

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Katalis

Katalis merupakan suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju reaksi tetapi tidak dikonsumsi oleh reaksi. Katalis digunakan secara luas baik di alam, laboratorium dan industri (Shriver, D. & Atkins, P., 1999). Katalis merupakan zat yang mampu meningkatkan laju suatu reaksi kimia agar reaksi tersebut dapat berjalan lebih cepat. Dalam suatu reaksi sebenarnya katalis ikut terlibat, tetapi pada akhir reaksi terbentuk kembali seperti bentuknya semula. Dengan demikian, katalis tidak memberikan tambahan energi pada sistem dan secara termodinamika tidak dapat mempengaruhi keseimbangan. Katalis mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksi. Penurunan energi aktivasi tersebut terjadi sebagai akibat dari interaksi antara katalis dan reaktan. Katalis menyediakan situs-situs aktif yang berperan dalam proses reaksi. Situs-situs aktif ini dapat berasal dari logam-logam yang terdeposit pada permukaan atau dapat pula berasal dari permukaan sendiri. Logam-logam tersebut umumnya adalah logam-logam transisi yang menyediakan orbital d kosong atau elektron tunggal yang akan disumbangkan pada molekul reaktan sehingga terbentuk ikatan baru dengan kekuatan ikatan tertentu (Campbell, 1998).

Katalis yang berada pada fase yang sama (*liquid*) dengan reaktan disebut sebagai katalis homogen. Sedangkan katalis yang berada pada fase yang berbeda dengan reaktannya (dapat berupa padatan, cairan yang tidak dapat bercampur ataupun gas) disebut sebagai katalis heterogen (Helwani, Z. 2009).

Walaupun banyak keuntungan dari katalis homogen, kekurangannya adalah pada proses pemisahan dari campuran terkadang juga menghambat penggunaannya dalam industri. Katalis Heterogen menghasilkan kemudahan dalam pemisahan dan penggunaan ulang katalis dari suatu campuran. Laporan terakhir mengungkapkan bahwa katalis berukuran nanometer merupakan katalis yang efisien dan dapat dengan mudah dipisahkan dari campuran reaksi (Abdullah, 2009). Tingginya luas permukaan terhadap perbandingan volume dari nanopartikel logam oksida memainkan peranan penting dari kemampuan katalis tersebut. Sebagian besar industri kimia menggunakan katalis heterogen. Keuntungan pemakaian katalis heterogen (berupa padatan) adalah jenis katalisnya banyak, mudah dimodifikasi dan dapat diregenerasi pada suhu pemisahan serta dapat digunakan untuk mereaksikan senyawa yang peka terhadap suasana asam

dan tidak merusak warna hasil reaksi. Persyaratan utama suatu katalis heterogen adalah permukaan yang aktif dan mampu mengadsorpsi reaktan. Kelebihan utama katalis heterogen adalah kemudahannya dipisahkan dari hasil reaksi (Li, 2005).

Dalam katalis heterogen, reaktan dan katalis berada dalam fasa yang berbeda. Dalam katalis heterogen, zat padat yang bertindak sebagai katalis dapat mengikat sejumlah gas atau cairan pada permukaannya berdasarkan adsorpsi. Saat ini, proses katalitik heterogen dibagi menjadi dua kelompok besar, reaksi-reaksi reduksi-oksidasi (redoks), dan reaksi-reaksi asam-basa. Reaksi-reaksi redoks meliputi reaksi-reaksi dimana katalis mempengaruhi pemecahan ikatan secara homolitik pada molekul-molekul reaktan menghasilkan elektron tak berpasangan, dan kemudian membentuk ikatan secara homolitik dengan katalis melibatkan elektron dari katalis. Sedangkan reaksi-reaksi asam-basa meliputi reaksi-reaksi dimana reaktan membentuk ikatan heterolitik dengan katalis melalui penggunaan pasangan elektron bebas dari katalis atau reaktan (Li, 2005).

Untuk menilai baik tidaknya suatu katalis, menurut Nurhayati (2008), ada beberapa parameter yang harus diperhatikan, antara lain sebagai berikut:

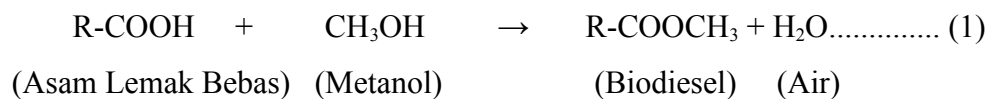
1. Aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan.
2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat satu reaksi di antara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk sampingan seminimal mungkin.
3. Kestabilan, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula.
4. Rendemen katalis / *Yield*, yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang dikonsumsi.
5. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula.

Dalam reaksi pembuatan biodiesel diperlukan katalis karena reaksi cenderung berjalan lambat. Katalis berfungsi menurunkan energi aktivasi reaksi sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Katalis yang digunakan dalam pembuatan biodiesel dapat berupa katalis basa maupun katalis asam. Dengan

katalis basa reaksi berlangsung pada suhu kamar sedangkan dengan katalis asam reaksi baru berjalan baik pada suhu sekitar 100° C. Bila tanpa katalis, reaksi membutuhkan suhu minimal 250° C (Lam, 2010).

### 2.1.1 Katalis Asam

Alternatif lain yang dapat digunakan untuk pembuatan biodiesel adalah dengan menggunakan katalis asam. Selain dapat mengkatalisis reaksi transesterifikasi minyak tumbuhan menjadi biodiesel, katalis asam juga dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang terkandung di dalam minyak menjadi biodiesel mengikuti reaksi berikut ini:



Katalis asam umumnya digunakan dalam proses *pretreatment* terhadap bahan baku minyak tumbuhan yang memiliki kandungan asam lemak bebas yang tinggi namun sangat jarang digunakan dalam proses utama pembuatan biodiesel. Katalis asam homogen seperti asam sulfat, bersifat sangat korosif, sulit dipisahkan dari produk dan dapat ikut terbuang dalam pencucian sehingga tidak dapat digunakan kembali sekaligus dapat menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan. Katalis asam heterogen seperti Nafion, meskipun tidak sekorosif katalis asam homogen dan dapat dipisahkan untuk digunakan kembali, cenderung sangat mahal dan memiliki kemampuan katalisis yang jauh lebih rendah dibandingkan dengan katalis basa (Agrawal, 2012).

