

Pengaruh Rasio Molar Zn/Al Terhadap Sifat Pertukaran Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Pada Hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan Zn-Al-Cl

Effect of Zn/Al Molar Ratio on Anion Exchange Properties of Zn-Al-NO₃ and Zn-Al-Cl Hydrotalcite by $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Nurul Inayah Retnaningsih¹, Roto² dan Nurul Hidayat Aprilita²

¹Mahasiswa Program Pascasarjana, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada

²Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara Kontak Pos BLS 21 ¹¹

inayah.ret03@yahoo.com

Abstrak

Pengaruh rasio mol kation hidrotalsit Zn/Al dan jenis anion dan sifat penukaran ion telah dipelajari. Hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan Zn-Al-Cl disintesis dengan variasi mol Zn/Al dan diikuti dengan penukaran ion yang berada di dalam ruang antarlapis hidrotalsit dengan ion heksasianoferrat(II). Hidrotalsit hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, FTIR dan AAS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa anion nitrat dan klorida di dalam ruang antarlapis hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan Zn-Al-Cl dapat digantikan dengan heksasianoferrat(II). Kapasitas penukaran anion nitrat dalam hidrotalsit Zn-Al-NO₃ oleh heksasianoferrat(II) untuk rasio molar Zn/Al 2,3, dan 4 masing-masing sebesar 289,35 meq; 233,48 meq dan 137.511 meq/100 g. Sementara kapasitas penukaran anion klorida dalam hidrotalsit Zn-Al-Cl oleh heksasianoferrat(II) dengan rasio molar Zn/Al 2,3, dan 4 masing-masing sebesar 205,55 meq; 189,08 meq dan 118,17 meq/100 g. XRD mampu membuktikan penukaran anion nitrat dan klorida di dalam hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan Zn-Al-Cl oleh heksasianoferrat(II).

Kata kunci: hidrotalsit, penukaran ion, heksasianoferrat(II)

Abstract

The effect of cation molar ratios and anion types of Zn/Al hydrotalcite on its anion exchange characteristics has been studied. Zn-Al-NO₃ and Zn-Al-Cl hydrotalcites were synthesized by variation of Zn/Al molar ratio and followed by anion exchange of Zn/Al hydrotalcite with hexacyanoferrate(II). The synthesized hydrotalcites were characterized by XRD, FTIR and AAS.

The results showed that the nitrate and chloride anions in the interlayer space of Zn/Al hydrotalcite can be exchanged with hexacyanoferrate(II). The anion exchange capacity of Zn-Al-NO₃ toward hexacyanoferrate(II) for molar ratio of 2, 3, and 4 was 289.35 meq, 233.48 meq and 137.511 meq/100 g hydrotalcite, respectively. The anion exchange capacity of Zn-Al-Cl toward hexacyanoferrate(II) with molar ratio of 2, 3, and 4 was 205.55 meq, 189.08 meq and 118.17 meq/100 g hydrotalcite, respectively. The XRD showed that anion exchange of Zn-Al-NO₃ and Zn-Al-Cl hydrotalcite by hexacyanoferrate(II) can be confirmed.

Keywords: hydrotalcite, anion exchange and hexacyanoferrate(II)

1. Pendahuluan

Pencemaran lingkungan merupakan masalah kompleks yang banyak kita temui dan kita hadapi di dalam kehidupan yang serba modern ini. Pencemaran lingkungan muncul karena akibat dari perubahan lingkungan baik yang disengaja maupun tidak disengaja yang disebabkan oleh limbah industri, rumah sakit, maupun limbah rumah tangga. Lingkungan yang tercemar tentunya mempunyai dampak yang tidak baik karena akan mengakibatkan penurunan kualitas dan mempengaruhi hidup makhluk hidup di sekitarnya. Dengan adanya masalah tersebut maka perlu dilakukan upaya untuk mengatasi dampak limbah dengan mempertimbangkan bahan yang digunakan untuk mengolah limbah tersebut sehingga tidak menimbulkan masalah baru.

