

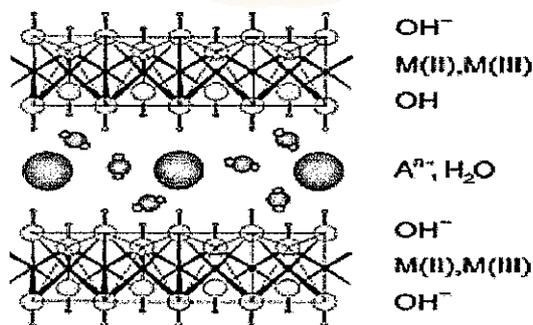
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Hidrotalsit

Senyawa hidroksida ganda berlapis termasuk dalam kelas senyawa berlapis, yang juga dinamakan hidrotalsit dan lempung anionik. Hidrotalsit telah menjadi subyek dari beberapa studi: sintesis, preparasi, dan studi struktural, dimana aplikasinya adalah sebagai sorben, penukar anion, katalis pendukung, dan katalis prekursor (Ramirez dkk, 2001). Secara khusus, hidrotalsit berisi ion logam transisi di dalam kisinya menjadi obyek yang sangat menarik (Rives dkk, 2001).

Hidrotalsit dapat diturunkan dari struktur brusit,  $Mg(OH)_2$ , dimana logam trivalen, misal  $Al^{3+}$  mensubstitusi sebagian dari  $Mg^{2+}$  (Barriga dkk, 2001). Muatan positif yang dihasilkan dari substitusi ini diseimbangkan oleh anion (biasanya karbonat) dan molekul air yang tersusun di dalam lapisan antara (Ramirez dkk, 2001). Anion di lapisan antara dapat dengan mudah diganti dan variasi yang luas dari anion organik maupun anorganik dapat berada di dalam lapisan antara. Formula umum dari hidrotalsit kemungkinan dapat dituliskan  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ .



Gambar 2.1: Struktur skematis hidrotalsit

A merupakan anion, sedangkan M merupakan logam divalen dan trivalen. Kalsinasi dari produk hidrotalsit membentuk oksida intermediet non stoikiometri yang mengalami rehidrasi di dalam media berair dan mendapatkan kembali struktur hidrotalsit dengan anion yang berbeda di dalam lapisan antara (Barriga dkk, 2001).

Perkembangan adsorben baru dengan aplikasinya di dalam dekontaminasi air merupakan riset yang paling diminati dan dalam hal ini mineral lempung dan organolempung telah dipelajari secara luas untuk menghilangkan kontaminan polar dan non polar. Lempung anionik, antagonis dari mineral lempung, menyediakan permukaan lapisan antara yang besar untuk spesies anionik yang berbeda jenis dengan keuntungan tambahan dimana hidrotalsit mudah untuk didaur ulang. Senyawa hidroksida ganda berlapis dan produk kalsinasinya diketahui merupakan adsorben yang baik untuk kontaminan organik anionik, seperti yang ditemukan pada air residu, seperti fenol, surfaktan, pestisida, dan lain-lain (Barriga dkk, 2001).

Kopresipitasi merupakan teknik yang paling dapat diandalkan dan dapat dilakukan untuk preparasi senyawa hidrotalsit ini. Teknik ini mengizinkan prekursor homogen digunakan sebagai material awal, dimana dua atau lebih elemen-elemennya dicampur bersama dengan baik sekali (Kloprogge dan Frost, 1999).

## **2.2 Kopresipitasi**

Proses kopresipitasi didefinisikan sebagai zat yang biasanya dapat larut, terbawa mengendap selama pengendapan suatu endapan yang diinginkan.

Misalnya bila ditambahkan asam sulfat ke dalam suatu larutan barium klorida yang mengandung sedikit ion nitrat, ternyata endapan barium sulfat itu mengandung barium nitrat. Dikatakan bahwa nitrat itu dikopresipitaskan bersama dengan sulfatnya (Underwood dan Day, 1996). Kopresipitasi dapat terjadi oleh adsorpsi ion-ion selama proses pengendapan. Dalam kasus ini, ion-ion yang teradsorpsi ditarik ke bawah bersama-sama endapan selama proses koagulasi.

