

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Kelapa Sawit

Pemanasan global merupakan peristiwa meningkatnya suhu rata-rata atmosfer bumi, sebagian besar disebabkan oleh meningkatnya konsentrasi gas-gas rumah kaca seperti gas karbon dioksida, senyawa oksida nitrogen dan gas-gas yang dihasilkan akibat aktivitas yang dilakukan manusia. Gas-gas rumah kaca seperti *chlorofluorocarbon* (CFC), metana dan halogen adalah gas yang dapat menyebabkan meningkatnya suhu atmosfer bumi (Suwedi, 2005).

Dalam rangka mengurangi dampak pemanasan global, kelapa sawit sebagai tanaman multiguna juga memiliki potensi mengurangi emisi gas karbon dioksida dengan cara menyerap gas tersebut untuk proses fotosintesis, pemanfaatan industri kelapa sawit secara optimal dapat memberikan alternatif sebagai energi terbarukan (Levasseur *et al.*, 2013).

Minyak sawit berasal dari buah pohon kelapa sawit (*Elaeis guineensis*), suatu spesies tropis yang berasal dari Afrika Barat, namun kini tumbuh sebagai hibrida di banyak belahan dunia, termasuk Asia Tenggara. Minyak sawit menjadi minyak pangan yang paling banyak diperdagangkan secara internasional pada tahun 2007 (Fricke, 2009).

Untuk memudahkan suatu penelitian maka seluruh tanaman di dunia diberikan nama berdasarkan kedekatannya (taksonomi). Taksonomi tumbuhan kelapa sawit adalah sebagai berikut (Lubis, 2008):

Divisi : *Tracheophyta*

Subdivisi : *Pteropsida*

Kelas : *Angiospermeae*

Subkelas : *Monocotyledoneae*

Ordo : *Cocoideae*

Famili : *Palmae*

Subfamili : *Cocoideae*

Spesies : *Elaeis guineensis* Jacq (Kelapa sawit Afrika), tanaman kelapa sawit disajikan pada Gambar 1.



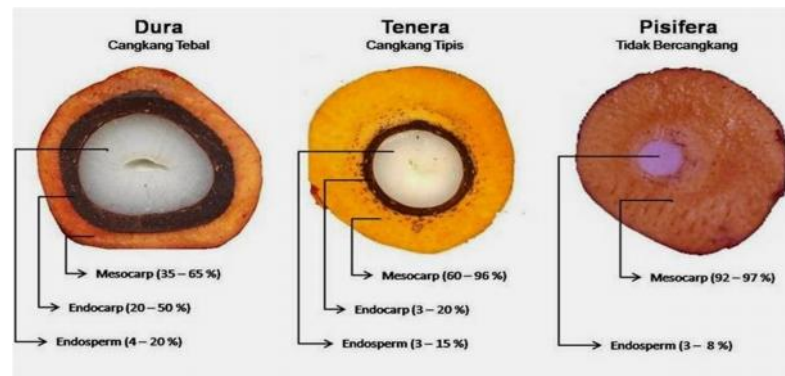
Gambar 1. Tanaman kelapa sawit (Allorerung *et al.*, 2010).

Daging buah sawit diolah untuk menghasilkan minyak kelapa sawit mentah (Crude Palm Oil) yang selanjutnya digunakan sebagai bahan baku minyak goreng dan berbagai produk turunan lainnya.

Minyak sawit memiliki beberapa keunggulan misalnya harga yang murah, memiliki kandungan kolesterol yang rendah, dan kandungan karoten yang tinggi, disamping sebagai bahan baku minyak goreng, keunggulan sifat seperti tahan terhadap oksidasi dengan tekanan tinggi, mampu melarutkan bahan kimia yang tidak larut oleh bahan pelarut lainnya, tidak menimbulkan iritasi pada tubuh, minyak sawit juga dapat diolah menjadi bahan baku minyak alkohol, industri kosmetika dan industri farmasi (Fricke, 2009). Buah kelapa sawit terdiri dari kulit buah yang licin dan keras (*epicrap*), daging buah (*mesocrap*) dari susunan serabut (*fibre*) dan mengandung minyak, kulit biji (*endocrap*) atau cangkang atau tempurung yang berwarna hitam dan keras, daging biji (*endosperm*) yang berwarna putih dan mengandung minyak, serta lembaga (*embryo*) (Setyamidjaja, 2003).

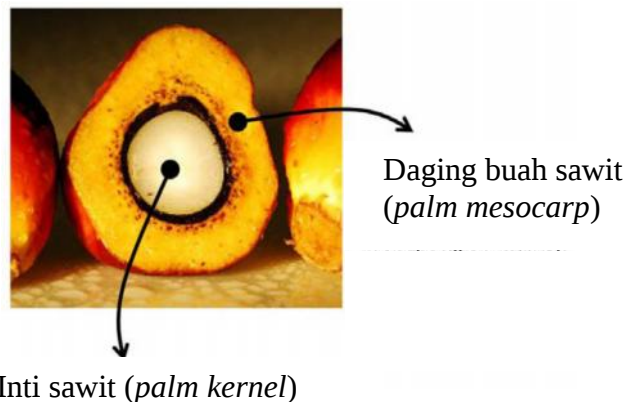
Berdasarkan ketebalan cangkang dan daging buahnya, kelapa sawit dikelompokkan menjadi 3 varietas yaitu Dura, Pisifera dan Tenera. Varietas Dura memiliki ketebalan tempurung berkisar antara 3 sampai 5 mm, pada bagian luar tempurungnya tidak terdapat sabut, daging buah tipis sedangkan biji lebih besar namun memiliki kandungan minyak 15 – 17 %. Tandan buah besar dan kandungan minyak per tandannya berkisar 18%.

Varietas Tenera memiliki cangkang lebih tipis dibandingkan varietas Dura yaitu antara 2 sampai 3 mm, daging buahnya tebal, memiliki rendemen minyak 21 – 23 %. Varietas Pisifera memiliki cangkang yang sangat tipis, daging buah tebal biji kecil dan memiliki rendemen minyak antara 23 – 25 % (Lubis, 2011). Varietas buah kelapa sawit disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Varietas buah kelapa sawit (Irawan, 2014).