Pemanfaatan material alam merupakan salah satu solusi yang banyak dikembangkan saat ini oleh peneliti untuk mengetahui material yang mempunyai efektivitas dan efisiensi

yang baik sebagai adsorben limbah berbahaya, penukar anion, maupun sebagai katalis. Material yang digunakan diharapkan dapat diregenerasi setelah pemanfaatannya sehingga tidak akan menimbulkan masalah baru bagi lingkungan. Salah satu material yang mempunyai kemampuan untuk diregenerasi setelah digunakan adalah hidrotalsit. Hidrotalsit merupakan salah satu material yang menarik dengan karakteristik serta sifat yang khas sehingga memberikan banyak manfaat dalam kehidupan. Aplikasi yang sangat beragam menyebabkan hidrotalsit menjadi salah satu subyek penelitian yang banyak dilakukan dan dikembangkan hingga saat ini. Hidrotalsit (*hydrotalcite*) sebagai lempung anionik mempunyai formula umum $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}]_{x/m}\cdot zH_2O$ dimana M^{II} dan M^{III} adalah kation divalen dan trivalen sedangkan A^{m-} merupakan anion organik atau anorganik antar lapis yang dapat dipertukarkan. Parameter z merupakan jumlah molekul H_2O dan x^+ merupakan muatan lapisan (Kloprogge *et al*, 2004).

Hidrotalsit adalah kelompok material anorganik berlapis dengan muatan positif pada permukaan yang terbentuk atas hidroksi logam-logam yang mempunyai tingkat oksidasi campuran biasanya +2 dan +3 melalui *sharing* oktahedral dengan kemiripan struktur seperti *brucite* ($Mg(OH)_2$). Permukaan yang positif menyebabkan hadirnya anion yang bermuatan negatif pada antar lapisnya dan anion yang berada pada antar lapis hidrotalsit dapat dipertukarkan dengan anion lain (Roto, 2005), misalnya CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} dan sejumlah anion-anion organik seperti oksalat, asetat, benzoat dan lain-lain (Bejoy, 2001). Penukar anion sangat bermanfaat untuk berbagai keperluan seperti pada proses industri, ekstraksi anion (pemekatan), penghilangan anion berbahaya serta penyerapan limbah obat-obatan yang bermuatan negatif (*anionic drugs*) yang banyak ditemukan di badan air. Senyawa hidrotalsit di alam juga mempunyai banyak aplikasi dalam bidang kesehatan (Bejoy, 2001).

Halcom dan Yanberry (2002) menyatakan bahwa kapasitas penukar anion juga merupakan hal yang penting karena menunjukkan jumlah anion yang mampu diganti oleh anion pengganti tetapi bisa juga diartikan sebagai ukuran jumlah anion yang mampu mengganti anion awal. Nilai kapasitas pertukaran anion yang besar menunjukkan bahwa anion tersebut mudah untuk menggantikan anion lain atau dengan kata lain, anion tersebut merupakan penukar anion yang baik. Urutan kekuatan dalam pertukaran ion dipengaruhi oleh muatan ion, densitas elektron, dan ikatan hidrogen. Miyata (1983) mengusulkan selektivitas ion untuk anion monovalen yaitu $OH^- > F^- > Cl^- > NO_3^- > I^-$ dan untuk anion divalen $CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$ serta untuk oxoanion $HPO_4^{2-} > HAsO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > SO_4^{2-}$. Kanezaki (1998) telah mempelajari pengaruh rasio mol hidrotalsit Mg/Al dengan rasio mol yang digunakan yaitu 2:1, 3:1 dan 4:1, meskipun dalam penelitiannya besar kapasitas pertukaran anion belum dipelajari namun dalam penelitiannya dilaporkan bahwa stabilitas dari struktur hidrotalsit dipengaruhi oleh temperatur. Rasio Mg/Al semakin kecil maka strukturnya akan semakin stabil, hal tersebut ditunjukkan dengan meningkatnya gaya elektrostatik antara kelebihan muatan positif pada Al^{3+} dan negatif satu pada interlayer.

2. Experimental

2.1 Sintesis hidrotalsit Zn-Al-Cl

Sintesis hidrotalsit Zn-Al-Cl dengan variasi rasio mol Zn/Al 4:1, 3:1 dan 2:1. Untuk masing-masing rasio 5,4901 g, 4,08 g, 2,7256 g $ZnCl_2$ dan 2,4147 g $AlCl_3\cdot 6H_2O$ masing-masing dilarutkan dalam akuabides sampai volume 100 mL, ditambahkan HCl 0,1 M hingga pH larutan menjadi 2 dan diaduk selama 15 menit. Larutan disaring menggunakan kertas saring, larutan hasil penyaringan direaksikan dengan larutan NaOH 0,80 M (100 mL) selama 30 menit. Selama reaksi pH diatur menjadi 10 dan larutan diaduk serta dialiri gas nitrogen selama 2jam. Campuran dihidrotermal pada temperatur 100°C selama 15 jam.

