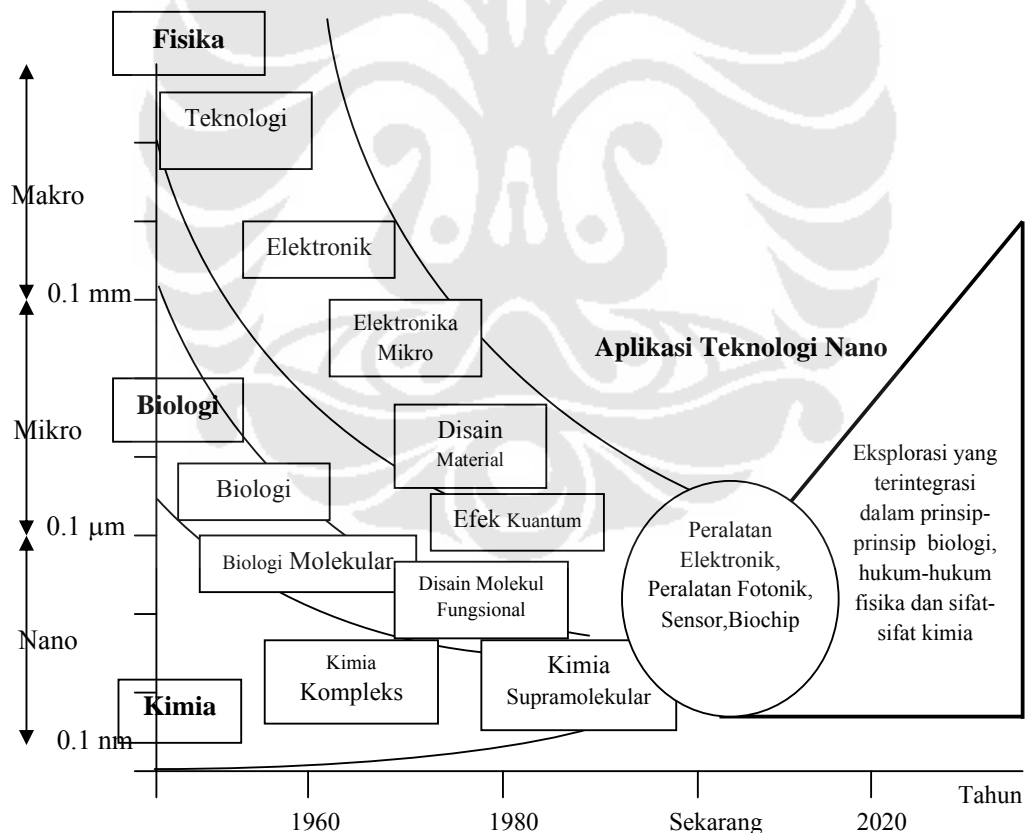


BAB II

STUDI LITERATUR

2.1 TEKNOLOGI NANO

Pada tahun 1960 telah terjadi perkembangan yang signifikan dalam ilmu pengetahuan. Perkembangan tersebut meliputi bidang fisika dalam hal elektronik, biologi molekular dan kimia kompleks. Hal inilah yang merupakan cikal bakal perkembangan teknologi nano. Dan pada akhirnya tahun 1980 ilmu pengetahuan mengalami perkembangan ke arah disain material, efek kuantum hingga disain moleku dan kimia supramolekular. Gambar 2.1 menampilkan secara skematis perkembangan ilmu pengetahuan hingga mencapai skala nano.

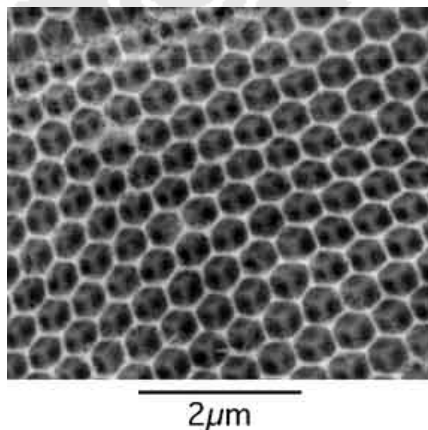


Gambar 2.1 Sejarah perkembangan ilmu pengetahuan hingga mencapai skala nano.^[5]

Pada tahun 1990 hingga sekarang, ilmu pengetahuan terus berkembang ke arah disain dan karakteristik material hingga mencapai ukuran nano meter (10^{-9} m) yang kemudian disebut "Teknologi Nano". Selanjutnya, eksplorasi yang terintegrasi ke arah teknologi nano terus dilakukan dengan berpegang pada prinsip biologi, hukum fisika dan sifat kimia.

2.2 MATERIAL MESOPORI

Material mesopori adalah material yang memiliki pori-pori, dengan ciri luas permukaan yang tinggi dan memiliki nilai porositas antara 0.2-0.95 yang merupakan perbandingan dari volume total pori terhadap volume total material.^[6] Gambar 2.2 memperlihatkan salah satu foto mikro material mesopori silika. Porositas dalam suatu material, dapat diklasifikasikan dalam dua jenis yaitu; porositas terbuka dan porositas tertutup. Porositas terbuka merupakan pori yang terhubung antara satu permukaan dengan permukaan yang lain dan porositas tertutup adalah pori yang terisolasi dari bagian luar. Dengan berkembangnya teknologi material nanopori, material dengan pori terbuka telah diteliti dan diaplikasikan dalam berbagai penggunaan seperti dalam proses adsorpsi, katalis, filtrasi dan membran, sedangkan material dengan porositas tertutup digunakan sebagai isolasi sonik, termal dan aplikasi struktur. Pori dalam material mesopori memiliki variasi bentuk seperti silindrikal, spirikal, jenis slit dan bentuk yang lebih kompleks seperti bentuk heksagonal, sedangkan untuk saluran porinya dapat dapat berbentuk lurus atau kurva dengan belokan.