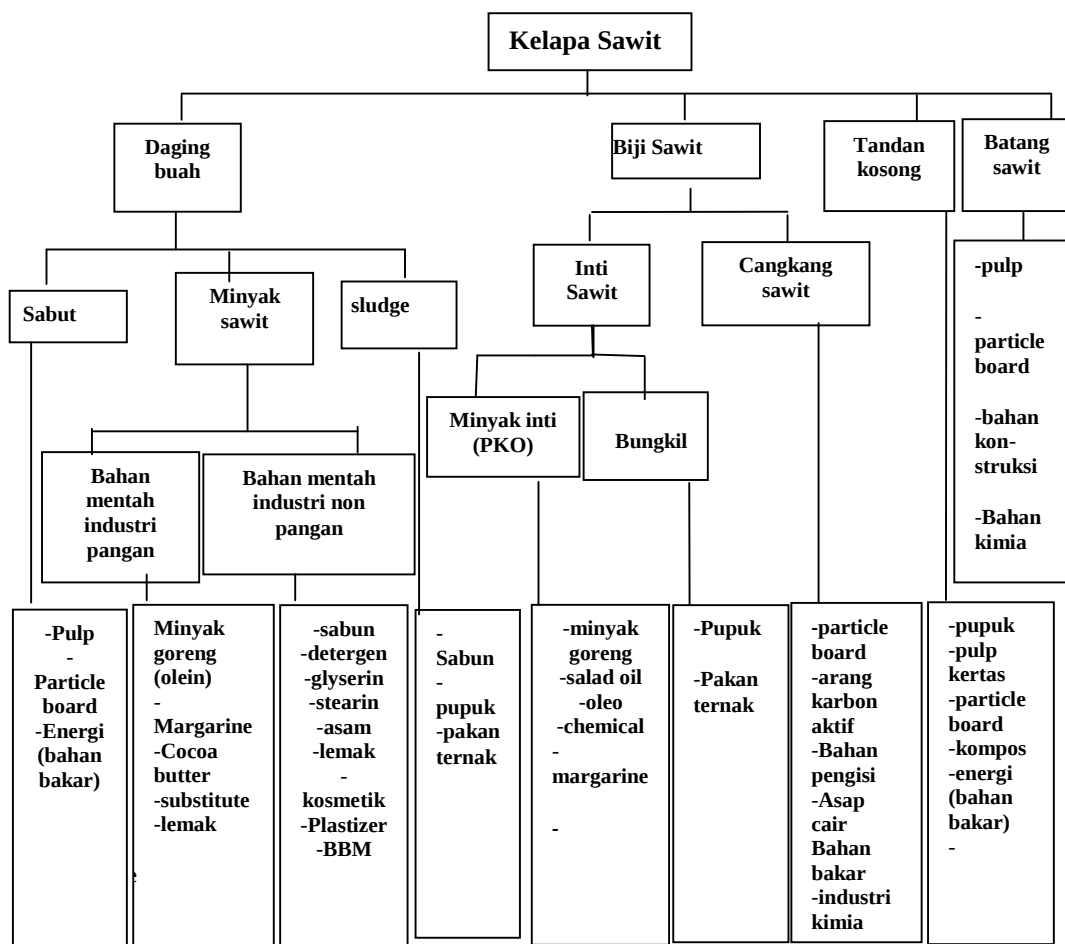
Buah kelapa sawit merupakan buah yang kaya dengan minyak. Dalam tandan buah sawit yang dipanen, terdiri dari kulit dan tandan (29%), biji atau inti sawit (11%), dan daging buah (60%). Karakteristik unik dan unggul dari buah kelapa sawit jika dibandingkan dengan jenis tanaman penghasil minyak lainnya adalah karena kelapa sawit bisa menghasilkan dua jenis minyak dari buah yang sama (Hariyadi, 2014), morfologi buah kelapa sawit disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Morfologi buah kelapa sawit (Hariyadi, 2014).

Minyak dikeluarkan dari daging buah (*mesocarp*) melalui proses perebusan dan pemerasan yang selanjutnya dikenal sebagai minyak sawit mentah atau *crude palm oil* (CPO) dan minyak yang berasal dari inti sawit dikenal sebagai

palm kernel oil (PKO), CPO kaya dengan asam palmitat C16, diproses lebih lanjut menjadi minyak goreng dan sering disebut sebagai minyak sawit, dari kedua jenis minyak ini dapat dihasilkan berbagai produk lain, misalnya sebagai bahan makanan seperti mentega, minyak goreng dan berbagai jenis asam lemak nabati, kosmetik dan obat-obatan seperti shampo, lotion dan pomade karena minyak sawit lebih mudah diserap kulit dibandingkan dengan minyak lainnya sehingga penggunaannya relatif lebih efektif, disamping itu minyak sawit juga mengandung vitamin E yang disebut tokoferol dan tokotrienol. Bagan pemanfaatan kelapa sawit disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Bagan pemanfaatan Kelapa Sawit (Budiman, 1985).

B. Tandan kosong sawit (TKS)

Tandan Kosong Sawit (TKS) sebagai hasil samping produksi perkebunan kelapa sawit merupakan limbah padat yang dapat dimanfaatkan sebagai mulsa tanaman kelapa sawit, disamping itu dapat diolah menjadi pupuk kompos, sebagai bahan baku pembuatan pulp dan pelarut organik,

Ditinjau dari komposisi kimianya, TKS mengandung senyawa Lignoselulosa, Lignoselulosa merupakan komponen penyusun dinding sel tanaman terutama pada bagian batang berfungsi sebagai penguat tanaman, istilah lignoselulosa digunakan untuk menyebut suatu bahan limbah perkebunan yang memiliki kandungan utama hemiselulosa, selulosa, lignin dan zat ekstraktif.

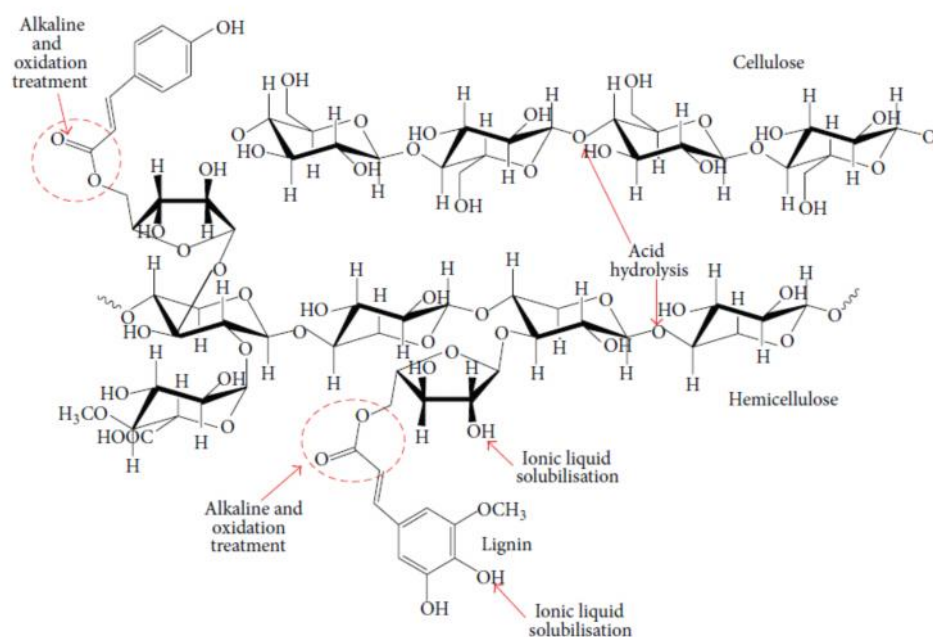
Zat ekstraktif seperti damar, terpentin, kofal, gondorukem dan tannin merupakan senyawa organik, yang kandungannya sangat bervariasi tergantung jenis kayu, faktor tempat tumbuh dan iklim. Zat ekstraktif dapat dikeluarkan melalui proses ekstraksi dengan pelarut organik dan air.

