

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Material Nanopartikel

Nanopartikel didefinisikan sebagai partikulat yang terdispersi atau partikel-partikel padatan dengan ukuran partikel berkisar 10 – 100 nm (Abdullah dkk., 2008). Material nanopartikel telah banyak menarik 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. 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 (Abdullah dkk., 2008).

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 dkk., 2008).

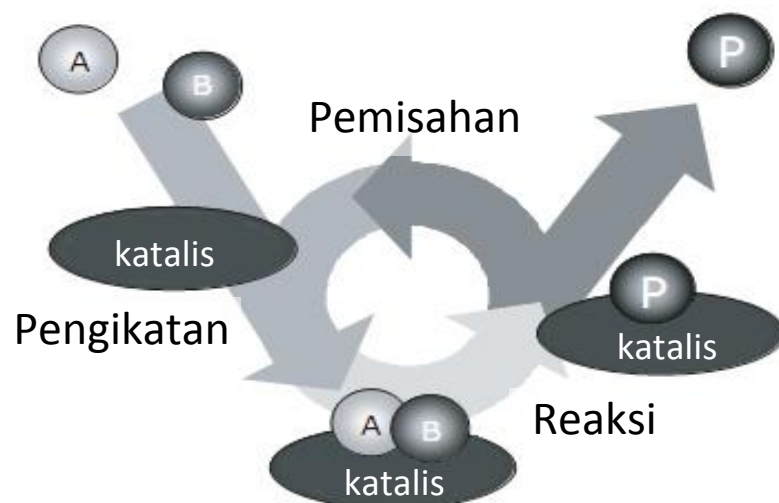
Material nanopartikel menunjukkan potensi sebagai katalis karena material nanopartikel memiliki area permukaan yang luas dan rasio-rasio atom yang tersebar secara merata pada permukaannya, sifat ini menguntungkan untuk transfer massa di dalam pori-pori dan juga menyumbangkan antar muka yang besar untuk reaksi-reaksi adsorpsi dan katalitik (Widegren and Finke, 2003). Selain itu, material nanopartikel telah banyak dimanfaatkan sebagai katalis untuk menghasilkan bahan bakar dan zat kimia serta katalis untuk mengurangi pencemaran lingkungan.

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 dkk., 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).

B. Katalis

Katalis didefinisikan oleh Berzelius sebagai suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju dari suatu reaksi kimia, tapi tanpa dikonsumsi selama reaksi. 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 1 (Chorkendroff and Niemantsverdriet, 2003).



Gambar 1. Siklus reaksi katalisis.

Dari Gambar 1 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 maka 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.

C. Preparasi Katalis

Pemilihan metode preparasi yang tepat akan mempengaruhi karakteristik katalis yang diinginkan seperti mempunyai aktivitas dan selektifitas, serta stabilitas

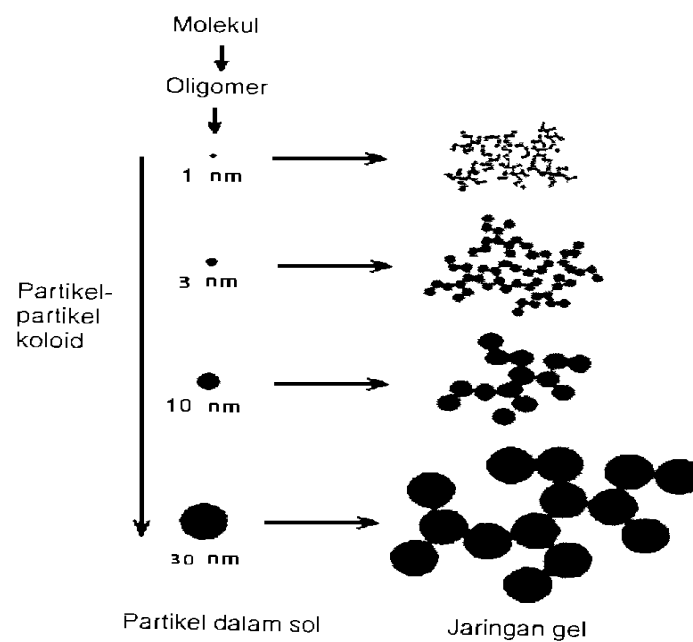
katalis. Tujuan utama dari metode preparasi katalis adalah mendistribusikan logam aktif katalis pada permukaan penyangga dengan cara yang efisien.

Beberapa jenis metode preparasi katalis adalah sebagai berikut :

1. Sol-gel

Metode sol-gel adalah suatu metode sintesis dengan teknik temperatur rendah yang melibatkan fasa sol. Sol adalah suatu sistem koloid padatan yang berdispersi dalam cairan, sedangkan gel adalah sistem padatan yang porinya mengandung cairan (Ismunandar, 2006).