Gambar 2.2 Foto mikro material mesopori silika MCM-41.^[7]

Definisi ukuran pori yang disebutkan oleh *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*^[8], membagi klasifikasi pori dalam tiga kategori yaitu :

1. Mikropori, pori yang mempunyai ukuran lebih kecil dari 2 nm.
2. Mesopori, pori dengan ukuran diameter antara 2 nm sampai dengan 50 nm.
3. Makropori, jika diameternya lebih dari 50 nm.

Pori yang ada dalam material nanopori, biasanya memiliki porositas yang besar nilainya lebih dari 0.4 dan diameter pori antara 1–100 nm. Dalam tinjauan ilmu material untuk menyatakan tentang material mesopori, lebih sering digunakan istilah “nanopori“ dengan mengacu bahwa diameter porinya antara 1 dan 100 nm. Untuk semua aplikasi ukuran pori biasanya tidak lebih dari 100 nm. Material mesopori dengan luas permukaan yang tinggi dan nilai porositas yang besar diharapkan memiliki struktur pori heksagonal yang seragam.

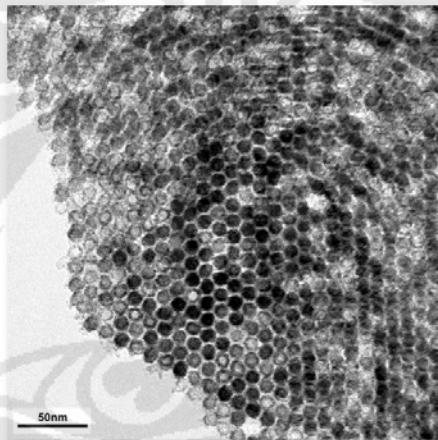
Material mesopori merupakan produk teknologi nano yang memiliki karakteristik unik, yaitu luas permukaan yang tinggi, permeabilitas fluida, penyaringan molekul dan efek selektifitas yang baik. Material mesopori memiliki porositas, dimensi ukuran dan distribusi ukuran pori yang bervariasi.

MCM-41 adalah material mesopori silika yang pertama kali ditemukan dengan karakteristik pori berbentuk heksagonal yang seragam dan memiliki diameter pori 15-100 Angstrom^[9] (Gambar 2.2). Penemuan dari material mesopori silika ini ternyata membawa minat yang begitu besar bagi para peneliti untuk melakukan riset di bidang yang sama. Dan setelah 6 tahun ditemukannya MCM-41, maka pada tahun 1998 peneliti dari Universitas California di Santa Barbara, Amerika Serikat, berhasil menemukan material mesopori silika lain yang memiliki karakteristik yang hampir mirip dengan MCM-41. Material tersebut memiliki pori berbentuk heksagonal yang seragam, hanya saja material ini memiliki diameter pori (46-300 Angstrom) yang lebih besar daripada MCM-41. Material mesopori yang ditemukan kemudian diberi nama Santa Barbara

Amorphous (SBA-15) oleh kelompok peneliti yang dipimpin Stucky^[10] mengacu kepada nama institusi mereka, yaitu UC-Santa Barbara.

2.3 SBA-15

Material mesopori SBA-15 memiliki struktur pori berbentuk sarang lebah (*honeycomb*) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. Perbedaan komposisi material penyusun akan menyebabkan perbedaan diameter pori, ketebalan dinding dan stabilitasnya. Tingginya jumlah mikropori yang tidak teratur menyebabkan tingginya luas permukaan dari SBA-15 (850 m²/g). Mesopori SBA-15 murni mempunyai struktur heksagonal dengan diameter 8.9 nm dan ketebalan dinding 3.1 nm. Secara teoritis memiliki luas permukaan spesifik 204 m²/g dengan anggapan lebih besar 70 % luas area untuk material SBA-15.^[11]



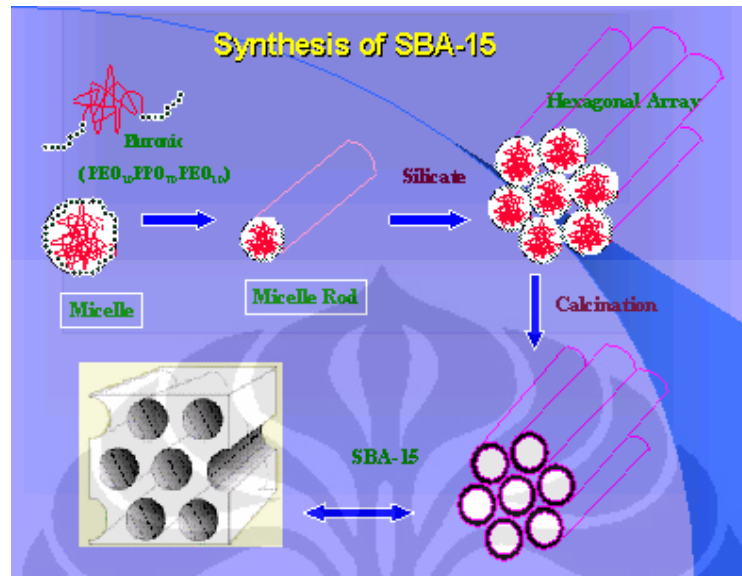
Gambar 2.3 Foto mikro SBA-15^[12].