### 2.1.2 Katalis Basa

Terdapat dua jenis katalis basa yang dapat digunakan dalam pembuatan biodiesel, yaitu katalis basa homogen dan katalis basa heterogen. Katalis basa homogen seperti NaOH (natrium hidroksida) dan KOH (kalium hidroksida) merupakan katalis yang paling umum digunakan dalam proses pembuatan biodiesel karena dapat digunakan pada temperatur dan tekanan operasi yang relatif rendah serta memiliki kemampuan katalisator yang tinggi. Akan tetapi, katalis basa homogen sangat sulit dipisahkan dari campuran reaksi sehingga tidak

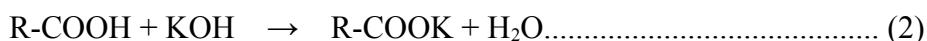
dapat digunakan kembali dan pada akhirnya akan ikut terbuang sebagai limbah yang dapat mencemarkan lingkungan (Sharma, 2010).

Di sisi lain, katalis basa heterogen seperti CaO, meskipun memiliki kemampuan katalisator yang sedikit lebih rendah dibandingkan dengan katalis basa homogen, dapat menjadi alternatif yang baik dalam proses pembuatan biodiesel. Katalis basa heterogen dapat dengan mudah dipisahkan dari campuran reaksi sehingga dapat digunakan kembali, mengurangi biaya pengadaan dan pengoperasian peralatan pemisahan yang mahal serta meminimasi persoalan limbah yang dapat berdampak negatif terhadap lingkungan.

Menurut penelitian, CaO merupakan katalis yang paling aktif dibandingkan  $\text{Ca(OH)}_2$  dan  $\text{CaCO}_3$  (Arzamedi dkk., 2008). CaO memiliki tingkat alkalinitas yang tinggi, kelarutan yang rendah, harga yang relatif lebih murah dibandingkan KOH ataupun NaOH, serta mudah proses pemisahannya dari produk (Reddy dkk., 2006). Beberapa material alam yang dianggap sebagai limbah ternyata mengandung unsur Ca yang cukup tinggi sebagai contohnya cangkang moluska dan tulang. Limbah inilah yang kemudian dimanfaatkan menjadi katalis untuk meningkatkan nilai kemanfaatannya dan untuk mengurangi jumlah limbah di alam (Budiman dkk., 2014).

Meskipun katalis basa memiliki kemampuan katalisator yang tinggi serta harganya yang relatif lebih murah dibandingkan dengan katalis asam, untuk mendapatkan performa proses yang baik, penggunaan katalis basa dalam reaksi transesterifikasi memiliki beberapa persyaratan penting, diantaranya alkohol yang digunakan harus dalam keadaan anhidrous dengan kandungan air  $< 0.1 - 0.5$  %-berat serta minyak yang digunakan harus memiliki kandungan asam lemak bebas  $< 0.5\%$  (Loteri dkk., 2005).

Keberadaan air dalam reaksi transesterifikasi sangat penting untuk diperhatikan karena dengan adanya air, alkil ester yang terbentuk akan terhidrolisis menjadi asam lemak bebas. Lebih lanjut, kehadiran asam lemak bebas dalam sistem reaksi dapat menyebabkan reaksi penyabunan yang sangat mengganggu dalam proses pembuatan biodiesel.



(Asam Lemak Bebas) (Alkali) (Sabun) (Air)

Akibat reaksi samping ini, katalis basa harus terus ditambahkan karena sebagian katalis basa akan habis bereaksi membentuk produk samping berupa sabun. Kehadiran sabun dapat menyebabkan meningkatnya pembentukan gel dan viskositas pada produk biodiesel serta menjadi penghambat dalam pemisahan produk biodiesel dari campuran reaksi karena menyebabkan terjadinya pembentukan emulsi. Hal ini secara signifikan akan menurunkan keekonomisan proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis basa. Berikut ini Bahan untuk mendapatkan Kalsium Oksida sebagai Katalis.

**Tabel 1.** Sumber Kalsium Oksida sebagai Katalis

Sample	Temperature (°C)	Time (Hour)
<i>Mollusk (Pilaglobosa)</i>	900	2.5
<i>Freshwater mussel shell</i>	900	4
<i>Waste fish (Labeorohita)</i>	900	2
<i>Oyster shell</i>	1000	3
<i>Crab shell (Scylla serrata)</i>	above 700	2
<i>Waste egg shell</i>	1000	2
<i>Snail shell (Achatina fulica)</i>	700	3
<i>Fish bone</i>	1000	3

Sumber: Hidayati dkk., 2016

### 2.1.3 Katalis CaO dari cangkang kepiting

CaO merupakan katalis heterogen jenis oksida logam yang sering digunakan untuk reaksi transesterifikasi. Oksida-oksida tersebut berasal dari logam transisi, logam alkali dan logam alkali tanah. Oksida logam-logam transisi cenderung bersifat asam, mahal, dan menghasilkan *yield* yang rendah. Berbeda dengan oksida logam alkali dan alkali tanah yang bersifat basa, murah, dan menghasilkan konversi yang tinggi (Fanny dkk., 2012).

Kalsium Oksida (CaO) biasanya dibuat oleh dekomposisi termal dari bahan seperti kapur, yang mengandung kalsium karbonat (CaCO<sub>3</sub>; mineral kalsit). Hal ini tercapai dengan memanaskan bahan sampai suhu diatas 800°C, proses ini dinamakan *calcination*, untuk memisahkan CO<sub>2</sub> dari senyawa. Ini dilakukan dengan memanaskan material di atas 800 °C. CaO telah diteliti sebagai katalis

basa yang kuat dimana untuk menghasilkan biodiesel menggunakan CaO sebagai katalis basa mempunyai banyak manfaat, misalnya aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang rendah, masa katalis yang lama, serta biaya katalis yang rendah (Tuti dkk., 2011)

Katalis basa heterogen CaO dapat dibuat melalui proses kalsinasi  $\text{CaCO}_3$ . Salah satu sumber  $\text{CaCO}_3$  yang mudah diperoleh disekitar kita adalah cangkang kepiting. Cangkang kepiting memiliki kandungan kitin 13-15 %, Protein 30-35 %, dan mineral 50 %. Mineral yang paling banyak berupa  $\text{CaCO}_3$  77 % dan sebagian kecil Mg, silika, anhidrat fosfor dan lain-lain sebesar 23 % (Suhardi, 1993).