Proses sol-gel merupakan proses serbaguna yang digunakan untuk membuat material keramik ataupun gelas. Pada umumnya proses sol-gel melibatkan transisi pada sistem dari fasa sol menjadi fasa gel. Perubahan ukuran partikelnya dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Pertumbuhan ukuran partikel dalam sintesis sol-gel.

Keunggulan dari metode sol-gel dibandingkan dengan metode lain adalah.

- a. Dispersi yang tinggi dari spesi aktif yang tersebar secara homogen pada permukaan katalis.
- b. Tekstur porinya memberikan kemudahan difusi dari reaktan untuk masuk ke dalam situs aktif.
- c. Luas permukaan dari katalis yang didapat cukup tinggi.
- d. Peningkatan stabilitas termal.

2. Pengeringan dan Kalsinasi

Pada proses pengeringan ini bertujuan untuk menguapkan pelarut (air) yang dipakai pada proses sebelumnya. Umumnya pengeringan pada suhu 120°C menyebabkan warna katalis yang kurang merata, tetapi meskipun begitu pada suhu ini kadar air dalam katalis bisa mencapai kurang dari 1%. Pada pengeringan ini suhu dinaikkan secara perlahan untuk mencegah terjadinya kerusakan pori katalis yang dapat menyebabkan ukuran pori katalis menjadi lebih besar.

Pada penelitian ini telah dipreparasi katalis yang lebih sederhana yaitu dengan metode sol-gel, pengeringan, dan kalsinasi. Pada proses kalsinasi ini suhu yang digunakan sangat jauh berbeda dengan proses pengeringan. Suhu yang dipakai yaitu berkisar pada 600 °C. Proses kalsinasi juga dapat dilakukan dengan dua cara yaitu dengan aliran gas N₂ maupun tanpa aliran gas N₂. Kalsinasi dilakukan pada temperatur tinggi dengan tujuan untuk mendekomposisi komponen prekursor, kalsinasi umumnya dilakukan dalam lingkungan oksigen.

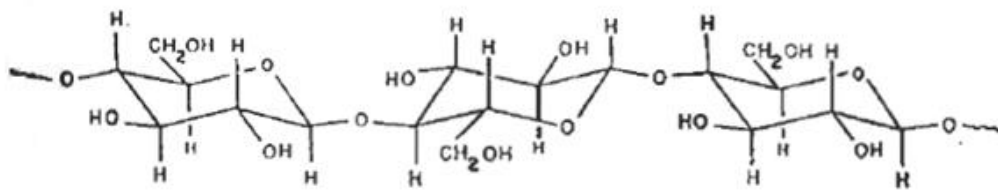
Transformasi yang terjadi pada proses kalsinasi adalah: pertama, dekomposisi komponen prekursor pada pembentukan spesi oksida. Kedua, reaksi antara oksida yang terbentuk dengan penyangga. Ketiga, *sintering* komponen prekursor (Pinna, 1998). Selain melalui proses di atas preparasi katalis juga dapat dilakukan dengan cara yang lainnya yaitu dengan perlakuan ultrasonik, penambahan kombinasi promotor, dan juga pertukaran ion. Perlakuan ultrasonik ini dapat mempengaruhi struktur atom dan molekul katalis yaitu membuat ukuran partikel inti aktif katalis menjadi lebih halus. Selain itu pemberian perlakuan ultrasonik ini dapat meningkatkan aktivitas, selektivitas, dan stabilitas katalis. Sedangkan pada penambahan kombinasi promotor dapat meningkatkan ketahanan terhadap terbentuknya deposit karbon. Melalui pertukaran ion katalis yang dipreparasi ini mempunyai ikatan logam penyangga yang lebih kuat dan mempunyai keaktifan yang lebih tinggi.

Pada penelitian ini telah dipreparasi katalis dengan metode sol-gel, karena dengan metode sol-gel ini diharapkan katalis yang dipreparasi dengan logam akan terdispersi tinggi dan spesi aktif dari logam akan tersebar secara homogen pada permukaan katalis.

D. Selulosa

Selulosa merupakan polisakarida yang tersusun dari molekul-molekul β -D-glukosa dan mempunyai massa molekul relatif tinggi, tersusun dari 2.000-3.000 glukosa. Rumus molekul selulosa adalah $(C_6H_{10}O_5)_n$. Selulosa terdapat dalam tumbuhan sebagai bahan pembentuk dinding sel dan serat tumbuhan. Panjang

molekul selulosa ditentukan oleh jumlah unit glukosa di dalam polimer, disebut dengan derajat polimerisasi. Derajat polimerisasi selulosa tergantung pada jenis tanaman dan umumnya dalam kisaran 2000 – 27000 unit glukosa. Selulosa dapat dihidrolisis menjadi glukosa dengan menggunakan asam atau enzim. Selanjutnya glukosa yang diperoleh dapat difermentasi menjadi etanol. Dengan menghidrolisis ikatan glikosida dapat diperoleh glukosa, yang kemudian dapat digunakan untuk berbagai tujuan, seperti produksi bioetanol. Salah satu masalah pada hidrolisis selulosa adalah keberadaan lignin dan hemiselulosa yang menjadi penghambat bagi hidrolisis selulosa.



