

# SYNTHESIS OF HYDROTALCITE Zn-Al-SO<sub>4</sub> AS ANION EXCHANGER AND ITS APPLICATION TO TREAT POLLUTANT CONTAINING HEXACYANOFERRAT(II)

## Sintesis Hidrotalsit Zn-Al-SO<sub>4</sub> sebagai Agen Penukar Anion untuk Aplikasi Pengolahan Polutan Heksasianoferrat (II)

Roto<sup>1\*</sup>, Iqmal Tahir<sup>2</sup>, dan Umi Nur Sholikhah<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Science, Gadjah Mada University, Sekip Utara, Yogyakarta 55281

<sup>2</sup> Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Science, Gadjah Mada University, Sekip Utara, Yogyakarta 55281

Received 2 July 2008; Accepted 10 October 2008

### ABSTRACT

Synthesis of Zn-Al-SO<sub>4</sub> hydrotalcite and its application as anion exchanger for hexacyanoferrat (II) have been studied. Synthesis of Zn-Al-SO<sub>4</sub> hydrotalcite was carried out by stoichiometric method and hydrothermal treatment. Sulphate in hydrotalcite interlayer was exchanged by hexacyanoferrat (II) that was assumed as pollutant. Kinetics of ion exchange was also investigated. The product of ion exchange was characterized by XRD, IR spectrophotometry and atomic absorption spectrometry. Zn-Al-SO<sub>4</sub> hydrotalcite can be obtained by stoichiometric method at pH 8 and followed by hydrothermal treatment. The chemical formula of the hydrotalcite was Zn<sub>0.74</sub>Al<sub>0.26</sub>(OH)<sub>1.74</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.13</sub>·0.52H<sub>2</sub>O. The hexacyanoferrat (II) anion could exchange sulphate in hydrotalcite interlayer as showed by IR spectra and XRD patterns. The anion exchange capacity was 645.35 meq/100 g, and the kinetics of ion exchange reaction was first order with  $k = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . It showed that Zn-Al-Fe(CN)<sub>6</sub> could be regenerated easily, so it has been regenerate frequently.

**Keywords:** hydrotalcite, anion exchanger, hexacyanoferrat

### PENDAHULUAN

Lempung (clay) bersifat karakteristik karena struktur lapisnya. Lempung diklasifikasikan menjadi dua yaitu lempung kationik dan anionik. Lempung kationik tersebar secara luas di alam. Lapisannya mempunyai muatan negatif dengan kation pada antarlapis. Struktur lempung anionik adalah pencerminan dari lempung kationik dan mempunyai muatan positif pada lapisan dan anion antarlapis [1].

Lempung anionik seperti hidrotalsit tidak begitu populer dan jarang terdapat di alam daripada lempung kationik seperti smektit. Struktur lempung anionik diturunkan dari struktur *brucite* dimana ion pusat akan mengikat enam anion hidroksida dalam bentuk oktahedral [2]. Hidrotalsit sebagai lempung anionik mempunyai formula umum  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^b[A^{n-}]_{b/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .  $M^{2+}$  dan  $M^{3+}$  adalah kation divalen dan trivalen pada posisi oktahedral dalam lapisan hidroksida yang dikelilingi 6 gugus hidroksida dengan kisaran  $x$  normal antara 0,17 sampai 0,33.  $A^{n-}$  adalah anion organik atau anorganik pada antarlapis dengan muatan negatif yang dapat dipertukarkan. Spesies anion penukar dapat berupa anion organik atau anorganik, sederhana atau kompleks. Parameter  $b$  merupakan muatan lapisan dan  $m$  merupakan jumlah molekul H<sub>2</sub>O [3].

Hidrotalsit yang masih jarang ditemukan di alam mempunyai potensi untuk diteliti dan dikembangkan

lebih lanjut. Bagian antarlapis pada hidrotalsit berisi anion dan air yang bersifat bebas berpindah dengan memutus ikatannya dan membentuk ikatan baru. Air tersebut dapat dieliminasi tanpa merusak struktur inti hidrotalsit. Muatan negatif anion tersebut dapat mengalami pertukaran anion secara reversibel, penambahan kation dan molekul air terjadi dalam pertukaran muatan positif lapisan utama *brucite* [4].

Keberadaan anion antarlapis dapat menyebabkan interaksi dengan kation logam. Gugus hidroksi pada bidang lapis dapat berinteraksi dengan kation logam [5]. Sasaki dkk. telah melakukan penukaran anion pada Co-Al-CO<sub>3</sub> hidrotalsit dengan anion penukar Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, asetat, laktat, dodesil sulfat, dan oleat dengan metode garam asam [6]. Selain sebagai penukar ion, hidrotalsit mempunyai beberapa aplikasi yaitu sebagai katalis, pengemban katalis, bidang industri, obat dan adsorben [7].

