

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sensor Kelembaban

Sensor kelembaban tipe potensial dapat dikembangkan dari sistem baterai $M_1/MnO_x/M_2$ dengan M_1/M_2 adalah dua elektroda logam yang berbeda dan MnO_2 sebagai elektrolit padat. Sistem yang terdiri dari elektrolit MnO_2 dengan elektroda Pt dengan Cu sangat cocok untuk menghasilkan potensial listrik yang tinggi pada kelembaban udara tinggi. Karakter respon sistem ini dapat diperbaiki dengan mencampurkan sejumlah tertentu oksida yang lebih rendah ke dalam MnO_2 .⁽¹⁾

Seiring dengan berkembangnya IPTEK diketahui bahwa dengan menambahkan mineral lempung ke dalam MnO_2 dan menggunakan campuran tersebut sebagai elektrolit padat dapat menghasilkan fenomena baru. Diketahui bahwa mineral lempung memperlihatkan fungsi baru untuk memperbaiki kerja elemen sensor yaitu meningkatkan responnya terhadap adanya uap air di udara bebas. Telah diselidiki bahwa perbedaan efek yang terjadi tergantung pada sifat lempung itu sendiri. Kaolin dan mika mempertinggi karakter sensor dengan memperlihatkan kelinieran yang bagus.⁽²⁾

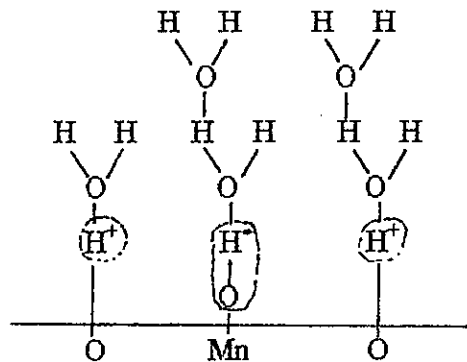
2.2. Mangan Dioksida

Mangan dioksida merupakan padatan yang berwarna abu-abu kehitaman yang ditemukan di alam sebagai pirolusit. Komposisi kimianya terdiri dari 63,2% Mn dan

36,8% O. Pengotor yang biasanya ada antara lain Fe_2O_3 , SiO_2 dan sedikit air. Ciri-ciri umum mangan dioksida adalah tidak dapat mencair meski dipanaskan.⁽⁹⁾

MnO_2 yang digunakan pada sel kering dan kemudian diterapkan pada elemen sensor dibuat dengan cara elektrolisis larutan MnSO_4 sehingga produknya disebut mangan dioksida elektrolitik (EMD). Selama proses pembuatannya mengalami kontaminasi akibat adanya beberapa ion pengotor dari larutan elektrolitnya. Pengotornya biasanya ion-ion logam berat, sehingga saat berfungsi sebagai katoda, pengotor tersebut akan mempercepat proses korosi pada anoda dan menurunkan nilai potensial. Keberadaan ion kalium, menurunkan kadar $\gamma\text{-MnO}_2$ seraya meningkatkan kadar $\alpha\text{-MnO}_2$ sehingga potensial katoda menjadi rendah dan kerapatan arus katoda turun. Kadar MnO_2 yang digunakan dalam baterai dan sensor tidak boleh kurang dari 80%.⁽⁹⁾

Menurut Miyazaki⁽⁹⁾, mangan dioksida elektrolitik dan turunannya mampu merespon adanya uap air dari udara sekitar. Pada kondisi udara yang lembab, sebagian besar molekul H_2O dapat terjatoh ke dalam struktur pori EMD. Partikel mangan dioksida akan mengadsorpsi uap air lapisan demi lapisan. Gugus OH^- dan proton yang berasal dari disosiasi molekul H_2O teradsorpsi secara kimiawi. Kemudian pada lapisan selanjutnya molekul H_2O akan teradsorpsi secara fisik dan adsorpsinya bersifat multilayer. Skema adsorpsi H_2O pada permukaan MnO_2 ditunjukkan oleh gambar dibawah ini.



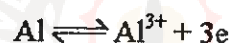
Gambar 2.2 Skema adsorpsi molekul H_2O pada permukaan MnO_2 [Ⓢ]

2.3. Sel Galvanik

Sel galvanik memiliki kemampuan melepaskan aliran elektron ke luar sirkuit. Besarnya kemampuan ini diekspresikan sebagai elektromotif force (emf) yang diartikan sebagai gaya yang meneruskan arus listrik ke dalam kabel penghantar. Potensial yang diukur sebagai unit listrik dinyatakan dalam volt. Jadi voltase adalah ukuran sejumlah energi yang dapat dibebaskan oleh satu Coulomb muatan listrik yang melewati sistem tersebut. Arus yang mengalir dengan emf 1 volt dapat membebaskan 1 joule energi per coulomb. Tegangan terukur dari sel galvanik bervariasi menurut jumlah arus yang mengalir ke dalam sirkuit. Potensial maksimal yang dapat dibangkitkan oleh sel disebut potensial sel (E_{sel}). Nilai E_{sel} tergantung pada komposisi elektroda, konsentrasi ion dalam tiap reaksi setengah selnya dan suhu. [Ⓢ]

