisi pada oktahedral (posisi B) hal ini dapat dituliskan dengan rumus  $(\text{Fe}^{3+}_{1.0})[\text{Ni}^{2+}_{1.0}\text{Fe}^{3+}_{1.0}]\text{O}^{2-}_4$  (Kasapoglu *et al.*, 2007 ; Maensiri *et al.*, 2007).  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  telah banyak digunakan sebagai katalis untuk benzoilasi toluen dengan benzil klorida dan kemampuan sebagai sensor gas klorin pada konsentrasi rendah (Ramankutty and Sugunan, 2001 ; Reddy *et al.*, 1999 ; Iftimie *et al.*, 2006) untuk reaksi hidrogenasi ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) menjadi senyawa alkohol (Situmeang *et al.*, 2010).

### G. Karbon Dioksida ( $\text{CO}_2$ )

$\text{CO}_2$  merupakan molekul linear yang simetris, dengan panjang ikatan C – O sebesar 1,16 Å (Volpin and Kolomnikov, 1972). Beberapa sifat fisika dan kimia dari  $\text{CO}_2$  dirangkum dalam Tabel 1 berikut.

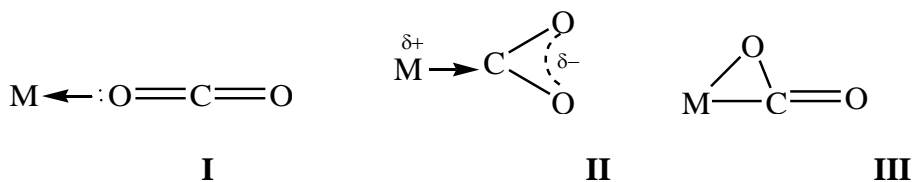
**Tabel 1.** Sifat-sifat fisika dan kimia dari  $\text{CO}_2$  (Song *et al.*, 2002)

<i>Sifat-sifat</i>	<i>Nilai dan Satuan</i>
Panas pembentukkan pada 25 °C	-393,5 kJ/mol
Entropi pembentukkan pada 25 °C	213,6 J/K.mol
Energi bebas Gibbs pembentukkan pada 25 °C	-394,3 kJ/mol
Titik sublimasi pada 1 atm	-78,5 °C
Titik tripel pada 5,1 atm	-56,5 °C
Temperatur kritis	31,04 °C
Tekanan kritis	72,85 atm
Densitas kritis	0,468 g/cm <sup>3</sup>
Densitas gas pada 0 °C dan 1 atm	1,976 g/L
Densitas cair pada 0 °C dan 1 atm	928 g/L
Densitas padat	1560 g/L
Panas terkandung dalam penguapan pada 0 °C	231,3 J/g
Kelarutan dalam air	
Pada 0 °C dan 1 atm	0,3346 g $\text{CO}_2$ /100 g $\text{H}_2\text{O}$
Pada 25 °C dan 1 atm	0,1449 g $\text{CO}_2$ /100 g $\text{H}_2\text{O}$

Dari Tabel 1 di atas, panas pembentukan ( $\Delta H^0$ ) dan energi bebas Gibbs pembentukan ( $\Delta G^0$ ) dari  $\text{CO}_2$  adalah dua sifat penting. Nilai-nilai tersebut secara luas digunakan untuk memperkirakan panas pembentukan dan energi bebas Gibbs standar dari berbagai reaksi (Indala, 2004).

$\text{CO}_2$  adalah molekul yang sangat stabil, akibatnya sejumlah energi harus diberikan untuk mendorong reaksi ke arah yang diinginkan (Creutz and Fujita, 2000). Namun, berdasarkan energi bebas Gibbs-nya, energi yang diberikan untuk melangsungkan reaksi akan lebih kecil jika  $\text{CO}_2$  digunakan sebagai ko-reaktan bersama dengan reaktan lain yang memiliki energi bebas Gibbs yang lebih besar seperti metana, karbon (grafit), atau hidrogen (Song *et al.*, 2002).