Setiap anion mempunyai kapasitas pertukaran yang berbeda-beda. Kapasitas pertukaran anion dalam hidrotalsit bergantung pada perbandingan mol  $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$  [8]. Kapasitas pertukaran yang besar menunjukkan tingkat keefektifan yang tinggi. Kemudahan suatu anion untuk dipertukarkan dapat ditinjau dari kinetika pertukaran anion. Konstanta kesetimbangan pertukaran anion meningkat yang bergantung pada penurunan diameter anion. Isoterm pertukaran anion pada sistem HT-NO<sub>3</sub>-OH<sup>-</sup>, HT-NO<sub>3</sub>-F<sup>-</sup>,

\* Corresponding author. Tel/Fax : +62-274-545188  
Email address : roto05@ugm.ac.id

HT-NO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HT-NO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HT-CI-Naphthol Yellow S<sup>2-</sup> dan HT-SO<sub>4</sub>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mengikuti tipe Langmuir [9].

Kemampuan suatu bahan untuk diregenerasi merupakan faktor yang perlu dipertimbangkan dalam penggunaan bahan tersebut. Sebagian besar bahan sintetik sulit diregenerasi sehingga dapat berpengaruh terhadap lingkungan. Bahan yang mampu diregenerasi akan memberikan nilai ekonomi yang tinggi. Albers dkk. mematenkan regenerasi adsorbat (misal melalui reduksi sulfat menjadi sulfid) dapat mengakibatkan pelepasan gas panas [10]. Keikutsertaan sejumlah kecil komponen vanadium oksida dalam kontak padatan mendorong proses reduksi sulfat selama regenerasi hidrotalsit.

Hidrotalsit dengan kapasitas pertukaran anion yang tinggi dan mudah diregenerasi dapat dijadikan pilihan utama dalam aplikasi penukar anion. Pada paper ini diuraikan mekanisme, kapasitas dan kinetika dari pertukaran terhadap anion heksasianoferrat (II). Anion sulfat diharapkan dapat ditukar dengan anion heksasianoferrat (II) berdasarkan kemiripan ukuran anion sehingga dapat saling menggantikan. Anion dengan ukuran kecil akan lebih mudah ditukar sehingga mempunyai kinetika reaksi lebih besar. Berdasarkan kemampuan melakukan pertukaran anion diharapkan hidrotalsit dengan anion heksasianoferrat (II) pada antarlapis dapat diregenerasi dengan menukar anion tersebut dengan anion sulfat. Manfaat positif yang dapat diambil adalah hidrotalsit tersebut dapat digunakan kembali atau dengan kata lain dapat diregenerasi. Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah memperoleh informasi mekanisme pertukaran anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pada antarlapis hidrotalsit dengan anion Fe(CN)<sub>6</sub><sup>2-</sup> dan gambaran proses regenerasi ion-ion kembali melalui pertukaran anion, dan memperoleh informasi mengenai kapasitas pertukaran anion Fe(CN)<sub>6</sub><sup>2-</sup> dalam hidrotalsit Zn-Al-SO<sub>4</sub>.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari Merck antara lain aluminium kalium sulfat (AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O), seng sulfat (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl), asam nitrat (HNO<sub>3</sub>), kalium heksasianoferrat (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O), dan kalium sulfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dengan kualitas *analytical grade* serta indikator pH universal. Bahan lain berupa gas nitrogen yang diproduksi oleh PT Samator serta akuabides dan akuades.

### Alat

Alat-alat yang digunakan untuk preparasi meliputi peralatan gelas, neraca analitik merek Shimadzu, oven,

hot plate dan magnetic stirrer, kertas saring Whatman No. 42, pHmeter, sentrifuge, lumpang dan mortal. Instrumentasi yang digunakan untuk karakterisasi produk meliputi spektrofotometer IR Shimadzu FTIR-8201 PC, difraktometer sinar-X Shimadzu XRD-6000 dan spektrometri serapan atom Perkin Elmer 3110, USA.

## Prosedur Kerja

### Sintesis hidrotalsit Zn/Al

Hidrotalsit Zn/Al disintesis menggunakan metode stoikiometri. Seng sulfat (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) dan aluminium kalium sulfat (AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O) dengan perbandingan mol 3:1 yaitu 8,626 g seng sulfat dan 3,783 g aluminium kalium sulfat masing-masing dilarutkan dalam akuades sampai volume 100 mL lalu dialiri gas N<sub>2</sub> dan diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 15 menit. Keduanya dicampur dalam labu leher tiga dengan tetap dialiri gas N<sub>2</sub> dan diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 30 menit. Natrium hidroksida (NaOH) 0,070 mol yaitu 0,280 g dilarutkan menggunakan akuades sampai volume 100 mL, dialiri gas N<sub>2</sub> dan diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 15 menit, ditambahkan ke dalam labu leher tiga. Selama reaksi berlangsung tetap dilakukan pengadukan dan dialiri dengan gas N<sub>2</sub> selama 2 jam. Nilai pH larutan dicek menggunakan indikator pH universal. Campuran tersebut dimasukkan dalam botol teflon untuk selanjutnya dilakukan proses pemanasan pada temperatur 100 °C selama 15 jam. Padatan yang diperoleh dari hasil hidrotermal dipisahkan menggunakan sentrifuge selama 15 menit dengan kecepatan 2500 rpm kemudian dicuci dengan akuades. Hasil yang diperoleh dipanaskan dalam oven pada temperatur 60 °C selama 12 jam.

### Karakterisasi hidrotalsit Zn/Al

Struktur produk dikarakterisasi menggunakan X-ray difraktometer (XRD) dan spektroskopi inframerah (IR). Produk hidrotalsit Zn/Al kering dikarakterisasi secara fisik menggunakan XRD dengan kisaran sudut 2θ = 2-70° dan laju *scanning* 2θ 0,02°/detik. Hidrotalsit Zn/Al kering juga dianalisis menggunakan IR.