## 2.2 **Metoda Sintesis Katalis**

Terdapat bermacam-macam metode sintesis katalis. Pemilihan metode yang digunakan tergantung pada kebutuhan dan dipengaruhi oleh banyak faktor, antara lain sifat kimia dari komponen katalis, prekursor, perbedaan komposisi, sifat fisik dan kondisi reaksi yang digunakan untuk menghilangkan kontaminan. Terdapat dua metode yang paling sering digunakan untuk sintesis katalis, yaitu impregnasi dan kopresipitasi (Kanade, dkk., 2005).

Metode impregnasi adalah proses penjenjuran total sesuatu menggunakan zat tertentu. Banyak katalis yang disintesis dengan metode ini. Salah satu yang mendasari pemilihan metode impregnasi adalah bahwa didalam pengemban tidak terdapat anion atau kation yang dapat dipertukarkan (karena kalau ada anion atau kation yang dapat dipertukarkan metodenya disebut pertukaran ion). Metode tersebut bergantung pada kation logam yang ingin diimbangkan. Untuk ion kompleks yang sukar mengalami pertukaran kation, maka metode yang tepat adalah impregnasi, sedangkan untuk kation tersolvasi yang lebih mudah mengalami pertukaran kation, metode yang tepat adalah pertukaran ion. Dapat juga dipertimbangkan faktor biaya. Untuk larutan garam yang mahal dapat dilakukan impregnasi kering. Sedangkan larutan garam yang lebih murah dapat dilakukan impregnasi basah atau pertukaran ion.

Metode Impregnasi ini merupakan teknik preparasi katalis yang paling sering digunakan daripada metode lainnya. Alasan utamanya adalah karena kemudahan dalam pengerjaannya. Tujuannya adalah untuk mengisi pori-pori

menggunakan larutan garam logam dengan konsentrasi tertentu. Setelah diimpregnasi, langkah selanjutnya adalah pengeringan dan pemanasan pada suhu tinggi (kalsinasi), sehingga terjadi dekomposisi prekursor menjadi spesi aktif.

Impregnasi dibedakan menjadi dua, yaitu impregnasi basah dan impregnasi kering. Perbedaan impregnasi kering dan basah didasarkan pada perbandingan volume larutan prekursor dengan volume pori pengemban. Untuk impregnasi kering, volume larutan berkisar 1-1,2 kali dari volume pori pengemban. Karena diharapkan nantinya jumlah antara larutan prekursor dengan pori yang tersedia pada pengemban adalah sama. Sedangkan, untuk impregnasi basah, volume larutan prekursor lebih dari 1,5 kali dari volume pori pengemban. Oleh karenanya, untuk impregnasi kering, diawal perlu diketahui volume pori pengemban untuk menentukan volume larutan prekursor yang sesuai.

Kopresipitasi menurut kamus oxford adalah proses yang menyebabkan suatu zat dari bentuk cairan menjadi berbentuk padat. Pada metode ini komponen-komponen prekursor katalis dicampurkan kemudian diendapkan bersama-sama pada pH tertentu dengan penambahan bahan pengendap. Pengendapan ini dikarenakan oleh pengaruh ion senama yang ditambahkan pada larutan. Hal ini tentu saja membuat zat yang kelarutannya kecil untuk mengendap terlebih dahulu. Tujuan utama kopresipitasi adalah untuk menghasilkan campuran yang merata antar komponen katalis dan pembentukan partikel yang sangat kecil untuk menyediakan luas permukaan yang luas (Kanade, dkk., 2005).

### 2.3 Karakteristik Katalis

Dalam pembuatan katalis, perlu dilakukan pengujian untuk mengetahui struktur dan karakteristiknya. Pengujian katalis ini disebut dengan karakterisasi. Pemilihan metode karakterisasi merupakan hal yang amat penting untuk mengidentifikasi sifat-sifat katalis. Pemilihan metode karakterisasi katalis dapat ditinjau dari keperluan atau kepentingannya secara ilmiah dan teknis, biaya karakterisasi, dan kemudahan akses peralatan (Istadi, 2011).

Kinerja katalis dipengaruhi oleh beberapa parameter yakni aktivitas, selektivitas, deaktivasi, aliran fluida dan stabilitas katalis. Kinerja katalis juga

dipengaruhi oleh karakteristik dari katalis itu sendiri. Karakter-karakter yang mempengaruhi kinerja katalis diantaranya pemilihan komponen aktif atau situs aktif, luas permukaan katalis, serta sifat kebasaaan dan keasaman permukaan. Aktivitas dan selektivitas dicapai sebagai keadaan optimum dengan menentukan material dan metode preparasi yang sesuai (Nasikin dan Susanto, 2010).

Pada katalis heterogen padat diyakini bahwa tidak seluruh permukaannya bereaksi. Hanya situs tertentu pada permukaan katalis yang berperan dalam reaksi, situs-situs tersebut disebut dengan situs aktif. Situs aktif dapat berupa atom tak berikatan yang dihasilkan dari ketidakseragaman permukaan atau atom dengan sifat kimia yang memungkinkan interaksi dengan atom atau molekul yang teradsorpsi reaktan.

Permukaan katalis mencakup permukaan eksternal dan internal pori-pori. Untuk material yang sangat berpori, luas permukaan internal pori-pori jauh lebih tinggi dari pada luas permukaan eksternal. Distribusi ukuran pori katalis dipengaruhi oleh kondisi preparasi dan jumlah masukan komponen aktif. Biasanya terdapat distribusi ukuran pori yang luas pada katalis, akan tetapi, katalis juga dapat dirancang untuk memiliki distribusi ukuran pori yang sangat kecil. Pada katalis, situs-situs aktif tersebar di seluruh matriks berpori. Dalam kondisi temperatur dan tekanan yang sesuai, gas secara bertahap dapat terserap pada permukaan padat dan akhirnya menyebabkan cakupan menyeluruh (Burca, 2014). Secara garis besar, teknik karakterisasi katalis dapat dibagi menjadi beberapa macam berdasarkan sifat-sifat yang akan diteliti, antara lain:

1. Sifat – sifat partikel, meliputi: luas permukaan (*surface area*), porositas atau distribusi ukuran pori (adsorpsi uap pada suhu rendah, Hg *porosimetry*, dan *incipient wetness*), densitas, ukuran partikel, sifat-sifat mekanis, dan difusifitas.
2. Sifat-sifat permukaan (*surface*), meliputi: struktur dan morfologi (SEM, TEM, XRD, XRF, UV-Vis), dispersi (*chemisorption*), dan keasaman (TPD).



