

# Karakterisasi Material

Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian Kimia



Agus Setiabudi   Rifan Hardian   Ahmad Mudzakir



# Karakterisasi Material; Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian Kimia

**Agus Setiabudi**  
**Rifan Hardian**  
**Ahmad Muzakir**

Universitas Pendidikan Indonesia



UPI PRESS

Karakterisasi Material;  
Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian Kimia

Penyusun:  
Agus Setiabudi  
Rifan Hardian  
Ahmad Muzakir

Desain Cover:

Layout:

Penerbit:



UPI PRESS

Gedung Penerbitan dan Percetakan Universitas Pendidikan Indonesia  
Jalan Dr. Setiabudhi 229 Bandung 40154  
Telepon 022-2013163 Pes. 4502

*Hak cipta dilindungi undang-undang. Buku ini, seluruhnya atau sebagiannya, tidak boleh direproduksi dalam bentuk apapun atau dengan cara apapun; elektronik, mekanik, termasuk fotokopi, rekaman, atau, penyimpanan informasi dan sistem pencarian yang dikenal atau yang akan diciptakan tanpa izin resmi dari penerbit.*

ISBN: 979978435-2

Cetakan pertama, 2012

## **KATA PENGANTAR**

Buku Karakterisasi Material; Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian kimia, merupakan buku yang dapat digunakan oleh para mahasiswa (terutama tingkat sarjana) agar memahami prinsip yang mendasari, serta dasar-dasar interpretasi hasil karakterisasi. Untuk memberikan gambaran penerapan berbagai teknik yang dikemukakan, pada setiap jenis metode karakterisasi, selain dikemukakan prinsip dan teknik untuk melakukan karakterisasi, penulis juga mengutip sejumlah hasil penelitian yang menerapkan prinsip-prinsip tersebut. Dengan demikian para mahasiswa akan memiliki pengetahuan tentang aplikasi dari teknik yang dikemukakan untuk menyelesaikan berbagai masalah dalam penelitian kimia.

Para mahasiswa program studi kimia, akan memerlukan buku ini agar memiliki pengetahuan tentang dasar-dasar dan prinsip karakterisasi material sehingga mampu menjelaskan sifat materi secara umum. Namun demikian mahasiswa dari program studi fisika, atau teknik material juga akan mendapat manfaat dengan membaca buku ini.

Buku ini dikembangkan sebagai bagian dari rangkaian kegiatan penelitian Hibah Kompetensi DIKTI yang dilaksanakan penulis pada tahun 2009-2011. Penulisan buku ini juga didukung oleh Program Hibah Kompetensi Berbasis Institusi UPI (PHKI) UPI tema B tahun 2011.

Bandung, Juni 2012

Penulis

Agus Setiabudi  
Rifan Hardian  
Ahmad Mudzakir

## DAFTAR ISI

|                |   |    |
|----------------|---|----|
| <b>BAB I</b>   | <b>PENGANTAR KARAKTERISASI MATERIAL .....</b>   | 1  |
| <b>BAB II</b>  | <b>ANALISA TERMAL .....</b>   | 6  |
|                | A. Prinsip Kerja Berbagai Teknik Analisa Termal .....   | 8  |
|                | 1. <i>Thermo Gravimetric Analysis</i> (TGA) .....   | 8  |
|                | 2. <i>Differential Thermal Analysis</i> (DTA) dan<br><i>Differential Scanning Calorimetry</i> (DSC) ..... | 12 |
|                | B. Aplikasi DTA(DSC) dan TGA .....  | 15 |
|                | C. Aplikasi Spesifik .....  | 18 |
|                | 1. Gelas.....   | 18 |
|                | 2. Transisi Fasa Polimorfik.....  | 19 |
|                | 3. Karakterisasi Material .....   | 20 |
|                | 4. Penentuan Diagram Fasa .....   | 23 |
|                | 5. Jalur Dekomposisi.....   | 24 |
|                | 6. Kinetika.....  | 26 |
|                | 7. Entalpi dan Pengukuran Kapasitas Panas.....  | 27 |
|                | Latihan Soal .....  | 27 |
| <b>BAB III</b> | <b>ANALISA MENGGUNAKAN SINAR-X (X-RAY) .....</b>  | 28 |
|                | A. Pembentukan Sinar-X .....  | 28 |
|                | B. Interferensi Gelombang .....   | 31 |
|                | C. Aplikasi Sinar-X .....   | 32 |
|                | 3.1. Difraksi Sinar-X (XRD) .....   | 34 |
|                | A. Struktur Kristal .....   | 34 |
|                | B. Kisi Ruang Bravais dan Susunan Atom pada Kristal..   | 34 |
|                | C. Bidang Kristal .....   | 37 |
|                | D. Indeksing .....  | 37 |
|                | E. Perhitungan Nilai <i>d-spacing</i> .....   | 38 |
|                | F. Prinsip Kerja Difraksi Sinar-X (XRD) .....   | 39 |
|                | G. Difraksi dan Hukum Bragg .....   | 40 |
|                | H. Metode Difraksi .....  | 41 |
|                | 1. Metode Laue .....  | 42 |
|                | 2. Metode Debye-Scherrer (Metode serbuk) .....  | 43 |

|  |           |
|--|-----------|
| I. Instrumentasi .....   | 43        |
| J. Preparasi Sampel .....  | 45        |
| K. Aplikasi Difraksi Sinar-X .....   | 46        |
| 1. Penentuan Struktur Kristal .....  | 46        |
| 2. Analisis Reaksi Kimia dan Sintesis Material .....                               | 54        |
| 3. Analisis Kemurnian Suatu Spesi .....  | 56        |
| Latihan Soal .....   | 57        |
| <br>   |           |
| 3.2. Fluoresensi Sinar-X (XRF) .....   | 58        |
| A. Prinsip Kerja XRF .....   | 58        |
| B. Hukum Moseley .....   | 59        |
| C. Instrumentasi .....   | 59        |
| D. Preparasi Sampel .....  | 62        |
| 1. Preparasi Sampel Padat .....  | 62        |
| 2. Preparasi Sampel Cair .....   | 63        |
| E. Aplikasi Fluoresensi Sinar-X .....  | 63        |
| 1. Analisa Kualitatif dan Kuantitatif Unsur dalam Sintesis Material .....          | 63        |
| 2. Analisa Logam Berat dalam Suatu Bahan .....                                     | 64        |
| 3. Analisa Mineral yang Terkandung dalam Batuan .....                              | 65        |
| F. Penentuan Konsentrasi Unsur .....   | 66        |
| Latihan Soal .....   | 67        |
| <br>   |           |
| <b>BAB IV</b>  |           |
| <b>TEKNIK MIKROSKOPI .....</b>   | <b>68</b> |
| A. Interaksi Elektron dengan Materi.....   | 69        |
| B. Instrumentasi Mikroskop Elektron .....  | 72        |
| C. Penyiapan Sampel SEM .....  | 73        |
| D. Aplikasi SEM dan Beberapa Contoh .....  | 74        |
| 1. Mengamati proses terjadinya pembentukan carbon <i>nanotube</i> (CNT) .....      | 76        |
| 2. Mempelajari reversibilitas kawat nano Boron-Nitride <i>nanotube</i> (BNNT)..... | 77        |
| 3. Mengamati reaksi pembentukan material superkonduktor berbasis Bi.....           | 79        |
| Latihan Soal .....   | 80        |
| <br>   |           |
| <b>BAB V</b>   |           |
| <b>ANALISA KEASAMAN MATERIAL PADATAN .....</b>                                     | <b>81</b> |

|  |   |     |
|--|---|-----|
| A.   | Padatan Sebagai Asam .....  | 81  |
| 1.   | Padatan sebagai Asam Bronsted .....                                       | 82  |
| 2.   | Padatan sebagai Asam Lewis .....  | 82  |
| 3.   | <i>Total Acid Sites</i> .....   | 83  |
| 3.1.   | Adsorpsi n-butilamin Dilanjutkan dengan<br>TPD (desorpsi) .....           | 83  |
| 3.2.   | Penentuan Tak Langsung dengan Teknik<br>Spektrofotometri .....            | 84  |
| B.   | Kekuatan Asam ( <i>Acid Strenght</i> ) .....                              | 86  |
| C.   | Contoh Analisa Asam Padatan dalam Penelitian ...                          | 89  |
| 1.   | Asam padat sebagai katalis pada produksi<br>biodiesel .....               | 89  |
| 2.   | Asam padat sebagai material elektrolit pada<br>membran elektrolisis ..... | 90  |
| <br>   |   |     |
| <b>BAB VI</b>  | <b>ANALISA MENGGUNAKAN SPEKTROSKOPI<br/>INFRAMERAH</b> .....              | 92  |
| A.   | Interaksi Gelombang Elektromagnetik Inframerah<br>dengan Materi .....     | 92  |
| B.   | Instrumentasi Spektrofotometer Inframerah .....                           | 100 |
| C.   | Interpretasi Spektrum .....   | 105 |
| D.   | Beberapa Aplikasi Spektroskopi Inframerah .....                           | 113 |
| 1.   | Analisa Material Alami Bentonit dan<br>Modifikasi.....                    | 113 |
| 2.   | Analisa Polimer pada Proses Sulfonasi Kitosan                             | 114 |
| 3.   | Analisis Struktur Selulosa .....  | 115 |
| E.   | Latihan Soal .....  | 118 |
| <b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....  |   | 120 |
| <b>LAMPIRAN 1. AUTO-INDEXING, PENENTUAN STRUKTUR<br/>KRISTAL</b> ..... |   | 123 |

## DAFTAR GAMBAR

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| Gambar 1.1.  | Berbagai bentuk interaksi berbagai bentuk energi dengan material yang akan dikarakterisasi.....   | 2  |
| Gambar 1.2.  | Berbagai jenis sinar elektromagnetik beserta teknik karakterisasi yang dapat dilakukan .....  | 3  |
| Gambar 2.1.  | Metode-metode analisa termal .....  | 7  |
| Gambar 2.2.  | Gambaran skematis peralatan TGA .....   | 8  |
| Gambar 2.3.  | Bentuk umum termogram perubahan massa sampel yang terjadi karena perubahan temperatur pada eksperimen menggunakan TGA.....  | 9  |
| Gambar 2.4.  | DTG garam-garam oksalat.....  | 10 |
| Gambar 2.5.  | Skema termogram bagi reaksi dekomposisi satu tahap.....   | 11 |
| Gambar 2.6.  | Dekomposisi $\text{CaCO}_3$ pada atmosfer yang berbeda.....   | 11 |
| Gambar 2.7.  | Metode DTA .....  | 13 |
| Gambar 2.8.  | Gambar skematik instrumen DTA.....  | 14 |
| Gambar 2.9.  | Kurva TGA dan DTA untuk mineral kaolin .....  | 15 |
| Gambar 2.10. | Skema perubahan reversibel dan irreversibel.....  | 17 |
| Gambar 2.11. | Skema Kurva DTA memperlihatkan pelelehan kristal akibat pemanasan dan histeresis yang besar pada pendinginan, yang menghasilkan pembentukan gelas   | 17 |
| Gambar 2.12. | DTA pada pemanasan (a) gelas yang tidak mengalami devitrifikasi dan tidak memperlihatkan proses termal lain selain titik transisi gelas dan (b) gelas yang mengalami devitrifikasi diatas $T_g$ ..... | 19 |
| Gambar 2.13. | Kurva TG-DTA xerogel dengan penambahan asam tartarat .....  | 21 |
| Gambar 2.14. | Kurva TG-DTA spinel $\text{NiFeAlO}_4$ .....  | 22 |
| Gambar 2.15. | Penggunaan DTA pada penentuan diagram fasa (a) sistem eutektik biner sederhana; (b) Skema jejak DTA untuk dua komposisi, A dan B, pada pemanasan  | 23 |
| Gambar 2.16. | Skema dekomposisi bertahap dari kalsium oksalat hidrat pada TGA .....   | 25 |
| Gambar 2.17. | Skema dekomposisi bertahap dari kalsium oksalat hidrat yang memiliki lebih dari sebuah hidrat.....  | 25 |

|                |  |    |
|----------------|--|----|
| Gambar 2.18.   | Skema pengukuran kapasitas panas pada temperatur $T_1$ di atas temperatur awal $T_0$ .....                         | 26 |
| Gambar 3.1.    | Pembentukan sinar-X sebagai akibat transisi elektron   | 29 |
| Gambar 3.2.    | Proses pembentukan sinar-X dalam tabung elektron   | 30 |
| Gambar 3.3.    | (a) Transisi elektron. (b) Pembentukan spektrum garis/karakteristik dan spektrum kontinyu /Bremstrahlung .....     | 31 |
| Gambar 3.4.    | (a) Interferensi konstruktif. (b) Interferensi destruktif.....   | 31 |
| Gambar 3.1.1.  | Lattice/kisi, motif, dan struktur kristal .....  | 34 |
| Gambar 3.1.2.  | Sel unit Bravais .....   | 35 |
| Gambar 3.1.3.  | Sel unit dari 14 kisi ruang Bravais .....  | 36 |
| Gambar 3.1.4.  | Bidang-bidang kristal .....  | 37 |
| Gambar 3.1.5.  | Bidang kristal berbentuk segi empat .....  | 37 |
| Gambar 3.1.6.  | Pemantulan cahaya pada bidang kristal (bidang Bragg).....  | 41 |
| Gambar 3.1.7.  | Proses difraksi sebagai akibat interferensi konstruktif.....   | 41 |
| Gambar 3.1.8.  | (a) Interferensi konstruktif, (b) Interferensi destruktif.....   | 42 |
| Gambar 3.1.9.  | (a) Interferensi konstruktif, (b) Interferensi destruktif.....   | 43 |
| Gambar 3.1.10. | Komponen utama pada XRD .....  | 45 |
| Gambar 3.1.11. | Sampel holder .....  | 46 |
| Gambar 3.1.12. | Pola difraksi kristal tunggal dan serbuk kristal acak....  | 46 |
| Gambar 3.1.13. | Rekaman pada pita sebagai hasil difraksi berkas cahaya .....   | 47 |
| Gambar 3.1.14. | Difraktogram $\text{SrTiO}_3$ .....  | 50 |
| Gambar 3.1.15. | Struktur 3 dimensi $\text{SrTiO}_3$ .....  | 52 |
| Gambar 3.1.16. | Difraktogram XRD spinel $\text{NiFeAlO}_4$ .....   | 52 |
| Gambar 3.1.17. | Pola difraksi NASICON yang direaksikan dengan air pada suhu $60^\circ\text{C}$ dengan berbagai variasi waktu ..... | 54 |
| Gambar 3.1.18. | Difraktogram sintesis $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ melalui reaksi padat-padat .....                                   | 55 |
| Gambar 3.1.19. | Pembentukan $\text{ZrO}_2$ (pengotor) yang teridentifikasi dari perbedaan pola difraktogram .....                  | 56 |
| Gambar 3.2.1.  | Instrumen XRF dan bagian-bagiannya .....   | 60 |

|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Gambar 3.2.2. | Contoh pembuatan pelet .....   | 63 |
| Gambar 3.2.3. | Holder sampel cair .....   | 63 |
| Gambar 3.2.4. | Hasil analisis XRF pada mainan.....  | 65 |
| Gambar 3.2.5. | Contoh analisa granit.....   | 65 |
| Gambar 4.1.   | Hasil pengukuran mikroskop elektron transmisi yang menghasilkan gambaran struktur morfologi zeolith (ZSM-5).....                                     | 68 |
| Gambar 4.2.   | Interaksi antara elektron dengan sampel pada mikroskop electron.....   | 69 |
| Gambar 4.3.   | Interaksi berkas elektron dengan sampel yang menghasilkan hamburan balik.....  | 70 |
| Gambar 4.4.   | Interaksi elektron dengan sampel yang menghasilkan elektron sekunder dengan sinar-X.....   | 71 |
| Gambar 4.5.   | Interaksi berkas elektron dengan materi yang menghasilkan elektron transmisi.....  | 71 |
| Gambar 4.6.   | a) Skema instrument SEM yang disederhanakan, b) skema instrumen SEM yang lebih detail  | 72 |
| Gambar 4.7.   | Bentuk sampel holder dan cara penyiapan sampel SEM.....  | 73 |
| Gambar 4.8.   | Skema perlatan sputering.....  | 74 |
| Gambar 4.9.   | Contoh foto SEM dari membran keramik silikon karbida.....  | 74 |
| Gambar 4.10.  | Partikel katalis yang berada pada permukaan material foam keramik.....   | 75 |
| Gambar 4.11.  | Mikrograf SEM sampel $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ; temperatur sintering 1000 C, waktu sintering 1 jam.....                     | 75 |
| Gambar 4.12.  | (a) Pembentukan pola pada permukaan silika; (b) Permukaan silika yang telah lapsi oleh Ge melalui teknik epaporasi pada suhu 580 <sup>0</sup> C..... | 76 |
| Gambar 4.13.  | (a) Nukleasi CNT mulai terbentuk, penampakan SEM pada skala 3 $\mu\text{m}$ ; (b) perbesaran dari tampilan nukleasi CNT sampai skala 100nm.....      | 77 |
| Gambar 4.14.  | Mikrograf TEM yang memperlihatkan terjadinya kerutan pada BNNT setelah mengalami penekukan (a) skala 200 nm (b) perbesaran hingga skala 20 nm        | 78 |
| Gambar 4.15.  | Mikrograf TEM pada skala 5 nm yang memperlihatkan terjadinya kerutan pada BNNT   |    |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
|              | setelah mengalami penekukan.....   | 78  |
| Gambar 4.16. | (a) Mikrograf SEM yang menunjukkan awal terjadinya kopresipitasi ke-empat senyawa oksalat; (b) Proses kopresipitasi pada suhu 600 <sup>0</sup> C/1 jam.....    | 79  |
| Gambar 4.17. | Mikrograf SEM yang menunjukkan proses kopresipitasi pada suhu 850 <sup>0</sup> C/4 jam.....  | 80  |
| Gambar 5.1.  | Skema alat penentuan total situs asam .....  | 84  |
| Gambar 5.2.  | Perubahan warna indikator asam basa .....  | 89  |
| Gambar 5.3.  | Skematik proses produksi hidrogen menggunakan PEM Elektroliser .....   | 91  |
| Gambar 6.1.  | Gelombang Elektromagnetik.....   | 93  |
| Gambar 6.2.  | Interaksi Radiasi Inframerah dengan Molekul HCl....  | 95  |
| Gambar 6.3.  | Perubahan Momen Dwikutub Molekul Heterointi .....  | 95  |
| Gambar 6.4.  | Vibrasi Ulur Simetris dan Asimetris.....   | 96  |
| Gambar 6.5.  | Tipe Vibrasi Tekuk .....   | 97  |
| Gambar 6.6.  | Vibrasi Tekuk ke- Luar Bidang dan ke- Dalam Bidang   | 97  |
| Gambar 6.7.  | Vibrasi Pokok Molekul Air.....   | 98  |
| Gambar 6.8.  | Vibrasi Pokok Molekul CO <sub>2</sub> .....  | 99  |
| Gambar 6.9.  | Diagram Spektrofotometer Inframerah Berkas Rangkap.....  | 100 |
| Gambar 6.10. | Prinsip Kerja Teknik FTIR .....  | 104 |
| Gambar 6.11. | Interferometer Michelson dalam Teknik FTIR .....   | 104 |
| Gambar 6.12. | Spektrum Absorbans Inframerah Asam Laktat  | 106 |
| Gambar 6.13. | Spektrum Transmittans Inframerah Asam Laktat.....  | 106 |
| Gambar 6.14. | Perbandingan Spektra FTIR dari Natrium Bentonit dengan Hasil Modifikasinya .....   | 113 |
| Gambar 6.15. | Perbandingan Spektra FTIR Kitosan dan Kitosan Sulfonat .....   | 115 |
| Gambar 6.16. | Pola Ikatan Hidrogen Selulosa I dan Selulosa II.....   | 116 |
| Gambar 6.17. | Perbandingan spektra FTIR tandan kosong kelapa sawit sebelum dan setelah pelarutan menggunakan garam organik 1,3-oktilmetil-1,2,3-benzotriazolium asetat ..... | 116 |

## DAFTAR TABEL

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| Tabel 1.1.   | Teknik karakterisasi material dan sifat Fisika/kimia yang dapat dikaji   | 4   |
| Tabel 3.1.1. | Rangkuman data analisis difraktogram   | 48  |
| Tabel 3.1.2. | Rangkuman data analisis difraktogram SrTiO <sub>3</sub>  | 51  |
| Tabel 3.1.3. | Data Analisis Difraktogram XRD Spinel NiFeAlO <sub>4</sub>   | 53  |
| Tabel 5.1.   | Daftar basa-basa organik yang digunakan sebagai indikator larutan asam basa dan padatan asam serta kesetaraannya dengan konsentrasi H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 88  |
| Tabel 5.2.   | Nilai <i>Acid Strenght</i> dari bereberapa material padat  | 89  |
| Tabel 6.1.   | Radiasi Elektromagnetik dan Tipe Spektroskopi  | 92  |
| Tabel 6.2.   | Daerah Spektrum Radiasi Elektromagnetik  | 93  |
| Tabel 6.3.   | Derajat Kebebasan Molekul Poliatom   | 98  |
| Tabel 6.4.   | Absorpsi Inframerah Hidrokarbon Alifatik   | 107 |
| Tabel 6.5.   | Absorpsi Inframerah Senyawa Aromatik   | 108 |
| Tabel 6.6.   | Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Oksigen  | 108 |
| Tabel 6.7.   | Absorpsi Inframerah Senyawa Amina  | 109 |
| Tabel 6.8.   | Absorpsi Inframerah Senyawa Amida  | 109 |
| Tabel 6.9.   | Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Nitrogen   | 109 |
| Tabel 6.10.  | Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Halogen  | 110 |
| Tabel 6.11.  | Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Boron  | 110 |
| Tabel 6.12.  | Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Silikon  | 110 |
| Tabel 6.13.  | Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Posfor   | 110 |

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Tabel 6.14. | Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Belerang  | 111 |
| Tabel 6.15. | Absorpsi Inframerah Beberapa Ion Anorganik        | 111 |
| Tabel 6.16. | Absorpsi Inframerah Molekul Diatomik Anorganik .  | 111 |
| Tabel 6.17. | Absorpsi Inframerah Molekul Triatomik Anorganik   | 112 |
| Tabel 6.18. | Absorpsi Inframerah Molekul tetraatomik Anorganik | 112 |

**BAB I  
PENGANTAR KARAKTERISASI MATERIAL**

Bagi seorang kimiawan, pertanyaan paling sederhana tentang suatu zat (material) yang biasanya muncul adalah *apakah zat tersebut?* dan berikutnya adalah *bagaimana struktur dan sifat zat tersebut?*. Untuk menjawab pertanyaan tersebut seorang ahli kimia (*material*) dapat melakukan sederetan teknik analisis baik secara fisika maupun kimia untuk mengungkap ciri dan sifat (karakter) suatu material. Langkah ini lazim disebut karakterisasi material. Pertanyaan pertanyaan yang lebih rinci sebagaimana dikemukakan berikut akan muncul pada saat melakukan karakterisasi material

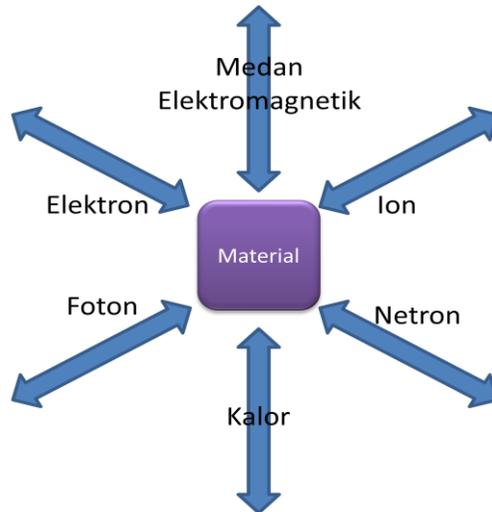
1. Apakah material yang diteliti mengandung material baru?
2. Apakah material tersebut murni?
3. Gugus (fungsi) apa yang terdapat pada senyawa diteliti?
4. Bagaimana komposisi dan berapa massa molekul relatifnya?
5. Bagaimanakah gugus fungsi tersebut terikat satu dengan lainnya?
6. Bagaimana bentuk kristal/simetrimya?
7. Berapa panjang dan sudut ikatannya?
8. Bagaimana sifat mekanik, magnet, dan listrik nya?

Untuk menjawab pertanyaan-pertanyaan tersebut seorang kimiawan harus melakukan sederetan teknik analisis untuk mendapatkan informasi tentang sifat-sifat suatu material secara utuh. Langkah karakterisasi material biasanya dilakukan untuk tujuan-tujuan berikut:

1. Kelanjutan dari kegiatan sintesis (reaksi pembuatan senyawa kimia) atau sebagai kelanjutan isolasi senyawa.
2. Mengukur apakah sintesis, reaksi, atau isolasi yang dilakukan sudah berhasil atau masih belum mencapai tujuan.
3. Menghubungkan kinerja tertentu dengan karakter material. Sebagai contoh aktivitas katalis dengan luas permukaan atau keasaman.

Sebagian besar teknik karakterisasi material/senyawa kimia yang berkembang memanfaatkan interaksi antara berbagai sumber energi dengan karakter tertentu seperti foton, elektron, medan magnet, ion, kalor,

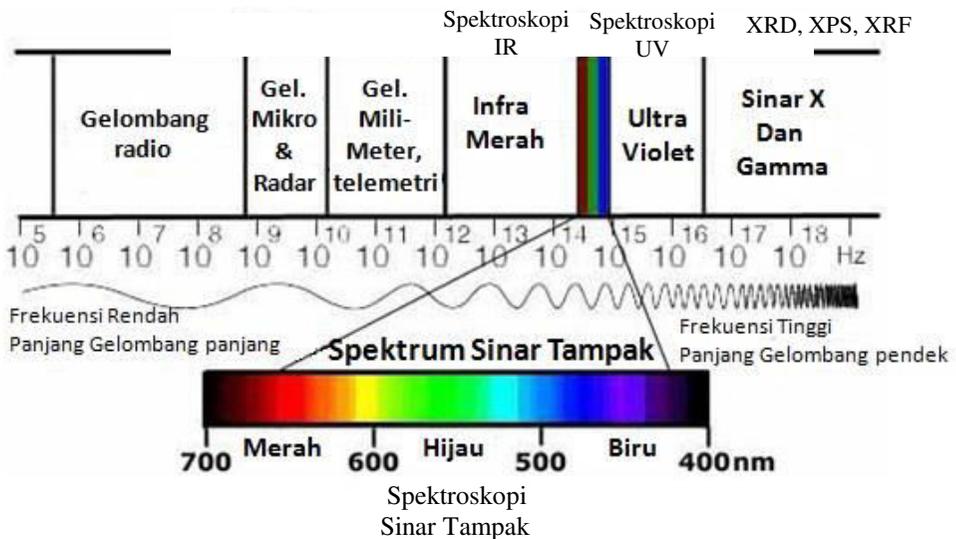
dsb pada materi yang dipelajari. Diagram interaksi sebagai dasar katakteriasi material diperlihatkan pada Gambar 1.1.



Gambar 1.1. Berbagai bentuk interaksi berbagai bentuk energi dengan material yang akan dikarakterisasi.

Sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1.1, berbagai jenis energi seperti kalor, partikel yang bergerak (ion, elektron, netron dsb.), foton, dan medan elektromagnetik merupakan sumber energi yang dapat berinteraksi dengan material yang akan dianalisis. Tanda panah yang menuju material yang sedang dipelajari menggambarkan proses yang mengakibatkan eksitasi atau perubahan-perubahan pada material, sedangkan panah keluar menunjukkan respon material atas perlakuan. Respon interaksi antara sumber energi dengan material direkam dan diolah untuk mendapatkan informasinya yang terkait dengan sifat material. Interaksi yang terjadi dapat berupa penyerapan intensitas foton pada panjang gelombang tertentu, penghamburan, penyerapan panas, pembelokan arah elektron, dsb. Sebagai contoh, material tertentu yang memperoleh radisasi sinar infra merah, dapat menyerap sinar dengan panjang-panjang gelombang tertentu, panjang-panjang gelombang yang tidak terserap selanjutnya diidentifikasi sebagai panjang-panjang gelombang yang ditransmisikan. Besarnya panjang gelombang yang diserap sangat erat kaitannya dengan energi vibrasi di dalam molekul atau senyawa. Teknik ini merupakan prinsip dasar dari spektroskopi sinar infra merah.

Gelombang elektromagnetik merupakan sumber radiasi yang memiliki kelompok panjang gelombang yang bervariasi. Gambar 1.2 menguraikan, secara skematik, berbagai jenis gelombang elektromagnetik beserta dengan tingkat energinya. Sinar-x dengan panjang gelombang pendek memiliki energi yang sangat tinggi. Sedangkan gelombang mikro dan infra merah memiliki panjang gelombang yang besar sehingga energinya rendah. Masing masing kelompok panjang gelombang hanya mempengaruhi satu sifat dalam materi. Misalnya, sinar infra merah hanya akan mempengaruhi vibrasi ikatan dalam molekul. Sehingga, sinar infra merah digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan satu ikatan dalam materi.



Gambar 1.2. Berbagai jenis sinar elektromagnetik beserta teknik karakterisasi yang dapat dilakukan

Berdasarkan, jenis sumber energi, model interaksi sinar dengan materi dan respon yang dideteksi setelah interaksi, maka teknik karakterisasi material dapat dikelompokkan menjadi empat, yaitu:

1. Teknik Spektroskopi
2. Teknik Difraksi
3. Teknik Mikroskopi
4. Analisa Termal

Pada Tabel 1.1. tercantum berbagai jenis teknik karakterisasi beserta sifat (fisik/kimia) dari materi yang sedang dikaji. *Chek list* merupakan sifat yang dapat ditentukan oleh masing-masing teknik. Anda mendapatkan bahwa satu teknik karakterisasi dapat memberikan berbagai informasi sifat. Anda juga mendapatkan bahwa untuk mendapatkan sifat materi secara utuh, diperlukan tidak hanya satu teknik karakterisasi.

Tabel 1.1. Teknik karakterisasi material yang diuraikan dalam buku ini dan sifat Fisika/kimia yang dapat dikaji

| Sifat materi yang diteliti | Teknik Karakterisasi     | Perilaku termal | Jenis Ikatan | Sifat Asam | Analisa Unsur | Textur Polikristalin | Morfologi Permukaan | Defect Kristal | Struktur Kristal | Unit Sel, Geometri | Struktur Amorf | Identifikasi Fasa |
|----------------------------|--------------------------|-----------------|--------------|------------|---------------|----------------------|---------------------|----------------|------------------|--------------------|----------------|-------------------|
|                            |                          |                 |              |            |               |                      |                     |                |                  |                    |                |                   |
|                            | TG DTA                   | √               |              |            |               |                      |                     |                |                  |                    |                |                   |
|                            | Mikroskop Elektron       |                 |              |            | √*)           |                      | √                   |                |                  |                    |                |                   |
|                            | Difraksi Sinar-X         |                 |              |            |               | √                    |                     | √              | √                | √                  | √              | √                 |
|                            | X-Ray Spektroskopi, XRF, |                 |              |            | √             |                      |                     |                |                  |                    |                |                   |
|                            | Analisa Sifat Asam       |                 |              | √          |               |                      |                     |                |                  |                    |                |                   |
|                            | Spektroskopi IR          | √               |              |            |               |                      |                     |                |                  |                    |                |                   |

\*) SEM yang dilengkapi EDX/EDAX

## Referensi

Niemansverdriet, J.W. *Sepectroscopy in Catalysis*, Willey-VCH, New York (2000)

Rao, C.N.R and Gopalakrisnan, *New Direction in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1997

West, A.R. *Solid state chemistry and its applications*, John Willey and Sons, New York (1989)

## BAB II ANALISA TERMAL

Analisa termal adalah suatu teknik pengukuran perubahan sifat-sifat fisik dan kimia suatu sampel sebagai fungsi atau respon atas perubahan suhu. Pada umumnya, teknik analisa ini mengamati efek dari suatu material yang dipanaskan. Pada analisa termal, kenaikan suhu pada saat pengukuran sifat fisika atau kimia tersebut dilakukan secara terprogram; yaitu kenaikan atau penurunan temperatur secara terkontrol maupun pengamatan yang dilakukan pada suhu konstan/tetap pada suatu selang waktu tertentu.

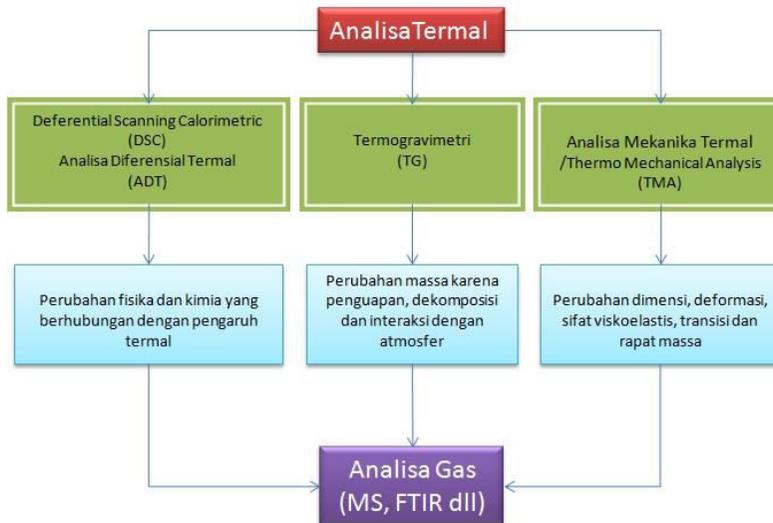
Pada prakteknya, istilah analisa termal seringkali digunakan untuk mempelajari sifat-sifat fisik yang spesifik seperti entalpi, kapasitas panas, massa, dan koefisien ekspansi termal. Pengukuran koefisien ekspansi termal dari batang logam merupakan contoh sederhana dari analisa termal. Contoh lainnya adalah pengukuran perubahan berat dari garam-garam oksida dan hidrat pada saat mengalami dekomposisi atau kalsinasi akibat proses pemanasan. Dengan menggunakan peralatan modern, sejumlah besar material dapat dipelajari dengan metode ini. Penggunaan analisa termal pada ilmu material terutama material padatan telah sedemikian luas dan bervariasi, mencakup studi reaksi keadaan padat, dekomposisi termal, transisi fasa, dan penentuan diagram fasa. Kebanyakan padatan bersifat 'aktif secara termal' dan sifat ini menjadi dasar analisa zat padat menggunakan analisa termal.

Terdapat dua jenis teknik analisa termal yang utama dan merupakan teknik yang paling populer, yaitu analisa termogravimetri / *Thermo Gravimetric Analysis* (TGA) dan analisa diferensial termal / *Differential Thermal Analysis* (DTA). Pada TGA, perubahan berat sampel sebagai fungsi dari suhu maupun waktu direkam secara otomatis. Sedangkan pada DTA diukur perbedaan suhu,  $\Delta T$ , antara suhu sampel dengan suhu material rujukan yang inert. Teknik yang berhubungan dengan DTA adalah *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Pada DSC, peralatan didesain untuk memungkinkan pengukuran kuantitatif perubahan entalpi yang timbul dalam sampel sebagai fungsi dari suhu maupun waktu. Analisa termal lainnya adalah *Dilatometry*, dimana perubahan dari dimensi linier suatu sampel sebagai fungsi suhu direkam. *Dilatometry* telah lama digunakan untuk mengukur koefisien ekspansi termal. *Dilatometry* juga

dikenal dengan istilah *Thermomechanical Analysis* (TMA), dan telah banyak diaplikasikan pada beragam permasalahan terkait dengan karakterisasi material, misalnya kontrol kualitas polimer.

Dengan peralatan analisa termal yang modern dan otomatis, dimungkinkan untuk melakukan karakterisasi material dengan TGA, DTA dan DSC menggunakan alat yang sama; dengan beberapa model yang memungkinkan pengukuran TGA dan DTA secara simultan. Peralatan analisa termal agak rumit dan mahal, namun berbagai peristiwa termal dan sifat-sifat fisik dapat dipelajari secara cepat, sensitif, dan akurat. Prinsip dasar operasi peralatan ini sebenarnya cukup sederhana.

Perbandingan antara metode-metode dimaksud diperlihatkan pada skema sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.1.



*Sumber: adaptasi dari Post, 2012*

Gambar 2.1. Metode-metode analisa termal dan kombinasinya

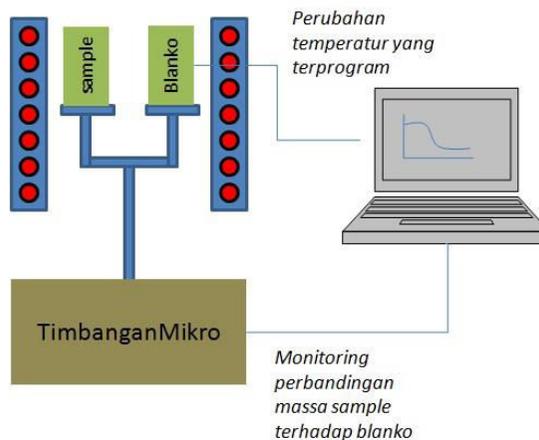
Apabila proses pemanasan pada analisa termal menghasilkan gas, maka teknik ini dapat dikombinasikan dengan teknik analisa lain seperti spektrometer massa, FTIR, dan teknik analisa lainnya.

Pada bab ini, prinsip dasar TGA, DTA, dan DSC dijabarkan berikut aplikasinya, sedangkan deskripsi eksperimentalnya tidak dibahas secara lebih mendalam. Sejumlah aplikasi dan hasil analisis TG-DTA dikemukakan untuk mempertegas berbagai aplikasi yang berkaitan dengan pemanfaatan teknik analisa termal dalam mengkarakterisasi suatu material.

## A. Prinsip Kerja Berbagai Teknik Analisa Termal

### 1. *Thermo Gravimetric Analysis (TGA)*

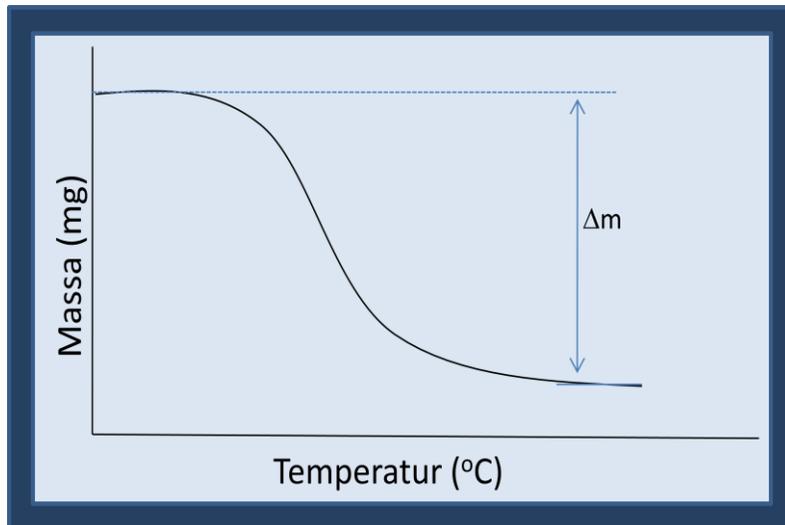
Pada TGA, massa sampel yang berubah karena proses dekomposisi, adsorpsi, atau reaksi dimonitor sebagai fungsi temperatur. Untuk tujuan ini, di dalam peralatan TGA terdapat komponen utama yang mengukur massa sampel, lazim disebut dengan *micro balance*, dan beberapa sensor suhu. Kelengkapan lain di dalam peralatan TGA adalah wadah sampel, pengatur program temperatur, dan tungku pemanas. Secara skematis peralatan TGA diperlihatkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Gambaran skematis peralatan TGA

Di dalam sebuah tungku yang dihubungkan dengan pemrogram temperatur terdapat dua wadah yang identik yaitu wadah sampel dan wadah rujukan (blanko). Kedua wadah ini terhubung dengan *micro balance* yang akan memantau perubahan massa sampel dan massa blanko selama proses perubahan temperatur. Selisih massa sampel dan massa blanko (dikondisikan nol) direkam dan hasilnya diplot dalam sebarang grafik fungsi massa terhadap temperatur. Hasil rekamannya dinamakan thermogram. Berbagai proses dapat dilakukan dengan mengubah-ubah variabel sesuai kebutuhan, seperti kenaikan dengan laju pemanasan yang tetap, mengkondisikan sampel pada temperatur tetap tertentu, atau penurunan temperatur. Perubahan masa sampel dapat terjadi karena adanya dekomposisi, evaporasi, adsorpsi, atau reaksi dengan atmosfer (gas) yang digunakan. Untuk proses pengurangan massa (misalnya karena dekomposisi

atau reaksi yang menghasilkan gas) secara skematis diperlihatkan pada Gambar 2.3.



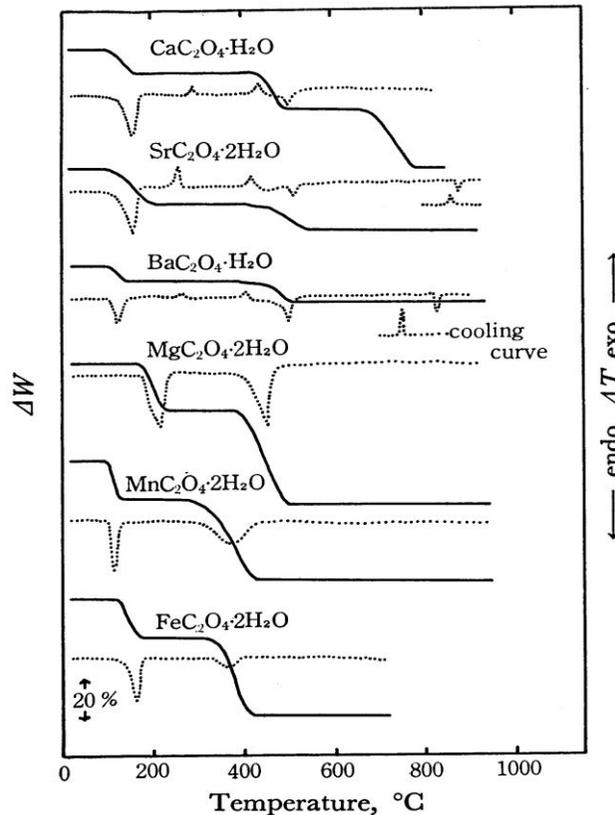
Gambar 2.3. Bentuk umum termogram perubahan massa sampel yang terjadi karena perubahan temperatur pada eksperimen menggunakan TGA.