Sensor kelembaban jenis potensial yang terdiri dari sistem logam/ MnO_x /logam merupakan salah satu contoh dari sistem sel galvanik. MnO_x merupakan mangan dioksida dan turunannya yang berfungsi sebagai elektrolit padat dan dua logam yang berbeda sebagai elektrodanya. Turunan mangan dioksida diperoleh dengan cara kalsinasi pada

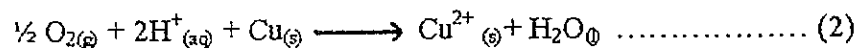
suhu 1000°C selama dua jam menghasilkan Mn_2O_3 dan Mn_3O_4 .[Ⓞ] EMD dan turunannya dicampur dengan air yang telah mengalami deionisasi, maka akan dihasilkan pasta yang kemudian dilapiskan pada permukaan tabung mullit yang berdiameter 1 mm dan ketebalan 0,3 mm. Kedua elektroda dilekatkan pada pasta tersebut untuk meyakinkan kontak listrik yang terjadi lalu dikeringkan pada suhu kamar. Potensial sensor diukur dengan alat digital voltmeter yang memiliki impedansi internal lebih besar dari 10^9 ohm dan impedansi elemen sensor yang mengandung EMD kira-kira 10^4 ohm. Elemen sensor ditempatkan dalam termostat yang mempunyai kelembaban terkontrol. Kelembaban divariasikan dengan cara mengontrol masuknya jumlah uap air jenuh terhadap udara kering. Elemen yang digunakan adalah pasangan Pt dengan Cu atau Pt dengan Al. Reaksi yang akan terjadi adalah sbb.



Elektroda Pt adalah elektroda inert sehingga hanya berfungsi sebagai tempat transfer elektron tanpa ada perubahan yang terjadi pada elektroda Pt. Potensial elektroda dari reaksi di atas berturut-turut 0,34; -1,66 dan 1,23 V. Dengan demikian Pt/ MnO_2 /Cu akan menghasilkan potensial 0,89 V dan Pt/ MnO_2 /Al akan memiliki potensial 2,89 V dalam keadaan standard dengan adanya larutan air.[Ⓞ]

- Persamaan Nernst

Sel galvanik yang terdiri dari elektroda Pt dan Cu dengan adanya elektrolit MnO_2 maka persamaan reaksi yang terjadi adalah:



Konstanta kesetimbangan K untuk reaksi ini dirumuskan sesuai kaidah umum sebagai berikut:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}]}{(\text{P}_{\text{O}_2})^{1/2} [\text{H}^+]^2 [\text{Cu}]} \dots\dots\dots (3)$$

Cu^{2+} berada sebagai padatan hitam CuO , H_2O adalah cairan dan Cu adalah logam maka konstanta kesetimbangan menjadi:

$$K = \frac{1}{(\text{P}_{\text{O}_2})^{1/2} [\text{H}^+]^2} \dots\dots\dots (4)$$

Dapat juga ditulis dengan aktifitas,

$$Q = \frac{1}{(a_{\text{O}_2})^{1/2} (a_{\text{H}^+})^2} \dots\dots\dots (5)$$

a menunjukkan aktifitas dan Q bukan konstanta. Secara termodinamika dapat diperlihatkan bahwa perubahan energi bebas ΔG untuk reaksi suatu sel diberikan:

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K \dots\dots\dots (6)$$

Di mana R adalah tetapan gas dan T adalah suhu dalam Kelvin. Juga dapat diperlihatkan hubungan antara energi bebas dengan potensial sel,

$$\Delta G = -nFE_{\text{sel}} \dots\dots\dots (7)$$

Di mana F adalah Faraday (96487 coulomb per ekivalen) dan n adalah jumlah elektron yang diserahkan terimakan dalam reaksi redoks. Bila pers.(5) dan (7) disubstitusikan ke pers. (6) maka :

$$-nFE_{sel} = RT \ln \frac{1}{(a_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2} - RT \ln K$$

$$E_{sel} = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(a_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2} + \frac{RT}{nF} \ln K \dots \dots \dots (8)$$

Suku terakhir persamaan diatas adalah tetap yang disebut potensial standard, E_{sel}°

$$E_{sel}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Persamaan menjadi ;

$$E_{sel} = E_{sel}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(a_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2} \dots \dots \dots (9)$$

Persamaan diatas disebut persamaan Nernst untuk mengenang seorang pakar elektrokimia di abad 19. Sedangkan hubungan antara aktifitas dan konsentrasi molar dinyatakan sebagai:

$$a = \gamma c$$

γ disebut koefisien aktifitas yang harganya bergantung pada kekuatan ion (μ). Menurut persamaan Debye-Huckel hubungan koefisien aktifitas dengan kekuatan ion diterangkan sbb:

$$\log \gamma_i = -0,509 Z_i^2 \sqrt{\mu} \dots \dots \dots (10)$$

Z adalah jumlah muatan ion .[Ⓣ]