Penentuan komposisi kimia produk ditentukan dengan jalan analisis kandungan logam menggunakan spektroskopi serapan atom. Hidrotalsit Zn/Al sebanyak 50,0 mg dilarutkan dengan HNO<sub>3</sub> 0,1 N hingga 10 mL. Larutan tersebut diencerkan menggunakan akuabides dalam labu takar 100 mL sampai batas. Larutan ini digunakan untuk analisis kandungan logam Al. Analisis kandungan logam Zn dilakukan dengan pengenceran larutan sampai konsentrasi 5 ppm. Larutan standar Al<sup>3+</sup> dibuat dengan melarutkan 0,139 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O ke dalam akuabides sampai volume 100 mL sehingga

diperoleh larutan  $\text{Al}^{3+}$  dengan konsentrasi 100 ppm. Untuk analisis kandungan  $\text{Al}^{3+}$  digunakan variasi konsentrasi 20, 40, 60, 80 dan 100 ppm sehingga larutan diencerkan untuk konsentrasi di bawah 100 ppm. Larutan standar untuk analisis kandungan logam Zn dibuat dengan cara melarutkan 25,0 mg  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ke dalam akuabides sampai volume 250 mL sehingga diperoleh larutan  $\text{Zn}^{2+}$  dengan konsentrasi 25 ppm. Larutan tersebut diencerkan menggunakan akuabides untuk mendapatkan konsentrasi Zn 0,5; 1; 1,5; 2 dan 2,5 ppm. Larutan sampel dan larutan standar dianalisis menggunakan AAS.

Kadar air untuk penentuan struktur dilakukan dengan jalan analisis  $\text{H}_2\text{O}$  bebas dan  $\text{H}_2\text{O}$  kristal. Hidrotalsit Zn/Al sebanyak 0,250 g HGT ditempatkan pada kurs porselen, dipanaskan pada temperatur 105 °C selama 3 jam. Hasil pemanasan ditimbang dengan neraca analitik. Selisih massa sebelum dan setelah dipanaskan merupakan massa  $\text{H}_2\text{O}$ . Kandungan  $\text{H}_2\text{O}$  kristal juga ditentukan dengan gravimetri. Hasil uji penentuan  $\text{H}_2\text{O}$  bebas dipanaskan kembali pada temperatur 180 °C selama 3 jam. Selisih berat pada uji  $\text{H}_2\text{O}$  bebas dengan setelah pemanasan pada temperatur 180 °C merupakan  $\text{H}_2\text{O}$  kristal pada produk.

#### **Pertukaran anion $\text{SO}_4^{2-}$ dengan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pada hidrotalsit Zn/Al hasil sintesis**

Hidrotalsit Zn/Al hasil sintesis diambil sebanyak 0,100 g dilarutkan dalam akuades sampai volume 25 mL selanjutnya diaduk dan dialiri dengan  $\text{N}_2$  selama 1 jam. Larutan tersebut ditambah dengan 0,38 g  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  yang dilarutkan dalam akuades hingga 25 mL kemudian diaduk dan dialiri  $\text{N}_2$  selama 4 jam. Kondisi pH larutan dipertahankan berkisar 10 melalui penambahan NaOH dan eksperimen dilakukan pada suhu kamar. Pemisahan padatan dan larutan dilakukan menggunakan sentrifuge 2500 rpm selama 15 menit. Cairan dianalisis dengan AAS dan padatan dicuci dengan akuades bebas ion lalu di-sentrifuge 2500 rpm. Padatan dipanaskan dalam oven dengan temperatur 60 °C selama 24 jam. Padatan ditimbang dan dianalisis dengan XRD dan IR.

#### **Karakterisasi senyawa hasil pertukaran anion**

Karakterisasi senyawa hasil pertukaran anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  pada hidrotalsit Zn/Al dilakukan menggunakan XRD, IR dan AAS. Analisis kandungan logam  $\text{Fe}^{2+}$  menggunakan AAS dilakukan dengan pengenceran larutan hasil pemisahan saat sentrifugasi. Faktor pengenceran disesuaikan dengan kisaran konsentrasi larutan standar. Larutan ini sebagai larutan sampel yang akan dianalisis untuk mengetahui kapasitas penukar anion. Larutan standar  $\text{Fe}^{2+}$  dibuat dengan melarutkan 0,037 g  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ke dalam akuabides sampai volume 100 mL sehingga diperoleh larutan  $\text{Fe}^{2+}$  dengan konsentrasi 50 ppm. Analisis kandungan  $\text{Fe}^{2+}$  digunakan konsentrasi 0; 2; 4; 6; 8; 10;

12; 16; 20 ppm sehingga perlu dilakukan pengenceran. Larutan sampel dan larutan standar dianalisis menggunakan AAS.

