

BAB II

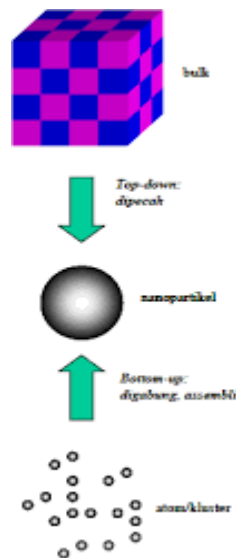
TINJAUAN PUSTAKA

Nanoteknologi secara umum dapat didefinisikan sebagai teknologi manipulasi ukuran suatu material dari yang tadinya memiliki ukuran besar sampai berukuran nano (sekitar 1-100 nm.) . Teknologi nanopartikel banyak diterapkan dalam produk-produk kehidupan sehari-hari , diantaranya dalam bidang kesehatan, kosmetik, lingkungan, tekstil, dan juga katalis. Pembuatan nanopartikel dapat dilakukan dengan sintesis berbagai jenis logam dengan menggunakan medium dan cara tertentu. Sintesis nanopartikel ini dapat dilakukan dengan tiga cara yaitu secara kimia, biologi, dan fisika. Secara kimia sintesis nanopartikel dilakukan dengan cara menambahkan zat kimia yang berfungsi sebagai penstabil ukuran nanopartikel , pada sintesis secara kimia ini menimbulkan racun dan tidak ramah lingkungan. Sintesis nanopartikel secara biologi dilakukan dengan cara menambahkan suatu agen pensintesis yang berasal dari alam, mulai dari organisme sampai mikroorganisme .contohnya bakteri dan tumbuhan. Sedangkan sintesis nanopartikel secara fisika dapat dilakukan dengan evaporasi maupun kondensasi. Dalam sintesis nanopartikel yang di inginkan merupakan partikel baik dan memiliki partikel yang berukuran sangat kecil (nano) dan memiliki bentuk yang tidak beraturan. Hal tersebut agar luas permukaan nanopartikel lebih besar sehingga menyebabkan kareaktifannya tinggi. Sintesis nanopartikel yang dilakukan pada percobaan ini yaitu secara kimia-biologi dengan menggunakan mikroemulsi. Mikroemulsi terdiri dari surfaktan, fasa air, dan fasa minyak. Mikroemulsi berfungsi sebagai medium proses sintesis dan biasanya disebut sebagai mikro nanoreaktor (Pan. 2010).

2.1. Sintesis Nanopartikel

Pengembangan metode sintesis nanopartikel merupakan metode yang paling menarik pada saat ini nanopartikel memiliki banyak keunggulan, nanopartikel sangat reaktif karena memiliki permukaan kontak yang luas. Sintesis nanopartikel pada saat ini perlu ditingkatkan karena nanopartikel yang merupakan bagian dari nanoteknologi ini dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti kesehatan, lingkungan, pangan, kosmetik. Dengan di aplikasikan nya nano partikel tersebut

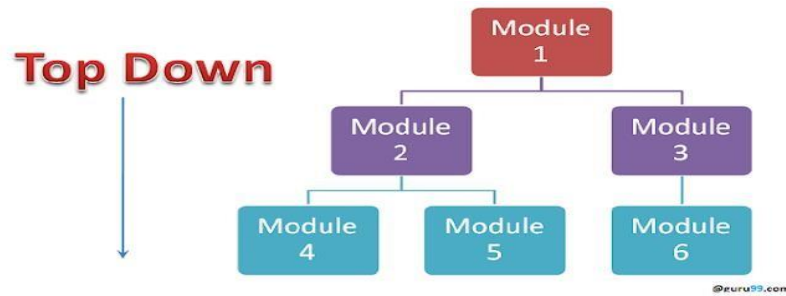
dapat disimpulkan bahwa penggunaan nanopartikel dalam suatu proses lebih mudah dan menguntungkan . Secara umum terdapat dua cara/metode sintesis nanopartikel, yaitu:



Gambar 2. 1 Metode top down dan bottom up

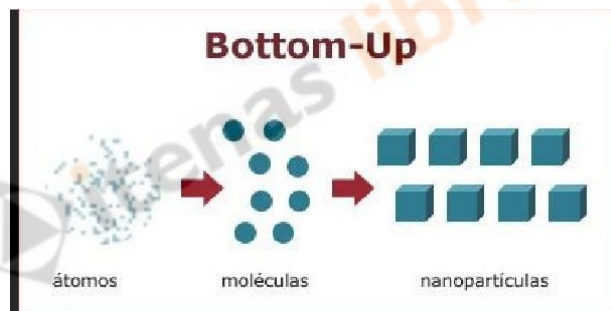
(Sumber: Utomo, 2015)

1. Metode *top-down*. Sintesis nanopartikel dengan metode *top-down* dapat menghasilkan nanopartikel dengan ukuran 10-100 nm yang dilakukan dengan memperkecil ukuran suatu partikel melalui pemberian gaya luar terhadap suatu material berukuran besar sehingga memiliki ukuran nano dan metode ini hanya diterapkan untuk bahan dengan fasa padat (Horikoshi dan Serpone, 2013). Metode *top-down* dapat dilakukan dengan pemotongan, penggilingan, dan penggoresan/etsa pada skala nano (Fouda, 2012).



Gambar 2. 2 Metode *Top Down*

2. Metode *bottom-up*. Sintesis nanopartikel dengan metode bottom-up dapat menghasilkan struktur nano yang komposisi kimianya lebih homogen, dilakukan dengan pembentukan struktur nanopartikel oleh atom suatu molekul (Landage dkk.,2014). Metode bottom-up ini dapat dilakukan dengan melalui dua fasa yaitu fasa gas dan fasa liquid. Pada fasa liquid dapat dilakukan dengan metode reduksi kimia yang dimana dengan metode tersebut agen pereduksi, pendispersi, waktu, dan suhu reaksi dapat disesuaikan untuk mendapatkan bentuk dan ukuran nanopartikel yang diinginkan (Horikoshi dan Serpone, 2013).



Gambar 2. 3 Metode *bottom up*

Dua metode di atas pada umumnya dilakukan melalui 3 sub metode sebagai berikut:

1. Sintesis secara fisika

Sintesis nanopartikel secara fisika biasanya dilakukan dengan melalui evaporasi maupun kondensasi (Abou El-Nour dkk., 2010) dan laser (Horikoshi dan Serpone 2013).

2. Sintesis secara biologi

Mikroorganisme maupun organisme, fungi (contohnya *F.Oxysporum*), dan ekstrak tumbuhan dapat membantu berjalannya sintesis secara biologi. Sebagai contoh, penelitian yang dilakukan oleh Landage dkk., menggunakan ekstrak alga hijau (*Chlorella vulgaris*) untuk mensintesis nanopartikel perak pada suhu ruang,

protein pada ekstrak alga tersebut berperan sebagai agen pereduksi dan pengontrol bentuk nanopartikel yang dihasilkan (Landage dkk., 2014).

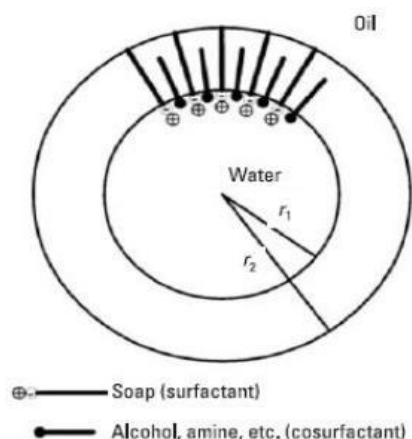
3. Sintesis secara kimia

Dilakukannya sintesis nanopartikel secara kimia yaitu dengan bantuan agen pereduksi kimia. Pereduksi tersebut dapat berupa pereduksi kuat maupun lemah. Pereduksi kuat menghasilkan nanopartikel dengan ukuran kecil sedangkan pereduksi lemah akan menghasilkan nanopartikel dengan ukuran lebih besar (Landage dkk., 2014). Salah satu contoh pereduksi kimia kuat adalah hidrazin (N_2H_4), yang memiliki potensial reduksi sebesar 1,15V.

2.2. Mikroemulsi

Menurut Daniel dan Lindman, “mikroemulsi merupakan suatu sistem yang terdiri dari air, minyak, dan surfaktan berupa larutan cair yang stabil secara termodinamika”. Dalam hal lain, mikroemulsi dianggap sebagai emulsi yang berukuran sangat kecil, dengan tipe *droplet* yang terdispersi berupa air dalam minyak (O/W) atau minyak dalam air (W/O) dengan rentang ukuran 10-100 nm. Mikroemulsi memiliki perbedaan dengan emulsi yaitu emulsi tidak stabil secara termodinamika.

Istilah mikroemulsi pertama kali ditemukan oleh Schulman pada tahun 1959 untuk mendeskripsikan multi sistem yang terdiri dari air, minyak, dan surfaktan yang berbentuk cairan transparan. Selain memiliki sifat yang stabil secara termodinamika, mikroemulsi berbentuk isotropik, pembentukannya mudah (tegangan antarmuka nol dan pembentukannya spontan), dan ukuran *droplet* sangat kecil.



Gambar 2. 4 Model misel terbalik, yang mana gugus-gugus polar dari surfaktan akan mengarah kebagian dalam dan berinteraksi dengan air, sedangkan gugus nonpolar akan mengarah keluar dan berinteraksi dengan minyak. (Sumber: Fernandez, 2011)

No	Sifat	Mikroemulsi	Emulsi
1.	Fisik	Transparan (tembus cahaya) karena diameter dropletnya kurang dari $\frac{1}{4}$ panjang gelombang cahaya.	Berkabut (putih) karena ukuran dropletnya lebih besar dibanding panjang gelombang cahaya
2.	Isotropi optis	Isotropik	Anisotropik
3.	Tegangan	Sangat rendah	Tinggi
4.	Struktur mikro	Dinamis (antarmuka berfluktuasi secara spontan)	Statis
5.	Ukuran droplet	20 – 200 nm	> 500 nm
6.	Stabilitas	Stabil secara termodinamika, waktu	Secara termodinamika tidak stabil (terkadang)
7.	Preparasi	Preparasi mudah, relatif lebih murah untuk produksi komersial	Membutuhkan energi besar, harga lebih mahal

8.	Viskositas	Viskositas rendah	Viskositas lebih tinggi
----	------------	-------------------	-------------------------

Tabel 2. 1 Perbedaan Mikroemulsi dan Emulsi (Gabiellapunu., 2015)

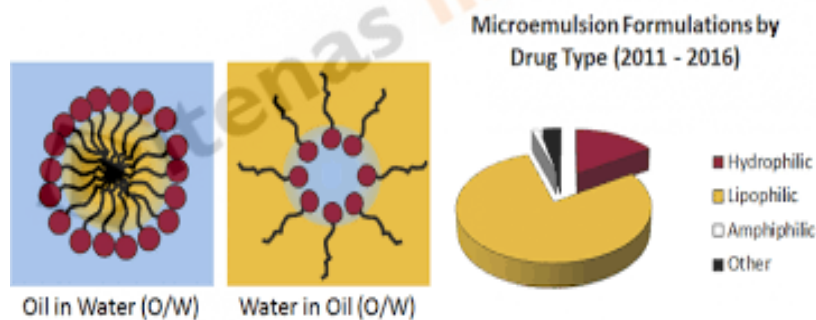
Adapun jenis jenis mikroemulsi yang dibentuk berdasarkan komposisinya:

1. O/W Mikroemulsi

Pada mikroemulsi *oil in water*, terbentuk agregat *micelle*. Bagian ekor surfaktan yang bersifat hidrofilik berada dibagian dalam dan bagian kepala surfaktan berada pada bagian luar sehingga terbentuk droplet air dalam minyak. *Droplet* yang merupakan fase terdispersi dari mikroemulsi *water in oil* dapat digunakan sebagai pembawa zat terlarut bersifat lipofilik pada lingkungan yang cair (Malik dkk, 2010).