Jenis endapan dapat dibedakan menjadi endapan kristalin, endapan gumpalan, dan endapan berupa gelatin (Underwood dan Day, 1996). Pada endapan gelatin, partikel-partikel primernya jauh lebih banyak jumlahnya dan jauh lebih kecil dimensinya daripada partikel endapan kristalin maupun gumpalan. Luas permukaan yang tersingkap pada larutan oleh endapan semacam itu sangat besar, dan mengadsorpsi sejumlah besar air, sehingga menyebabkan endapan itu mirip gelatin. Partikel yang menggumpal tidak mudah tumbuh menjadi kristal-kristal yang lebih besar, pengotoran itu tidak terkeping, namun terikat pada permukaan partikel-partikel kecil berdasarkan adsorpsi (Underwood dan Day, 1996).

Pencucian dan pengendapan ulang dapat dilakukan untuk meningkatkan kemurnian suatu endapan mirip gelatin yang terbentuk. Pengendapan ulang digunakan terhadap endapan semacam besi(III) hidroksida. Pelarutan dan pengendapan ulang, dengan penyaringan di antaranya, dapat diulang beberapa kali, namun biasanya satu pengendapan ulang telah cukup menjamin diperolehnya endapan yang murni. Prosedur ini, seperti disebut di atas, dapat juga digunakan

untuk memurnikan endapan kristalin yang mudah larut dalam asam (Underwood dan Day, 1996).

### **2.3 Adsorpsi**

Hidrotalsit diketahui dapat menjadi adsorben untuk mengadsorpsi kontaminan organik seperti yang ditemukan pada air residu, seperti fenol, pestisida, dan lain-lain (Barriga, dkk, 2001). Adsorpsi adalah suatu fenomena yang terjadi pada permukaan karena terdapat gaya-gaya yang tidak seimbang pada batas antar permukaan sehingga menyebabkan perubahan jumlah molekul (atom, ion). Proses adsorpsi dapat terjadi karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan padatan yang tidak seimbang. Akibatnya padatan cenderung menarik molekul-molekul lain yang bersentuhan dengan permukaan padatan, baik gas atau fasa larutan ke dalam permukaannya sehingga konsentrasi molekul pada permukaan menjadi lebih besar daripada dalam fasa gas atau zat terlarut dalam larutan (Adamson, 1990).

#### **2.3.1 Adsorpsi Fisik**

Dalam adsorpsi fisik terdapat antar aksi van der Waals antara adsorbat dan adsorben. Adsorpsi fisik bersifat dapat balik, berlangsung pada temperatur rendah dan tidak memerlukan energi aktivasi. Adsorpsi fisik dengan mudah dapat dibalik dengan menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut, dan banyaknya adsorpsi fisik semakin kecil pada suhu yang semakin naik (Atkins, 1994).

#### **2.3.2 Adsorpsi Kimia**

Dalam adsorpsi kimia, partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen) (Atkins, 1994). Adsorpsi

kimia berlangsung pada temperatur tinggi, bergantung pada energi aktivasi dan tebal lapisan yang terbentuk pada adsorpsi kimia hanya satu lapis molekul dan tidak dapat balik.

Pada proses adsorpsi kimia, molekul yang teradsorpsi pada permukaan adsorben melibatkan proses kimia yakni pemutusan dan pembentukan ikatan sehingga sifat yang dimiliki oleh adsorben dan adsorbat akan hilang. Panas adsorpsi yang menyertai adsorpsi kimia berkisar dari 42 - 420 kJ mol<sup>-1</sup>, sedangkan batas minimum terjadinya adsorpsi kimia adalah 20,92 kJ mol<sup>-1</sup>. Panas adsorpsi fisik antara 10 - 40 kJ mol<sup>-1</sup> (Adamson, 1990).