2.4. Lempung Kaolinit

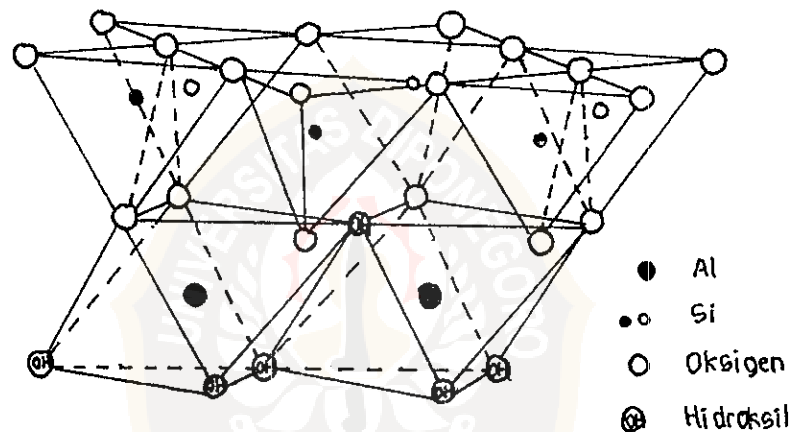
Baru-baru ini riset untuk aditif yang efektif yang ditambahkan dalam sensor MnO_2 diperluas dalam bidang mineral lempung. Jenis-jenis lempung tertentu dikembangkan untuk memperbaiki karakteristik sensor. Lempung yang telah digunakan adalah kaolinit, bentonit, lempung teraktivasi, zeolit, mika dan pasir silika. Dari semua jenis di atas kaolin mempunyai kemampuan yang paling baik dibanding lainnya karena struktur lamelar kaolin paling sesuai dengan ukuran molekul air yang teradsorpsi. Ukuran pori zeolit dan lempung lainnya lebih kecil daripada diameter mikropori kaolin. Rintangan sterik molekul H_2O akan terjadi di dalam struktur pori interkristalin zeolit yang merupakan ruang terbuka yang disebut jaringan nanopori tiga dimensi.²

Adapun kaolinit merupakan salah satu mineral utama lempung yang mempunyai rumus umum $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Kristal kaolinit berbentuk heksagonal pipih dan sistem kristalnya triklin. Ketidakteraturan struktur kaolinit terjadi apabila terdapat substitusi isomorfik yaitu substitusi ion Al^{3+} di dalam lembaran oktahedralnya oleh ion Mg^{2+} atau Fe^{3+} .

Menurut Pauling yang disempurnakan oleh Gruner dan Brindley setiap satuan lapisan elementer kaolinit terdiri atas dua lapisan yaitu satu lapisan tetrahedral silika dan satu lapisan oktahedral alumina membentuk suatu lapisan yang sama. Lapisan ini akan berulang secara teratur dan berkesinambungan. Berbeda halnya dengan montmorilonit dan illit, kisi-kisi struktur kaolinit tidak dapat mengembang. Hal ini disebabkan karena struktur kaolinit per unit sel hanya terdiri atas satu lapisan tetrahedral silika dan satu

lapisan oktahedral alumina dan tersusun sedemikian hingga jarak antar dasar dari satu unit sel dengan dasar unit sel yang lain $7,14\text{\AA}$.

Mineral kaolinit adalah alumina silikat terhidrasi dengan komposisi kimia $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:2:2$ atau rumus kimianya $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ per sel unit. Kristalnya tersusun dari lembar-lembar oktahedral alumina yang tertumpuk di atas lembar tetrahedral silika sehingga dikatakan mempunyai jenis hablur 1:1. Kedua lapisan diikat oleh oksigen yang terbagi seimbang pada Si^{4+} dan Al^{3+} dalam masing-masing lapisan. Golongan mineral kaolinit meliputi : kaolinit, haloisit, dicit, nakrit, anauxit, livesit.



Gambar 2.4 Struktur Dasar Kaolin[®]

Kaolin merupakan mineral nonlogam jenis tanah liat yaitu tanah yang mempunyai butiran halus, bersifat plastis bila lembab, mengeras bila kering dan membatu bila dipanaskan. Kaolin murni mengandung 46,5% SiO_2 , 39,5% Al_2O_3 dan 14% air. Sebagai bahan tambang kaolin tidak ada yang murni, biasanya tercampur dengan oksida-oksida lain seperti kalsium oksida, Na_2O , Fe_2O_3 dan lain-lain. Sifat-sifat kaolin diantaranya berwarna putih hingga abu-abu kekuningan. Ciri umum kaolin yaitu jika

kering dengan cepat akan menyerap air dan menjadi plastis saat lembab. Tidak mudah menjadi cair dengan adanya nyala api. Air yang terdapat dalam lempung kaolin meliputi air kristal dan air higroskopik. Air kristal adalah air yang merupakan bagian integral dari struktur mineral kaolin tersebut. Air higroskopik didapat dari kaolin yang mengadsorpsi air. ⑨