#### **Studi kinetika pertukaran anion $\text{SO}_4^{2-}$ dengan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$**

Hidrotalsit Zn/Al diambil sebanyak 0,100 g dan ditambahkan ke dalam larutan  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (dibuat dari 0,381 g  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dan dilarutkan dalam akuades hingga volume 25 mL) dan dialiri dengan gas  $\text{N}_2$  selama 30 menit. pH larutan dipertahankan berkisar 10 dengan penambahan NaOH dan eksperimen dilakukan pada temperatur kamar. Campuran diaduk menggunakan pengaduk magnet dengan variasi waktu 1, 15, 30 dan 60 menit. Pengadukan dilakukan dalam sistem tertutup.

Pemisahan padatan dan filtrat dilakukan dengan sentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 5 menit. Cairan merupakan larutan sampel yang digunakan untuk analisis menggunakan AAS. Larutan diencerkan dengan faktor pengenceran disesuaikan dengan kisaran konsentrasi larutan standar yaitu 0-20 ppm.

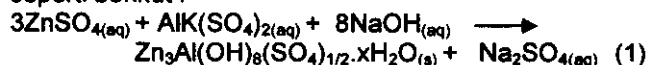
#### **Regenerasi hidrotalsit Zn-Al- $\text{Fe}(\text{CN})_6$ dengan $\text{SO}_4^{2-}$**

Larutan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,40 N diambil sebanyak 25 mL dan dialiri gas  $\text{N}_2$  selama 30 menit. Hidrotalsit Zn-Al- $\text{Fe}(\text{CN})_6$  ditimbang sebanyak 0,100 g dan ditambahkan ke dalam larutan tersebut. Campuran tersebut dialiri gas  $\text{N}_2$  dan diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 4 jam dalam sistem tertutup. Campuran dipanaskan di dalam botol teflon melalui proses hidrotermal yaitu pada temperatur 100 °C selama 15 jam. Produk berupa padatan dan cairan dipisahkan dengan penyaringan menggunakan corong Buchner dan kertas Whatman No.42. Padatan hasil regenerasi dicuci berulang-ulang menggunakan akuades bebas ion. Padatan dikeringkan dalam oven dengan temperatur 70 °C selama 24 jam. Analisis padatan dilakukan menggunakan XRD dan IR.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Sintesis Hidrotalsit Zn-Al- $\text{SO}_4$**

Hidrotalsit Zn/Al disintesis dengan metode stoikiometri dengan mengatur perbandingan mol  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  dan  $\text{OH}^-$ . Jumlah mol yang diperlukan untuk sintesis dapat diketahui dengan persamaan reaksi seperti berikut :



Berdasarkan persamaan reaksi tersebut hidrotalsit Zn/Al dapat disintesis secara stoikiometri dengan perbandingan mol  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  dan  $\text{OH}^-$  adalah 3 : 1 : 8. Penambahan larutan NaOH ke dalam larutan

yang mengandung  $Zn^{2+}$  dan  $Al^{3+}$  membentuk koloid berwarna putih. Penambahan dilakukan secara cepat untuk mencegah pembentukan  $Al(OH)_3$  yang lebih mudah mengendap. Larutan NaOH yang bersifat basa mampu menarik proton mengakibatkan pengendapan kation  $Zn^{2+}$  dan  $Al^{3+}$  untuk menghasilkan endapan logam hidroksida. Garam  $Al(OH)_3$  lebih mudah mengendap daripada  $Zn(OH)_2$ . Nilai Ksp  $Al(OH)_3$  dan  $Zn(OH)_2$  yang berbeda cukup signifikan mengakibatkan perbedaan tingkat kelarutan yaitu  $2 \times 10^{-33}$  dan  $4,5 \times 10^{-17}$ . Kelebihan penambahan NaOH mengakibatkan  $Al(OH)_3$  yang terbentuk menjadi larut kembali menjadi  $Al(OH)_4^-$ . Dua garam yang berukuran tidak jauh berbeda mengakibatkan pergantian ion pusat  $Zn^{2+}$  diganti  $Al^{3+}$  sehingga terbentuk garam baru yaitu hidrotalsit Zn/Al. Pembentukan garam baru menyebabkan ruangan antarlapis bermuatan positif. Untuk menjaga stabilitas perlu anion penyeimbang dalam hal ini  $SO_4^{2-}$ .

Fasa minor utama dalam sintesis dengan pH tinggi adalah ZnO. Peningkatan pembentukan ZnO karena terjadi kenaikan pH. Hidrotalsit Zn/Al dengan anion  $SO_4^{2-}$  terbentuk pada penelitian ini dapat disintesis pada pH 8. pH rendah dalam sintesis mengakibatkan pembentukan amorf berupa  $Al(OH)_3$  dan pada pH tinggi hanya ZnO yang terbentuk.

Saat sintesis dilakukan pengaliran gas  $N_2$  untuk mencegah reaksi samping dengan  $CO_2$ . Hasil reaksi samping yang berupa  $CO_3^{2-}$  akan berada pada antarlapis dan mempersulit pertukaran anion. Pengaliran gas  $N_2$  ke dalam akan menyebabkan kenaikan konsentrasi  $N_2$  terlarut di dalam campuran reaksi sehingga  $CO_2$  terlarut akan berkurang. Karbondioksida yang terdesak akan naik ke permukaan air dan dibebaskan ke udara dalam bentuk  $CO_2$ . Kontak dengan udara luar dapat pula mengakibatkan terjadinya oksidasi. Ion karbonat dapat membentuk ikatan yang kuat dengan logam oksida. Adanya ion karbonat pada ruang antarlapis dapat menurunkan aktivitas pertukaran anion hidrotalsit Zn/Al.