Campuran produk yang berbentuk suspensi tersebut disentrifuge selama 15 menit pada 3500 rpm. Padatan dicuci hingga pH netral, dan hasil yang diperoleh disaring dengan menggunakan kertas saring Whatman dengan penyaring Buchner. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 75° C selama 20 jam.

2.2 Karakterisasi produk

Hidrotalsit Zn-Al-Cl kering dikarakterisasi dengan menggunakan XRD dengan kisaran sudut 2θ 2-70°. Padatan hasil juga dikarakterisasi menggunakan FTIR. Analisis kandungan logam Zn dan Al dilakukan dengan menggunakan AAS. Larutan standard Zn^{2+} 25 ppm dibuat dan diencerkan hingga diperoleh konsentrasi 0,25 - 2 ppm. Larutan standard Al^{3+} 100 ppm dibuat kemudian diencerkan hingga diperoleh konsentrasi 10 - 80 ppm. Selanjutnya absorbansi larutan standard dan sampel diukur dengan AAS.

Analisis H_2O bebas dan H_2O kristal, sampel hidrotalsit Zn-Al-Cl sebanyak 0,2 g dipanaskan dalam cawan porselen selama 3 jam dengan temperatur 110°C untuk dianalisis kandungan air nya. Hasil pemanasan ini ditimbang dengan neraca analitik. Selisih berat sampel sebelum pemanasan dengan setelah pemanasan menunjukkan kuantitas air dalam sampel. Sampel kemudian dipanaskan kembali selama 3 jam dengan temperatur 180°C, selisih berat sampel pada uji H_2O pada pemanasan awal dengan pemanasan terakhir menunjukkan kuantitas H_2O kristal dalam produk.

2.3 Uji pertukaran anion klorida dengan hidrotalsit Zn-Al- $Fe(CN)_6$

Sampel hidrotalsit Zn-Al-Cl dengan variasi rasio mol Zn/Al 4:1, 3:1 dan 2:1 masing-masing sebanyak 0,100 g dicampur dengan larutan $K_4Fe(CN)_6$ yang telah dilarutkan dalam akuabides sampai volume 25 mL. Campuran diaduk menggunakan pengaduk magnetik dan dialiri gas nitrogen selama 4 jam. Kemudian dihidrotermal pada temperatur 100°C selama 15 jam. Larutan hasil hidrotermal disentrifuge selama 15 menit pada 3500 rpm, cairan dianalisis dengan AAS dan padatan dicuci dengan akuabides. Hasil sentrifugasi disaring menggunakan kertas saring dengan penyaring Buchner. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 70°C selama 24 jam, sehingga diperoleh endapan hidrotalsit Zn-Al- $[Fe(CN)_6]$ kering yang kemudian dianalisis dengan menggunakan XRD dan FT-IR.

Analisis kandungan logam Fe^{2+} menggunakan AAS dilakukan dengan mengencerkan larutan Zn-Al- $[Fe(CN)_6]$ hidrotalsit. Larutan standard Fe^{2+} dibuat 25 ppm dan diencerkan menjadi 2, 4, 6, 8 dan 10 ppm. Larutan standard dan larutan sampel dianalisis dengan menggunakan AAS.

2.4 Sintesis hidrotalsit Zn-Al- NO_3

Sintesis hidrotalsit Zn-Al- NO_3 dengan variasi rasio mol Zn/Al 4:1, 3:1 dan 2:1. Untuk masing-masing rasio 10,4580 g, 7,8495 g, 5,2253 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dan 3,7632 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ masing-masing dilarutkan dalam akuabides sampai volume 100 mL, ditambahkan HNO_3 hingga pH larutan menjadi 2 dan diaduk selama 15 menit, larutan disaring menggunakan kertas saring. Larutan hasil penyaringan direaksikan dengan larutan NaOH 0,80 M (100 mL) selama 30 menit sambil diaduk. Selama reaksi pH diatur menjadi 10 dan diaduk serta dialiri gas nitrogen selama 2 jam. Campuran dihidrotermal pada temperatur 100°C selama 15 jam. Padatan hidrotalsit yang diperoleh dipisahkan dengan sentrifugasi selama 15 menit dengan laju 3500 rpm. Padatan kemudian dicuci hingga pH netral, dan hasil yang diperoleh dari sentrifugase disaring dengan kertas saring Whatman dengan penyaring Buchner. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 80°C selama 20 jam.

