

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Senyawa Hidrotalsit

Senyawa hidrotalsit disebut juga hidroksida ganda berlapis. Strukturnya merupakan turunan dari struktur *brucite*  $Mg(OH)_2$  yakni sebuah *hexagonal close-packing* dari ion-ion hidroksida, dengan semua sisi oktahedral setiap dua lapisan ditempati oleh ion  $M_{(II)}$  dan ion  $M_{(III)}$ . Substitusi parsial dari  $M_{(III)}$  untuk  $M_{(II)}$  memberikan peningkatan muatan positif di lapisan - lapisan hidroksidanya (Barriga, dkk., 2001). Muatan positif ini dapat diseimbangkan oleh adanya anion-anion (misalnya: karbonat, nitrat, hidroksida dan klorida) dan molekul air yang tersusun di *interlayer* struktur senyawa hidrotalsit tersebut (Klahre dan Klumpp, 2003).

Formula dari hidrotalsit alam yaitu  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ , juga ditulis sebagai  $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3)_{0,125} \cdot 0,5H_2O$ , untuk menekankan hubungan antara formula dengan struktur *brucite*  $Mg(OH)_2$ . Dalam sepuluh tahun terakhir ini, material-material telah dideskripsikan di dalam literatur dimana kation-kation divalen dan trivalen yang berbeda telah diperkenalkan di dalam lapisan-lapisan seperti *brucite*, dan juga material-material yang diketahui mempunyai anion-anion organik, *oxometalates*, senyawa-senyawa koordinasi logam anionik di dalam *interlayer* (Rives dan Kannan, 1999).

Senyawa hidrotalsit pertama kali disintesis pada awal tahun 1940 oleh Feitknecht. Kopresipitasi merupakan salah satu teknik yang paling dapat dipercaya

dan paling reproduksibel untuk preparasi senyawa hidrotalsit ini. Teknik kopresipitasi ini mengizinkan prekursor-prekursor homogen untuk digunakan sebagai material-material awal, yang dua atau lebih elemennya dicampur bersama secara intim (Kloprogge dan Frost, 1999). Dalam sintesis senyawa ini menggunakan metode kopresipitasi, dua atau lebih prekursor dicampur hingga homogen, setelah itu prekursor diendapkan dalam bentuk hidroksidanya dengan menggunakan agen pengendap misalnya NaOH. Penggunaan metode ini bertujuan untuk memperoleh derajat homogenisasi yang tinggi, dengan ukuran partikel yang kecil dan menaikkan laju reaksinya. (West, 1984).

Senyawa hidrotalsit paling banyak digunakan sebagai katalis heterogen, tetapi senyawa hidrotalsit juga menarik perhatian sebagai penukar-penukar ion, saringan molekuler, konduktor protonik, stabiliser-stabiliser PVC, *antiacids* (obat), dan sebagai adsorben (Barriga, dkk, 2001). Pada umumnya properti-properti mineral-mineral lempung yang digunakan sebagai adsorben dapat ditingkatkan melalui modifikasi. Lempung yang termodifikasi dapat mempunyai permukaan hidrofobik, jarak *interlayer* yang luas, dan tingkah laku *rheological* yang optimal (Klahre dan Klumpp, 2003).

## 2.2 Adsorpsi Larutan

Adsorpsi merupakan melekatnya atom atau molekul suatu zat pada permukaan zat lain. Molekul-molekul ini mengalami ketidakseimbangan gaya, sehingga molekul-molekul pada permukaan tersebut mudah sekali menarik molekul lain agar keseimbangan gaya tercapai. Dengan teradsorpsinya molekul lain, maka akan terjadi pengurangan tegangan permukaan dan adsorpsi akan berlangsung terus sampai

energi bebas permukaan mencapai minimum. Zat yang teradsorpsi akan membentuk fase dua dimensi dan terkonsentrasi pada permukaan adsorben (Surdia, 1992).

Molekul dan atom dapat diadsorpsi dengan dua cara yaitu secara fisisorpsi (adsorpsi fisik) dan secara kemosorpsi (adsorpsi kimiawi).

### 2.2.1 Adsorpsi Fisik

Dalam adsorpsi fisik terdapat interaksi van der Waals antara adsorbat dan adsorben. Interaksi ini mempunyai jarak yang jauh, bersifat lemah dan energi yang dilepaskan jika partikel teradsorpsi mempunyai orde besaran yang sama dengan entalpi kondensasi. Entalpi ini dapat diukur dengan mencatat kenaikan temperatur sampel pada kapasitas kalor yang diketahui, dan nilainya sekitar  $-20$  kJ/mol. Perubahan entalpi yang kecil ini tidak cukup untuk menghasilkan pemutusan ikatan, sehingga molekul yang teradsorpsi secara fisik tetap mempertahankan identitasnya (Atkins, 1994).