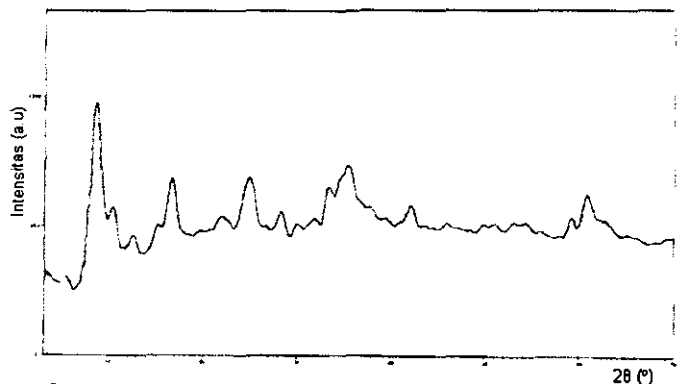
Produk padatan dipisahkan dengan cara sentrifuge untuk memisahkan ion-ion lain. Agar produk tidak mengandung ion lain maka produk dicuci dengan akuades bebas ion. Hidrotalsit dikeringkan dengan dioven dengan temperatur  $60^\circ C$  selama 12 jam. Produk yang diperoleh berupa padatan berwarna putih.

### Karakterisasi Hidrotalsit Zn/Al

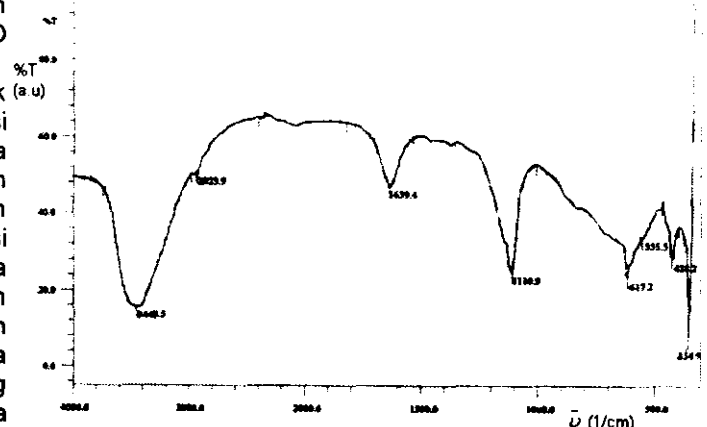
Difraksi sinar-X merupakan suatu metode analisis yang dapat memberikan informasi mengenai struktur kristal suatu material karena setiap material kristal mempunyai pola difraksi sinar-X yang karakteristik. Metode ini berdasarkan interaksi antara materi dengan radiasi elektromagnetik sinar-X. Karakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X dapat memberikan struktur kristal dalam hidrotalsit Zn/Al. Difraktogram

hidrotalsit Zn-Al- $SO_4$  hasil sintesis disajikan dalam Gambar 1.

Hidrotalsit Zn/Al dengan  $SO_4^{2-}$  sebagai anion penyeimbang dalam ruang antarlapisnya mempunyai *basal spacing*  $d_{003} = 8,58 \text{ \AA}$  [11]. Difraktogram hidrotalsit Zn/Al hasil sintesis memiliki *basal spacing*  $d_{003} = 8,58 \text{ \AA}$ .



Gambar 1. Difraktogram hidrotalsit Zn-Al- $SO_4$  hasil sintesis



Gambar 2. Spektra inframerah hidrotalsit Zn-Al- $SO_4$  hasil sintesis

Tabel 1. Serapan inframerah hidrotalsit Zn/Al dengan anion sulfat

Bilangan gelombang ( $cm^{-1}$ )	Keterangan
3448,5	vibrasi OH <i>stretching</i>
1639,4	vibrasi $H_2O$
1110,9	vibrasi $SO_4$
617,2	vibrasi $SO_4$
428,2	ikatan metal oksida Zn-O-Al

Tabel 2. Komposisi kimia hidrotalsit Zn/Al

Senyawa	Zn %b/b (mol)	Al %b/b (mol)	$SO_4$ %b/b (mol)	$H_2O$ %b/b (mol)
Zn/Al hidrotalsit	15,240 (0,74)	2,133 (0,26)	13,000 (0,13)	14,120 (2,5)

Spektra FTIR hidrotalsit Zn-Al-SO<sub>4</sub> disajikan dalam Gambar 2. Serapan kuat pada bilangan gelombang 3448,5 cm<sup>-1</sup> menunjukkan vibrasi *stretching* gugus hidroksi pada lapisan hidrotalsit Zn/Al dan air pada daerah antarlapis vibrasi *bending* molekul air pada daerah antarlapis juga ditunjukkan pada bilangan gelombang 1639,4 cm<sup>-1</sup>. Anion sulfat pada antarlapis dibuktikan dengan serapan kuat dan tajam pada bilangan gelombang 1110,9 cm<sup>-1</sup> dan serapan lemah pada bilangan gelombang 617,2 cm<sup>-1</sup>. Ikatan metal oksida Zn-O-Al ditunjukkan pada bilangan gelombang 428,2 cm<sup>-1</sup> merupakan pola seragam karakteristik hidrotalsit. Menurut Kloprogge dkk. puncak translasi pada Zn-OH ditunjukkan pada 428,2 cm<sup>-1</sup> dan puncak Al-OH tidak dapat diidentifikasi karena sangat lemah [3]. Hasil interpretasi spektra inframerah seperti disajikan kembali pada Tabel 1 menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah hidrotalsit Zn-Al-SO<sub>4</sub>.