Gambar 3. Struktur molekul selulosa.

Selulosa dapat dikonversi menjadi gula reduksi seperti glukosa dan fruktosa, yang lebih lanjut dapat diubah menjadi gula xylitol, manitol, sorbitol dan glukosa anhidrat, yang berguna untuk membuat turunan polisakarida linear untuk kolom fasa diam khiral pada KCKT dan mempunyai aktivitas anti – koagulan darah serta mempunyai fungsi sebagai anti – virus defisiensi kekebalan tubuh, dan dapat diubah menjadi 5 – hidroksil metil furfural (HMF) yang cocok untuk menghasilkan bahan bakar cair dan sintesis polimer (Hansen *et al.*, 2006).

Pemutusan ikatan β – 1,4 – glikosidik pada selulosa atau polimer glukosa dapat dilakukan dengan larutan asam, basa, dengan uap atau air panas (Liu and Wyman,

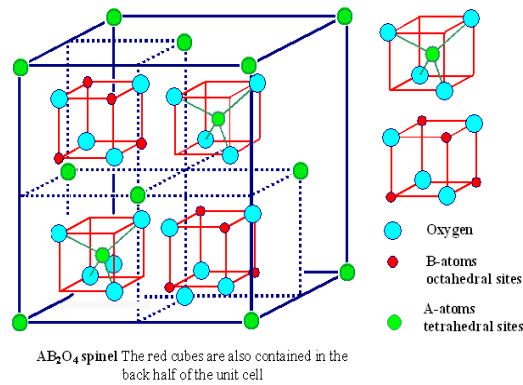
2005). Rendemen tinggi dari glukosa dapat diperoleh dengan menggunakan asam sulfat. Akan tetapi, meskipun asamnya berkonsentrasi rendah dapat menyebabkan degradasi glukosa menjadi hidroksi metil furfural dan senyawa yang tak diharapkan (Hansen *et al.*, 2006).

Selanjutnya, hidrolisis selulosa menggunakan asam – asam mineral (padat) mempunyai beberapa keunggulan, seperti tidak korosif, mudah dipisahkan setelah proses reaksi dan dapat digunakan kembali. Proses katalisis efisien dari hidrolisis selulosa diamati dengan menggunakan karbon amorf yang ditanami gugus fungsi asam (Suganuma *et al.*, 2008). Sedangkan konversi selobiosa yang tinggi dari selulosa diperoleh dengan menggunakan silika mesopori-gugus fungsi asam organik (Bootsma and Shanks, 2007).

E. 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, katalis, sistem pembawa obat dan zat pewarna. 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 struktur 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; Iftimie *et al.*, 2006). Gambar 4 berikut adalah struktur kristal spinel ferite.



Gambar 4. 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 $(M^{2+})_A[M_2^{3+}]_B O_4$, pada posisi terbalik (*inverse*) ion – ion logam bervalensi 2 terletak pada posisi oktahedral (posisi B) atau dapat dituliskan $(M^{3+})_A[M^{2+}M^{3+}]_B O_4$ dan posisi diantara normal dan terbalik, setengah dari ion – ion logam bervalensi 2 dan 3 menempati posisi tetrahedral dan oktahedral atau dapat dituliskan $(M^{2+}M^{3+})_A[M_{1-x}^{2+}M_{2-\lambda}^{3+}]_B O_4$ (Manova *et al.*, 2005).

Nikel ferite ($NiFe_2O_4$) merupakan salah satu material spinel ferite yang sangat penting. Nikel ferite ini memiliki struktur spinel terbalik (*inverse*) yang mana setengah dari ion Fe mengisi pada posisi tetrahedral (posisi A) dan sisanya menempati posisi pada oktahedral (posisi B) hal ini dapat dituliskan dengan rumus $(Fe^{3+}_{1.0})[Ni^{2+}_{1.0}Fe^{3+}_{1.0}]O_4$ (Kasapoglu *et al.*, 2007). $NiFe_2O_4$ telah banyak digunakan sebagai katalis untuk benzoilasi toluen dengan benzil klorida dan

kemampuan sebagai sensor gas klorin pada konsentrasi rendah (Reddy *et al.*, 1999 ; Iftimie *et al.*, 2006).

F. Karakterisasi Katalis

1. Keasaman Katalis

Metode yang biasa dipakai untuk mengukur keasaman katalis adalah metode gravimetri dan metode FTIR (*Fourier Transform Infra Red*). Pada metode gravimetri dapat diukur jumlah gas yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Sedangkan pada metode FTIR dapat diketahui serapan basa yang terikat oleh katalis asam.

a. Gravimetri

Keasaman dari suatu katalis adalah jumlah asam, kekuatan asam, serta gugus asam Lewis dan asam Brønsted-Lowry dari katalis. Menurut Lewis, asam adalah spesies yang dapat menerima elektron (akseptor elektron) dan basa adalah spesies yang dapat menyumbangkan elektron (donor elektron). Sedangkan asam menurut Brønsted-Lowry adalah suatu spesies yang dapat menyumbangkan proton atau lebih sering disebut donor proton dan basa adalah spesies yang dapat menerima proton (akseptor proton) (Fessenden and Fessenden, 1995).