Komponen yang jumlahnya relatif kecil adalah mineral abu yang mengandung unsur anorganik seperti karbonat, silikat, natrium dan mangan.

C. Komponen dan struktur lignoselulosa

Tumbuhan berkayu (*woody crops*) dan tumbuhan tak berkayu (*herbaceous crops*) adalah jenis tumbuhan yang mengandung senyawa lignoselulosa, secara umum terdapat dua jenis tumbuhan kayu yaitu kayu lunak (*soft wood*) dan kayu keras (*hard wood*). Senyawa lignoselulosa mengandung 45%

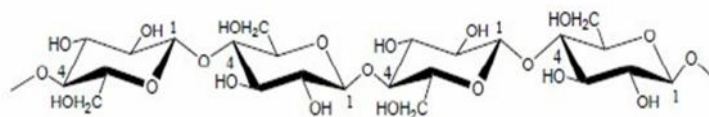
selulosa, 20 – 25 % hemiselulosa dan komponen lainnya adalah lignin. *Softwood* mengandung 27– 37 % lignin dan *hardwood* 1 – 29 % lignin (Reknes, 2004). Lignoselulosa tersusun atas selulosa yang berbentuk serat dalam dinding sel tumbuhan, ruang kosong antar serat tersebut ditempati oleh hemiselulosa, serat tersebut terikat kuat oleh lignin. Struktur ikatan lignoselulosa disajikan pada Gambar 5



Gambar 5. Struktur ikatan lignoselulosa (Lee, 2014)

Lignin sebagai komponen lignoselulosa sel tanaman, merupakan senyawa makromolekul yang membentuk ikatan kovalen dengan selulosa dan hemiselulosa. Selulosa merupakan serat panjang yang berada bersama hemiselulosa, pektin dan protein membentuk struktur jaringan yang memperkuat dinding sel tanaman. Secara umum, selulosa disebut sebagai serat dan merupakan polisakarida terbanyak. tidak larut dalam air, liat dan

ditemukan pada dinding sel pelindung tumbuhan terutama pada batang dan dahan dan semua tanaman berkayu dari jaringan tumbuhan. selulosa merupakan homopolisakarida linier tidak bercabang, terdiri dari 10.000 atau lebih unit D-glukosa yang terhubung oleh ikatan 1 – 4 glikosida pada konfigurasi β . Rantai selulosa yang bersifat paralel dipersatukan bersama-sama oleh persilangan ikatan hidrogen (Thenawidjaja, 1988). Unit D-glukosa dalam ikatan β (1 – 4) pada rantai selulosa disajikan Gambar 6.

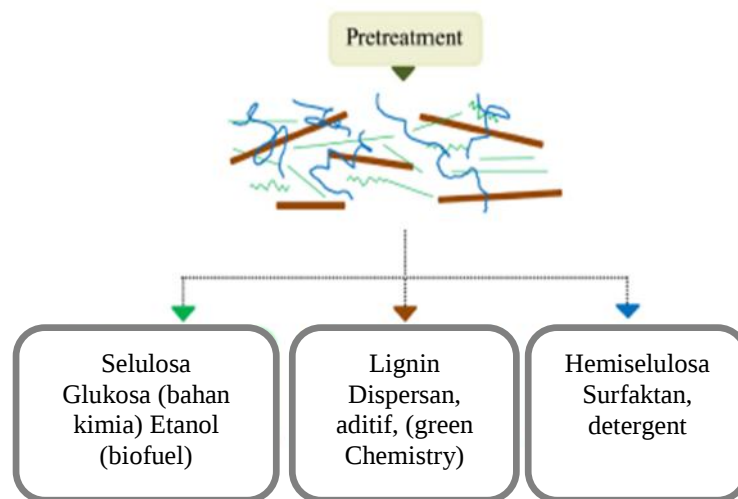


Gambar 6. Ikatan β (1 – 4) pada rantai selulosa (Jingjing, 2011).

Struktur lignin sangat rapat dan kuat menyelubungi hemiselulosa dan selulosa sehingga dapat menghambat kerja enzim dalam menguraikan hemiselulosa dan selulosa menjadi gula sederhana. Untuk memudahkan kerja enzim, maka harus dilakukan perlakuan pendahuluan (*pretreatment*) yaitu memecah atau melonggarkan struktur lignin sehingga enzim dapat masuk ke dalam untuk memecah hemiselulosa dan selulosa.

Senyawa turunan selulosa yang banyak dikenal adalah *carboxymethyl cellulose* (CMC) yang dapat digunakan dalam industri makanan untuk mendapatkan tekstur yang baik. Pemanfaatan CMC pada pembuatan es krim, bertujuan memperbaiki tekstur dan kristal laktosa menjadi bentuk yang lebih halus. CMC juga dapat digunakan dalam bahan makanan untuk mencegah terjadinya retrogradasi (mengkristal kembali) (Darma *et al.*, 2013).

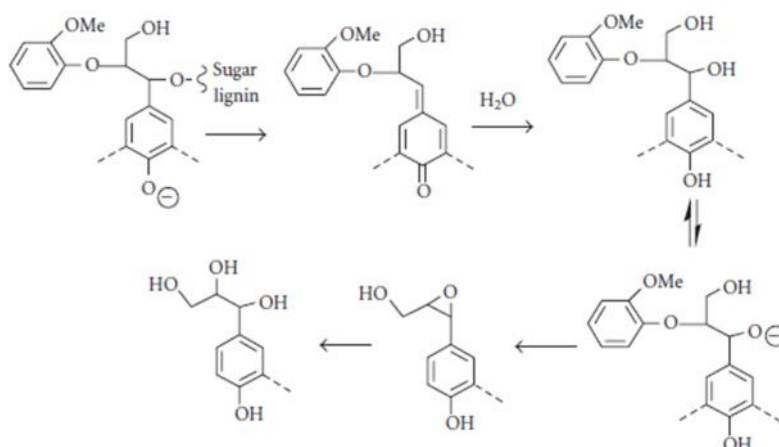
Pretreatment terhadap Lignoselulosa dapat dilakukan secara kimiawi, fisis, dan mikrobiologis. Masing-masing perlakuan tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan, bergantung pada tujuan yang akan dicapai. Pretreatment yang paling umum dilakukan adalah metode secara kimiawi karena lebih mudah, lebih efektif, lebih cepat dan tidak memerlukan energi tinggi, meskipun penggunaan bahan kimia secara berlebihan akan berdampak negatif bagi lingkungan. *Pretreatment* Lignoselulosa disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Pretreatment Lignoselulosa (Laurichesse *et al.*, 2013).

Potensi lignoselulosa dapat dimanfaatkan sebagai perekat gipsum dengan cara mengkonversi lignin menjadi senyawa *sulphonated hydroxymethylated phenolized sulphuric acid lignin* (SHP-SAL), yang larut dalam air (Syahbirin *et al.*, 2012). Penelitian pemanfaatan senyawa lignosulfonat juga telah dilakukan, yaitu pengaruh penambahan *calcium lignosulphonate* (CL) - *sodium bicarbonate* (SB) (total 0,7% dari berat semen dan CL rasio SB dari 1: 1,8) akan menyebabkan fluiditas semen menurun (Kerui, 2001).