2. Mikroemulsi W/O

Mikroemulsi *water in oil* terbentuk saat air berada dalam fase kontinu berbasis hidrokarbon dan biasanya terletak pada puncak minyak dari diagram fase segitiga air/minyak/surfaktan. Pada area ini, surfaktan menghasilkan agregat yang dikenal sebagai *reverse micelle* (Ekwall et al., 1970). Bentuk yang paling umum adalah *reverse micelle* berbentuk bulat. struktur mikroemulsi *oil in water* dan *water in oil* dapat dilihat pada Gambar 2.5

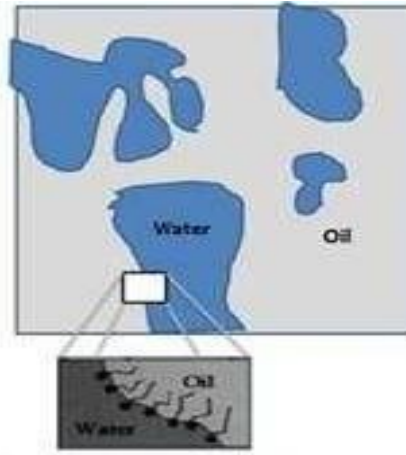


Gambar 2. 5 struktur mikroemulsi *oil in water* dan *water in oil*

sumber : Malik dkk, 2010.

3. Mikroemulsi *Bicontinuous*

Struktur *bicontinuous* atau fase spons adalah struktur yang cukup rumit. Seperti yang terlihat pada namanya, dalam struktur ini air dan minyak adalah fase kontinyu. Cairan membentuk fase kontinyu dan bahan spons juga membentuk fase kontinyu. Struktur mikroemulsi *bicontinuous* dapat dilihat pada Gambar 2.6



Gambar 2. 6 Struktur mikroemulsi *bicontinuous* Sumber Malik dkk,2010.

2.2.1. Klasifikasi Mikroemulsi Tipe Winsor

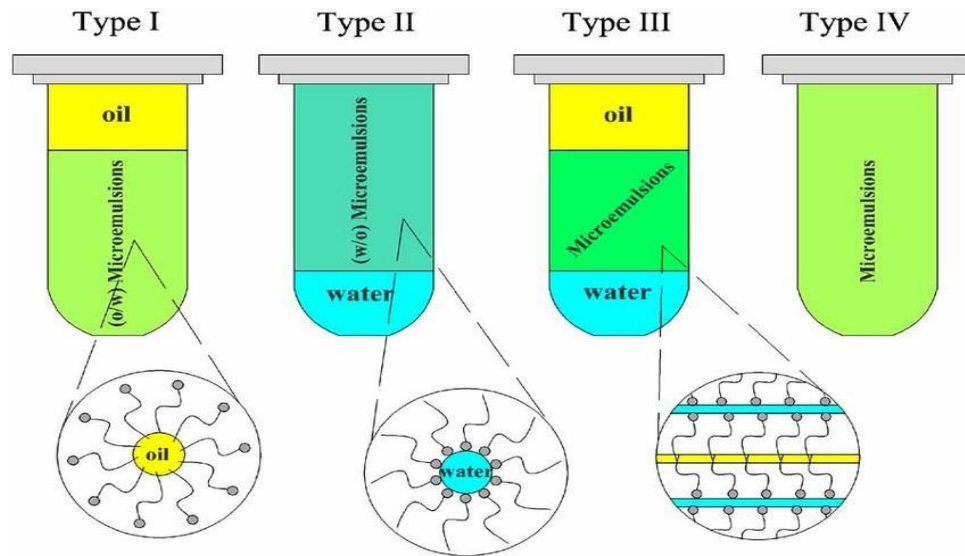
Berdasarkan kesetimbangan dalam fase mikroemulsi, mikroemulsi dapat dikelompokkan menjadi empat jenis. Winsor (1948) telah mengembangkan skema klasifikasi untuk emulsi (mikro dan makro) yang diilustrasikan pada Gambar 2.2.

(1) Tipe Winsor-I, system terdiri dari dua fasa, bagian atas merupakan fasa minyak dan bagian bawah merupakan fasa *oil in water*.

(2) Tipe Winsor-II, system terdiri dari dua fasa, bagian bawah merupakan fasa air dan bagian atas merupakan fasa *water in oil*.

(3) Tipe Winsor-III, system terdiri dari tiga fasa yaitu fasa minyak, fasa tengah (terdiri dari air, surfaktan dan minyak), serta fasa air.

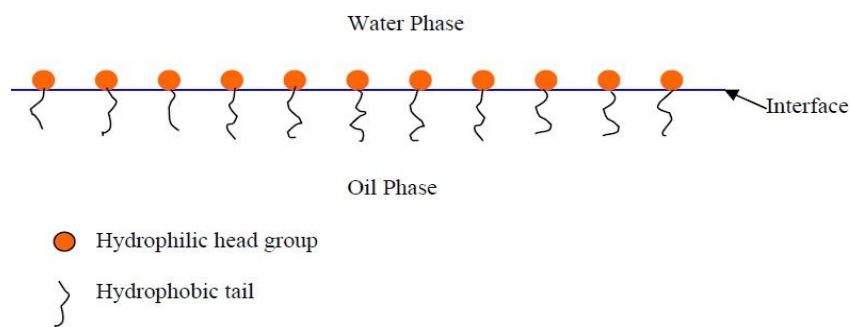
(4) Tipe Winsor-IV, system terdiri dari satu fasa yang mengandung minyak, surfaktan dan air. Klasifikasi pada mikroemulsi dapatn dilihat pada Gambar 2.7



Gambar 2.7 Klasifikasi pada mikroemulsi Sumber: Winsor, 1948

2.2.2. Surfaktan

Surfaktan merupakan molekul yang terdiri dari paling sedikit dua bagian yaitu bagian yang larut dalam pelarut polar (hidrofilik) dan bagian lainnya yang tidak larut dalam pelarut polar (hidrofobik). Bagian polar dari molekul surfaktan disebut sebagai kepala dan bagian non-polar disebut sebagai ekor. Akibat dari kemampuannya tersebut, molekul dari surfaktan memiliki kemampuan yang unik yaitu memiliki kecenderungan untuk menyerap pada permukaan dan juga antar-muka sehingga dapat menurunkan tegangan permukaan dan dapat membentuk agregat didalam larutan yang menghasilkan mikroemulsi. (Najjar, 2012). Penyerapan dari molekul mikroemulsi pada antar-muka minyak dan air dapat dilihat pada Gambar 2.8



Gambar 2.8

Penyerapan dari molekul mikroemulsi pada antar-muka minyak dan air

(Sumber: McEvoy,2008)

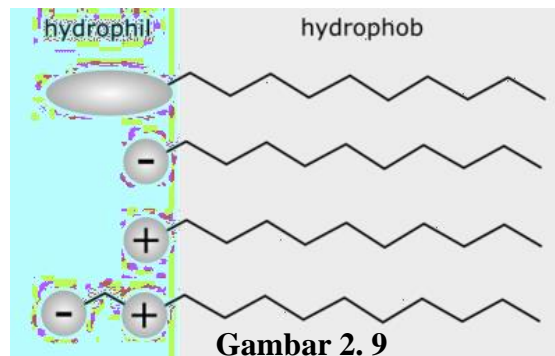
Surfaktan bekerja dengan cara menurunkan tegangan permukaan antar muka minyak dan air dengan membentuk suatu lapisan film monomolekuler pada permukaan fase terdispersi. Pada pembentukan emulsi surfaktan bekerja dengan cara mengabsorpsi antar muka, dengan menurunkan tegangan interfasial dan bekerja sebagai pelindung agar butiran-butiran tetesan tidak bersatu (Aisyah, 2015).

Dalam pembuatan emulsi pemilihan agen pereduksi atau pengemulsi biasanya menjadi permasalahan umum yang sering dihadapi. Permasalahan dalam pemilihan agen pengemulsi tersebut dapat diatasi dengan sistem hidrofil-lipofil balance atau HLB. Sistem HLB memungkinkan untuk menetapkan kombinasi bahan yang ingin diemulsi dan menentukan agen pengemulsi yang cocok untuk digunakan. Dalam Sistem HLB, masing-masing agen pengemulsi diberi nilai numerik. Pengemulsi lipofilik memiliki nomor HLB rendah (di bawah 9,0) dan pengemulsi hidrofilik memiliki nomor HLB tinggi (di atas 11,0). Sedangkan HLB diantara 9,0-11,0 adalah pengemulsi menengah (Chemmunique, 1980). HLB dari pengemulsi terkait dengan kelarutannya. Agen pengemulsi yang memiliki HLB rendah akan cenderung larut dalam minyak dan agen pengemulsi yang memiliki HLB tinggi akan cenderung larut dalam air. Terdapat beberapa jenis surfaktan berdasarkan jenis ionnya yaitu :

(McEvoy, 2008)

- a. **Surfaktan anionik**, yaitu surfaktan yang bagian alkilnya terdapat suatu anion. Contohnya garam alkane sulfonat, garam sulfonat asam lemak rantai panjang, dan garam olefin sulfonat.
- b. **Surfaktan kationik**, yaitu surfaktan yang bagian alkilnya terdapat suatu kation. Contohnya garam alkil trimetil ammonium.
- c. **Surfaktan nonionik**, yaitu surfaktan yang bagian alkilnya tidak bermuatan. Contohnya ester gliserin asam lemak, ester sorbitan asam lemak, glukamina, alkil poliglukosida, mono alkanol amina, dialkanol amina, dan alkil amina oksida.
- d. **Surfaktan amfoter** yaitu surfaktan yang bagian alkilnya memiliki muatan positif dan negatif. Contohnya surfaktan yang mengandung asam amino, betain, dan fosfobetain. Tipe-tipe surfaktan: surfaktan non

ionik, surfaktan anionik, surfaktan kationik, dan surfaktan amfoter dapat dilihat pada Gambar 2.9

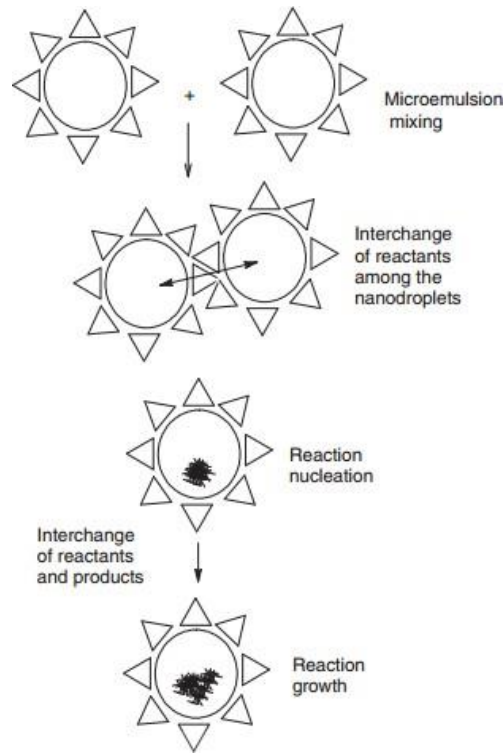


Tipe-Tipe surfaktan : surfaktan non ionic, surfaktan anionic, surfaktan kationik, dan surfaktan amfoter

2.2.3. Sintesis Nanopartikel dengan Mikroemulsi

Mikroemulsi merupakan cara yang dapat dilakukan dalam sintesis nanopartikel suatu larutan. Mikroemulsi berperan sebagai tempat terjadinya reaksi/sintesis nanopartikel atau mikroreaktor.

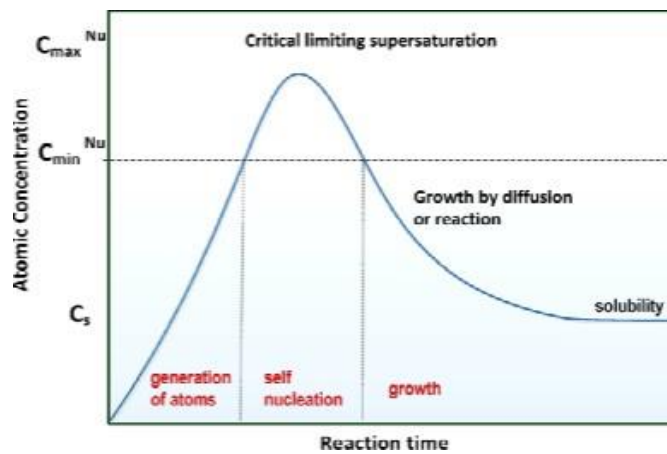
Dalam mikroemulsi dibutuhkan suatu agen pereduksi untuk proses sintesis nanopartikelnya . Dimana, sesuai dengan namanya yaitu agen pereduksi maka akan berperan sebagai reduktor bahan (biasa digunakan logam) yang akan disintesis menjadi nanopartikel dengan cara mereduksi ion logam yang digunakan (Vaidya,2015). Pembentukan metal nanopartikel dalam sistem mikroemulsi dapat dilihat pada Gambar 2.10



Gambar 2.10 Pembentukan metal nanopartikel dalam system mikroemulsi.