Adsorpsi fisik bersifat reversibel, berlangsung pada temperatur rendah dan tidak memerlukan energi aktivasi (Raimon, 1998). Adsorpsi ini dengan mudah dapat dibalik dengan menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut, dan semakin tinggi temperatur maka banyaknya molekul yang teradsorpsi semakin kecil. Kemampuan untuk membalik pada adsorpsi fisik juga tergantung pada kekuatan gaya tarik antara adsorbat dan adsorben. Jika gayanya lemah, desorpsi dengan cepat akan terjadi. Jenis adsorpsi ini adalah multilayer dimana setiap lapisan molekul tersusun di atas lapisan yang telah terbentuk sebelumnya, banyaknya lapisan akan sebanding dengan konsentrasi adsorbat (Cheremisinoff, 1978).

### 2.2.2 Adsorpsi Kimiawi

Dalam adsorpsi kimiawi, partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen) (Atkins, 1994). Adsorpsi ini berlangsung pada temperatur tinggi, bergantung pada energi aktivasi dan tebal lapisan yang terbentuk hanya satu lapis molekul serta bersifat irreversibel (Raimon, 1998). Banyaknya molekul yang teradsorpsi juga tergantung sebagian besar pada sifat zat padatnya, dimana jumlahnya merupakan fungsi tekanan atau konsentrasi dan suhu.

Entalpi adsorpsi kimiawi jauh lebih besar daripada entalpi adsorpsi fisik, nilainya sekitar  $-200$  kJ/mol dan prosesnya bersifat eksoterm karena terjadi secara spontan serta memerlukan  $\Delta G$  negatif. Kebebasan translasi adsorbat akan berkurang jika terjadi adsorpsi, sehingga  $\Delta S$  negatif. Agar  $\Delta G$  negatif maka  $\Delta H$  harus negatif karena  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  (Atkins, 1994).

### 2.3 Permanganometri

Permanganometri merupakan salah satu metode titrasi yang dapat digunakan untuk mengetahui banyaknya suatu senyawa yang dapat teradsorpsi pada permukaan suatu senyawa lainnya. Dengan menggunakan metode ini penurunan konsentrasi senyawa yang teradsorpsi dapat ditentukan.

Permanganometri adalah teori kuantitatif volumetrik berdasarkan reaksi oksidasi, yang menggunakan  $\text{KMnO}_4$  sebagai oksidator. Karena  $\text{KMnO}_4$  sebagai oksidator, maka zat lain yang akan ditetapkan kadarnya sebagai reduktor. Sedangkan analisis volumetrik adalah penetapan kadar suatu larutan yang belum diketahui, dalam hal ini dipakai Kalium Permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ).

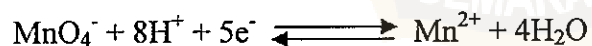
Dalam permanganometri kita tidak perlu menambahkan indikator untuk menentukan titik akhir titrasi, karena  $\text{KMnO}_4$  telah bersifat autoindikator, yaitu suatu larutan standar yang juga berfungsi sebagai indikator sendiri, hal ini disebabkan larutan standar tersebut telah mempunyai warna sendiri (sebagai indikator), sehingga tidak perlu ditambahkan indikator lain.

Setiap penggunaan  $\text{KMnO}_4$  sebagai larutan standar sekunder, maka  $\text{KMnO}_4$  tersebut terlebih dahulu harus distandardisasi dengan larutan standar primer. Adapun persyaratan larutan standar primer adalah sebagai berikut:

1. Mempunyai kemurnian yang tinggi (mendekati 100%) atau biasa disebut dengan pro analisis.
2. Larutan harus stabil, yakni tidak mudah berubah jika terkena udara.
3. Mudah didapat dan murah harganya.
4. Tidak perlu distandardisasi

Dasar reaksi pada permanganometri adalah oksidasi-reduksi. Proses berlangsung dengan tiga metode antara lain:

- a. Dipakai dalam suasana asam untuk titrasi secara langsung. Reaksi:



Untuk memberi suasana asam, maka dalam analisis perlu ditambahkan asam yang tidak mengganggu selama analisis berlangsung, sehingga asam yang ditambahkan bukan asam yang bersifat oksidator, contohnya:  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Contoh zat yang dapat dititrasi langsung ialah:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dan boraks

- b. Dipakai dalam suasana asam untuk titrasi secara tidak langsung

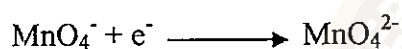
Dengan cara penambahan sejumlah zat pereduksi, contohnya Zn amalgam, SnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S dan H<sub>2</sub>. Setelah reduksi selesai kemudian baru dilakukan titrasi dengan KMnO<sub>4</sub>.