3. Sifat-sifat *bulk*, meliputi: komposisi elemental (XRF, AAS), sifat-sifat senyawa atau struktur fasa (XRD, Raman, IR, DTA, TPR, TPO, TEM), struktur molekul (IR, Raman, UV-Vis, XAFS, NMR, dan EPR), serta reaktivitas bulk (XRD, UV-Vis, TGA, DTA, TPR, dan TPO) (Istadi, 2011).

### 2.3.1 *Surface Area Analyzer (SAA)*

SAA merupakan salah satu alat utama dalam karakterisasi material. Alat ini khususnya berfungsi untuk menentukan luas permukaan material, distribusi pori dari material dan isotherm adsorpsi suatu gas pada suatu bahan. Alat ini prinsip kerjanya menggunakan mekanisme adsorpsi gas, umumnya nitrogen, argon dan helium, pada permukaan suatu bahan padat yang akan dikarakterisasi pada suhu konstan biasanya suhu didih dari gas tersebut. Alat tersebut pada dasarnya hanya mengukur jumlah gas yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada tekanan dan suhu tertentu. Secara sederhana, jika kita mengetahui berapa volume gas spesifik yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada suhu dan tekanan tertentu dan kita mengetahui secara teoritis luas permukaan dari satu molekul gas yang diserap, maka luas permukaan total padatan tersebut dapat dihitung (Nurwijayadi., 1998).

Tentunya telah banyak teori dan model perhitungan yang dikembangkan para peneliti untuk mengubah data yang dihasilkan alat ini berupa jumlah gas yang diserap pada berbagai tekanan dan suhu tertentu (disebut juga isotherm) menjadi data luas permukaan, distribusi pori, volume pori dan lain sebagainya. Misalnya saja untuk menghitung luas permukaan padatan dapat digunakan BET teori, Langmuir teori, metode t-plot, dan lain sebagainya. Yang paling banyak dipakai dari teori – teori tersebut adalah BET.

- Metode BET (Brunauer-Emmet-Teller)

BET merupakan singkatan dari nama-nama ilmuwan yang menemukan teori luas permukaan pada suatu material. Mereka adalah *Brunauer*, *Emmet* dan *Teller*. BET digunakan untuk karakterisasi permukaan suatu material yang meliputi *surface area* (SA, m<sup>2</sup> /g), diameter pori (D) dan volume pori (V<sub>pr</sub>, cc/g). Teori BET menjelaskan bahwa adsorpsi terjadi di atas lapisan adsorbat *monolayer*. Sehingga, isotherm adsorpsi BET dapat diaplikasikan untuk adsorpsi *multilayer*.

Keseluruhan proses adsorpsi dapat digambarkan sebagai berikut :

- a. Penempatan molekul pada permukaan padatan (adsorben) membentuk lapisan *monolayer*.
- b. Penempatan molekul pada lapisan *monolayer* membentuk lapisan multilayer.

Metode ini menganggap bahwa molekul padatan yang paling atas berada pada kesetimbangan dinamis. Ini berarti jika permukaan hanya dilapisi oleh satu molekul saja, maka molekul-molekul gas ini berada dalam kesetimbangan dalam fase uap padatan. Jika terdapat dua atau lebih lapisan, maka lapisan teratas berada pada kesetimbangan dalam fase uap padatan. Bentuk isotherm tergantung pada macam gas adsorbat, sifat adsorben dan struktur pori. Gejala yang diamati pada adsorpsi isotherm berupa adsorpsi lapisan molekul tunggal, adsorpsi lapisan molekul ganda dan kondensasi dalam kapiler.

### 2.3.2. *X-Ray Fluoresensi (XRF)*

Spektroskopi XRF adalah teknik analisis unsur yang membentuk suatu material dengan dasar interaksi sinar-X dengan material analit. Teknik ini banyak digunakan dalam analisa batuan karena membutuhkan jumlah sampel yang relatif kecil (sekitar 1 gram). Teknik ini dapat digunakan untuk mengukur unsur-unsur yang terutama banyak terdapat dalam batuan atau mineral. Sampel yang digunakan biasanya berupa serbuk hasil penggilingan atau pengepresan menjadi bentuk film.

Instrumen yang digunakan untuk melakukan pengukuran tersebut dinamakan *X-Ray Fluorescence Spektrometer*. Perlatan ini terdiri dari tabung pembangkit sinar-X yang mampu mengeluarkan elektron dari semua jenis unsur yang sedang diteliti. Sinar-X ini yang dihasilkan harus berenergi sangat tinggi, sehingga anoda target dalam tabung pembangkit harus berupa unsur Cr, Mo, W, atau Au (Eni, 2010).

Prinsip analisis material dengan XRF yaitu apabila elektron dari suatu kulit atom bagian dalam dilepaskan, maka elektron yang terdapat pada bagian kulit luar akan berpindah pada kulit yang ditinggalkan tadi menghasilkan sinar-X

dengan panjang gelombang yang karakteristik bagi unsur tersebut. Seperti pada tabung pembangkit sinar-X, elektron dari kulit bagian dalam suatu atom pada sampel analit menghasilkan sinar-X dengan panjang gelombang karakteristik dari setiap atom di dalam sampel. Untuk setiap atom di dalam sampel, intensitas dari sinar-X karakteristik tersebut sebanding dengan jumlah (konsentrasi) atom di dalam sampel. Dengan demikian, jika kita dapat mengukur intensitas sinar-X karakteristik dari setiap unsur, kita dapat membandingkan intensitasnya dengan suatu standar yang diketahui konsentrasinya, sehingga konsentrasi unsur dalam sampel bisa ditentukan (Eni, 2010)

### **2.3.3. X-Ray Diffraction (XRD)**

Sinar X ditemukan pertama kali oleh Wilhelm Conrad Rontgen pada tahun 1895, di Universitas Wurtzburg, Jerman. Karena asalnya tidak diketahui waktu itu maka disebut sinar-X. Untuk penemuan ini Rontgen mendapat hadiah nobel pada tahun 1901, yang merupakan hadiah nobel pertama di bidang fisika. Sejak ditemukannya, sinar-X telah umum digunakan untuk tujuan pemeriksaan tidak merusak pada material maupun manusia. Disamping itu, sinar-X dapat juga digunakan untuk menghasilkan pola difraksi tertentu yang dapat digunakan dalam analisis kualitatif dan kuantitatif material. Pengujian dengan menggunakan sinar-X disebut dengan pengujian XRD (X-Ray Diffraction).