Pengurangan massa yang ditunjukkan pada Gambar 2.3 dapat terjadi karena adanya dekomposisi sampel menjadi gas atau reaksi sampel dengan atmosfer. Pemanasan suatu garam berhidrat misalnya, akan diikuti dengan pelepasan air pada temperatur sekitar 100 sampai dengan 150 °C. Pelepasan air ini tentu saja akan diikuti dengan pengurangan massa sampel garam berhidrat tersebut. Gambar 2.4 menunjukkan contoh nyata termogram (kurva TG dan DTA) dari dekomposisi sejumlah garam oksalat berhidrat, yaitu seperti  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ , dan  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ .

Pada kurva TG pemanasan seluruh garam oksalat mengalami pengurangan massa pada suhu sekitar 100°C yang berhubungan dengan pelepasan air. Berdasarkan kurva DTA (akan dijelaskan kemudian) pelepasan air ini disertai dengan peristiwa endothermis.

Kurva TG dapat diubah menjadi berbentuk plot perubahan massa terhadap temperatur yang dinamakan *Differential Thermogravimetry* (DTG).

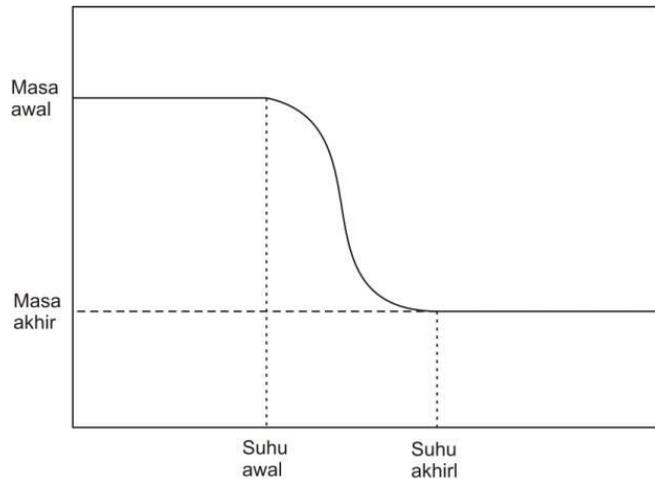
Bentuk kurva DTG dari garam-garam oksalat ditunjukkan pada Gambar 2.4. Garis putus-putus merupakan kurva DTA yang menunjukkan terjadinya proses eksotermis maupun endotermis selama proses pemanasan berlangsung.



Sumber: Nagase, 1975.

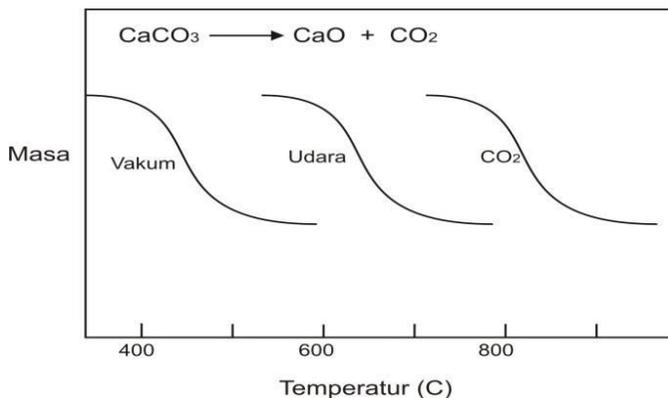
Gambar 2.4. DTG garam-garam oksalat

Reaksi dekomposisi satu tahap secara skematik diperlihatkan pada Gambar 2.5. Sampel yang digunakan, dengan berat beberapa miligram, dipanaskan pada laju konstan, berkisar antara 1–20°C/menit, mempertahankan berat awalnya,  $W_i$ , sampai mulai terdekomposisi pada suhu  $T_i$ . Pada kondisi pemanasan dinamis, dekomposisi biasanya berlangsung pada rentang suhu tertentu,  $T_i - T_f$ , dan daerah konstan kedua teramati pada suhu di atas  $T_f$ , yang berhubungan harga berat residu  $W_f$ . Berat  $W_i$ ,  $W_f$ , dan  $\Delta W$  adalah harga-harga yang sangat penting dan dapat digunakan pada perhitungan kuantitatif dari perubahan komposisinya, dll.



Gambar 2.5. Skema termogram bagi reaksi dekomposisi satu tahap

Bertolak belakang dengan berat, harga  $T_i$  dan  $T_f$ , merupakan harga yang bergantung pada beragam variabel, seperti laju pemanasan, sifat dari padatan (ukurannya) dan atmosfer di atas sampel. Efek dari atmosfer ini dapat sangat dramatis, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2.6.



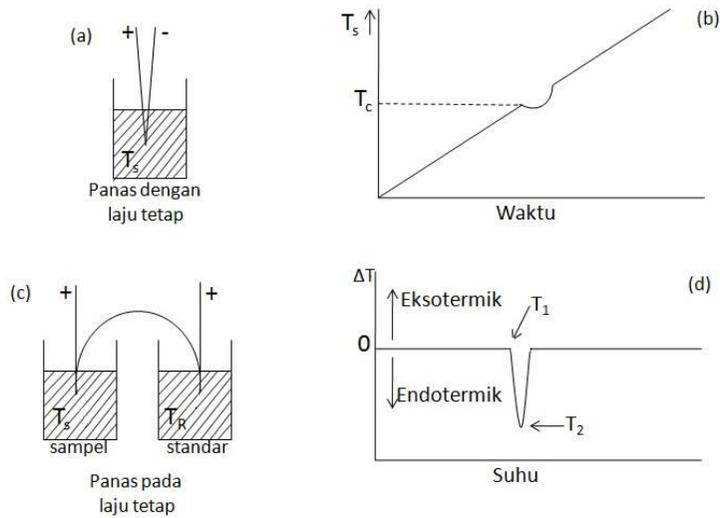
Gambar 2.6. Dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  pada atmosfer yang berbeda

untuk dekomposisi  $\text{CaCO}_3$ ; pada kondisi vakum, dekomposisi selesai sebelum  $\sim 500^\circ\text{C}$ , namun dalam  $\text{CO}_2$  tekanan atmosfer 1 atm, dekomposisi bahkan belum berlangsung hingga suhu di atas  $900^\circ\text{C}$ . Oleh sebab itu,  $T_i$  dan  $T_f$  merupakan nilai yang sangat bergantung pada kondisi eksperimen, karenanya tidak mewakili suhu-suhu dekomposisi pada equilibrium.

## 2. *Differential Thermal Analysis (DTA)* dan *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*

Analisa termal diferensial adalah teknik dimana suhu dari sampel dibandingkan dengan material acuan yang inert selama berlangsungnya perubahan suhu lingkungan (*furnace*) secara terprogram. Pada pemanasan suatu sampel, suhu sampel dan referen akan sama apabila tidak terjadi peristiwa termal seperti pelelehan, dekomposisi atau perubahan struktur kristal pada sampel. Namun pada saat terjadinya beberapa peristiwa termal tersebut, suhu dari sampel dapat berada di bawah (apabila perubahannya bersifat endoterm) ataupun di atas (apabila perubahan bersifat eksoterm) suhu referen. Perbedaan inilah yang diukur dan menjadi dasar analisis diferensial termal.

Alasan penggunaan sampel dan referen secara bersamaan diperlihatkan pada Gambar 2.7. Pada Gambar 2.7 (a) sampel mengalami pemanasan pada laju konstan dan suhunya,  $T_s$  dimonitor secara kontinu menggunakan termokopel. Suhu dari sampel sebagai fungsi dari waktu diperlihatkan pada Gambar 2.7 (b); plotnya berupa suatu garis linear hingga suatu peristiwa endoterm terjadi pada sampel, misalnya titik leleh  $T_c$ . Suhu sampel konstan pada  $T_c$  sampai peristiwa pelelehan berlangsung sempurna; kemudian suhunya meningkat dengan tajam untuk menyesuaikan dengan suhu program. Peristiwa termal pada sampel yang berlangsung pada  $T_c$  teramati sebagai deviasi yang agak luas dari slop *baseline* (b). Plot seperti ini tidak sensitif pada efek pemanasan yang kecil karena waktu yang diperlukan bagi proses sejenis ini bisa sangat singkat dan menghasilkan deviasi yang juga kecil. Lebih jauh lagi, beragam variasi tidak diharapkan dari *baseline*, yang bisa disebabkan oleh fluktuasi laju pemanasan, akan menyerupai peristiwa termal. Karena ketidaksensitifannya, teknik ini memiliki aplikasi yang terbatas; penggunaan utama pada awalnya adalah pada 'metode kurva pendinginan' yang digunakan pada penentuan diagram fasa; dimana suhu sampel direkam pada proses pendinginan dan bukan pemanasan, karena efek panas yang diasosiasikan dengan solidifikasi dan kristalisasi biasanya cukup besar sehingga dapat dideteksi dengan metode ini.



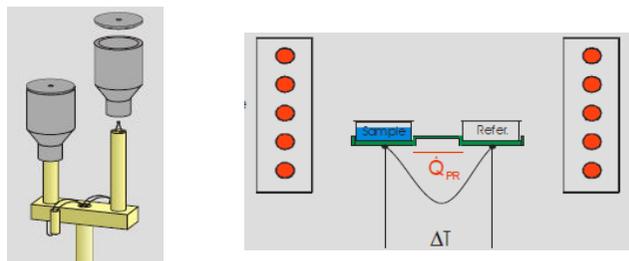
Gambar 2.7. Gambaran skematis metode dan hasil pengukuran menggunakan DTA.

Pada Gambar 2.7, grafik (b) merupakan hasil dari rancangan yang diperlihatkan pada (a), sedangkan grafik (d) merupakan jejak/pola DTA yang umum, yang merupakan hasil dari pengaturan yang diperlihatkan pada (c). Pada Gambar 2.7 (c) diperlihatkan pengaturan yang digunakan pada DTA. Sampel dan referen ditempatkan bersebelahan dalam balok pemanas yang dipanaskan ataupun didinginkan pada laju konstan; termokopel identik ditempatkan pada keduanya dan dikoneksikan. Ketika sampel dan referen berada pada suhu yang sama, output bersih dari pasangan termokopel ini akan sama dengan nol. Pada saat suatu peristiwa termal berlangsung pada sampel, perbedaan suhu,  $\Delta T$ , timbul antara keduanya yang kemudian terdeteksi dari selisih tegangan dari kedua termokopel. Termokopel ketiga (tidak diperlihatkan pada gambar) digunakan untuk memonitor suhu balok pemanas dan hasilnya diperlihatkan sebagai  $\Delta T$  versus suhu (Gambar 2.7d). *Baseline* horizontal, menunjukkan  $\Delta T=0$ , sedangkan penyimpangan dari *baseline* akan berupa puncak yang tajam sebagai akibat dari berlangsungnya peristiwa termal pada sampel. Suhu puncak yang muncul dapat ditentukan dari suhu dimana deviasi mulai timbul,  $T_1$ , ataupun pada suhu puncak,  $T_2$ . Penggunaan  $T_1$  mungkin saja lebih tepat, namun seringkali kurang jelas kapan puncak bermula, dan karenanya lebih umum digunakan  $T_2$ . Ukuran dari puncak dapat diperbesar sehingga peristiwa termal dengan

perubahan entalpi yang kecil dapat terdeteksi. Gambar 2.7(d) sangat mudah diolah, sehingga cara ini digunakan sebagai cara yang lebih sensitif dan akurat untuk memperoleh data dibandingkan Gambar 2.7 (b) dan dipakai pada metode umum mempresentasikan hasil DTA.

Instrumen DTA komersial dapat digunakan pada rentang suhu -190°C sampai 1600°C. Ukuran sampel biasanya kecil, beberapa miligram, sehingga mengurangi potensi munculnya masalah akibat gradien termal dalam sampel yang dapat mengurangi sensitivitas dan akurasi. Laju pemanasan dan pendinginan biasanya berada pada range 1 sampai 50°C/menit. Pada penggunaan laju yang lebih lambat, sensitivitas akan berkurang karena  $\Delta T$  bagi peristiwa termal tertentu akan menurun dengan menurunnya laju pemanasan.

Sel DTA biasanya didesain untuk memaksimalkan sensitivitasnya terhadap perubahan termal, namun hal ini sering berakibat pada kehilangan respon kalorimetrik; sehingga tinggi puncak hanya berhubungan dengan besar perubahan entalpi secara kualitatif saja. Dimungkinkan untuk mengkalibrasi peralatan DTA sehingga harga entalpi yang kuantitatif dapat diperoleh, namun kalibrasi ini cukup rumit. Apabila diperlukan data kalorimetrik, maka lebih mudah untuk memakai DSC sebagai komplementer. Secara skematis instrumen DTA yang digunakan untuk memonitor peristiwa ini diperlihatkan pada Gambar 2.8.



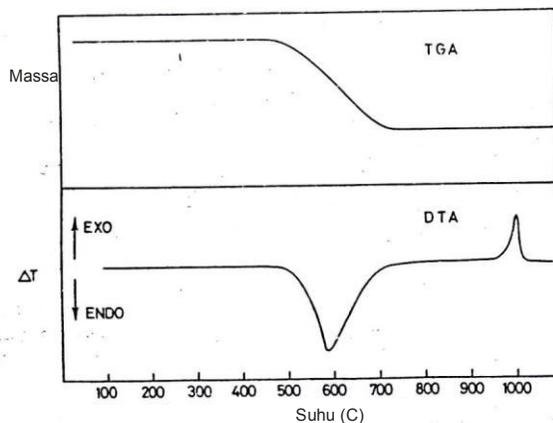
Gambar 2.8. Gambar skematik instrumen DTA.

DSC mirip dengan DTA. Sampel dan referen inert juga digunakan pada DSC namun sel-nya didesain secara berbeda. Pada beberapa sel DSC, sampel dan referen dipertahankan pada suhu sama selama program pemanasan. Dalam hal ini, input panas ekstra ke sampel (atau ke referen bila sampel mengalami perubahan eksoterm) yang diperlukan untuk

menjaga keseimbangan, akan diukur. Pada sel DSC lain, perubahan suhu antara sampel dan referen diukur, seperti halnya DTA, namun dengan pengaturan tertentu pada desain sel, respon yang dihasilkan adalah kalorimetrik.

**B. Aplikasi DTA (DSC) dan TGA**

Penggunaan analisa termal untuk mempelajari padatan sangat banyak dan bervariasi. Secara umum DTA lebih bermanfaat dibandingkan TGA; TGA mendeteksi efek yang melibatkan hanya perubahan massa saja. DTA juga dapat mendeteksi efek ini, namun juga dapat mendeteksi efek lainnya seperti transisi polimorfik, yakni reaksi yang tidak melibatkan perubahan berat. Untuk banyak permasalahan, sangat menguntungkan untuk menggunakan DTA dan TGA karena peristiwa-peristiwa termal yang terdeteksi pada DTA dapat diklasifikasikan menjadi beragam proses yang melibatkan perubahan berat ataupun yang tidak melibatkan perubahan berat.



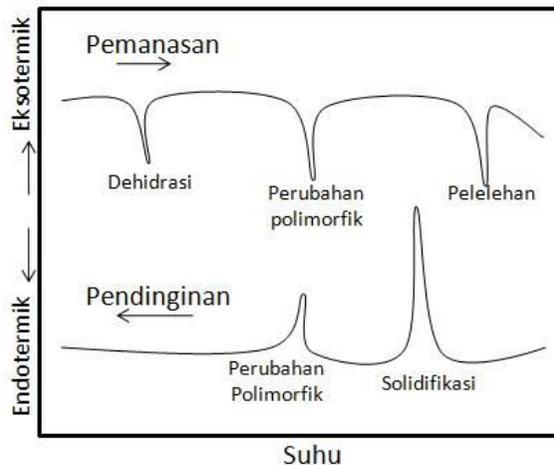
Sumber: *SII Nano technology, 2008.*

Gambar 2.9. Kurva TGA dan DTA untuk mineral kaolin

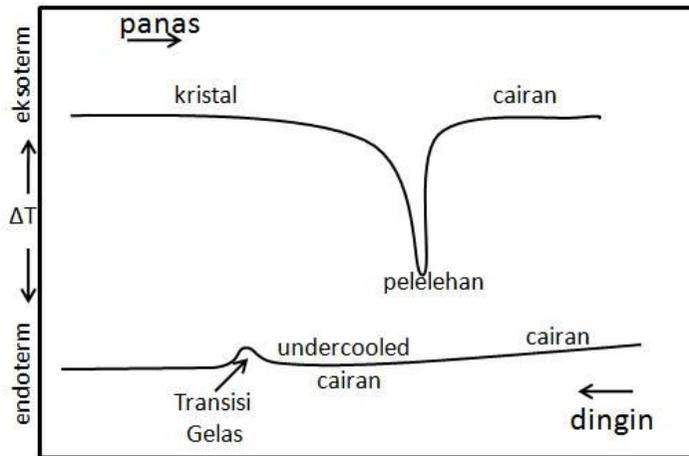
Salah satu contoh analisa menggunakan TG dan DTA adalah pada dekomposisi kaolin,  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$  sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 2.9. Menggunakan TGA, perubahan berat yang terjadi pada ~500 sampai  $600^{\circ}C$ , yang berhubungan dengan dehidrasi sampel; juga ditunjukkan pada DTA sebagai proses endoterm. Efek kedua terdeteksi pada DTA terjadi pada 950 hingga  $980^{\circ}C$ , yang tidak memiliki padanan pada jejak

TGA; berhubungan dengan reaksi rekristalisasi pada kaolin terdehidrasi. Proses ke dua ini bersifat eksoterm, yang mana tidak biasa terjadi; menunjukkan bahwa struktur yang diadopsi antara  $\sim 600$  dan  $950$  °C bersifat metastabil dan proses eksoterm DTA menandakan penurunan entalpi sampel yang mengindikasikan perubahan ke struktur yang lebih stabil. Informasi detail mengenai perubahan struktur yang terjadi pada transisi ini masih belum sepenuhnya terpecahkan.

Plot lainnya yang juga bermanfaat adalah mengikuti perubahan termal pada pendinginan dan pemanasan. Pada penggunaan keduanya, pemisahan antara proses-proses reversibel, seperti pelelehan/pemadatan, dan proses-proses irreversibel, seperti reaksi-reaksi dekomposisi, dimungkinkan. Sekuen skematik DTA yang mengilustrasikan perubahan reversibel dan irreversibel diperlihatkan pada Gambar 2.10. dimulai dengan material terhidrasi, dehidrasi menjadi proses pertama yang terjadi pada pemanasan dan ditunjukkan oleh suatu endoterm. Material terdehidrasi mengalami transisi polimorfik, yang juga endoterm, pada suhu yang lebih tinggi. Akhirnya, sampel meleleh, memberikan endoterm ketiga. Pada pendinginan, lelehan mengkristal, seperti yang ditunjukkan pada puncak eksoterm, dan perubahan polimorfik juga berlangsung, secara eksotermal, namun rehidrasi tidak terjadi. Diagram memperlihatkan dua proses reversibel dan satu proses irreversibel. Harus menjadi catatan penting bahwa, bagi proses sejenis ini, bila pada pemanasan adalah endoterm, maka pada proses kebalikannya, yaitu pendinginan, haruslah eksoterm.



Gambar 2.10. Skema perubahan reversibel dan irreversibel



Gambar 2.11. Skema Kurva DTA memperlihatkan pelelehan kristal akibat pemanasan dan histeresis yang besar pada pendinginan, yang menghasilkan pembentukan gelas.

Pada studi proses-proses reversibel, yang diobservasi saat pemanasan dan pendinginan sampel, sangat umum untuk mengamati histeresis; misalnya, eksoterm yang tampak pada pendinginan dapat berbeda posisi sehingga muncul pada suhu lebih rendah dari endoterm yang berhubungan yang muncul pada pemanasan. Idealnya, kedua proses ini seharusnya muncul pada suhu yang sama namun histeresis berkisar antara beberapa derajat hingga beberapa ratus derajat, umum terjadi. Perubahan reversibel yang ditunjukkan pada Gambar 2.10 memperlihatkan histeresis yang rendah namun teramati dengan jelas.

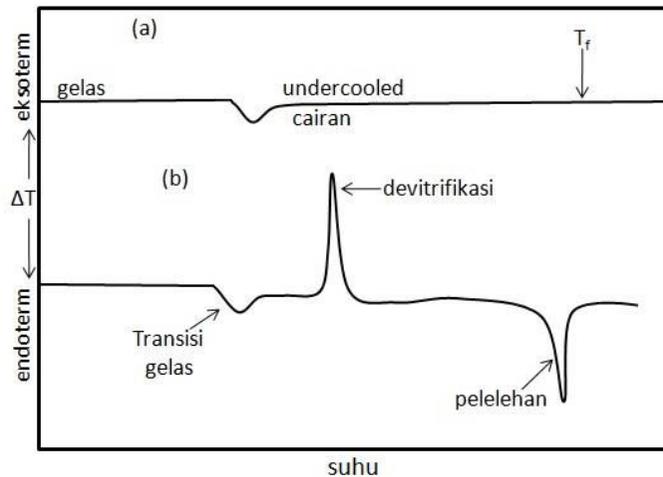
Histeresis tidak saja bergantung pada sifat material dan perubahan struktur yang terlibat – transisi sulit yang melibatkan pemutusan ikatan kuat berpotensi untuk menghasilkan banyak histeresis -, tetapi juga bergantung pada kondisi-kondisi eksperimen, seperti laju pemanasan dan pendinginan. Histeresis terjadi khususnya pada pendinginan dengan laju relatif cepat; di beberapa kasus, apabila laju pendinginan cukup cepat, perubahan dapat tiadakan sepenuhnya. Perubahan ini dapat secara efektif dikategorikan irreversibel pada kondisi eksperimen tertentu. Sebagai contohnya, adalah pembentukan gelas, peristiwa yang amat penting pada industri, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.11. Berawal dari senyawa kristalin, silika,

sebuah endoterm muncul saat senyawa meleleh. Pada pendinginan, cairan tidak mengalami rekristalisasi namun menjadi *supercooled*; seiring dengan menurunnya suhu maka viskositas cairan *supercooled* meningkat sampai akhirnya menjadi gelas. Artinya, kristalisasi telah sepenuhnya dihilangkan; dengan kata lain, histeresis yang terjadi sangat besar sehingga kristalisasi tidak berlangsung. Pada kasus  $\text{SiO}_2$ , cairan sangat viscous bahkan di atas titik lelehnya  $\sim 1700$  °C, kristalisasi sangat lambat, bahkan pada laju pendinginan kecil.

### C. Aplikasi spesifik

#### 1. Gelas

Bagian sebelumnya telah membahas mengenai histeresis pada sistem pembentukan gelas. Penggunaan penting dari DTA dan DSC pada gelas adalah untuk mengukur suhu transisi gelas,  $T_g$ . Titik ini tidak muncul sebagai puncak yang jelas namun sebagai perluasan anomali dari *baseline* pada kurva DTA, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.6 dan 2.7;  $T_g$  menunjukkan suhu dimana suatu gelas mengalami transformasi dari padatan yang rigid menjadi cairan *supercooled* dan sangat *viscous*. Titik transisi gelas merupakan sifat penting dari gelas karena sifat ini merepresentasikan batas suhu atas dimana suatu gelas dapat digunakan dan juga memberikan suatu parameter yang dapat diukur secara cepat untuk mempelajari gelas. Untuk gelas-gelas yang sangat stabil secara kinetik, seperti gelas silika, titik transisi gelas  $T_g$  biasanya merupakan satu-satunya proses termal yang terdeteksi pada DTA karena kristalisasi terlalu lambat untuk dapat berlangsung. (Gambar 2.12 (a)). Untuk jenis gelas lainnya, kristalisasi atau devitrifikasi dapat muncul pada temperatur tertentu di atas  $T_g$  dan di bawah titik leleh,  $T_f$ . Devitrifikasi nampak sebagai suatu proses eksoterm yang diikuti dengan proses endoterm pada suhu yang lebih tinggi yang berkorelasi dengan pelelehan dari kristal-kristal yang sama (Gambar 2.12 (b)). Contoh dari gelas yang dapat terdevitrifikasi dengan mudah adalah gelas-gelas metal, yang dapat diperparasi sebagai film tipis melalui quenching secara cepat suatu komposisi alloy cair tertentu. Material pembentuk gelas jenis lain adalah polimer-polimer amorf dan semikonduktor chalcogenida amorf.



Gambar 2.12. DTA pada pemanasan (a) gelas yang tidak mengalami dan tidak memperlihatkan proses termal lain selain titik transisi gelas dan (b) gelas yang mengalami devitrifikasi diatas  $T_g$

## 2. Transisi Fasa Polimorfik

Studi mengenai transisi fasa polimorfik dapat dilakukan dengan mudah dan akurat menggunakan DTA; karena banyak sifat-sifat fisik dan kimia dari sampel tertentu yang dapat dimodifikasi dan berubah sama sekali sebagai konsekuensi dari suatu transisi fasa. Apabila dibandingkan dengan pencarian dan preparasi material baru, devitrifikasi maka akan lebih baik untuk memodifikasi sifat-sifat dari material yang telah ada melalui pembentukan larutan-larutan padat dengan penambahan aditif tertentu. Suhu transisi fasa sering sangat bervariasi pada komposisi larutan padat sehingga DTA dapat menjadi monitor yang sensitif bagi sifat dan komposisi material.

Contohnya adalah:

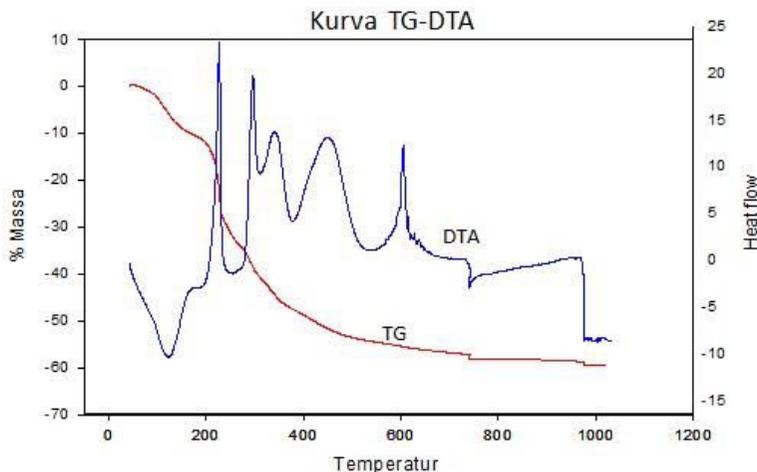
1. Feroelektrik  $\text{BaTiO}_3$  memiliki suhu Curie  $\sim 120^\circ\text{C}$  diperoleh melalui DTA; substitusi ion-ion lain sebagai pengganti  $\text{Ba}^{2+}$  atau  $\text{Ti}^{4+}$  menghasilkan suhu Curie yang bervariasi.
2. Pada refraktori, transisi kristobalit kuarsa  $\alpha \leftrightarrow \beta$  atau kuarsa  $\beta \leftrightarrow \alpha$  memiliki efek yang besar pada refraktori silika karena perubahan volume yang diakibatkan oleh transisi ini akan menurunkan kekuatan mekaniknya. Transisi ini, yang diupayakan untuk dihindari, dapat dimonitor menggunakan DTA.

### 3. Karakterisasi Material

Keberadaan DTA dapat digunakan sebagai alat kerakterisasi atau analisa material. Pada suatu sampel yang identitasnya tidak diketahui maka menggunakan DTA saja tidak akan banyak membantu pada identifikasinya. Namun DTA dapat menjadi berguna pada perbandingan sekelompok material tertentu, misalnya mineral kaolin yang telah disebutkan sebelumnya. DTA juga dapat digunakan sebagai panduan bagi penentuan kemurnian, misalnya transisi  $\alpha-\gamma$  dalam besi sangat sensitif dengan kehadiran impuritas; pada penambahan 0,02 wt% karbon suhu transisi berkurang dari 910 ke 723°C. Titik leleh juga seringkali dipengaruhi oleh impuritas, terutama apabila impuritas ini dapat memunculkan eutektik dengan titik leleh yang lebih rendah. TGA juga dapat digunakan untuk menentukan ketidakmurnian, dengan membandingkan hilangnya massa pada dekomposisi dari senyawa tertentu dan dekomposisi yang diharapkan berlangsung pada senyawa murni secara teoritis.

#### 3.1. Karakterisasi Xerogel NASICON

Selain contoh tersebut, aplikasi TG-DTA untuk karakterisasi material dapat ditunjukkan mengacu pada hasil penelitian Setiabudi, dkk (2007). Pada penelitian tersebut diperlihatkan bagaimana analisis TG-DTA dapat digunakan untuk mengkarakterisasi proses sintesis material NASICON yang terlebih dahulu melalui tahap pembentukan xerogel, sebagaimana diperlihatkan pada gambar berikut ini.



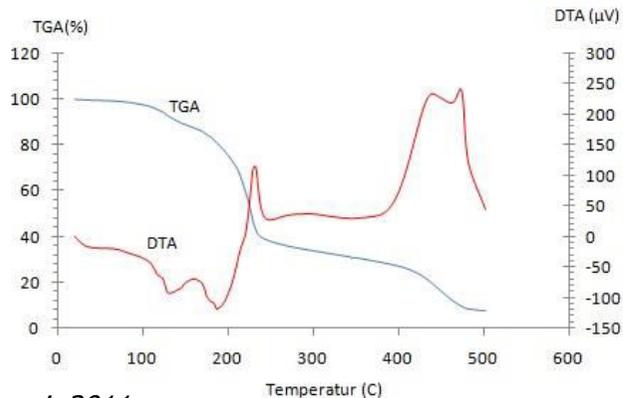
*Sumber: Setiabudi dkk, 2011.*

Gambar 2.13. Kurva TG-DTA xerogel dengan penambahan asam tartarat

Hasil studi TG menunjukkan adanya pengurangan massa sebesar 58% pada suhu 100-750°C sehingga tidak memungkinkan pelet xerogel dapat langsung dikalsinasi pada suhu 1000°C. Pengurangan massa pada suhu 100-150°C diperkirakan akibat pelepasan air. Sedangkan pada suhu 200-750°C, pengurangan massa diakibatkan oleh berbagai reaksi eksoterm. Dari kurva DTA terlihat ada empat reaksi eksoterm yang terjadi pada rentang suhu 200-750°C. Reaksi-reaksi ini diperkirakan terjadi akibat oksidasi senyawa organik. (Maria Luisa Di Viona et.al (1999)) dan akibat terdekomposisinya senyawa  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  yang terbentuk ketika pemanasan berlangsung (Ignaszak et al., 2005). Pada suhu 605°C terjadi reaksi eksoterm yang diperkirakan akibat terbentuknya  $\text{ZrO}_2$  tetragonal seperti yang tampak pada penelitian yang dilakukan oleh Ignaszak et. al pada tahun 2005. Selain puncak-puncak tersebut, terdapat pula puncak pada suhu 975°C yang tidak mengakibatkan perubahan massa. Temperatur puncak ini diperkirakan sebagai temperatur terjadinya reaksi pembentukan NASICON.

### 3.2. Karakterisasi Spinel $\text{NiFeAlO}_4$

Analisa TG-DTA juga dapat digunakan untuk mengetahui perubahan yang terjadi selama proses sintesis  $\text{NiFeAlO}_4$  sebagaimana yang diperlihatkan oleh Handayani (2011) dalam penelitian lanjutan Setiabudi, dkk (2007) berkaitan dengan sensor gas. Material ini selanjutnya berfungsi sebagai elektroda *auxiliary* pada rangkaian sel sensor gas  $\text{NO}_x$ . Spinel ini disintesis dari  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeNO}_3$ , dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang ditambahkan asam sitrat. Adapun termogram  $\text{NiFeAlO}_4$  adalah seperti ditunjukkan pada Gambar 2.14 berikut ini.



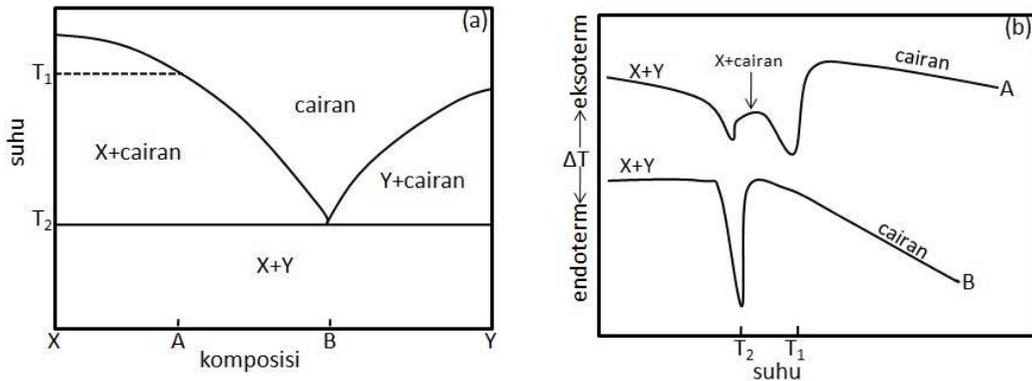
Sumber: Handayani, 2011

Gambar 2.14. Kurva TG-DTA spinel  $\text{NiFeAlO}_4$

Pada Gambar 2.14 terlihat bahwa pada suhu  $100^{\circ}\text{C}$  sampai sekitar  $220^{\circ}\text{C}$  terjadi pengurangan masa yang cukup signifikan, yakni sekitar 21% yang disertai dengan reaksi endoterm seperti yang ditunjukkan pada grafik DTA. Penurunan masa tersebut diperkirakan berkaitan dengan pelepasan molekul air serta penguapan senyawa organik seperti asam sitrat. Sementara itu, pada rentang suhu  $220^{\circ}\text{C}$  sampai dengan  $400^{\circ}\text{C}$  hanya sedikit mengalami pengurangan masa dan tidak disertai dengan perubahan yang signifikan pada pola DTA. Hal tersebut diperkirakan karena proses pelelehan  $\text{NiNO}_3$  dan  $\text{FeNO}_3$  mulai terjadi. Sementara itu, antara suhu  $400^{\circ}\text{C}$  sampai dengan  $500^{\circ}\text{C}$  terlihat adanya pengurangan masa yang disertai dengan reaksi eksoterm. Hal tersebut diperkirakan berkaitan dengan terjadinya reaksi peleburan NiFeAl-oksida membentuk alloy yang disertai dengan pelepasan nitrat dalam bentuk NO dan  $\text{NO}_2$ .

#### 4. Penentuan Diagram Fasa

DTA merupakan metode yang memadai pada penentuan diagram fasa, terutama apabila digabungkan dengan teknik lain, seperti XRD untuk identifikasi fasa kristalin yang muncul. Kegunaannya diilustrasikan pada Gambar 2.15 (b) bagi dua komposisi sistem eutektik biner sederhana pada Gambar 2.15 (a). Pada komposisi pemanasan A, pelelehan mulai terjadi pada suhu eutektik,  $T_2$ , dan menghasilkan puncak endoterm. Namun, puncak ini disuperposisi oleh puncak endoterm lainnya yang lebih luas dan berakhir pada suhu sekitar  $T_1$ , hal ini diakibatkan pelelehan yang kontinyu yang muncul pada range suhu  $T_2$  hingga  $T_1$ . Pada komposisi ini, penentuan suhu fasa padat,  $T_2$ , dan fasa cair,  $T_1$  dapat dilakukan. Komposisi B menunjukkan komposisi eutektik. Pada pemanasan, komposisi ini bertransformasi seluruhnya ke fasa cair pada suhu eutektik,  $T_2$ , dan pada kurva DTA dihasilkan puncak endoterm yang tunggal, dan besar pada  $T_2$ .



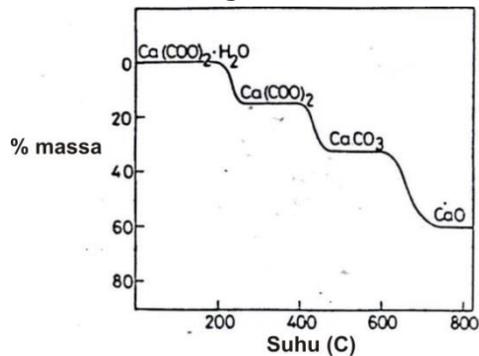
Gambar 2.15. Penggunaan DTA pada penentuan diagram fasa (a) sistem eutektik biner sederhana; (b) Skema jejak DTA untuk dua komposisi, A dan B, pada pemanasan

Apabila digunakan berbagai komposisi campuran antara X dan Y pada analisis DTA, maka keseluruhannya akan memberikan puncak endoterm pada  $T_2$ , dengan intensitas puncak tergantung dari tingkat pelelehan yang terjadi pada  $T_2$ , dan kedekatan komposisi sampel ke komposisi eutektik, B. Selain itu, semua komposisi, yang jauh dari komposisi B, akan memberikan puncak endoterm lain yang luas pada suhu tertentu di atas  $T_2$ ; hal ini disebabkan pelelehan panjang yang terjadi pada daerah campuran fasa cair ( X+cairan dan Y+cairan). Suhu terjadinya puncak ini akan bervariasi dengan variasi dari komposisi.

Kualitas dari *baseline* yang diperoleh dari DTA merupakan faktor yang cukup penting. Idealnya, *baseline* adalah garis horizontal, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2.3 sampai 2.7, namun keadaan ini sulit dicapai pada sistem yang sesungguhnya. *Baseline* yang diperoleh seringkali memiliki kemiringan, ke atas maupun ke bawah, dan dapat pula berubah seiring dengan perubahan suhu. Selain itu *baseline* juga dapat berbeda di tiap-tiap sisi dari puncak, terlebih lagi bila puncak tersebut merepresentasikan suatu peristiwa penting seperti pelelehan. Seringkali puncak didahului dengan pergeseran kecil *baseline* (premonitori) sehingga sulit untuk menentukan suhu awal mulai terbentuknya puncak. Fenomena ini dapat disebabkan oleh konsentrasi dari defek kristal, misalnya pada peningkatan ketidakteraturan dan dimulainya transisi, pemisahan sulit untuk terjadi, sehingga pada kurva DTA fenomena premonitori ini akan muncul.

## 5. Jalur Dekomposisi

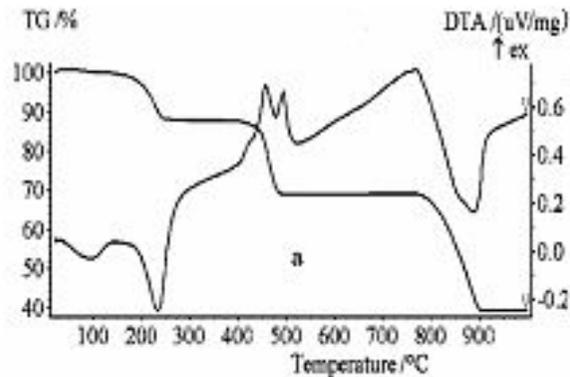
Pada proses dekomposisi bertahap, TGA digunakan secara tunggal atau digabungkan dengan DTA, dapat memisahkan dan menentukan tiap-tiap tahap yang dilewati. Contoh yang sudah sangat dikenal adalah dekomposisi kalsium oksalat monohidrat yang diilustrasikan pada Gambar 2.16. Pada gambar terlihat bahwa dekomposisi berlangsung melalui tiga tahap, dengan kalsium oksalat anhidrat dan kalsium karbonat sebagai intermediet. Contoh material lain yang mengalami dekomposisi multi-tahap adalah senyawa hidrat, hidroksida, garam oksida, dan mineral.



Sumber: Sayan et al, 2009.

Gambar 2.16. Skema dekomposisi bertahap dari kalsium oksalat hidrat pada TGA

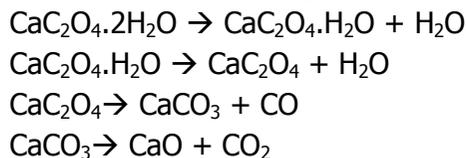
Penelusuran jalur dekomposisi merupakan hal yang penting terutama dalam menentukan mekanisme reaksi yang terjadi. Sebagai contoh, dekomposisi kalsium oksalat akan ditentukan oleh banyaknya molekul air yang melekat pada senyawa tersebut karena pada kenyataannya kalsium oksalat tidak hanya monohidrat, tetapi mungkin juga dihidrat (memiliki dua molekul air), sebagaimana yang diperlihatkan oleh Sayan, et al (2009). Pada penelitiannya, dihasilkan pola termogram kalsium oksalat yang sedikit berbeda, sebagaimana yang diperlihatkan pada Gambar 2.17.



Sumber: *Sayan et al, 2009.*

Gambar 2.17. Skema dekomposisi bertahap dari kalsium oksalat hidrat yang memiliki lebih dari sebuah hidrat.

Pada Gambar 2.17 terlihat bahwa pengurangan masa yang terjadi antara suhu 100-220<sup>o</sup>C disertai dengan terbentuknya dua puncak eksoterm pada pola DTA. Hal tersebut mengindikasikan bahwa kalsium oksalat yang dianalisa mengandung lebih dari sebuah hidrat. Dengan demikian, dapat diperkirakan jalur reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

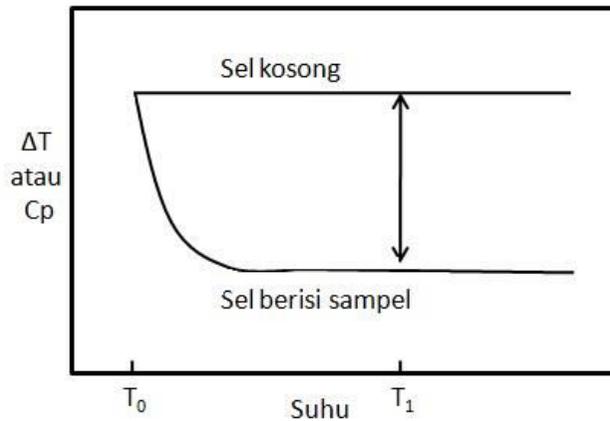


## 6. Kinetika

TGA dan DTA dapat digunakan pada beragam studi kinetika. Metoda TGA yang cepat dan akurat digunakan untuk mempelajari reaksi-reaksi dekomposisi secara isothermal. Furnace TGA diatur pada suhu tertentu dan sampel diinteraksikan langsung dengan suhu ini. Setelah sampel ditimbang pada suhu ini selama 2-3 menit, dekomposisi sampel terhadap waktu dapat diikuti. Proses ini dapat diulangi pada suhu lain dan hasilnya dianalisis untuk menentukan mekanisme reaksi, energi aktivasi, dan lain-lain.

Metode lain yang cukup potensial namun memiliki kesulitan pada tahap pengolahan data adalah studi kinetik melewati siklus pemanasan dinamis tunggal menggunakan TGA atau DTA. Metode ini bisa sangat cepat

namun analisisnya sulit dilakukan karena ada dua variabel, yaitu suhu dan waktu, yang harus dilibatkan secara simultan. Melalui proses ini, dapat saja diperoleh hukum laju yang independen terhadap suhu dan mendapatkan hasil yang berarti dan reliable, namun tingkat kesalahannya akan lebih tinggi dibandingkan dengan pengukuran secara isotermal.