Pada penelitian ini, *pretreatment* dilakukan secara kimiawi menggunakan pelarut basa, lignin merupakan komponen yang paling kuat dari dinding sel tanaman, proses *pretreatment* tidak hanya untuk membuka segel lignin tetapi juga untuk mengganggu struktur kristal selulosa, selanjutnya lignin yang diperoleh dimanfaatkan untuk sintesis senyawa kalsium lignosulfonat. Pada proses alkali, ionisasi gugus OH fenolik pada posisi C4 memudahkan pembentukan intermediat kuinon disertai pelepasan gugus pada posisi α , gugus hidroksil terionisasi berfungsi sebagai nukleofil menggantikan gugus aril-oksi yang berdekatan. Pemutusan ikatan β - eter disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8. Pemutusan ikatan aril-eter dalam media basa (Brosse, 2011).

D. Lindi hitam

Menurut Sjostrom (1995), lindi hitam merupakan campuran yang terdiri dari lignin dan produk-produk degradasi karbohidrat disamping bagian-bagian kecil yang merupakan zat ekstraktif, lignin merupakan komponen terbesar yang terdapat dalam lindi hitam, terdapat sekitar 46 % dari padatan kering dalam lindi hitam kraft kayu lunak. Proses isolasi lignin lebih memungkinkan

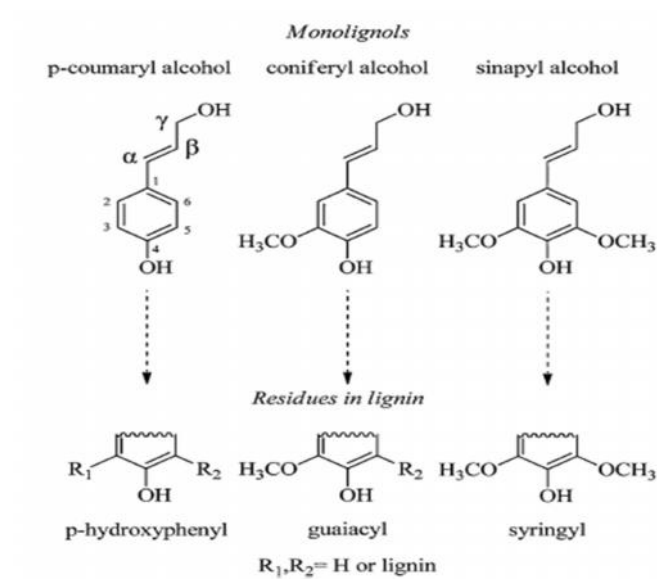
sebagai salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk mengurangi pencemaran akibat pembuangan Lindi hitam. Menurut Fengel (1995), pada industri pulp dan kertas, lignin harus dipisahkan dari selulosa untuk memperoleh serat yang lebih putih karena adanya lignin dalam pulp yang dihasilkan menyebabkan warna kuning. Komposisi lindi hitam disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi lignin pada lindi hitam kayu lunak (Sjostrom, 1995)

Bagian/Komponen	Kandungan (% Padatan kering)
Lignin	46
Asam-asam Hidroksi	30
Asam Format	8
Asam asetat	5
Ekstraktif	7
Senyawa-senyawa lain	4

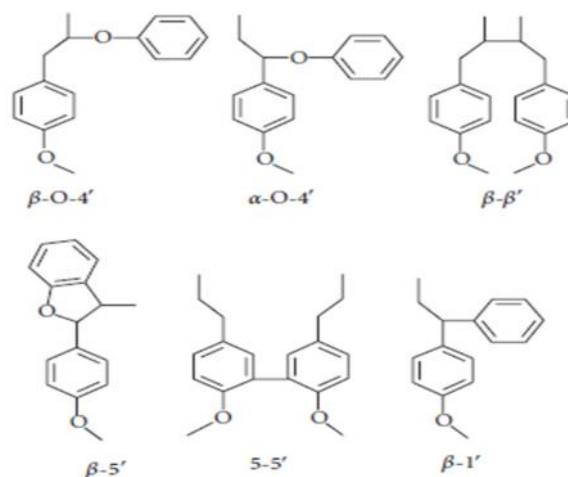
E. Lignin

Lignin berasal dari kata latin “*lignum*” yang berarti kayu, merupakan polimer tri-dimensional phenilpropana yang dihubungkan dengan beberapa ikatan berbeda antara karbon-karbon dan beberapa ikatan lain antara unit phenilpropana yang tidak mudah dihirolisis. Polimer unit phenilpropana berasal dari tiga unit alkohol aromatik (monolignol) yaitu unit guaiacyl (G) dari prekursor trans-coniferyl-alkohol, unit syringyl (S) dari trans-sinapyl-alkohol, dan unit p-hydroxyphenyl (H) dari prekursor trans-p-coumaryl alkohol, seperti disajikan pada Gambar 9.



Gambar 9. Tiga prekursor utama lignin (Laurichesse *et al.*, 2013).

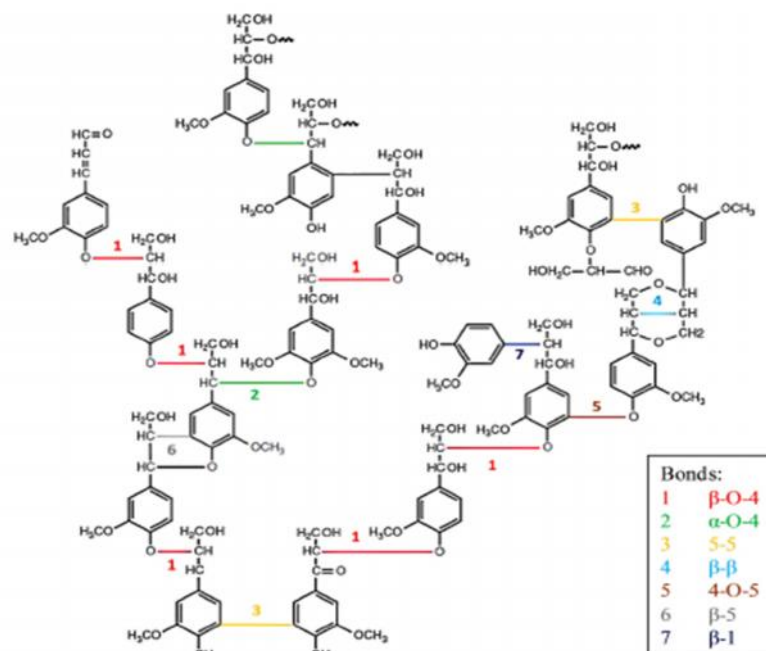
Selama biosintesis, monolignols mengalami polimerisasi radikal, menghasilkan beberapa ikatan antar unit seperti aril eter (α -O-4' Dan β -O-4'), Resinol (β - β'), Fenilkumaran (β -5'), bifenil (5-5'), dan 1,2-diaril propana (β -1') seperti yang disajikan pada Gambar 10.