2.3.1 Sintesis SBA-15

2.3.1.1 Metode Sol–Gel

Sintesis SBA-15 dapat dilakukan melalui sebuah proses yang disebut dengan metode sol–gel yang merupakan salah satu metode yang paling sukses dalam mempersiapkan material oksida logam berukuran nano. Sol merupakan suatu partikel halus yang terdispersi dalam suatu fasa cair membentuk koloid, sedangkan gel merupakan padatan yang tersusun dari fasa cair dan padat dimana

kedua fasa ini saling terdispersi dan memiliki struktur jaringan internal. Gambar 2.4 menggambarkan ilustrasi dari sintesis SBA-15.



Gambar 2.4 Ilustrasi sintesis SBA-15^[13].

Proses sol-gel sendiri didefinisikan sebagai proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah di mana dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa cair kontinyu (gel).

Metode sol-gel memiliki beberapa keuntungan antara lain^[14]:

1. Tingkat stabilitas termal yang baik.
2. Luas permukaan *Brunauer, Emmet, dan Teller* (BET) yang tinggi.
3. Stabilitas mekanik yang tinggi.
4. Daya tahan pelarut yang baik.
5. Modifikasi permukaan dapat dilakukan dengan berbagai kemungkinan.

Prekursor yang digunakan pada umumnya ialah logam anorganik atau senyawa logam organik yang dikelilingi oleh ligan yang reaktif seperti logam alkoksida ($M(OR)_z$), dimana R menunjukkan grup alkil (C_nH_{2n+1}). Logam alkoksida banyak digunakan karena sifatnya yang mudah bereaksi dengan air

diantaranya ialah *tetramethylorthosilicate* (TMOS), *tetraethylorthosilicate* (TEOS) dan alkoksida lainnya seperti aluminat, titanat, borat, dan lain-lain.

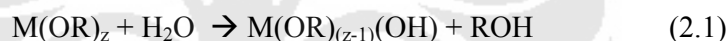
2.3.1.2 Tahapan Proses Sol–Gel

Metode sol–gel sendiri meliputi hidrolisis, kondensasi, pematangan dan pengeringan. Proses tersebut akan dibahas satu persatu.

A. Hidrolisis

Pada tahap pertama logam prekursor (alkoksida) dilarutkan dalam alkohol dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, netral atau basa menghasilkan sol koloid.

Hidrolisis menggantikan ligan (-OR) dengan gugus hidroksil (-OH) dengan reaksi sebagai berikut:

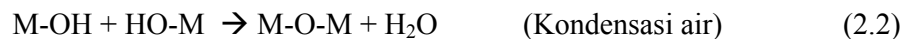


Faktor yang sangat berpengaruh terhadap proses hidrolisis adalah rasio air/prekursor dan jenis katalis hidrolisis yang digunakan. Peningkatan rasio pelarut/prekursor akan meningkatkan reaksi hidrolisis yang mengakibatkan reaksi berlangsung cepat sehingga waktu gelasi lebih cepat.

Katalis yang digunakan pada proses hidrolisis adalah jenis katalis asam atau katalis basa, namun proses hidrolisis juga dapat berlangsung tanpa menggunakan katalis. Dengan adanya katalis maka proses hidrolisis akan berlangsung lebih cepat dan konversi menjadi lebih tinggi.

B. Kondensasi

Pada tahapan ini terjadi proses transisi dari sol menjadi gel. Reaksi kondensasi melibatkan ligan hidroksil untuk menghasilkan polimer dengan ikatan M-O-M. Pada berbagai kasus, reaksi ini juga menghasilkan produk samping berupa air atau alkohol dengan persamaan reaksi secara umum ialah:



C. Pematangan (*Aging*)

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

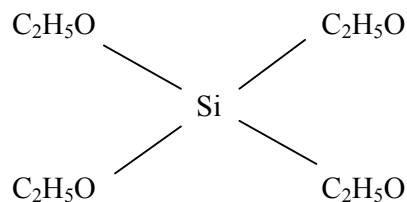
D. Pengeringan

Tahap terakhir ialah proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol-gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi.

2.3.2 Material Penyusun SBA-15

2.3.2.1 TEOS (*tetraethylorthosilicate*)

Untuk membentuk material mesopori SBA-15 dibutuhkan zat yang bernama prekursor. Prekursor adalah bahan kimia yang merupakan bahan dasar/sumber untuk membentuk material yang lain. Prekursor bersifat reaktif dan mudah berubah menjadi zat lain. Banyak jenis material prekursor, diantaranya TMOS, TEOS, MTES dan lain-lain. Pada penelitian kali ini digunakan TEOS sebagai prekursor. TEOS ini memiliki struktur seperti yang terlihat pada Gambar 2.5. Alasan utama digunakannya TEOS ini adalah tidak terbentuknya garam di dalam gel, sehingga tidak perlu pekerjaan ekstra untuk menghilangkan garam tersebut.



Gambar 2.5 Struktur TEOS

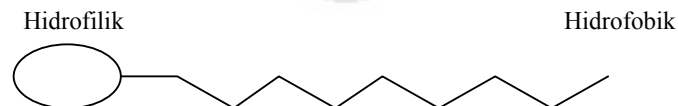
TEOS berbentuk cairan dan berfungsi sebagai sumber silika dalam pembuatan material mesopori. Penggunaan TEOS ini bertujuan untuk memberikan ion-ion radikal silika akibat proses hidrolisis. TEOS termasuk jenis senyawa silikon alkoksi yang terdiri dari atom Si yang berikatan dengan gugus organik (OR) dengan rumus kimia $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. TEOS memiliki sifat tidak dapat larut (*incompatible*) dalam zat seperti air, alkali, asam-asam mineral dan agen pengoksidasi yang kuat. Sifat dari TEOS dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Sifat fisik TEOS.^[15]

Berat molekul	208.33
Berat Jenis	0.94 gr/cc ³
Titik didih	169°C (336°F)
Titik Lebur	-86°C (-123°F)

2.3.2.2 Surfaktan Pluronik 123

Surfaktan Pluronik 123 digunakan dalam proses sintesis SBA-15 karena dapat menurunkan tegangan permukaan. Surfaktan merupakan molekul organik yang mempunyai dua bagian polaritas. Bagian yang satu adalah rangkaian hidrokarbon (biasa disebut ekor polimer), yang mempunyai sifat non polar (hidrofobik). Bagian yang lain merupakan polar (biasa disebut kepala hidrofilik). Gambar 2.6 menunjukkan ilustrasi dari surfaktan.