2.5 Karakterisasi produk

Hidrotalsit Zn-Al-NO₃ kering dikarakterisasi dengan menggunakan X Ray Diffraction (XRD), kisaran sudut 2θ 2-70°. Padatan kering tersebut juga dikarakterisasi menggunakan Fourier Transform – Infra Red (FTIR). Analisis kandungan logam Zn dan Al pada hidrotalsit Zn-Al-NO₃ juga dilakukan dengan Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). Larutan standard Al³⁺ dibuat 100 ppm dan diencerkan 10-80 ppm. Untuk larutan standard Zn²⁺ 25 ppm dibuat dan diencerkan dengan variasi 0,25 – 2 ppm. Selanjutnya absorbansi sampel dan standart diukur dengan AAS. Sama seperti prosedur klorida sampel hidrotalsit Zn-Al-NO₃ juga dianalisis untuk H₂O bebas dan H₂O kristalnya.

2.6 Pertukaran anion NO₃⁻ dengan [Fe(CN)₆]⁴⁻ pada hidrotalsit Zn/Al hasil sintesis

Sampel hidrotalsit Zn-Al-NO₃ sebanyak 0,100 g dicampur dengan larutan K₄Fe(CN)₆ yang telah dilarutkan dalam akuabides sampai volume 25 mL. Campuran diaduk dan dialiri gas nitrogen selama 2 jam. Setelah itu, dihidrotermal pada temperature 100°C kemudian disentrifuge selama 15 menit, 2500 rpm dan dicuci dengan akuabides. Hasil sentrifugasi disaring menggunakan kertas saring dengan penyaring Buchner. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 75° C selama 20 jam, sehingga diperoleh endapan. Hidrotalsit Zn-Al-Fe(CN)₆ kering dianalisis dengan XRD dan IR. Analisis kandungan logam Fe²⁺ menggunakan AAS dilakukan terhadap larutan hasil sentrifuge. Larutan standard Fe²⁺ 25 ppm dan diencerkan menjadi 2, 4, 6, 8 dan 10 ppm. Larutan standard dan larutan sampel dianalisis dengan menggunakan AAS.

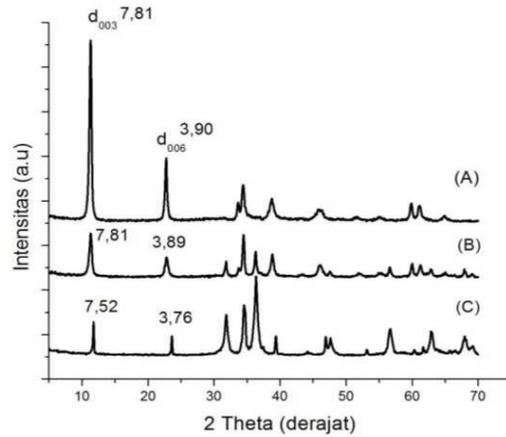
3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dilakukan sintesis hidrotalsit secara kopresipitasi dengan mengatur rasio mol kation dan basa pH dengan menambahkan larutan NaOH ke dalam larutan yang mengandung ZnCl₂ dan AlCl₃ dengan rasio mol Zn/Al 2:1, 3:1 dan 4:1. Reaksi yang terjadi pada sintesis Hidrotalsit Zn-Al-Cl dengan rasio mol 2:1, 3:1 dan 4:1 adalah:



Penambahan larutan NaOH pada saat sintesis berfungsi untuk mengendapkan kation-kation dalam larutan (Zn²⁺ dan Al³⁺) dengan memberikan ion OH⁻. Karena K_{sp} Al(OH)₃ lebih kecil dari Zn(OH)₂, yaitu 2×10^{-33} untuk Al(OH)₃ dan $4,5 \times 10^{-17}$ untuk Zn(OH)₂ maka Al(OH)₃ akan lebih dahulu mengendap dibandingkan dengan Zn(OH)₂. Untuk selanjutnya apabila Al(OH)₃ telah terbentuk sempurna, kelebihan ion OH⁻ dalam larutan akibat penambahan larutan NaOH akan digunakan untuk pembentukan Zn(OH)₂.