Gambar 10. Ikatan antara unit fenilpropana (Brosse, 2011).

Lignin merupakan polimer dari unit-unit fenilpropana, berdasarkan komponen penyusunnya struktur lignin dapat dibagi menjadi beberapa kelompok. Lignin guaiasil adalah lignin yang terdapat pada kayu lunak sebagian besar merupakan polimer dari koniferil alkohol, kayu lunak ditemukan lebih resisten terhadap proses delignifikasi dengan ekstraksi basa dibandingkan kayu keras. Lignin guaiasil-siringil yang terdapat pada kayu keras merupakan kopolimer dari koniferil alkohol dan sinapil alkohol (Reknes, 2004).

Gugus fungsi yang terdapat pada struktur lignin adalah gugus OH fenolik, atom-atom hidrogen pada cincin fenolik yang berdekatan dengan gugus OH, gugus OH pada rantai samping, terutama pada karbon C- α , ikatan eter pada rantai samping, terutama pada atom karbon- α , dan gugus-gugus metoksi (Muladi, 2013). Struktur lignin disajikan pada Gambar 11.



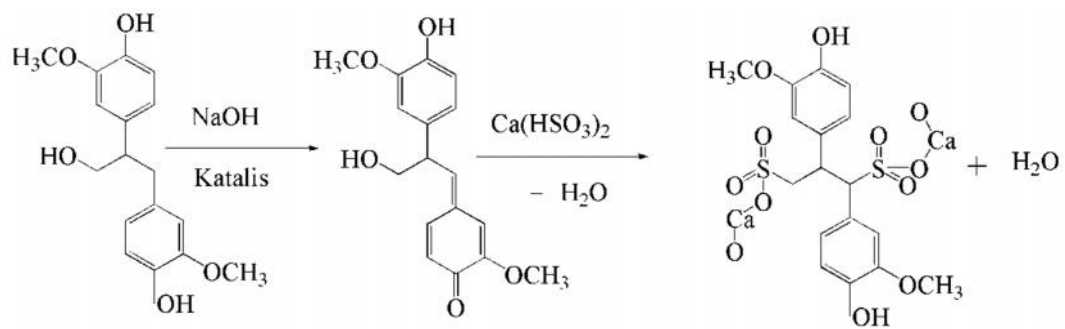
Gambar 11. Struktur lignin (Laurichesse *et al.*, 2013).

F. Senyawa Lignosulfonat

Senyawa lignin tidak larut dalam air, namun senyawa lignosulfonat larut dalam air, lignosulfonat dapat berupa natrium lignosulfonat, ammonium lignosulfonat, kalsium lignosulfonat dan zink lignosulfonat. Pemanfaatan senyawa lignosulfonat telah dilakukan oleh beberapa peneliti terdahulu, misalnya pemanfaatan natrium lignosulfonat untuk meningkatkan kekuatan beton mortar (Khairat *et al.*, 2009).

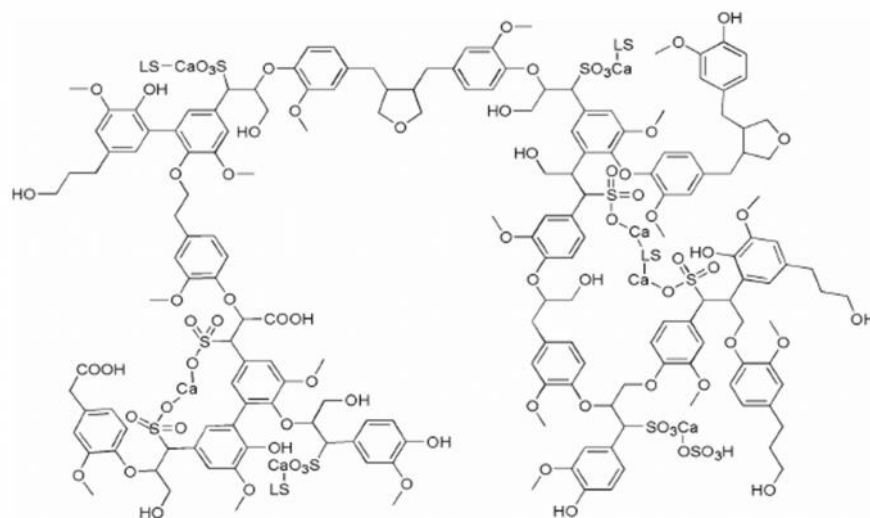
Kalsium lignosulfonat disebut juga garam asam kalsium lignosulfonat, merupakan serbuk amorf berwarna kuning-coklat cerah yang larut dalam air, dan tidak larut dalam pelarut organik. Kerangka organiknya merupakan polimer acak tersulfonasi dari tiga alkohol aromatik yang merupakan unit koniferil alkohol, para kumaril alkohol dan sinapil alkohol. Produk komersial kalsium lignosulfonat memiliki berat molekul rata-rata dari 40.000 sampai 65.000, kalsium lignosulfonat dapat dimanfaatkan sebagai agen pembawa vitamin yang larut dalam lemak (Toledo *et al.*, 2008).

Kalsium lignosulfonat dapat disintesis dari lignin melalui reaksi sulfonasi, yaitu suatu reaksi substitusi yang melibatkan gugus sulfonat ($-SO_3H$). Proses sulfonasi lignin bertujuan untuk meningkatkan sifat hidrofilitas lignin yang tidak larut dalam air dengan memasukkan gugus sulfonat yang lebih polar dari gugus hidroksil, sehingga diperoleh senyawa lignosulfonat. Reaksi sulfonasi lignin disajikan pada Gambar 12.



Gambar 12. Reaksi sulfonasi terhadap lignin (Fengel dan Wegener, 1995)

Pada reaksi sulfonasi terjadi penggantian gugus hidroksil pada lignin dengan gugus asam sulfonat ($-\text{SO}_3\text{H}$). Proses sulfonasi tergantung pada beberapa kondisi, antara lain perbandingan lignin dan agen sulfonasi, suhu reaksi, waktu atau lama reaksi, pH dan penggunaan katalis. Lignin tersulfonasi banyak di gunakan sebagai zat aditif pada bahan makanan, minuman mengandung buah, vitamin, produk susu, dan permen keras. Struktur kalsium lignosulfonat disajikan pada Gambar 13.



Gambar 13. Struktur kalsium lignosulfonat (Toledo *et al.*, 2008).