Karbon dioksida menunjukkan beberapa model koordinasi dengan senyawa logam transisi, yang pertama melalui donasi pasangan elektron bebas dari oksigen ke orbital kosong dari logam. Kedua melalui donasi elektron dari logam ke orbital karbon dengan membentuk turunan asam logam. Dan ketiga melalui pembentukan kompleks- $\pi$  melalui ikatan ganda  $\text{C}=\text{O}$ . Ketiga model koordinasi tersebut ditunjukkan pada Gambar 9 berikut.



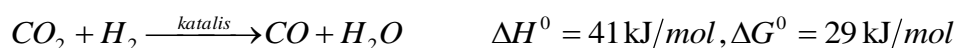
**Gambar 9.** Model Koordinasi Antara  $\text{CO}_2$  dengan Logam.

- (I) melalui donasi elektron bebas oksigen ke orbital kosong dari logam
- (II) melalui donasi elektron dari logam ke orbital karbon
- (III) melalui pembentukan kompleks- $\pi$  melalui ikatan ganda  $\text{C}=\text{O}$

Dari ketiga model koordinasi di atas, model II dan III adalah model yang paling disukai. Model pertama hanya akan terjadi jika senyawa logam merupakan asam Lewis yang kuat (Volpin and Kolomnikov, 1972).

## H. Hidrogenasi Katalitik CO<sub>2</sub>

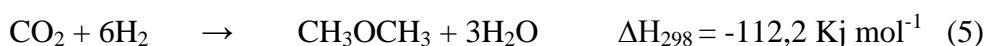
Hidrogenasi katalitik CO<sub>2</sub> merupakan gabungan dua tahap reaksi yaitu pergeseran terbalik air dan gas (RWGS) dan reaksi sintesis Fischer-Tropsch (Joo dan Jung, 2003). Reaksi pergeseran terbalik air dan gas (RWGS) adalah reaksi antara CO<sub>2</sub> dengan H<sub>2</sub> untuk menghasilkan CO dan H<sub>2</sub>O. Konversi CO<sub>2</sub> menjadi CO ini memainkan peran yang sangat penting dalam hidrogenasi CO<sub>2</sub>, karena kestabilan CO<sub>2</sub> tidak memungkinkan untuk melakukan hidrogenasi secara langsung (Joo, 1999). Persamaan reaksi untuk RWGS adalah



CO yang dihasilkan dari RWGS kemudian mengalami reaksi hidrogenasi melalui reaksi sintesis Fischer-Tropsch. Produk yang dihasilkan dapat berupa parafin-parafin linear,  $\alpha$ -olefin, ataupun hidrokarbon mengandung oksigen seperti alkohol dan eter (Bakhtiari *et al.*, 2008).

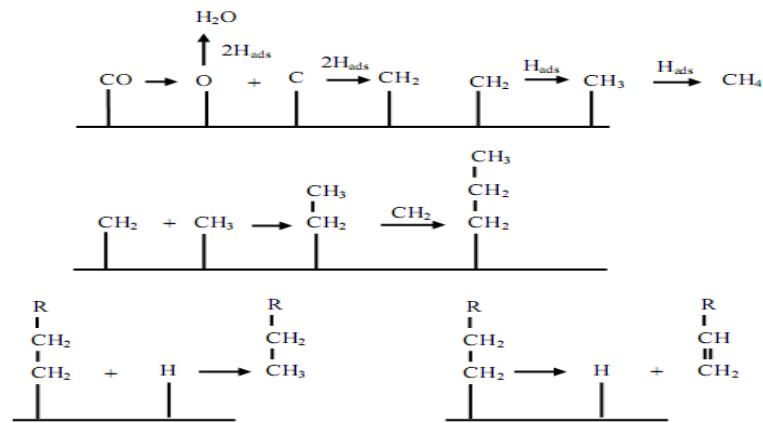
Konversi gas CO<sub>2</sub> menjadi senyawa alkohol dapat dilakukan dengan mereaksikan gas CO<sub>2</sub> dengan gas H<sub>2</sub>, yang mana gas H<sub>2</sub> merupakan agen reduksi yang terbaik. Reaksi pembentukan senyawa alkohol dari gas CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub> seperti metanol (1) juga dapat diikuti dengan pembentukan produk-produk senyawa kimia lainnya