XRD digunakan untuk analisis komposisi fasa atau senyawa pada material dan juga karakterisasi kristal. Prinsip dasar XRD adalah mendifraksi cahaya yang melalui celah kristal. Difraksi cahaya oleh kisi-kisi atau kristal ini dapat terjadi apabila difraksi tersebut berasal dari radius yang memiliki panjang gelombang yang setara dengan jarak antar atom, yaitu sekitar 1 Angstrom. Radiasi yang digunakan berupa radiasi sinar-X, elektron, dan neutron (Anonim., 2008).

### **2.3.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)**

#### **2.3.4.1. Sejarah SEM**

Konsep awal yang melibatkan teori pemindaian mikroskop elektron pertama kali diperkenalkan di Jerman (1935) oleh M. Knoll. Konsep standar dari SEM moderen dibangun oleh *von Ardenne* pada tahun 1938 yang menambahkan kumparan scan untuk mikroskop elektron transmisi. Desain SEM telah diubah cukup dengan *Zworykin* dkk. pada tahun 1942 saat bekerja untuk RCA Laboratorium di Amerika Serikat. Desain itu lagi kembali di rancang oleh *CW Oatley* pada tahun 1948 seorang profesor di *Universitas Cambridge*. Sejak itu ada banyak kontribusi penting lainnya yang telah sangat ditingkatkan dan dioptimalkan kerja dari scanning mikroskop elektron moderen. Cara kerja SEM yaitu dengan memindai sinar halus fokus elektron ke sampel. Elektron berinteraksi dengan komposisi molekul sampel. Energi dari elektron berinteraksi ke sampel secara langsung sebanding dengan jenis interaksi elektron yang dihasilkan dari sampel. Serangkaian energi elektron yang terukur dapat dianalisis oleh mikroprosesor canggih yang menciptakan pseudo gambar tiga dimensi atau spektrum elemen unik dari sampel yang dianalisis (Prasetyo, 2011).

Elektron memiliki resolusi yang lebih tinggi dari pada cahaya. Cahaya hanya mampu mencapai 200 nm sedangkan elektron bisa mencapai resolusi sampai 0,1 – 0,2 nm. Disamping itu dengan menggunakan elektron kita juga bisa mendapatkan beberapa jenis pantulan yang berguna untuk keperluan karakterisasi. Jika elektron mengenai suatu benda maka akan timbul dua jenis pantulan yaitu pantulan elastis dan pantulan non elastic.

SEM merupakan alat yang dapat membentuk bayangan permukaan. Struktur permukaan suatu benda yang akan diuji dapat dipelajari dengan mikroskop elektron pancaran karena jauh lebih mudah untuk mempelajari struktur permukaan itu secara langsung. Pada dasarnya, SEM menggunakan sinyal yang dihasilkan elektron dan dipantulkan atau berkas sinar elektron sekunder.

SEM memiliki kemampuan untuk menganalisis sampel tertentu dengan memanfaatkan salah satu metode yang disebutkan di atas. Sayangnya, setiap jenis analisis dianggap merupakan aksesoris perangkat tambahan untuk SEM.

Aksesori yang paling umum dilengkapi dengan SEM adalah dispersif *energi detektor x-ray* atau EDX (kadang-kadang dirujuk sebagai EDS)

Jenis detektor memungkinkan pengguna untuk menganalisis komposisi molekul sampel. deteksi pertama yang dikenal dengan sinar-x ditemukan secara tidak sengaja oleh fisikawan Jerman *Wilhelm Conrad Roentgen* pada tahun 1895 saat mempelajari sinar katoda dalam tegangan tinggi, tabung debit gas (Hal itu diketahui bahwa ketika katoda dari sebuah sirkuit listrik dipanaskan dalam ruang hampa dengan beda potensial yang besar diterapkan antara katoda dan anoda, kemudian ada gelombang bergerak antara dua elektroda. Awalnya ini dianggap gelombang elektromagnetik, sehingga mereka disebut sinar katoda, *JJ Thompson* (1856-1940) menciptakan sinar katoda tabung-CRT dasar untuk monitor komputer dan televisi). Karena alasan tersebut, *Wilhelm Conrad Roentgen* menciptakan istilah "x-radiasi". Panjang gelombang elektromagnetik sinar-x sekitar 01-100 *angstrom* (disingkat Å) adalah salah satu dari sepuluh-miliar (1/10000000000) meter (Prasetyo, 2011).

#### 2.3.4.2. Prinsip dan Proses Kerja SEM

SEM menggunakan prinsip *scanning* yaitu berkas elektron diarahkan pada titik permukaan spesimen. Gerakan elektron diarahkan dari satu titik ke titik lain pada permukaan spesimen. Jika seberkas sinar elektron ditembakkan pada permukaan spesimen maka sebagian dari elektron itu akan dipantulkan kembali dan sebagian lagi diteruskan. Jika permukaan spesimen tidak merata, banyak lekukan, lipatan atau lubang-lubang, maka tiap bagian permukaan itu akan memantulkan elektron dengan jumlah dan arah yang berbeda dan kemudian akan ditangkap oleh detektor dan akan diteruskan ke sistem layar. Hasil yang diperoleh merupakan gambaran yang jelas dari permukaan spesimen dalam bentuk tiga dimensi.

SEM memiliki perbesaran 10 – 3000000x, *depth of field* 4 – 0.4 mm dan resolusi sebesar 1 – 10 nm. Kombinasi dari perbesaran yang tinggi, *depth of field* yang besar, resolusi yang baik, kemampuan untuk mengetahui komposisi dan informasi kristalografi membuat SEM banyak digunakan untuk keperluan penelitian dan industri (Prasetyo, 2011).