Contoh zat yang dititrasi secara tidak langsung ialah: Fe<sup>3+</sup>, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dan AgNO<sub>3</sub>

- c. Dipakai dalam suasana netral atau sedikit basa

Dalam suasana netral atau sedikit basa, KMnO<sub>4</sub> direduksi menjadi endapan yang berwarna coklat. Untuk suasana sedikit basa atau netral, kekuatan oksidasi KMnO<sub>4</sub> menjadi tiga perlimanya dibanding dalam suasana asam.

Reaksi dalam suasana basa:



Reaksi dalam suasana netral:



Titrasi KMnO<sub>4</sub> pada umumnya dilakukan dalam suasana asam sehingga titrasi dapat dilakukan dengan jalan langsung sampai tercapai titik akhir titrasi, yakni bila larutan berubah warna menjadi merah muda (Underwood dan Day, 1985).

## 2.4 Spektroskopi Inframerah

Spektroskopi Inframerah merupakan suatu metode untuk menentukan kekuatan dan kedudukan relatif semua serapan pada daerah inframerah. Alat yang dapat menentukan spektrum serapan ini yaitu spektrofotometer inframerah. Dalam suatu molekul, inti-inti atom yang terikat secara kovalen mengalami getaran (vibrasi) apabila molekul-molekul tersebut menyerap radiasi inframerah. Energi yang diserap

menyebabkan kenaikan amplitudo getaran atom-atom yang terikat, sehingga molekul berada dalam keadaan vibrasi (tereksitasi) (Fessenden dan Fessenden, 1999).

Spektrum getaran yang dihasilkan berupa pita-pita. Letak pita pada spektrum IR dinyatakan dengan bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ), sedangkan intensitas pita dinyatakan dengan transmitansi (T). Spektrofotometer IR dapat digunakan untuk mendeteksi gugus fungsional, tiap gugus fungsional memiliki daerah absorpsi tertentu yang khas. Jika suatu molekul diatomik bergerak harmonis, bilangan gelombangnya dapat ditentukan. Bilangan gelombang ini dapat dicari dengan menggunakan Hukum Hooke.

Persamaan Hooke:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}} \quad (1)$$

dengan

$\nu$  = bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )

K = tetapan gaya ikatan ( $\text{g}\cdot\text{det}^{-2}$ )

$m_1$  = massa atom 1

$m_2$  = massa atom 2

c = kecepatan cahaya ( $\text{cm}\cdot\text{det}^{-1}$ )

Daerah spektrum yang terdiri dari vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul disebut daerah sidik jari. Daerah spektrum ini disebut sidik jari karena pada daerah ini setiap molekul mempunyai spektrum yang berbeda dan spesifik, oleh karena itu spektrum serapan yang dihasilkan merupakan gabungan atau

hasil dari berbagai interaksi ini dan tergantung pada struktur keseluruhan dari molekul yang dianalisis (Fessenden dan Fessenden, 1999).

Spektrum inframerah dihasilkan dengan cara melewatkan radiasi inframerah yang telah didispersikan oleh grating menembus sampel, kemudian ditangkap oleh detektor dan akhirnya dicetak pada kertas rekorder. Gugus-gugus fungsional sampel yang mengabsorpsi radiasi akan nampak sebagai puncak-puncak pada daerah panjang gelombang tertentu. Spektrum tersebut biasanya dilukiskan sebagai kurva transmitansi versus bilangan gelombang. Sejalan dengan perkembangan analisis kimia, teknik pengumpulan data spektrum tersebut di atas dirasakan kurang mampu memadai baik ditinjau dari segi kecepatan maupun sensitivitasnya. Kelemahan ini akhirnya dapat diatasi dengan munculnya teknologi interferometri. Sekarang radiasi tidak lagi didispersikan menggunakan prisma atau grating tetapi diproses menggunakan interferometer. Hasil interferogramnya kemudian diubah berdasarkan operasi matematik *Fourier Transform*, dan oleh karenanya disebut sebagai *Fourier Transform Infrared* (Griffith, 1975).