(Sumber : Malik, dkk 2012)

Pembentukan nanopartikel secara garis besar dalam suatu larutan terbagi menjadi dua tahap yaitu tahap nukleasi dan tahap pertumbuhan partikel. Pada tahap nukleasi awalnya reaktan dilarutkan dalam suatu pelarut kemudian diikuti dengan timbulnya monomer/atom akibat adanya reaksi kimia antar reaktan, sehingga konsentrasi monomer akan meningkat pada level super-saturation / jenuh. Ketika mencapai level tersebut, maka monomer akan beragregasi menjadi bentuk yang lebih kecil (nukleus) melalui proses nukleasi yang berlangsung dengan cepat dan menyebabkan konsentrasi atom turun hingga di bawah level super-saturation, dimana pada saat tersebut, proses nukleasi tidak dapat lagi berlangsung. Kemudian nukleus akan berkembang menjadi nanopartikel dan ukurannya akan bertambah hingga terjadi kesetimbangan atom antara permukaan nanopartikel dengan larutan (Parapat dkk., 2013). Mekanisme pembentukan nanopartikel dalam larutan dapat dilihat pada Gambar 2.11



Gambar 2. 11 Mekanisme pembentukan nanopartikel dalam larutan (Sumber : Parapat dkk., 2013)

Dalam nanopartikel dengan ukuran dan bentuk sangat berpengaruh dalam kinerja dari nano partikel tersebut, dimana semakin kecil ukurannya dan semakin tak beraturan bentuknya maka akan memiliki kinerja yang lebih baik. Adapun faktor-faktor yang dapat mempengaruhi hasil ukuran dan bentuk nanopartikel diantaranya :

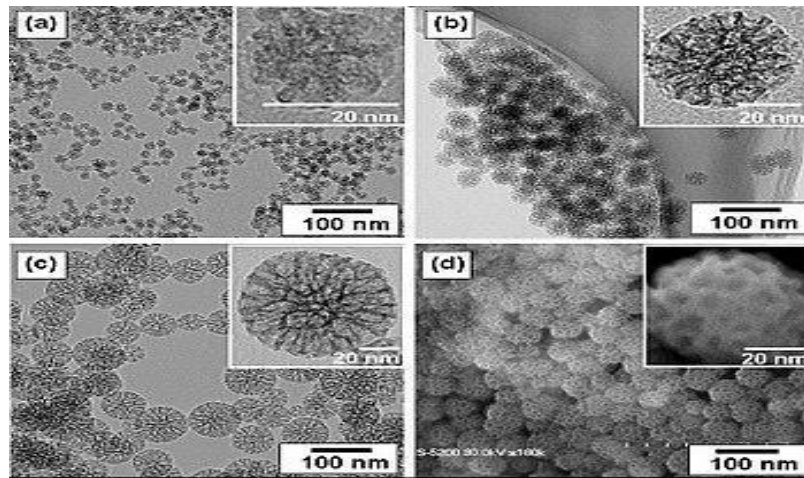
1. Hydrophile Lipophile Balance (HLB)

HLB merupakan suatu nilai yang menyatakan rasio/perbandingan antara senyawa hidrofilik (suka air) dan lipofilik (suka minyak) dalam surfaktan. Semakin tingginya nilai HLB menunjukkan semakin banyak kandungan senyawa hidrofilik (Syamsuni, 2006). Menurut Housaindokht dan Nakhaei ukuran nanopartikel akan meningkat dengan seiring meningkatnya nilai HLB.

2. Suhu

Semakin rendah suhu, maka ukuran nanopartikel yang terbentuk akan semakin kecil, hasil sintesis yang dilakukan oleh Lee dkk. (2004) dan Qu dkk. (2006) terhadap nanopartikel ZnS:Cu dan CoFe₂O₄ pada temperatur yang berbeda-beda menunjukkan bahwa ukuran partikel pada temperatur yang rendah lebih kecil dibandingkan ukuran partikel pada temperatur yang tinggi (Lee dkk., 2004 dan Qu dkk., 2006). Suhu dapat mempengaruhi viskositas larutan dan akhirnya dapat mempengaruhi ukuran partikel. Peningkatan suhu menyebabkan peningkatan laju pertumbuhan particles. Pada suhu tinggi, kelarutan surfaktan akan menurun karena kurang terhidrasi pada bagian hidrofilik. Dengan kata lain, pada suhu yang lebih tinggi, kelarutan surfaktan dalam fase minyak meningkat, oleh karena itu, pengontrolan suhu diperlukan untuk mengontrol ukuran partikel (Zieliska-Jurek dkk., 2012). Jiang, dkk. (2010) menunjukkan pengaruh suhu pada pembentukan

nanopartikel perak. Semakin tinggi suhu maka ukuran partikel akan semakin besar. Hal tersebut ditunjukkan oleh Gambar 2.12



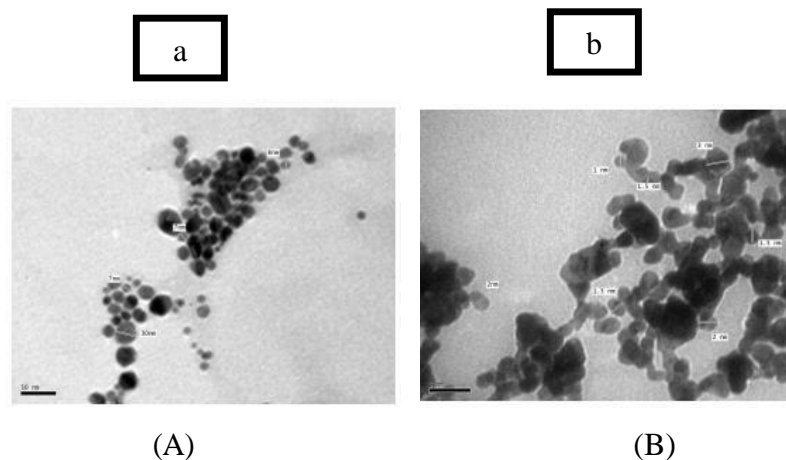
Gambar 2.12 Hasil TEM nanopartikel perak pada suhu (A) 17 °C, (B) 23°C, (C) 28°C, (D) 32°C, (Sumber : Jiang dkk., 2010)

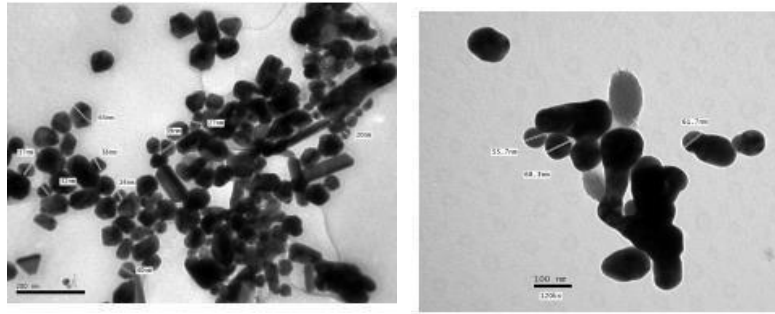
3. Laju pengadukan

Ukuran partikel juga dipengaruhi oleh laju pengadukan. Semakin cepat laju pengadukan yang dilakukan maka ukuran nanopartikel Starch yang disintesis akan semakin kecil (Chin dkk., 2014).

4. Jenis pereduksi

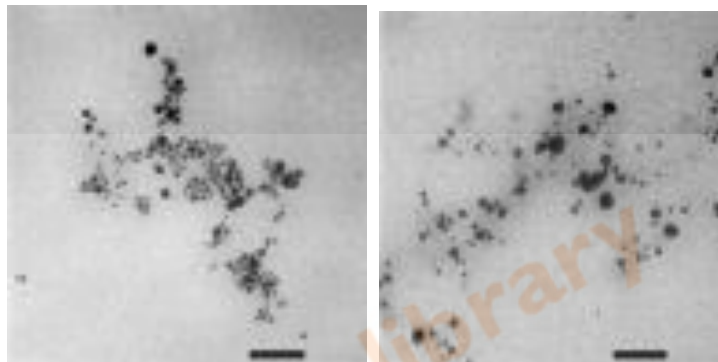
Nanopartikel yang dihasilkan dengan menggunakan pereduksi lemah cenderung berbentuk anisotropik dan berukuran besar sedangkan nanopartikel yang dihasilkan dengan pereduksi kuat akan cenderung memiliki bentuk yang teratur dan ukuran yang kecil (Parapat dkk., 2013). Hasil TEM nanopartikel perak dan karakteristik TEM logam dapat dilihat pada Gambar 2.13 dan 2.14





Gambar 2. 13 Hasil TEM Nanopartikel Perak dengan Agen Pereduksi (A) Glukosa, (B) NaBH₄, (C) *Sodium citrate* dan (D) *Ascorbic Acid*

(Sumber : El-Kheshen dan El-Rab, 2012)

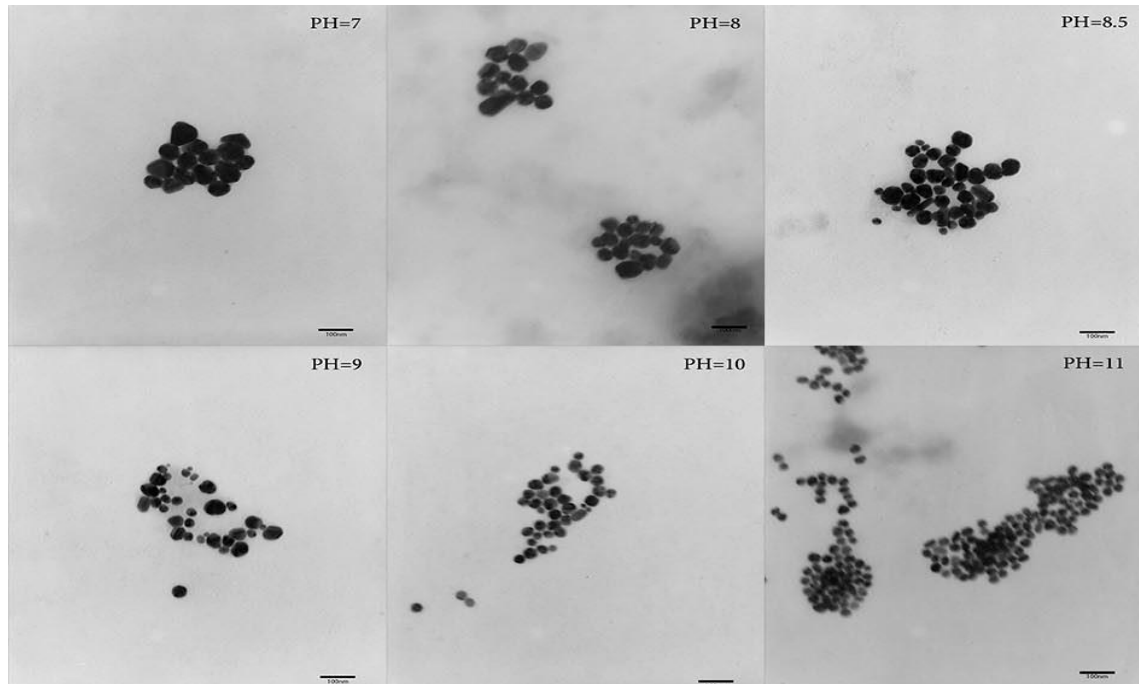


Gambar 2. 14 Hasil karakterisasi TEM logam Ag dengan pereduksi (A) Laktosa (B) Maltosa

(Sumber : Junaidi dkk, 2015)

5. pH

Partikel dengan ukuran yang besar akan dihasilkan pada nilai pH yang rendah (Sathishkumar dkk., 2010). Hasil karakterisasi TEM logam Ag pada berbagai pH dapat dilihat pada Gambar 2.15



Gambar 2. 15 Hasil karakterisasi TEM logam Ag pada berbagai pH

(Sumber: Alqadi dkk, 2014)

2.2.4. Diagram Fasa dalam Mikroemulsi

Diagram fasa merupakan jumlah atau jenis fasa yang ada dalam sistem terkait dengan masing-masing komposisi tertentu. Dari sudut pandang industri dan pengaplikasiannya, proses ini disebut formulasi yang mengindikasikan komposisi komponen tertentu dan memberikan campuran stabil yang efektif pada suatu properti contohnya pada mikroemulsi.