Prinsip kerja SEM yaitu bermula dari *electron beam* yang dihasilkan oleh sebuah filamen pada *electron gun*. Pada umumnya *electron gun* yang digunakan adalah *tungsten hairpin gun* dengan filamen berupa lilitan *tungsten* yang berfungsi sebagai katoda. Tegangan diberikan kepada lilitan yang mengakibatkan terjadinya pemanasan, anoda kemudian akan membentuk (Prasetyo, 2011).

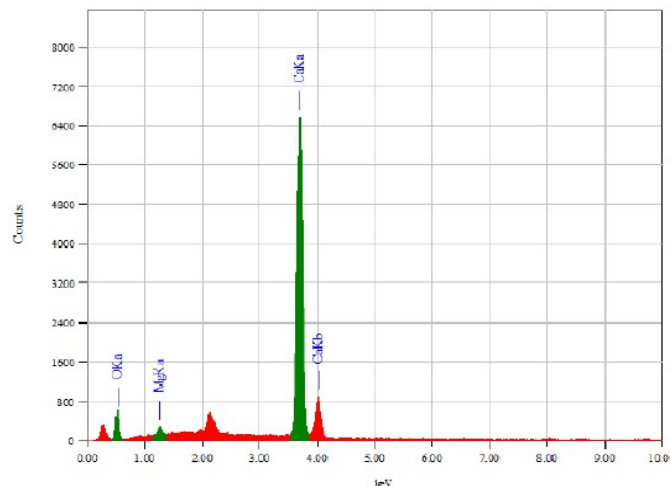
Gaya yang dapat menarik elektron melaju menuju ke anoda. Kemudian *electron beam* difokuskan ke suatu titik pada permukaan sampel dengan menggunakan dua buah *condenser lens*. *Condenser lens* kedua (atau biasa disebut dengan lensa objektif) memfokuskan *beam* dengan diameter yang sangat kecil, yaitu sekitar 10-20 nm. Hamburan elektron, baik *Secondary Electron (SE)* atau *Back Scattered Electron (BSE)* dari permukaan sampel akan dideteksi oleh detektor dan dimunculkan dalam bentuk gambar pada layar CRT (Prasetyo, 2011).

Pada SEM (Prasetyo, 2011) terdapat sistem vakum pada *electron-optical column* dan *sample chamber* yang bertujuan antara lain:

- Menghilangkan efek pergerakan elektron yang tidak beraturan karena adanya molekul gas pada lingkungan tersebut, yang dapat mengakibatkan penurunan intensitas dan stabilitas.
- Meminimalisasi gas yang dapat bereaksi dengan sampel atau mengendap pada sampel, baik gas yang berasal dari sampel atau pun mikroskop. Karena apabila hal tersebut terjadi, maka akan menurunkan kontras dan membuat gelap detail pada gambar.

Namun untuk mengenali jenis atom dipermukaan yang mengandung multi atom para peneliti lebih banyak menggunakan teknik EDS (*Energi Dispersive Spectroscopy*). Sebagian besar alat SEM dilengkapi dengan kemampuan ini, namun tidak semua SEM punya fitur ini. EDS dihasilkan dari Sinar X yaitu dengan menembakkan sinar X pada posisi yang ingin kita ketahui komposisinya. Maka setelah ditembakkan pada posisi yang diinginkan maka akan muncul puncak – puncak tertentu yang mewakili suatu unsur yang terkandung. Dengan EDS kita juga bisa membuat elemental *mapping* (pemetaan elemen) dengan memberikan warna berbeda – beda dari masing – masing elemen di permukaan bahan. EDS bisa digunakan untuk menganalisa secara kuantitatif dari persentasi

masing – masing elemen (Prasetyo, 2011). Contoh dari aplikasi EDS dapat dilihat pada Gambar 1.



Element	(keV)	Mass%	Error%	Mol%	Compound	Mass%	Cation	K
O	1.253	0.89	0.29	2.04	MgO	1.48	0.49	0.6972
Mg	3.890	70.41	0.47	97.96	CaO	98.52	23.51	99.3028
Ca								
Total		100.00		100.00		100.00	24.00	

### 1. Daya

Dapat diinjau dari jaringnya berkas media, SEM dapat digolongkan dengan optik metalurgi yang menggunakan prinsip refleksi, yang diarti sebagai permukaan spesimen yang memantulkan berkas media.

### 2. Menampilkan data permukaan spesimen

Teknik SEM pada hakekatnya merupakan pemeriksaan dan analisis permukaan. Data atau tampilan yang diperoleh adalah data dari permukaan atau lapisan yang tebalnya sekitar 20 mikro meter dari permukaan. Sinyal lain yang penting adalah *back scattered* elektron yang intensitasnya bergantung pada nomor atom, yang unsurnya menyatakan permukaan spesimen. Dengan cara ini diperoleh gambar yang menyatakan perbedaan unsur kimia yang lebih tinggi pada nomor atomnya. Kemampuannya yang beragam membuat SEM populer dan luas penggunaannya, tidak hanya dibidang material melainkan juga dibidang biologi, pertanian, kedokteran, elektronika, mikroelektronika dan lain-lain.

### 3. Kemudahan penyiapan sampel

Spesimen untuk SEM dapat berupa material yang cukup tebal, oleh karena itu penyiapannya sangat mudah. Untuk pemeriksaan permukaan patahan (fraktografi), permukaan diusahakan tetap seperti apa adanya, namun

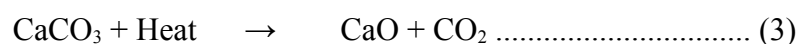
bersih dari kotoran, misalnya debu dan minyak. Permukaan spesimen harus bersifat konduktif. Oleh karena itu permukaan spesimen harus bersih dari kotoran dan tidak terkontaminasi oleh keringat.

Sedangkan kelemahan dari teknik SEM antara lain:

- a. Memerlukan kondisi vakum.
- b. Hanya menganalisa permukaan.
- c. Resolusi lebih rendah dari TEM.
- d. Sampel harus bahan yang konduktif, jika tidak konduktor maka perlu dilapis logam seperti emas.