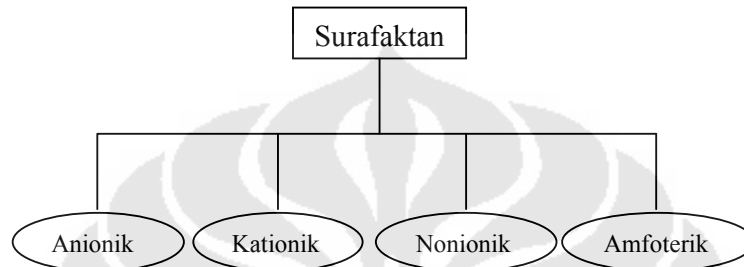


Gambar 2.6 Ilustrasi surfaktan amfifilik.^[16]

Karena struktur molekulnya seperti ini maka pada kepala hidrofiliknya cenderung membentuk larutan cair. Sehingga hasilnya mampu mereduksi energi permukaan atau energi antarmuka. Pemisahan konsentrasi dapat berlangsung secara spontan dan secara termodinamik. Ketika surfaktan dilarutkan kedalam

pelarut, maka energi permukaan larutan akan menurun dengan cepat secara linier seiring dengan peningkatan penambahan konsentrasi surfaktan dan penurunan ini akan berhenti pada saat mencapai konsentrasi kritisnya dan energi permukaan akan menjadi konstan meskipun konsentrasi surfaktan ditingkatkan.

Surfaktan sendiri dapat diklasifikasikan ke dalam 4 kategori seperti yang terlihat pada Gambar 2.7, yaitu anionik, nonionik, kationik, dan amfoterik.



Gambar 2.7 Klasifikasi surfaktan.^[17]

Pengklasifikasian tersebut dilihat berdasarkan gugus hidrofiliknya. Gugus hidrofilik molekul surfaktan dapat bermuatan positif, negatif maupun tidak bermuatan. Jenis muatan tersebut akan menentukan jenis surfaktan yang terbentuk, yaitu :

a. Bermuatan negatif --> surfaktan anionik

Contoh surfaktan ionik :

- o *Sodium dodecyl sulfate* (SDS) dan *ammonium lauryl sulfate*.
- o *Sodium laureth sulfate* (SLES).
- o *Alkyl benzene sulfonate*.

b. Bermuatan positif --> surfaktan kationik

Contoh surfaktan kationik :

- o *Cetyl trimethylammonium bromide* (CTAB) a.k.a. *hexadecyl trimethyl ammonium bromide*.
- o *Cetylpyridinium chloride* (CPC).
- o *Polyethoxylated tallow amine* (POEA).
- o *Benzalkonium chloride* (BAC).
- o *Benzethonium chloride* (BZT).

- c. Bermuatan positif dan negatif --> surfaktan amfoterik (*ampholyte*, *zwitterion*)

Contoh dari surfaktan amfoterik :

- o *Dodecyl betaine*.
- o *Dodecyl dimethylamine oxide*.
- o *Cocamidopropyl betaine*.
- o *Coco ampho glycinate*.

- d. Tidak bermuatan --> surfaktan nonionik

Contoh dari surfaktan nonionik :

- *Alkyl poly(ethylene oxide)*.
- Kopolimer dari *poly(ethylene oxide)* dan *poly(propylene oxide)*.
- *Alkyl polyglucosides*.
- *Fatty alcohols*.
- *Cocamide MEA*, *cocamide DEA*.

Sedangkan untuk gugus hidrofobik dapat berupa :

- a. Hidrokarbon

Dapat berupa rantai alkil lurus, bercabang, jenuh, tidak jenuh, sebagian siklik ataupun aromatik.

- b. Perfluorohidrokarbon

Dapat berupa rantai lurus atau bercabang, *perfluorinated* sempurna atau diikat pada hidrokarbon.

- c. *Siloxane*

Seringkali diikatkan ke gugus hidrofilik melalui perantara rantai alkil pendek.

- d. *Polyoxypropylene* atau *polyoxybutylene*.

Surfaktan memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi antar permukaan. Antarmuka adalah bagian dimana dua fasa saling bertemu/kontak. Antar permukaan tersebut dapat berupa dua cairan yang terlarut, antar padatan dengan