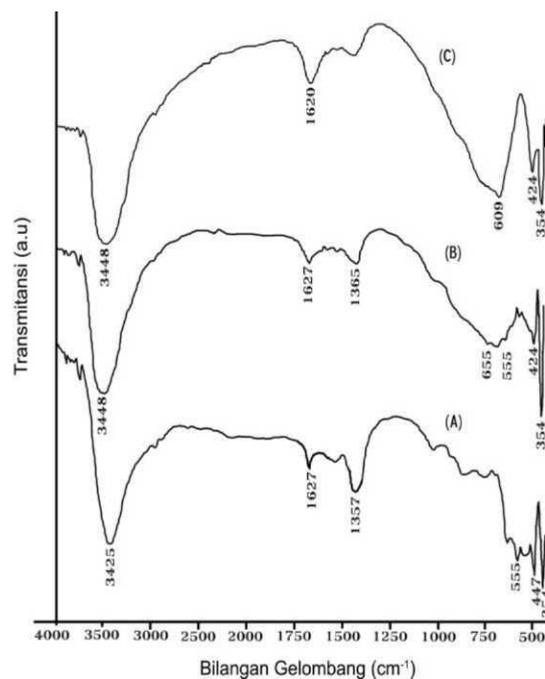
Penambahan OH⁻ yang berlebihan akan menyebabkan Al(OH)₃ akan larut kembali menjadi anion Al(OH)₆³⁻. Dengan adanya dua garam yang berbeda maka akan terjadi substitusi ion pusat, dimana kation Zn²⁺ dari Zn(OH)₂ akan digantikan oleh kation Al³⁺ dari Al(OH)₆³⁻, sehingga terbentuklah senyawa hidrotalsit Zn/Al (Xianmei *et al*, 2003). Setelah terbentuk senyawa hidrotalsit Zn/Al, selanjutnya dilakukan proses *hydrothermal treatment* dimana larutan hasil sintesis dipanaskan pada temperatur tinggi dalam sebuah wadah (botol teflon) selama ±15 jam untuk memaksimalkan pembentukan kristal dari endapan hasil sintesis yang didapatkan. Gambar 1 menampilkan difraksi sinar X dari hidrotalsit Zn-Al-Cl yang telah disintesis



Gambar 1. Difraksi Sinar X-hidrotalsit Zn-Al-Cl, (a) rasio Zn/Al 4:1, (b) rasio Zn/Al 3:1 dan (c) rasio Zn/Al 2:1

Berdasarkan hasil analisis, nilai *basal spacing* ini mirip dengan nilai *basal spacing* dari hasil sintesis yang dilakukan oleh Roto *et al.* (2007) yaitu $d_{003} = 7,80$ A, serta Ernawati (2009) dengan nilai *basal spacing* $d_{003} = 7,78$ A. Berdasarkan hasil difraksi sinar X tersebut, dapat diketahui bahwa hidrotalsit Zn-Al-Cl dengan rasio mol 4:1 memiliki produk hasil sintesis lebih murni jika dibandingkan dengan rasio mol 3:1 dan 2:1 namun demikian sintesis tersebut telah berhasil dilakukan.

Hidrotalsit hasil sintesis ini selain dikarakterisasi menggunakan XRD, juga dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR untuk mengetahui adanya gugus-gugus fungsional yang ada. Hasil karakterisasi menggunakan FTIR ditunjukkan oleh Gambar 2, dan hasil karakterisasi dengan FTIR ini dirangkum pada Tabel 1. Data tersebut mirip dengan data yang dilaporkan oleh Zie *et al.*(2013), vibrasi OH *stretching* dan *bending* masing-masing 3400 dan 1600 cm^{-1} serta munculnya serapan metal oksida Zn-O-Al pada 426 cm^{-1} , dan Tong *et al.* (2011), dengan vibrasi OH *stretching* pada 3446 cm^{-1} dan serapan Zn-O-Al pada 429 cm^{-1} .