Pada metode gravimetri dapat diukur jumlah gas yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Jumlah asam pada suatu padatan dapat diperoleh dengan cara mengukur jumlah basa yang teradsorpsi secara kimia

(kemisorpsi) dalam fase gas. Basa gas yang terkemisorpsi pada situs asam yang kuat akan lebih stabil dan akan lebih sukar terdesorpsi dari situs daripada basa yang terkemisorpsi pada situs asam yang lebih lemah. Basa yang dapat digunakan adalah amoniak, piridin, piperidin, quinolin, trimetil amin, dan pirol yang teradsorpsi pada situs asam dengan kekuatan adsorpsi yang proporsional dengan kekuatan asam (Richardson, 1989).

Cara mengukur adsorpsi gas pada metode gravimetri yaitu dengan menempatkan katalis nano NiFe_2O_4 sebanyak 0,2 gram dimasukkan ke dalam wadah dan disimpan dalam desikator yang sudah dijenuhkan dengan basa yang mudah menguap (piridin). Desikator ditutup selama 24 jam, kemudian dikeluarkan dan dibiarkan selama 2 jam pada tempat terbuka untuk melepaskan basa yang teradsorpsi fisik. Jumlah basa gas yang tertahan pada padatan katalis nano NiFe_2O_4 merupakan gabungan basa gas yang terfisorpsi dan kemisorpsi. Jumlah ini setara dengan jumlah situs asam yang ada pada permukaan katalis.

Banyaknya mol basa yang teradsorpsi pada cuplikan dapat dihitung pada

Persamaan 1 berikut ini:

$$\text{Keasaman} = \frac{(w_3 - w_2)}{(w_2 - w_1)BM} \times 1000 \text{ mmol/g}$$

Dimana, w_1 = Berat wadah kosong

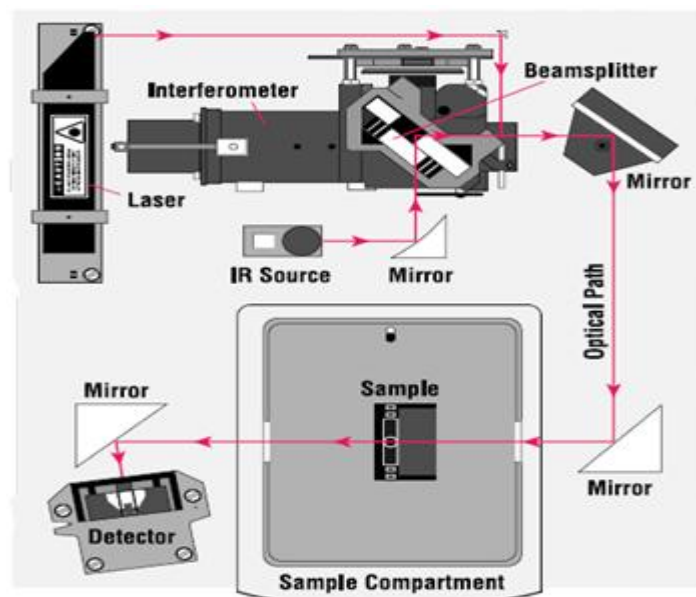
w_2 = Berat wadah + cuplikan

w_3 = Berat wadah + cuplikan yang telah mengadsorpsi
piridin

BM = Bobot molekul piridin

b. *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

Fourier Transform Infra Red (FTIR) adalah spektrofotometer yang memanfaatkan sinar inframerah dekat, ialah sinar yang berada pada jangkauan panjang gelombang 2,5 – 25 μm atau jangkauan frekuensi 400 – 4000 cm^{-1} . Sinar ini muncul akibat vibrasi atom-atom pada posisi kesetimbangan dalam molekul dan kombinasi vibrasi dengan rotasi menghasilkan spektrum vibrasi rotasi (Harley and Wiberley, 1954).



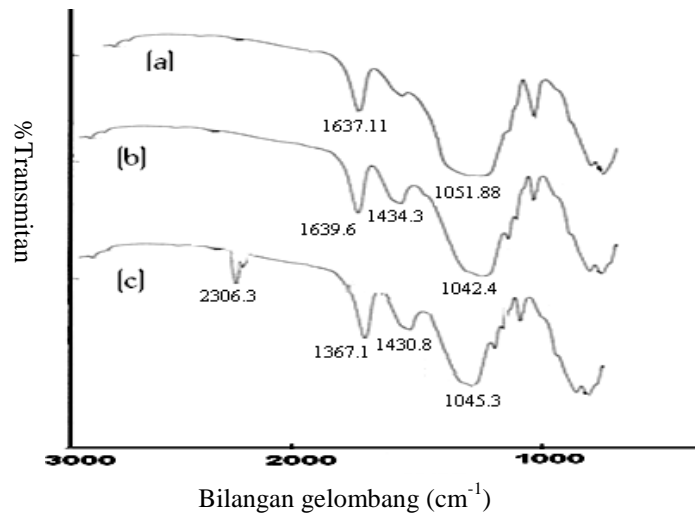
Gambar 5. Skema FTIR (Harley and Wiberley, 1954).