Gambar 2.18. Skema pengukuran kapasitas panas pada temperatur  $T_1$  di atas temperatur awal  $T_0$

## 7. Entalpi dan Pengukuran Kapasitas Panas

Telah disebutkan sebelumnya bahwa DTA dapat digunakan untuk menentukan harga entalpi reaksi atau transisi fasa secara semikuantitatif, asalkan telah dilakukan kalibrasi instrumen terlebih dahulu. Untuk set instrumen dan kondisi eksperimen tertentu, dimungkinkan untuk mendapatkan harga entalpi berdasarkan area puncak-puncak yang muncul pada DTA.

Untuk sel DSC maupun DTA yang didesain untuk memberikan respon kalorimetrik, pengukuran ini dapat menjadi lebih akurat dan kapasitas panas dari senyawa atau fasa-fasa telah secara otomatis diukur sebagai fungsi dari suhu. Untuk teknik ini, diperlukan perbandingan antara *baseline* kurva untuk sel kosong dengan sel yang berisi sampel, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 2.18. Informasi lengkap mengenai perhitungan tidak dibahas di sini karena perhitungan akan sangat bergantung pada desain dari instrumen dan desain-desain tertentu yang ada secara komersil.

**Latihan Soal**

1. Jenis jejak DTA dan TGA yang bagaimana yang kamu harapkan pada pemanasan sampel berikut ini sampai mengalami pelelehan: (1) pasir pantai (2) kaca jendela (3) garam (4) logam Ni (5) feroelektrik  $\text{BaTiO}_3$  (6) mineral clay (7) garam epsom ?
2. Manakah yang akan memberikan efek reversibel DTA dengan atau tanpa histeresis (1) lelehan garam (2) dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  (3) lelehan pasir pantai (4) oksidasi logam Mg (5) dekomposisi  $\text{Ca(OH)}_2$ ?
3. Garam sering ditambahkan pada jalanan yang dilapisi es pada musim dingin. Dapatkah DTA digunakan untuk mengkuantisasi efek dari garam pada es? Hasil apa yang kamu harapkan?

### BAB III

## ANALISA MENGGUNAKAN SINAR-X (*X-RAY*)

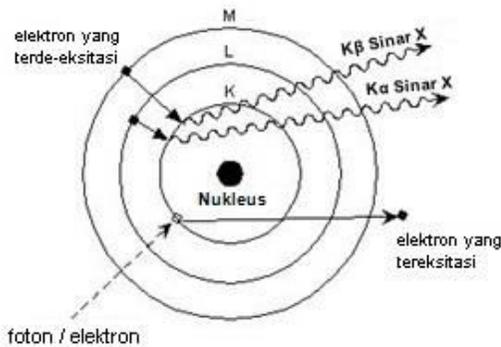
Sejak pertama kali ditemukan oleh Wilhelm Conrad Rontgen pada tahun 1895, sinar-X atau *X-ray* sering kali dipergunakan dalam berbagai aplikasi, baik untuk kepentingan medis, forensik, geologi, identifikasi logam berat, maupun hal lainnya. Namun apa sebenarnya sinar-X? Dari mana sinar-X berasal? Bagaimana sinar-X dapat dipergunakan untuk berbagai kepentingan analisa? Pertanyaan-pertanyaan tersebut akan dibahas pada bab ini.

### A. Pembentukan Sinar-X

Pembahasan tentang tentang pembentukan sinar-X berikut berasumsi bahwa atom berbentuk seperti bola yang berlapis-lapis serta diameter setiap atom memiliki ukuran yang berbeda dengan atom lainnya. Lapisan-lapisan pada bola tersebut menggambarkan lintasan atau orbit, tempat dimana elektron bergerak mengelilingi inti atom. Perbedaan ukuran diameter antar atom ini menyebabkan jarak antara inti atom dengan elektron pada satu atom dengan atom yang lain berbeda. Oleh karenanya, energi yang diperlukan inti atom untuk menjaga agar elektron tetap berada pada lintasannya memiliki nilai tertentu sesuai dengan jarak antara inti atom dengan elektron tersebut. Dengan kata lain, untuk mencapai kestabilan suatu atom, setiap elektron yang berada pada lintasannya masing-masing harus memiliki energi yang khas. Sebagai ilustrasi, lintasan pada orbital pertama (biasa disebut kulit K) hanya dapat diisi oleh elektron yang mempunyai energi "x", sedangkan orbital kedua (biasa disebut kulit L) hanya dapat diisi oleh elektron yang memiliki energi "y" dan seterusnya. Artinya, elektron yang memiliki nilai energi lebih besar atau lebih kecil dari energi yang diperlukan, tidak dapat menempati orbital tersebut. Namun demikian, elektron yang memiliki energi yang lebih besar dari energi yang diperlukan untuk menempati sebuah orbital, memungkinkan untuk menempati orbital tersebut dengan cara melepaskan sebagian energi yang dimilikinya dalam bentuk radiasi, sedemikian rupa sehingga elektron tersebut memiliki energi yang tepat sesuai dengan energi yang diperlukan untuk menempati orbital tertentu.

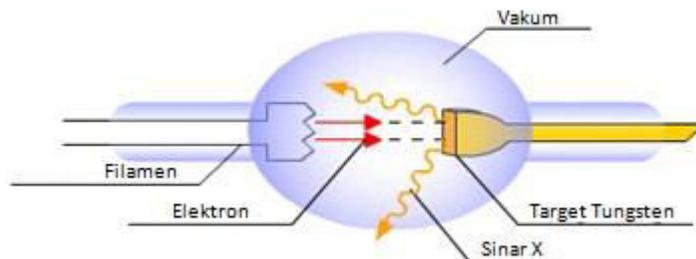
Radiasi sinar-X dapat terjadi karena transisi elektron dari orbital yang memiliki tingkat energi lebih tinggi menuju orbital dengan tingkat energi yang lebih rendah dengan melalui tahapan berikut:

- Sebuah elektron yang terletak di kulit bagian dalam terpental ke luar atom karena adanya berkas cahaya atau berkas elektron dari luar.
- Kekosongan elektron ini selanjutnya digantikan oleh elektron dari kulit yang lebih luar disertai pemancaran sinar-X. Peristiwa ini diperlihatkan pada Gambar 3.1.



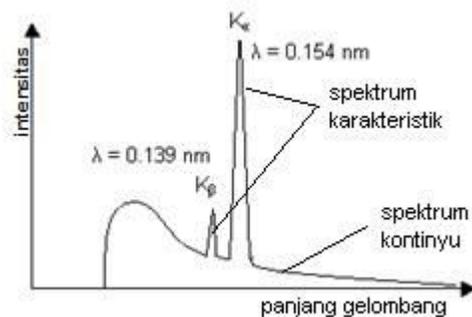
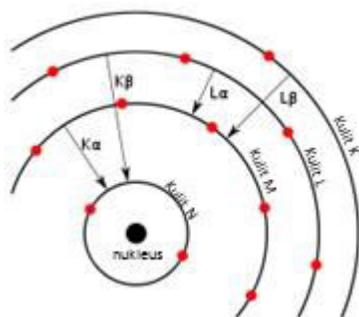
Gambar 3.1. Pembentukan sinar-X sebagai akibat transisi elektron.

Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang ( $\lambda$ ) berkisar 0,1 nm. Radiasi yang dipancarkan ini memiliki energi yang khas sesuai dengan transisi elektron yang terjadi. Sinar-X dapat diproduksi di dalam sebuah wadah (tabung) kepad udara dengan cara memanaskan filamen sehingga mengeksitasikan elektronnya yang kemudian diakselerasi (dipercepat) dengan listrik bertegangan tinggi sehingga elektron memiliki energi kinetik yang tinggi. Karena elektron bermuatan negatif, maka elektron akan bergerak menuju sebuah plat logam yang diletakan pada bagian anoda yang bermuatan positif.



Gambar 3.2. Proses pembentukan sinar-X dalam tabung elektron.

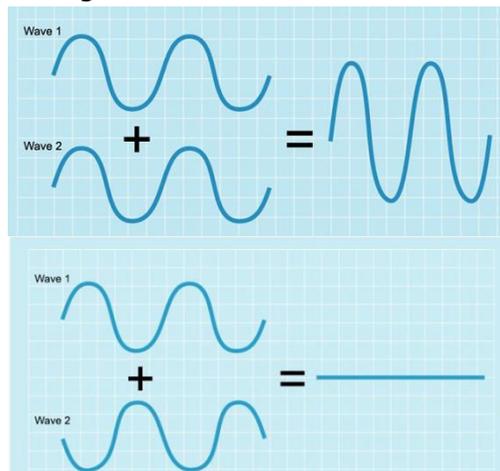
Berkas cahaya yang mengenai material logam bersifat polikromatik sehingga interaksi cahaya dengan logam akan menghasilkan dua jenis spektrum, yakni spektrum kontinyu dan spektrum garis. Spektrum kontinyu terjadi karena berkas cahaya yang mengenai material tidak mengalami percepatan sehingga energi yang dimilikinya lebih kecil dari energi yang dimiliki atom pada material untuk mengikat elektronnya, akibatnya radiasi yang dihasilkan disebut dengan "radiasi putih" atau disebut juga "radiasi Bremstrahlung". Selain itu, sebagian elektron dapat mengalami akselerasi pada tabung sinar-X sehingga memiliki energi yang cukup tinggi pada saat terjadi tumbukan antara elektron yang diakselerasi dengan plat logam yang menyebabkan elektron pada kulit bagian dalam tereksitasi dan terpental. Akibatnya, elektron yang berada pada orbital lebih tinggi akan mengalami transisi sambil memancarkan energi dalam bentuk radiasi yang disebut dengan radiasi sinar-X. Spektrum inilah yang dinamakan spektrum garis atau radiasi karakteristik, karena hanya terjadi pada energi-energi tertentu sesuai dengan energi yang dimiliki elektron yang tereksitasi. Apabila elektron pada kulit K terpental kemudian terjadi de-eksitasi dari kulit yang berdekatan ( $L \rightarrow K$ ) maka radiasi karakteristik yang terjadi dinamakan  $K\alpha$ . Akan tetapi, jika kekosongan pada kulit K diisi oleh elektron yang berasal dari kulit M, maka radiasi karakteristik yang terjadi dinamakan  $K\beta$ . Jenis transisi elektron dan atom yang memancarkan sinar-X ini menjadi identitas dari radiasi sinar-X. Misalnya  $CuK\alpha$  berarti sinar-X yang dibangkitkan dari atom Cu melalui transisi elektron dari kulit K ke kulit L.



Gambar 3.3. (a) Transisi elektron. (b) Pembentukan spektrum garis/karakteristik dan spektrum kontinyu/Bremstrahlung.

## B. Interferensi Gelombang

Pada saat pembentukan sinar-X, terjadi pancaran gelombang yang berasal dari beberapa interaksi foton dengan partikel dalam sampel. Akibatnya, terdapat beberapa gelombang yang dipancarkan. Banyaknya gelombang yang dipancarkan ini dapat saling berinteraksi satu sama lain. Terdapat dua kemungkinan yang akan terjadi ketika gelombang-gelombang tersebut berinteraksi, yakni dapat saling menguatkan atau saling meniadakan. Interaksi gelombang yang saling menguatkan disebut dengan interferensi konstruktif sedangkan interaksi gelombang yang saling meniadakan disebut dengan interferensi destruktif.



Gambar 3.4. (a) Interferensi konstruktif. (b) Interferensi destruktif.

Satu panjang gelombang ( $\lambda$ ) merupakan satu siklus gelombang yang terdiri dari satu lembah dan satu puncak. Amplitudo adalah tinggi rendahnya gelombang, yakni tinggi rendahnya puncak dan lembah pada siklus gelombang. Sedangkan frekuensi adalah kerapatan gelombang, yakni pengulangan setiap siklus gelombang. Interferensi konstruktif terjadi ketika terdapat beberapa gelombang yang memiliki pola amplitudo yang sama sehingga gelombang-gelombang tersebut bergabung membentuk satu gelombang dengan amplitudo yang lebih besar. Sebaliknya, jika beberapa gelombang memiliki pola amplitudo yang berbeda, maka penggabungan gelombang-gelombang tersebut akan menghasilkan interferensi destruktif yang menyebabkan gelombang memiliki amplitudo yang lebih kecil (saling meniadakan). Difraksi hanya terjadi jika gelombang berinterferensi konstruktif.

### C. Aplikasi Sinar-X

Ketika berkas sinar-X berinteraksi dengan suatu material, terdapat tiga kemungkinan yang dapat terjadi, yaitu absorpsi (penyerapan), difraksi (penghamburan), atau fluoresensi yakni pemancaran kembali sinar-X dengan energi yang lebih rendah. Ketiga fenomena inilah yang menjadi landasan dalam analisa menggunakan teknik sinar-X.

Berkas cahaya dapat mengalami penghamburan karena selain memiliki sifat gelombang, cahaya juga memiliki sifat sebagai partikel yang biasa disebut dengan foton. Karakter cahaya yang memiliki dua sifat ini dinamakan dualisme cahaya. Sebagai partikel, foton yang bergerak dapat menumbuk partikel lain yang terdapat dalam material sampel. Akibatnya, pada saat tumbukan foton tersebut dapat mengalami beberapa kemungkinan. Jika pada saat tumbukan masing-masing partikel tidak menyerap energi, maka akan dihasilkan tumbukan lenting sempurna. Sudut yang terbentuk dari arah datang dan arah pantulan foton pada saat terjadinya tumbukan, dipengaruhi oleh orientasi partikel pada sampel yang ditumbuk oleh foton tersebut. Setiap sudut yang dibentuk oleh foton yang datang pada arah tertentu akan menghasilkan pantulan yang khas jika orientasi material sampelnya tidak berubah. Keunikan pola yang terbentuk inilah yang memungkinkan dilakukannya analisa kualitatif suatu senyawa dengan memanfaatkan sinar-X.

Selain mempunyai sifat partikel, cahaya juga memiliki sifat gelombang yang berarti memiliki energi. Jika pada saat terjadi tumbukan antara berkas cahaya dengan material sampel energi yang terkandung pada berkas sinar-X diabsorpsi oleh atom pada material tersebut, dapat menyebabkan atom dalam material sampel menjadi tidak stabil karena energi yang dimiliki atom tersebut menjadi lebih besar daripada energi yang diperlukan untuk menjaga agar elektron berada pada orbitalnya. Akibatnya, elektron yang berada pada orbital dengan tingkat energi yang lebih rendah dapat mengalami eksitasi, keluar dari orbitalnya. Untuk mencapai kestabilannya kembali, elektron yang berada pada tingkat orbital yang lebih tinggi akan mengisi posisi kosong yang ditinggalkan oleh elektron yang tereksitasi. Peristiwa transisi elektron ini akan diiringi dengan pelepasan sebagian energi dalam bentuk radiasi. Radiasi yang dipancarkan ini memiliki kekhasan untuk setiap atom unsur penyusun material. Prinsip inilah yang memungkinkan dilakukannya analisa kualitatif unsur menggunakan sinar-X.

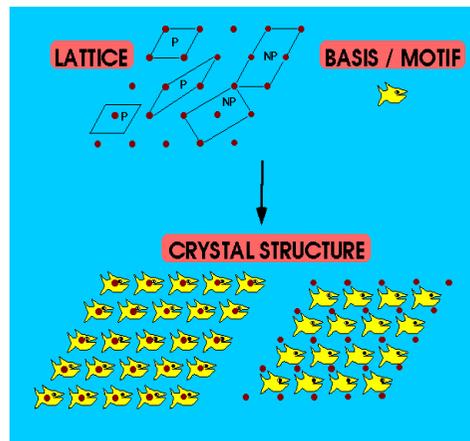
Berdasarkan prinsip yang terjadi pada saat berkas sinar-X berinteraksi dengan material sampel sebagaimana diuraikan di atas, beberapa teknik analisa telah berhasil diturunkan baik untuk analisa kualitatif maupun kuantitatif, diantaranya adalah Difraksi sinar-X (*X-Ray Diffraction*) atau yang biasa disingkat XRD dan Fluoresensi sinar-X (*X-Ray Fluoresence*) atau yang biasa disingkat XRF. Teknik XRD menganalisa sinar-X yang dihamburkan oleh material sampel sebagai hasil dari tumbukan antara sinar-X dengan material sampel tanpa mengalami kehilangan energi. Berbeda dengan XRD, teknik XRF menganalisa sinar-X (yang dipancarkan dari material sampel) sebagai hasil dari tumbukan antara sinar-X yang berasal dari tabung sinar-X dengan material sampel yang disertai dengan penyerapan energi dari sinar-X oleh material sampel.

### **3.1. Difraksi Sinar-X (XRD)**

Difraksi sinar-x merupakan metode analisa yang memanfaatkan interaksi antara sinar-x dengan atom yang tersusun dalam sebuah sistem kristal. Untuk dapat memahami prinsip dari difraksi sinar-x dalam analisa kualitatif maupun kuantitatif, terlebih dahulu diuraikan penjelasan mengenai sistem kristal.

#### **A. Struktur Kristal**

Kristal merupakan susunan atom-atom atau kumpulan atom yang teratur dan berulang dalam ruang tiga dimensi. Keteraturan susunan tersebut disebabkan oleh kondisi geometris yang dipengaruhi oleh ikatan atom yang memiliki arah.

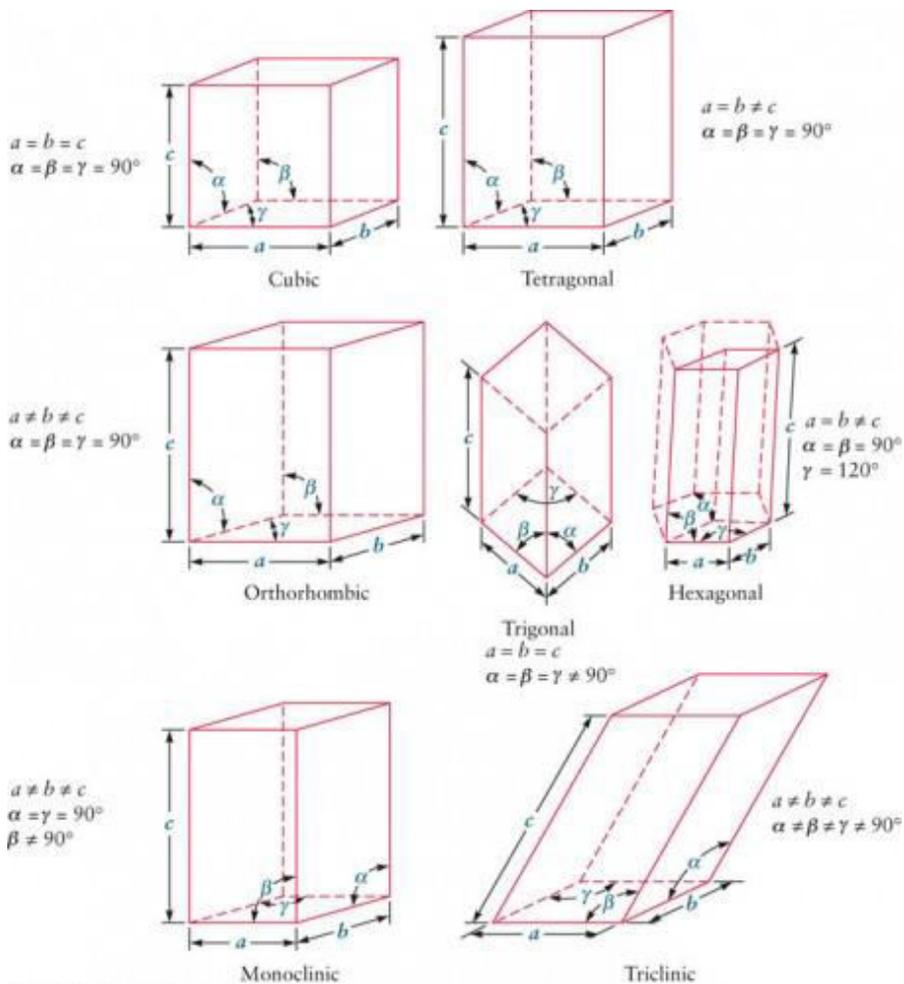


Gambar 3.1.1. Lattice/kisi, motif, dan struktur Kristal

## B. Kisi Ruang Bravais dan Susunan Atom pada Kristal

Kisi ruang kristal (*space lattice*) didefinisikan sebagai susunan titik dalam ruang tiga dimensi yang memiliki lingkungan identik antara satu dengan lainnya. Titik dengan lingkungan yang serupa itu disebut simpul kisi (*lattice points*). Kesatuan yang berulang di dalam kisi ruang disebut sel unit (*unit cell*) struktur kristal. Terdapat enam buah variable pada sebuah sel unit, yaitu panjang dari unit sel yang direpresentasikan oleh tiga vektor ( $a$ ,  $b$ , dan  $c$ ) dan tiga buah sudut yang terletak diantara dua vektor ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ ), dimana:  $\alpha$  adalah sudut antara  $b$  dan  $c$ ;  $\beta$  adalah sudut antara  $c$  dan  $a$ ;  $\gamma$  adalah sudut antara  $a$  dan  $b$ . Untuk semua jenis kristal, terdapat tujuh buah kemungkinan susunan sel unit. Ketujuh sel unit tersebut dinamakan *sel unit Bravais*, yang terdiri dari:

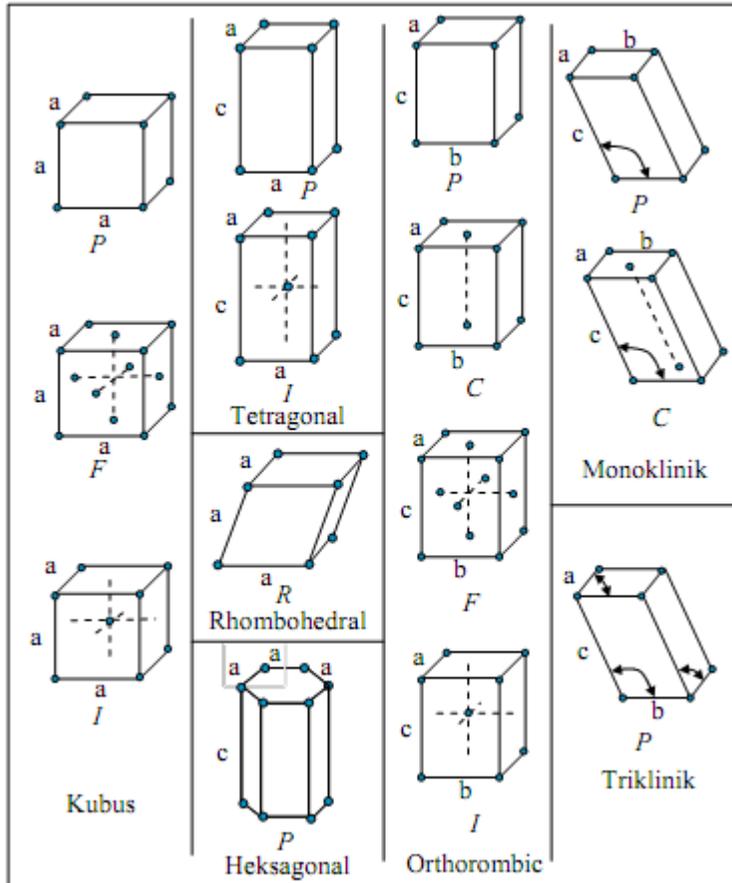
1. Sistem Triclinic
2. Sistem Monoclinic
3. Sistem Orthorhombic
4. Sistem Tetragonal
5. Sistem Cubic (kubus)
6. Sistem Hexagonal
7. Sistem Rhombohedral



Gambar 3.1.2.Sel unit Bravais.

Dalam beberapa sistem kristal di atas, terdapat beberapa kemungkinan jenis kisi, diantaranya primitif, *body-centered*, *face-centered*, dan *side centered*. Sel primitif atau sel sederhana merupakan sel yang tersusun dari simpul kisi yang memiliki tiga rusuk non-paralel pada suatu sel yang tersusun sedemikian rupa sehingga simpul kisi hanya terletak pada sudut-sudut sel. Pada gambar di atas, sel primitif diberi tanda huruf P. Sel primitif hanya berisi satu simpul kisi yang berarti jika dilakukan translasi sepanjang rusuknya, simpul kisi yang semula berada pada sel menjadi tidak lagi berada pada sel tersebut. Sementara itu, sel dengan simpul kisi yang terletak pada pusat dua bidang sisi yang paralel diberi tanda C (*center*); sel

dengan simpul kisi di pusat setiap bidang kisi diberi tanda F (*face*); sel dengan simpul kisi di pusat bagian dalam sel unit ditandai dengan huruf I, sedangkan huruf R menunjuk pada sel primitif rhombohedral.

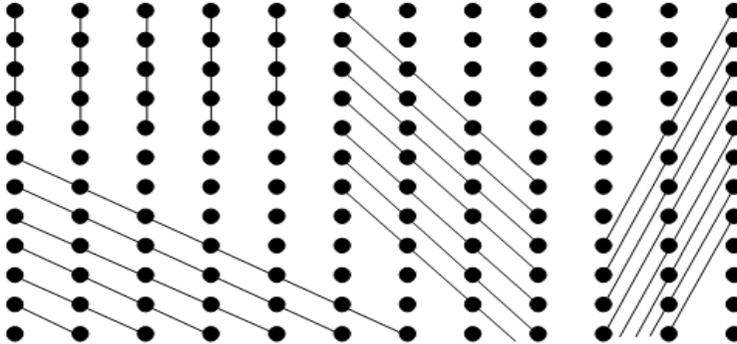


Gambar 3.1.3. Sel unit dari 14 kisi ruang Bravais.

### C. Bidang Kristal

Bidang kristal merupakan bidang yang terbentuk dari susunan atom yang berulang dalam sebuah sistem kristal. Gambar 3.1.4 menunjukkan sistem Kristal yang terbentuk jika atom-atom tersusun secara 2 dimensi. Gambar 3.1.4 juga memberikan ilustrasi tentang beberapa kemungkinan bidang yang terbentuk dalam sebuah sistem kristal dua dimensi. Jarak yang terdapat antara bidang yang saling berdekatan disebut dengan jarak antar bidang atau *spacing* ( $d$ ). Jarak antar bidang merupakan hal yang penting untuk diketahui ketika melakukan analisa struktur kristal, diantaranya untuk

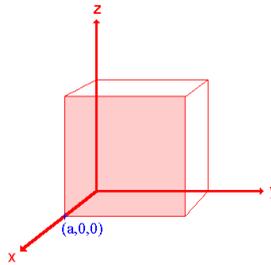
mengetahui dimensi atau ukuran dari kristal yang terbentuk. Cara yang dapat dilakukan untuk menghitung besarnya jarak antar bidang (*d-spacing*) adalah dengan menentukan nilai "Index Miller" kemudian nilai yang diperoleh dari hasil indeksing tersebut digunakan dalam rumus untuk masing-masing sistem kristal (kubus, tetrahedral, hexagonal, dll). Indeks Miller menunjukkan posisi atom yang membentuk bidang pada sebuah sistem kristal.



Gambar 3.1.4. Bidang-bidang kristal.

**D. Indeksing**

Untuk lebih jelasnya, langkah-langkah untuk melakukan indeksing dapat dijelaskan dengan memperhatikan Gambar 3.1.5 berikut:



Gambar 3.1.5. Bidang kristal berbentuk segi empat.

1. *Identifikasi intercept (perpotongan) antara bidang dengan sumbu x, y, dan z.*

Pada contoh di atas, bidang tersebut berpotongan dengan sumbu x pada koordinat  $(a,0,0)$ . Bidang yang terbentuk ini parallel terhadap sumbu y maupun sumbu z, sehingga tidak akan memiliki perpotongan dengan sumbu y maupun sumbu z, dengan demikian dikatakan bahwa

intercept pada sumbu y dan z adalah tak hingga ( $\infty$ ). Oleh karena itu, intercept bidang tersebut terhadap sumbu x,y,z adalah pada koordinat  $(a, \infty, \infty)$ .

2. *Ubah koordinat bidang dengan masing-masing dimensi sel.*

Pada contoh gambar di atas, dimensi pada koordinat x, y dan z masing-masing adalah a, b, dan c. Untuk mendapatkan nilai koordinat yang sebenarnya, masing-masing dimensi dibagi dengan masing-masing koordinat yang terbentuk dari hasil perpotongan bidang dengan sumbu x, y, z tadi, sebagai berikut:  $(a/x, b/y, c/z)$  sehingga menjadi:  $(a/a, b/\infty, c/\infty) = (1, 0, 0)$ .

3. *Ubah menjadi bilangan integer.*

Jika perhitungan sebagaimana yang dilakukan di atas menghasilkan bilangan pecahan (desimal), maka ubahlah menjadi bilangan integer. Indeks Miller dinyatakan dalam bilangan integer dan ditulis dalam notasi tanpa koma (hkl). Pada contoh gambar di atas, bidang tersebut memiliki indeks Miller dengan nilai  $(hkl) = (100)$ .

### E. Perhitungan Nilai *d-spacing*

Setelah diketahui indeks Miller (nilai hkl) dari bidang kristal yang terbentuk, langkah selanjutnya adalah menentukan besarnya jarak antar bidang kristal. Perhitungan besarnya jarak antar bidang dapat dilakukan dengan memperhatikan sistem kristal yang terbentuk.

- a. Untuk sistem kristal orthogonal, jarak antar bidang kristal yang memiliki indeks Miller (hkl) dengan dimensi a, b, c dimana nilai  $a \neq b \neq c$ , dapat dihitung dengan menggunakan rumus berikut:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

- b. Sedangkan untuk sistem kubus, memiliki indeks Miller (hkl) dan dimensi a, b, c dimana nilai  $a=b=c$ , sehingga untuk sistem kristal kubus, penentuan jarak antar bidang dapat diturunkan dari rumus di atas menjadi:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

- c. Untuk sistem kristal tetragonal dengan indeks Miller (hkl), memiliki dimensi  $a=b \neq c$ , sehingga penentuan jarak antar bidang dapat diturunkan dari rumus di atas menjadi:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

- d. Untuk sistem kristal hexagonal, penentuan jarak antar bidang dapat dilakukan dengan menggunakan rumus:

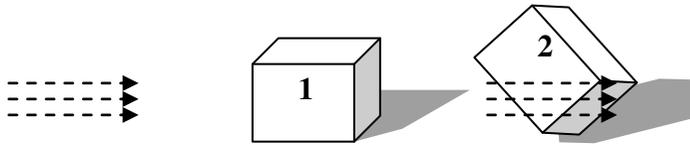
$$1/d^2 = 4/3(h^2+hk+k^2)/a^2 + l^2/c^2$$

Seperti halnya sistem kristal yang diuraikan di atas, sistem kristal yang lain pun memiliki rumus tersendiri untuk menghitung jarak antara bidang kristalnya.

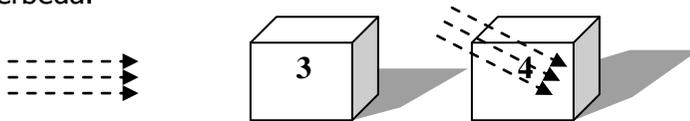
### F. Prinsip Kerja Difraksi Sinar-X (XRD)

Analisa XRD merupakan contoh analisa yang digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan suatu senyawa dengan mengamati pola pembiasan cahaya sebagai akibat dari berkas cahaya yang dibiaskan oleh material yang memiliki susunan atom pada kisi kristalnya.

Secara sederhana, prinsip kerja dari XRD dapat dijelaskan sebagai berikut. Setiap senyawa terdiri dari susunan atom-atom yang membentuk bidang tertentu. Jika sebuah bidang memiliki bentuk yang tertentu, maka partikel cahaya (foton) yang datang dengan sudut tertentu hanya akan menghasilkan pola pantulan maupun pembiasan yang khas. Dengan kata lain, tidak mungkin foton yang datang dengan sudut tertentu pada sebuah bidang dengan bentuk tertentu akan menghasilkan pola pantulan ataupun pembiasan yang bermacam-macam. Sebagai gambaran, bayangan sebuah objek akan membentuk pola yang sama seandainya cahaya berasal dari sudut datang yang sama. Kekhasan pola difraksi yang tercipta inilah yang dijadikan landasan dalam analisa kualitatif untuk membedakan suatu senyawa dengan senyawa yang lain menggunakan instrumen XRD. Pola unik yang terbentuk untuk setiap difraksi cahaya pada suatu material seperti halnya *fingerprint* (sidik jari) yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi senyawa yang berbeda. Gambar berikut ini memperlihatkan pengaruh orientasi bidang pantul dan arah datang cahaya terhadap pembentukan pola bayangan.



Perhatikan bayangan pada gambar di atas. Ilustrasi balok 1 dan 2 memperlihatkan bahwa walaupun datangnya cahaya berasal dari arah yang sama pada kedua gambar tersebut, namun jika objek yang terkena cahaya memiliki orientasi berbeda maka akan menghasilkan bayangan yang berbeda karena bidang yang terkena cahaya memiliki orientasi yang berbeda.

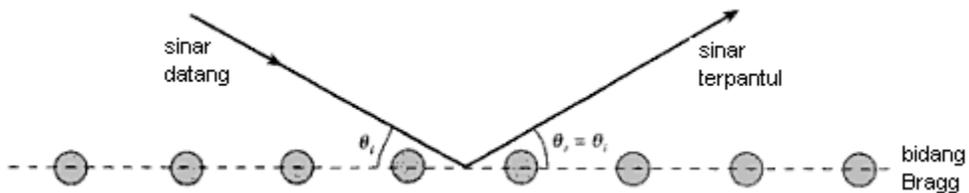


Sementara gambar balok 3 dan 4 memperlihatkan bahwa walaupun objek yang sama berada pada orientasi yang sama, namun jika cahaya berasal dari arah yang berbeda, maka akan membentuk bayangan yang berbeda pula.

Pada XRD, pola difraksi dinyatakan dengan besar sudut-sudut yang terbentuk sebagai hasil dari difraksi berkas cahaya oleh kristal pada material. Nilai sudut tersebut dinyatakan dalam  $2\theta$ , dimana  $\theta$  merepresentasikan sudut datang cahaya. Sedangkan nilai  $2\theta$  merupakan besar sudut datang dengan sudut difraksi yang terdeteksi oleh detektor.

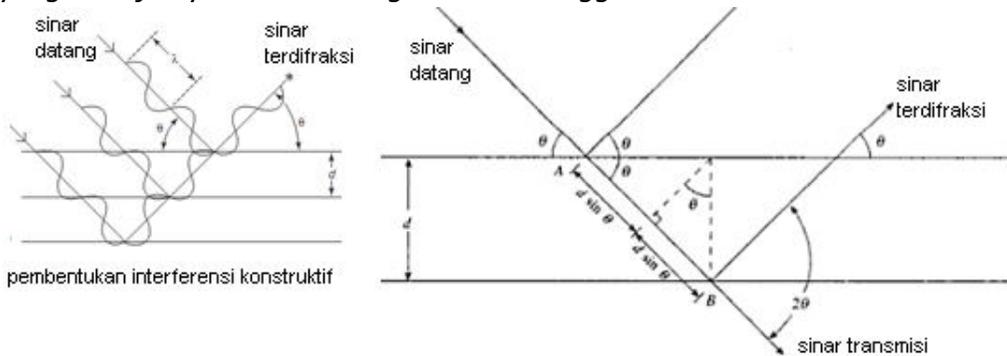
### G. Difraksi dan Hukum Bragg

Hukum Bragg merupakan perumusan matematik mengenai proses difraksi yang terjadi sebagai hasil interaksi antara sinar-X yang dipantulkan oleh material. Pantulan tersebut terjadi tanpa mengalami kehilangan energi sehingga menghasilkan pantulan elastis atau *elastic scattering*. Bragg menunjukkan bahwa bidang yang berisi atom-atom di dalam kristal akan memantulkan radiasi dengan cara yang sama persis dengan peristiwa pemantulan cahaya di bidang cermin.



Gambar 3.1.6. Pemantulan cahaya pada bidang kristal (bidang Bragg).

Jika sinar datang mengenai bidang yang tersusun secara paralel dan berjarak  $d$  satu sama lain maka terdapat kemungkinan bahwa sinar-sinar datang akan dipantulkan kembali oleh bidang dan saling berinterferensi secara konstruktif sehingga menghasilkan penguatan terhadap sinar pantul dan menyebabkan terjadinya difraksi. Sebagaimana terlihat pada gambar dibawah ini, panjang gelombang lintasan berkas cahaya  $\lambda_{AB} = 2d\sin\theta$ , yang selanjutnya dikenal sebagai Hukum Bragg.



Gambar 3.1.7. Proses difraksi sebagai akibat interferensi konstruktif.

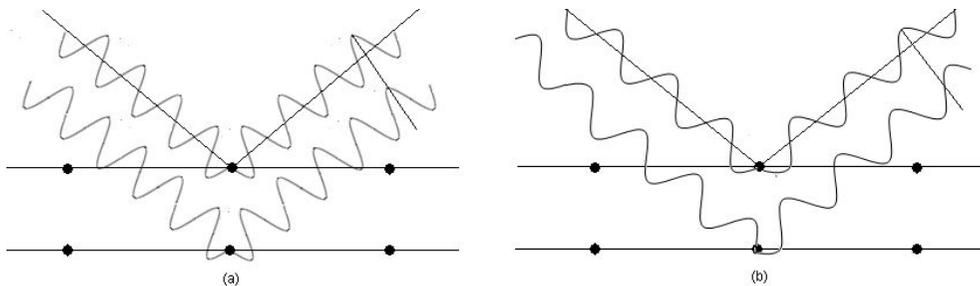
## H. Metode Difraksi

Berdasarkan hukum Bragg ( $\lambda = 2d\sin\theta$ ), terdapat dua variabel yang dapat divariasikan untuk menghasilkan pola difraksi, yakni panjang gelombang dan sudut difraksi. Nilai  $d$  tidak dapat divariasikan karena merupakan rusuk yang menghubungkan antara bidang kristal dan bernilai tetap bagi suatu sistem kristal tertentu, kecuali jika struktur kristal tersebut mengalami perubahan (misalnya karena proses interstisi/penyusupan pada material komposit). Oleh karena itu, metode difraksi dapat dibagi menjadi dua jenis, yakni berdasarkan perubahan panjang gelombang (metode Laue) dan berdasarkan perubahan sudut difraksi (Metode Debye-Scherrer).

### 1. Metode Laue

Pada metode Laue, sudut  $\theta$  dibuat tetap sedangkan panjang gelombang sinar-X dibuat berubah. Hal ini dapat dilakukan dengan menetapkan arah sudut datang sinar-X tetapi memvariasikan  $\lambda$  dengan cara mengubah-ubah plat logam yang menjadi sasaran tembak pada tabung sinar-X. Logam yang berbeda akan menghasilkan panjang gelombang yang berbeda ketika berinteraksi dengan sinar-X, misalnya  $\text{CuK}\alpha_1$  memiliki

panjang gelombang 0,1541 nm,  $\text{NiK}\alpha_1$  memiliki panjang gelombang 0,1658 nm, dan  $\text{ZnK}\alpha_1$  memiliki panjang gelombang 0,1435 nm. Difraksi hanya akan terjadi jika terbentuk interferensi gelombang yang konstruktif pada saat berkas cahaya dipantulkan oleh material sampel. Sementara itu, interferensi konstruktif hanya dapat terjadi pada panjang gelombang tertentu yang datang dengan sudut tertentu pula. Artinya, tidak semua panjang gelombang yang datang pada sudut tertentu akan menghasilkan interferensi konstruktif.

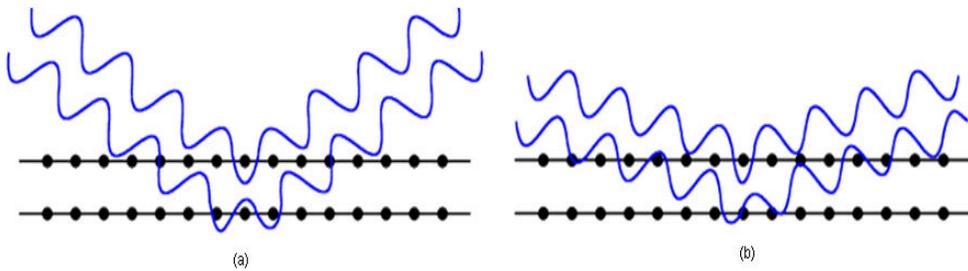


Gambar 3.1.8. (a) Interferensi konstruktif, (b) Interferensi destruktif

Gambar 3.1.8 memperlihatkan bahwa walaupun berkas cahaya datang dari sudut yang sama, namun jika panjang gelombangnya berbeda maka dapat menghasilkan pola interferensi yang berbeda. Kelemahan metode ini adalah kurang praktis karena harus mengubah-ubah plat logam pada tabung sumber sinar-X. Oleh karena itu, dikembangkan metode yang lebih baru oleh Debye-Scherrer, yakni metode serbuk.

## 2. Metode Debye-Scherrer (Metode serbuk)

Pada metode metode serbuk, sudut  $\theta$  yang diubah-ubah sedangkan  $\lambda$  dibuat tetap. Hal tersebut dapat dilakukan dengan dengan mengubah-ubah arah datangnya berkas sinar-X tanpa mengganti plat logam sumber sinar-X agar dihasilkan  $\lambda$  yang tetap. Pola interferensi juga dapat dipengaruhi oleh arah datangnya gelombang. Walaupun berkas cahaya yang datang memiliki panjang gelombang yang sama namun jika arah datangnya berbeda maka pola interferensinya akan berbeda. Gambar 3.1.9 memperlihatkan berkas cahaya yang memiliki panjang gelombang yang sama, namun arah datangnya berbeda sehingga menimbulkan perbedaan pola interferensi.



Gambar 3.1.9. (a) Interferensi konstruktif, (b) Interferensi destruktif

Berdasarkan Hukum Bragg, jika panjang gelombang dari sinar yang membentur diketahui, kemudian kita bisa mengontrol sudut dari benturan maka dapat ditentukan jarak antar atom/geometri dari kisi (*d-spacing*). Dengan menghitung *d-spacing* yang diperoleh dari rumus Bragg serta mengetahui nilai Indeks Miller (*hkl*) yang menyatakan posisi atom dalam kristal, maka dapat ditentukan latis parameter (*a*, *b* dan *c*) sesuai dengan bentuk kristalnya.

## I. Instrumentasi

Komponen-komponen utama yang terdapat pada XRD, diantaranya adalah tabung elektron, monokromator, filter, sampel holder, detector, dan software analisa.