Gambar 2. Spektra FTIR hidrotalsit Zn-Al-Cl (a) rasio Zn/Al 2:1 (b) Zn/Al 3:1 dan (c) rasio Zn/Al 4:1**Tabel 1** Karakterisasi FTIR Sampel Hidrotalsit

Serapan Karakteristik	Bilangan gelombang (cm-1)		
	Rasio Mol Zn/Al		
	4	3	2
Vibrasi OH <i>stretching</i>	3448	3448	3425
Vibrasi OH <i>bending</i>	1620	1627	1627
Vibrasi metal oksida Zn-O	354	354	354
Vibrasi metal Al-O	609	555	555
Vibrasi metal oksida Zn-O-Al	424	424	447

Komposisi kimia hidrotalsit Zn-Al-Cl yang telah disintesis ditunjukkan pada Tabel 2. Sedangkan Tabel 3.3 digunakan untuk menentukan rumus empirik hidrotalsit Zn-Al-Cl sesuai rumus umum $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}]_{x/m}.zH_2O$, untuk rasio mol 4:1 diperoleh $Zn_{0,79}Al_{0,21}(OH)_2(Cl)_{0,21}0,35H_2O$, rasio mol Zn/Al 3:1 diperoleh $Zn_{0,73}Al_{0,27}(OH)_2(Cl)_{0,27}0,26H_2O$ dan untuk rasio mol Zn/Al 2:1 diperoleh $Zn_{0,65}Al_{0,35}(OH)_2(Cl)_{0,35}0,17H_2O$. Rumus empirik tersebut mendekati hidrotalsit Zn-Al-Cl rasio mol Zn/Al 4:1, 3:1 dan 2:1 yang digunakan pada saat sintesis.

Tabel 2. Hasil Analisis Kimia Hidrotalsit Zn-Al-Cl

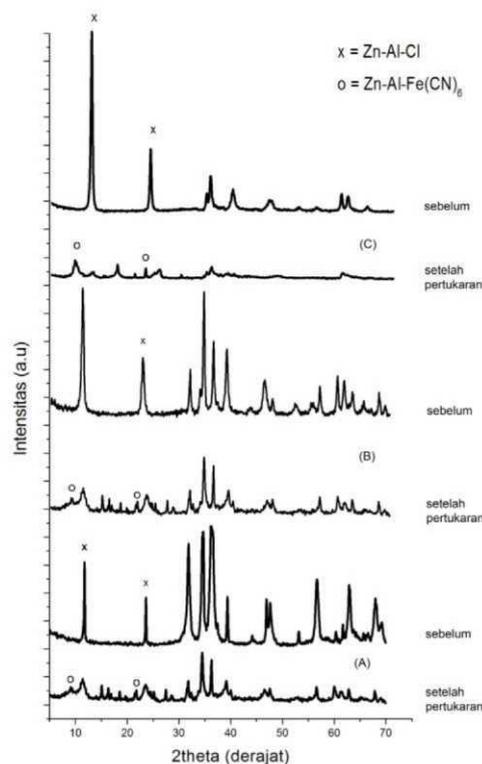
	Komposisi Hidrotalsit (% b/b)					
	Rasio mol Zn/Al					
	4		3		2	
	%	%	%	%	%	%
Zn	39,4	0,6	39	0,60	37,58	0,57
Al	4,36	0,16	5,96	0,22	8,4	0,31
H ₂ O	4,82	0,268	3,85	0,21	2,68	0,15
Rasio Zn/AL	3,76		2,70		1,86	

Tabel 3.3 digunakan untuk menentukan rumus empirik hidrotalsit Zn-Al-Cl sesuai rumus umum $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}]_{x/m}.zH_2O$, untuk rasio mol 4:1 diperoleh $Zn_{0,79}Al_{0,21}(OH)_2(Cl)_{0,21}0,35H_2O$, rasio mol Zn/Al 3:1 diperoleh $Zn_{0,73}Al_{0,27}(OH)_2(Cl)_{0,27}0,26H_2O$ dan untuk rasio mol Zn/Al 2:1 diperoleh $Zn_{0,65}Al_{0,35}(OH)_2(Cl)_{0,35}0,17H_2O$. Rumus empirik tersebut mendekati hidrotalsit Zn-Al-Cl rasio mol Zn/Al 4:1, 3:1 dan 2:1 yang digunakan pada saat sintesis.