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (2.1)$$

dimana m_A merupakan massa air (A) dan m_B massa minyak (B).

Rangkaian fasa ditentukan sebagai fungsi temperatur dan fraksi massa surfaktan γ

$$\gamma = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.2)$$

dimana m_A merupakan massa air (A), m_B massa minyak (B), dan m_C massa surfaktan (C).

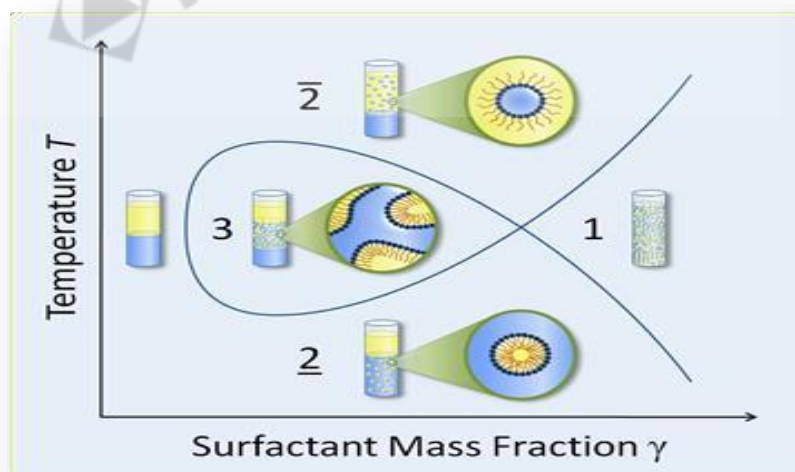
Jika campuran surfaktan (C dan D) yang digunakan, maka untuk salah satu surfaktan dinyatakan dalam bentuk (Kramer, 2008)

$$\delta = \frac{m_D}{m_C + m_D} \quad (2.3)$$

Pembuatan diagram fasa bertujuan untuk mendapatkan konsentrasi komponen yang tepat dan

Dalam diagram fasa ikan, suhu terendah dan tertinggi adalah 3 fasa memanjang dari 3 T_1 dan T_u . T_1 dan T_u di mana 3 fasa dapat muncul. Titik *critical* adalah saat suhu (T) di mana "tubuh ikan" berpotongan "ekor ikan".

Gambaran skema dari $T(\gamma)$ -section digambarkan dalam Gambar 2.16. Untuk fraksi massa surfaktan dibawah γ_0 fasa minyak dan air tidak terstruktur termasuk molekul monomer surfaktan terlarut berdampingan selama rentang temperatur keseluruhan dengan surfaktan monomer menyerap pada antarmuka makroskopik sampai jenuh. Setelah tercapai γ_0 antarmuka jenuh dan surfaktan berlebih larut dalam fasa air pada temperatur rendah dan fasa minyak pada temperatur tinggi membentuk agregat mengakibatkan mikroemulsi minyak dalam air berdampingan dengan fasa minyak berlebih (2) atau mikroemulsi air dalam minyak dengan fasa air berlebih ($\bar{2}$) berturut-turut. Pada temperatur menengah antara T_1 dan T_u surfaktan akan sama larut dalam air dan minyak dan terbentuk keadaan tiga fasa mikroemulsi kaya surfaktan dalam bentuk berdampingan dengan fasa air dan minyak berlebih. Fraksi massa surfaktan menaikkan volume dari fasa kaya surfaktan tumbuh pelarut semakin banyak kelebihan fase hingga mencapai $\tilde{\gamma}$ dengan titik X menggambarkan jumlah terendah surfaktan yang diperlukan untuk membentuk mikroemulsi satu fasa. Skema Fish Diagram dapat dilihat pada Gambar 2.16



Gambar 2. 16 Skema Fish Diagram

Sumber : Klemmer 2013

Dalam Gambar 2.16 lambang 1 merupakan wilayah satu fasa. Dalam wilayah ini dekat dengan titik X digambarkan struktur *bicontinuous* seperti spons. Pada temperatur T kontinuitas dari wilayah satu fase berubah menjadi *oil-continuous*, sedangkan berubah menjadi *water-continuous* pada Temperatur dibawah \tilde{T} Untuk fraksi massa surfaktan yang lebih besar akan memperluas wilayah satu fase dan struktur didalamnya mengubah sifat mereka (Klemmer. 2013).

Diagram fasa dibuat untuk mendapatkan konsentrasi komponen yang tepat yang dapat menghasilkan fasa mikroemulsi. Setelah komponen mikroemulsi yang tepat dipilih, diagram fasa terner dibangun untuk menentukan tingkat dan sifat daerah mikroemulsi. Untuk menentukan diagram tersebut, sampel dalam jumlah besar dengan komposisi yang berbeda harus disiapkan. Diagram fasa terner dikembangkan dengan metode titrasi air. Campuran surfaktan dan ko-surfaktan campuran (S_{mix}) dicampur dengan minyak pada suhu ruangan. Untuk setiap diagram fase, rasio minyak dengan S_{mix} bervariasi sebagai 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 (v/v). Air ditambahkan dengan cara diteteskan dengan pengadukkan kuat. Setelah mencapai kesetimbangan, sampel diperiksa secara visual dan ditentukan sebagai mikroemulsi (Sharma, 2013).

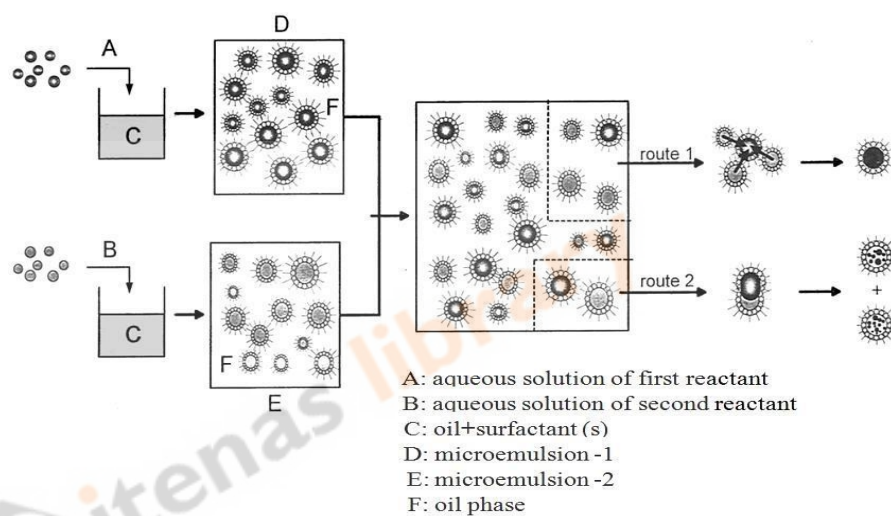
Dalam Gambar 2.16 wilayah satu fasa dilambangkan dengan 1. Dalam wilayah ini dekat dengan titik X digambarkan struktur *bicontinuous* seperti spons. Pada temperatur T kontinuitas dari wilayah satu fase berubah menjadi *oil-continuous*, dan berubah menjadi *water-continuous* pada Temperatur dibawah \tilde{T} Untuk fraksi massa surfaktan yang lebih besar akan memperluas wilayah satu fase dan struktur didalamnya mengubah sifat mereka (Klemmer. 2013).

2.3. Sintesis Nanopartikel menggunakan Mikroemulsi

Mikroemulsi merupakan sistem yang stabil secara termodinamika dan transparan, merupakan dispersi dari minyak dan air yang distabilkan oleh lapis tipis (film) molekul amfifilik (surfaktan dan konsurfaktan). Metode mikroemulsi adalah salah satu teknik baru dan ideal untuk pembuatan partikel nano anorganik (Yu., 2010). Minyak yang mengandung MCT (*medium chain triglyceride*) juga dapat menghasilkan mikroemulsi yang lebih jernih dibandingkan dengan mikroemulsi yang mengandung LCT (*Long chain triglyceride*). Ketika dicampurkan, minyak

dan air tidak bercampur dan membentuk dua fasa yang terpisah. Upaya untuk menggabungkan kedua fase memerlukan energi yang akan membentuk asosiasi minyak-air.

Mikroemulsi merupakan sistem dinamis yang antarmukanya berfluktuasi secara spontan dan terus menerus. Menurut strukturnya, mikroemulsi dibagi menjadi minyak dalam air (m/a), air dalam minyak (a/m), dan mikroemulsi bikontinyu. Dalam mikroemulsi a/m, droplet air didispersikan dalam fase kontinyu minyak, sementara mikroemulsi m/a terbentuk saat droplet minyak didispersikan dalam fase kontinyu air. Sintesis nanopartikel dalam mikroemulsi dapat dilihat pada Gambar 2.17



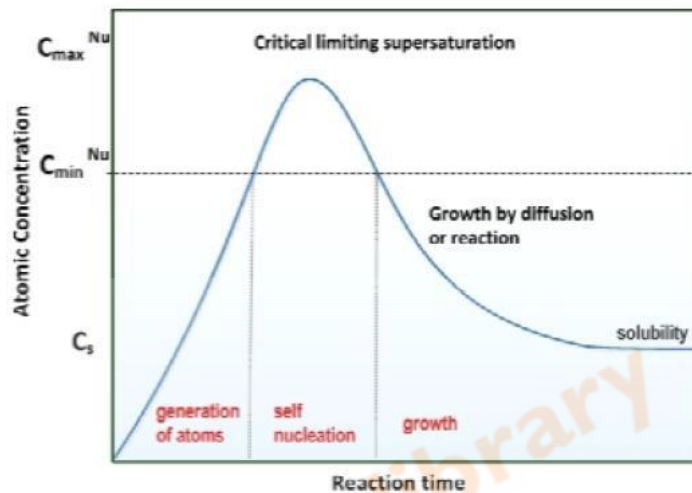
Gambar 2. 17 Sintesis nanopartikel dalam mikroemulsi

2.3.1 Mekanisme Pembentukan Nanopartikel dalam Mikroemulsi

Perkembangan teknologi nano tidak terlepas dari riset mengenai material nano. Dalam pengembangannya, material nano diklasifikasikan menjadi tiga kategori yaitu: material nano berdimensi nol (*nano particle*), material nano berdimensi satu (*nanowire*), dan material dua (*thin film*).

Pembentukan Nanopartikel dalam Mikroemulsi terjadi melalui dua tahap yaitu nukleasi dan pertumbuhan partikel. Pada awalnya reaktan dilarutkan pada larutan dan diikuti oleh terbentuknya monomer/atom karena reaksi kimia antar reaktan, kemudian terjadi peningkatan konsentrasi monomer dengan cepat hingga melewati konsentrasi jenuhnya.