### 1. Tabung elektron

Tabung elektron merupakan tempat pembentukan elektron yang digunakan untuk menumbuk plat logam sehingga menghasilkan sinar-X. Berkas sinar-X inilah yang kemudian digunakan untuk menumbuk material sampel dan menghasilkan spektrum kontinyu maupun spektrum garis. Di dalam tabung elektron sendiri terdapat beberapa komponen, yakni filament yang terbuat dari tungsten sebagai sumber elektron, tabung kedap udara sebagai media perantara elektron, plat logam (Cu, Au, dan lain-lain), dan pendingin.

### 2. Monokromator

Monokromator merupakan komponen yang berperan untuk mengubah berkas polikromatik menjadi masing-masing berkas monokromatik.

### 3. Filter

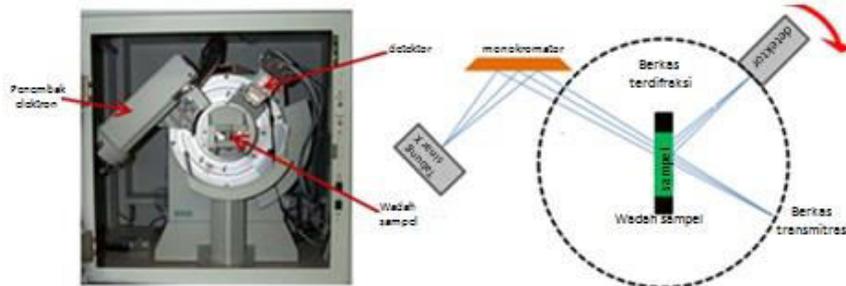
Filter berguna untuk menyaring sebagian berkas cahaya yang tidak diinginkan yang dapat mengganggu analisa data karena menciptakan gangguan (*noise*). Filter dapat terbuat dari logam yang berbeda dengan logam yang terdapat pada tabung elektron, sebagai contoh nikel.

### 4. Sampel holder

Sampel holder merupakan tempat untuk meletakkan sampel yang akan dianalisa. Sampel dapat diletakan dalam berbagai orientasi untuk mendapatkan sudut difraksi.

### 5. Detektor

Detektor digunakan untuk mendeteksi berkas cahaya yang terdifraksi pada sudut-sudut tertentu dengan intensitasnya masing-masing. Berkas cahaya yang mengalami difraksi terekam pada pita.



Gambar 3.1.10. Komponen utama pada XRD.

### 6. Software

Perangkat lunak ini dapat dipisahkan menjadi dua jenis. Jenis yang pertama adalah perangkat lunak yang berfungsi untuk menterjemahkan rekaman pada pita menjadi nilai sudut  $2\theta$  yang kemudian diubah menjadi pola difraktogram sesuai dengan intensitasnya yang terdeteksi oleh detektor. Jenis yang kedua adalah perangkat lunak yang digunakan untuk menginterpretasikan data sudut  $2\theta$  dengan intensitasnya untuk kemudian diketahui Indeks Miller dan nilai parameter kisi serta jarak antar kisi (*d-spacing*) sehingga dapat diketahui struktur kristal pada material sampel. Salah satu software jenis kedua ini adalah Mercury yang dapat diunduh dari link berikut ini:

[http://www.ccdc.cam.ac.uk/free\\_services/mercury/downloads/](http://www.ccdc.cam.ac.uk/free_services/mercury/downloads/)

**J. Preparasi Sampel**

Preparasi sampel yang akan dianalisa dengan difraktometer sinar-x relatif mudah. Material yang akan dianalisa cukup disiapkan sekitar 0,1 gram, usahakan material tersebut sudah terbebas dari pengotor yang tidak diinginkan. Haluskan material tersebut sampai berukuran sekitar 10  $\mu\text{m}$  (or 200-mesh). Letakan pada *sampel holder* secara merata pada permukaan yang mendatar dan material sampel telah siap untuk dianalisa.

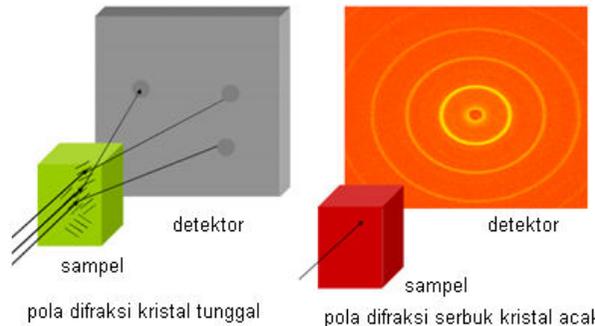


Gambar 3.1.11. Sampel holder.

**K. Aplikasi Difraksi Sinar-X**

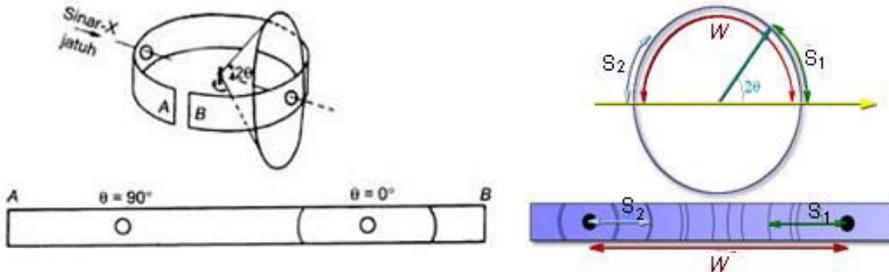
**1. Penentuan Struktur Kristal**

Penentuan struktur kristal, dapat dilakukan dengan menggunakan metode difraksi serbuk (*powder diffraction method*). Metode ini dikenal pula dengan nama metode Debye-Scherrer sesuai dengan nama dua peneliti asal Jerman yang mengusulkan metode ini pada tahun 1916. Metode ini dipilih karena dapat memberikan peluang yang lebih besar bagi berkas cahaya untuk terdifraksi yang disebabkan oleh banyaknya kristal yang berada pada orientasi yang memungkinkan untuk mendifraksikan berkas cahaya yang datang. Berbeda dengan metode kristal single yang memiliki keterbatasan dalam hal orientasi kristal yang cenderung satu arah.



Gambar 3.1.12. Pola difraksi kristal tunggal dan serbuk kristal acak.

Pantulan berkas sinar-X yang mengenai sampel direkam dalam sebuah pita sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 3.1.13. Garis-garis yang terekam pada pita menunjukkan posisi-posisi tertentu yang merepresentasikan sudut difraksi dimana berkas cahaya terdifraksi oleh susunan kristal pada material sampel.



Gambar 3.1.13. Rekaman pada pita sebagai hasil difraksi berkas cahaya.

Jarak antara pusat keluarnya sinar-X dengan garis yang terdapat pada pita (dituliskan sebagai "S<sub>1</sub>") kemudian diukur panjangnya. Apabila sudut 2θ sudah melebihi 90°, berarti terjadi pemantulan kembali (*back reflection*) berkas cahaya dan dituliskan sebagai "S<sub>2</sub>". Dengan mengetahui jarak antara masuk dan keluarnya titik berkas cahaya yang terekam pada pita sepanjang "W" (yang merupakan keliling setengah lingkaran yang diperoleh ketika nilai 2θ = π, yakni membentuk sudut 180°) maka dapat diperoleh rumus untuk menentukan besarnya nilai θ, yaitu sebagai berikut:

$$\theta = \frac{\pi S_1}{2W} \text{ atau } \theta = \frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{S_2}{W}\right)$$

Berdasarkan hukum Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots (1)$$

Dengan mengasumsikan sistem kristal yang terdapat pada sampel adalah kubus sederhana, maka jarak antar bidang pada sistem kristal tersebut adalah:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

atau

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots (2)$$

Substitusi persamaan (1) dan (2) menghasilkan:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \dots (3)$$

Merujuk pada persamaan (3), karena  $\lambda$  (panjang gelombang sinar-X yang berasal dari tabung sumber sinar-X) dan  $a$  (parameter kisi) memiliki nilai yang tetap, maka  $\frac{\lambda^2}{4a^2}$  akan merupakan suatu konstanta. Dengan demikian, persamaan (3) dapat ditata ulang sebagai berikut:

$$\frac{4a^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta = (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$K \sin^2 \theta = (h^2 + k^2 + l^2) \dots (4)$$

Dengan diketahuinya nilai  $\theta$ ,  $\lambda$ , dan  $W$  yang diperoleh dari hasil pengukuran dengan XRD, selanjutnya dapat ditentukan nilai hkl (indeks Miller), nilai  $a$  (parameter kisi), serta nilai  $d$  (spacing). Indeks Miller (nilai hkl) merupakan nilai integer, oleh karena itu, dalam menentukan konstanta pengali terhadap  $\sin^2 \theta$  dapat diperkirakan bilangan pengali yang akan menghasilkan bilangan integer.

Tabel 3.1.1. Rangkuman data analisis difraktogram

| $S_1$ (mm) | $\theta$ | $\sin^2 \theta$ | $K \sin^2 \theta$ | $h^2 + k^2 + l^2$ | hkl | $a$ (Å) |
|------------|----------|-----------------|-------------------|-------------------|-----|---------|
| 38         | 19.0     | 0.11            | 3.0               | 3                 | 111 | 4.05    |
| 45         | 22.5     | 0.15            | 4.1               | 4                 | 200 | 4.02    |
| 66         | 33.0     | 0.30            | 8.2               | 8                 | 220 | 4.02    |
| 78         | 39.0     | 0.40            | 10.9              | 11                | 311 | 4.04    |
| 83         | 41.5     | 0.45            | 12.3              | 12                | 222 | 4.02    |
| 97         | 49.5     | 0.58            | 15.8              | 16                | 400 | 4.04    |
| 113        | 56.5     | 0.70            | 19.1              | 19                | 331 | 4.03    |
| 118        | 59.0     | 0.73            | 19.9              | 20                | 420 | 4.04    |
| 139        | 69.5     | 0.88            | 24.0              | 24                | 422 | 4.01    |
| 168        | 84.0     | 0.99            | 27.0              | 27                | 511 | 4.03    |

$\lambda = 1.54$  Angstroms     $W = 180$ mm  
 tentukan nilai keseluruhan  
 dikali dengan 27,3

Pada contoh di atas, berdasarkan pengukuran dengan XRD diperoleh nilai  $S_1$  pada setiap sudut difraksi tertentu ( $2\theta$ ). Setelah itu nilai sudut  $2\theta$  diubah menjadi  $\theta$  kemudian  $\sin^2 \theta$ . Untuk mendapatkan hasil yang mendekati bilangan integer, pada contoh ini diperoleh bilangan pengali sebesar 27,3 sehingga ketika dikalikan dengan  $\sin^2 \theta$  menghasilkan angka 3,0; 4,1; 8,2; dan lain-lain yang mendekati bilangan bulat (integer). Setelah itu dilakukan pembulatan untuk menentukan besar nilai  $(h^2+k^2+l^2)$ . Langkah

selanjutnya adalah menentukan masing-masing indeks Miller sehingga dapat diketahui sistem kristalnya apakah sesuai dengan kubus sederhana atau tidak. Perlu diketahui bahwa kubus sederhana memiliki nilai  $(h^2+k^2+l^2)$  sebesar 1,2,3,4,5,6, dst kecuali 7 dan 15. Sementara kubus berpusat badan (BCC) memiliki nilai  $(h+k+l)$  yang semuanya genap, sedangkan kubus berpusat muka (FCC) memiliki nilai  $(hkl)$  yang semuanya genap atau semuanya ganjil. Pada contoh di atas, yang paling sesuai adalah sistem kristal FCC yang terlihat dari nilai  $(hkl)$  yang semuanya genap atau semuanya ganjil.

Nilai parameter kisi ( $a$ ) dapat dihitung setelah mengetahui bilangan pengali (dalam hal ini  $K = 27,3$ ) dengan memperhatikan kembali bahwa:

$$K = \frac{4a^2}{\lambda^2}, \text{ maka } a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{K} = a = \frac{1,54 \text{ \AA}}{2} \sqrt{27,3} = 4,02 \text{ \AA}$$

Setelah diketahui parameter kisi serta indeks Miller yang sesuai dengan sistem kristal yang diperkirakan, maka jarak antar bidang ( $d$ -spacing) dapat dihitung dengan kembali menggunakan rumus perhitungan jarak antar bidang untuk setiap sistem kristal (dalam hal ini sistem kubus sederhana).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

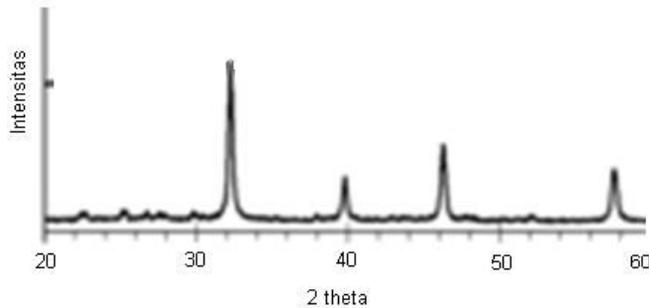
Dengan demikian, dapat disimpulkan langkah-langkah penentuan struktur kristal suatu sampel dan penentuan jarak antar bidang kristal dengan menggunakan instrumen XRD, adalah sebagai berikut:

- Tentukan besar sudut theta diperoleh dari analisis.
- Gunakan nilai sudut tersebut ke dalam hukum Bragg yang dikombinasikan dengan salah satu persamaan rumus sistem kristal (kubus sederhana, hexagonal, tetrahedral, dll).
- Cari bilangan pengali terhadap  $\sin^2\theta$  yang merepresentasikan  $4a^2/\lambda^2$  yang menghasilkan bilangan integer untuk  $(h^2+k^2+l^2)$ .
- Hitung besar nilai  $a$  (parameter kisi) dalam satuan Angstrom ( $10^{-8}$  cm).
- Hitung nilai  $d$ -spacing dalam Angstrom sesuai dengan rumus sistem kristal yang digunakan.
- Jika data yang diperoleh menghasilkan nilai integer yang memenuhi salah satu rumus struktur kristal (indeks Miller), maka struktur tersebutlah yang sesuai dengan struktur kristal material sampel.

Dengan diketahuinya nilai  $d$  (*space*) maka dapat diketahui dimensi dari struktur suatu material. Salah satu aplikasi diketahuinya nilai  $d$ , sebagaimana diperlihatkan oleh Bohnke (1999) yang menggunakan prinsip penentuan nilai *space* ini untuk mengetahui dimensi dari struktur yang terbentuk sebagai hasil reaksi pembentukan NASICON. Dengan diketahuinya ukuran dimensi struktur NASICON, maka dapat diprediksi apakah ion  $\text{Na}^+$  dapat melewati rongga yang terbentuk pada struktur tersebut atau tidak. Jika rongga yang terbentuk memiliki ukuran yang cukup untuk dapat dilewati oleh ion  $\text{Na}^+$  maka NASICON tersebut akan memiliki sifat konduktifitas yang tinggi karena mampu menghantarkan ion  $\text{Na}^+$  sebagai pembawa muatan listrik. Sehingga dengan demikian dapat memberikan penjelasan mengenai sifat konduktifitas dari NASICON.

**1.1. Penentuan Struktur  $\text{SrTiO}_3$**

Salah satu contoh lain, misalnya penentuan struktur  $\text{SrTiO}_3$  juga dapat dilakukan dengan menggunakan teknik yang sama. Berikut ini adalah difraktogram  $\text{SrTiO}_3$  sebagaimana terlihat pada Gambar 3.1.14.



Gambar 3.1.14. Difraktogram  $\text{SrTiO}_3$

Berdasarkan difraktogram  $\text{SrTiO}_3$  sebagaimana terlihat pada Gambar 3.18, terdapat beberapa puncak yang cukup dominan pada sudut-sudut difraksi ( $2\theta$ ) tertentu, diantaranya seperti yang dirangkum pada Tabel 3.1.2.

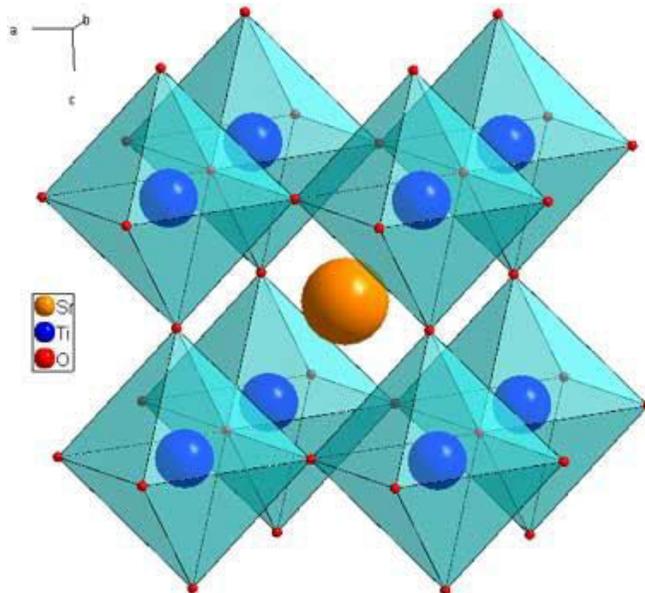
Tabel 3.1.2. Rangkuman data analisis difraktogram  $\text{SrTiO}_3$ .

| ( $2\theta$ ) | $\theta$ | $\text{Sin}^2 \theta$ | $K\text{Sin}^2 \theta$ | $h^2+k^2+l^2$ | h k l | a    | D    |
|---------------|----------|-----------------------|------------------------|---------------|-------|------|------|
| 22.21         | 11.11    | 0.037                 | 1.00                   | 1             | 100   | 4.00 | 4.00 |
| 31.61         | 15.81    | 0.074                 | 2.00                   | 2             | 110   | 4.00 | 2.83 |
| 38.97         | 19.49    | 0.111                 | 2.99                   | 3             | 111   | 4.00 | 2.31 |

|       |       |       |       |    |         |      |      |
|-------|-------|-------|-------|----|---------|------|------|
| 45.31 | 22.66 | 0.148 | 3.99  | 4  | 200     | 4.00 | 2.00 |
| 51.01 | 25.51 | 0.185 | 4.99  | 5  | 210     | 4.00 | 1.79 |
| 56.29 | 28.15 | 0.222 | 5.98  | 6  | 211     | 4.00 | 1.63 |
| 66    | 33    | 0.297 | 8.00  | 8  | 220     | 4.00 | 1.41 |
| 70.58 | 35.29 | 0.334 | 9.00  | 9  | 221/300 | 4.00 | 1.33 |
| 75.03 | 37.52 | 0.371 | 10.00 | 10 | 310     | 4.00 | 1.26 |
| 79.39 | 39.7  | 0.408 | 11.00 | 11 | 311     | 4.00 | 1.21 |

$K = \text{Common Factor (CF)}$  atau bilangan pengali = 26,95.

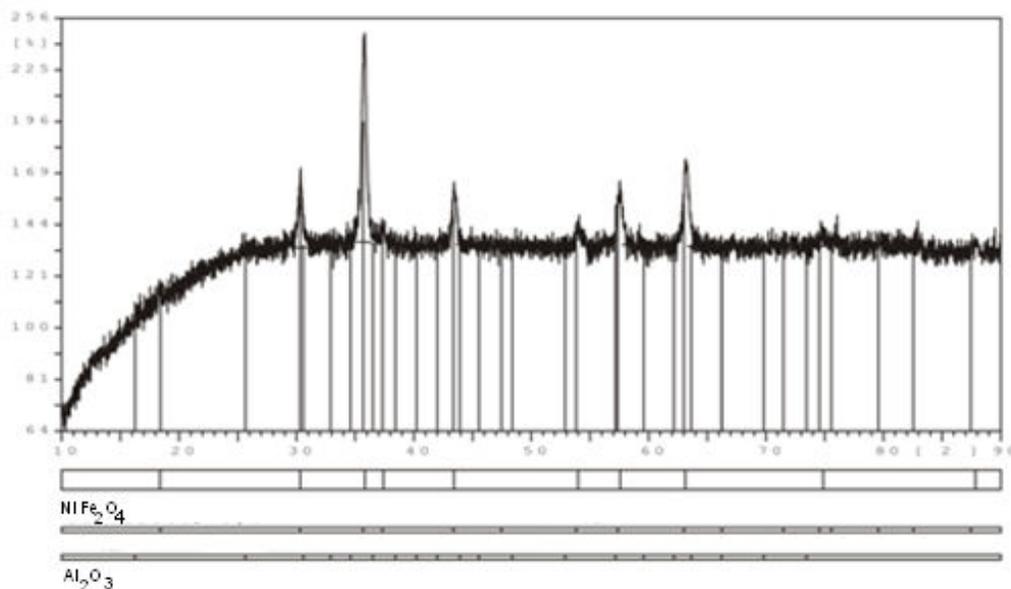
Berdasarkan hasil analisis sebagaimana tertera pada Tabel 3.1.2 dapat disimpulkan bahwa  $\text{SrTiO}_3$  merupakan kristal kubus sederhana yang dapat teridentifikasi jumlah kuadrat Indeks Miller ( $h^2+k^2+l^2$ ) yang memiliki nilai secara berurutan; 1,2,3,4,5,6, dst kecuali 7 dan 15. Selain itu, parameter kisi ( $a$ ) juga dapat dihitung, yakni sebesar 4 Angstrom. Sementara itu, jarak antar bidang sesuai dengan Indeks Miller nya juga dapat ditentukan sebagaimana diperlihatkan pada Tabel 3.1.2. Dengan diketahuinya Indeks Miller untuk masing-masing bidang, parameter kisi, serta jarak antar bidang, maka dengan memanfaatkan software kristalografi dapat divisualisasikan struktur dari  $\text{SrTiO}_3$  sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 3.1.15 berikut ini.



Gambar 3.1.15. Struktur 3 dimensi  $\text{SrTiO}_3$ .

### 1.2. Penentuan Struktur Spinel NiFeAlO<sub>4</sub>

Penentuan struktur yang cukup menarik juga dapat ditunjukkan dengan merujuk pada hasil penelitian yang dilakukan oleh Handayani (2011) yang merupakan penelitian lanjutan Setiabudi, dkk (2007) mengenai sintesis material sensor gas. Pada penelitian tersebut, spinel NiFeAlO<sub>4</sub> digunakan sebagai elektroda auxiliary yang melapisi elektrolit padat NASICON. Penggunaan elektroda auxiliary spinel tersebut bertujuan untuk meningkatkan nilai konduktifitas material sensor dan stabilitas termalnya. Difraktogram hasil karakterisasi dengan menggunakan XRD terhadap spinel NiFeAlO<sub>4</sub> hasil sintesis sebagaimana diperlihatkan pada gambar berikut.



Sumber: Handayani, 2011.

Gambar 3.1.16. Difraktogram XRD spinel NiFeAlO<sub>4</sub>

Sebagaimana diperlihatkan pada pola puncak yang terdapat pada material referensi, yakni pita difraktogram yang menunjukkan puncak-puncak spesifik pada NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pada senyawa spinel NiFeAlO<sub>4</sub> hasil sintesis menunjukkan adanya kesamaan puncak dengan pola referensi. Hal tersebut mengindikasikan bahwa material spinel NiFeAlO<sub>4</sub> telah terbentuk. Sebetulnya akan lebih baik jika yang digunakan sebagai referensi adalah senyawa yang sama dengan yang dianalisa, yaitu NiFeAlO<sub>4</sub>. Namun

demikian, karena database pola difraktogram untuk spinel  $\text{NiFeAlO}_4$  tidak terdapat pada XRD maupun pada literatur, sehingga digunakan referensi senyawa lain yang mengandung unsur-unsur yang sama dengan yang dianalisa.

Berdasarkan difraktogram tersebut dapat dilihat puncak-puncak signifikan, diantaranya sebagaimana yang dirangkum pada tabel berikut.

Tabel 3.1.3. Data Analisis Difraktogram XRD Spinel  $\text{NiFeAlO}_4$

| ( $2\theta$ ) | $\theta$ | $\text{Sin}^2 \theta$ | $K\text{Sin}^2 \theta$ | $h^2+k^2+l^2$ | h k l | a (Å) | d    |
|---------------|----------|-----------------------|------------------------|---------------|-------|-------|------|
| 18,37         | 9,185    | 0,025                 | 1,1                    | 1             | 100   | 5,07  | 5,07 |
| 25,78         | 12,89    | 0,05                  | 2,2                    | 2             | 110   | 5,07  | 3,59 |
| 30,335        | 15,1675  | 0,068                 | 2,9                    | 3             | 111   | 5,07  | 2,93 |
| 35,835        | 17,9175  | 0,095                 | 4,1                    | 4             | 200   | 5,07  | 2,54 |
| 37,41         | 18,705   | 0,103                 | 4,5                    | 5             | 210   | 5,07  | 2,27 |
| 43,415        | 21,7075  | 0,137                 | 5,9                    | 6             | 211   | 5,07  | 2,07 |
| 52,273        | 26,1365  | 0,194                 | 8,4                    | 8             | 220   | 5,07  | 1,79 |
| 53,995        | 26,9975  | 0,206                 | 8,9                    | 9             | 300   | 5,07  | 1,69 |
| 57,585        | 28,7925  | 0,232                 | 10                     | 10            | 310   | 5,07  | 1,6  |
| 59,759        | 29,8795  | 0,248                 | 10,7                   | 11            | 311   | 5,07  | 1,53 |

$K = \text{Common Factor (CF)}$  atau bilangan pengali = 43,30

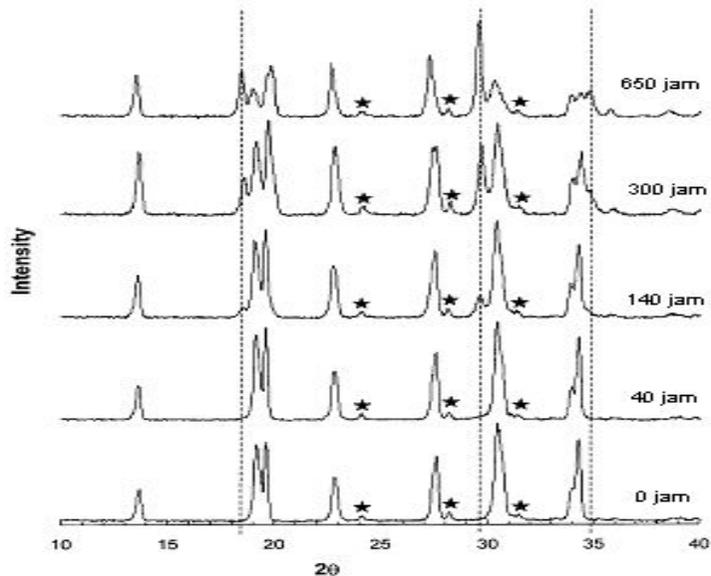
Berdasarkan hasil analisis sebagaimana tertera pada Tabel 3.1.3 di atas dapat disimpulkan bahwa spinel  $\text{NiFeAlO}_4$  merupakan kristal kubus sederhana yang dapat teridentifikasi dari jumlah kuadrat Indeks Miller ( $h^2+k^2+l^2$ ) yang memiliki nilai secara berurutan; 1,2,3,4,5,6, dst kecuali 7 dan 15.

## 2. Analisis Reaksi Kimia dan Sintesis Material

Instrumen XRD juga dapat digunakan untuk memantau proses berlangsungnya reaksi kimia maupun sintesis material. Kekhasan pola difraksi suatu senyawa akan berubah jika senyawa itu mengalami perubahan struktur, misalnya karena direaksikan dengan senyawa lain. Perubahan pola difraksi inilah yang menjadi prinsip analisis proses sintesis dengan menggunakan XRD.

### 2.1. Reaksi NASICON dengan air

Dengan memvariasikan beberapa variabel reaksi (waktu, suhu, dan lain-lain) akan dapat diketahui saat dimana reaksi mulai berlangsung. Sebagai contoh, Fuentes (2001) memvariasikan waktu reaksi senyawa NASICON dengan air pada suhu 60°C. Berdasarkan penelitiannya, terlihat adanya perbedaan puncak difraktogram antara NASICON murni dengan NASICON yang telah direaksikan dengan air selama lebih dari 300 jam. Pada spektra hasil reaksi antara NASICON dengan air terlihat adanya pembentukan spesi baru dan pengurangan intensitas dari NASICON yang berarti bahwa NASICON secara perlahan telah bereaksi sehingga terurai menjadi spesi yang lain.



Sumber: Fuentes, 2001.

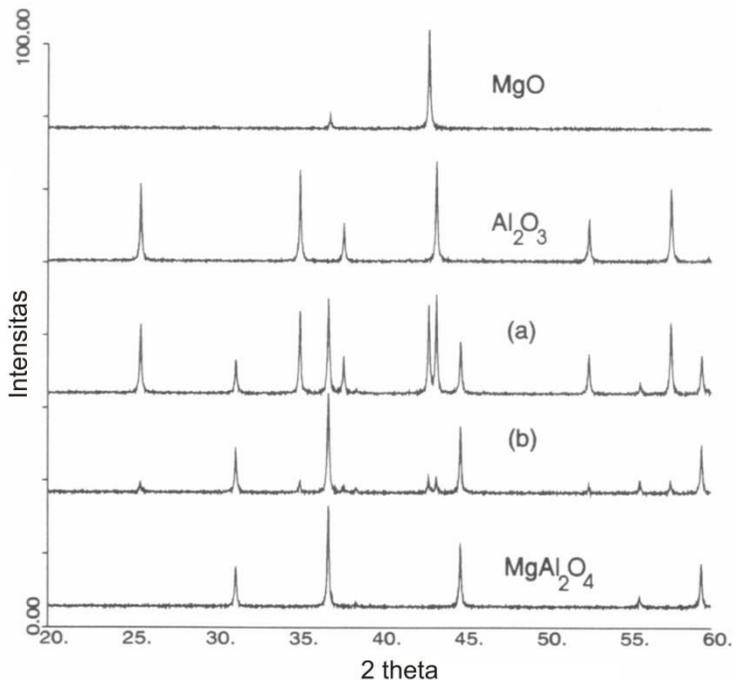
Gambar 3.1.17. Pola difraksi NASICON yang direaksikan dengan air pada suhu 60°C dengan berbagai variasi waktu.

Pola difraksi NASICON ditunjukkan pada Gambar 3.1.17 pada saat reaksi belum dilangsungkan (0 jam). Puncak-puncak yang ditandai dengan bintang merupakan puncak khas Zirconia, sementara puncak yang ditandai dengan garis putus-putus merupakan puncak hidronium zirconia. Hidronium zirconia terbentuk sebagai hasil reaksi antara NASICON dengan air dan mulai terbentuk setelah direaksikan selama lebih dari 140 jam. Peningkatan intensitas puncak hidronium zirconia yang disertai dengan penurunan

intensitas puncak NASICON mulai tampak dengan jelas setelah waktu reaksi melebihi 300 jam. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa reaksi antara NASICON dengan air mulai terjadi pada saat reaksi berlangsung selama 140 jam.

## 2.2. Reaksi Padat-Padat MgO dengan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analisis XRD juga dapat digunakan dalam menganalisis proses sintesis material melalui reaksi padat-padat. Pola difraksi dapat digunakan untuk memonitor progress suatu proses sintesis material. Sebagai contoh adalah reaksi antara MgO dengan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untuk mensintesis MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Pola difraksinya diperlihatkan pada Gambar 3.1.18.



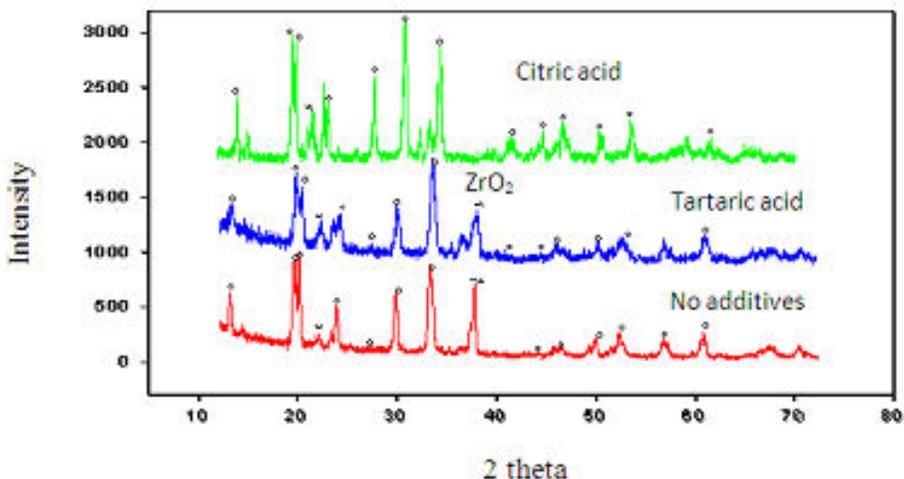
Gambar 3.1.18. Difraktogram sintesis MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> melalui reaksi padat-padat

Pada Gambar 3.1.18 diperlihatkan pola difraksi masing-masing material yang direaksikan (MgO dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) serta proses berlangsungnya reaksi sampai terbentuknya produk yang disintesis (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Pada awal berlangsungnya reaksi, pola difraksi campuran akan mulai terbentuk yang merupakan gabungan dari kedua pola difraksi senyawa murni pereaksinya. Seiring berlangsungnya proses sintesis, pola difraksi sebagaimana

diperlihatkan oleh gambar (a) mulai terbentuk dan intensitas pola difraksi yang terbentuk mengalami perubahan (pembentukan puncak yang lebih atau lebih rendah) seperti yang terlihat pada gambar (b) sampai akhirnya membentuk pola difraksi material hasil sintesis, yakni ( $MgAl_2O_4$ ).

### 3. Analisis Kemurnian Suatu Spesi

Kemurnian suatu spesi juga dapat dianalisis salah satunya dengan menggunakan instrumen difraksi sinar-X. Pola difraktogram yang dihasilkan dari analisis XRD suatu senyawa murni akan menunjukkan pola yang khas untuk senyawa tersebut. Pola yang khas tersebut akan ditunjukkan dengan puncak-puncak yang terbentuk pada sudut  $2\theta$  yang khas dengan intensitas tertentu. Sebagai contoh, hasil penelitian yang dilakukan oleh Setiabudi, dkk (2011) yang menunjukkan adanya perbedaan antara pola difraktogram NASICON murni dengan NASICON yang terkontaminasi oleh  $ZrO_2$  sebagai hasil reaksi yang dapat disebabkan oleh dua kemungkinan, yakni ketidakstabilan sol pada saat pembuatan NASICON atau proses kalsinasi yang kurang sempurna.



Sumber: Setiabudi dkk, 2007

Gambar 3.1.19 Pembentukan  $ZrO_2$  (pengotor) yang teridentifikasi dari perbedaan pola difraktogram

Pada Gambar 3.1.19 terlihat bahwa spektra berwarna merah merupakan spektra dari NASICON yang dipreparasi tanpa menggunakan

aditif, sehingga tampak terbentuknya  $ZrO_2$  pada sudut  $38^\circ$ . Spektra berwarna biru menunjukkan bahwa penambahan aditif asam tartarat masih menunjukkan adanya pola  $ZrO_2$  namun dengan intensitas yang lebih sedikit, artinya konsentrasi  $ZrO_2$  mulai berkurang. Spektra berwarna hijau memperlihatkan bahwa penambahan asam sitrat menyebabkan tidak terbentuknya  $ZrO_2$  sehingga pola difraksi yang terbentuk merupakan NASICON dengan kemurnian yang tinggi.

### Latihan Soal

1. Jelaskan makna dari posisi, tinggi, lebar, dan luas puncak yang terbentuk pada difraktogram?
2. Tentukan Indeks Miller untuk bidang yang memiliki intersep sebagai berikut:
  - (a)  $\infty$  a,  $1/3$  b, c
  - (b) a, b, c
  - (c)  $-1/4$  a,  $1/2$  b, 3 c
  - (d)  $1/6$  a,  $1/3$  b,  $3/4$  c
  - (e)  $2/3$  a,  $\infty$  b,  $1/6$  c
3. Gambarkan bidang yang terbentuk pada unit sell orthorombik yang memiliki Indeks Miller sebagai berikut: (100), (010), (001), (-110), (011), (111), (021), (222), (401), (032).
4. Potasium membentuk kristal kubus sederhana dengan nilai jarak antar bidang (d) yang memiliki Indeks Miller (111) adalah:  $d_{111} = 3,079 \text{ \AA}$ .
  - (a) Tentukan nilai parameter kisi (a).
  - (b) Tentukan jarak antar bidang untuk bidang lain yang memiliki Indeks Miller (222) dan (333); (221) dan (300).

## 3.2. Floresensi Sinar-X (XRF)

### A. Prinsip Kerja XRF

Analisa XRF merupakan salah satu contoh analisa yang didasarkan pada perilaku atom yang terkena radiasi. Interaksi atom dengan cahaya dapat menyebabkan berbagai fenomena yang dipengaruhi oleh kuatnya intensitas cahaya yang berinteraksi dengan atom tersebut. Ketika material berinteraksi dengan cahaya yang memiliki energi tinggi (sebagai contoh: sinar-X), maka dapat menyebabkan terpentalnya elektron yang berada pada tingkat energi paling rendah pada suatu atom. Akibatnya atom berada pada keadaan yang tidak stabil sehingga elektron yang berada pada tingkat (kulit valensi) yang lebih tinggi akan mengisi posisi kosong yang ditinggalkan oleh elektron yang terpental tadi. Proses pengisian posisi elektron pada kulit valensi yang lebih rendah dinamakan deeksitasi. Proses deeksitasi ini akan disertai dengan pemancaran cahaya dengan energi yang lebih kecil daripada energi yang menyebabkan tereksitasinya elektron. Energi yang dipancarkan ini dinamakan radiasi flouresensi. Radiasi flouresensi ini memiliki energi yang khas tergantung dari elektron yang tereksitasi dan terdeeksitasi pada atom penyusun sebuah material. Kekhasan karakteristik dari radiasi flouresensi pada setiap unsur ini memungkinkan dapat dilakukannya analisa kualitatif untuk mengidentifikasi unsur-unsur yang berbeda. Sementara itu, analisa kuantitatif untuk menentukan konsentrasi dari unsur yang dianalisis dapat ditentukan berdasarkan intensitas dari radiasi flouresensi yang dipancarkan.

*Analisa XRF memanfaatkan sinar-X berenergi tinggi untuk mementalakan elektron yang berada pada tingkat energi terendah pada sampel sehingga terjadi transisi elektron untuk mengisi posisi elektron yang tereksitasi, diiringi dengan pemancaran kembali sinar-X karakteristik dengan energi yang lebih rendah.*

### B. Hukum Moseley

Jika sebuah sampel tersusun dari beberapa atom unsur yang berbeda, setiap interaksi cahaya dengan atom akan menghasilkan serangkaian panjang gelombang yang spesifik yang kemudian semua panjang gelombang hasil interaksi tersebut akan berkontribusi terhadap

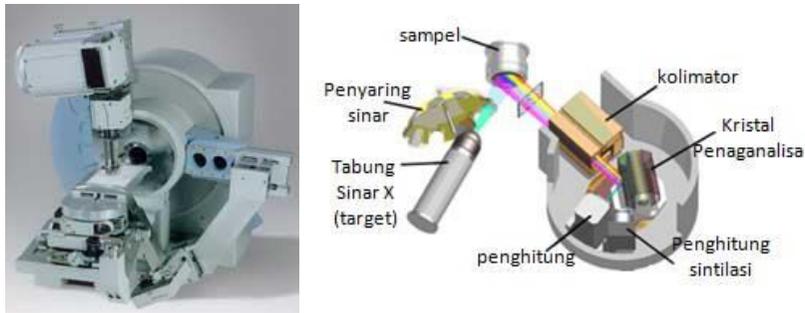
pembentukan emisi total sinar-X yang dipancarkan dari sampel tersebut. XRF merupakan sebuah instrumen yang mampu memisahkan berkas polikromatik (sebagai hasil dari emisi total sinar-X) yang dipancarkan dari sebuah sampel yang terkena radiasi menjadi panjang gelombang yang berbeda-beda (berkas monokromatik). Panjang gelombang radiasi yang dihasilkan dari interaksi antara cahaya dengan atom tertentu bersifat spesifik. Oleh karenanya, dengan mengidentifikasi panjang gelombang dari radiasi yang dipancarkan, akan dapat dilakukan analisa kualitatif untuk menentukan jenis unsur yang terkandung dalam sebuah sampel.

### C. Instrumentasi

Dalam mengidentifikasi unsur-unsur pada sebuah material, sangat memungkinkan setiap unsur berbeda yang terdapat pada material tersebut memancarkan radiasi sebagai hasil interaksi dengan berkas cahaya yang mengenai material tersebut, sehingga pada akhirnya masing-masing berkas monokromatik yang dihasilkan akan bergabung memancarkan berkas cahaya polikromatik. Untuk dapat mengidentifikasi keberadaan sebuah unsur dalam suatu sampel (analisa kualitatif unsur), berkas cahaya polikromatik yang dipancarkan dari sampel (sebagai gabungan hasil interaksi atom unsur penyusun material sampel dengan sinar-X) harus dipisahkan menjadi berkas cahaya monokromatik yang memiliki masing-masing panjang gelombang dengan energi yang berbeda. Pada prinsipnya, instrument XRF dapat menggunakan dua buah teknik untuk memisahkan berkas polikromatik menjadi berkas monokromatik. Teknik yang pertama adalah teknik pemisahan panjang gelombang (*wavelength-dispersive*), sedangkan teknik yang kedua adalah teknik pemisahan energi (*energy-dispersive*). Teknik pemisahan panjang gelombang dapat memanfaatkan kemampuan kristal single untuk mendifraksikan berkas cahaya sehingga dihasilkan pita panjang gelombang yang berbeda-beda. Sementara teknik pemisahan energi dapat dilakukan dengan menggunakan detector yang dapat mengisolasi pita energi yang berbeda-beda. Setiap transisi elektron yang terjadi pada setiap atom unsur, memiliki nilai panjang gelombang tertentu yang telah diketahui besarnya. Oleh karena itu, dengan diketahuinya panjang gelombang apa saja yang terdapat pada berkas cahaya yang dipancarkan dari sampel, maka dapat diidentifikasi unsur apa saja yang terdapat pada sampel tersebut. Sementara konsentrasi unsur

dalam sampel dapat diketahui dari intensitas panjang gelombang yang terekam pada pita panjang gelombang tersebut.

Instrumentasi XRF terdiri dari dua bagian utama, yaitu sumber utama sinar-X (*primary X-ray*) dan peralatan untuk mendeteksi sinar-X yang dipancarkan dari sampel (*secondary X-ray*). Adapun secara lengkap, bagian-bagian lain yang terdapat pada instrumen XRF sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3.2.1 berikut.



Gambar 3.2.1. Instrumen XRF dan bagian-bagiannya.