#### 2.4. Kalsinasi

Kalsinasi adalah proses penghilangan air, karbon dioksida atau gas lain yang mempunyai ikatan kimia dengan bijih. Contoh: hidrat, karbonat. Kalsinasi adalah *thermal treatment* yang dilakukan terhadap bijih dalam hal ini batu kapur agar terjadi dekomposisi dan juga untuk mengeleminasi senyawa yang berikatan secara kimia dengan batu kapur yaitu karbon dioksida dan air. Proses yang dilakukan adalah pemanggangan dengan temperatur yang bervariasi bergantung dari jenis senyawa karbonat. Kalsinasi adalah proses yang endotermik, yaitu memerlukan panas hal ini dapat dilihat dari nilai  $\Delta H^\circ$  yang positif. Panas diperlukan untuk melepas ikatan kimia dari air kristal karena dengan panas maka ikatan kimia akan menjadi renggang dan pada temperatur tertentu atom-atom yang berikatan akan bergerak sangat bebas menyebabkan terputusnya ikatan kimia. Panas juga diperlukan untuk mengoksidasi batu kapur menjadi oksidanya. Panas mengalir secara konduksi ke seluruh bagian batu kapur. Kalsinasi batu kapur mengacu kepada proses *thermal decomposition* menjadi *quicklime* (kapur bakar) dan karbon dioksida. Reaksi untuk *thermal decomposition* kalsium karbonate adalah :



*Rate* penguraian batu kapur pada proses kalsinasi dipengaruhi oleh :

1. Karakteristik batu kapur
2. Distribusi ukuran partikel
3. Bentuk dari partikel



4. Temperatur pada daerah kalsinasi
5. *Rate* perpindahan panas antara gas dan partikel

Untuk mengurangi proses pembakaran yang tidak sempurna/tidak merata biasa dikurangi dengan memperkecil ukuran batu kapur pada proses pembakaran, sehingga akan mengurangi impuritasnya dan pembakaran yang sempurna akan menghasilkan kandungan kapur (CaO) yang lebih tinggi. Kualitas dari proses pembakaran tergantung pada :

1. Distribusi ukuran partikel
2. Bentuk
3. Kontaminasi dengan partikel tanah
4. Kebersihan permukaan
5. Konsistensi

Berikut ini Tahapan dari proses kalsinasi didalam furnace.



**Gambar 3.** Proses Kalsinasi (Ardra dkk., 2013)

Dalam *furnace* ada tiga *zone* pemanasan dalam kalsinasi yakni:

1. *The preheating zone*  
Batu kapur dipanaskan sampai 800 °C, belum terjadi reaksi kalsinasi.
2. *The reaction zone*

Batu kapur dipanaskan dengan suhu 900 °C, temperatur efektif untuk proses kalsinasi batu kapur. Dalam *zone* ini terjadi reaksi kalsinasi.

### 3. *The cooling zone*

Batu kapur yang dipanaskan, dalam *zone* ini didinginkan sampai suhu 100°C.

Dalam aplikasinya di industri, kalsinasi dilakukan dalam berbagai *furnace*, diantaranya yaitu:

1. Untuk kuarsa,  $\text{CaCO}_3$ , digunakan *Shaft Furnace*.
2. Untuk *lumps* digunakan *Rotary Kiln*.
3. Untuk *material of uniform* dengan ukuran kecil digunakan *Fluidized Bed*.

Panas mengalir secara konduksi ke seluruh bagian batu kapur. Laju kalsinasi batu kapur memiliki persamaan dengan reaksi yang dikendalikan oleh difusi. Dengan ukuran dan bentuk butiran yang sama, semakin tinggi temperatur semakin cepat proses dekomposisi. Waktu yang diperlukan dalam proses kalsinasi bergantung pada ukuran dan bentuk dari butiran batu kapur. Dengan temperatur yang sama semakin kecil ukuran semakin cepat proses kalsinasi, bentuk yang bulat, akan mempercepat proses kalsinasi.

#### 2.4.2. Komposisi Batu Kapur dan Kapur Bakar

Perubahan Komposisi batu kapur setelah dikalsinasi menjadi kapur bakar dapat dilihat pada tabel dibawah. Batu kapur sebelum diproses memiliki  $\text{CaCO}_3$  sebesar 95,2 %,  $\text{MgCO}_3$  sebesar 0,9 %, dan air 2,7 %. Sedangkan setelah mengalami proses kalsinasi, kapur bakar memiliki kandungan  $\text{CaO}$  sebesar 97,0 %, dan kandungan  $\text{MgO}$  0,8 %. Air yang terkandung dalam batu kapur hilang selama kalsinasi. Namun demikian, kandungan  $\text{SiO}_2$  pada kapur bakar menjadi lebih relatif tinggi seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Komposisi  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{CaO}$

Batu Kapur ( $\text{CaCO}_3$ )		Kapur Bakar ( $\text{CaO}$ )	
$\text{CaCO}_3$	95,2 %	$\text{CaO}$	97,0 %
$\text{SiO}_2$	1,2 %	$\text{SiO}_2$	2,2 %
$\text{MgCO}_3$	0,9 %	$\text{MgO}$	0,8 %
$\text{H}_2\text{O}$	2,7 %	$\text{H}_2\text{O}$	0,0 %

Sumber: Ardra, 2013

#### 2.4.2.1. Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )

Kalsium karbonat ialah senyawa kimia dengan formula  $\text{CaCO}_3$ . Senyawa ini merupakan bahan yang umum dijumpai pada batu di semua bagian dunia, dan merupakan komponen utama cangkang organisme laut, siput, bola arang, mutiara, dan kulit telur. Kalsium karbonat ialah bahan aktif di dalam kapur pertanian, dan tercipta apabila ion Ca di dalam air keras bereaksi dengan ion karbonat menciptakan *limescale*. Ini biasanya digunakan dalam pengobatan sebagai tambahan kalsium atau sebagai antasida, tetapi konsumsi berlebihan bisa berbahaya. Adapun sifat fisik dari Kalsium Karbonat dapat dilihat pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Sifat fisik Kalsium Karbonat

Rumus molekul	$\text{CaCO}_3$
Massa molar	100.0869 g/mol
Penampilan	Serbuk putih halus; rasa kecapuran
Bau	tidak berbau
Densitas	2.711 g/cm <sup>3</sup> (kalsit)
Titik lebur	825 °C (aragonit)
Kelarutan dalam air	0.0013 g/100 mL (25 °C)
Keasaman (pK <sub>a</sub> )	9.0
Indeks bias (n <sub>D</sub> )	1.59