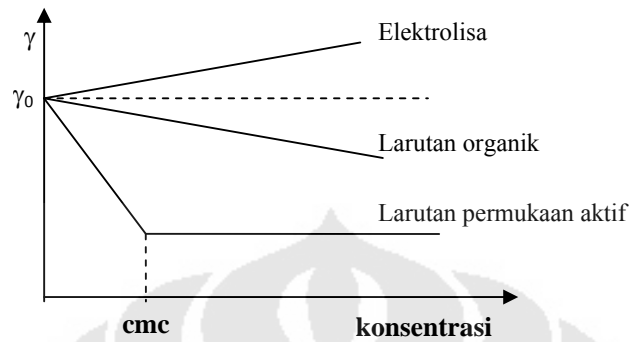
cairan ataupun antar permukaan gas dengan cairan. Surfaktan menurut Pusat Penelitian Surfaktan dan Bioenergi, IPB, didefinisikan sebagai senyawa organik yang dalam molekulnya memiliki sedikitnya satu gugus hidrofilik dan satu gugus hidrofobik. Apabila ditambahkan ke suatu cairan pada konsentrasi rendah, maka dapat mengubah karakteristik tegangan permukaan dan antarmuka cairan tersebut. Permukaan adalah antarmuka dimana satu fasa kontak dengan gas, biasanya udara. Bagian molekul surfaktan ini (hidrofilik dan hidrofobik) memiliki perbedaan seperti yang terlihat pada Tabel 2.2. Bagian molekul surfaktan yang hidropobik terlarut di dalam minyak (pelarut non-polar), tetapi tidak dapat terlarut di dalam air atau pelarut polar lainnya. Bagian hidropilik mudah terlarut dalam mudah terlarut di dalam air tetapi tidak di dalam larutan non-polar.

Tabel 2.2 Perbedaan gugus surfaktan.^[18]

Kepala (Hidrofilik)	Ekor (Hidrofobik)
Bersifat hidrofilik pada media air	Bersifat hidrofobik pada media air
Bersifat hidrofobik pada media hidrokarbon	Bersifat hidrofilik pada media hidrokarbon

Surfaktan memiliki pengaruh yang cukup besar pada sebuah sistem larutan karena kemampuannya yang dapat mengadsorpsi antar permukaan dan juga pembentukan misel-misel dalam larutan. Surfaktan yang dilarutkan dalam air memiliki perilaku yang berbeda jika dilarutkan pada media lain seperti alkohol sebagaimana diberikan pada Tabel 2.2. Perubahan yang terjadi dapat mempengaruhi beberapa sifat fisik seperti tekanan osmosis, konduktivitas listrik dan tegangan permukaan. Perlakuan anomali ini dapat dijelaskan sebagai adanya pemebentukan agregat dari molekul-molekul surfaktan (misel) yang mana rangkaian hidrokarbon hidrofobik, diorientasikan searah dengan interior miselnya. Meninggalkan gugus hidrofilik saat berinteraksi/bersenyawa dengan medium yang mengandung air. Konsentrasi saat terbentuknya misel tersebut disebut CMC^[19]

(*Critical Micelle Concentration*) sebagaimana dapat ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 CMC (*Critical Micelle Concentration*)

Surfaktan Pluronik P123 adalah salah satu kopolimer triblok yang banyak digunakan sebagai *Structure Directing Agent* (SDA). Pluronik secara umum dinyatakan dengan simbol Poli (EO_nPO_mEO_n) untuk EO adalah gugus Etilen Oksida dan PO Propilen Oksida (triblok kopolimer -PEO-PPO-PEO-). Sifat fisik Pluronik P123 dapat dilihat pada Tabel 2.3.

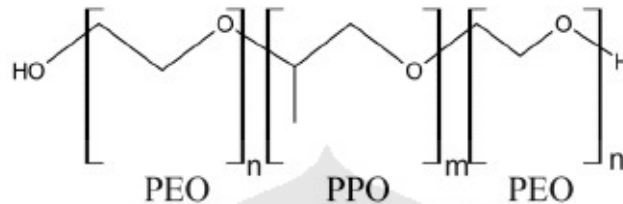
Tabel 2.3 Sifat fisik Pluronik P123

Bentuk	Pasta
Berat molekul rata-rata	5750
Kerapatan 60°/25°C	1.01
Viskositas, cps, pada 60°C	350
Tegangan permukaan	34 dyne/cm
Kelarutan di dalam air pada 25oC	>10%

Diambil dari: *Technical Buletin*, BASF Corporation, 2002

Pluronik P123 berbentuk pasta dan memiliki jumlah gugus Etilen oksida sebanyak 20 dan gugus Propilen Oksida sebanyak 70. P123 dapat ditulis (EO₂₀PPO₇₀PEO₂₀). Rumus kimia Pluronik P123 ditunjukkan pada

Gambar 2.9. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa blok polimer PEO, PPO dan PEO saling terikat membentuk kopolimer blok. Gugus OH adalah bagian kepala yang bersifat hidrofilik, sedangkan rantai PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀ hingga gugus H disebut sebagai bagian ekor, yang bersifat hidrofobik.



Gambar 2.9 Struktur kimia P123.^[20]

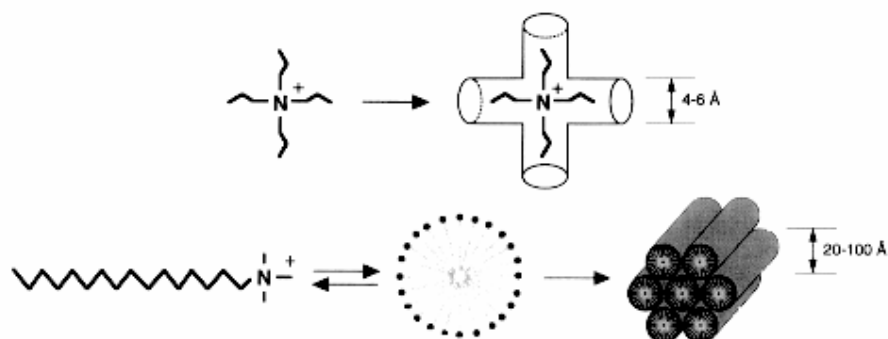
Pluronik P123 adalah termasuk surfaktan anionik yang apabila digunakan dengan konsentrasi surfaktan yang rendah, akan diperoleh kristal cair *templating* sedangkan jika menggunakan konsentrasi surfaktan yang tinggi (50 wt %) akan diperoleh keteraturan yang tinggi pada material mesoporinya.