seperti reaksi Sabatier (2), reaksi Bosch (3), reaksi pergeseran air dan gas (4) dimetileter (5), dan asam format (6). Mekanisme reaksi di atas dapat dituliskan seperti di bawah ini :



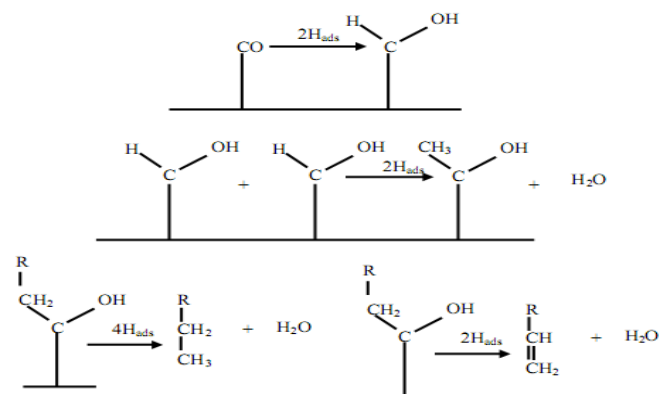
Reaksi (1), (2), (3), dan (5), adalah reaksi eksotermis sedangkan reaksi (4) dan (6) adalah reaksi endotermis. Pada reaksi di atas seluruh reaksi sebanding dan bersaing (Atkins, 2004).

Mekanisme reaksi sintesis Fischer-Tropsch secara garis besar dikelompokkan menjadi 3 yaitu, mekanisme karbida, mekanisme enol, dan mekanisme penyisipan CO. Mekanisme karbida diajukan oleh Fischer dan Tropsch pada tahun 1926. Dalam mekanisme ini, CO yang teradsorpsi dipisahkan menjadi C dan O, karbida yang terbentuk kemudian terhidrogenasi menjadi  $\text{CH}_x$  (monomer). Monomer metilen terpolimerisasi spesies alkil permukaan kemudian mengalami terminasi membentuk produk. Mekanisme ini digambarkan pada Gambar 10 berikut (Fischer dan Tropsch, 1926).



**Gambar 10.** Mekanisme Karbida.

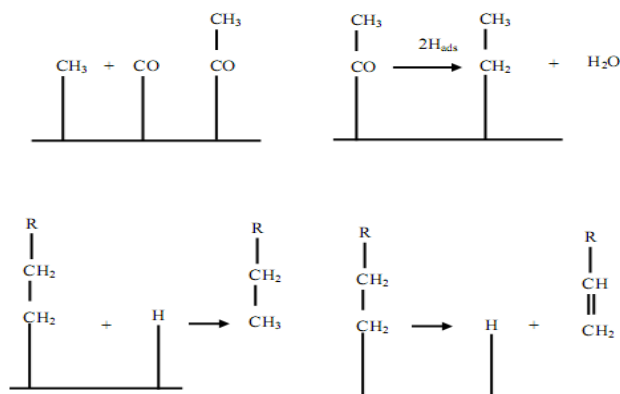
Mekanisme enol diajukan oleh Storch *et al.*, (1951). Dalam mekanisme ini, pertumbuhan rantai diinisiasi melalui kondensasi dua spesies hidroksikarbena teradsorpsi ( $\text{CHOH}_{\text{ads}}$ ) dengan mengeliminasi air. Mekanisme enol ini ditunjukkan dalam Gambar 11 berikut.