Pada tahap ini, monomer akan beragregasi ke dalam bentuk yang lebih kecil melalui proses nukleasi secara cepat sehingga menurunkan konsentrasi monomer dibawah tingkat jenuhnya sehingga proses nukleasi berhenti. Setelah proses nukleasi berhenti, partikel masih memungkinkan untuk tumbuh dengan laju yang lambat (Viswantha dan Sarma, 2007). Pertumbuhan partikel terjadi hingga konsentrasi mencapai nilai kelarutannya (Destree dan B.Nagy, 2006). Mekanisme pembentukan nanopartikel pada larutan dapat dilihat pada Gambar 2.18



Gambar 2. 18 Mekanisme pembentukan nanopartikel pada larutan

Sumber: (Parapat dkk, 2013)

2.3.2 Prosedur Sintesis Metal Nanopartikel

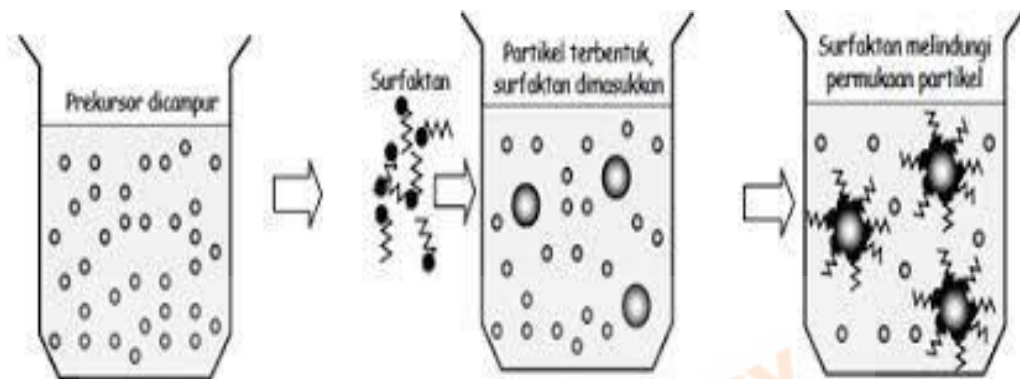
Prosedur sintesis nanopartikel dalam w/o mikroemulsi umumnya terdiri dari pencampuran dua mikroemulsi yang mengandung garam metal dan agen pereduksi. Terdapat dua cara yang dapat dilakukan untuk membuat nanopartikel menggunakan mikroemulsi.

Cara yang pertama adalah dengan cara membuat dua mikroemulsi, yaitu mikroemulsi yang terdiri dari surfaktan, pelarut organik, prekursor A dan atau prekursor B dan mikroemulsi kedua yang terdiri dari surfaktan, pelarut organik dan agen pereduksi.

Setelah kedua mikroemulsi tersebut dibuat, kemudian kedua mikroemulsi tersebut dicampurkan. Ketika dua mikroemulsi dicampurkan terjadi penggabungan antara mikroemulsi dan terjadi penggabungan antara *micelle* yang mengandung ion metal dan yang lainnya mengandung agen pereduksi. Ketika kedua *micelle* tersebut

menyatu, maka akan terjadi reaksi antara ion logam dan agen pereduksi (Destrée dan B.Nagy, 2006).

Sedangkan cara yang kedua yaitu dengan cara membuat mikroemulsi terlebih dahulu dengan mencampurkan air, surfaktan dan pelarut organik kemudian dicampurkan secara perlahan larutan prekursor A dan atau prekursor B. Setelah prekursor tercampur dengan sempurna, kemudian ditambahkan agen pereduksi. (Irfan dkk., 2016). Pembentukan nanopartikel dalam mikroemulsi dapat dilihat pada Gambar 2.19



Gambar 2. 19 Pembentukan nanopartikel dalam mikroemulsi

2.3.3 Faktor yang Mempengaruhi Bentuk dan Ukuran Partikel

Adapun faktor yang mempengaruhi bentuk dan ukuran partikel yaitu agen pereduksi, tipe surfaktan dan penambahan ko-surfaktan, temperatur larutan, waktu reaksi, dan penambahan elektrolit.

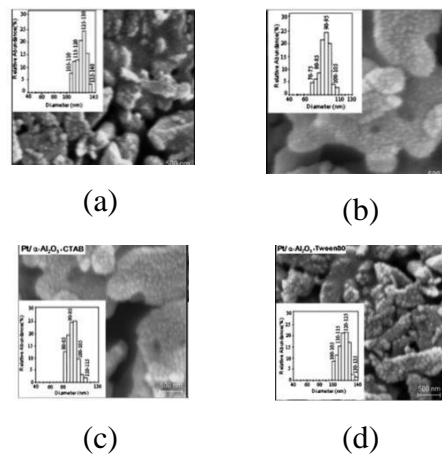
1. Agen pereduksi

Setiap agen pereduksi memiliki potensial yang berbeda-beda. Adanya perbedaan potensial tersebut menyebabkan perbedaan kecepatan untuk mereduksi logam. Hal tersebut mempengaruhi bentuk dan ukuran partikel yang disintesis.

2. Tipe surfaktan dan penambahan ko-surfaktan

Salah satu peneliti menunjukkan penambahan ko-surfaktan dengan geometri molekul yang berbeda dari parameter packing kritis dapat menyesuaikan geometri agregat surfaktan. Bentuk geometri dari reverse micelle dapat dialihkan ke pembentukan nanopartikel pada bentuk yang sama. Surfaktan bertindak untuk menstabilkan pertumbuhan partikel. Berdasarkan kekuatan dari interaksi pelarut/ekor partikel akan terus tumbuh sehingga memungkinkan partikel memiliki

ukuran yang lebih besar dibandingkan ukuran *micelle* asli (Kitchens, 2004). Soleimani dkk. (2014) menunjukkan bentuk dan ukuran dari nanopartikel dengan berbagai macam tipe surfaktan yang ditunjukkan oleh Gambar 2.20



Gambar 2. 20 Hasil *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dengan Surfaktan (a) T-X 100 ,(b) AOT ,(c) CTAB dan Tween 80

Sumber : (Soleimani dkk., 2014)

3. Temperatur larutan

Faktor lain yang mempengaruhi ukuran partikel yaitu temperatur. Temperatur dapat mempengaruhi viskositas larutan dan akhirnya dapat mempengaruhi ukuran partikel. Kenaikan suhu menyebabkan kenaikan laju pertumbuhan partikel. Selanjutnya, pada suhu tinggi, kelarutan zat aktif permukaan non-ionik dalam air berkurang karena kurangnya hidrasi gugus kepala hidrofilik. Dengan cara lain, pada suhu yang lebih tinggi, kelarutan zat aktif permukaan dalam fase minyak meningkat, oleh karena itu, diperlukannya pengaturan suhu untuk pengendalian ukuran partikel. Ukuran partikel juga dipengaruhi oleh tingkat pengadukan. Selama pembentukan mikro-emulsi, mengaduk kiosk pertumbuhan tetesan lebih lanjut dan efek ini meningkat dengan meningkatkan laju pengadukan. Oleh karena itu, ukuran droplet mikro-emulsi menjadi kecil dan mengakibatkan ukuran partikel yang dihasilkan akan lebih kecil (Xiang dkk., 2004).

4. *Hydrophilic LipophileicBalance* (HLB)

Perbandingan antara senyawa hidrofilik (suka air) dan lipofilik (suka minyak) disebut HLB. HLB sangat mempengaruhi ukuran nanopartikel. Ukuran partikel akan meningkat seiringn meningkatnya HLB. (Housaindokht, 2012).

Semakin tinggi harga HLB menunjukkan semakin tingginya kandungan senyawa hidrofilik

5. Laju pengadukan

Laju pengadukan mempengaruhi ukuran partikel. Ukuran nanopartikel *Starch* yang disintesis semakin kecil seiring dengan bertambah cepatnya laju pengadukan yang dilakukan (Chin dkk., 2014).

6. pH

Partikel dengan ukuran yang besar akan dihasilkan pada nilai pH yang rendah (Sathishkumar dkk., 2010).

2.4. Agen Pereduksi dalam Sintesis Nanopartikel

Peranan agen pereduksi dalam sintesis nanopartikel sangat penting. Agen pereduksi berperan sebagai pereduksi ion-ion metal dalam mikroemulsi. Setiap agen pereduksi memiliki karakteristik yang berbeda-beda dalam proses pembentukan nanopartikel. Terdapat agen pereduksi lemah dan agen pereduksi kuat yang akan berpengaruh terhadap bentuk dan ukuran pada nanopartikel.

Agen pereduksi lemah memberikan laju reaksi yang lambat pada reduksi ion metal. Laju reaksi yang lambat menghasilkan nanopartikel dengan ukuran yang cenderung lebih besar (Ghosh,t.t). Agen pereduksi lemah juga sangat efektif untuk mengisolasi proses nukleasi dan pertumbuhan partikel dan membiarkan untuk mengontrol ukuran dan bentuk (Parapat dkk., 2012).

Sementara, agen pereduksi kuat justru akan memberikan ukuran yang sangat kecil. Karena agen pereduksi kuat akan mendorong reaksi reduksi cepat dan menghasilkan lonjakan secara tiba-tiba konsentrasi pertumbuhan spesies hingga lewat jenuh. Dalam jurnal Zieliska-Jurek dkk. (2012) menyebutkan hasil penelitian yang diberikan Sanchez Dominguez dkk., dan Zhang dkk., dapat menunjukkan bahwa dengan agen pereduksi kuat nanopartikel yang dihasilkan memiliki bentuk yang teratur sehingga cenderung kurang aktif jika nanopartikel tersebut digunakan untuk katalis.

2.5. Agen Pereduksi Alami untuk Sintesis Nanopartikel

Peneliti Nanoteknologi dari Pusat Penelitian Metalurgi Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Nurul Taufiq Rochman mengungkapkan,

perkembangan Nanoteknologi saat ini terbilang pesat seiring dengan permintaan kebutuhan industri dalam berbagai bidang untuk menyuplai teknologi tersebut ke dalam produk industrinya.

Nanoteknologi adalah sebuah cabang ilmu yang berfokus pada materi-materi pada ukuran antara 1 hingga 100 nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ meter}$). Pada dasarnya, nanoteknologi ialah perluasan sains-sains yang sedia ada ke skala nano. Pada dasarnya, nanoteknologi adalah perluasan ilmu-ilmu yang ada ke skala nano. Salah satu aspek skala nano yang terpenting adalah bahwa semakin objek-objek menjadi kecil, semakin besar nisbahnya antara luas permukaan dengan isi padu. Salah satu aspek skala nano yang terpenting adalah bahwa semakin benda menjadi kecil, semakin besar nisbahnya antara luas permukaan dengan volume.

Perkembangan nanoteknologi yang terbaru telah menggunakan bahan alami sebagai agen pereduksi untuk mensintesis logam menjadi nanopartikel. Bahan alami seperti tumbuh tumbuhan dapat mereduksi ion logam baik di permukaan maupun di berbagai organ tumbuhan tersebut.

Senyawa fenolik, flavonoid, tannin merupakan bahan organik yang diekstrak dari limbah pertanian, seperti daun cengkeh, apabila hasil ekstrak dikenai cahaya matahari, bahan organik tersebut dapat bertindak sebagai bahan *sensitizer* alami (*biosensitizer*).

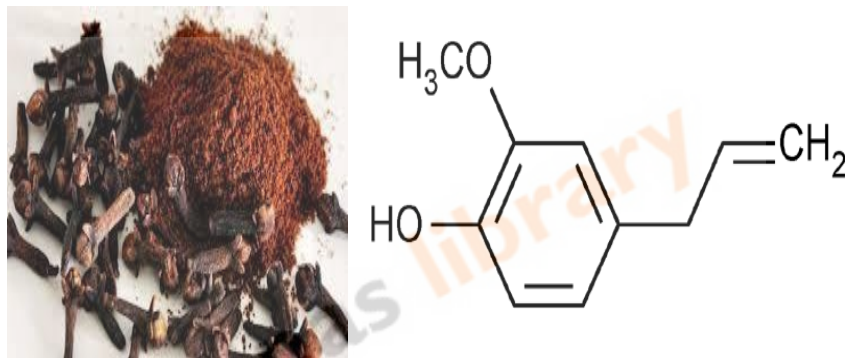
Menariknya, studi tentang proses bioakumulasi logam pada tanaman biasanya disimpan dalam bentuk nanopartikel. Sebagai contoh, *Brassica juncea* (sawi) dan *Medicago sativa* menumpuk nanopartikel perak dengan ukuran 50 nm sebanyak 13,6% dari berat badannya ketika tumbuh pada substrat perak nitrat. Selain itu, emas dengan ukuran 4 nm terdeteksi di *M. sativa* dan partikel tembaga semi bulat dengan ukuran 2 nm teramati dalam *Iris pseudacorus* (iris kuning) yang tumbuh pada substrat yang mengandung ion garam-garam logam masing-masing.