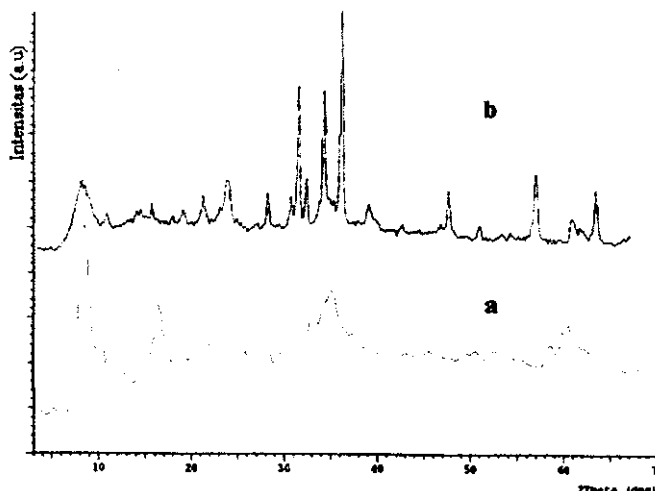
Analisis dengan AAS dan gravimetri menunjukkan bahwa hidrotalsit Zn/Al mempunyai perbandingan mol Zn/Al 2,85. Nilai tersebut mendekati perbandingan mol Zn/Al mula-mula yaitu 3:1. Komposisi kimia hidrotalsit Zn/Al diolah dari data tabel 2 dan menghasilkan struktur Zn<sub>0,74</sub>Al<sub>0,26</sub>(OH)<sub>1,74</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0,13</sub>·0,52H<sub>2</sub>O.

#### Pertukaran anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dengan [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> pada hidrotalsit Zn/Al

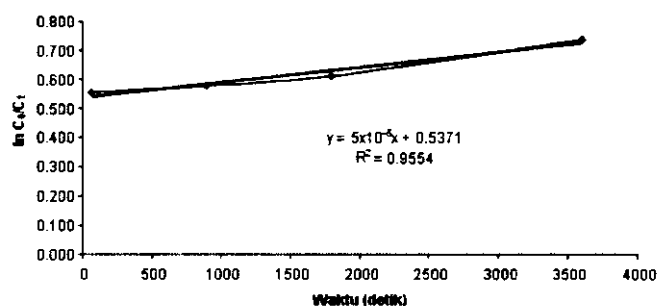
Anion di dalam ruang antarlapis hidrotalsit merupakan anion penyeimbang yang dapat dipertukarkan. Pertukaran anion dalam ruang antarlapis berdasarkan pada kekuatan elektrostatis antara lapisan pada hidrotalsit yang bermuatan positif dengan anion bermuatan negatif pada ruang antarlapis serta pengaruh energi bebas pada hidrasi antarlapisnya. Anion heksasianoferrat (II) mampu menukar sulfat pada antarlapis hidrotalsit Zn/Al. Anion heksasianoferrat (II) diharapkan dapat menggantikan anion sulfat pada ruang antarlapis karena mempunyai muatan elektrostatis lebih besar dibandingkan dengan anion sulfat.

XRD digunakan untuk mengetahui perubahan struktur setelah pertukaran anion. Difraktogram hidrotalsit Zn/Al setelah ditukar dengan [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> disajikan pada Gambar 3.

Difraktogram hidrotalsit Zn/Al hasil pertukaran anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dengan ferrosianida mengalami perubahan *basal spacing* dari d<sub>003</sub> = 8,58 Å menjadi 10,72 Å. Masuknya anion yang berukuran lebih besar menyebabkan kenaikan *basal spacing* ke nilai yang lebih besar. Kenaikan d<sub>003</sub> menunjukkan anion sulfat yang berukuran lebih kecil digantikan dengan anion heksasianoferrat (II) yang berukuran lebih besar. Namun, intensitas setelah terjadi pertukaran anion mengalami penurunan, yang berarti kristalinitas menurun.



Gambar 3. Difraktogram hidrotalsit Zn/Al perbandingan hasil pertukaran anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dengan [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (a) hidrotalsit Zn/Al hasil sintesis, (b) hidrotalsit Zn/Al hasil pertukaran anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dengan [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>



Gambar 4. Grafik ln (C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>) lawan t untuk reaksi pertukaran anion sulfat oleh anion [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>

Tabel 3. Serapan inframerah hasil pertukaran anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dengan [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> dalam hidrotalsit Zn/Al

Keterangan	Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> )	
	Hidrotalsit Zn/Al	Hasil pertukaran anion ferrosianida
Vibrasi OH <i>stretching</i>	3448,5	3456,2
Vibrasi Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	-	2098,4
Vibrasi H <sub>2</sub> O	1639,4	1620,1
Vibrasi CO <sub>3</sub>	-	1357,8
Vibrasi SO <sub>4</sub>	1110,9	-
Vibrasi SO <sub>4</sub>	617,2	-
Ikatan Zn-O-Al	428,2	432