### 1. Tabung Sinar X

Tabung sinar-X (*X-ray tube*) merupakan sumber produksi sinar-X yang akan digunakan sebagai berkas cahaya untuk mengeksitasi elektron pada sampel. Pada tabung sinar-X ini terdapat bagian filament sebagai sumber elektron dan plat logam sebagai target untuk menghasilkan sinar-X. Elektron yang terlepas ketika filamen dipanaskan kemudian dipercepat oleh medan magnet sehingga memiliki energi yang cukup besar untuk menumbuk plat logam sehingga menyebabkan elektron pada plat logam tereksitasi. Elektron yang berada pada tingkat orbital yang lebih tinggi kemudian mengisi kekosongan posisi yang ditinggalkan oleh elektron yang tereksitasi sambil memancarkan sinar-X. Sinar-X ini lah yang kemudian diarahkan menuju sampel melalui filter. Plat logam yang digunakan pada tabung sinar-X bermacam-macam, seperti Cu, Al, Rh, dan lain-lain.

### 2. Filters

Filters yang diletakan diantara tabung sinar-X dengan sampel berfungsi sebagai penyaring berkas sinar yang dipancarkan dari tabung sinar-X. Berkas sinar ini perlu disaring untuk memisahkan komponen yang

tidak diinginkan yang dapat mengganggu signal yang dihasilkan untuk dianalisa. Alumunium foil (Al) dan tembaga (Cu) biasanya digunakan sebagai material pada filter. Material filter ini dapat disesuaikan dengan kepentingan analisa. Sebagai contoh, ketika melakukan analisa keberadaan Rh dalam sebuah sampel menggunakan sumber sinar-X yang dilengkapi oleh plat Rh, maka berkas sinar-X yang dipancarkan dari tabung sinar-X harus disaring, jika tidak, maka berkas cahaya yang dipancarkan dari sumber akan dapat terdeteksi sebagai sinar-X yang terpancarkan dari sampel sehingga mengganggu analisa kualitatif.

### ***3. Collimators***

Bagian ini berfungsi untuk memperjelas resolusi berkas sinar-X yang dipancarkan dari sampel yang terkena radiasi sehingga mempertajam berkas sinar untuk dianalisa.

### ***4. Analyzer crystal***

Bagian ini berfungsi untuk mengubah berkas cahaya polikromatik yang dipancarkan dari sampel menjadi masing-masing berkas cahaya monokromatik dengan panjang gelombang berbeda sehingga dapat dilakukan analisa kualitatif untuk menentukan kandungan unsur dalam sampel berdasarkan panjang gelombang dari masing-masing berkas cahaya monokromatik tersebut.

## **D. Preparasi Sampel**

### **1. Preparasi Sampel Padat**

#### ***Logam***

Sampel logam dapat dipreparasi dalam bentuk lempengan dengan menggunakan teknik konvensional seperti penggilingan dengan menggunakan mesin ataupun dengan penggosokan. Penggerusan dapat pula dilakukan biasanya pada sampel alloy yang keras maupun pada sampel yang terlalu rapuh seperti keramik. Proses penggosokan harus dilakukan dengan sangat hati-hati agar tidak menimbulkan goresan pada material sampel karena goresan dapat mempengaruhi intensitas fluoresensi dari material yang dianalisa. Penggosokan biasa dilakukan dengan menggunakan serbuk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atau SiC. Namun demikian, penggosokan dapat pula menjadi sumber kontaminasi terhadap sampel yang dianalisa.

**Serbuk**

Pembuatan pelet biasanya dilakukan untuk jenis sampel serbuk. Proses peletisasi ini cukup banyak digunakan karena sederhana dan dapat menciptakan sampel yang homogen untuk dianalisa. Untuk sampel serbuk yang cukup rapuh, karena ikatan antar partikelnya lemah, pembuatan pelet dapat dilakukan dengan tekanan yang lebih tinggi. Cara lain yang dapat digunakan untuk membuat pelet dari serbuk yang ikatan antar partikelnya lemah adalah dengan menambahkan zat pengikat (*binder*). *Binder* yang ditambahkan sebelum proses peletisasi harus terbebas dari elemen yang dapat mengganggu analisa. Selain itu, material tersebut juga harus memiliki daya absorpsi yang rendah serta stabil dalam keadaan vakum dan terkena radiasi. Contoh dari zat pengikat yang biasanya digunakan adalah wax dan etil selulosa.



*Sumber: Pecharsky & Zavalij , 2005.*

Gambar 3.2.2.Contoh pembuatan pelet.

**2. Preparasi Sampel Cair**

Sampel cair yang relatif mudah untuk dianalisa dengan instrumen XRF adalah sampel yang memiliki satu fasa dan relatif tidak mudah menguap. Bagian yang berbeda pada analisa sampel cair ini adalah holder sampel cair (*liquid sampel holder*). Sampel cair dapat langsung dianalisa

dengan memasukan sampel ke dalam holder lalu dipasangkan ke dalam rangkaian instrumen XRF. Namun demikian kelemahan dari metode ini adalah untuk sampel cair yang dapat mengalami reaksi fotokimia jika berinteraksi dengan sinar-X.



Gambar 3.2.3. Holder sampel cair (*liquid sampel holder*)

## E. Aplikasi Fluoresensi Sinar-X

### 1. Analisa Kualitatif dan Kuantitatif Unsur dalam Sintesis Material

Salah satu aplikasi XRF adalah untuk mengidentifikasi apakah material yang disintesis telah terbentuk sesuai dengan yang diharapkan. Analisa ini memungkinkan untuk dilakukan karena setiap unsur memiliki energi dengan karakteristik masing-masing ketika terjadi transisi elektron. Sebagai contoh, berdasarkan penelitian yang dilakukan Setiabudi, dkk (2011) dalam sintesis material NASICON, diperoleh persentase masing-masing kandungan unsur dalam material hasil sintesis sebagai berikut.

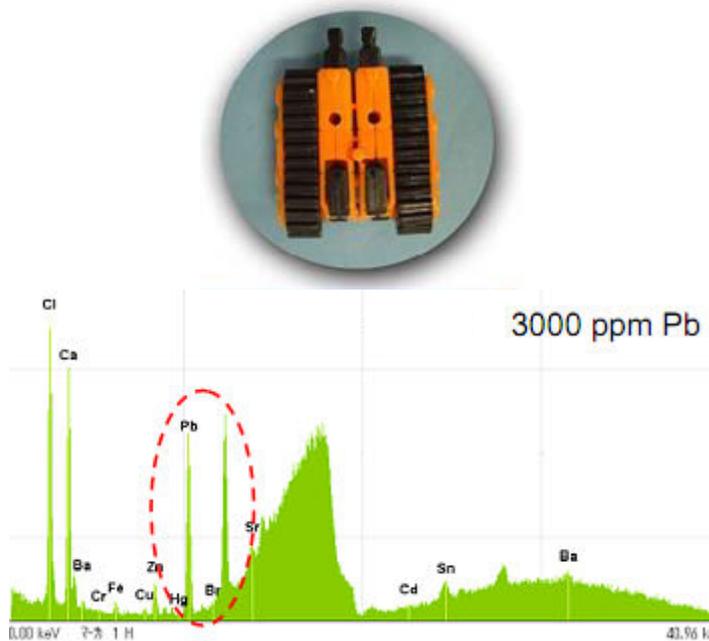
| Zat Aditif    | % Kadar Unsur |         |         |         | Perkiraan Rumus Senyawa                                       |
|---------------|---------------|---------|---------|---------|---|
|               | Na            | Zr      | Si      | P       |   |
| Tanpa Aditif  | 32.3181       | 31.1487 | 23.4843 | 13.0489 | $\text{Na}_{2.7}\text{Zr}_{2.6}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}$ |
| Asam Tartarat | 28.9689       | 38.9233 | 22.3369 | 9.7708  | $\text{Na}_{2.7}\text{Zr}_{3.6}\text{Si}_{2.1}\text{P}_{0.9}$ |

Hasil ini menunjukkan rumus kimia material yang dihasilkan mendekati rumus stoikiometri NASICON  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  yang berstruktur rhombohedral simetri. Terlihat pula adanya Zr berlebih pada NASICON. Hal ini diperkirakan karena terbentuknya  $\text{ZrO}_2$  pada material yang dihasilkan. Hal ini didukung pula oleh analisis XRD dan FT-IR yang menunjukkan adanya puncak-puncak  $\text{ZrO}_2$ .

### 2. Analisa Logam Berat dalam Suatu Bahan

Aplikasi lain dari analisa menggunakan instrumen difraktometer fluoresensi sinar-x (x-ray fluorescence) adalah untuk mendeteksi kandungan logam berat yang terdapat dalam suatu bahan. Sebagai contoh, XRF dapat

digunakan untuk mendeteksi keberadaan timbal yang terkandung dalam mainan anak. Timbal dapat menyebabkan berbagai gangguan kesehatan seperti, mengganggu kecerdasan, gangguan pada lutut, anemia dan bahkan kerusakan otak permanen. Oleh karena itu, sangatlah penting bagi perusahaan manufaktur, importer, maupun laboratorium untuk memiliki alat uji yang akurat untuk mendeteksi material berbahaya tersebut. Dengan menggunakan analisa XRF, tidak hanya dapat mendeteksi keberadaan suatu material, melainkan dapat pula diketahui konsentrasi material tersebut (dalam % maupun ppm). Salah satu tipe instrumen XRF adalah micro-XRF seri XGT, yang mampu mendeteksi keberadaan timbal pada mainan dalam waktu 30 detik.



Gambar 3.2.4. Hasil analisis XRF pada sebuah contoh mainan

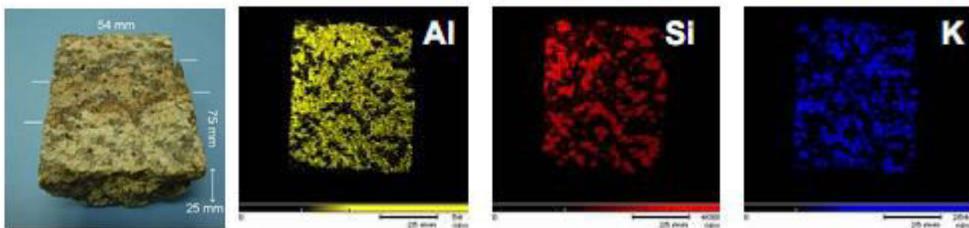
### 3. Analisa Mineral yang Terkandung dalam Batuan

Salah satu keuntungan analisa dengan XRF adalah tidak merusak sampel yang dianalisa. Oleh karena itu, instrumen ini sering digunakan untuk menganalisa kandungan mineral yang terdapat pada batuan. XRF seri XGT-5000 telah dilengkapi dengan wadah yang dapat menampung sampel dengan ukuran cukup besar, sehingga tidak diperlukan preparasi sampel

seperti pemotongan atau penggerusan. Dengan analisa ini, dapat diketahui pula distribusi dari material yang ingin dianalisa.



Berikut ini diperlihatkan contoh analisa granit (Masahiro Chigira).



Gambar 3.2.5. Contoh analisa granit (Masahiro Chigira)

### F. Penentuan Konsentrasi Unsur

Pada dasarnya, prinsip penentuan konsentrasi unsur dalam analit dengan menggunakan metode XRF sangatlah sederhana, yakni dengan menggunakan prinsip kesebandingan antara konsentrasi unsur standar dengan intensitas yang terbentuk untuk nilai konsentrasi tersebut. Persamaan berikut dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi unsur dalam analit:

$$C_i^{std} = kI_i^{std}$$

$$k = C_i^{std}/I_i^{std}$$

$$C_i^{an} = kI_i^{an}$$

Keterangan:

- $C_i^{std}$  = konsentrasi suatu unsur dalam standar
- $I_i^{std}$  = Intensitas sinar-X unsur I dalam standar
- $C_i^{an}$  = konsentrasi unsur dalam analit
- $I_i^{ana}$  = Intensitas sinar-X dari unsur di dalam analit
- k = konstanta kesebandingan

Berdasarkan persamaan tersebut maka untuk setiap unsur standar murni yang konsentrasinya diketahui, akan tampak pada puncak diagram

XRF tertentu dengan intensitas tertentu pula. Oleh karena itu, dengan mengetahui konstanta kesebandingan yang menghubungkan persamaan antara konsentrasi standar dengan intensitas yang terbentuk, maka konstanta kesebandingan tersebut dapat digunakan untuk menghubungkan intensitas yang dihasilkan ketika unsur pada analit terbentuk pada diagram XRF. Dengan demikian konsentrasi unsur dalam analit dapat diketahui. Kelebihan metode ini adalah puncak serta konstanta kesebandingan untuk setiap unsur sudah terdapat dalam *database* instrumen ini, sehingga tidak perlu lagi dilakukan preparasi blanko untuk setiap kali pengukuran.

Dalam aplikasinya, metode XRF memiliki sejumlah kelebihan, diantaranya adalah:

- Dapat menentukan unsur dalam material tanpa perlu adanya standar.
- Dapat menentukan kandungan mineral dalam bahan biologik maupun dalam tubuh secara langsung.
- Akurasi yang relatif tinggi.

Kelemahan dari metode XRF, diantaranya adalah:

- Keterbatasan untuk melakukan analisis secara akurat terhadap unsur yang memiliki  $Z < 9$ .
- Analisa XRF tidak mampu membedakan isotop dari sebuah unsur, sehingga analisa material semacam ini dapat dilakukan dengan menggunakan instrumen lain seperti *Thermal Ionization Mass Spectrometry* (TIMS) dan *Secondary Ion Mass Spectrometer* (SIMS).
- Analisa XRF tidak dapat membedakan ion pada unsur yang sama pada keadaan valensi yang berbeda.
- Tidak dapat mengetahui senyawa apa yang dibentuk oleh unsur-unsur yang terkandung dalam material yang akan kita teliti.
- Tidak dapat menentukan struktur dari atom yang membentuk material itu.

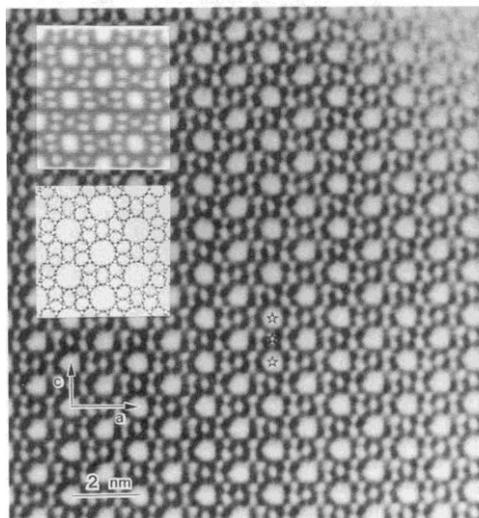
**Latihan Soal**

1. Bagaimanakah prinsip kerja XRF?
2. Apa yang membedakan analisa XRF dan XRD (tujuan analisa dan prinsip kerja)?
3. Bagaimanakah XRF dapat digunakan untuk mengidentifikasi unsur?
4. Jelaskan fungsi komponen-komponen pada XRF?
5. Faktor-faktor apa saja yang dapat mempengaruhi hasil analisa XRF?

## BAB IV TEKNIK MIKROSKOPI

Mengamati permukaan zat padat, apabila memungkinkan dalam skala atomis secara lebih rinci, merupakan salah satu tujuan yang ingin dicapai pada penelitian kimia (material). Akan tetapi, peralatan untuk mengamati partikel yang kecil seperti mikroskop optik tidak dapat digunakan untuk tujuan ini. Panjang gelombang sinar tampak yang digunakan (berkisar ratusan nanometer) hanya dapat mendeteksi benda dengan ukuran lebih besar dari 1 mikrometer. Kelemahan ini dapat diatasi dengan menggantikan sumber sinar (sinar tampak) dengan berkas elektron. Peralatan mikroskop yang menggunakan berkas elektron sebagai sumber energi agar berinteraksi dengan material untuk mendapatkan gambar dari objek yang diamati dinamakan mikroskop elektron.

Teknik mikroskop elektron merupakan cara yang relatif sederhana untuk menentukan bentuk dan ukuran partikel. Pada spesifikasi alat tertentu teknik ini dapat memberikan informasi tentang komposisi dan struktur internal suatu materi. Teknik ini juga telah menghasilkan gambar yang sangat menakjubkan seperti tampak pada Gambar 4.1 dimana partikel dalam skala molekuler dapat teramati.

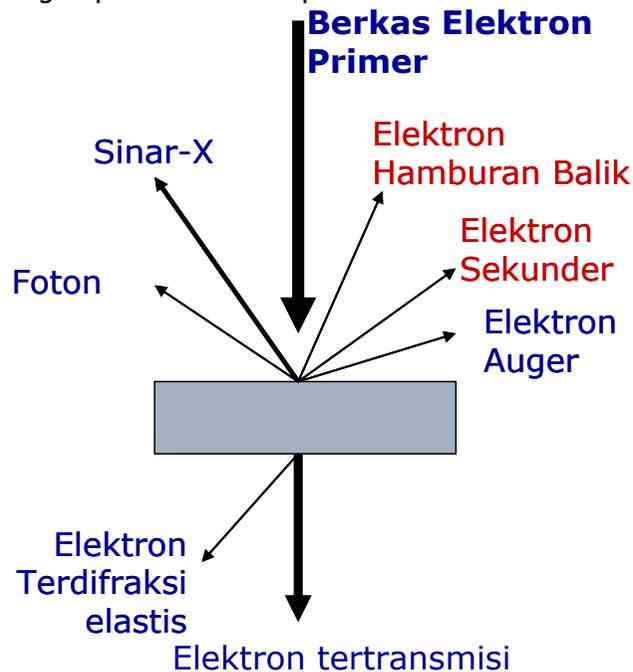


Gambar 4.1. Hasil pengukuran mikroskop elektron transmisi yang menghasilkan gambaran struktur morfologi zeolith (ZSM-5).

### A. Interaksi Elektron dengan Materi

Mikroskop elektron yang dikembangkan sejak 50 tahun yang lalu dapat menghasilkan gambar suatu objek dengan perbesaran sampai dengan jutaan kali dan mengamati detil objek sampai skala 0,1 nanometer. Teknik ini menjadi sangat populer untuk mengamati material padat seperti morfologi dan topologi permukaan material baru, katalis, dan sebagainya.

Berkas elektron memiliki karakteristik panjang gelombang yang lebih rendah dari satu angstrom sehingga dapat digunakan untuk mengamati objek secara detail pada skala atomis. Gambar 4.2 merangkum peristiwa yang terjadi jika elektron dengan energi sekitar 100 sampai dengan 400 keV bertumbukan dengan permukaan sampel.



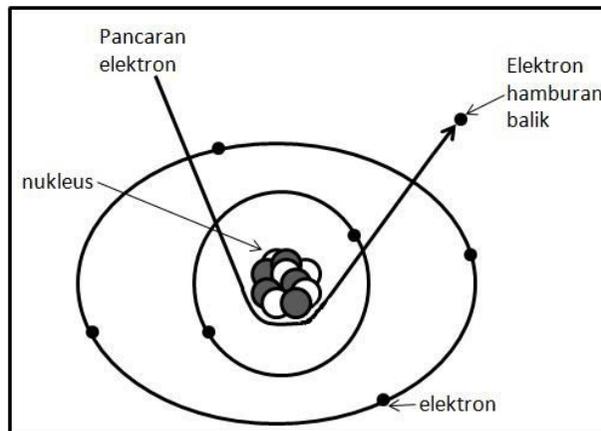
Gambar 4.2. Interaksi antara elektron dengan sampel pada mikroskop elektron.

Berkas elektron yang menumbuk suatu sampel tertentu, dapat berinteraksi dalam berbagai bentuk, tetapi dapat dirangkum ke dalam dua kelompok, yaitu:

1. Bergantung pada ketebalan sampel, sejumlah elektron akan melewati (ditransmisikan) tanpa mengalami kehilangan energi. Penurunan

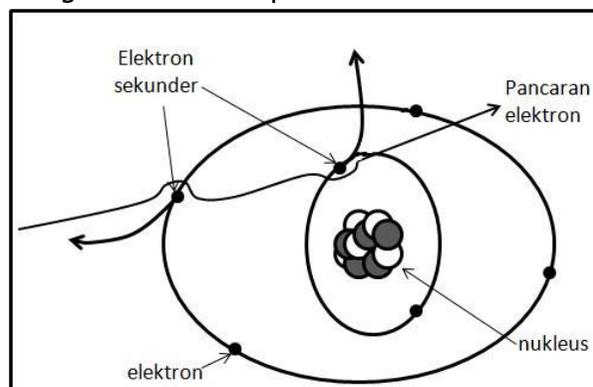
intensitas berkas elektron sangat bergantung pada ketebalan sampel, selanjutnya elektron yang ditransmisikan akan menghasilkan gambar dua dimensi dari sampel yang dipelajari.

2. Elektron mengalami hamburan balik (*backscattered electron*) akibat berinteraksi dengan inti atom di dalam sampel yang bermuatan positif (Gambar 4.3). Jenis interaksi ini yang akan dideteksi dan menjadi dasar dalam penggambaran imej pada Scanning Elektron Microscope (SEM).



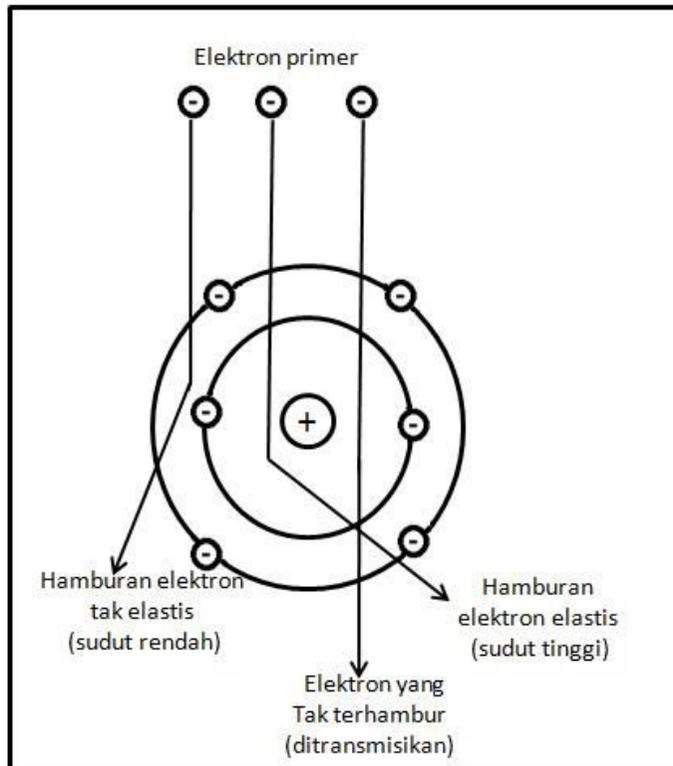
Gambar 4.3. Interaksi berkas elektron dengan sampel yang menghasilkan hamburan balik.

3. Elektron bertumbukan dan mengeksitasi elektron pada sampel keluar sehingga menghasilkan elektron sekunder (Gambar 4.4). Peristiwa ini biasanya disertai dengan pemancaran sinar-X yang dapat dideteksi untuk kepentingan analisa komposisi.



Gambar 4.4. Interaksi elektron dengan sampel yang menghasilkan elektron sekunder dengan sinar-X.

4. Sejumlah elektron dihamburkan secara elastis. Jenis interaksi ini yang menjadi dasar/digunakan pada mikroskopi elektron transmisi (Gambar 4.5).



Gambar 4.5. Interaksi berkas elektron dengan materi yang menghasilkan elektron transmisi.

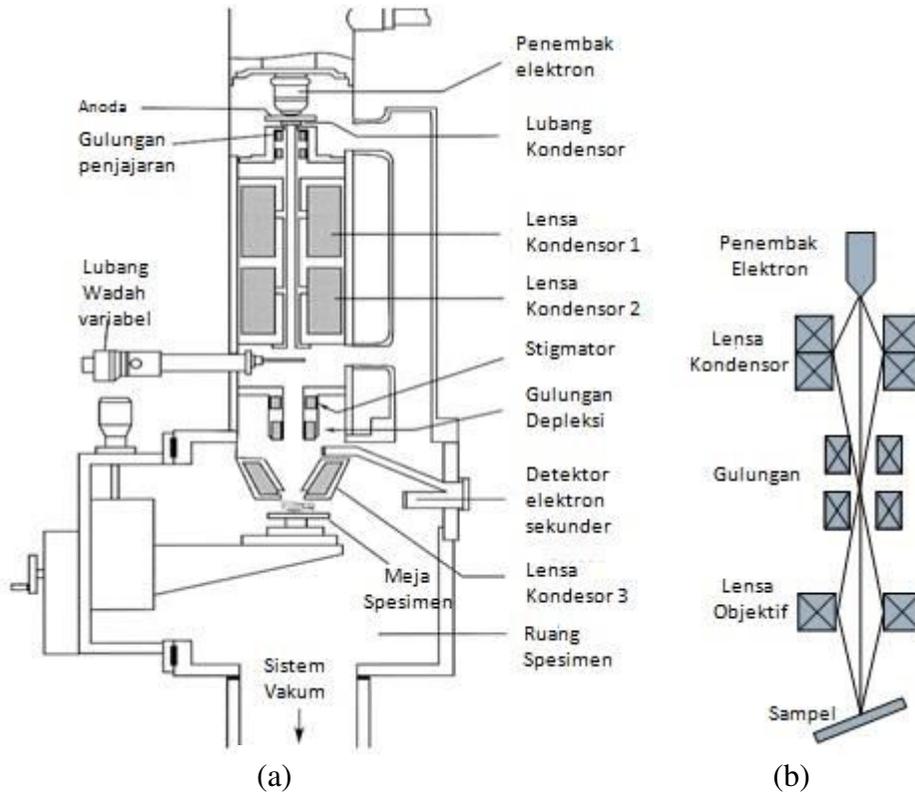
## B. Instrumentasi Mikroskop Elektron

Berdasarkan berkas elektron yang dideteksi (bagian yang ditransmisi atau dihamburkan) instrumentasi elektron mikroskopi terdiri dari dua tipe, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Transmission Electron Microscopy* (TEM).

Pada SEM, berkas elektron ditembakkan pada permukaan sampel, sedangkan imejnya diperoleh berdasarkan hasil deteksi elektron yang dihamburkan atau berdasarkan elektron sekunder. Elektron sekunder

berasal dari permukaan sampel dan memiliki energi yang rendah sekitar 5-50 eV. Sedangkan elektron yang dihamburkan berasal dari bagian sampel yang lebih dalam dan memberikan informasi tentang komposisi sampel karena elektron yang lebih berat menghamburkan secara lebih kuat dan tampak lebih terang pada image yang dihasilkan.

Secara skematis instrumentasi SEM ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6a Skema instrument SEM yang disederhanakan, b) skema instrumen SEM yang lebih detail.

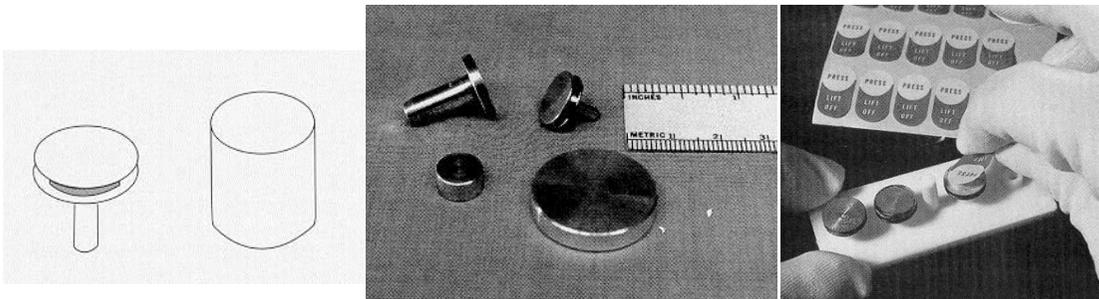
Pengoperasian SEM dilakukan dalam keadaan vakum ( $10^{-6}$  bar) sehingga elektron hanya berinteraksi dengan sampel yang diteliti.

### C. Penyiapan Sampel SEM

Sampel yang akan dipelajari dan akan diambil gambarnya dengan SEM harus bersifat konduktif, dan karena pengoperasian SEM berlangsung dalam keadaan vakum maka sampel harus bebas air dan lemak. Untuk

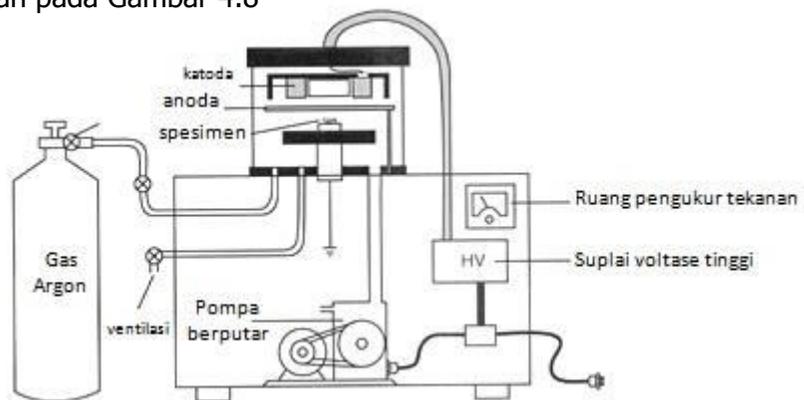
sampel yang tidak konduktif, sampel harus di 'sputering' (dilapisi secara tipis) dengan Au atau Pt. Prosedur *sputering* sampel non konduktif ini adalah:

1. Bersihkan sampel.
2. Keringkan; dengan vakum jika memungkinkan (sampel harus bebas dari H<sub>2</sub>O).
3. Tempatkan sampel pada sampel holder, ukuran sampel holder adalah 12 mm atau 25 mm. Untuk menempelkan sampel diperlukan *double-sided tape conductive*. Area yang dipelajari sebaiknya diletakan pada sudut 45 derajat. Kontak area yang luas akan menguntungkan bagi proses analisis. Gambar 4.7 menunjukkan bentuk sampel holder dan cara penyiapan sampel SEM.



Gambar 4.7 Bentuk sampel holder dan cara penyiapan sampel SEM

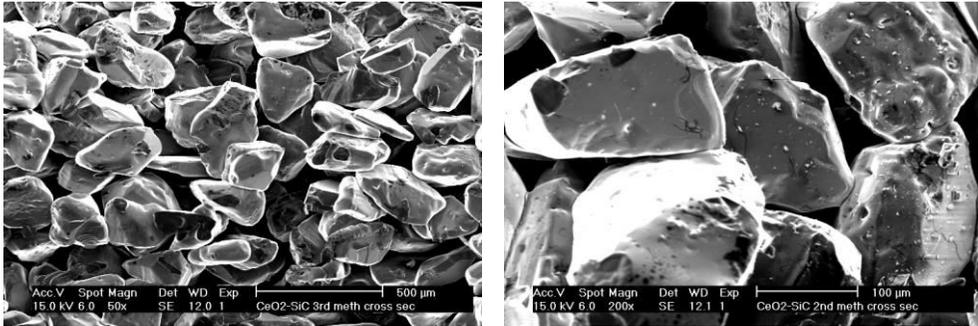
4. Sputter dengan Au atau Pt menggunakan alat sputering sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.8



Gambar 4.8. Skema peralatan *sputering*

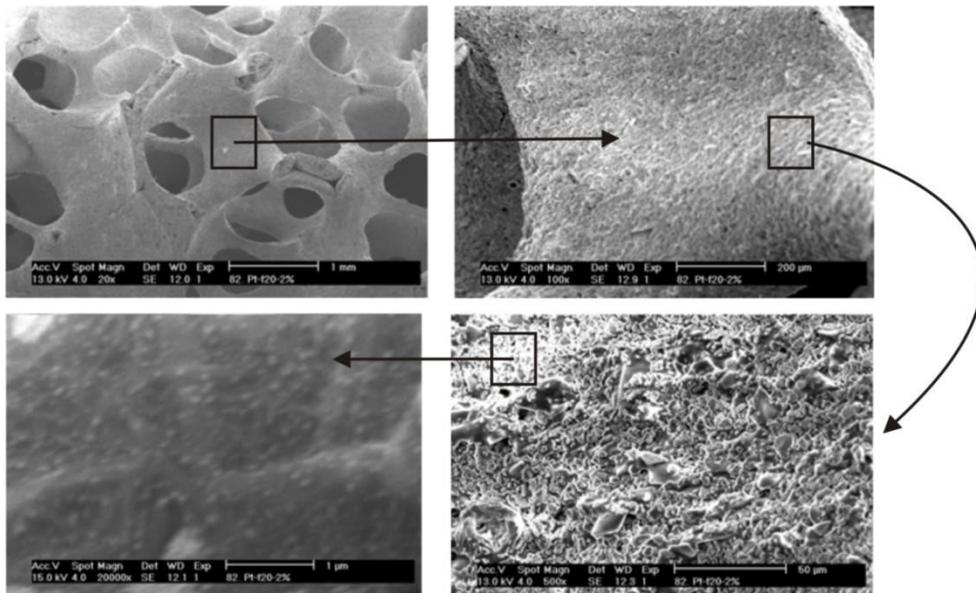
**D. Aplikasi SEM dan Beberapa Contoh**

Analisa dengan elektron mikroskopi telah banyak digunakan, misalnya untuk mempelajari morfologi permukaan material membran silikon karbida. Perhatikan bahwa struktur mikroskopis sangat berbeda dengan penampakan makroskopisnya (Gambar 4.9).



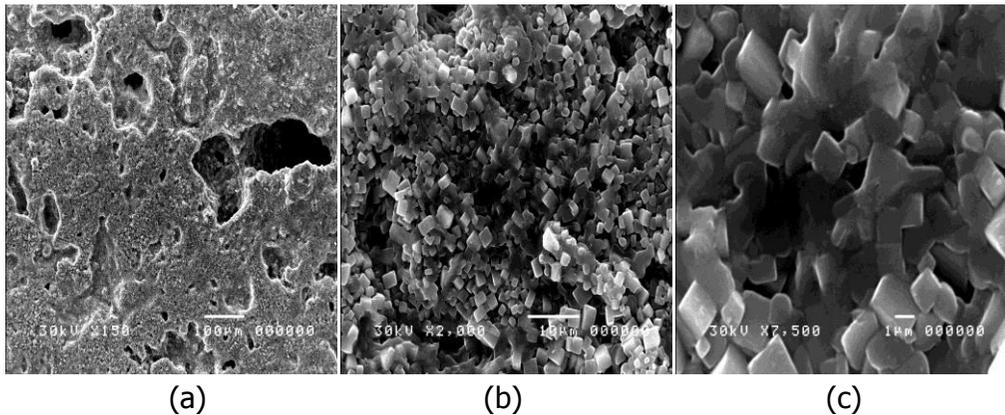
Gambar 4.9. Contoh foto SEM dari membran keramik silikon karbida

Gambar 4.10 menunjukkan keberadaan partikel katalis yang berada pada permukaan material busa keramik (*ceramic foam*). Tampak bahwa partikel katalis pada skala ratusan nanometer tersebar pada permukaan material SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang menyusun busa keramik (*ceramic foam*).



Gambar 4.10. Partikel katalis yang berada pada permukaan material foam keramik (*ceramic foam*) dengan basis materi SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Gambar 4.11 menunjukkan, morfologi permukaan material NASICON yang dipreparasi di laboratorium penelitian kimia UPI. Tampak bahwa material NASICON hasil preparasi menunjukkan bentuk partikel yang seragam serta ukuran yang relatif sama (Setiabudi, 2005).

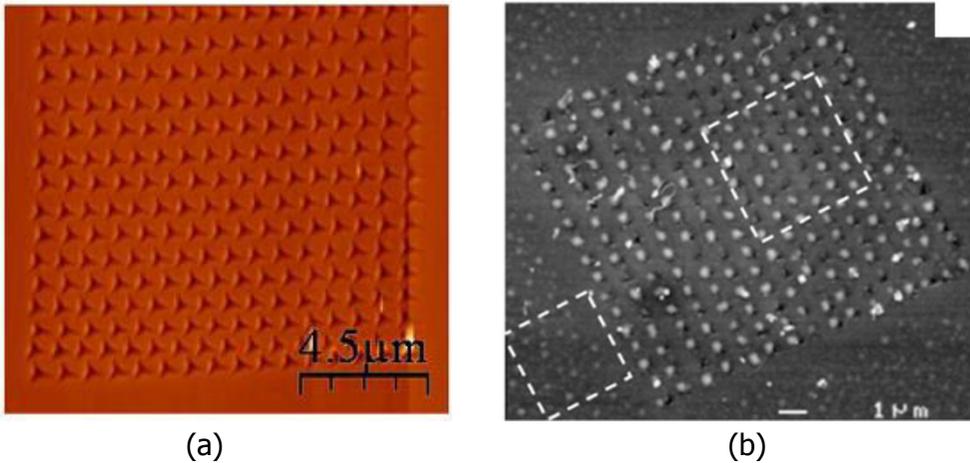


Gambar 4.11. Mikrograf SEM sampel  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ; temperatur sintering 1000C, waktu sintering 1 jam.

### Contoh Penggunaan SEM dalam Penelitian

#### 1. Mengamati proses terjadinya pembentukan carbon *nanotube* (CNT)

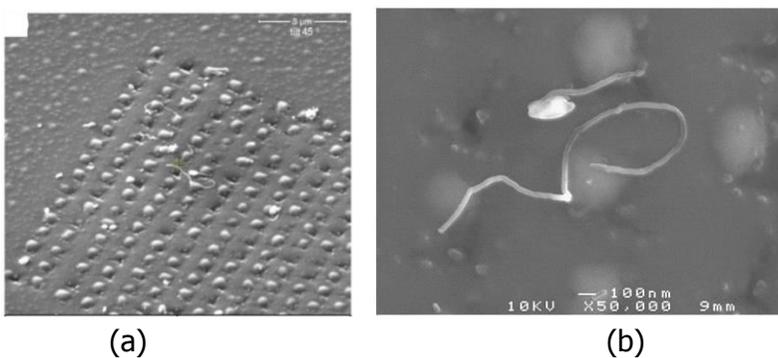
Sintesis carbon *nanotube* yang terkontrol merupakan hal yang sangat diinginkan terutama untuk kepentingan nano-elektronik. Selama ini, pengontrolan sintesis carbon *nanotube* dilakukan dengan menggunakan katalis logam untuk membantu proses nukleasi dan pertumbuhan CNT. Salah satu kelemahan katalis logam adalah kurang kompatibel dengan teknologi semikonduktor berbasis silikon. Oleh karena itu, Capasso dkk (2010) meneliti tentang kemungkinan terjadinya nukleasi CNT tanpa menggunakan katalis logam. Pada penelitiannya, Capasso dkk (2010) menggunakan Ge nano-partikel yang disusun di atas permukaan silikon. Asetilena digunakan sebagai sumber karbondan disintesis menjadi CNT menggunakan teknik *Chemical Vapour Deposition* (CVD).



Sumber: Capasso dkk, 2010.

Gambar 4.12 (a) Pembentukan pola pada permukaan silika; (b) Permukaan silika yang telah lapisi oleh Ge melalui teknik eaporasi pada suhu 580°C

Sebagaimana terlihat pada Gambar 4.12 (a), pola pada permukaan silika dibentuk dengan teknik nanoindentasi menggunakan metode *diamond tip* (Berkovich) *fitted dan Hysitron Triboindenter*. Gambar 4.12 (b) memperlihatkan bagian yang berpola pada silikon yang telah dilapisi oleh Ge melalui teknik evaporasi pada suhu 580°C. Nukleasi CNT mulai terlihat setelah material tersebut dialiri asetilen pada tekanan rendah (12 Torr) pada suhu 750°C selama 20 menit.



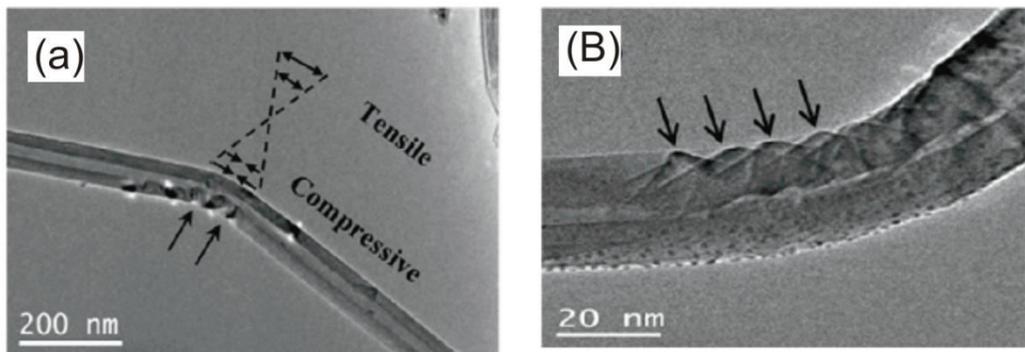
Sumber: Capasso dkk, 2010.

Gambar 4.13 (a) Nukleasi CNT mulai terbentuk, penampakan SEM pada skala 3µm; (b) perbesaran dari tampilan nukleasi CNT sampai skala 100nm.

Hasil penelitian ini menyimpulkan bahwa CNT dapat disintesis tanpa menggunakan katalis logam, yaitu dengan menggunakan Ge. Proses ini dapat menguntungkan bagi pemanfaatan untuk bidang nano-elektronik karena cepat terbentuk dan juga kompatibel dengan silikon.

## 2. Mempelajari reversibilitas kawat nano Boron-Nitride *nanotube* (BNNT)

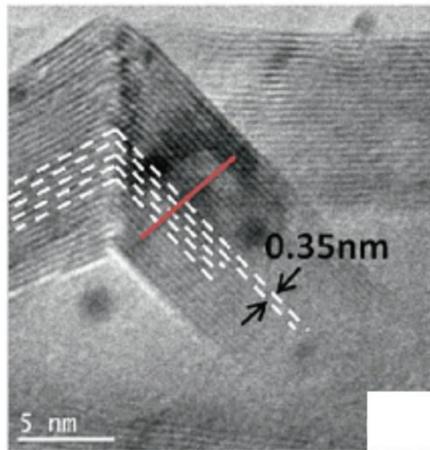
Boron-Nitride *nanotube* merupakan salah satu alternatif dari carbon *nanotube* yang memiliki kelebihan dalam hal stabilitas kimia dan konduktivitas termal. Material ini banyak digunakan untuk kepentingan nano-elektronik. Fleksibilitas material ini sangat mempengaruhi properti mekanisnya. Semakin fleksibel tentunya semakin baik, karena daya tahannya akan semakin tinggi, dengan kata lain tidak mudah patah. Ghassemi dkk (2011) menunjukkan bahwa instrumen TEM dapat digunakan untuk melihat kelenturan material BNNT dan memperhitungkan tegangan maksimum yang dapat ditahan agar material dapat kembali pada keadaan semula setelah mengalami penekukan.