2.6. Cengkeh Sebagai Agen Pereduksi dalam Sintesis Nanopartikel

Cengkeh dengan nama latin *Syzygium aromaticum* adalah tanaman dari *famili* Myrtaceae, dan merupakan tanaman asli Pulau Maluku di Indonesia. Cengkeh telah digunakan selama berabad-abad sebagai pengawet makanan dan untuk tujuan medis. Cengkeh juga merupakan sumber tanaman yang paling kaya akan senyawa fenolik seperti eugenol, eugenol asetat dan asam galat serta memiliki

potensi yang besar untuk digunakan pada bidang farmasi, kosmetik serta makanan (Cortes, 2014).

Cengkeh merupakan salah satu sumber utama senyawa-senyawa fenolik seperti flavonoid, asam hidroksibenzoat, asam hidroksosinat dan propens hidroksipenil. Eugenol adalah senyawa bioaktif utama cengkeh, yang ditemukan dalam konsentrasi mulai dari 9.381,7 sampai 14.650,00 mg per 100 g bahan tanaman segar. Selain itu, asam fenolik berupa asam galat juga terdapat pada konsentrasi yang tinggi (783.50 mg / 100 g berat segar). Asam fenolik lain yang ditemukan di dalam cengkeh adalah asam kafeat, asam ferulat, asam elagat dan asam salisilat. cengkeh dan struktur senyawa eugenol dapat dilihat pada Gambar 2.21.



Gambar 2. 21(1) Cengkeh (2) Struktur senyawa eugenol
(Sumber : G.Pavan dkk, 2016)

Senyawa eugenol merupakan senyawa penting dalam minyak cengkeh. Semakin tinggi kandungan eugenolnya, semakin tinggi pula kualitas yang dimiliki oleh minyak cengkeh. Senyawa eugenol merupakan senyawa berwujud cairan bening hingga kuning pucat dengan aroma menyegarkan dan pedas seperti bunga cengkeh kering, memberikan aroma yang khas pada minyak cengkeh. Senyawa ini banyak dibutuhkan oleh berbagai industri yang saat ini sedang berkembang (Kardinan, 2005).

Tabel 2. 2 Komposisi komponen dalam cengkeh (Lukmanasari, 2014)

Komponen	% Komposisi
----------	-------------

Eugenol	73,121%
Trans-Caryophyllene	22,41%
Alpha humulene	2,64%
Alpha copaene	0,17%
Alpha cubebene	0,55%

Senyawa eugenol yang mempunyai rumus molekul $C_{10}H_{12}O_2$ mengandung beberapa gugus fungsional, yaitu alil ($-CH_2-CH=CH_2$), fenol ($-OH$), dan metoksi ($-OCH_3$). Keberadaan gugus tersebut dapat menjadikan eugenol sebagai bahan dasar sintesis berbagai senyawa lain yang bernilai lebih tinggi, seperti isoeugenol, eugenol asetat, isoeugenol asetat, benzil eugenol, benzil isoeugenol, metil eugenol, eugenol metil eter, eugenol etil eter, isoeugenol metil eter, dan vanilin.

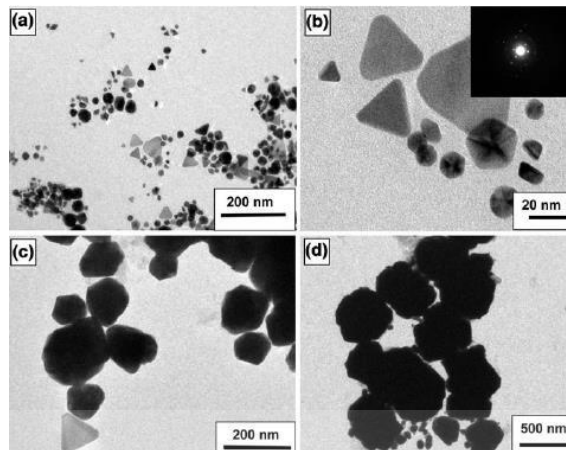
Sintesis metal nanopartikel menggunakan cengkeh sebagai pereduksi dilakukan melalui reaksi reduksi metal oleh antioksidan, terutama eugenol karena zat tersebut merupakan komponen dari cengkeh yang memiliki aktivitas antioksidan tertinggi dan memiliki potensial redoks sebesar 0.75V (Chang dkk, 2017). Dengan kata lain eugenol lah yang berperan sebagai *reducing agent*. Sintesis tersebut dilakukan melalui transfer elektron sehingga metal yang bermuatan positif menjadi metal dengan muatan netral. Secara alami logam akan mengalami perubahan ukuran menjadi metal dengan muatan netral. Secara alami logam akan mengalami perubahan ukuran menjadi partikel-partikel kecil yang pertumbuhannya dibatasi oleh lapisan *pythochemical* sehingga pertumbuhan partikel tidak terus berlanjut (Anjali, 2015)

Cengkeh juga mengandung berbagai senyawa nonvolatil (tanin, sterol, flavonoid, dan triterpen). Jirovetz dan lainnya (2006) mengidentifikasi 23 senyawa dalam minyak cengkeh termasuk eugenol (76,8%), β - caryophyllene (17,4%), α -humulene (2,1%), dan eugenol asetat (1,2%). Berbagai senyawa antioksidan ditunjukkan pada Tabel 2.2

Eugenol dilaporkan memiliki aktivitas antioksidan setara dengan Trolox, carvacrol (oregano), dan timol (Dorman dkk., 2000).

Percobaan yang telah dilakukan oleh Singh dengan menggunakan ekstrak cengkeh untuk sintesis nanopartikel emas (Au) menghasilkan nanopartikel dengan

bentuk yang cenderung polygonal. Ukuran yang terbentuk berkisar antara 50-300 nm dan ukuran serta bentuk dari nanopartikel Au yang dihasilkan sangat bergantung dari banyaknya logam dengan ekstrak cengkeh (Singh, 2010). Nanopartikel Au yang disintesis dengan ekstrak cengkeh dapat dilihat pada Gambar 2.22



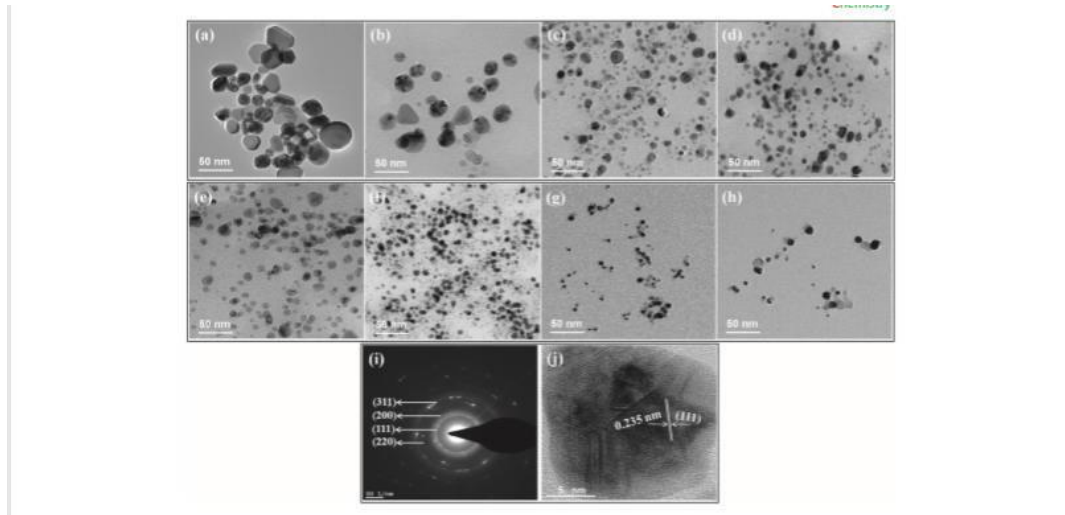
Gambar 2. 22 Nanopartikel Au yang disintesis dengan ekstrak cengkeh

Percobaan yang telah dilakukan oleh studi morfologi dengan menggunakan ekstrak cengkeh untuk sintesis nanopartikel perak (Ag) cengkeh ditampilkan pada Gambar 2, menunjukkan bahwa semua partikel yang dihasilkan tersebar dengan baik, tetapi mengadopsi bentuk yang berbeda ketika konsentrasi AgNO_3 yang berbeda digunakan. Pada pengujian konsentrasi AgNO_3 yang lebih tinggi, partikel menunjukkan polidispersitas (bentuk bulat, segitiga, dan heksagonal bersama dengan bentuk tidak beraturan) konsentrasi terendah yang diuji, semua partikel diamati sebagian besar berbentuk bola. Dimensi partikel diamati menurun dari sekitar 38 nm menjadi 16 nm karena konsentrasi AgNO_3 berkurang dari 0,1 M menjadi 0,001 M (Gambar 2 (a-c)), dan mereka menurun dari 15 nm menjadi 9 nm sebagai volume ekstrak cengkeh ditingkatkan dari 1 ml menjadi 3 ml (Gambar 2 (e - g)). Analisis TEM ini penting untuk menentukan ukuran dan bentuk nanopartikel hasil sintesis. Setelah meningkatkan volume ekstrak cengkeh (CE) lebih lanjut, menjadi 4 ml (Gambar 2 (h)), dan menurunkan konsentrasi AgNO_3 lebih lanjut, menjadi 0,0001 M (Gambar 2 (d)), tidak ada penurunan tambahan yang signifikan

ukuran partikel diamati, menunjukkan pencapaian saturasi dalam bio-reduksi ion Ag^+ . Volume 3 ml CE dan konsentrasi 0,001 M untuk AgNO_3 dengan demikian diindikasikan sebagai kondisi terbaik untuk menghasilkan AgNP yang optimal. Selain itu, pola difraksi elektron area terpilih (SAED) (Gambar 2 (i)) diperoleh dari AgNP yang dibuat menggunakan 0,001 M AgNO_3 dan ekstrak cengkeh 3 ml. Pola SAED ini menunjukkan lima cincin melingkar konsentris, yang dikaitkan dengan bidang difraksi (111), (200), (220), (311) dan (222) dari perak fcc, yang menunjukkan sifat garis kristal yang tinggi dari ini. AgNP yang disintesis secara biologis. Sementara itu, citra TEM resolusi tinggi (Gambar 2 (j)) dari AgNP yang terbuat dari 0,001 M AgNO_3 dan ekstrak cengkeh 3 ml menunjukkan pinggir kisi yang berorientasi teratur dengan jarak tempuh $\sim 0,23$ nm, yang bertepatan dengan baik dengan bidang (111) bentuk kubik pusat muka (fcc) dari perak.

Analisis SEM dan EDS

Gambar SEM khas dari AgNP yang dihasilkan menggunakan kondisi yang dioptimalkan ditampilkan pada Gambar 3 (a), dan menunjukkan semua partikel berbentuk bola dan memiliki dimensi rata-rata 23 nm. Diameter partikel diukur dari gambar ini agar sebanding dengan yang diukur menggunakan analisis TEM. Gambar 3 (b) menggambarkan hasil EDS, yang memastikan perak menjadi konstituen utama dari partikel ini, dan C, O, S dan Cl menjadi konstituen minor; Deteksi keempat unsur ini dikaitkan dengan keberadaan biomolekul ekstrak cengkeh dalam partikelnya. Puncak absorpsi optik diamati pada sekitar 3 keV, hasil yang membuktikan bahwa perak telah dikenali dengan tepat di AgNPs. dapat dilihat pada Gambar 2.23



Gambar 2. 23 Nanopartikel Ag yang disintesis dengan ekstrak cengkeh

2.7. Metal Nanopartikel Sebagai Katalis dalam Reaksi Kimia

Katalis adalah bahan yang berfungsi meningkatkan reaksi kimia dengan cara meningkatkan energi aktivasi tanpa ikut bereaksi. Dalam proses industri, katalis sangat penting peranannya. Terdapat katalis dengan variasi yang berbeda dalam hal ukuran, bentuk, struktur, komposisi, dan dispersi dari partikel katalis pada *support*-nya.