Berdasarkan skema FTIR di atas, prinsip kerjanya adalah sebagai berikut:
Sinar dari sumber dibagi menjadi dua berkas, yakni satu berkas melalui cuplikan (berkas cuplikan) dan satu berkas lainnya sebagai baku, kedua

berkas itu dipantulkan oleh *chopper* yang berupa cermin berputar (~ 10 x perdetik). Hal ini menyebabkan berkas cuplikan dan berkas baku dipantulkan secara bergantian ke kisi difraksi. Kisi difraksi berputar lambat, dan setiap frekuensi dikirim ke detektor yang mengubah energi panas menjadi energi listrik.

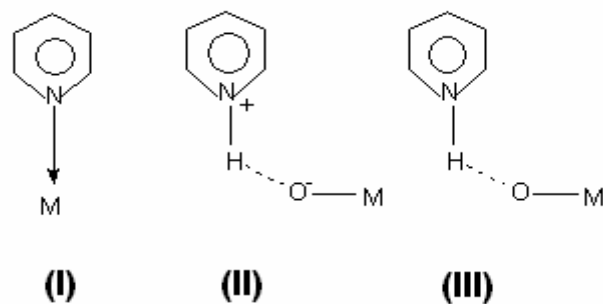
Jika pada frekuensi cuplikan menyerap sinar, detektor akan menerima intensitas berkas baku yang besar dan berkas cuplikan yang lemah secara bergantian. Hal ini menimbulkan arus bolak balik dalam detektor lalu akan diperkuat oleh *amplifier*. Arus bolak-balik yang terjadi digunakan untuk menjalankan suatu motor yang dihubungkan dengan suatu alat penghalang berkas sinar yang disebut baji optik. Gerakan baji dihubungkan pena alat rekorder sehingga gerakan baji ini merupakan pita serapan pada spektra (Harley and Wiberley, 1954).

Pada metode FTIR dapat diketahui serapan basa yang terikat oleh katalis asam. Tingkat keasaman suatu katalis berhubungan dengan struktur fasa kristalin. Dimana katalis nano NiFe_2O_4 yang memiliki tingkat keasaman yang tinggi akan memiliki struktur fasa kristalin yang terbentuk relatif lebih terjejal dan rongga serta pori yang tersusun relatif memperkecil kesempatan kontak antar situs aktif katalis dengan basa piridin. Selanjutnya akan diamati lebih lanjut dengan FTIR melalui puncak serapan yang mengindikasikan adanya masing-masing situs asam Bronsted-Lowry dan Lewis pada permukaan katalis.



Gambar 6. Spektra inframerah (a) montmorillonit alam (b) SiO_2 -montmorillonit dan (c) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit setelah penyerapan piridin.

Spektra yang dihasilkan dari FTIR, jenis situs asam (Brønsted-Lowry atau Lewis) yang terdapat pada katalis dapat diketahui melalui puncak-puncak serapan yang dihasilkan dari interaksi basa adsorbat dengan situs-situs asam tersebut. Pada penggunaan piridin sebagai basa adsorbat, situs asam Brønsted-Lowry akan ditandai dengan puncak serapan pada bilangan-bilangan gelombang 1485 – 1500, ~1620, dan ~1640 cm^{-1} . Sedangkan untuk situs asam Lewis ditandai dengan puncak-puncak serapan pada bilangan-bilangan gelombang 1447 – 1460, 1488 – 1503, ~1580, dan 1600 – 1633 cm^{-1} (Tanabe, 1981). Di bawah ini dapat dilihat senyawa piridin pada permukaan suatu padatan.



Gambar 7. Spesies piridin pada permukaan padatan.

Pada penelitian ini karakterisasi FTIR telah dilakukan terhadap sampel katalis $\text{Ni}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x= 0,2, 0,5, 0,8$ dan 1) yang telah diuji keasaman dengan metode gravimetri dan selanjutnya diketahui serapan basa yang terikat oleh katalis asam, sedangkan untuk mengidentifikasi fasa yang terdapat dalam sampel dengan menggunakan FTIR yang terlihat jelas dari spektrum inframerah yang diperoleh.

2. Penentuan Fasa Kristalin Katalis

Analisis struktur kristal katalis dilakukan menggunakan instrumentasi difraksi sinar-X (*X-ray Diffraction/XRD*). XRD merupakan salah satu metode karakterisasi ilovematerial 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.