2.3.2.3 HCl sebagai katalis

Katalis asam yang ditambahkan berupa HCl, sedangkan katalis basa dapat menggunakan amonia (NH₃) atau amonia yang tahan dengan amonium flurida. Gel yang dibentuk dengan katalis asam berwarna lebih bening dibandingkan dengan katalis basa. Perlu menjadi catatan bahwa katalis tidak hanya mempengaruhi kecepatan kinetik reaksi, tetapi juga dapat merubah struktur.

2.4 PEMBENTUKAN MISEL DALAM *SELF ASSEMBLY*

Self assembly merupakan suatu proses pengorientasian atau penyusunan molekul dikarenakan adanya pengaruh reaksi kimia, gaya elektrostatik dan gaya kapilaritas. Penyusunan ini diharapkan terjadi seperti yang diinginkan. Ilustrasi dapat dilihat pada Gambar 2.10. Dan penyusunan ini terjadi ketika pelarut ditambahkan kedalam surfaktan maka akan terbentuk misel dengan mekanisme *self assembly*.



Gambar 2.10 Ilustrasi pembentukan misel.^[21]

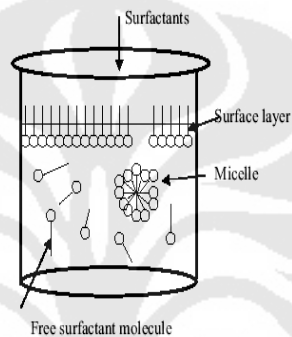
Proses terpenting dari *self assembly* adalah penyerapan kimia dan besarnya energi yang terkait dalam tingkatan puluhan kcal/mol. Hal ini merupakan hasil interaksi eksotermik antara grup kepala dan substrat, molekul-molekul tersebut mencoba menempati setiap sisi ikatan pada permukaan, dan molekul-molekul adsorpsi akan berdifusi sepanjang permukaan.

Pada awalnya bentuk misel adalah spirikal dan tersebar di dalam larutan. Dengan adanya peningkatan konsentrasi surfaktan, misel akan berubah menjadi batang silinder. Bila konsentrasi surfaktan ditingkatkan lagi, maka akan terbentuk misel-misel silinder yang tersusun paralel dalam bentuk heksagonal. Pada konsentrasi yang paling tinggi misel akan berbentuk lamelar. Surfaktan *templating* (khususnya supramolekuler) telah terbukti sebagai material yang bermanfaat karena memiliki sifat :

1. Daerah permukaan yang luas ($>100\text{m}^2\text{g}^{-1}$).
2. Bersaluran, ukuran pori homogen (2-10nm).
3. Seperti kristal cair, Pori dengan derajat keteraturan panjang.
4. Struktur stabil.
5. Fungsi permukaan.
6. Komposional.

Pada saat surfaktan dilarutkan dalam air, maka akan mengalami gaya yang mengarah dalam medium air karena kepolarannya. Molekul-molekul surfaktan

akan mengalami adsorpsi-absorpsi pada daerah antar permukaan pada udara-air atau minyak-air. Mereka dapat meletakkan grup hidrofiliknya dalam fasa yang mengandung air sedangkan rantai hidrokarbon hidrofobik akan menghilang menjadi fasa gas atau fasa minyak seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.11. Maka hal tersebut akan mengarahkan pada kemampuan menguap dengan lebih tinggi dibandingkan stabil dalam bentuk-bentuk yang lain. Hasil dari peristiwa adsorpsi akan membentuk lapisan molekul tunggal pada permukaan atau daerah antar permukaan, sehingga permukaannya menjadi aktif akibat fenomena ini.



Gambar 2.11. Adsorpsi permukaan dan terbentuknya misel

Hasil akhir dari keadaan tersebut akan menyebabkan permukaan atau antar permukaan terjadi kesetimbangan antara adsorpsi dan kecenderungan untuk bercampur secara menyeluruh akibat gerakan-gerakan termal pada molekul. Kecenderungan surfaktan untuk menyusun di dalam bentuk uap pada daerah antar permukaannya akan menyebabkan ekspansi antar permukaan, hal tersebut akan menyebabkan penurunan tegangan permukaan dibawah nilai normalnya. Jika tegangan antar permukaan antara dua cairan akan diturunkan akibat penambahan surfaktan peristiwa imulsif akan terjadi hal tersebut dikarenakan kenaikan yang relatif kecil dari energi bebas permukaannya pada sistem tersebut.

2.5 HIDROTERMAL

2.5.1 Sejarah

Pada tahun 1839, ahli kimia Jerman Robert Whilhelm Bunsen^[22] menggunakan larutan encer sebagai media dan menempatkannya dalam tabung

pada keadaan temperatur di atas 200°C dan pada tekanan di atas 100 bar. Hal tersebut digunakan untuk proses hidrotermal pada suatu material. Material yang digunakan adalah barium karbonat dan stronsium karbonat. Kristal yang terbentuk pada material dalam kondisi tersebut merupakan proses hidrotermal yang pertama kali dilakukan dengan menggunakan larutan encer sebagai media. Penelitian Bunsen diteruskan oleh Schafhäült pada tahun 1845 dan Sénarmont pada tahun 1851. Riset mereka menyimpulkan bahwa proses hidrotermal berhasil mendapatkan pertumbuhan kristal secara mikroskopik.^[23] Kemudian riset G. Spezzia^[24] pada tahun 1905 mendapatkan bahwa proses hidrotermal berhasil mendapatkan pertumbuhan kristal secara makroskopik. Spezzia mendapatkan pertumbuhan kristal baru dengan ukuran mencapai 15 mm. Spezzia melakukan proses hidrotermal pada temperatur 320-350°C. Riset hidrotermal terus dilakukan oleh Acken (1946), Hale (1948), Brown (1951), Walker (1950) and Kohman (1955).^[25]