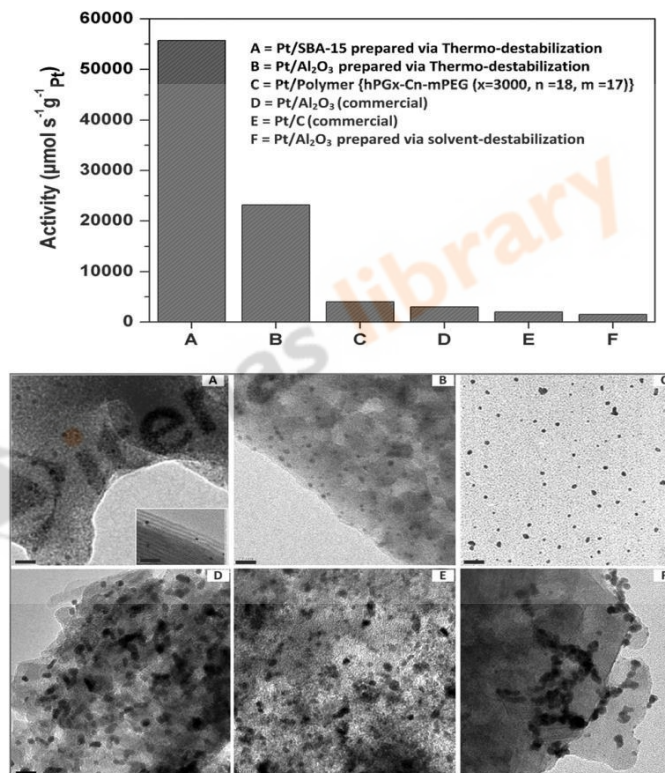
Terdapat 2 jenis katalis berdasarkan campuran fasanya. Pada katalis homogen, di setiap molekulnya aktif sebagai katalis. Selain itu, kelebihan dari katalis homogen yaitu tidak mudah teracuni oleh sedikit pengotor. Akan tetapi, katalis ini sukar dipisahkan dari campuran reaksi dan mudah terurai pada temperatur tinggi.

Katalis heterogen memiliki kestabilan pada temperatur tinggi. Katalis ini mudah dipisahkan dari campuran reaksi, akan tetapi memiliki keaktifan yang kurang karena memiliki pusat aktif yang tidak seragam (Istadi, 2010).

Untuk saat ini ilmuwan dituntut untuk menciptakan katalis yang ramah lingkungan dan juga sangat reaktif. Telah dikembangkan nanoteknologi dalam berbagai bidang. Penerapan nanoteknologi dalam industri yaitu pembuatan nanopartikel berupa nanokatalis. Keunggulan nanokatalis dibandingkan dengan katalis yaitu kereaktifan yang lebih tinggi karena memiliki luas permukaan yang lebih besar. Sehingga ikatan partikel antar satu dengan yang lainnya lebih mudah terbentuk. Kemudian jumlah pereaksi lebih besar karena ukurannya yang lebih kecil.

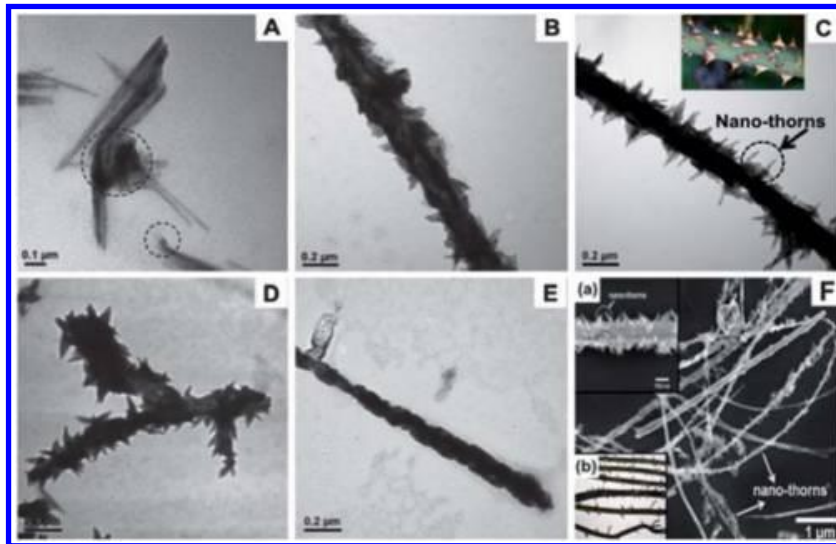
Salah satu contoh dari katalis nano adalah metal nanokatalis. Pentingnya penggunaan metal nanopartikel dalam katalis yaitu dapat meniru aktivasi permukaan logam dan katalisis pada skala nano juga membawa efisiensi dan selektivitas untuk katalis heterogen (Astruc, 2008). Patharkar dkk mensintesis metal nanokatalis dengan Ru sebagai metal yang digunakan, dan Al_2O_3 sebagai material support yang ditunjukkan pada Gambar 2.23.

Parapat, dkk., membandingkan metal nanokatalis Pt termo-destabilisasi dengan katalis Co komersial dan hasilnya sangat signifikan. Aktivasi dari nanokatalis Co 4 kali lebih baik dalam hidrogenasi AMS jika dibandingkan dengan katalis Co komersial. (Parapat dkk., 2012). Aktivitas katalis Co dan Mo dapat dilihat pada Gambar 2.23 dan Gambar 2.24



Gambar 2. 24 Aktivitas katalis co (atas) dan yang sesuai TEM gambar (bawah) . Bar scales adalah 10 nm

Sumber : Prapat dkk, 2012



Gambar 2. 25 TEM dari Mo pada konsentrasi katekin yang berbeda : (A) 3.0 mM., (B) 4.5 mM., (C) 6.0 mM., (D) 7.49 mM., dan (E) 14,98 mM. Sumber : Gawande dkk, 2016

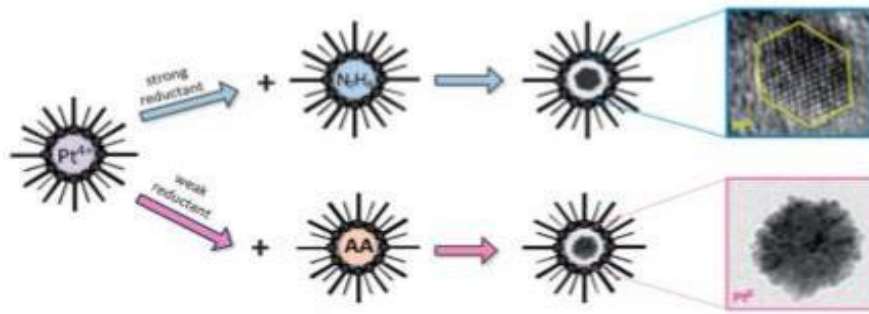
Keaktifan dari metal nanokatalis dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu (Parapat dkk., 2012).

1. Pengaruh Metal

Prekursor metal sangat mempengaruhi sintesis metal nanopartikel. Prekursor metal mempengaruhi terhadap mekanisme nukleasi dan pertumbuhan partikel. Semakin besar muatan ion, maka waktu reduksi semakin lambat sehingga mempengaruhi terhadap tahap pembentukan inti partikel dan pertumbuhan partikel yang mempengaruhi terhadap bentuk dan ukuran dari nanopartikel.

2. Pengaruh dari Agen Pereduksi

Agen pereduksi sangat berpengaruh terhadap bentuk dan ukuran dari katalis. Jika agen pereduksi kuat, maka metal nanokatalis akan berbentuk isotropik dan berukuran sangat kecil. Sedangkan agen pereduksi yang lemah menyebabkan proses reduksi lambat dan menghasilkan bentuk yang anisotropik dan berukuran besar. Hal tersebut dapat mempengaruhi aktivitas dari katalis metal nanopartikel. Perbandingan bentuk dari metal nanopartikel dengan menggunakan agen pereduksi lemah dan agen pereduksi kuat dapat dilihat pada Gambar 2.25



Gambar 2. 26 Perbandingan bentuk dari metal nanopartikel dengan menggunakan agen pereduksi lemah dan agen pereduksi kuat

Sumber: Parapat dkk., 2012

3. Pengaruh Keasaman Support Katalis

Agan pereduksi mempunyai karakteristik yang berbeda-beda sehingga mempengaruhi keasaman support katalis. Sebagai contoh memiliki karakteristik dan kondisi yang berbeda-beda. Sebagai contoh, sintesis nanokatalis dengan menggunakan pereduksi asam askorbat memberikan performa yang baik jika digunakan *support* Al₂O₃ pada kondisi asam (pH = 4) sedangkan agen pereduksi hidrazin memberikan performa yang baik jika digunakan *support* Al₂O₃ pada kondisi basa (pH = 9).

2.8 Optimasi Proses

Optimasi berasal dari kamus bahasa Inggris yaitu Optimization yang berarti optimal. (Maharany dan Fajarwati 2006) menjelaskan bahwa analisis optimasi merupakan suatu proses penguraian data-data awal dengan menggunakan suatu metode sebelumnya. Dalam laporan tugas akhir ini, optimasi proses diartikan sebagai suatu analisis yang dilakukan untuk menentukan parameter-parameter yang dapat mempengaruhi nilai dari yield dari nanokatalis.

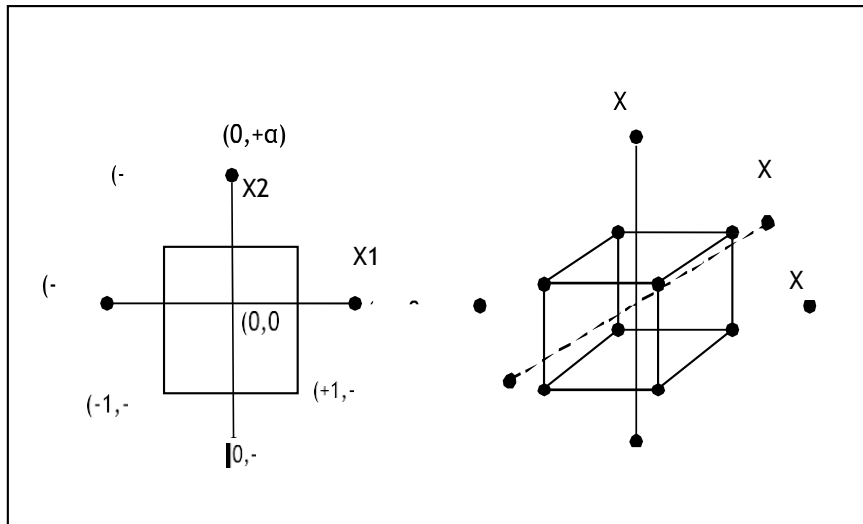
Optimalisasi adalah penggunaan metode khusus untuk menentukan solusi yang paling efektif dan efisien untuk masalah atau desain untuk suatu proses. Teknik ini adalah salah satu alat kuantitatif utama dalam pengambilan keputusan industri. Berbagai macam masalah dalam desain, konstruksi, operasi, dan analisis pabrik kimia (serta banyak proses industri lainnya) dapat diselesaikan

dengan optimalisasi. Masalah khas dalam desain proses rekayasa kimia atau operasi pabrik memiliki banyak solusi (mungkin jumlah tak terbatas). Optimasi berkaitan dengan memilih yang terbaik di antara seluruh yang ditetapkan dengan metode kuantitatif yang efisien. Komputer dan perangkat lunak yang terkait membuat perhitungan yang diperlukan layak dan hemat biaya.

Keadaan optimal untuk melakukan suatu proses biasanya ditentukan setelah serangkaian eksperimen telah dilakukan dan serangkaian model empiris telah diperoleh. Dalam banyak aplikasi rekayasa dan sains, percobaan dilakukan dan model empiris dikembangkan dengan tujuan untuk meningkatkan tanggapan yang baik. Dari sudut pandang matematika, tujuannya adalah untuk menemukan kondisi operasi yang dapat memaksimalkan atau meminimalkan variabel respon sistem. Dalam pengoptimalan eksperimental, teknik pengoptimalan yang berbeda diterapkan pada persamaan respons yang dipasang. Asalkan persamaan yang dipasang mendekati respon sistem yang benar, kondisi operasi optimal dari model akan "dekat" dengan kondisi operasi optimal dari sistem yang sebenarnya. Tujuan optimasi adalah untuk menemukan nilai variabel dalam proses yang menghasilkan nilai terbaik dari kriteria kinerja. *Engineer* bekerja untuk meningkatkan desain awal operasi dan berusaha untuk meningkatkan pengoperasian peralatan setelah dipasang sehingga dapat mewujudkan produksi terbesar, laba terbesar, biaya minimum, penggunaan energi paling sedikit, dan lain-lain.