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 and West, 1982).

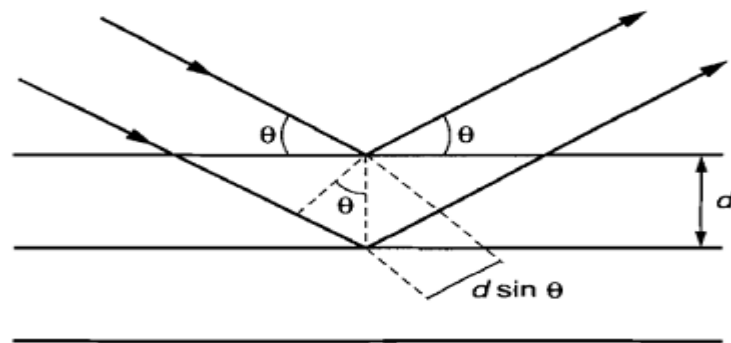
Difraksi sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Hamburan monokromatis sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif. Dasar dari penggunaan XRD untuk mempelajari kisi kristal adalah berdasarkan persamaan Bragg (Cullity, 1978).

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

dimana :

- d = jarak antara dua bidang kisi (nm)
- θ = sudut antara sinar datang dengan bidang normal
- n = bilangan bulat yang disebut sebagai orde pembiasan
- λ = panjang gelombang sinar-X yang digunakan (nm)

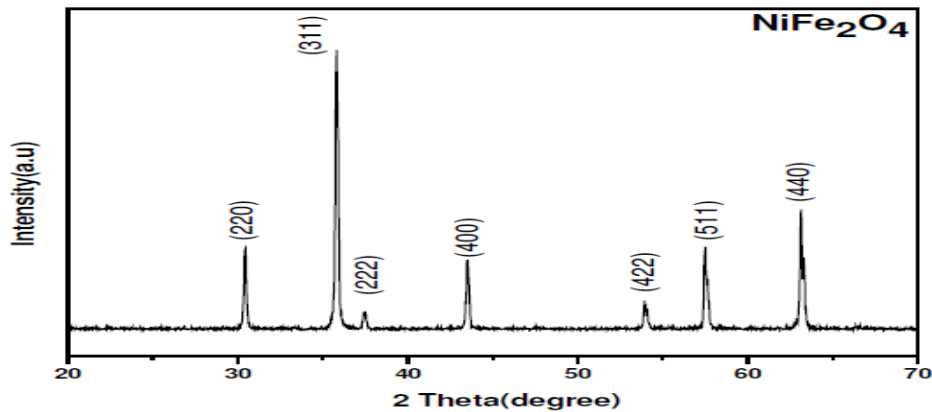
Gambar 8 berikut menunjukkan proses terjadinya pembentukan puncak-puncak difraksi pada XRD.



Gambar 8. 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.

Gambar 9 berikut adalah contoh difraktogram sinar-X NiFe_2O_4 yang dipreparasi menggunakan metode EDTA-assited *hydrothermally*.



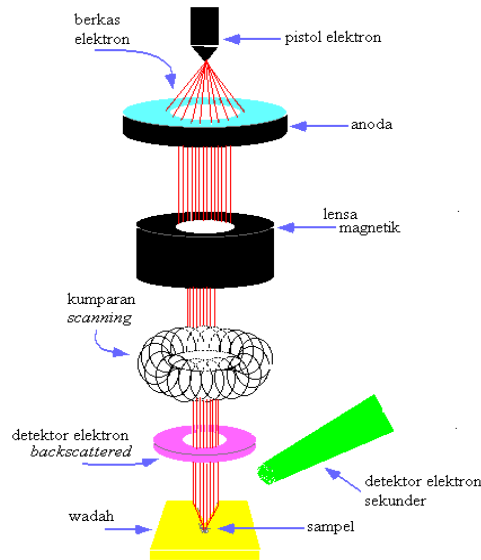
Gambar 9. Difraktogram nanokristal NiFe_2O_4 (Kasapoglu *et al.*, 2007).

3. Penentuan 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 *Scanning Electron Microscopy* (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 10 berikut:



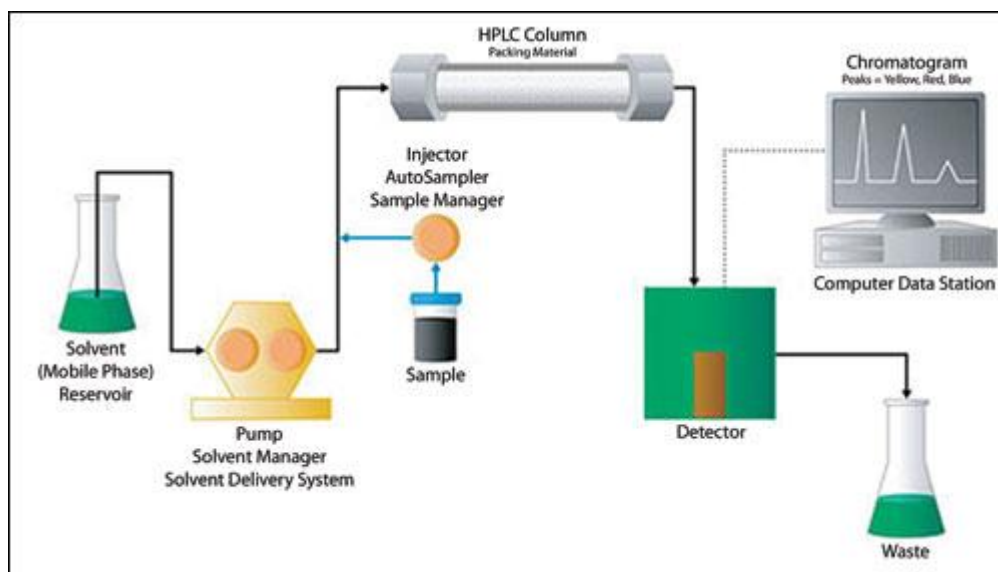
Gambar 10. Skema kerja dari SEM.

Dari Gambar 10 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).

G. Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (KCKT)

Kromatografi Cair Kinerja Tinggi atau KCKT atau biasa juga disebut dengan HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) dikembangkan pada akhir tahun 1960-an dan awal tahun 1970-an. KCKT merupakan suatu teknik kromatografi yang menggunakan fasa gerak cair untuk pemisahan sekaligus untuk

analisis senyawa berdasarkan kekuatan atau kepolaran fasa geraknya. Berdasarkan polaritas relatif fasa gerak dan fasa diamnya, KCKT dibagi menjadi dua, yaitu fasa normal yang umumnya digunakan untuk identifikasi senyawa nonpolar sehingga fasa gerak yang digunakan kurang polar dibandingkan fasa diam dan fasa terbalik yang umumnya digunakan untuk identifikasi senyawa polar, menggunakan fasa gerak lebih polar dibandingkan fasa diam (Gritter *et al.*, 1991). Prinsip pemisahan senyawa menggunakan KCKT adalah perbedaan distribusi komponen diantara fasa diam dan fasa geraknya. Semakin lama terdistribusi dalam fasa diam maka semakin lama waktu retensinya. Skema untuk sistem KCKT ditunjukkan oleh Gambar 11.

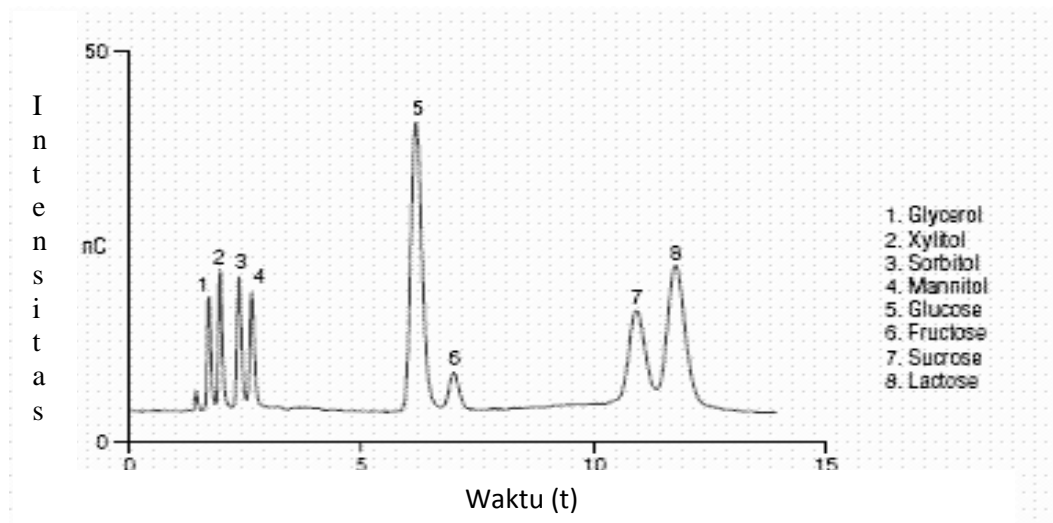


Gambar 11. Skema alat kromatografi cair kinerja tinggi.

Tujuan utama KCKT yaitu agar diperoleh hasil pemisahan/ resolusi yang baik dengan waktu singkat. Maka, hal-hal yang harus diperhatikan adalah :

- Pemilihan pelarut harus sesuai dengan komponen yang dianalisis
- Jenis dan ukuran kolom yang dipergunakan.
- Detektor.

Kromatogram dari beberapa gula alkohol monosakarida, dan disakarida dapat ditunjukkan pada gambar berikut:



Gambar 12. Kromatogram dari gula alkohol, monosakarida dan disakarida (Ratnayani dan Dwi, 2008).