Sumber: Ghassemi dkk, 2011.

Gambar 4.14 Mikrograf TEM yang memperlihatkan terjadinya kerutan pada BNNT setelah mengalami penekukan (a) skala 200 nm (b) perbesaran hingga skala 20 nm;

Menggunakan instrumen TEM dengan resolusi tinggi (*High Resolution TEM*), penampakan tekukan dapat diperbesar hingga mencapai skala 5 nm. Dengan demikian dapat dihitung jarak antara setiap lapisan pada masing-masing tekukan yang terbentuk serta sudut tekukannya, sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.15.



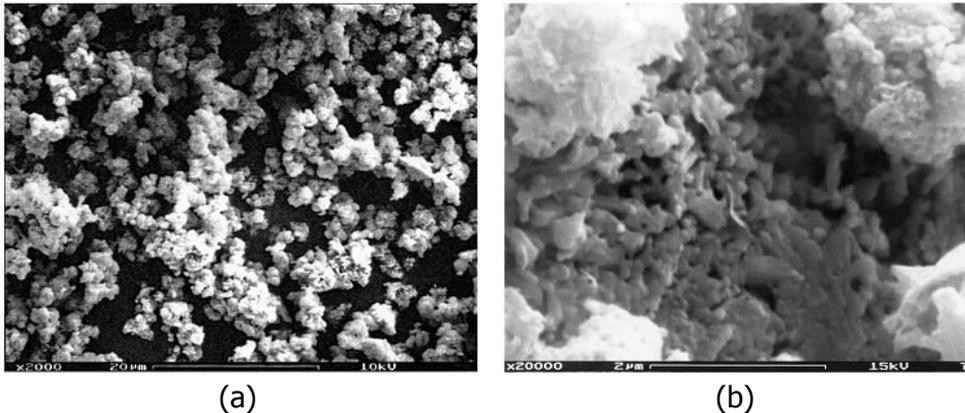
*Sumber: Ghassemi dkk, 2011.*

Gambar 4.15 Mikrograf TEM pada skala 5 nm yang memperlihatkan terjadinya kerutan pada BNNT setelah mengalami penekukan.

Terjadinya kerutan dipengaruhi oleh ketebalan (diameter) dinding *nanotube* dan diameter lengkungan yang terbentuk akibat penekukan. Perbandingan antara diameter dinding ( $r$ ) dan diameter lengkungan ( $R$ ) dinamakan  $\epsilon$ . Penelitian Ghassemi dkk (2011) pada akhirnya menyimpulkan bahwa pembentukan kerutan pertama kali terjadi pada BNNT ketika memiliki nilai  $\epsilon$  sebesar 4,1%. BNNT dapat kembali ke bentuk semula (reversibel) setelah mengalami penekukan yang mencapai nilai  $\epsilon$  sebesar 26%.

### 3. Mengamati reaksi pembentukan material superkonduktor berbasis Bi.

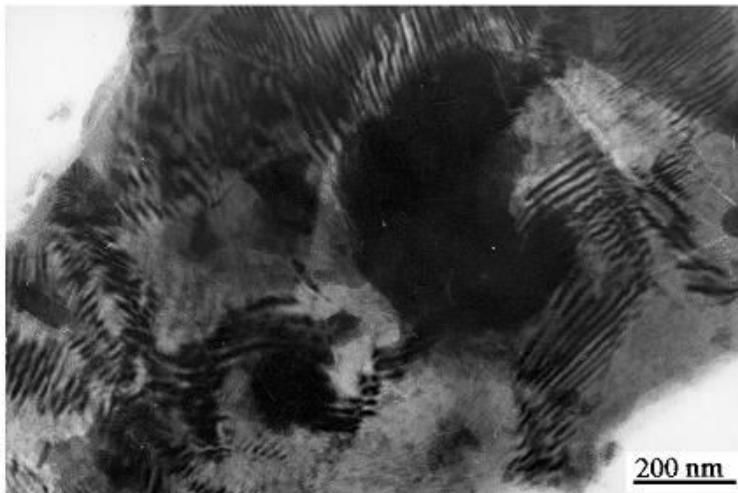
Bi-Sr-Ca-Cu-O disintesis sebagai material superkonduktor. Tahapan sintesisnya diawali dengan proses kopresipitasi masing-masing material yang berasal dari persenyawaan oksalat. Setelah itu, material tersebut dikristalisasi dan mengalami proses pemanasan. Setelah proses pemanasan, terbentuk kristal yang menyerupai mika dan memiliki kecenderungan pola yang teratur.



Sumber: Popa dkk, 2000.

Gambar 4.16 (a) Mikrograf SEM yang menunjukkan awal terjadinya kopresipitasi ke-empat senyawa oksalat; (b) Proses kopresipitasi pada suhu  $600^{\circ}\text{C}/1$  jam.

Gambar 4.16 (a) memperlihatkan masih banyaknya partikel dalam bentuk serbuk berukuran  $0,1-0,4\mu\text{m}$ . Gambar 4.16 (b) memperlihatkan bahwa pada suhu  $600^{\circ}\text{C}$  mulai terjadi penggumpalan dan homogenisasi yang merupakan tahap awal terjadinya reaksi penggabungan keempat material oksalat. Pemanasan selanjutnya pada suhu  $850^{\circ}\text{C}/4$  jam menghasilkan tampilan yang menyerupai kristal.



Sumber: Popa dkk, 2000.

Gambar 4.17. Mikrograf SEM yang menunjukkan proses kopresipitasi pada suhu  $850^{\circ}\text{C}/4$  jam.

**Latihan Soal**

1. Jelaskan bagaimana prinsip kerja SEM?
2. Jelaskan fungsi bagian-bagian instrumen SEM?
3. Apakah yang dimaksud dengan sputering?
4. Jelaskan beberapa contoh aplikasi SEM?

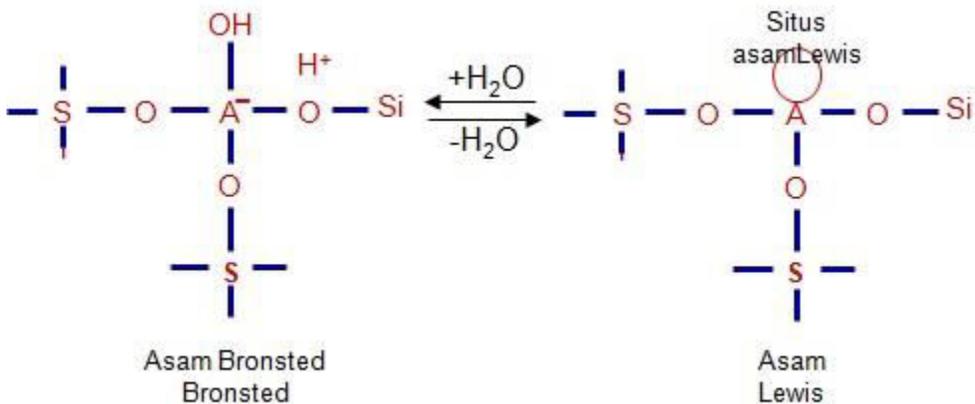
## BAB V

### ANALISA KEASAMAN MATERIAL PADATAN

#### A. Padatan Sebagai Asam

Saat ini padatan yang bersifat asam telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi dan proses kimia. Asumsi bahwa permukaan padatan dapat bersifat asam berawal dari (1) pengamatan atas reaksi *cracking* (perengkahan) minyak bumi yang dikatalisis oleh lempung atau senyawa yang mengandung silika-alumina yang menghasilkan lebih banyak produk daripada perengkahan secara termal (*thermal cracking*) dan (2) karakteristik reaksi yang dikatalisis padatan ini sama dengan reaksi-reaksi yang dikatalisis asam.

Walaupun masih menjadi perdebatan, struktur material silika-alumina, misalnya pada zeolite atau bentonite, dapat digambarkan dalam bentuk yang disederhanakan sebagai berikut:



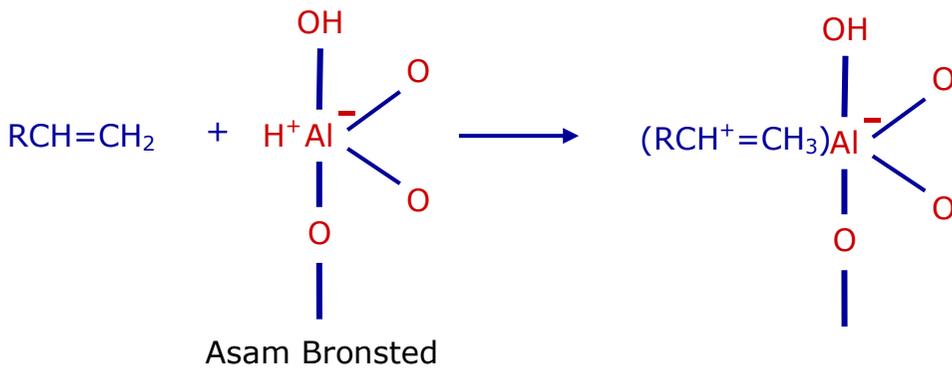
Jika atom aluminium yang bervalensi tiga (trivalen) digantikan oleh atom silikon yang bervalensi empat (kuadrivalen), maka muatan bersih yang dihasilkan akan menjadi negatif. Muatan negatif ini harus distabilkan oleh muatan positif yang ada disekitarnya misalnya oleh proton. Muatan positif ini dapat dihasilkan dari disosiasi air membentuk gugus hidroksil pada atom aluminium. Pada struktur yang dihasilkan baik atom silikon maupun aluminium keduanya menjadi berikatan secara tetrahedral.

Jika struktur yang dihasilkan dipanaskan, air (dalam bentuk  $\text{H}^+$  dan  $\text{OH}^-$  yang terserap) dapat dilepaskan. Pada peristiwa ini asam Bronsted berubah menjadi asam Lewis. Pada struktur asam Lewis, atom aluminium

menjadi terkoordinasi dengan tiga ikatan sedangkan atom silikon terkoordinasi dengan empat ikatan. Proses sebaillnya dapat pula dikondisikan untuk terjadi.

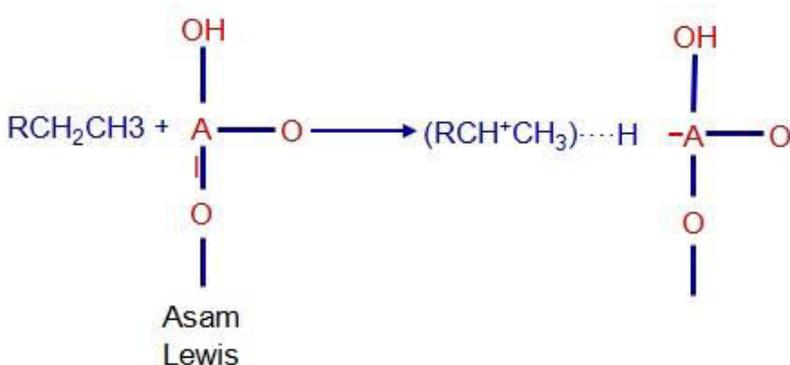
### 1. Padatan sebagai Asam Bronsted

Dalam proses katalisis, peranan padatan sebagai asam Bronsted (donor proton) dapat digambarkan pada persamaan 2.1. Ion H<sup>+</sup> yang teradsorpsi pada padatan asam, bereaksi dengan ikatan rangkap pada senyawa alkene membentuk ion carbanium yang reaktif. Ion karbanium selanjutnya bereaksi dengan spesi yang diinginkan.



### 2. Padatan sebagai Asam Lewis

Sementara itu, padatan juga dapat berperan sebagai asam Lewis (Akseptor elektron) pada proses katalisis. Dalam proses ini, situs asam Lewis dari padatan (atom Al) menerima pasangan elektron yang semula digunakan oleh ikatan CH pada gugus metil hingga terbentuk ion karbanium.

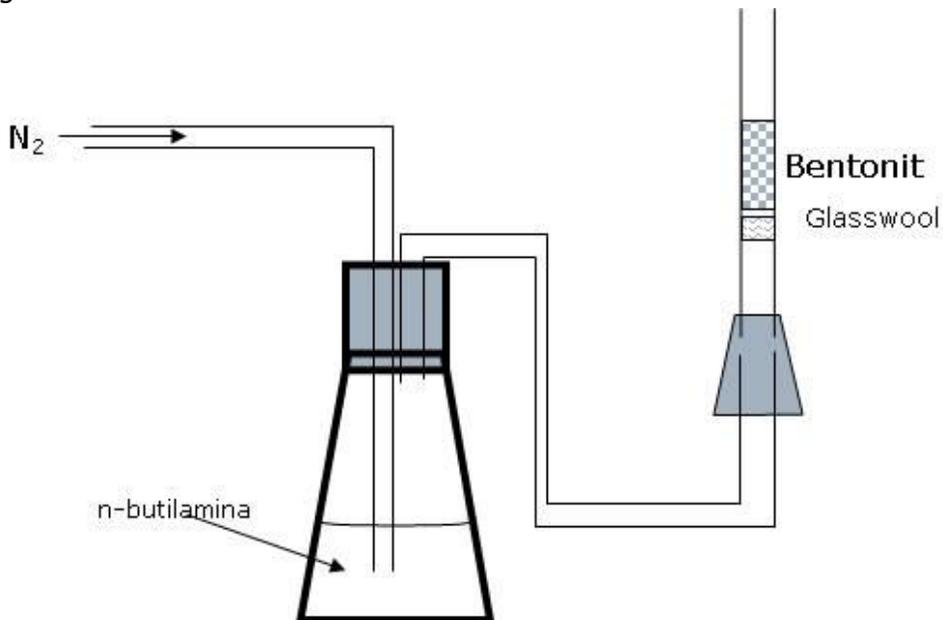


### 3. Total Acid Sites

Dalam mempelajari sifat asam padatan, informasi tentang jumlah total situs asam yang terdapat pada permukaan padatan sangat penting untuk diperoleh. Aktivitas suatu padatan asam, akan sangat tergantung pada jumlah situs asam yang dimiliki. Informasi ini diperlukan apabila sifat asam material ini akan digunakan, misalnya sebagai adsorben atau katalis.. *Total acid sites* biasanya dinyatakan dalam jumlah mol situs asam yang terdapat dalam satu mol padatan (mol/gram) padatan. Terdapat berbagai teknik penentuan yang bisa dilakukan, misalnya adsorpsi n-butil amin. Teknik ini dapat dilakukan melalui dua cara, yakni dengan teknik adsorpsi n-butilamin dilanjutkan dg TPD (desorpsi) dan teknik penentuan tak langsung dengan spektrofotometri.

#### 3.1. Adsorpsi n-butilamin Dilanjutkan dengan TPD (desorpsi)

Penentuan total acid sites menggunakan metode adsorpsi n-butilamin dilanjutkan dg *Temperature programmed desorption (TPD)*. Pada prinsipnya, material yang akan ditentukan jumlah situs asamnya menyerap sejumlah basa organik (n-butil amin). Selanjutnya jumlah n-butil amin terserap ditentukan dengan cara desorpsi. Skema alat yang dapat digunakan untuk menentukan total situs asam ini adalah:



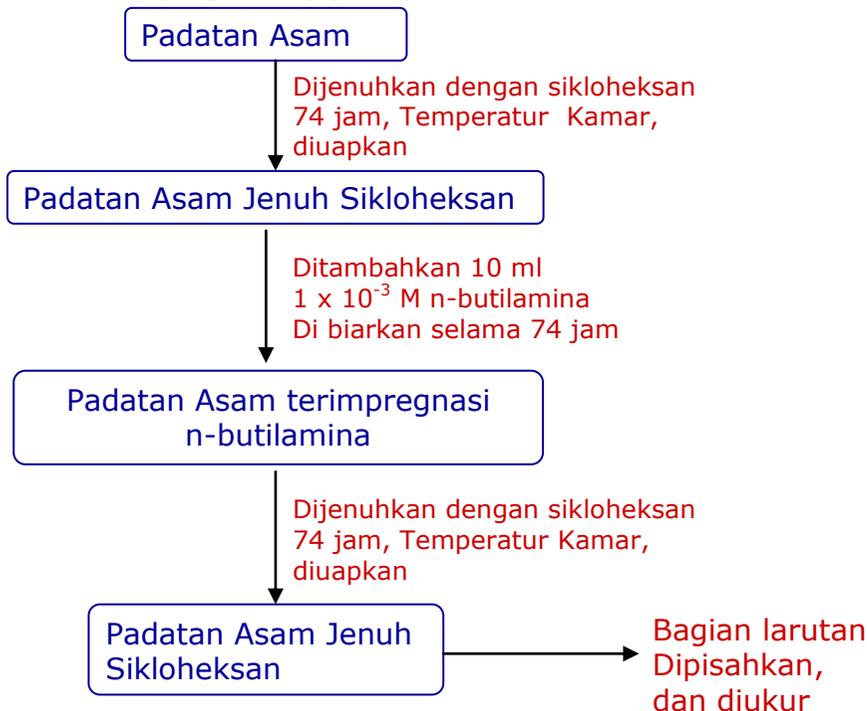
Gambar 5.1 Skema alat penentuan total situs asam

Secara lebih rinci, teknik adsorpsi n-butilamin yang dilanjutkan dengan TPD adalah sebagai berikut:

1. Sebelum dijenuhkan n-butilamin, Sampel bed di "flush" dengan N<sub>2</sub> (aktivasi)
2. n-butilamina (dengan gas N<sub>2</sub> pembawa) dialirkan pada sampel bed
3. n-butilamina akan teradsorpsi pada situs-situs asam Bentonite
4. Penentuan massa n-butilamina teradsorpsi pada bentonite setelah adsorpsi dapat ditentukan dengan:
  - Teknik TGA
  - Pengukuran Selisih massa dengan massa bentonit sebelum adsorpsi
  - Dipanaskan pada ± 200<sup>0</sup>C selisih massa dihitung ulang

**3.2. Penentuan Tak Langsung dengan Teknik Spektrofotometri**

Pada prinsipnya, penentuan total situs asam pada permukaan padatan dengan teknik spektrofotometri ditentukan berdasarkan jumlah n-butil amina yang diserap pada padatan asam.



Bagan alir penentuan total acid site

Prosedur penentuan total Acid Sites:

1. 0,1 g sampel padatan dimasukkan kedalam labu erlenmeyer
2. Sikloheksan ditambahkan secukupnya ke dalam labu
3. Campuran disimpan pada temperatur ruang selama 3 hari
4. Kelebihan sikloheksan di "*shaking*" hingga sikloheksan menguap semua.
5. Buat larutan 1 x 10<sup>-3</sup>M n-butilamina dalam sikloheksan
6. Tentukan  $\lambda_{max}$  untuk serapan n-butilamina dalam sikloheksan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis,
7. Tentukan besarnya serapan larutan 1 x 10<sup>-3</sup>M n-butilamina dalam sikloheksan
8. Tambahkan larutan 10 mL 1 x 10<sup>-3</sup>M n-butilamina dalam sikloheksan ditambahkan ke dalam padatan asam yang sudah dijenuhkan dg. Sikloheksan simpan selama 3 hari pada temperatur ruang
9. Ukur serapan larutan n-butilamina dalam sikloheksan yang konsentrasinya telah berkurang

Penentuan jumlah n-butilamina terserap:

Jumlah n-butilamin yang diserap padatan asam ditentukan dengan mengukur dan menghitung selisih serapan n-butilamin sebelum ditambahkan ke dalam asam dan sesudah ditambahkan ke dalam padatan asam berdasarkan hukum Lambert Beer:

$$A_0 = \varepsilon b c_0$$

$$A_1 = \varepsilon b c_1$$

Index 0 adalah absorbansi dan konsentrasi sebelum adsorpsi

Index 1 adalah absorbansi dan konsentrasi sesudah adsorpsi

### **B. Kekuatan Asam (*Acid Strenght*)**

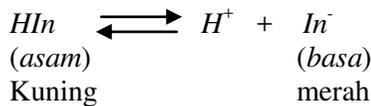
Jika total acid site menggambarkan jumlah situs asam yang terdapat pada suatu padatan dan konsep ini setara dengan jumlah ion H<sup>+</sup> yang terdapat (misalnya) dalam sejumlah (volum) larutan. Maka, pengertian kekuatan asam padatan yang dimaksud sama dengan pengertian pH larutan. Acid Strenght dari suatu padatan asam dapat ditentukan berdasarkan: "kemampuan padatan asam untuk mengubah basa organik netral, yang teradsorpsi pada padatan, menjadi bentuk asam konjugatnya".

Analogi *Acid Strengh* pada pH larutan asam:

1. Rentang pH pada larutan asam/basa dapat ditentukan dg menggunakan indikator
2. Contoh: Indikator metil merah ( $pK_a = 4,8$ ) yang ditambahkan ke dalam larutan:  
 Larutan dg  $pH < 4.4 \rightarrow$  tak berwarna  
 Larutan dg  $pH > 5.2 \rightarrow$  merah

Pada asam dan basa larutan perbandingan  $[In^-]$  terhadap  $[HIn]$ :

- Menentukan warna larutan
- Ditentukan oleh Jmlh  $[H^+]$  yang berasal dari larutan yang diuji

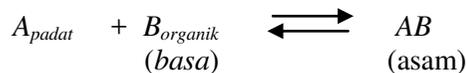


$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Indikator untuk asam padat biasanya berupa basa organik netral. Angap:

- $[B]$  = konsentrasi basa organik  
 $[AB]$  = konsentrasi asam konjugat  
 $[A]$  = konsentrasi situs asam



$$K_a = \frac{[A][B]}{[AB]} \quad [A] = K_a \frac{[AB]}{[B]}$$

$$-\log[A] = -\log K_a + \log \frac{[B]}{[AB]} \quad H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]}$$

Warna indikator yang ditambahkan pada permukaan padatan tergantung pada perbandingan konsentrasi basa dengan konsentrasi asam konjugatnya:

$$\frac{[B]}{[AB]}$$

Perbandingan ini akan menentukan nilai  $[A] = H_0$

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]}$$

Pengertian  $H_0$  equivalent dg pH, akan tetapi untuk mendapatkan interpretasi yang lebih tepat nilai  $H_0$  dapat disetarakan dg konsentrasi  $H_2SO_4$  dg kuantitas tertentu. Table 5.1 mendaftarkan basa-basa organik yang digunakan sebagai indikator larutan asam basa dan padatan asam serta kesetaraannya dengan konsentrasi  $H_2SO_4$ . Kesetaraan dengan konsentrasi asam sulfat menunjukkan bahwa jika padatan asam menunjukkan perubahan warna indikator, misalnya Dicinamalaseton, maka padatan asam tersebut setara dengan asam sulfat berkonsentrasi sangat pekat (48%).

Tabel 5.1 Daftar basa-basa organik yang digunakan sebagai indikator larutan asam basa dan padatan asam serta kesetaraannya dengan konsentrasi  $H_2SO_4$

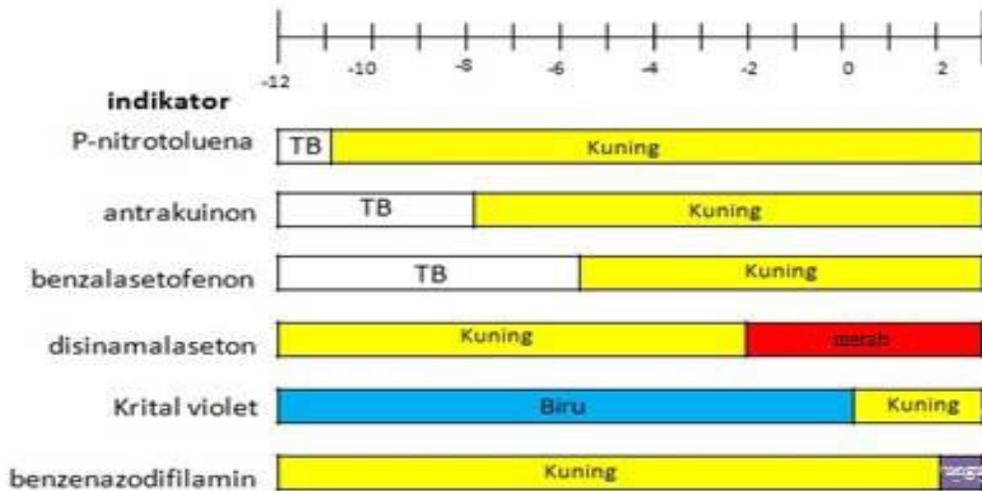
| Indikator                | pKa    | Warna bentuk Basa | Warna bentuk Asam | $[H_2SO_4]$ (%)    |
|--------------------------|--------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Metil merah              | +4.8   | Kuning            | merah             |                    |
| Phenilazonaphtylamine    | +4     | Kuning            | Merah             | $5 \times 10^{-5}$ |
| P-Dimetilaminoazobenzene | +3.3   | Kuning            | Merah             | $3 \times 10^{-4}$ |
| Benzenazodiphylamine     | +1.5   | Kuning            | Purple            | $1.10 \cdot 2$     |
| Cristal violet           | +0.8   | Biru              | Kuning            | 0.1                |
| Dicinamalacetone         | -3     | Kuning            | Merah             | 48                 |
| Benzalacetophenone       | -5.6   | TB                | Kuning            | 71                 |
| Antraquinone             | -8.2   | TB                | Kuning            | 98                 |
| P-nitroyoluene           | -11.35 | TB                | Kuning            | *                  |

Penentuan nilai *acid strenght* dengan indikator dapat dilakukan dengan prosedur Test Warna dengan Indikator. Prosedur ini dapat dilakukan melalui langkah-langka sebagai berikut:

1. Sampel dikeringkan pada temperatur 120 °C
2. Larutan indikator dalam sikloheksan dg konsentrasi 0.1% disiapkan
3. 0.1 gram sampel kering dimasukan kedalam tabung reaksi
4. Tambahkan 3 tetes larutan indikator
5. Catat warnanya

*Catatan:*

*Untuk menghemat, gunakan indikator pada rentang pH yang berada sedikit di bawah dan sdikit di atas perkiraan acid strenght!*



Gambar 5.2. Perubahan warna indikator asam basa

Tabel 5.2 mendaftarkan beberapa nilai *Acid Strenght* dari beberapa material padat yang banyak dipergunakan pada berbagai aplikasi. Data ini menunjukkan bahwa padatan asam memiliki kekuatan asam yang sangat tinggi yang setara dengan asam sulfat berkonsentrasi pekat.

Tabel 5.2 Nilai *Acid Strenght* dari beberapa material padat

| Material           | H <sub>0</sub> |
|--------------------|----------------|
| <b>Lempung</b>     |                |
| Kaolinite Alam     | -3.0 s.d. -5.6 |
| Hidrogen Kaolinite | -5.6 s.d. -8.2 |

|   |                |
|---|----------------|
| Bentonite Alam  | +1.5 s.d. -3.0 |
| Hidrogen Bentonite  | -5.6 s.d. -8.2 |
| <b>Oksida</b>   |                |
| Silika Alumina  | < -8.2         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < -8.2         |
| Silika-Magnesia   | +1.5 s.d. -3.0 |
| Asam<br>SbF <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | <-13.16        |

**C. Contoh Analisa Asam Padatan dalam Penelitian**

**1. Asam padat sebagai katalis pada produksi biodiesel**

Chen & Fang (2011) menggunakan asam padat yang berasal dari glukosa untuk digunakan sebagai katalis untuk memproduksi biodiesel. Penelitian menunjukkan bahwa asam padatan memperlihatkan aktifitas esterifikasi yang baik pada kondisi glukosa dan tepung jagung dicampurkan dengan perbandingan 1:1, dikarbonasi pada suhu 400°C selama 75 menit kemudian disulfonasi dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) pada suhu 150°C selama 5 jam. Hasil analisis menunjukkan bahwa asam padat yang disintesis memiliki situs asam Lewis dan situs asam Bronsted yang disebabkan karena gugus fungsi -SO<sub>3</sub>H dan gugus fungsi -COOH. Hasil konversi asam oleat menjadi biodiesel mencapai 96%.Katalis dapat mengalami deaktivasi setelah penggunaan beberapa kali, namun dapat di regenerasi melalui treatment H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

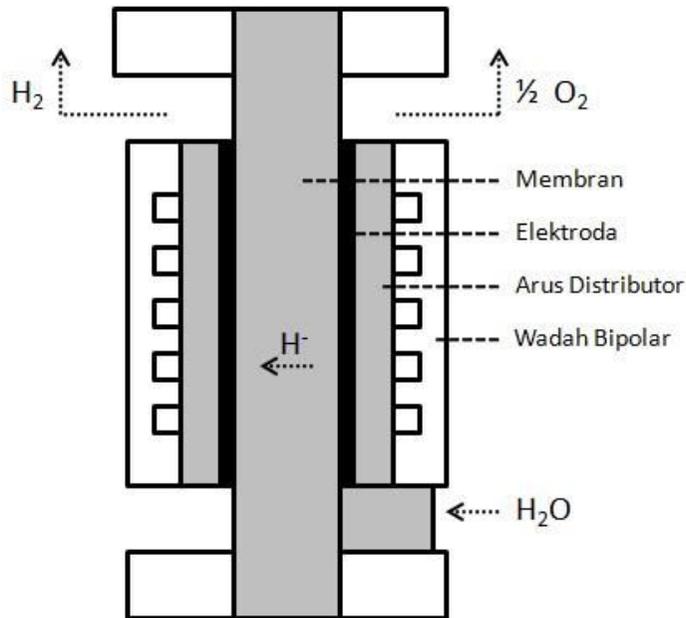
**2. Asam padat sebagai material elektrolit pada membran eletrolisis**

Elektrolisis dengan membran pertukaran proton (*Proton Exchange Membrane-PEM*) merupakan suatu teknik yang efektif dan bersih untuk memproduksi hidrogen dari air. Dengan meningkatkan suhu operasi, kinerja dari membran dapat ditingkatkan. Goni-Urtiaga dkk (2011) meneliti bahwa asam padatan dapat digunakan sebagai elektrolit pada membran pertukaran proton melalui mekanisme perubahan struktur kimia yang menjadikannya sebagai fasa superproton pada suhu di atas 140°C. Untuk dapat berfungsi dengan baik, material elektrolit harus memiliki nilai konduktivitas yang baik (>10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup>) yang stabil pada rentang suhu 150-300°C.

Hidrogen merupakan salah satu alternatif *energy carier* di masa depan. Produksi hidrogen dapat dilakukan dengan teknik *steam reforming*

dari gas alam. Agar lebih berkelanjutan, hidrogen dapat pula diproduksi dari air melalui teknik elektrolisis. Sumber energi yang digunakan untuk proses elektrolisis dapat berasal dari energi yang terbarukan.

Proses elektrolisis banyak yang menggunakan alkalin sebagai material elektrolit karena harganya murah. Namun demikian, membran pertukaran proton (*Proton Exchange Membrane Water Electrolyser* - PEMWE) berpotensi memberikan beberapa kelebihan dibandingkan alkalin, diantaranya: laju produksi hidrogen lebih cepat, desain yang lebih kompak.



Sumber: Goni-Urtiaga dkk, 2011.

Gambar 5.3. Skematik proses produksi hidrogen menggunakan PEM Elektroliser

## BAB VI

### ANALISA MENGGUNAKAN SPEKTROSKOPI INFRAMERAH

#### A. Interaksi Gelombang Elektromagnetik Inframerah dengan Materi

Spektroskopi merupakan studi antaraksi radiasi elektromagnetik dengan materi. Spektroskopi inframerah didasarkan pada fenomena terabsorpsinya radiasi elektromagnetik inframerah oleh vibrasi molekul. Spektroskopi vibrasi ini merupakan teknik yang cukup handal untuk menganalisis struktur molekul. Radiasi elektromagnetik adalah suatu bentuk dari energi yang diteruskan melalui ruang dengan kecepatan yang luar biasa. Tabel 6.1. dan 6.2. memperlihatkan jenis radiasi gelombang elektromagnetik, jenis spektroskopi yang dimungkinkan dan daerah spektrum radiasinya.

Tabel 6.1. Radiasi Elektromagnetik dan Tipe Spektroskopi

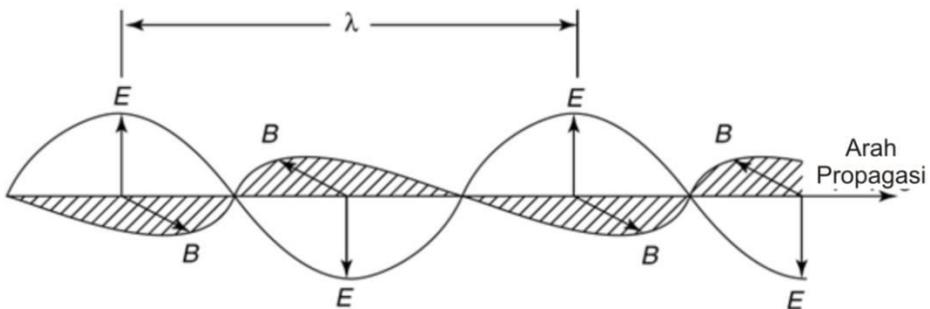
| Radiasi Elektromagnetik | Tipe Spektroskopi  |
|-------------------------|--|
| Sinar Gamma             | Spektroskopi Emisi Sinar Gamma   |
| Sinar X                 | Spektroskopi Absorpsi Sinar X<br>Spektroskopi Emisi Sinar X  |
| Ultra violet            | Spektroskopi Absorpsi UV Vakum<br>Spektroskopi Absorpsi UV<br>Spektroskopi Emisi UV<br>Spektroskopi Fluoresensi UV |
| Sinar Tampak            | Spektroskopi Absorpsi VIS<br>Spektroskopi Emisi VIS<br>Spektroskopi Fluoresensi VIS                                |
| Infra Merah             | Spektroskopi Absorpsi IR<br>Spektroskopi Raman   |
| Gelombang Mikro         | Spektroskopi Gelombang Mikro<br>Spektroskopi Resonansi Paramagnetik Elektron (EPR)                                 |
| Gelombang Radio         | Spektroskopi Resonansi Magnet Inti (NMR)   |

Tabel 6.2. Daerah Spektrum Radiasi Elektromagnetik

|                 |                     |                       |                               |                               |                              |
|-----------------|---------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Perubahan spin  | Perubahan orientasi | Perubahan konfigurasi | Perubahan distribusi elektron | Perubahan distribusi elektron | Perubahan konfigurasi nuklir |
| Gelombang radio | Gelombang mikro     | Infra merah           | Tampak & ultraviolet          | Sinar-X                       | Sinar gamma                  |
|                 | 10                  | $10^3$                | $10^5$                        | $10^7$                        | $10^9$                       |
| Energi (J/mol)  |                     |                       |                               |                               |                              |

Spektroskopi vibrasi dapat dibedakan secara signifikan dari metode spektroskopi yang menggunakan fenomena interaksi material dengan sinar X seperti yang telah dibahas pada Bab III. Spektroskopi vibrasi dapat digunakan untuk menganalisis struktur material organik maupun anorganik. Metode spektroskopi inframerah berguna untuk karakterisasi material, karena material tertentu (material hasil sintesa atau material alami) menyerap radiasi inframerah. Spektrum serapan inframerah suatu material mempunyai pola yang khas, dan berguna untuk identifikasi material dan identifikasi keberadaan gugus-gugus fungsi yang ada. Walaupun demikian metode ini tidak dapat digunakan untuk menganalisis material logam karena radiasi elektromagnetik akan mengalami refleksi dengan kuat jika berinteraksi dengan logam. Pada bab ini akan dibahas metode spektroskopi inframerah berdasarkan prinsip transformasi Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) yang banyak digunakan saintis maupun ahli teknik untuk karakterisasi material.

Radiasi Elektromagnetik mempunyai panjang gelombang, frekuensi, kecepatan, dan amplitudo. Panjang gelombang (dengan simbol  $\lambda$ ) adalah jarak antara dua puncak atau dua lembah dari suatu gelombang seperti terlihat pada Gambar 6.1.



Gambar 6.1. Gelombang Elektromagnetik

Radiasi inframerah dengan frekuensi kurang dari  $100 \text{ cm}^{-1}$  atau dengan panjang gelombang lebih dari  $100 \mu\text{m}$  diserap oleh molekul dan dikonversi ke dalam energi rotasi molekul. Bila radiasi infra merah dengan frekuensi dalam kisaran  $10000$  sampai  $100 \text{ cm}^{-1}$  atau dengan panjang gelombang  $1$  sampai  $100 \mu\text{m}$ , maka radiasi akan diserap oleh molekul dan dikonversi ke dalam energi vibrasi molekul.

Spektroskopi vibrasi mengkarakterisasi gelombang elektromagnetik dalam rumusan bilangan gelombang,  $\bar{\nu}$  yang didefinisikan sebagai resipros dari panjang gelombang dalam satuan  $\text{cm}^{-1}$ .

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

Bilangan gelombang berbanding lurus dengan frekuensi gelombang elektromagnetik ( $\nu$ ) dengan faktor tetapan yang merupakan resipros dari kecepatan cahaya ( $c$ ).

$$\bar{\nu} = 1/c (\nu)$$

Dengan demikian, bilangan gelombang dapat menyatakan besaran energi (energi foton).

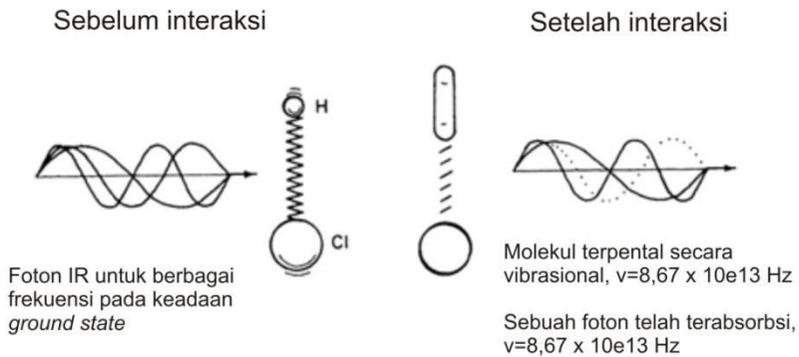
$$E = h \nu$$

Dengan  $h$  menyatakan tetapan Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ ). Energi foton dapat dinyatakan dalam bentuk bilangan gelombang melalui persamaan,

$$E = h c \bar{\nu}$$

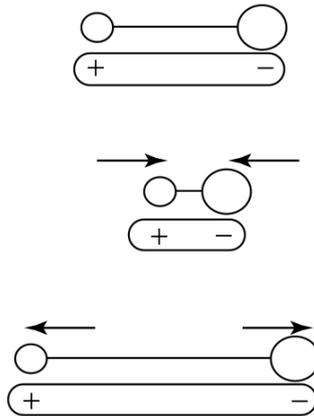
Jika suatu molekul diradiasi oleh gelombang elektromagnetik pada daerah frekuensi inframerah, maka satu frekuensi tertentu akan 'cocok' dengan frekuensi vibrasi molekul. Vibrasi molekul kemudian akan mengalami eksitasi ke tingkat energi vibrasi yang lebih tinggi.

Gambar 6.2. memperlihatkan bagaimana molekul diatomik HCl dengan frekuensi vibrasi  $\nu = 8,67 \times 10^{13} \text{ Hz}$  mengabsorpsi gelombang elektromagnetik dengan frekuensi yang sama. Intensitas absorpsi tergantung pada seberapa efektif energi foton (inframerah) dialihkan pada molekul.



Gambar 6.2. Interaksi Radiasi Inframerah dengan Molekul HCl.

Vibrasi molekul hanya akan terjadi bila suatu molekul terdiri dari dua atom atau lebih. Untuk dapat menyerap radiasi infra merah (aktif inframerah), vibrasi suatu molekul harus menghasilkan perubahan momen dwikutub. Gambar 6.3. memperlihatkan vibrasi molekul yang menghasilkan perubahan momen dwikutub.



Gambar 6.3. Perubahan Momen Dwikutub Molekul Heterointeraksi

Molekul hidrogen klorida mempunyai kerapatan elektron yang tidak sama antar atom pembentuknya. Kerapatan elektron Cl lebih besar dari H. Jadi HCl mempunyai momen dwikutub (disebut juga polar). Momen dwikutub ditentukan oleh besarnya perbedaan muatan dan jarak antara dua inti atom.

$$\mu = \delta \times d$$

Dengan  $\mu$  menyatakan momen dwikutub,  $\delta$  menyatakan besarnya muatan (Debye, D) dan  $d$  merupakan jarak antar dua inti atom yang berikatan. Sebagai akibat dari terjadinya vibrasi, posisi relatif atom-atom dalam sebuah molekul tidaklah tetap tetapi berfluktuasi secara kontinu.

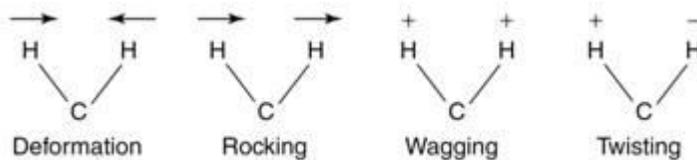
Molekul yang tidak mempunyai momen dwi kutub ( $\mu = 0$ ) atau selama bervibrasi ikatannya tidak menghasilkan perubahan momen dwikutub seperti  $O_2$ ,  $N_2$  atau  $Cl_2$  maka rotasi ataupun vibrasi molekulnya tidak menyerap radiasi infra merah (tidak aktif inframerah).

Terdapat dua jenis vibrasi molekul yaitu *stretching* (ulur) dan *bending* (tekuk). Vibrasi *stretching* adalah pergerakan atom yang teratur sepanjang sumbu ikatan antara dua atom sehingga jarak antara atom dapat bertambah atau berkurang. Vibrasi *stretching* meliputi *stretching* simetris dan *stretching* asimetris. Gambar 6.4. memperlihatkan hal ini.



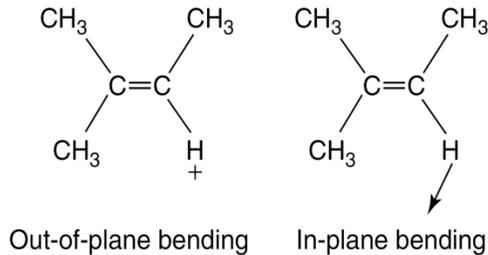
Gambar 6.4. Vibrasi Ulur Simetris dan Asimetris

Vibrasi *bending* adalah pergerakan atom yang menyebabkan perubahan sudut ikatan antara dua ikatan atau pergerakan dari sekelompok atom terhadap atom lainnya. Vibrasi *bending* meliputi *scissoring (deformation)*, *wagging*, *twisting* dan *rocking*. Gambar 6.5 menunjukkan gerakan dari keempat vibrasi *bending*.