G. Identifikasi secara Spektroskopi

Spektroskopi berasal dari bahasa latin “*Spectrum*” yang berarti gambaran dan bahasa Yunani “*Skopos*” yang berarti pengamat, adalah ilmu yang mempelajari tentang interaksi antara gelombang elektromagnetik (cahaya) dan materi, suara atau partikel yang dipancarkan. Selanjutnya definisi spektroskopi berkembang sejalan dengan perkembangan teknik-teknik baru untuk memanfaatkan tidak hanya cahaya tampak, tetapi juga bentuk lain dari radiasi elektromagnetik dan non-elektromagnetik seperti gelombang mikro, gelombang radio, elektron, foton, gelombang suara, sinar X dan lain sebagainya. Struktur molekul suatu senyawa dapat ditentukan melalui analisis kualitatif menggunakan metode spektroskopi IR, NMR, dan SEM. Spektrum adalah sebuah plot atau tampilan yang menunjukkan jumlah interaksi antara cahaya dan sampel sebagai fungsi panjang gelombang atau frekuensi. Karakterisasi lignin TKS dan kalsium lignosulfonat akan dilakukan menggunakan beberapa metode spektroskopi yaitu spektroskopi NMR, spektroskopi IR, dan SEM.

1. Spektroskopi *Infrared*

Spektroskopi *Infrared* merupakan metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang $0.75 - 1.000 \mu\text{m}$ atau pada bilangan gelombang $13.000 - 10.000 \text{ cm}^{-1}$. Data panjang gelombang spektroskopi *Infrared* memberikan informasi tentang struktur molekul (gugus fungsi) suatu senyawa dan untuk menguji kemurnian suatu senyawa, spektrum sangat mudah dan cepat diperoleh menggunakan

spektrometer *Infra Red*. Jika sinar *Infrared* dilewatkan melalui suatu sampel senyawa organik, maka sebagian frekuensi akan diserap, sebagian lainnya akan ditransmisikan tanpa diserap, spektra *Infrared* dapat digambarkan sebagai % transmitasi atau % absorbansi terhadap bilangan gelombang.

Kedudukan pita serapan dinyatakan dalam satuan frekuensi (cm^{-1} atau Hz) atau panjang gelombang (μm) atau dinyatakan sebagai bilangan gelombang (cm^{-1}). Serapan khas beberapa gugus fungsi serapan disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Serapan khas beberapa gugus fungsi (Skoog *et al.*,1997).

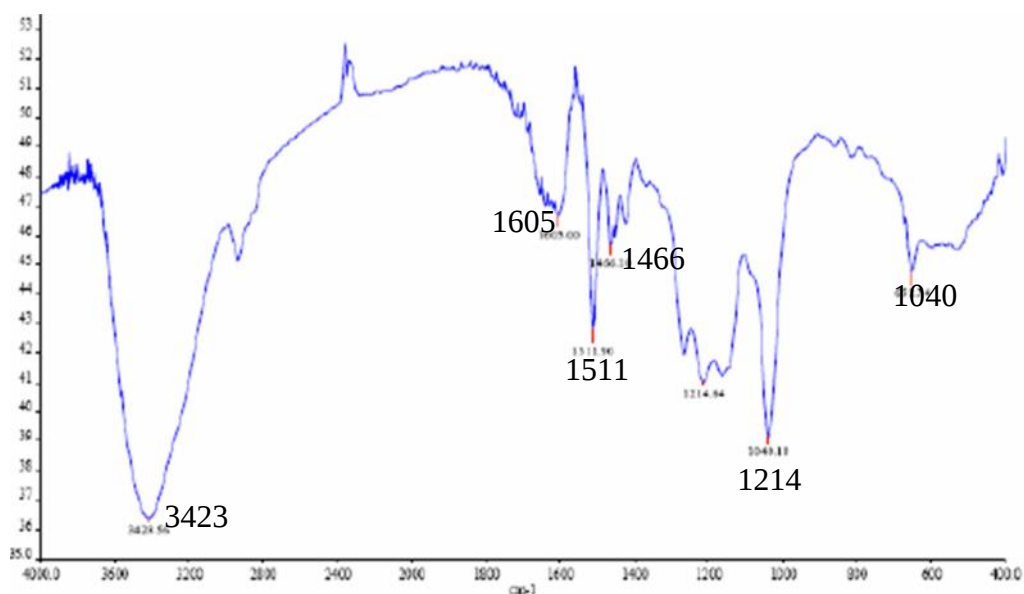
Ikatan	Tipe senyawa	Frekuensi, cm^{-1}	Intensitas
C – H	Alkana	2850 – 2970 1340 – 1470	Kuat Kuat
C – H	Alkena	3010 – 3095 675 – 995	Medium Kuat
C – H	Alkuna	3300	Kuat
C – H	Cincin Aromatik	3010 – 3100 690 – 900	Medium Kuat
O – H	Monomer alkohol, Phenol Ikatan Hidrogen Alkohol, Phenol Monomer asam karboksilat Ikatan Hidrogen asam karboksilat	3590 – 3650 3200 – 3600 3500 – 3650 2500 – 2700	Variasi Variasi Medium Luas
N – H	Amina, amida	3300 – 3500	medium
C = C	Alkena	1610 – 1680	Variasi
C = C	Cincin Aromatik	1500 – 1600	Variasi
C $\equiv$ C	Alkuna	2100 – 2260	Variasi
C – N	Amina, Amida	1180 – 1360	Kuat
C $\equiv$ N	Nitril	2210 – 2280	Kuat
C – O	Alkohol, eter, asam karboksilat, ester	1050 - 1300	Kuat
C = O	Aldehid, keton, asam karboksilat, ester	1690 – 1760	Kuat
NO ₂	Senyawa-senyawa Nitro	1500 – 1570 1300 - 1370	Kuat Kuat

Penggunaan spektroskopi *Infrared* dalam senyawa organik umumnya berada pada daerah $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, daerah frekuensi kurang dari 650 cm^{-1} dikenal sebagai *Infrared* jauh sedangkan pada daerah frekuensi lebih dari 4000 cm^{-1} disebut *Infrared* dekat. Struktur senyawa lignin dan kalsium lignosulfonat dapat diidentifikasi melalui pita serapan gugus fungsi penyusunnya, hasil uji spektroskopi *Infrared* terhadap lignin selanjutnya dibandingkan dengan data pita serapan referensi. Bilangan gelombang gugus fungsi senyawa lignin disajikan pada Tabel 3

Tabel 3. Bilangan gelombang gugus fungsi pada lignin (Hergert, 1971).

Standar Kisaran Pita Serapan	Keterangan Gugus Fungsi
3400 – 3450	Uluran O – H
2820 – 2940	Uluran C – H metil
1600 – 1610	Cincin aromatik
1505 – 1515	Cincin aromatik
1460 – 1470	C – H asimetri
1330 – 1315	Cincin Siringil
1270 – 1280	Cincin Guaiasil
1030 – 1085	Uluran eter
850 – 875	C – H aromatik

Hasil uji spektroskopi *Infrared* senyawa kalsium lignosulfonat dibandingkan dengan data spektrum referensi, spektrum *Infrared* kalsium lignosulfonat referensi disajikan pada Gambar 14.



Gambar 14. Spektrum IR kalsium lignosulfonat (Toledo *et al.*, 2008).