Spektra inframerah hasil penukaran anion sulfat dengan heksasianoferrat (II) dapat diringkas pada tabel 3. Puncak baru muncul pada bilangan gelombang 2098,4 cm<sup>-1</sup> sedangkan puncak pada bilangan gelombang 1110,9 dan 617,2 cm<sup>-1</sup> tidak muncul. Puncak pada 2098,4 cm<sup>-1</sup> menunjukkan vibrasi C-N pada heksasianoferrat (II) sedangkan puncak 1110,9 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi pada SO<sub>4</sub>. Puncak baru pada

1357,8  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan ion karbonat masuk pada ruang antarlapis saat pertukaran anion.

Tabel 3 menunjukkan bahwa OH, molekul air dan ikatan Zn-O-Al tidak mengalami perubahan bilangan gelombang secara signifikan. Jika berbagai macam logam dalam hidrotalsit (Zn, Al) terdistribusi acak maka akan lebih tidak disukai daripada grup OH yang dikelilingi kation logam yang sejenis. Keadaan yang paling baik yaitu jika satu grup OH berkoordinasi dengan dua kation logam yang berbeda. Puncak pada kisaran bilangan gelombang 1388  $\text{cm}^{-1}$  merupakan bentuk *stretching* asimetri dari gugus karbonat. Area pola karakteristik hidrotalsit adalah pita kuat pada 553 dan 430  $\text{cm}^{-1}$ .

Kuantitas kemampuan untuk penukaran anion ditentukan menurut kapasitas pertukaran anion. Penentuan kapasitas pertukaran anion heksasianoferrat (II) dilakukan dengan analisis AAS logam Fe. Berdasarkan hasil analisis diperoleh kapasitas pertukaran anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  adalah 645,35 mek/100 g.

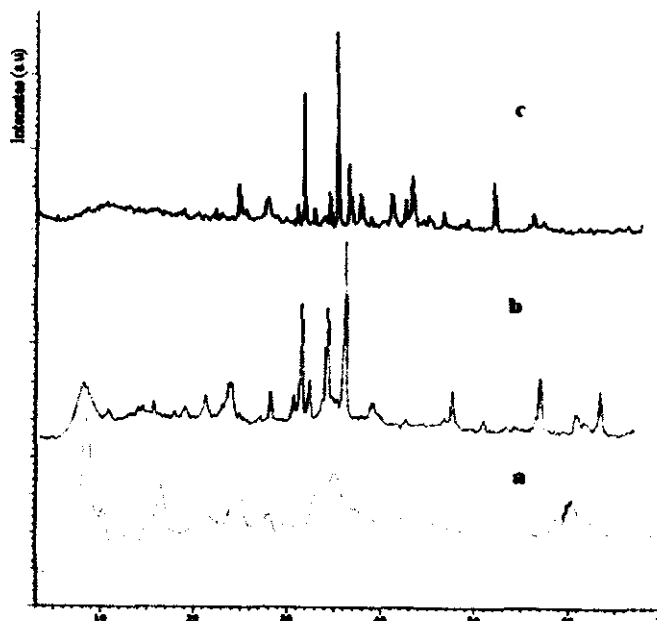
#### Studi kinetika pertukaran anion $\text{SO}_4^{2-}$ dengan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Pengamatan pertukaran anion sulfat dengan  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  sebagai fungsi waktu menunjukkan penurunan yang cukup baik pada awal pengamatan. Penurunan konsentrasi heksasianoferrat (II) yang tersisa setelah terjadi proses pertukaran anion selanjutnya relatif konstan. Hal ini menunjukkan sejumlah besar pertukaran anion terjadi di awal waktu selanjutnya pertukaran anion telah mencapai keadaan maksimum dalam pertukaran anion. Reaksi pertukaran telah mencapai kesetimbangan.

Jika pertukaran anion sulfat oleh anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  mengikuti orde satu maka grafik  $\ln(C_0/C_t)$  lawan  $t$  akan menghasilkan hubungan yang linear [11]. Gambar 4 adalah grafik  $\ln(C_0/C_t)$  lawan  $t$ . Dari grafik tersebut  $R^2 = 0,9554$ . Jika dibandingkan dengan reaksi orde dua maka grafik orde satu lebih linear daripada orde dua dengan  $R^2 = 0,9474$ . Jadi, kinetika pertukaran anion sulfat oleh anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  mengikuti persamaan reaksi orde satu dengan  $k = 5 \times 10^{-5} \text{ detik}^{-1}$ .

#### Regenerasi hidrotalsit Zn-Al- $\text{Fe}(\text{CN})_6$ dengan $\text{SO}_4^{2-}$

Pola XRD digunakan untuk mengetahui hasil regenerasi pascapertukaran anion. Sulfat kurang mampu meregenerasi hidrotalsit setelah mengalami pertukaran anion. Difraktogram tidak menunjukkan adanya *basal spacing*  $d_{003} = 8,58 \text{ \AA}$  yang merupakan *basal spacing* anion sulfat. Difraktogram hidrotalsit Zn/Al setelah regenerasi dengan sulfat disajikan dalam Gambar 5.