Gambar 6.5. Tipe Vibrasi Tekuk

Dari keempat vibrasi bending, vibrasi *scissoring* dan *rocking* terletak pada satu bidang sedangkan vibrasi *wagging* dan *twisting* terletak di luar bidang. Tanda + dan - pada vibrasi *twisting* menunjukkan arah tegak lurus dengan bidang, + arahnya ke muka dan - arahnya ke belakang.



Gambar 6.6. Vibrasi Tekuk ke luar bidang dan ke dalam bidang

Banyaknya derajat bebas dalam suatu molekul sama dengan jumlah derajat bebas dari masing-masing atom. Setiap atom mempunyai tiga derajat bebas dari masing-masing atom. Setiap atom mempunyai tiga derajat bebas menurut sumbu x, y, dan z yang diperlukan untuk menentukan posisi relatif terhadap atom lain dalam molekul. Dengan demikian sebuah molekul dengan N atom akan mempunyai derajat bebas  $3N$ .

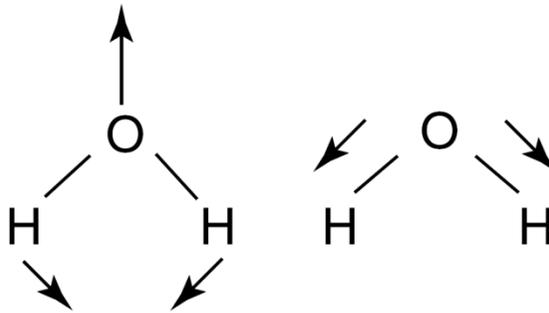
Pada molekul non linear, tiga dari derajat bebas adalah untuk rotasi dan tiga lagi untuk translasi, sisanya  $3N-6$  derajat bebas yang merupakan derajat bebas vibrasi. Derajat bebas vibrasi ini menunjukkan banyaknya signal vibrasi yang mungkin terjadi. Jadi banyaknya signal vibrasi untuk molekul non linear adalah  $3N - 6$ , dimana N adalah banyaknya atom dalam molekul

Molekul linear mempunyai  $3N - 5$  derajat bebas vibrasi karena hanya dua derajat bebas yang diperlukan untuk rotasi dan tiga derajat bebas untuk translasi. Jadi banyaknya signal vibrasi untuk molekul linear adalah  $3N-5$ .

Tabel 6.3. Derajat Kebebasan Molekul Poliatom

| Jenis derajat kebebasan | Linier   | Tidak Linier |
|-------------------------|----------|--------------|
| Translasional           | 3        | 3            |
| Rotasional              | 2        | 3            |
| Vibrasional             | $3N - 5$ | $3N - 6$     |
| Total                   | $3N$     | $3N$         |

Vibrasi tersebut diatas biasanya disebut vibrasi pokok. Vibrasi pokok tidak melibatkan adanya perubahan dalam pusat gravitasi molekul. Molekul air ( $H_2O$ ) mempunyai tiga vibrasi pokok karena molekul  $H_2O$  adalah non linear. Banyaknya molekul dalam  $H_2O$  adalah 3 sehingga banyaknya kemungkinan signal vibrasi menjadi  $3N - 6 = 9 - 6 = 3$ . Vibrasi pokok molekul  $H_2O$  terlihat seperti pada Gambar 6.7.

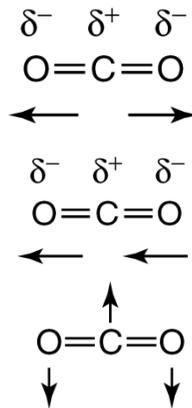


Gambar 6.7. Vibrasi Pokok Molekul Air

Pada molekul  $H_2O$  vibrasi *stretching* simetri dan *stretching* asimetri mempunyai bilangan gelombang yang sangat berdekatan dibandingkan dengan vibrasi *scissoring*. Hal ini akan berguna kemudian dalam klasifikasi absorpsi dan aplikasi pada penentuan struktur molekul

Molekul  $CO_2$  adalah molekul linear dan terdiri dari tiga atom, maka molekul  $CO_2$  mempunyai empat vibrasi pokok yaitu  $3N - 5 = (3 \times 3) - 5 = 4$ . Vibrasi pokok dari molekul  $CO_2$  terlihat pada Gambar 6.8.

Pada molekul  $CO_2$  vibrasi *stretching* simetri tidak menunjukkan signal pada daerah infra merah karena perubahan momen dwi kutubnya sama dengan nol. Dua vibrasi bending yang mungkin mempunyai bilangan gelombang yang sama.



Gambar 6.8. Vibrasi Pokok Molekul CO<sub>2</sub>.

Frekuensi *stretching* dapat dihitung dengan menggunakan rumus Hooke. Dalam hal ini dua buah atom beserta ikatan kimianya diperlukan sebagai suatu isolator harmonik sederhana yang terdiri dari dua massa yang dihubungkan dengan per (spring). Hukum Hooke menyatakan bahwa hubungan antar frekuensi isolasi, masa atom dan konstanta gaya ikatan adalah sebagai berikut:

$$\nu = 1/2\pi c [k/(m_x \cdot m_y) / (m_x+m_y)]^{1/2}$$

dimana:

$\nu$  = frekuensi vibrasi (cm<sup>-1</sup>)

$c$  = kecepatan radiasi (3x10<sup>10</sup>cm/detik)

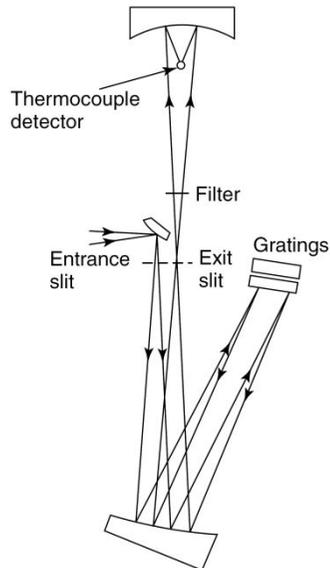
$k$  = konstanta gaya ikatan

$m_x$  dan  $m_y$  = massa atom 1 dan 2

Nilai  $k$  untuk ikatan tunggal adalah 5x 10<sup>5</sup> dyne/cm. untuk ikatan ganda dua dan ganda tiga nilai  $k$  adalah berturut-turut 2 x 5 x 10<sup>5</sup>dyne/cm (1 x 10<sup>6</sup>)dan 3 x 5 x 10<sup>5</sup> dyne/cm (1.5 x 10<sup>6</sup>).

### B. Instrumentasi Spektrofotometer Inframerah

Komponen spektrofotometer inframerah terdiri dari lima bagian pokok yaitu (1) sumber radiasi, (2) wadah sampel, (3) monokhromator, (4) detektor dan (5) rekoder.



Gambar 6.9. Diagram Spektrofotometer Inframerah Berkas Rangkap

Terdapat dua macam spektrofotometer infra merah yaitu dengan berkas tunggal (*single-beam*) dan berkas ganda (*double-beam*). Pada Gambar 6.9. terlihat diagram dari spektrofotometer infra merah berkas ganda (*double beam*).

Radiasi infra merah dihasilkan dari pemanasan suatu sumber radiasi dengan listrik sampai suhu antara 1500 dan 2000 K. Sumber radiasi yang biasa digunakan berupa Nernst Glower, Globar dan Kawat Nikhrom.

Nernst Glower merupakan campuran oksida dari zirkon (Zr) dan yttrium (Y) yaitu  $ZrO_2$  dan  $Y_2O_3$ , atau campuran oksida thorium (Th) dan serium (Ce). Nernst Glower ini berupa silinder dengan diameter 1 sampai 2 mm dan panjang 20 mm. Pada ujung silinder dilapisi platina untuk melewati arus listrik. Nernst Glower mempunyai radiasi maksimum pada panjang gelombang  $1.4 \mu m$  atau bilangan gelombang  $7100 \text{ cm}^{-1}$ . Globar merupakan sebatang silikon karbida (SiC) biasanya dengan diameter 5 mm dan panjang 50 mm. Radiasi maksimum Globar terjadi pada panjang gelombang  $1,8-2,0 \mu m$  atau bilangan gelombang  $7100 \text{ cm}^{-1}$ . Kawat Nikhrom merupakan campuran nikel (Ni) dan Krom (Cr). Kawat ini berbentuk spiral dan mempunyai intensitas radiasi lebih rendah dari Nernst Glower dan Globar tetapi umurnya lebih panjang.

Wadah sampel atau sel tergantung dari jenis sampel. Untuk sampel berbentuk gas digunakan sel gas dengan lebar sel atau panjang berkas radiasi 40 m. Hal ini dimungkinkan untuk menaikkan sensitivitas karena adanya cermin yang dapat memantulkan berkas radiasi berulang kali melalui sampel.

Wadah sampel untuk sampel berbentuk cairan umumnya mempunyai panjang berkas radiasi kurang dari 1 mm biasanya dibuat lapisan tipis (film) di antara dua keping senyawa yang transparan terhadap radiasi infra merah. Senyawa yang biasa digunakan adalah natrium klorida (NaCl), kalsium fluorida (CaF<sub>2</sub>), dan kalsium iodida (CaI). Dapat pula dibuat larutan yang kemudian dimasukkan ke dalam sel larutan.

Wadah sampel untuk padatan mempunyai panjang berkas radiasi kurang dari 1 mm (seperti wadah sampel untuk cairan). Sampel berbentuk padatan ini dapat dibuat pelet, pasta, atau lapistipis. Pelet KBr dibuat dengan menggerus sampel dan kristal KBr (0.1- 2.0 % berdasar berat ) sehingga merata kemudian ditekan (ada kalanya sampai 8 ton) sampai diperoleh pelet atau pil tipis. Pasta (mull) dibuat dengan mencampur sampel dan setetes bahan pasta sehingga merata kemudian dilapiskan diantara dua keping NaCl yang transparan terhadap radiasi infra merah. Bahan pasta yang biasa digunakan adalah parafin cair. Lapistipis dibuat dengan meneteskan larutan dalam pelarut yang mudah menguap pada permukaan kepingan NaCl dan dibiarkan sampai menguap

Wadah sampel untuk larutan disebut sel larutan. Sampel dilarutkan ke dalam pelarut organik dengan konsentrasi 1-5%. Pelarut organik yang biasa dipakai adalah karbon tetraklorida (CCl<sub>4</sub>), karbon disulfida (CS<sub>2</sub>), dan kloroform (CHCl<sub>3</sub>).

Pada pemilihan panjang gelombang infra merah dapat digunakan filter, prisma atau grating. Seperti terlihat pada Gambar 6.8. berkas radiasi terbagi dua, sebagian melewati sampel dan sebagian melewati blanko (*reference*). Setelah dua berkas tersebut bergabung kembali kemudian dilewatkan ke dalam monokromator.

Untuk tujuan analisis kuantitatif biasa digunakan filter sebagai contoh filter dengan panjang gelombang 9.0  $\mu\text{m}$  untuk penentuan asetaldehida, filter dengan panjang gelombang 13.4  $\mu\text{m}$  untuk 0-diklorobenzena, dan filter dengan panjang gelombang 4.5  $\mu\text{m}$  untuk dinitrogen

oksida. Ada juga filter yang mempunyai kisaran 2.5 sampai 4.5  $\mu\text{m}$ , 4.5 sampai 8  $\mu\text{m}$ , dan 8 sampai 14.5  $\mu\text{m}$ .

Prisma yang terbuat dari kuarsa digunakan untuk daerah infra merah dekat (0.8 sampai 3  $\mu\text{m}$ ). Prisma yang paling umum digunakan adalah terbuat dari kristal natrium klorida (NaCl) dengan daerah frekuensi 2000 sampai 670  $\text{cm}^{-1}$  (5 sampai 15  $\mu\text{m}$ ). Contoh prisma lainnya adalah kristal kalium bromida (KBr) dan cesium bromida CsBr yang sesuai untuk daerah spektrum infra merah jauh 15 sampai 40  $\mu\text{m}$ . Kristal lithium fluorida (LiF) juga bisa digunakan untuk daerah spektrum infra merah dekat 1 sampai 5  $\mu\text{m}$  (10000 sampai 2000  $\text{cm}^{-1}$ ). Keburukan dari prisma yang terbuat dari kristal di atas (kecuali kuarsa) adalah mudah tergores dan mudah larut dalam air. Umumnya grating memberikan hasil yang lebih baik daripada prisma. Biasanya grating dibuat dari gelas atau plastik yang dilapisi dengan aluminium.

Setelah radiasi infra merah melewati monokromator kemudian berkas radiasi ini dipantulkan oleh cermin-cermin dan akhirnya ditangkap oleh detektor. Detektor pada spektrofotometer infra merah merupakan alat yang bisa mengukur atau mendeteksi energi radiasi akibat pengaruh panas. Berbeda dengan detektor lainnya (misal *phototube*) pengukuran radiasi infra merah lebih sulit karena intensitas radiasi rendah dan energi foton infra merah juga rendah. Akibatnya signal dari detektor infra merah kecil sehingga dalam pengukurannya harus diperbesar.

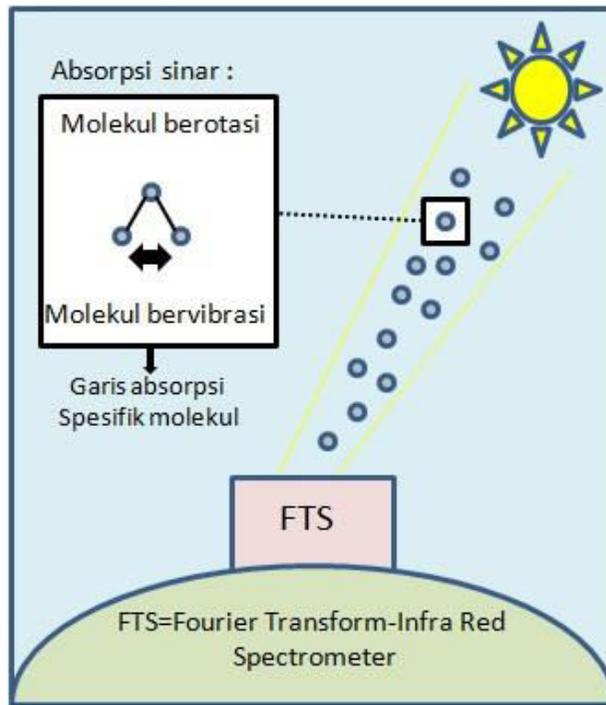
Terdapat dua macam detektor yaitu *thermocouple* dan *bolometer*. Detektor yang paling banyak digunakan dalam spektrofotometer infra merah adalah *thermocouple*. *Thermocouple* merupakan alat yang mempunyai impedans rendah dan sering kali dihubungkan dengan preamplifier dengan impedans tinggi. Detektor *thermocouple* terdiri dua kawat halus terbuat dari logam seperti platina (Pt) dan perak (Ag) atau antimony (Sb) dan bismuth (Bi). Energi radiasi inframerah akan menyebabkan terjadinya pemanasan pada salah satu kawat dan panasnya ini sebanding dengan perbedaan gaya gerak listrik (emf) yang dihasilkan dari kedua kawat.

Bolometer merupakan semacam termometer rasistans terbuat dari kawat platina atau nikel. Dalam hal ini akibat pemanasan akan terjadi perubahan tahanan pada bolometer sehingga signal menjadi tidak seimbang. Signal yang tidak seimbang ini kernudian diperkuat sehingga dapat dicatat

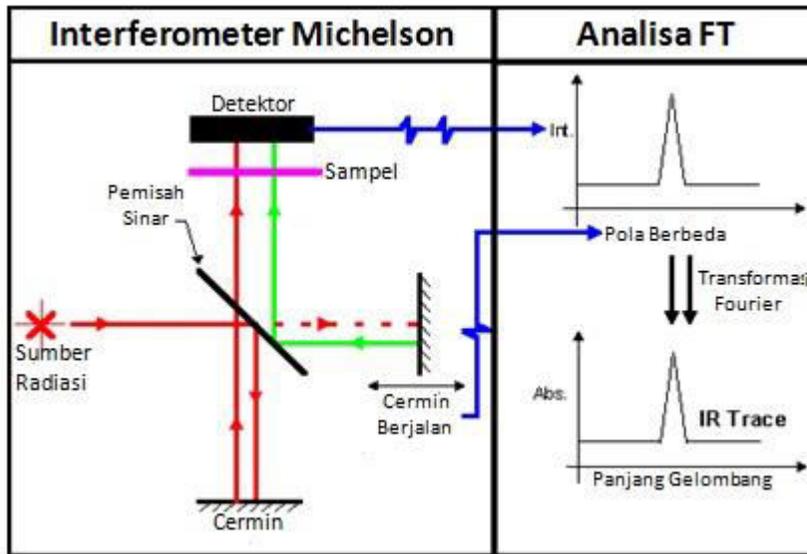
atau direkam. Saat ini bolometer jarang digunakan dalam spektrofotometer infra merah.

Keterbatasan penggunaan metode spektroskopi inframerah mendapatkan titik cerah penyelesaiannya dengan dikembangkannya teknik baru yang dikenal sebagai spektroskopi FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Dengan dikembangkannya teknik baru ini, maka metoda spektroskopi inframerah bangkit kembali, aplikasinya makin luas, apalagi digabung dengan alat lain seperti GC sehingga menjadi GC-FTIR.

Gambar 6.10.dan 6.11. memperlihatkan prinsip kerja FTIR. Analisis FTIR mirip seperti jika kita mengukur intensitas cahaya matahari atau bulan sebagai fungsi bilangan gelombang. Bilangan gelombang merupakan kebalikan dari panjang gelombang atau warna. Molekul-molekul menyerap cahaya matahari. Perbedaan antara spektrum cahaya matahari yang terlihat dari bumi dengan spektrum sebelum mengenai atmosfer bumi akan menunjukkan kelimpahan gas tertentu dalam atmosfer.



Gambar 6.10. Prinsip Kerja Teknik FTIR



Gambar 6.11. Interferometer Michelson dalam Teknik FTIR

Dibandingkan sistem dispersi pada spektrofotometer IR biasa yang menggunakan grating atau prisma, maka FTIR yang menggunakan "Michelson Interferometer" mengukur lebih cepat dan lebih sensitif. Cermin Gerak digerakkan pada kecepatan tetap oleh motor yang diatur oleh komputer. Kecepatan gerak cermin dimonitor oleh sistem laser He-Ne (pada 632.8 nm). Komputer akan merubah signal dari interferometer (interferogram) ke dalam spektrum sinar tunggal melalui transformasi Fourier.

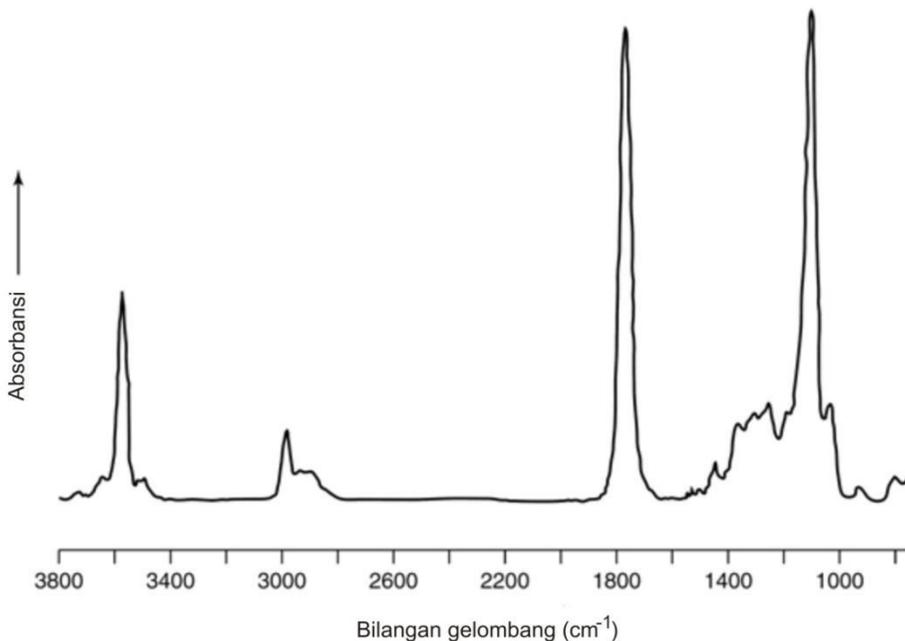
Kelebihan FTIR dibandingkan teknik dispersi adalah kemampuan untuk menghasilkan spektra dengan ratio antara signal (S) dengan nois (N) atau S/N yang lebih tinggi dalam waktu yang relatif lebih singkat. Interferometer juga 1000 kali lebih sensitif daripada sistem dispersi lainnya, karena tidak perlu ada celah (*slit*) dan semua panjang gelombang radiasi IR dari sumber dideteksi serentak.

Berikut adalah keuntungan interferometer dibandingkan grating atau alat pendispersi lainnya. Pertama, keuntungan multipleks atau keuntungan Fellget. Semua frekuensi spektra diukur serentak oleh detector, sehingga FTIR dapat mengukur Inframerah jauh lebih cepat daripada IR konvensional. Kedua, "*throughput*" atau keuntungan Jacquinot. Berkas

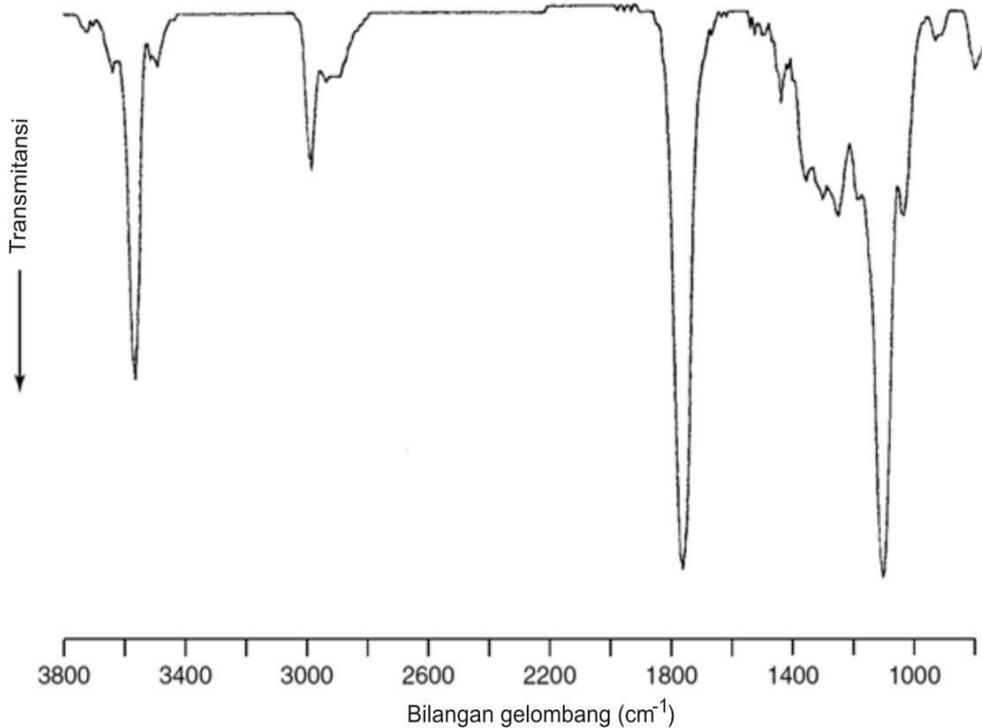
radiasi dari sumber tidak dibatasi sempitnya celah, sehingga kepekaan FTIR jauh di atas IR dispersi. Ketiga, ketelitian panjang gelombang atau keuntungan Connes, pada interferometer resolusi tinggi, kecepatan (akurasi) panjang gelombang lebih tinggi.

### C. Interpretasi Spektrum

Signal yang dihasilkan dari detektor kemudian direkam sebagai spektrum infra merah yang berbentuk puncak-puncak absorpsi. Spektrum infra merah ini menunjukkan hubungan antara absorpsi dan frekuensi atau bilangan gelombang atau panjang gelombang. Sebagai absis adalah frekuensi (Hertz,  $\text{detik}^{-1}$ ) atau panjang gelombang ( $\mu\text{m}$ ) atau bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) dan sebagai ordinat adalah transmitans (%) atau absorbans. Contoh spektrum absorpsi infra merah dapat dilihat pada gambar 6.12. dan 6.13.



Gambar 6.12. Spektrum Absorbans Inframerah Asam Laktat



Gambar 6.13. Spektrum Transmittansi Inframerah Asam Laktat

Pada Gambar 6.12. dan 6.13. terlihat contoh spektrum infra merah dari asam laktat. Spektrum infra merah merupakan spektrum yang menunjukkan banyak puncak absorpsi pada frekuensi yang karakteristik. Spektroskopi infra merah disebut juga spektroskopi vibrasi. Untuk setiap ikatan kimia yang berbeda seperti C - C, C= C, C≡ C, C = O, O = H dan sebagainya mempunyai frekuensi vibrasi yang berbeda sehingga kemungkinan dua senyawa berbeda yang mempunyai spektrum absorpsi yang sama adalah kecil sekali.

Untuk mengidentifikasi senyawa yang belum diketahui perlu dibandingkan dengan spektrum standar yang dibuat pada kondisi sama. Daerah absorpsi pada kisaran frekuensi 1500 sampai 700  $\text{cm}^{-1}$  atau panjang gelombang 6,7-14  $\mu\text{m}$  disebut daerah sidik jari (jati diri). Senyawaan yang mempunyai spektrum infra merah sama adalah identik.

Pada Tabel 6.4.-6.12 (Stuart, 2005) tertera beberapa gugus fungsional beserta puncak absorpsi karakteristiknya yang dapat membantu dalam mengidentifikasi suatu senyawa.

Tabel 6.4. Absorpsi Inframerah Hidrokarbon Alifatik

| <b>Bilangan gelombang<br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b>Keterangan vibrasi</b>                   |
|---|---|
| <i>Alkana</i>   |   |
| 2960  | Metil simetris C-H ulur                     |
| 2930  | Metilen asimetris C-H ulur                  |
| 2870  | Metil asimetris C-H ulur                    |
| 2850  | Metilen asimetris C-H ulur                  |
| 1470  | Metil asimetris C-H tekuk                   |
| 1465  | Metilen bersilangan                         |
| 1380  | Metil simetris C-H tekuk                    |
| 1305  | Metilen <i>wagging</i> (ulur searah)        |
| 1300  | Metilen <i>twisting</i> (ulur tidak searah) |
| 720   | Metilen <i>rocking</i> (tekuk searah)       |
| <i>Alkena</i>   |   |
| 3100-3000   | =C-H ulur                                   |
| 1680-1600   | C=C ulur                                    |
| 1400  | =C-H tekuk ke-dalam                         |
| 1000-600  | =C-H tekuk ke-luar                          |
| <i>Alkuna</i>   |   |
| 3300-3250   | =C-H ulur                                   |
| 2260-2100   | C=C ulur                                    |
| 700-600   | =C-H tekuk                                  |

Tabel 6.5. Absorpsi Inframerah Senyawa Aromatik

| <b>Bilangan gelombang<br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b>Keterangan vibrasi</b> |
|---|---------------------------|
| 3100-3000   | C-H ulur                  |
| 2000-1700   | Pita kombinasi            |
| 1600-1430   | C=C ulur                  |
| 1275-1000   | C-H tekuk ke-dalam        |
| 900-690   | C-H tekuk ke-luar         |

Tabel 6.6. Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Oksigen

| Bilangan gelombang<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Keterangan vibrasi        |
|--|---------------------------|
|  | <i>Alkohol dan fenol</i>  |
| 3600                                       | Alkohol O-H ulur          |
| 3550-3500                                  | Fenol O-H ulur            |
| 1300-1000                                  | C-O ulur                  |
|  | <i>Eter</i>               |
| 1100                                       | C-O-C ulur                |
|  | <i>Aldehid dan keton</i>  |
| 2900-2700                                  | Aldehid C-H ulur          |
| 1740-1720                                  | Aldehid alifatik C=O ulur |
| 1730-1700                                  | Keton alifatik C=O ulur   |
| 1720-1680                                  | Aldehid aromatis C=O ulur |
| 1700-1680                                  | Keton aromatis C=O ulur   |
|  | <i>Ester</i>              |
| 1750-1730                                  | Alifatik C=O ulur         |
| 1730-1705                                  | Aromatis C=O ulur         |
| 1310-1250                                  | Aromatis C-O ulur         |
| 1300-1100                                  | Alifatik C-O ulur         |
|  | <i>Asam karboksilat</i>   |
| 3300-2500                                  | O-H ulur                  |
| 1700                                       | C=O ulur                  |
| 1430                                       | C-O-H tekuk ke-dalam      |
| 1240                                       | C-O ulur                  |
| 930  | C-O-H tekuk ke-luar       |
|  | <i>Anhidrat</i>           |
| 1840-1800                                  | C=O ulur                  |
| 1780-1740                                  | C=O tekuk                 |
| 1300-1100                                  | C-O ulur                  |

Tabel 6.7. Absorpsi Inframerah Senyawa Amina

| <b>Bilangan gelombang<br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b>Keterangan vibrasi</b>  |
|---|--|
| 3335  | N-H ulur   |
| 2780  | N-CH <sub>2</sub> ulur   |
| 1615  | NH <sub>2</sub> bersilangan, N-H tekuk   |
| 1360-1250   | Aromatis C-N ulur  |
| 1220-1020   | Alifatik C-N ulur  |
| 850-750   | NH <sub>2</sub> <i>wagging</i> (ulur searah) dan <i>twisting</i> (ulur tidak searah) |
| 715   | N-H <i>wagging</i> (ulur searah)   |

Tabel 6.8. Absorpsi Inframerah Senyawa Amida

| <b>Bilangan gelombang<br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b>Keterangan vibrasi</b>                       |
|---|---|
| 3360-3340   | Amida primer NH <sub>2</sub> ulur asimetris     |
| 3300-3250   | Amida sekunder N-H ulur                         |
| 3190-3170   | Amida primer NH <sub>2</sub> ulur simetris      |
| 3100-3060   | Amida sekunder <i>overtone</i>                  |
| 1680-1660   | Amida primer C=O ulur                           |
| 1680-1640   | Amida sekunder C=O ulur                         |
| 1650-1620   | Amida primer NH <sub>2</sub> tekuk              |
| 1560-1530   | Amida sekunder N-H tekuk, C-N ulur              |
| 750-650   | Amida sekunder N-H <i>wagging</i> (ulur searah) |

Tabel 6.9. Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Nitrogen

| <b>Bilangan gelombang<br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b>Keterangan vibrasi</b>    |
|---|------------------------------|
| 2260-2240   | Nitril alifatik C≡N ulur     |
| 2240-2220   | Nitril aromatis C≡N ulur     |
| 2180-2110   | Isonitril alifatik -N≡C ulur |
| 2160-2120   | Azida N≡N ulur               |
| 2130-2100   | Isonitril aromatis -N≡C ulur |
| 1690-1620   | Oksim C≡N-OH ulur            |
| 1680-1650   | Nitrit N=O ulur              |

|           |   |
|-----------|---|
| 1660-1620 | Nitrat NO <sub>2</sub> ulur asimetris         |
| 1615-1565 | Piridin C=N ulur, C=C ulur                    |
| 1560-1530 | Nitro alifatik NO <sub>2</sub> ulur asimetris |
| 1540-1500 | Nitro aromatis NO <sub>2</sub> ulur asimetris |
| 1450-1400 | Azo N≡N ulur                                  |
| 1390-1370 | Nitro alifatik NO <sub>2</sub> ulur asimetris |
| 1370-1330 | Nitro aromatis NO <sub>2</sub> ulur simetris  |
| 1300-1270 | Nitrat NO <sub>2</sub> ulur simetris          |
| 965-930   | Oxim N-O ulur                                 |
| 870-840   | Nitrat N-O ulur                               |
| 710-690   | Nitrat NO <sub>2</sub> tekuk                  |

Tabel 6.10. Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Halogen

| Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> ) | Keterangan vibrasi             |
|--|--------------------------------|
| 1300-1000                              | C-F ulur                       |
| 800-400                                | C-X ulur (X=F, Cl, Br, atau I) |

Tabel 6.11. Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Boron

| Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> ) | Keterangan vibrasi               |
|--|----------------------------------|
| 3300-3200                              | B-O-H ulur                       |
| 2650-2350                              | B-H ulur                         |
| 1465-1330                              | B-N ulur                         |
| 1380-1310                              | B-O ulur                         |
| 1205-1140                              | B-H tekuk                        |
| 980-920                                | B-H <i>wagging</i> (ulur searah) |

Tabel 6.12. Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Silikon

| Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> ) | Keterangan vibrasi                    |
|--|---------------------------------------|
| 3700-3200                              | Si-OH ulur                            |
| 2250-2100                              | Si-H ulur                             |
| 1280-1250                              | Si-CH <sub>3</sub> tekuk simetris     |
| 1430-1110                              | Si-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ulur |
| 1130-1000                              | Si-O-Si ulur simetris                 |
| 1110-1050                              | Si-O-C ulur                           |

Tabel 6.13. Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Posfor

| <b>Bilangan gelombang<br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b>Keterangan vibrasi</b>      |
|---|--------------------------------|
| 2425-2325   | Asam posfat dan ester P-H ulur |
| 2320-2270   | Posfine P-H ulur               |
| 1090-1080   | Posfine $\text{PH}_2$ tekuk    |
| 990-910   | Posfine P-H <i>wagging</i>     |
| 2700-2100   | Asam posfat dan ester O-H ulur |
| 1040-930  | Ester posfat P-OH ulur         |
| 1050-950  | Alifatik simetris P-O-C ulur   |
| 830-750   | Alifatik simetris P-O-C ulur   |
| 1250-1160   | Aromatis P-O ulur              |
| 1050-870  | Alifatik P-O ulur              |
| 1450-1430   | Aromatik P-C ulur              |
| 1260-1240   | Alifatik P=O ulur              |
| 1350-1300   | Aromatis P=O ulur              |
| 1050-700  | P-F ulur                       |
| 850-500   | P=S ulur                       |
| 600-300   | P-Cl ulur                      |
| 500-200   | P-Br ulur                      |
| 500-200   | P-S ulur                       |

Tabel 6.14. Absorpsi Inframerah Senyawa Berisi Atom Belerang

| <b>Bilangan gelombang<br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b>Keterangan vibrasi</b>    |
|---|------------------------------|
| 700-600   | C-S ulur                     |
| 550-450   | S-S ulur                     |
| 2500  | S-H ulur                     |
| 1390-1290   | $\text{SO}_2$ ulur asimetris |
| 1190-1120   | $\text{SO}_2$ ulur simetris  |
| 1060-1020   | S=O ulur                     |

Tabel 6.15. Absorpsi Inframerah Beberapa Ion Anorganik

| Ion                            | Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|--|
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 1450–1410, 880–800                     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | 1130–1080, 680–610                     |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 1410–1340, 860–800                     |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>  | 1100–950                               |
| SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1100–900                               |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 3335–3030, 1485–1390                   |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 920–890, 850–840                       |

Tabel 6.16. Absorpsi Inframerah Molekul Diatomik Anorganik

| Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> ) | Keterangan vibrasi |
|--|--------------------|
| 2250-1700                              | M-H ulur           |
| 800-600                                | M-H tekuk          |
| 750-100                                | M-X ulur           |
| 1010-850                               | M=O ulur           |
| 1020-875                               | M≡N ulur           |

Tabel 6.17. Absorpsi Inframerah Molekul Triatomik Anorganik

| Molekul           | $\nu_1$    | $\nu_2$  | $\nu_3$ |
|-------------------|------------|----------|---------|
| <i>Linear</i>     |            |          |         |
| OCO               | 1388, 1286 | 667      | 2349    |
| HCN               | 3311       | 712      | 2097    |
| NCS <sup>-</sup>  | 2053       | 486, 471 | 748     |
| CICN              | 714, 784   | 380      | 2219    |
| MgCl <sub>2</sub> | 327        | 249      | 842     |
| <i>Bent</i>       |            |          |         |
| H <sub>2</sub> O  | 3657       | 1595     | 3756    |
| O <sub>3</sub>    | 1135       | 716      | 1089    |
| SnCl <sub>2</sub> | 354        | 120      | 334     |

Tabel 6.18. Absorpsi Inframerah Molekul tetraatomik Anorganik

| <i>Planar</i>     | $\nu_2$ | $\nu_3$   | $\nu_4$ |
|-------------------|---------|-----------|---------|
| BF <sub>3</sub>   | 719     | 1506      | 481     |
| CaCO <sub>3</sub> | 879     | 1492–1429 | 706     |
| KNO <sub>3</sub>  | 828     | 1370      | 695     |
| SO <sub>3</sub>   | 498     | 1390      | 530     |

| <i>Pyramidal</i>              | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| PF <sub>3</sub>               | 893     | 487     | 858     | 346     |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 967     | 620     | 933     | 469     |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 933     | 608     | 977     | 477     |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 796     | 348     | 745     | 306     |

Gugus fungsional yang memberikan banyak puncak absorpsi dapat diidentifikasi lebih tepat dari pada gugus fungsional yang hanya mempunyai satu puncak. Keton C=O (stretching) mempunyai satu puncak absorpsi pada frekuensi 1650-1730 cm<sup>-1</sup>. Gugus ini lebih sukar diidentifikasi dari pada ester yang mempunyai duapuncak absorpsi yaitu C=O (stretching) pada 1735-1750cm<sup>-1</sup> dan C-O (stretching) pada 1000-1300 cm<sup>-1</sup>. Gugus ester ini lebih sukar dari pada amida yang mempunyai tiga absorpsi yaitu dua puncak absorpsi yang menunjukkan C=O (stretching) dan N-H (deformasi) pada 1630 -1690 cm<sup>-1</sup> dan satu puncak absorpsi N-H stretching pada 3100-3500 cm<sup>-1</sup>.

**D. Beberapa Aplikasi Spektroskopi Inframerah**

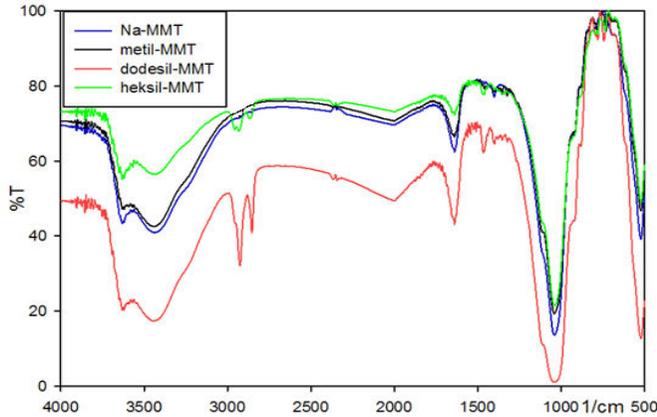
Berikut adalah beberapa aplikasi metode spektroskopi inframerah pada karakterisasi material.

**1. Analisa Material Alami Bentonit dan Modifikasinya**

Metode spektroskopi FTIR dapat digunakan untuk analisis bentonit dan keberhasilan modifikasinya, seperti menggunakan garam benzotriazolium (Nurfatun, 2010). Gambar 6.14 memperlihatkan ketidakberhasilan modifikasi menggunakan garam iodida 1,3-dimetil benzotriazolium dan keberhasilan modifikasi menggunakan 1,3-heksilmetil benzotriazolium dan 1,3-dodesilmetil benzotriazolium.

Pembandingan spektrum Na-MMT dan Metil-MMT menunjukkan adanya pita-pita serapan yang sama antara lain pita pada bilangan

gelombang  $424,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $466,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $520,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $883,3 \text{ cm}^{-1}$  dan pada bilangan gelombang  $1639,4 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan pita serapan yang khas dari vibrasi molekuler dalam struktur natrium bentonit.



Gambar 6.14. Perbandingan Spektra FTIR dari Natrium Bentonit dengan Hasil Modifikasinya

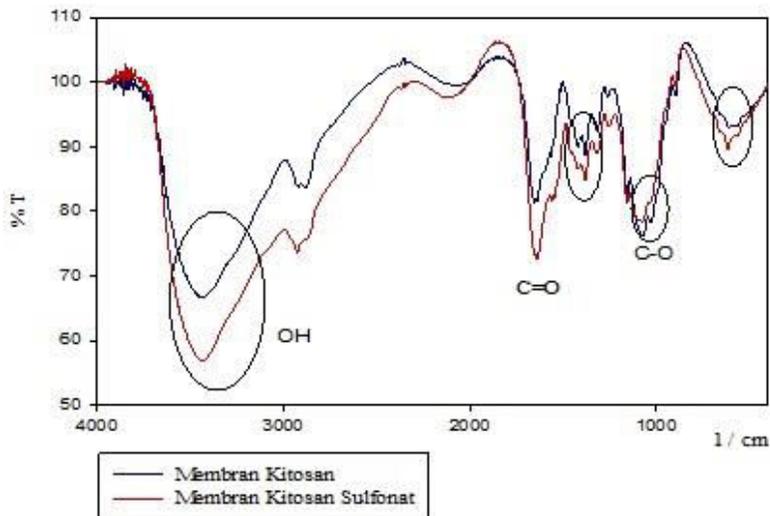
Pada bilangan gelombang  $779,2 \text{ cm}^{-1}$  dan  $734,8 \text{ cm}^{-1}$  terlihat pita serapan baru yang menunjukkan adanya gugus  $\text{CH}_2$  dan juga pita serapan baru pada bilangan gelombang  $1460 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya bending C-H dari  $\text{CH}_3$ - atau  $\text{CH}_2$ - yang diperkirakan berasal dari rantai alkil pada garam 1,3-heksilmetil benzotriazolium. Selain itu pada spektra Heksil-MMT muncul pita serapan pada bilangan gelombang  $2850\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus C-H alkil, sehingga dari analisis spektra FTIR Heksil-MMT yang dibandingkan dengan natrium bentonit dapat dikatakan telah terbentuk bentonit terinterkalasi garam benzotriazolium.

Pada spektrum Dodesil-MMT terlihat pita serapan pada bilangan gelombang  $744,5 \text{ cm}^{-1}$  dan  $779,2 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus  $\text{CH}_2$  yang kemungkinan berasal dari substituen dodesil. Pita serapan baru juga terlihat pada bilangan gelombang  $1323,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1353,9 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1398,3 \text{ cm}^{-1}$  yang menandakan adanya gugus C-H dari cincin aromatik. Pada bilangan gelombang  $1467,7$  merupakan pita serapan untuk vibrasi tekuk  $\text{CH}_2$  yang kemungkinan berasal dari substituen dodesil. Selain itu pita serapan yang tajam juga terlihat pada bilangan gelombang  $2925,8 \text{ cm}^{-1}$  dan  $2854,5 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus C-H. Dari hasil analisis ini dapat dikatakan bahwa garam Ddm-Bzt dapat terinterkalasi ke dalam struktur antar lapis bentonit.