2.8.1 Metode Optimasi

Metode optimasi yang dilakukan dengan cara metode Central composite



Central Composite Design (CCD) adalah sebuah rancangan percobaan yang terdiri dari rancangan 2^k faktorial dengan ditambahkan beberapa *center runs* dan *axial run* (*star runs*) (Vardeman, 1998). CDC untuk $k=2$ dan $k=3$ secara *visual* ditunjukkan oleh Gambar 2.12

Gambar 2.27 Central composite design (CCD)

Elemen dari CDC adalah:

- Rancangan 2^k faktorial (*Runs/Cube point*) = n_f , dimana k adalah banyaknya faktor, yaitu percobaan pada titik $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$
- Center Runs* (n_c), yaitu percobaan pada titik pusat $(0, 0, \dots, 0)$
- Star runs/Axial runs*, yaitu percobaan pada titik-titik $(\alpha, 0, \dots, 0), (-\alpha, 0, \dots, 0), (0, \alpha, \dots, 0), (0, -\alpha, \dots, 0), \dots, (0, 0, \dots, \alpha)$ dan $(0, 0, \dots, -\alpha)$ dengan menggunakan *axial* atau *star point* α yang nilainya ditentukan oleh jumlah variabel faktor dan jenis CCD yang digunakan, dimana nilai

Titik-titik pada rancangan 2^k faktorial digunakan untuk membentuk model orde satu. Sedang penambahan *center runs* dan *axial runs* digunakan untuk membentuk model orde dua.

Pada *central composite design* (CCD), agar kualitas dari prediksi menjadi lebih baik, maka rancangannya selain memiliki sifat ortogonal juga harus *rotatable*. Suatu rancangan dikatakan *rotatable* jika ragam dari variabel respon yang diestimasi, ragam dari \hat{y} , merupakan fungsi dari x_1, x_2, \dots, x_k yang hanya bergantung pada jarak dari pusat rancangan dan tidak bergantung dari arahnya (letak titik percobaan). Dengan kata lain ragam dari variabel

respon yang diduga sama untuk semua titik asalkan titik-titik tersebut memiliki jarak yang sama dari pusat rancangan (*center runs*). (*Engineering Statistics Handbook*, Maret 2004).

Tabel 2.3 Contoh perbedaan center composite design (CCD) dengan box-behnken untuk tiga faktor

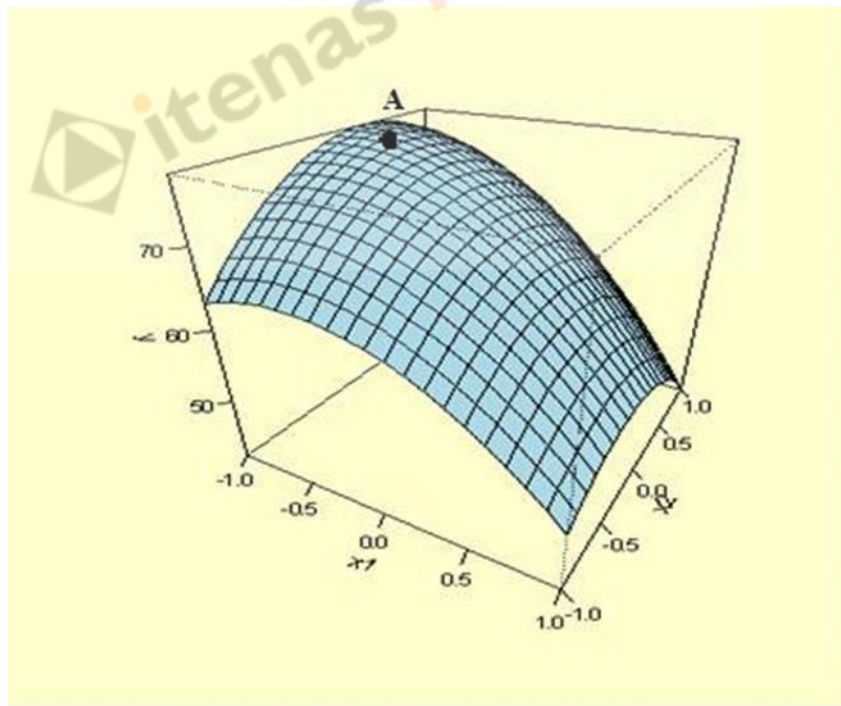
CCD				Box-Behnken			
Jumlah Ulangan	X1	X2	X3	Jumlah Ulangan	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1	1	-1	-1	0
1	+1	-1	-1	1	+1	-1	0
1	-1	+1	-1	1	-1	+1	0
1	+1	+1	-1	1	+1	+1	0
1	-1	-1	+1	1	-1	0	-1
1	+1	-1	+1	1	+1	0	-1
1	-1	+1	+1	1	-1	0	+1
1	+1	+1	+1	1	+1	0	+1
1	-1.682	0	0	1	0	-1	-1
1	1.682	0	0	1	0	+1	-1
1	0	-1.682	0	1	0	-1	+1
1	0	1.682	0	1	0	+1	+1
1	0	0	-1.682	3	0	0	0
1	0	0	1.682				
6	0	0	0				
TOTAL RUN = 20				TOTAL RUN = 15			

2.8.2 Response Surface Methodology (RSM)

Respon Surface Methodology (RSM) adalah kumpulan matematika dan statistic teknik untuk membangun model empiris. Tujuannya adalah untuk mengoptimalkan respon (variable output) yang dipengaruhi oleh beberapa variable bebas (variable input). Penerapan RSM salah satunya ditujukan untuk mengurangi biaya metode analisis yang mahal. Umumnya struktur hubungan

antara respon dan variabel bebas tidak diketahui. Langkah pertama dalam RSM adalah menemukan pendekatan yang sesuai dengan hubungan yang benar. (Luis, 2016)

Aspek paling penting dari RSM adalah desain eksperimen, biasanya disingkat sebagai DoE. Tujuan DoE adalah pemilihan titik-titik dimana respons harus dievaluasi. Umumnya, model matematika ini polynomial, dengan struktur yang tidak diketahui, sehingga eksperimen yang sesuai dirancang hanya untuk setiap masalah tertentu. Pemilihan desain eksperimen dapat memiliki pengaruh besar pada akurasi pendekatan dan biaya membangun permukaan respon. Dalam DoE tradisional, percobaan skrining dilakukan pada tahap awal proses untuk melihat kemungkinan banyaknya variable desain yang memiliki sedikit pengaruh atau tidak berpengaruh pada respon. Tujuannya adalah untuk mengidentifikasi desain variable yang memiliki efek besar untuk penyelidikan lebih lanjut. Gambar 2.14 menunjukkan contoh hasil dari penggunaan software Matlab untuk melihat penggambaran surface respons dari suatu persamaan polinomial. Gambar tersebut memiliki titik puncak yaitu pada titik A. Titik A tersebut merupakan titik optimum yang didapatkan dari faktor X1 dan X2.



Gambar 2.28 Surface Response

2.8.3 Pareto Chart

Dalam aplikasinya, Diagram Pareto atau sering disebut juga dengan Pareto Chart ini sangat bermanfaat dalam menentukan dan mengidentifikasi prioritas permasalahan yang akan diselesaikan. Dengan cara ini, grafik secara visual menggambarkan situasi mana yang lebih signifikan.

Pareto chart digunakan ketika:

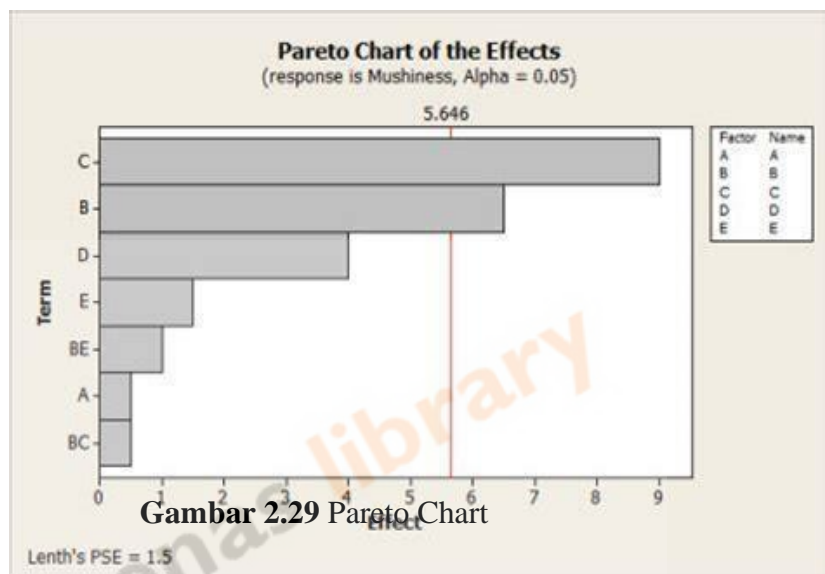
1. Analisis data tentang frekuensi masalah atau penyebab dalam suatu proses.
2. Ketika terdapat banyak masalah atau sebab dan ingin difokuskan pada masalah yang paling signifikan.
3. Analisis penyebab yang luas dengan melihat komponen yang spesifik.

Cara membuat pareto chart yaitu:

1. Tentukan kategori apa yang akan digunakan untuk mengelompokkan item.
2. Tentukan pengukuran yang tepat. Pengukuran yang umum adalah frekuensi, kuantitas, biaya dan waktu.
3. Tentukan periode waktu
4. Kumpulkan data, catat kategori setiap kali. Atau mengumpulkan data yang sudah ada.
5. Subtotal pengukuran untuk setiap kategori
6. Tentukan skala yang tepat untuk pengukuran yang telah dikumpulkan. Nilai maksimum akan menjadi subtotal terbesar dari langkah 5. (Jika Anda akan melakukan langkah opsional 8 dan 9 di bawah ini, nilai maksimumnya adalah jumlah semua subtotal dari langkah 5.) Tandai skala di sisi kiri bagan.
7. Buat dan beri label untuk setiap kategori. Tempatkan yang tertinggi di paling kiri, lalu yang paling tinggi di sebelah kanan dan seterusnya. Jika ada banyak kategori dengan ukuran kecil, mereka dapat dikelompokkan sebagai "lainnya." Langkah 8 dan 9 bersifat opsional tetapi berguna untuk analisis dan komunikasi.
8. Hitung persentase untuk setiap kategori: subtotal untuk kategori itu dibagi dengan total untuk semua kategori. Gambarkan sumbu vertikal kanan dan beri label dengan persentase. Pastikan kedua sisik tersebut sesuai: Misalnya,

pengukuran kiri yang sesuai dengan setengahnya harus tepat berlawanan 50% pada skala yang tepat

9. Hitung dan gambarkan jumlah kumulatif: Tambahkan subtotal untuk kategori pertama dan kedua, dan tempatkan titik di atas bar kedua yang menunjukkan jumlah tersebut. Untuk jumlah tersebut, tambahkan subtotal untuk kategori ketiga, dan tempatkan titik di atas bilah ketiga untuk jumlah baru tersebut. Lanjutkan proses untuk semua bilah. Hubungkan titik-titiknya, mulai dari bagian atas bilah pertama. Titik terakhir harus mencapai 100 persen pada skala yang tepat



Gambar 2.29 Pareto Chart

Gambar 2.15 menunjukkan faktor-faktor yang dapat mempengaruhi jalannya suatu proses. Dalam proses tersebut terdapat faktor A, B, C, D, E, interaksi B dan C, juga interaksi B dan E. Faktor B dan C merupakan faktor yang mempengaruhi jalannya proses. Sedangkan faktor lainnya tidak terlalu mempengaruhi jalannya proses. Dengan demikian, pada saat tahap optimasi akan dilakukan, maka perlu adanya analisis pada faktor B dan C untuk mendapatkan kondisi proses yang mendekati kondisi optimumnya. Sedangkan faktor-faktor lainnya dapat diabaikan karena memberikan pengaruh yang kecil pada jalannya proses