2. Spektroskopi NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*)

Spektroskopi NMR merupakan salah satu metode spektrometri yang penting yang dapat digunakan untuk elusidasi struktur suatu senyawa yang belum diketahui. Menurut Sastrohamidjojo (1992), struktur senyawa yang sulit ditentukan menggunakan analisa spektrum UV atau IR, memerlukan metode spektroskopi NMR. Karakter inti yang dapat dideteksi menggunakan spektroskopi NMR adalah jenis kategori inti yang berkaitan dengan bilangan kuantum spin inti, inti dengan $I = \frac{1}{2}$ yaitu inti yang memiliki nomor massa ganjil sehingga mempunyai momen magnet tidak sama dengan nol, inti dapat berinteraksi dengan medan magnet eksternal oleh karena hal tersebut maka disebut sebagai kromofor NMR. Inti yang memiliki jumlah proton dan neutron ganjil seperti inti proton (^1H) dan karbon-13 (^{13}C), memiliki

kelimpahan alami sekitar 1,1 %), dapat dianggap sebagai magnet kecil. Jika sampel mengandung ^1H dan ^{13}C ditempatkan dalam medan magnet, maka akan terjadi interaksi antara medan magnet luar dengan magnet inti. Akibat terjadi interaksi tersebut maka magnet inti akan terbagi menjadi dua tingkat energi yang berbeda yaitu tingkat energi yang lebih stabil (+) dan tingkat energi yang kurang stabil (-), inti dalam keadaan stabil (+) akan menyerap energi dan tereksitasi ke tingkat energi yang kurang stabil (-).

Pergeseran kimia pada spektroskopi ^1H NMR dan ^{13}C NMR diungkapkan sebagai nilai relatif terhadap frekuensi absorpsi (0 Hz) tetra metil silana, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ atau TMS. Pergeseran kimia direkam menggunakan alat spektrometer dan merupakan ciri bagian tertentu struktur suatu senyawa. Spektrum ^1H NMR memberikan informasi mengenai jumlah dan jenis proton serta sifat lingkungan proton tersebut dan ^{13}C NMR memberikan informasi struktur berdasarkan jenis karbon pada suatu senyawa (Herowati, 2011).

Pemilihan TMS sebagai standar disebabkan karena semua atom hidrogen pada TMS memiliki lingkungan yang sama dan menghasilkan satu puncak spektrum pada posisi ekstrim di sebelah kanan, senyawa TMS ditambahkan kedalam sampel sebelum *running* NMR. Inti atom yang memiliki nilai pergeseran kimia (δ) pada daerah rendah (dekat TMS) disebut *high shielded field* (daerah medan magnet tinggi), sedangkan daerah makin jauh dari TMS disebut *low shielded field* (daerah medan rendah). Sampel yang akan dianalisa dipreparasi dalam bentuk larutan, kualitas spektrum yang dihasilkan tergantung pada kemurnian sampel, kemurnian pelarut dan kebersihan tabung

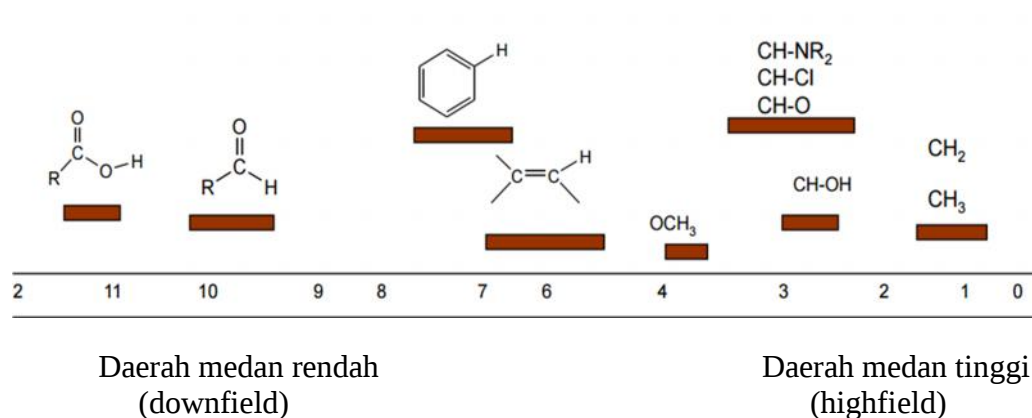
yang digunakan. Pelarut yang digunakan untuk preparasi sampel secara umum merupakan pelarut yang *terdeuterasi*, tidak mengandung inti yang akan dideteksi, bersifat inert, nonpolar, memiliki titik didih rendah sehingga mudah dihilangkan jika ingin mendapatkan kembali sampel yang diuji dan tidak mahal.

Setiap inti dilindungi oleh elektron-elektron yang mengelilinginya, akibatnya pengaruh medan magnet eksternal (medan magnet alat) yang diterima setiap inti berbeda. Secara umum pergeseran inti dapat dijelaskan sebagai berikut:

- 1) Inti dengan keterlindungan tinggi akan mengalami resonansi pada kuat medan magnet yang tinggi sehingga memiliki pergeseran kimia (δ) yang rendah, sebaliknya inti dengan keterlindungan rendah akan mengalami resonansi pada kuat medan magnet yang rendah sehingga memiliki pergeseran kimia (δ) yang tinggi dibanding pergeseran kimia TMS.
- 2) Gugus substituen penarik elektron seperti $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOOH}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{NO}_2$ dan halogen yang terikat pada rantai karbon alifatik menyebabkan pergeseran kimia ke arah medan rendah. Makin elektronegatif unsur yang terikat pada atom karbon maka proton yang terikat pada atom karbon tersebut memiliki peningkatan pergeseran kimia. Banyaknya substituen menyebabkan pergeseran kimia yang lebih besar dibandingkan satu substituen namun pengaruh substituen akan berkurang dengan bertambahnya jarak.
- 3) Karakterisasi hibridisasi karbon dalam molekul mempengaruhi nilai pergeseran kimia, proton yang terikat pada atom karbon yang memiliki

hibridisasi sp^3 memiliki pergeseran kimia lebih kecil dibandingkan atom karbon yang memiliki hibridisasi sp^2 dan sp .

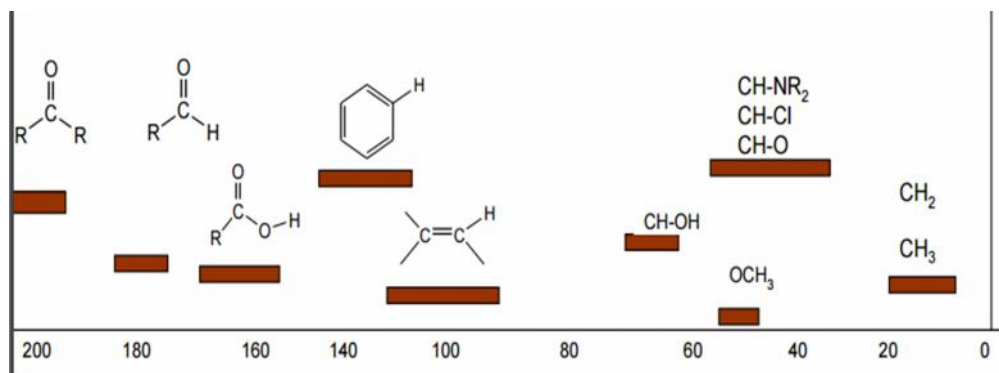
4) Senyawa aromatik, karbonil dan alkuna memiliki nilai pergeseran kimia yang semakin besar dibandingkan TMS. Pergeseran kimia proton beberapa senyawa disajikan pada Gambar 15.