## 2. Analisa Polimer pada Proses Sulfonasi Kitosan

Metode FTIR juga dapat digunakan untuk menunjukkan keberhasilan proses sulfonasi pada membrane kitosan (Sumirat, T., 2010) dan . Penambahan gugus sulfonat pada membran kitosan akan mengubah pola spektrum inframerah dan akan memunculkan puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang yang mengidentifikasi gugus sulfat dalam kitosan. Hasil karakterisasi FTIR kitosan dan Kitosan sulfonat dapat dilihat pada Gambar 6.15.

Gambar 6.15. memperlihatkan bahwa spektrum IR kitosan dan kitosan sulfonat memiliki spektrum yang hampir sama, yaitu memiliki spektrum khas pada hidroksi (OH), amina (NH), karbonil (C=O), dan spektrum khas C-O. Namun terdapat perbedaan pada titik-titik tertentu seperti pada rentang  $3419-3250\text{ cm}^{-1}$  terjadi pelebaran pada rentang serapan OH yang menunjukkan terjadinya ikatan sulfonat pada atom O kitosan dari ikatan OH menjadi O-sulfo . Kemudian pada bilangan gelombang  $1380,9\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur asimetris ikatan S=O dan  $1037,6\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ikatan C-O-S. Kedua puncak khas tersebut menyatakan bahwa kitosan telah tersulfonasi. Perbedaan lainnya yaitu munculnya *peak* tajam pada bilangan gelombang  $617,2\text{ cm}^{-1}$  serta terlihat perbedaan intensitas serapan secara kualitatif antara kitosan dan kitosan sulfonat menunjukkan seberapa besar tingkat sulfonasi kitosan yaitu jumlah vibrasi ikatan S=O dan C-O-S.

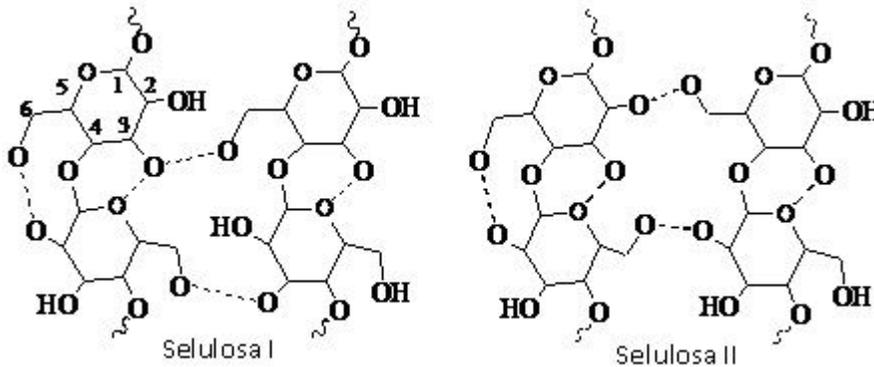


Gambar 6.15. Perbandingan Spektra FTIR Kitosan dan Kitosan Sulfonat

### 3. Analisis Struktur Selulosa

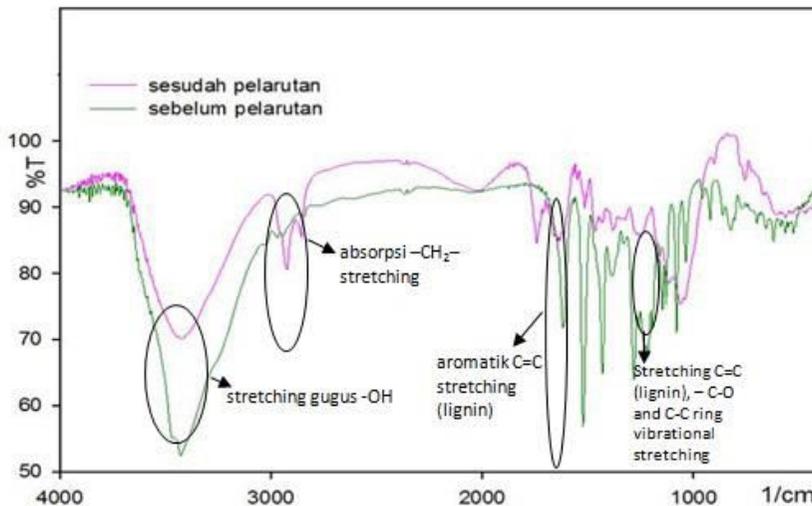
Struktur selulosa dapat dibedakan berdasarkan pola ikatan hidrogennya, seperti ditunjukkan pada gambar 6.16.

Perubahan struktur selulosa dapat diakibatkan oleh proses pelarutan dan rekonstitusi selulosa, seperti yang terjadi pada proses pelarutan selulosa dari tandan kosong kelapa sawit menggunakan garam organik 1,3-oktilmetil-1,2,3-benzotriazolium asetat (Puspitasari, 2010).



Gambar 6.16. Pola Ikatan Hidrogen Selulosa I dan Selulosa II

Perbandingan spektra FTIR sebelum dan setelah pelarutan tandan kosong kelapa sawit (TKKS) ditunjukkan pada Gambar 6.17.



Gambar 6.17. Perbandingan spektra FTIR tandan kosong kelapa sawit sebelum dan setelah pelarutan menggunakan garam organik 1,3-oktilmetil-1,2,3-benzotriazolium asetat

Pada kedua spektra tersebut terdapat beberapa persamaan puncak serapan yaitu puncak-puncak serapan yang muncul pada bilangan gelombang sekitar  $898\text{ cm}^{-1}$ ,  $1051\text{ cm}^{-1}$ ,  $1161\text{ cm}^{-1}$ ,  $1247\text{ cm}^{-1}$ ,  $1429\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$ , dan  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

Pada spektra FTIR TKKS awal, terdapat puncak lancip pada bilangan gelombang  $3411\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya  $\text{-OH}$  bebas. Gugus hidroksil ini merupakan penyusun struktur lignoselulosa. Sinyal dengan intensitas yang rendah pada bilangan gelombang sekitar  $1637\text{ cm}^{-1}$  dan  $1735\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan sinyal asam karboksilat yang paling mungkin timbul dari hemiselulosa. Pada daerah dengan bilangan gelombang  $1051,1\text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak tajam. Puncak ini khas untuk selulosa. Puncak yang tidak terlalu jelas di dekat bilangan gelombang  $1100\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan stretching antisimetrik dari gugus  $\text{C-O-C}$  yang ada pada selulosa dan hemiselulosa. Pada bilangan gelombang sekitar  $1377,1\text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak dengan intensitas rendah yang merupakan wagging  $\text{-CH}_2$  di dalam selulosa.

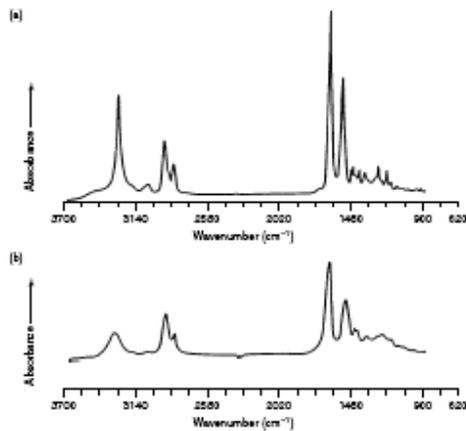
Pada spektra FTIR TKKS setelah pelarutan terdapat perubahan seperti penurunan intensitas stretching  $\text{-OH}$  pada bilangan gelombang sekitar  $3400\text{ cm}^{-1}$ , penurunan intensitas stretching  $\text{C=C}$  aromatik pada bilangan gelombang sekitar  $1510\text{ cm}^{-1}$ , penurunan intensitas vibrasi  $\text{C-O}$  aromatik pada bilangan gelombang  $1051\text{ cm}^{-1}$ . Puncak-puncak tersebut khas untuk struktur lignin. Selain itu, pada TKKS awal yang mengandung banyak ikatan hidrogen intermolekular selulosa, gugus  $\text{CH}_2$  teridentifikasi dalam satu puncak serapan pada bilangan gelombang  $2925\text{ cm}^{-1}$ . Pada proses pelarutan, ikatan hidrogen selulosa diputuskan sehingga gugus  $\text{CH}_2$  akan teridentifikasi dalam bentuk getaran ulur  $\text{CH}$  asimetris dan getaran ulur  $\text{CH}$  simetris dalam dua puncak yang berbeda (Peters, 2004). Penurunan intensitas ini disebabkan karena lignin larut di dalam cairan ionik sehingga intensitas puncak-puncak dari struktur lignin menjadi berkurang.

Jika dilihat dari jenis ikatan hidrogen intermolekulernya, selulosa memiliki dua jenis struktur. Jenis struktur selulosa dapat ditentukan melalui pengamatan menggunakan FTIR. Spektra FTIR selulosa I menunjukkan dua puncak pada bilangan gelombang sekitar  $1455$  dan  $1476\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan ikatan  $\text{CH}_2$ -deformasi, sedangkan selulosa II menunjukkan satu puncak serapan ikatan  $\text{CH}_2$ -deformasi yaitu pada bilangan gelombang  $1461\text{ cm}^{-1}$  dan satu puncak serapan untuk ikatan  $\text{CH}_2$ -torsi pada bilangan gelombang  $1262\text{ cm}^{-1}$  (Peters, 2004).

Spektra FTIR yang dihasilkan untuk selulosa TKKS awal yang digunakan dalam penelitian ini menunjukkan dua puncak serapan di sekitar  $1400\text{ cm}^{-1}$  yaitu pada bilangan gelombang  $1429,2\text{ cm}^{-1}$  dan  $1460\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak serapan  $\text{CH}_2$ -deformasi. Dari data-data tersebut dapat disimpulkan bahwa selulosa yang terdapat dalam TKKS awal termasuk ke dalam jenis selulosa I. Sedangkan pada TKKS setelah pelarutan teridentifikasi adanya puncak serapan selulosa pada bilangan gelombang  $1460,0\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak serapan  $\text{CH}_2$ -deformasi dan satu puncak lainnya pada bilangan gelombang  $1272\text{ cm}^{-1}$  yang diperkirakan merupakan serapan untuk ikatan  $\text{CH}_2$ -torsion. Dari data-data tersebut dapat disimpulkan bahwa selulosa yang ada pada TKKS setelah pelarutan termasuk ke dalam jenis selulosa II dan terjadi penurunan intensitas lignin.

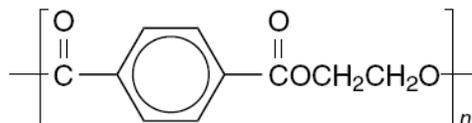
**E. Latihan Soal**

- Seorang mahasiswa memanaskan sampel film plastik kemasan makanan/minuman dalam pelarut heksana. Perkirakan pita-pita yang mungkin muncul pada spektrum inframerah pelarut heksana (murni). Jika plasticizer merupakan senyawa yang mengandung gugus karbonil C=O, pada bilangan gelombang berapa getaran ulur C=O terjadi? Dengan cara apa anda tahu bahwa pada plastik kemasan makanan/minuman mengandung sejumlah *plasticizer* di dalamnya? Apakah pita untuk C=O akan nampak pada spektrum heksana jika *plasticizer* telah terekstraksi kedalamnya?
- Spektra inframerah nilon pada suhu 25 °C (a) dan 235 °C (b) diperlihatkan pada gambar berikut:



Berdasarkan gambar kedua spektra, apa yang dapat disimpulkan berkaitan dengan struktur nilon pada suhu tinggi? Bilangan gelombang pita gugus N–H and C=O masing-masing adalah pada 3450–3300 cm<sup>-1</sup> and 1700–1600 cm<sup>-1</sup>

- Degradasi panas dari polimer PET (poly(ethylene terephthalate)) dapat ditunjukkan melalui munculnya pita dari gugus asam karboksilat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH. Pengulangan struktur PET ditunjukkan pada gambar berikut:



Bagaimanakah metode spektrometri inframerah dapat menunjukkan degradasi sampel polimer ini?

## DAFTAR PUSTAKA

- Beckhoff, B; Langhoff, N; Kanngießer, B; Wedell, R; and Wolff, H. (2006). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg.
- Capasso, A., Waclawik, E., Bell, J.M., Ruffell, S., Sgarlata, A., Scarselli, M., De Crescenzi, M., and Motta, N. (2010). *Carbon nanotube synthesis from germanium nanoparticles on patterned substrates*. Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 1972–1975.
- Chen, G & Fang, B. (2011). *Preparation of solid acid catalyst from glucose–starch mixture for biodiesel production*. Bioresource Technology 102 (2011) 2635–2640.
- Eka Prahara, T. (2011). *Fabrikasi Material Aktuator Berbasis Komposit Ionomerik Polimer-Cairan Ionik dari Kitosan Sulfonat Termodifikasi Cis-*Ol-Imzi* Sebagai Komponen Artificial Muscles*. Skripsi Jurusan Pendidikan Kimia.
- Fuentes, R.O., Figueiredo, F., Marques, F., and Franco, J. (2001). *Reaction of NASICON with water*. Journal of Solid State Ionics: 139 (2001), p.309-314.
- Gautreau, R dan Savin, W. (2006). *Schaum's outline. Fisika modern edisi kedua*. Diterjemahkan oleh Astranto, S. Penerbit Erlangga.
- Ghassemi, H.M., Lee, C.H., Yap, Y.K., and Yassar, R.S. (2010). *In situ observation of reversible rippling in multi-walled boron nitride nanotubes*. Nanotechnology 22 (2011) 115702 (6pp). IOP PUBLISHING.
- Goni-Urtiaga, A., Presvytes, D., and Scott, K. (2012). *Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review*. International journal of hydrogen energy 37 (2012) 3358-3372.
- Guinier, A. (1963). *X-ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. University of Paris. Diterjemahkan oleh Paul Lorrain. W. H. Freeman and Company. San Fransisco and London.

- Hammond, C. (2001). *The basics of crystallography and diffraction, 2<sup>nd</sup> edition*. Oxford Science Publication.
- Handayani, C.R. (2011). Aplikasi Sensor Amperometrik NO<sub>x</sub> Untuk mengetahui Sifat Sensing Sensor Dengan Menggunakan Elektroda Campuran Spinel Oksida NiFeAlO<sub>4</sub> -NaNO<sub>2</sub> Sebagai Elektroda Sensing Dan Material Konduktor Ionik Berbasis Na<sup>+</sup>. Skripsi Jurusan Pendidikan Kimia, UPI. Bandung.
- Mitchell, S and Pérez-Ramírez, J. *Lecture on Surface Science and Methods in Catalysis: X-Ray diffraction*. Advanced Catalysis Engineering, Institute for Chemical and Bioengineering, ETH Zürich, Switzerland.
- Nurfatun.(2010). *Pengaruh Struktur Interkalan Terhadap Stabilitas Termal dan Jarak Antar Lapis Bentonit Terinterkalasi Kation Benzotriazolium*, Skripsi Jurusan Pendidikan Kimia.
- Niemansverdriet, J.W. (2000). *Sepectroscopy in Catalysis*, Willey-VCH, New York.
- Pecharsky, V. K., and Zavalij, Y.P. (2005). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer, America.
- Peters, J. (2004). *Strukturuntersuchungen an Cellulose und Cellulosederivaten aus ionischen Lösemitteln*. Disertasi pada Fakultas für Chemie und Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Jerman.
- Post, E, [Principles of TG, DSC, STA and EGA](http://www.benelux-scientific.be/fileadmin/user_files/pdf/workshop_netzsch2009/intro_to_thermal_analysis.pdf) Tersedia online: [http://www.benelux-scientific.be/fileadmin/user\\_files/pdf/workshop\\_netzsch2009/intro\\_to\\_thermal\\_analysis.pdf](http://www.benelux-scientific.be/fileadmin/user_files/pdf/workshop_netzsch2009/intro_to_thermal_analysis.pdf) diakses 30 Juni 2012
- Popa, M., Calderon-Moreno, J.M., and Zaharescu, M. (2000). TEM and SEM studies on the formation of superconducting phases in the Bi-based sistem. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2773±2778.
- Puspitasari, D. (2010). *Pengolahan Awal Biomassa Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit Menggunakan Cairan Ionik Berbasis Kation*

*Benzotriazolium untuk Pemrosesan Selulosa Menjadi Glukosa.* Skripsi Jurusan Pendidikan Kimia.

Ron Jenkins, R. (2000). *X-ray Techniques: Overview*. In Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers, pp. 13269–13288. JohnWiley & Sons Ltd, Chichester.

Sayan, P., Sargut, S.T., and Kiran, B. (2009). Calcium oxalate crystallization in the presence of amino acids, proteins and carboxylic acids. *Cryst.Res. Technol.* 44, No.8, pp.807-817.

Rao, C.N.R and Gopalakrisnan, *New Direction in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1997

Setiabudi, A., Dewi, R., Fatimah, S.S. (2007). Sintesis Dan Karakterisasi Material Konduktor Ionik Komponen Sensor Gas NO<sub>x</sub> Melalui Metoda Sol-Gel Anorganik. Skripsi Jurusan Pendidikan Kimia, UPI. Bandung.

Setiabudi, A., Hardian, R., and Fatimah, S. (2011). *Preparation and Characterization of Na<sup>+</sup> Based Solid Ionic Conductor and Its Performance As a NO<sub>x</sub> Sensor in a Tailor-Made Cell*. International Journal of Chemical and Environmental Engineering, Volume 2, No.1.

Setiabudi, A dan Dewi, R (2007). Sintesis dan Karakterisasi Material Konduktor Ionik Komponen Sensor Gas NO<sub>x</sub> melalui Metoda Sol-Gel Anorganik. Skripsi Jurusan Pendidikan Kimia, Universitas Pendidikan Indonesia.

Setiabudi, A, dan Handayani, C.R (2011). Skripsi Jurusan Pendidikan Kimia, Universitas Pendidikan Indonesia.

Setiabudi, A., Nahadi., dan Soegijono, B. (2005). Preparasi dan Karakterisasi Material konduktor Ionik Berbasis Ion Natrium. Laporan Penelitian Hibah Pekerti, 2005.

Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Ltd., West Sussex.

Smallman, R.E., dan Bishop, R.J. (1999). *Metalurgi fisik modern dan rekayasa material*. Edisi ke-6. Diterjemahkan oleh Djaprie, S. Penerbit Erlangga dan Depdiknas.

- Stephenson & Associates, Inc. *Advanced Materials and Technology. XRF Basic Principles*. America.
- Sudaryatno, S dan Utari, N. (2004).*Mengenal Sifat-Sifat Material*.BAB 7 Struktur Kristal dan Nonkristal.
- Sumirat, T. (2010).*Pengaruh Impregnasi Cairan Ionik Fatty Imidazolinium Terhadap Morfologi Dan Karakter Elektrokimia Membran Polielektrolit KITOSAN Sulfonat*. Skripsi Jurusan Pendidikan Kimia.
- Suryanarayana, C dan Norton, M.G. (1998). *X-ray diffraction, a practical approach*. Plenum Press, New York.
- West, A.R..(1989). *Solid state chemistry and its applications*, John Willey and Sons, New York.

## LAMPIRAN 1

### AUTO-INDEXING, PENENTUAN STRUKTUR KRISTAL

Indexing merupakan salah satu tahapan dalam menginterpretasikan data XRD untuk dapat menentukan struktur kristal penyusun suatu material. Auto-indexing merupakan istilah yang digunakan untuk menentukan struktur kristal dari suatu material menggunakan software dengan menginput data dari XRD dan output-nya dapat langsung diketahui struktur kristalnya.

Terdapat berbagai macam software yang dapat digunakan untuk menginterpretasi dan memvisualisasikan struktur kristal, diantaranya adalah Crysfire, Mercury, dan Checkcell. Software-software tersebut dapat diperoleh secara gratis (ada pula yang berbayar) pada situs berikut ini:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk>

Tahapan penentuan struktur kristal menggunakan software-software tersebut diuraikan sebagai berikut:

#### Instalasi Crysfire

- ⦿ Download file Crysfire dari <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
- ⦿ Copy-paste folderzip
- ⦿ Extract pada lokasi tertentu di salah satu drive komputer
- ⦿ Cari file CF\_HOME.BAT kemudian klik kanan → klik edit. Ubah lokasinya menjadi sesuai dengan lokasi penyimpanan data, misal:  
D:\Data\CRYSFIRE
- ⦿ Ikon Crysfire akan muncul di desktop, lalu klik kanan ikon tersebut → klik "new" → klik "shortcut" → klik "CRYSFIRE.BAT" → klik "Profile" → klik "change icon" → temukan "crysfire.ico" → finish, program crysfire siap dijalankan

#### Instalasi Checkcell dan Mercury

Instalasi program ini seperti menginstal program pada umumnya karena sudah bisa dijalankan dalam sistem operasi Windows.

#### Penggunaan Crysfire

- a) Double klik ikon crysfire
- b) Run crysfire (ikuti petunjuk dan gunakan 32 bit → enter)
- c) Next command: untuk input data baru, ketik OB → enter 2 x

- d) Karena yang diinput data 2 theta, ketik t → enter 2x
- e) Input nilai-nilai 2 theta diakhiri dengan menekan enter
- f) Beri nama file dengan nama yang sesuai, misalnya: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- g) File akan ber-ekstensi .DAT
- h) Untuk memulai indexing, maka pada next command: ketik IN diikuti dengan menekan enter
- i) Indeksing dapat dilakukan dengan menggunakan salah satu program yang disediakan, misalnya: Ketik d1 untuk melakukan indkexing dengan program dicvol91 (program umum)
- j) Tekan enter sampai hasil analisis ditampilkan dalam bentuk notepad
- k) "baca dan save" notepad (karena hasil analisis awal ada disitu), kemudian close untuk dapat kembali melanjutkan analisis dengan crysfire.
- l) Tekan lagi enter untuk menampilkan hasil analisis berikutnya dan lakukan langkah yang sama "baca dan save" → close.
- m) Hasil dalam bentuk notepad biasanya ditampilkan sebanyak 3x (verifikasi).
- n) Hasil yang ditampilkan meliputi: struktur kritical; volume ( $A^3$ ); panjang rusuk a, b, c; besar sudut antar rusuk alpha, betha, gama.

### **Penggunaan program Checkcell**

Program Checkcell dapat digunakan untuk memverifikasi hasil kerja yang dilakukan oleh Crysfire.

1. Jalankan program Checkcell
2. Buka file .DAT yang dibuat di Crysfire
3. Autoindexing oleh program Checkcell akan menampilkan beberapa data, diantaranya: struktur kritical; volume ( $A^3$ ); panjang rusuk a, b, c; besar sudut antar rusuk alpha, betha, gama.
4. Jika data yang ditampilkan pada Chekcell sudah sejalan dengan Crysfire, maka verifikasi telah dilakukan dan dapat disimpulkan bahwa data tersebut valid

### **Penggunaan program Mercury**

Program ini dapat digunakan untuk menampilkan visualisasi 3D dari struktur yang dianalisis menggunakan Crysfire dan Checkcell. Syarat dapat dilakukannya visualisasi adalah adanya file serupa dengan sampel yang

dianalisis dengan file berekstensi .cif yang dapat diperoleh dari berbagai database crystallographic.

Beberapa database crystallographic:

- ◎ <http://www.crystallography.net/browse.html>
- ◎ <http://www.iucr.org>
- ◎ Acta Crystallograpica: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>

Jika sudah ditemukan rumus senyawa yang diperkirakan mirip dengan material yang dianalisis, maka file berekstensi .cif dapat diunduh kemudian buka di program Mercury dengan tahapan sebagai berikut:

1. Buka file cif dengan program mercury.
2. (optional) untuk memperjelas, bisa di ceklis pada bagian display (kiri bawah) kolom packing.
3. Klik tombol powder akan muncul gambar pola difraksinya.
4. Jika sudut yang ditampilkan terlalu sedikit, maka rentang sudut yang ditampilkan pada pola difraksi dapat diatur dengan menekan tombol customize.
5. Atur start dan stop degree (missal start: 10 dan stop: 90).
6. Setelah sudut yang ditampilkan pada pola difraksi sudah cukup (>10), maka sudut yang diinginkan dapat diketahui dengan mengarahkan mouse (pointer) pada puncak sudut pada difraktogram tersebut, kemudian dicatat sudutnya. (hasilnya sebagai berikut:)
  - 1) 18,913
  - 2) 30,919
  - 3) 36,446
  - 4) 44,260
  - 5) 54,933
  - 6) 58,554
  - 7) 64,462
  - 8) 67,702
  - 9) 73,229
  - 10) 76,278
  - 11) 81,614
7. Setelah diperoleh besaran sudutnya, maka dapat dilakukan indexing dengan menginput sudut-sudut tersebut ke dalam program Crystfire.

**Latihan Soal**

1. Tentukan jenis kisi kristal dan visualisasi 3D dari  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

**Jawab:**

Search by googling  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  cif → salah satu hasilnya:

<http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/cif/MgAl2O4.cif>

1. Buka file cif dengan program mercury.
2. (optional) untuk memperjelas, bisa di ceklis pada bagian display (kiri bawah) kolom packing.
3. Klik tombol powder akan muncul gambar pola difraksinya.
4. Jika sudut yang ditampilkan terlalu sedikit, maka rentang sudut yang ditampilkan pada pola difraksi dapat diatur dengan menekan tombol customize.
5. Atur start dan stop degree (misal start: 10 dan stop: 90).
6. Setelah sudut yang ditampilkan pada pola difraksi sudah cukup (>10), maka sudut yang diinginkan dapat diketahui dengan mengarahkan mouse (pointer) pada puncak sudut pada difraktogram tersebut, kemudian dicatat sudutnya. (hasilnya sebagai berikut:)
  - 12) 18,913
  - 13) 30,919
  - 14) 36,446
  - 15) 44,260
  - 16) 54,933
  - 17) 58,554
  - 18) 64,462
  - 19) 67,702
  - 20) 73,229
  - 21) 76,278
  - 22) 81,614
7. Untuk menganalisis kisi kristal  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , input sudut2 tersebut kedalam program crysfire. Diperoleh hasil: Tetragonal, volume:  $628,229 \text{ \AA}^3$ ,  $a=4.0912$ ,  $b= 4.0912$ ,  $c=37.5324$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

Steps:

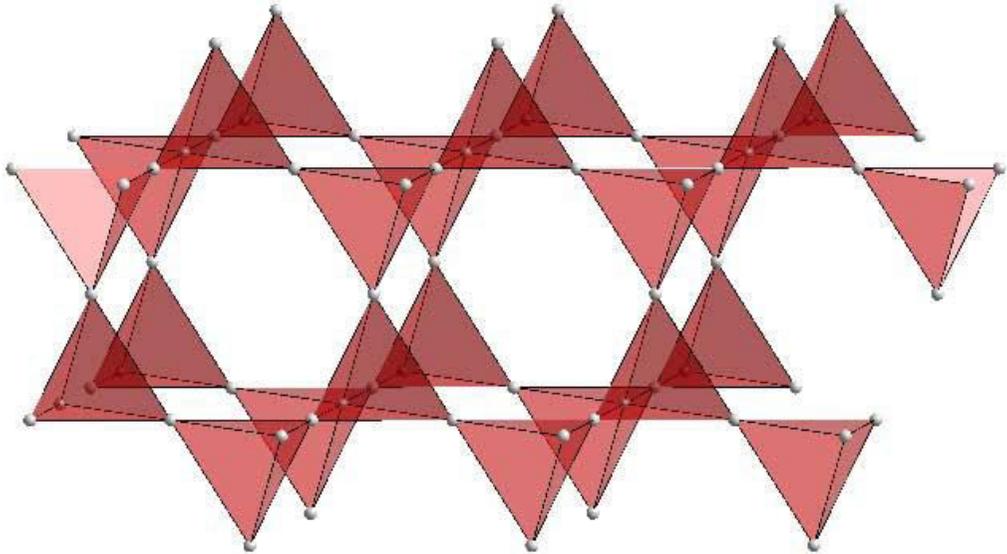
- o) Run crysfire (ikuti petunjuk dan gunakan 32 bit → enter)
  - p) Next command: untuk input data baru, ketik OB → enter 2 x
  - q) Karena yang diinput data 2 theta, ketik t → enter 2x
  - r) Input nilai-nilai 2 theta diakhiri dengan menekan enter
  - s) Beri nama file dengan nama yang sesuai, misalnya: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
  - t) Untuk memulai indexing, maka pada next command: ketik IN diikuti dengan menekan enter
  - u) Indexing dapat dilakukan dengan menggunakan salah satu program yang disediakan, misalnya: Ketik d1 untuk melakukan indexing dengan program dicvol91 (program umum)
  - v) Tekan enter sampai hasil analisis ditampilkan dalam bentuk notepad
  - w) "baca dan save" notepad (karena hasil analisis awal ada disitu), kemudian close untuk dapat kembali melanjutkan analisis dengan crysfire.
  - x) Tekan lagi enter untuk menampilkan hasil analisis berikutnya dan lakukan langkah yang sama "baca dan save" → close.
  - y) Hasil dalam bentuk notepad biasanya ditampilkan sebanyak 3x (verifikasi).
8. Validasi, buka file MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.dat (yang disave pada saat analisis dengan crysfire, biasanya file ini disave default pada folder dimana crysfire diinstall) menggunakan program chekcell (diperoleh hasil yang sama: Tetragonal, volume: 628,229 Å<sup>3</sup>, a=4.0912, b= 4.0912, c=37.5324, alpha=betha=gama=90<sup>0</sup>).

Sebagai referensi hasil analisis MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dapat mengacu pada hasil analysis yg dilakukan oleh **Cava Lab**, Solid State Chemistry Research Group, Princetown Univ:

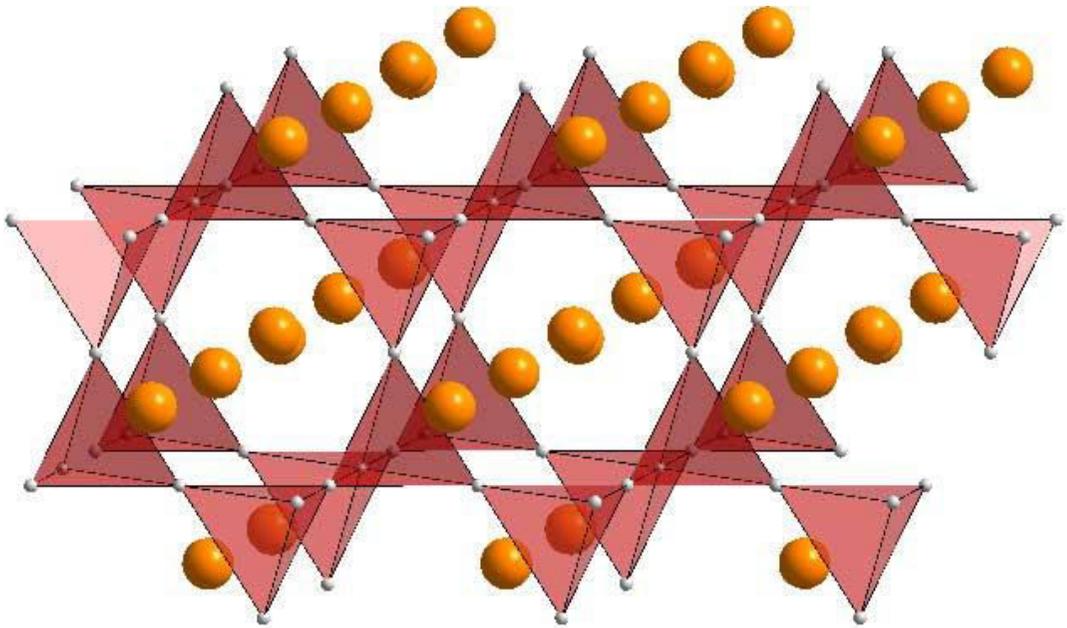
<http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/spinel.html>  
 Spinel, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ([download cif](#)), is a rare gemstone that was used to imitate rubies. The structure has face-centered cubic symmetry, and is a little heavy to understand. The general formula is AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The oxygens form an fcc lattice. The A cations occupy tetrahedral holes, and the B cation occupy octahedral holes. It then follows that 1/8 of the tetrahedral holes are

occupied, and 1/2 of the octahedral holes.

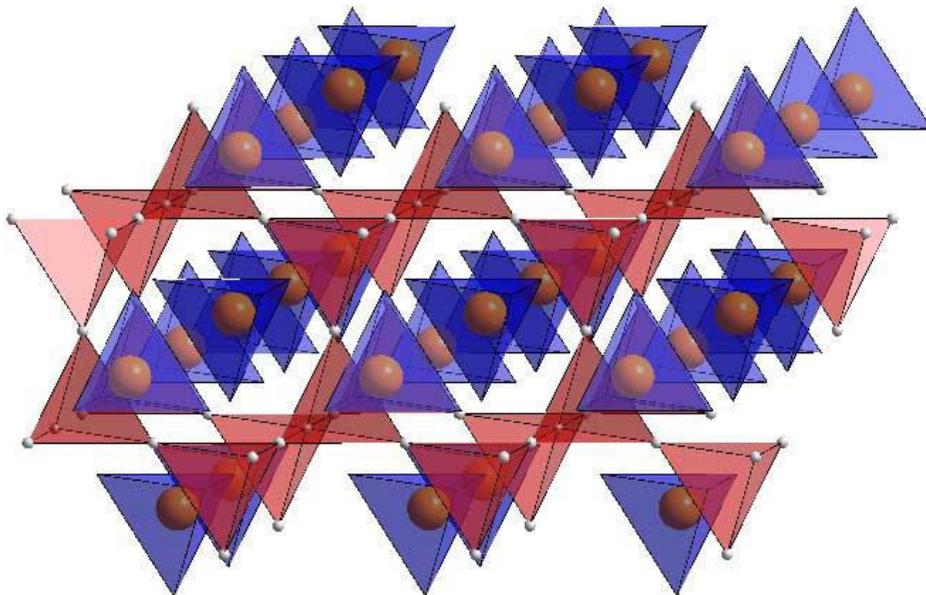
The first way to think of the spinel structure is the array of Al atoms. They sit on the corners of tetrahedra which share corners infinitely in 3 dimensions, an array known as a Kagome net. The image below shows only the Al atoms sitting on the corners of tetrahedra.



Now we add the Mg atoms.

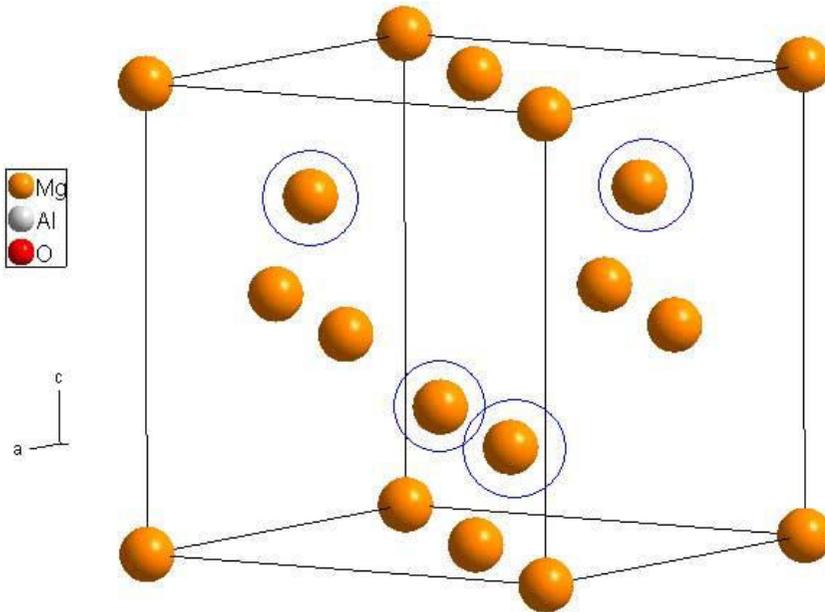


As we said above, the Mg atoms sit in tetrahedral holes, so let's show the  $\text{MgO}_4$  tetrahedral

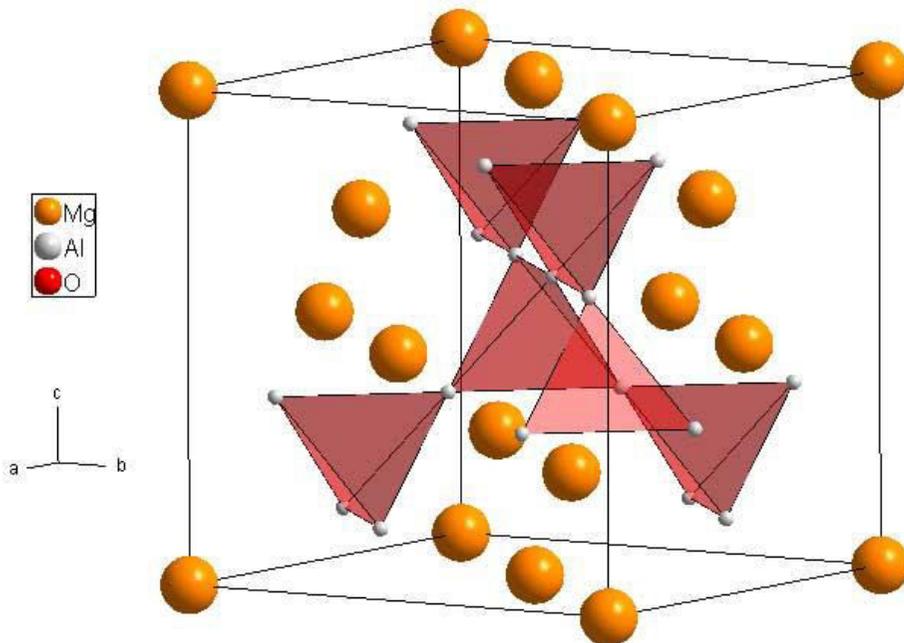


Continue:

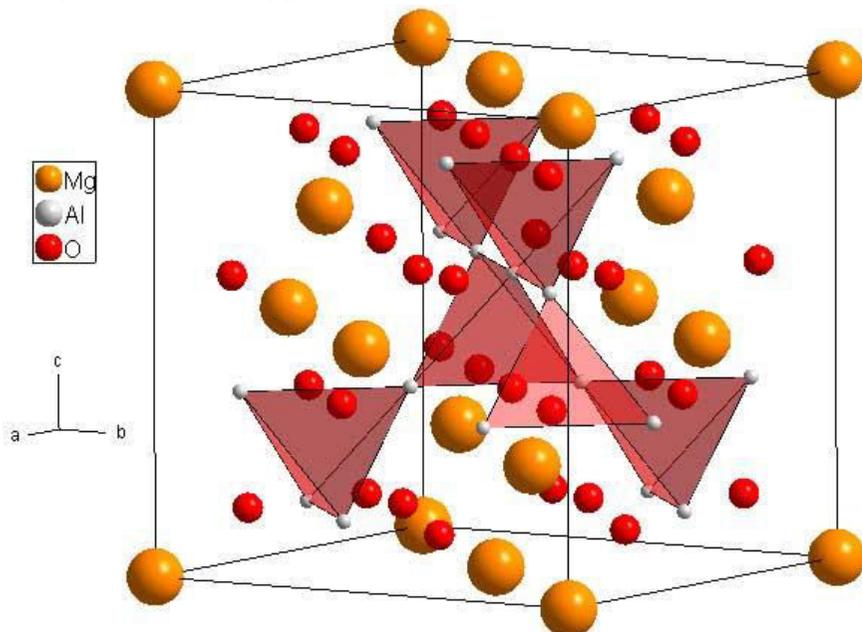
<http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/spinel2.html>  
 Another perspective on spinel comes from looking at its unit shell (counter-intuitive, I know). First we show the Mg atoms, which form an fcc array, plus 4 more atoms inside the cube. Those 4 are circled in blue.



Next we add the Aluminum atoms, connecting their tetrahedra. You'll notice that the 4 outer tetrahedra, and the 4 inner Mg atoms sit on spots mirroring each other.

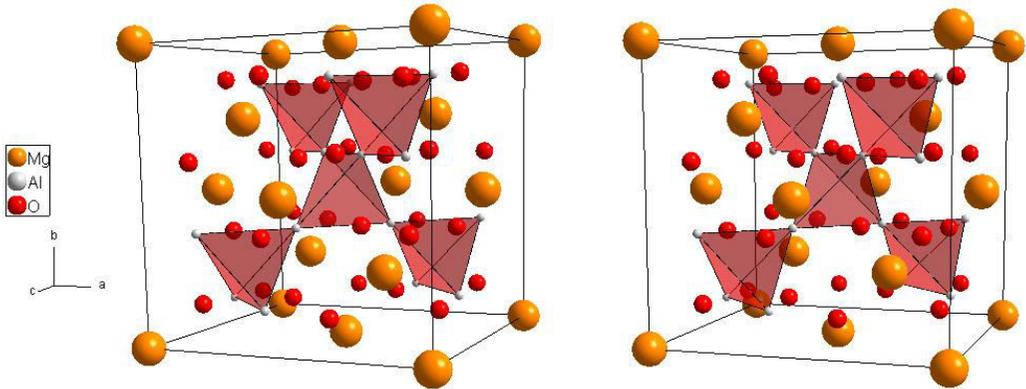


Lastly we add the oxygen atoms.



Continue:

[http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/spinel\\_stereo.html](http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/spinel_stereo.html)







Agus Setiabudi lahir di Tasikmalaya, pada tanggal 3 Agustus 1968. Gelar sarjana pendidikan kimia (Drs.) diraihnya pada tahun 1991 di Universitas Pendidikan Indonesia (dahulu IKIP Bandung), gelar Magister Sains (M. Si) diraih pada tahun 1998 pada bidang keahlian kimia Fisika di Institut Teknologi Bandung. Pada tahun 2004, beliau mendapat gelar doktor dari *Section Reactor and Catalysis Engineering Faculty of Applied Science Delft University of Technology*, Belanda.

Ketertarikannya di bidang kimia material dan katalisis telah menorehkan berbagai prestasi. Lebih dari 20 artikel ilmiahnya dipublikasikan baik dalam jurnal nasional terakreditasi maupun internasional. Beliau menjadi penulis dan kontributor pada lima buku sebelumnya yang telah diterbitkan oleh berbagai penerbit dalam dan luar negeri. Lelaki penggemar tenis ini pernah mendapatkan penghargaan sebagai dosen berprestasi UPI pada tahun 2006 dan untuk periode 2004-2005 meraih *Mobility Project Grant, under Scientific Programme Indonesia Nederland (SPIN) Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences*. Hak ciptaan mengenai alat peraga pendidikan sel elektrokimia sensor gas O<sub>2</sub> dengan KOH-Bentonit sebagai elektrolit didapatkannya pada tahun 2012.

Ayah dua anak ini aktif mengajar sebagai dosen tetap di jurusan Pendidikan Kimia, *International Program Science Education (IPSE)*, serta program studi IPA dan Pendidikan Kimia pascasarjana UPI Bandung. Hingga kini beliau aktif menjabat sebagai direktur Direktorat Perencanaan dan Pengembangan UPI dari tahun 2010.