Kelebihan alat FTIR dibandingkan dengan IR dispersi terletak pada kemampuannya untuk menghasilkan spektrum dengan ratio antara sinyal (S) dan noise (N), S/N, yang lebih tinggi dalam waktu yang relatif lebih singkat. Interferometer 1000 kali lebih sensitif dibandingkan dengan sistem dispersi lainnya. Hal ini disebabkan karena tidak perlu ada celah (slit) dan semua panjang gelombang radiasi IR dari sumber dideteksi serentak (Lee, 1979).

Ada tiga keuntungan interferometer dibandingkan grating atau alat pendispersi sinar lainnya:

1. Semua frekuensi spektrum diukur serentak oleh detektor. Ini berarti bahwa FTIR mengukur serapan inframerah jauh lebih cepat daripada IR dispersi.
2. Berkas radiasi dari sumber tidak dibatasi oleh sempitnya celah. Dengan demikian kepekaan FTIR jauh di atas IR dispersi.
3. Interferometer mempunyai resolusi tinggi, sehingga ketepatan (akurasi) panjang gelombang lebih tinggi (Lee, 1979).

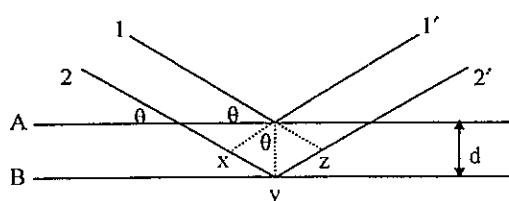
## 2.5 Difraksi Sinar - X

Analisis dengan metode difraksi sinar-X dapat digunakan untuk mengetahui struktur kristal suatu senyawa anorganik. Analisis ini didasarkan pada difraksi sinar-X yang mengenai permukaan suatu kisi kristal dimana sudut difraksi dari sinar-X tersebut berbeda - beda tergantung jenis dan struktur kristal suatu senyawa (Kittel, 1986).

Sinar-X adalah radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ). Sinar-X dihasilkan jika sebuah elektron pada kulit K dalam atom ditembak oleh sebuah energi sehingga keluar dari orbitalnya. Dengan keluarnya elektron ini maka terjadi kekosongan dalam kulit K. Selanjutnya kekosongan tersebut akan diisi oleh elektron yang terdapat dalam kulit di atasnya. Perpindahan elektron dari tingkat energi yang lebih tinggi ke tingkat energi yang lebih rendah ini diiringi dengan peristiwa pelepasan energi yang berupa sinar-X (Randall dan German, 1988).

Jika sinar-X diarahkan ke sebuah permukaan kristal, maka sebagian akan dipantulkan dengan sudut pantul sama dengan sudut datangnya, sedangkan sebagian

lagi diteruskan kemudian dipantulkan oleh lapisan di bawah permukaan kristal yang pertama.



Gambar 2.1 : Sinar-X dalam Kristal

Dua berkas sinar-X, 1 dan 2, diarahkan secara sejajar terhadap dua buah permukaan A dan B dalam kristal. Sinar 1 dipantulkan menjadi 1' dan sinar 2 diteruskan kemudian dipantulkan oleh lapisan B menjadi 2'. Jika dibandingkan dengan sinar 1 1', sinar 2 2' harus melewati jarak yang lebih panjang sejauh xyz. Jarak antar lapisan A dan B yang sejajar adalah d, sedangkan sudut datang sinar sama dengan sudut pantulnya adalah  $\theta$ . Hubungan antara sudut tersebut dengan jarak xy dinyatakan dalam persamaan:

$$xy = yz = d \sin \theta$$

$$xyz = 2 d \sin \theta$$

$$xyz = n \lambda$$

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

Persamaan yang terakhir disebut dengan Hukum Bragg (Kittel, 1986).

Suatu sudut difraksi dinyatakan dalam  $\theta$ ,  $\lambda$  menyatakan panjang gelombang, n adalah jumlah gelombang, dan d adalah jarak antar lapisan. Penggunaan utama Hukum Bragg yaitu untuk menentukan jarak antar lapisan dalam kisi. Setelah sudut  $\theta$

yang bersangkutan dengan sebuah difraksi ditentukan, maka  $d$  dapat langsung dihitung (Whitson dan Clive, 1987).