Gambar 5. Difraktogram Zn-Al- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{28}$  (a) hasil regenerasi dengan  $\text{SO}_4^{2-}$  (b) hidrotalsit Zn/Al dengan sulfat, (c) hidrotalsit Zn/Al hasil pertukaran dengan  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  dan (c) hidrotalsit Zn/Al setelah regenerasi dengan  $\text{SO}_4^{2-}$

Tabel 4 Serapan inframerah hasil regenerasi Zn-Al- $\text{Fe}(\text{CN})_6$  dengan  $\text{SO}_4^{2-}$

Keterangan	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Zn/Al hidrotalsit	Hasil pertukaran anion ferrosianida	Hasil regenerasi
Vibrasi <i>stretching</i> OH	3448,50	3456,20	3433,29
Vibrasi $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	-	2098,40	2083,12
Vibrasi $\text{H}_2\text{O}$	1639,40	1620,10	1635,64
Vibrasi $\text{CO}_3$	-	1357,80	-
Vibrasi $\text{SO}_4$	1110,90	-	1118,71
Vibrasi $\text{SO}_4$	617,20	-	617,22
Ikatan Zn-O-Al	428,20	432	424,34

Selain menggunakan pola XRD, spektra inframerah juga dipakai untuk mendeteksi perubahan struktur setelah regenerasi. Data ringkasan spektra inframerah seperti pada tabel 4 menunjukkan adanya perubahan spektra dimana spektra a dan c mirip (Gambar 5). Hal ini menunjukkan bahwa ferrosianida dapat diregenerasi dengan sulfat dengan melihat puncak pada bilangan gelombang 1118,71 dan 617,22  $\text{cm}^{-1}$ . Regenerasi Zn-Al- $\text{Fe}(\text{CN})_6$  tidak dapat sempurna karena vibrasi C-N dari ferrosianida teramat pada bilangan gelombang 2083,12  $\text{cm}^{-1}$ . Spektra IR hasil regenerasi membuktikan bahwa ion karbonat pada antarlapis tidak tampak. Fenomena ini ditunjukkan

dengan tidak adanya puncak pada bilangan gelombang  $1357,80 \text{ cm}^{-1}$ . Berdasarkan data tersebut dapat diketahui bahwa proses regenerasi dapat dilakukan sehingga diperoleh hidrotalsit Zn/Al yang dapat digunakan untuk aplikasi adsorpsi kembali.

## KESIMPULAN

Hidrotalsit Zn/Al dengan anion sulfat pada daerah antarlapis dapat disintesis dengan metode stoikiometri pada pH = 8, menghasilkan struktur dengan rumus kimia  $\text{Zn}_{0,74}\text{Al}_{0,28}(\text{OH})_{1,74}(\text{SO}_4)_{0,13} \cdot 0,52\text{H}_2\text{O}$ . Analisis menggunakan XRD dan FTIR menunjukkan anion sulfat pada hidrotalsit Zn/Al dapat ditukar dengan heksasianoferrat (II) dengan kapasitas pertukaran anion dikromat 645,35 meq/100 g, sedangkan kinetika reaksi pertukaran anion mengikuti orde satu dengan  $k = 5 \times 10^{-5} \text{ detik}^{-1}$ .

## DAFTAR PUSTAKA

1. Bejoy, N., 2001, *Hydrotalcite : The Clay that Cures*, <http://www.ias.ac.in/resonance/Feb2001/Feb2001PS7-61.html>, diakses tanggal 29 April 2008.
2. Frost, R.L., Musumeci, A.W., Klopogge, J.T., Weier, M.L., Adebajo, M.O. and Martens, W., 2006, *J. Thermal Anal. Calorimetry*, 86(1), 205-209.
3. Klopogge, J.T., Weier, M., Crespo, I., Ulibarri M.A., Barriga C., Rives V., Martens, W.M. and Frost, R.L., 2004, *J. Solid State Chem.*, 177, 1382-1387.
4. Bish, D.L., 1980, *Bull. Mineral*, 103, 170-175.
5. Wijayadi, E. N., 2008, *Sintesis Zn/Al Hydrotalcite Terinterkalasi Fosfat dan Aplikasinya pada Adsorpsi Ion  $\text{Cr}^{3+}$* , Skripsi, FMIPA UGM, Jogjakarta.
6. Sasaki, T., Liu, Z., Ma, R., Osada, M., Iyi, N., Ebina, Y., and Takada, K., 2005, *JACS articles*, 128, 4872-4880.
7. Cavani, F., Trifiro, F., and Vaccari, A., 1991, *Catal. Today*, 11, 173-301.
8. Ookubo, A., Ooi, K., and Hayashi, K., 1993, *Langmuir*, 9, 1418-1422.
9. Miyata, S., 1983, *Clays and Clay Minerals*, 31, 4, 305-311.
10. Albers, E.W., Burkhead, Jr. and Harry, W., 1999, *Hydrotalcite Sulfur Oxide Sorption*, 5928496, United States Patent.
11. Halcom, F.M., 2002, *Layered Double Hydroxides: Morphology, Interlayer Anion and The Origin of Life*, Dissertation, University of North Texas.
12. Atkins, P.W., 1986, *Physical Chemistry*, 3rd edition, W.H. Freeman & Corp., New York.