**Gambar 11.** Mekanisme Enol.

Mekanisme yang terakhir, mekanisme penyisipan CO diajukan oleh Pichler and Schulz (1970). Mekanisme ini melibatkan penyisipan CO yang teradsorpsi ke dalam ikatan alkil metil. Karbon teroksigenasi kemudian mengalami hidrogenasi

untuk menghilangkan oksigen. Gambar 12 berikut menunjukkan mekanisme penyisipan CO.



**Gambar 12.** Mekanisme Penyisipan CO.

## I. 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

Analisis struktur kristal katalis dilakukan menggunakan instrumentasi difraksi sinar-X (*X-ray Diffraction/XRD*). XRD merupakan salah satu metode karakterisasi material yang paling tua dan paling sering digunakan hingga saat ini. Teknik ini digunakan untuk mengidentifikasi suatu material berdasarkan fasa kristalin dalam

material dengan cara menentukan parameter kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel suatu material (Auda, 2009).

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).

Difraksi sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Hamburan monokromatis sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif. Dasar dari penggunaan XRD untuk mempelajari kisi kristal adalah berdasarkan persamaan Bragg (Ismunandar, 2006):

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

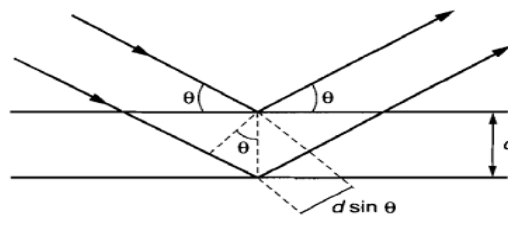
dimana :

$d$  = jarak antara dua bidang kisi (nm)

$\theta$  = sudut antara sinar datang dengan bidang normal

$\lambda$  = panjang gelombang sinar-X yang digunakan (nm)

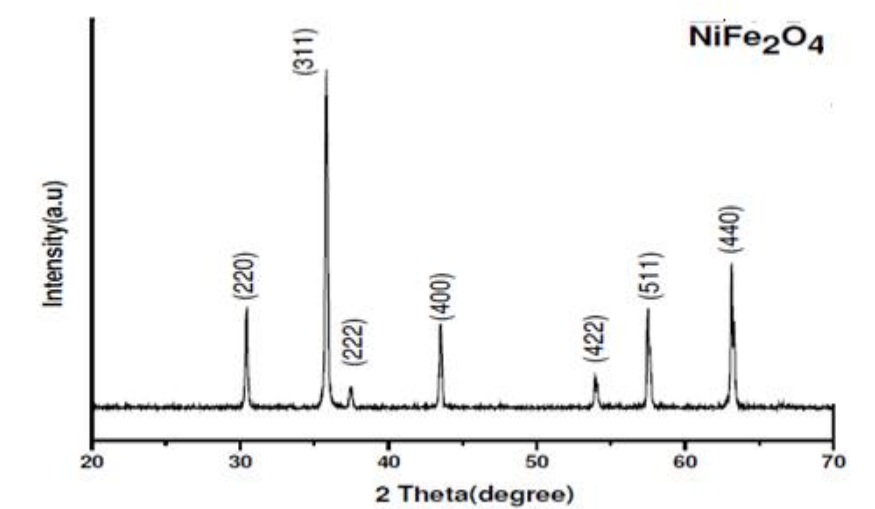
Gambar 13 berikut menunjukkan proses terjadinya pembentukan puncak-puncak difraksi pada XRD.



**Gambar 13.** Proses Pembentukan Puncak Pada XRD.

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).