Sumber: *Material Safety Data Sheet, 2011*

#### 2.4.2.2. Kalsium Oksida ( $\text{CaO}$ )

Kalsium oksida juga disebut kapur tohor yang memiliki rumus kimia  $\text{CaO}$ . Kalsium oksida ( $\text{CaO}$ ) merupakan kapur non-hidrolik yang diperoleh dari hasil pembakaran batu alam yang komposisinya sebagian besar berupa kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Bahan dasar dari kapur ini adalah batu kapur. Batu kapur tersebut mengandung kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Kalsium oksida ( $\text{CaO}$ ) terbentuk dengan adanya reaksi kalsinasi. Reaksi kalsinasi tersebut menggunakan pemanasan dengan suhu kira - kira 900 °C, akibat proses tersebut karbon dioksida

(CO<sub>2</sub>) yang terkandung dalam kalsium karbonat (CaCO<sub>3</sub>) keluar, dan yang tertinggal hanya kapurnya saja yaitu kalsium oksida (CaO) (Collie, 1976).

Karakteristik dari kalsium oksida dapat dilihat pada Tabel 4.

**Tabel 4.** Sifat Fisik dan Kimia Kalsium Oksida

Nama IUPAC	Kalsium Oksida
Rumus Molekul	CaO
Densitas (g/cm <sup>3</sup> )	3,35
Berat Molekul	56,08 g / mol
Melting Point	2572 ° C (4661,6 ° F)
Titik didih	2850 ° C (5162 ° F)
pH (1% soln / air)	12
Keadaan fisik	Solid. (Kristal padat)
Warna	Putih.
Struktur Kristal	Kubik
Kelarutan	Larut dalam asam, gliserol, larutan gula. Practicallyinsoluble dalam alkohol. Sangatsedikit larut dalam air dingin, air panas. Tidak larut dalam metanol, dietil eter, n-oktanol.

Sumber: *Material Safety Data Sheet, 2015*

#### 2.4.3. Pengaruh Temperatur Kalsinasi

Proses kalsinasi didefinisikan sebagai pengerjaan sampel pada temperatur tinggi tetapi masih di bawah titik leleh tanpa disertai penambahan reagen dengan maksud untuk mengubah bentuk senyawa dalam konsentrat. Temperatur kalsinasi berpengaruh terhadap fasa suatu zat, dimana fasa adalah bagian dalam suatu material yang berbeda dengan bagian-bagian lainnya dalam hal struktur atau komposisi (Van Vlack., 1995). Berubahnya fasa dan struktur dari material akibat temperatur disebabkan karena ketika suatu material dipanaskan maka akan terjadi peningkatan energi memungkinkan atom-atom bergetar pada jarak antar atom yang lebih besar (Zeffry dkk., 2015).

Selain temperatur berpengaruh terhadap perubahan fasa, temperatur juga berpengaruh terhadap ukuran butir. Akibat meningkatnya temperatur maka difusi atom juga semakin meningkat, sehingga meningkat pula pembentukan nukleus-nukleus fasa baru yang sama. Antara nukleus-nukleus ini terdapat batas butir yang memisahkannya serta dipisahkan dengan pori-pori. Temperatur yang dinaikkan secara terus menerus, menyebabkan terjadi pengecilan/penghilangan pori-pori

tersebut. Apabila pori-pori sangat mengecil maka mereka tidak mampu lagi mengunci batas butir terhadap pengaruh gaya pertumbuhan butir (Smallman R.E dkk., 2000).

## 2.5. **Kepiting (*Scylla olivacea*)**

Kepiting merupakan salah satu pilihan makanan yang banyak digemari oleh masyarakat dunia. Banyaknya konsumsi kepiting menyebabkan banyak pula limbah kepiting yaitu cangkangnya. Keseluruhan daging kepiting ditutupi oleh cangkangnya yang cukup keras. Oleh sebab itu cangkang kepiting dapat dimanfaatkan mulai dari kepala sampai jari-jari kepiting.

*Scylla olivacea* memiliki warna karapas hijau tua kecokelatan. Dengan panjang maksimum 150 mm, dan sering ditemukan di daerah hutan mangrove (Rahayu dan Setyadi, 2009). *Scylla olivacea* memiliki sistematika sebagai berikut.

- Filum : Arthropoda
- Class : Crustacea
- Ordo : Decapoda
- Family : Portunidae
- Genus : *Scylla*
- Spesies : *Scylla olivacea* H.

Menurut Mossa dkk., 1985, genus *Scylla* memiliki ciri-ciri sebagai berikut: panjang pasangan kaki jalan lebih pendek daripada capit, pasangan kaki terakhir berbentuk dayung, karapas berbentuk lebar, dilengkapi dengan 3–9 buah gigi anterolateral, ruas dasar dari antena biasanya lebar, sudut anteroexternal seringkali berlobi, flagel kadang-kadang berada pada orbital mata.

*Scylla olivacea*, merupakan kepiting yang sangat penting di negara-negara Asia Tenggara, dapat mencapai lebar karapas 15 cm. Karapas berbentuk oval sempit, cembung, halus, mengkilap, tidak berbulu atau bergranula; daerah gastric, cardiac intestinal dan branchial dibatasi oleh alur yang lebar tetapi dangkal. Bagian frontal bergigi tumpul 4 buah. Tepi anterolateral mempunyai 9 gigi yang tidak sama besarnya. Capit kuat, pada capit yang kecil terdapat gigi-gigi yang tajam pada sisi pemotongnya, sedangkan pada capit yang besar gigi berbentuk

seperti geraham pada sisi pemotongnya; carpus tanpa 2 duri besar pada sisi luarnya. Capit dan kaki jalan berwarna merah bata tanpa pola polygonal yang berwarna lebih gelap (Rahayu dkk,2009). Bagian-bagian tubuh pada *Scylla olivacea* dapat dilihat pada Gambar 4.

**Gambar 4.** Bagian-bagian tubuh *Scylla olivacea* (Rahayu dan Setyadi, 2009)

Kepiting bakau (*Scylla olivacea*) merupakan salah satu dari keempat spesies kepiting bakau di dunia. Kepiting ini memiliki keunggulan dari ketiga spesies kepiting lainnya, yakni proses reproduksinya lebih singkat dan dapat bertahan hidup dalam kondisi ekstrim (Farizah, 2010).