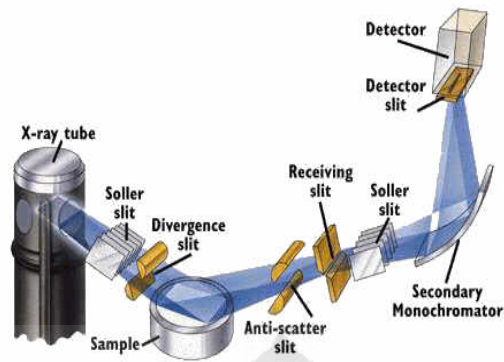
2.5.2 Kegunaan

Telah banyak senyawa yang telah disintesis dengan menggunakan metode hidrotermal, seperti unsur, oksida sederhana dan rumit, tungsten, molibdenum, karbonat, silika dan lain-lain. Metode ini telah dikembangkan untuk mendapatkan senyawa dengan karakteristik khusus dengan menggunakan variabel temperatur dan tekanan.

2.6 X-RAY POWDER DIFFRACTION (XRD)

2.6.1 Prinsip Kerja XRD

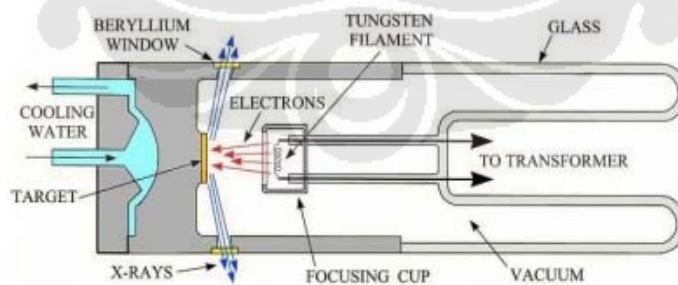
Tahapan kerja *X-ray diffraction* (XRD) terdiri dari empat tahap, yaitu: produksi, difraksi, deteksi dan interpretasi. Untuk dapat melakukan fungsinya, *X-ray diffraction* (XRD) dilengkapi oleh komponen-komponen penting seperti: tabung sinar-X, *monochromator*, *detector* dan lain-lain. Gambar 2.12 merupakan gambar komponen-komponen *X-ray diffraction* (XRD).



Gambar 2.12. Komponen-komponen *X-ray diffraction* (XRD).^[26]

2.6.2. Produksi

Pada tahap ini, elektron yang dihasilkan ketika *filamen* (katoda) dipanaskan akan dipercepat akibat perbedaan tegangan antara *filamen* (katoda) dan logam target (anoda) sehingga terjadi tumbukan dengan logam target. Tumbukan antara elektron yang dipercepat tersebut dengan logam target akan menghasilkan radiasi sinar-X yang akan keluar dari tabung sinar-X dan berinteraksi dengan struktur kristal material yang diuji. Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13 Tabung sinar-X.^[27]

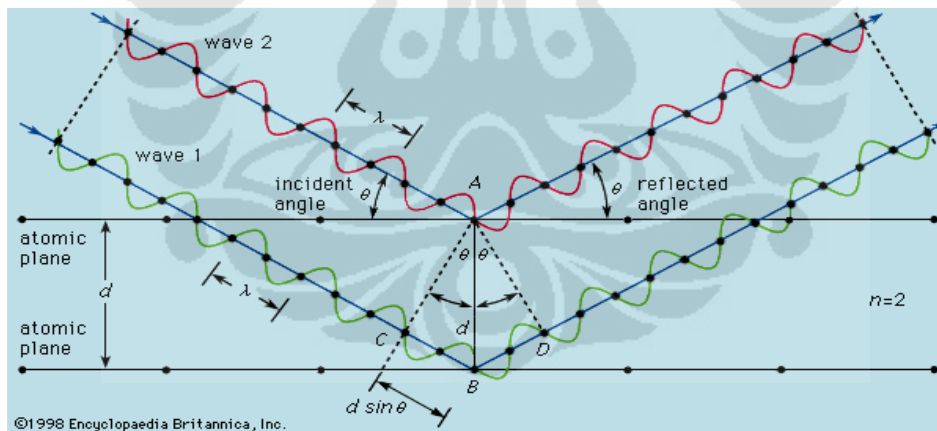
2.6.3 Difraksi

Pada tahap ini, radiasi sinar-X yang telah dihasilkan oleh tabung sinar-X akan berinteraksi dengan struktur kristal material yang diuji. Material yang akan

dianalisis struktur kristalnya harus berada dalam fasa padat karena dalam kondisi tersebut kedudukan atom-atomnya berada dalam susunan yang sangat teratur sehingga membentuk bidang-bidang kristal. Ketika suatu berkas sinar-X diarahkan pada bidang-bidang kristal tersebut, maka akan timbul pola-pola difraksi ketika sinar-X melewati celah-celah kecil di antara bidang-bidang kristal tersebut. Gambar 2.14 menunjukkan difraksi yang terjadi. Pola-pola difraksi tersebut sebenarnya menyerupai pola gelap dan terang. Pola gelap terbentuk ketika terjadi interferensi destruktif, sedangkan pola terang terbentuk ketika terjadi interferensi konstruktif dari pantulan gelombang-gelombang sinar-X yang saling bertemu. Interferensi konstruktif tersebut terjadi sesuai dengan Hukum Bragg berikut ini :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

Di mana, n = urutan difraksi; λ = panjang gelombang sinar-X; d = jarak antar bidang kristal; dan θ = sudut difraksi.