## 2.6 Permanganometri

Penurunan konsentrasi senyawa organik akibat adsorpsi salah satunya dapat diketahui dengan menggunakan metode titrasi. Salah satu metode titrasi yaitu permanganometri. Permanganometri adalah teori kuantitatif volumetrik berdasarkan reaksi oksidasi dimana KMnO<sub>4</sub> sebagai oksidator. Karena KMnO<sub>4</sub> sebagai oksidator, maka zat lain yang akan ditetapkan kadarnya sebagai reduktor. Sedangkan analisa volumetrik adalah penetapan kadar suatu larutan yang belum diketahui, dalam hal ini dipakai kalium permanganat (KMnO<sub>4</sub>).

Dalam permanganometri kita tidak perlu menambahkan indikator untuk menentukan titik akhir titrasi (TAT), karena KMnO<sub>4</sub> telah bersifat auto indikator. Yang dimaksud dengan auto indikator ialah 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 (Underwood dan Day, 1996).

Setiap penggunaan  $\text{KMnO}_4$  sebagai larutan standar sekunder,  $\text{KMnO}_4$  tersebut terlebih dahulu harus distandarisasi dengan larutan standar primer.

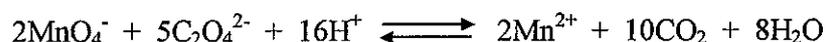
Adapun persyaratan larutan standar primer adalah sebagai berikut:

1. Harus didapat dalam bentuk murni atau dalam keadaan kemurnian yang tinggi. Pada umumnya, jumlah zat pengotor harus tidak melebihi 0,01 sampai 0,02 %.
2. Zat itu harus tetap. Harus mudah dikeringkan dan harus tidak demikian higroskopik sehingga menyerap air sewaktu ditimbang. Tidak berkurang beratnya sewaktu terkena udara.
3. Mempunyai berat ekuivalen yang cukup tinggi agar dapat dikurangi konsekuensi kesalahan sewaktu penimbangan (Underwood dan Day, 1996).

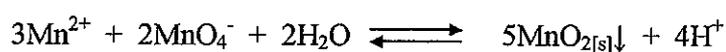
Mangan dioksida ( $\text{MnO}_2$ ) merupakan kontaminan pada padatan  $\text{KMnO}_4$ .  $\text{MnO}_2$  dihasilkan ketika permanganat mengoksidasi senyawa organik di dalam air yang digunakan untuk preparasi larutan. Menghilangkan  $\text{MnO}_2$  yaitu dengan penyaringan yang secara nyata dapat meningkatkan stabilitas larutan standar permanganat (Skoog dkk, 1996).

Sebelum digunakan untuk titrasi, permanganat terlebih dahulu distandarisasi dengan larutan standar. Larutan standar yang umumnya digunakan adalah natrium oksalat ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Reaksi antara  $\text{KMnO}_4$  dengan  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  lambat pada suhu kamar dan karena itu biasanya dipanaskan sampai sekitar 60 °C.

Persamaan reaksi antara oksalat dengan permanganat adalah:



Pada suhu yang dipertinggi, reaksi lambat, tetapi kecepatan meningkat setelah ion mangan(II) terbentuk. Mangan(II) bertindak sebagai suatu katalis dan reaksinya diberi istilah “otokatalitik” karena katalis dihasilkan oleh reaksinya sendiri. Ionnya mungkin mempengaruhi efek katalitiknya dengan secara cepat bereaksi dengan permanganat untuk membentuk mangan dari keadaan oksidasi antara (+3 atau +4), yang selanjutnya dengan cepat mengoksidasi ion oksalat, kembali ke keadaan divalen.



(Underwood dan Day, 1996)

Dasar reaksi pada permanganometri adalah oksidasi - reduksi, atau biasa disebut oksidimetri. Titrasi  $\text{KMnO}_4$  pada umumnya dilakukan dalam suasana asam sehingga titrasi dapat dilakukan secara langsung sampai tercapai TAT, yakni bila larutan berubah warna menjadi merah muda (Underwood dan Day, 1996).

## 2.7 Spektroskopi Inframerah

Spektroskopi inframerah dapat digunakan untuk karakterisasi hidrotalsit, yang berasal dari vibrasi molekul gugus fungsinya (Specht dan Frimmel, 2001). Pita serapan yang khas misalnya nitrat, yang dikarakterisasi oleh puncak yang kuat sekitar  $1360 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  (Kloprogge dan Frost, 1999).