Dapat dilihat bahwa waktu retensi yang dihasilkan oleh senyawa-senyawa tersebut berbeda. Pengukuran analisis untuk fase gerak digunakan aquabides alkohol, kolom yang digunakan SCR-101C, dengan laju alir 1 mL/menit pada suhu 80 °C. Hasil yang diperoleh untuk gula alkohol seperti gliserol, xylitol, sorbitol dan manitol kromatogramnya muncul pada waktu retensi kurang dari 5 menit. Untuk monosakarida seperti glukosa dan fruktosa dihasilkan pada rentang waktu retensi antara 5-10 menit, sedangkan untuk disakarida (sukrosa dan laktosa) dihasilkan pada rentang waktu retensi 10-15 menit. Hal ini disebabkan karena senyawa-senyawa yang berbeda memiliki waktu retensi yang berbeda.

Uji aktivitas pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (KCKT). Larutan baku (sorbitol, manitol, dan xylitol) serta larutan sampel diinjeksikan ke KCKT dilakukan dengan waktu analisis 15 menit.

Untuk mengidentifikasi selulosa yang terkonversi menjadi gula alkohol, akan terlihat berupa data luas area puncak yang diambil dari kromatogram hasil pengukuran tiap larutan. Dari data tersebut, dibuat plot grafik antara luas area puncak (sumbu y) larutan baku terhadap konsentrasi larutan baku (sumbu x), kemudian dibuat persamaan garis linier dari plot menggunakan metode *least square*.

Bentuk persamaan linier :

$$y = bx \pm a$$

Dimana, y = luas area puncak dari larutan baku

x = konsentrasi tiap larutan baku (ppm)

a,b = intersep dan slope dari persamaan *least square*

Nilai luas area puncak larutan sampel dibandingkan dengan persamaan *least square* yang didapat untuk mendapatkan nilai konsentrasi larutan sampel. Jika dilakukan pengenceran larutan sampel maka nilai konsentrasi larutan sampel dikalikan dengan faktor pengenceran.

Perhitungan konsentrasi sampel :

$$C = \frac{(Area - a)}{b} \times Fp$$

Dimana, C = konsentrasi selulosa dalam sampel (ppm)

Area = luas area puncak untuk larutan sampel

a = *intersep*

b = *slope*

Fp = faktor pengenceran

H. Gula Alkohol (Poliol)

Gula alkohol atau poliol didefinisikan sebagai turunan sakarida yang gugus keton atau aldehidnya diganti dengan gugus hidroksil. Poliol adalah pemanis bebas gula, yang merupakan karbohidrat tetapi bukan gula. Tidak seperti pemanis berpotensi tinggi seperti aspartame yang digunakan dalam jumlah kecil, poliol digunakan dalam jumlah yang sama seperti sukrosa. Secara kimia, poliol disebut alkohol polihidrat atau gula alkohol karena bagian dari struktur poliol menyerupai gula dan bagian ini mirip dengan alkohol. Tetapi pemanis bebas gula ini bukan gula dan juga bukan alkohol. Poliol diturunkan dari karbohidrat yang gugus karbonilnya (aldehid atau keton, gula pereduksi) direduksi menjadi gugus hidroksi primer atau sekunder. Poliol mempunyai rasa dan kemanisan hampir sama dengan gula tebu (sukrosa), bahkan beberapa jenis lebih manis. Poliol diturunkan dari gula tetapi tidak dimetabolisme seperti halnya metabolisme gula oleh tubuh (Kellen, 2012).

Beberapa keuntungan penggunaan poliol yaitu:

1. Makanan yang ditambahkan poliol kalorinya lebih rendah dan bebas gula daripada makanan yang tidak ditambah poliol
2. Rasa poliol seperti gula pada umumnya (gula tebu atau sukrosa)
3. Kalorinya lebih rendah daripada gula
4. Tidak menyebabkan kerusakan gigi
5. Tidak mengalami reaksi Maillard dalam pemanggangan
6. Menurunkan respon insulin.

Beberapa karakteristik dari poliol yaitu kalori yang lebih sedikit, pemanis, kemampuan untuk mempertahankan kadar air (humektan), sebagai bahan pengisi dan penurun “*freeze point*”. Poliol adalah bahan serba guna yang digunakan dalam berbagai aplikasi untuk memberikan nilai tambah. Gula alkohol diklasifikasikan berdasarkan jumlah unit sakarida yang terdapat dalam molekul. Sorbitol, manitol dan xylitol adalah monosakarida turunan glukosa, mannose dan xylosa (Kellen, 2012).

Pada penelitian ini telah dikonversi selulosa yang diharapkan menjadi gula alkohol (sorbitol, manitol, maupun xylitol) atau senyawa produk lain seperti asam levulinat atau asam formiat. Konversi selulosa ini dilakukan dengan reaksi katalitik menggunakan katalis $\text{Ni}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x= 0,2, 0,5, 0,8$ dan 1) dengan aliran gas hidrogen.