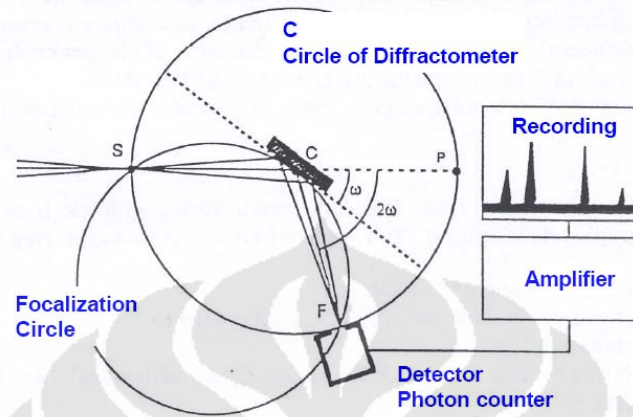


Gambar 2.14. Difraksi radiasi sinar-X dalam struktur kristal.^[28]

2.6.4 Deteksi

Interferensi konstruktif radiasi sinar-X hasil difraksi struktur kristal material yang diuji selanjutnya akan dideteksi oleh detektor. Agar detektor dapat mendeteksi interferensi konstruktif radiasi sinar-X hasil difraksi struktur kristal material yang diuji dengan tepat, maka posisinya harus berada tepat pada arah

sudut pantul radiasi sinar-X tersebut. Gambar 2.15 merupakan ilustrasi deteksi dan interpretasi sinar-X.



Gambar 2.15. Deteksi dan interpretasi difraksi sinar-X.^[29]

2.6.5 Interpretasi

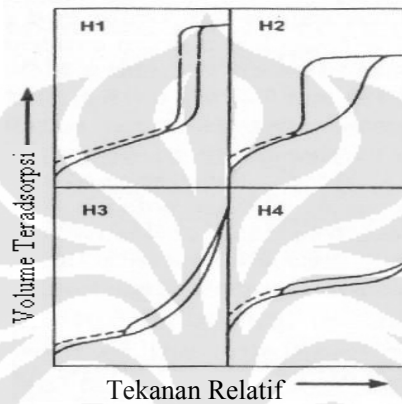
Interferensi konstruktif radiasi sinar-X (Gambar 2.15) yang telah dideteksi oleh detektor selanjutnya akan diperkuat gelombangnya dengan menggunakan *amplifier*. Lalu interferensi konstruktif radiasi sinar-X tersebut akan terbaca secara spektroskopi sebagai puncak-puncak grafik yang ditampilkan oleh layar komputer. Dengan menganalisis puncak-puncak grafik tersebut struktur kristal suatu material dapat diketahui.

2.7 BRUNAUER, EMMET, TELLER (BET)

Teori BET adalah teknik analisis untuk menentukan volume pori dalam skala mikro atau meso. Teori ini di terbitkan pertama kali oleh Stephen *Brunauer*, Paul Hugh *Emmett* dan Edward *Teller* pada tahun 1938^[30] dan diberi nama BET yang diambil dari inisial pertama dari nama keluarga mereka. Volume pori tersebut dapat diukur dari hasil kurva isotherm dengan menggunakan perhitungan BET yang berkaitan dengan adsorpsi dan desorpsi dari mesopori yang terbuka. Berdasarkan pengujian adsorpsi-desorpsi N₂ ada 4 jenis standar kurva histerisis isotherm yaitu :

1. Tipe H1 menunjukkan pori yang berbentuk silindris.
2. Tipe H2 menunjukkan ukuran dan bentuk pori yang tidak teratur.
3. Tipe H3 menunjukkan bentuk pori *plate-like* (celah lebar).
4. Tipe H4 dengan bentuk isoterm yang landai untuk bentuk pori juga seperti celah (slit).

Tipe kurva adsorpsi-desorpsi tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.16 di bawah ini.



Gambar 2.16 Grafik BET.^[31]

2.8 SPEKTROSKOPI *FOURIER TRANSFORM INFRARED* (FTIR)

Spektroskopi FTIR adalah metode analisis material dengan menggunakan spektroskopi sinar infra merah yang memiliki rentang panjang gelombang dari 2.5 μm sampai 25 μm dan frekuensinya memiliki rentang dari 400 cm^{-1} sampai 4000 cm^{-1} . Dalam spektroskopi sinar infra merah, radiasi sinar infra merah ditembakkan ke arah sebuah molekul dimana sebagian radiasi sinar infra merah tersebut diserap (diadsorpsi) oleh molekul dan sebagian lagi diteruskan (ditransmisikan) melalui molekul tersebut yang menghasilkan sebuah spektrum. Hasil spektrum tersebut mewakili nilai adsorpsi dan transmisi dari molekul. Seperti sidik jari manusia, tidak ada molekul yang memiliki nilai spektrum atau vibrasi yang sama. Hal itu menyebabkan spektroskopi infra merah sangat bermanfaat untuk menganalisis dari molekul.

FTIR merupakan pengujian kuantitatif untuk sebuah sampel. Ukuran puncak (*peak*) data FTIR menggambarkan jumlah atau intensitas senyawa yang

terdapat didalam sampel. FTIR menghasilkan data berupa grafik intensitas dan frekuensi. Intensitas menunjukkan tingkatan jumlah senyawa sedangkan frekuensi menunjukkan jenis senyawa yang terdapat dalam sebuah sampel. FTIR memiliki 3 fungsi, yaitu

1. Untuk mengidentifikasi material yang belum diketahui
2. Untuk menentukan kualitas atau konsistensi sampel
3. Untuk menentukan intensitas suatu komponen dalam sebuah campuran