Hampir setiap senyawa yang memiliki ikatan kovalen, apakah senyawa organik atau anorganik, akan menyerap berbagai frekuensi radiasi elektromagnetik dalam daerah spektrum inframerah. Daerah spektrum elektromagnetik inframerah terletak pada panjang gelombang yang lebih panjang bila dibandingkan dengan daerah sinar tampak, yang terletak dari panjang

gelombang sekitar 400 nm hingga 800 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), tetapi terletak pada panjang gelombang yang lebih pendek daripada gelombang mikro, yang mempunyai panjang gelombang lebih besar daripada 1 nm. Untuk tujuan kimia, kita akan tertuju pada bagian vibrasi dari daerah inframerah. Daerah ini terletak dalam panjang gelombang ( $\lambda$ ) antara  $2,5 \mu$  dan  $15 \mu$  ( $1 \mu = 1 \text{ mikron} = 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ). Daerah  $0,8$  hingga  $2,5 \mu$  disebut inframerah dekat dan daerah  $15$  hingga  $200 \mu$  disebut inframerah jauh.

Dalam suatu molekul, inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi), bila molekul-molekul menyerap radiasi inframerah. Energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat sehingga molekul berada dalam keadaan vibrasi (terekstitasi) (Sastrohamidjojo, 1992).

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 (Silverstein dan Morrill, 1991).

Persamaan Hooke:

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

dengan

$\bar{\nu}$  = frekuensi vibrasi ( $\text{cm}^{-1}$ )

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

$m_1$  = massa atom 1

$m_2$  = massa atom 2

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

Tabel 2.1: Harga dasar serapan inframerah untuk ikatan

Jenis ikatan	Daerah serapan ( $\text{cm}^{-1}$ )
O – H alkohol, fenol	
bebas	3650 – 3600
ikatan – H	3500 – 3200
asam karboksilat	3400 – 2400
C = O aldehyd	1740 – 1720
asam karboksilat	1725 – 1700
C – O	1300 – 1000

Daerah spektra yang terdiri dari vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul disebut daerah sidik jari. Daerah spektra ini disebut sidik jari karena pada daerah ini setiap molekul mempunyai spektra yang berbeda dan spesifik. Oleh sebab itu spektra serapan yang dihasilkan merupakan gabungan atau hasil dari berbagai interaksi ini dan tergantung pada struktur keseluruhan dari molekul yang dianalisis (Sastrohamidjojo, 1992).

Spektrum inframerah pada prinsipnya, 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 (Griffith, 1975).

Kelebihan alat FTIR dibandingkan dengan IR dispersi terletak pada kemampuannya untuk menghasilkan spektra 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:

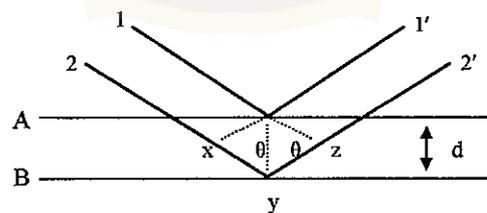
1. Semua frekuensi spektra diukur serentak oleh detektor. Ini berarti bahwa FTIR mengukur serapan inframerah jauh lebih cepat daripada IR dispersi.
2. Berkas radiasi dari sumber tidak dibatasi oleh sempitnya celah. Dengan demikian kepekaan FTIR jauh diatas IR dispersi.
3. Interferometer mempunyai resolusi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

## 2.8 Difraksi Sinar-X

Analisa dengan metode difraksi sinar-X dapat digunakan untuk mengetahui struktur padatan suatu senyawa anorganik. Analisa 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 (Kittle dan Charles, 1986).

Sinar-X adalah radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang  $\sim 1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ). 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.

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 2.2: 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'. Dibandingkan dengan 11', sinar 22' harus melewati jarak yang lebih panjang sejauh  $xy$ . 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 (Kittle dan Charles, 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).