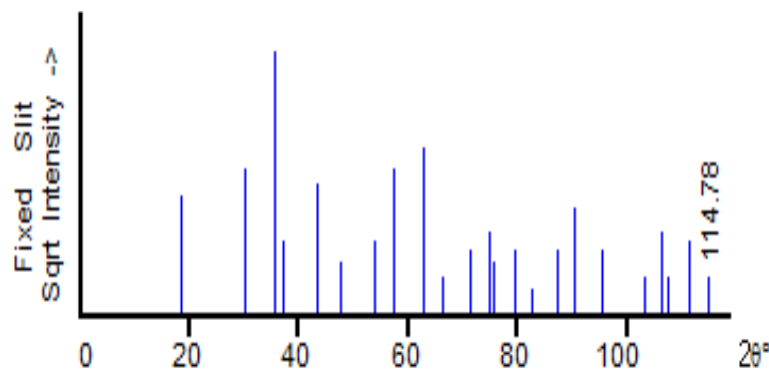
Gambar 14 berikut adalah contoh difraktogram sinar-X  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  yang dipreparasi menggunakan metode *EDTA-assited hydrothermally*.



**Gambar 14.** Difraktogram Nanokristal  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (Kasapoglu *et al.*, 2007).

Difraktogram di atas diinterpretasikan melalui pencocokan dengan difraktogram standar. Gambar 15 berikut adalah difraktogram standar yang digunakan dalam pencocokan difraktogram di atas.





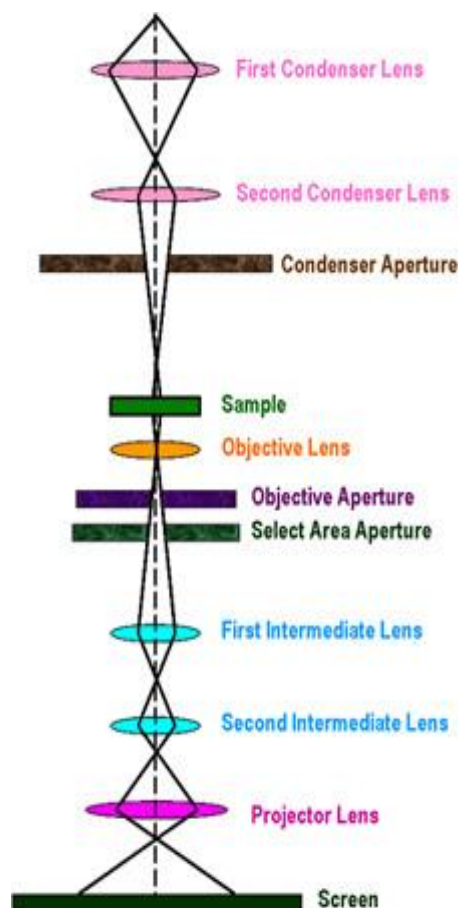
**Gambar 15.** Difraktogram Standar  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  PDF 10-0325 (PCPDFwin, 1997).

Dari Gambar 15 di atas, puncak-puncak yang mewakili  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  terdapat pada  $2\theta$   $35,73^\circ$ ,  $62,974^\circ$ ,  $57,409^\circ$  dan  $30,319^\circ$ .

## 2. Analisis Morfologi Permukaan Katalis

Untuk mempelajari morfologi permukaan katalis dapat menggunakan instrumentasi *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Tem Adalah alat untuk mengamati bentuk, struktur serta distribusi pori padatan. Prinsip kerja TEM sama seperti proyektor *slide* dimana elektron ditansmisikan ke dalam obyek pengamatan dan hasilnya diamati melalui layar (Liu *et al.*, 2009). Mekanisme kerja TEM yaitu pistol elektron berupa lampu tungsten dihubungkan dengan sumber tegangan tinggi (100-300 kv) ditransmisikan pada sampel yang tipis, pistol akan memancarkan elektron secara termionik maupun emisis medan magnet ke sistem vakum. Interaksi antara elektron dengan medan magnet menyebabkan elektron bergerak sesuai 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 elektrostatis dapat menyebabkan elektron didefleksikan melalui sudut yang konstan. Dua pasang defleksi yang berlawanan arah dengan *intermediate gap* akan membentuk arah elektron yang menuju lensa yang selanjutnya dapat diamati melalui layar (Bendersky *et al.*, 2001).