Gambar 15. Daerah pergeseran kimia beberapa proton (Kristianingrum, 2015)

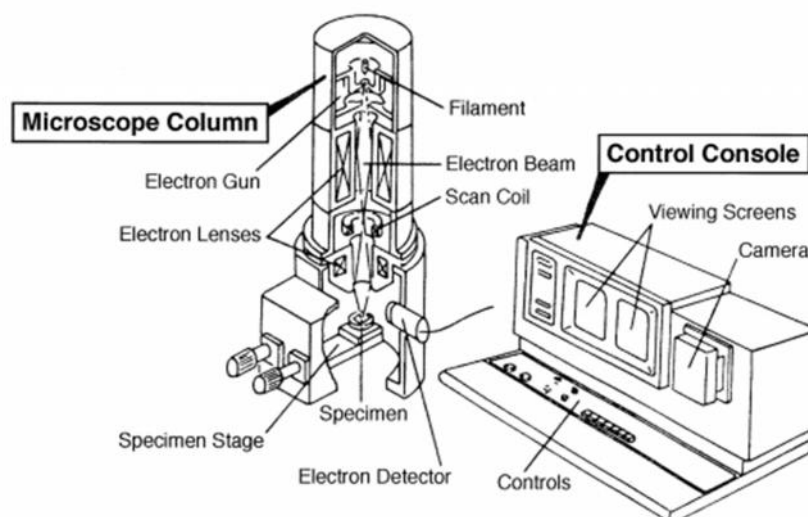
Spektroskopi ^{13}C NMR memberikan informasi mengenai karbon- karbon dalam suatu molekul organik, karbon-13 merupakan isotop atom karbon yang terdapat di alam 1,1 % (Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe, 2008), memiliki bilangan kuantum spin inti (I) = $\frac{1}{2}$. Spektrum ^{13}C NMR dapat diperoleh dengan menggunakan spektrometer yang sangat sensitif, karbon berinteraksi dengan proton yang diikat oleh masing-masing karbon dan menyebabkan terjadinya splitting yang menunjukkan puncak ($n+1$), n adalah jumlah proton tetangga. Sinyal karbon metil ($CH_3 - C -$) akan muncul 4 puncak (kuartet), karbon metilen ($-CH_2-$) akan muncul 3 puncak (triplet), karbon metin ($-CH-$) akan muncul 2 puncak (doublet) dan karbon kuarternar ($-C-$) akan muncul 1 puncak (singlet).

Pergeseran kimia beberapa jenis karbon disajikan pada Gambar 16.



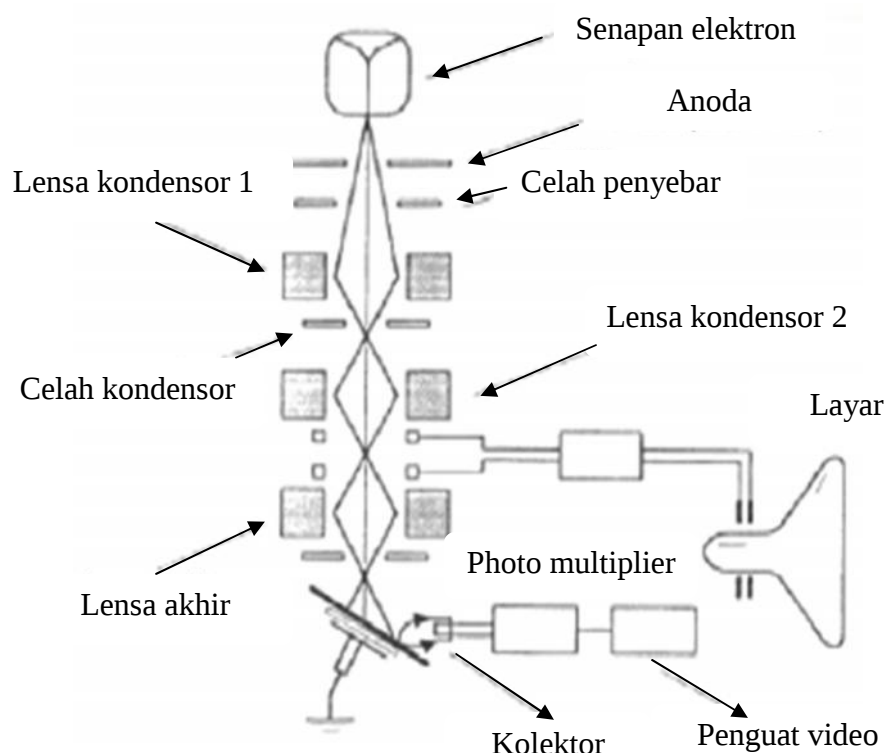
Gambar 16. Pergeseran kimia beberapa jenis karbon (Kristianingrum, 2015)

3. Scanning Electron Microscope (SEM) merupakan salah satu jenis mikroskop elektron untuk memperoleh suatu gambar tiga dimensi dengan perbesaran kurang dari 1000 kali, dua komponen utama dari sebuah SEM adalah kolom elektron dan panel kontrol. Kolom elektron terdiri dari senapan elektron dan dua atau lebih lensa electron (Goldstein *et al.*, 2007). Alat SEM disajikan pada Gambar 17.



Gambar 17. Alat Scanning Electron Microscopy (Goldstein *et al.*, 2007).

Sumber elektron (*electron gun*) berupa filamen kawat wolfram, alat untuk mencacah (*scanner*) yang berupa sistem lensa elektromagnetik dan pencacah elektromagnetik, seperangkat lensa elektromagnetik untuk memfokuskan elektron dari sumber menjadi titik kecil di atas spesimen, sistem detektor, serta layar. sampel yang akan dikarakterisasi harus dapat berinteraksi dengan elektron (bersifat konduktor), untuk sampel yang tidak bersifat konduktor, sampel dilapisi terlebih dahulu dengan bahan konduktor (misalnya emas, perak) dengan tebal sekitar 100 – 500 angstrom, bahan pelapis dipanaskan sehingga uap melapisi permukaan spesimen. Diagram fungsi dasar dan cara kerja SEM disajikan pada Gambar 18.



Gambar 18. Diagram fungsi dasar dan cara kerja SEM (Anggraeini, 2008).

Jika seberkas elektron ditembakkan pada permukaan suatu spesimen, maka sebagian elektron tersebut akan dipantulkan kembali dan sebagian lagi akan diteruskan. Jika permukaan spesimen tidak rata, maka masing-masing bagian permukaan akan memantulkan elektron dengan jumlah dan arah yang berbeda, elektron-elektron yang dipantulkan oleh masing-masing bagian permukaan ditangkap oleh detektor dan diteruskan ke layar, maka akan diperoleh gambar sesuai dengan keadaan permukaan spesimen, gambar yang diperoleh merupakan bayangan dari pantulan elektron.