**Gambar 16.** Skema Instrumen TEM.

### 3. Analisis Ukuran Partikel

Untuk menganalisis ukuran partikel digunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) menggunakan *Laser Diffraction* (LAS). Metode ini dinilai lebih akurat bila dibandingkan dengan metode analisa gambar maupun metode ayakan (*sieve analyses*), terutama untuk sampel-sampel dalam orde nanometer maupun submikron. PSA dengan metode LAS bisa dibagi dalam dua metode:

1. Metode basah: metode ini menggunakan media pendispersi untuk mendispersikan material uji.
2. Metode kering: metode ini memanfaatkan udara atau aliran udara untuk melarutkan partikel dan membawanya ke sensing zone. Metode ini baik digunakan untuk ukuran kasar, dimana hubungan antarpartikel lemah dan kemungkinan untuk beraglomerasi kecil.

Pengukuran partikel dengan menggunakan PSA biasanya menggunakan metode basah. Metode ini dinilai lebih akurat jika dibandingkan dengan metode kering ataupun pengukuran partikel dengan metode ayakan dan analisa gambar. Terutama untuk sampel-sampel dalam orde nanometer dan submikron yang biasanya memiliki kecenderungan aglomerasi yang tinggi. Hal ini dikarenakan partikel didispersikan ke dalam media sehingga partikel tidak saling beraglomerasi (menggumpal). Dengan demikian ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*. Selain itu hasil pengukuran dalam bentuk distribusi, sehingga hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel (Rawle, 2010).

Keunggulan penggunaan *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui ukuran partikel:

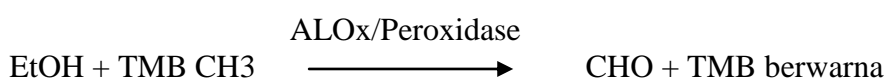
1. Lebih akurat, pengukuran partikel dengan menggunakan PSA lebih akurat jika dibandingkan dengan pengukuran partikel dengan alat lain seperti XRD ataupun SEM. Hal ini dikarenakan partikel didispersikan ke dalam

media sehingga ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*.

2. Hasil pengukuran dalam bentuk distribusi, sehingga dapat menggambarkan keseluruhan kondisi sampel.
3. Rentang pengukuran dari 0,6 nanometer hingga 7 mikron.

#### **J. Tes Cepat Alkohol (*Rapid Testing Strip*).**

Untuk mendeteksi senyawa organik alkohol yang memiliki sifat mudah menguap, diperlukan cara mengidentifikasi senyawa tersebut dengan cepat, salah satu cara sederhana, cepat, murah, dan semikuantitatif dapat menggunakan alat tes cepat alkohol *blood alcohol concentration (BAC)*. Prinsip prosedur alat tes cepat alkohol didasarkan pada spesifisitas tinggi dari enzim *alkohol oxidase (ALOX)* pada ethyl alkohol dalam kehadiran peroksidase dan enzim substrat seperti *tetramethylbenzidin (TMB)* seperti reaksi berikut:



Perubahan Warna yang berbeda pada pad reaktif dapat diamati kurang dari 20 detik setelah ujung strip mengalami kontak dengan sample dengan konsentrasi alkohol  $\geq 0,02 \%$  seperti ditunjukkan pada Gambar 17. Jenis-jenis alkohol metyhl, propanyl dan allyl juga dapat terdeteksi menggunakan tes ini (Jones, 1979).

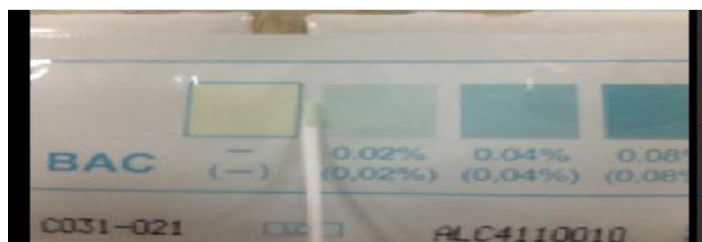
Keakuratan alat tes cepat alkohol telah diuji dengan alat kromatografi gas menggunakan 86 sampel dimana, konsentrasi alkohol antara 0,009=0,16 gr/dl, batas pendeteksian minimal pada 10 mg/dl (0,01 g/dl) dapat dilihat pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Data Perbandingan Hasil Analisis Kromatografi Gas dan Tes Cepat Alkohol Terhadap 86 Sample.

	G C (+) (>0,02% BAC	G C (-)	
Strip			
Test (+)	37	5*	
Strip			
Test (-)	1	43	
	98%	90%	93
	<i>Sensitivity</i>	<i>Specifity</i>	<i>Agreement</i>

\*Konsentrasi alkohol antara 0,009=0,16 g/dl.

Pada Gambar 17 merupakan standar warna dari tes cepat alkohol BAC, dimana pad reaktif yang telah dicelupkan ke dalam sample kemudian dibandingkan dengan standar warna untuk mengetahui apakah dalam sample mengandung alkohol.



**Gambar 17.** Standar Warna Konsentrasi Tes Cepat Alkohol BAC

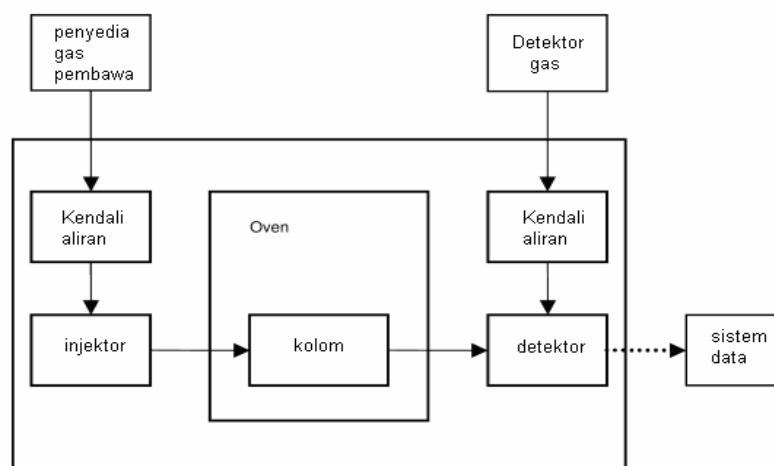
## K. Kromatografi Gas

Kromatografi adalah metode pemisahan suatu campuran berdasarkan partisi substansi antara dua fase, yaitu fase stasioner yang memiliki luas permukaan yang

besar dan fase bergerak yang mengalir sepanjang fase diam. Kromatografi gas merupakan cabang kromatografi yang saat ini paling populer, dimana substansi yang dianalisis terdapat dalam keadaan gas atau keadaan uap (Brewer, 1998).

Dalam kromatografi gas, sampel diuapkan dan dibawa oleh fase bergerak berupa gas pembawa (*carrier gas*) melalui kolom. Sampel terpartisi pada fase diam, berdasarkan perbedaan kekuatan interaksinya dengan fase diam pada temperature yang diberikan. Komponen-komponen sampel (disebut solut atau analit) terpisah satu sama lain berdasarkan tekanan uap relatif dan afinitasnya terhadap fase stasioner. Proses pemisahan ini disebut elusi (McNair and Miller, 1997).

Sistem kromatografi gas terdiri dari 6 komponen utama yaitu, gas pembawa dan pengendali aliran, injektor, detektor, oven, kolom dan suatu sistem data. Susunan komponen-komponen kromatografi gas ditunjukkan pada Gambar 19 berikut (Rood, 2007).



**Gambar 18.** Susunan Komponen-Komponen Instrumentasi Kromatografi Gas.

Komponen penting dalam kromatografi gas yaitu :

1. Tangki Pembawa gas yang dilengkapi dengan pengatur tekanan
2. Tempat injeksi sampel
3. Kolom
4. Detektor yang dilengkapi dengan thermostat
5. Penguat arus (*amplifier*)
6. Rekorder atau integrator