3.1 Uji Pertukaran anion klorida dari hidrotalsit Zn-Al-Cl dengan heksasianoferrat(II)

Uji pertukaran ion yang telah dilakukan secara tidak langsung yaitu dengan cara menambahkan larutan kalium heksasianoferrat(II) ke dalam suspensi hidrotalsit Zn-Al-Cl dalam air. Sebelum dilakukan pertukaran anion klorida dengan heksasianoferrat(II), rasio mol yang akan di pertukarkan dihitung terlebih dahulu. Menurut Klopprogge *et al.* (2004), larutan heksasianoferrat(II) perlu diatur pH nya menjadi 10,2 atau dalam kondisi basa dimana pada pH tersebut merupakan pH optimum untuk pertukaran anion, selain itu hidrotalsit Zn/Al lebih stabil pada pH diatas 3. Pertukaran anion klorida oleh heksasianoferrat(II) pada hidrotalsit Zn-Al-Cl dapat dilihat dengan mengamati difraktogram XRD hidrotalsit Zn-Al-Cl sebelum dan setelah pertukaran anion.

Berdasarkan difraktogram XRD pada Gambar 3 dapat diketahui bahwa hidrotalsit Zn-Al-Cl sebelum dan setelah pertukaran anion untuk rasio mol Zn/Al 2:1. Pertukaran anion klorida oleh heksasianoferrat(II) pada hidrotalsit Zn-Al-Cl ditunjukkan dengan kenaikan *basal spacing* d_{003} yang diakibatkan masuknya anion heksasianoferrat(II) ke dalam antar lapis hidrotalsit Zn-Al-Cl untuk menggantikan anion klorida. Kenaikan *basal spacing* d_{003} dari 7,52 Å menjadi 10,59 Å yang ditunjukkan oleh pergeseran 2θ 11,76 menjadi 8,44. Untuk rasio mol Zn/Al 3:1 kenaikan *basal spacing* d_{003} yang diakibatkan masuknya anion heksasianoferrat(II) ke dalam antar lapis hidrotalsit Zn-Al-Cl ditunjukkan oleh kenaikan *basal spacing* d_{003} dari 7,81 Å menjadi 10,77 Å yang ditunjukkan oleh pergeseran 2θ 11,32 menjadi 8,44 dan untuk rasio mol Zn/Al 4:1 kenaikan *basal spacing* d_{003} yang diakibatkan masuknya anion heksasianoferrat(II) ke dalam antar lapis hidrotalsit Zn-Al-Cl ditunjukkan oleh kenaikan *basal spacing* d_{003} dari 7,81 Å menjadi 10,93 Å yang ditunjukkan oleh pergeseran 2θ 11,32 menjadi 8,08.



Gambar 3 Difraksi sinar-X hidrotalsit Zn-Al-Cl sebelum dan setelah pertukaran anion; (A) hidrotalsit Zn-Al-Cl dan Zn-Al-Fe(CN)₆ rasio 2:1 (B) hidrotalsit Zn-Al-Cl dan Zn-Al-Fe(CN)₆ rasio 3:1 (C) hidrotalsit Zn-Al-Cl dan Zn-Al-Fe(CN)₆ rasio 4:1

Berdasarkan hasil tersebut menunjukkan bahwa anion Cl⁻ yang ukurannya lebih kecil telah tergantikan oleh anion [Fe(CN)₆]⁴⁻ yang ukurannya lebih besar, meskipun pada kenyataannya belum tertukar sempurna karena masih munculnya sejumlah kecil anion Cl⁻ pasca pertukaran meskipun intensitasnya telah menurun. Untuk uji pertukaran anion klorida dengan heksasianoferrat(II) ini ternyata diperoleh hasil bahwa rasio mol 4:1 lebih murni hasilnya jika dibandingkan dengan rasio mol 2:1 dan 3:1. Senyawa baru hasil pertukaran anion klorida dan kalium heksasianoferrat(II) ini disebut dengan hidrotalsit Zn-Al-[Fe(CN)₆].

Selain ditinjau dari difraktogram XRD, pertukaran anion klorida dengan heksasianoferrat(II) juga diamati dengan spektra FT-IR seperti ditunjukkan oleh Gambar 3.4 dimana OH *stretching* dan Vibrasi OH *bending* yang menunjukkan H₂O pada antar lapis

hidrotalsit Zn-Al-Cl dan Zn-Al-[Fe(CN)₆] ada pada bilangan gelombang tertentu, selain itu juga terdapat serapan metal oksida untuk hidrotalsit Zn-Al-Cl maupun hidrotalsit Zn-Al-[Fe(CN)₆] yang sangat khas untuk hidrotalsit. Perbedaan utama antara spektra FTIR sebelum dan setelah pertukaran anion klorida dengan heksasianoferrat(II) adalah munculnya serapan baru CN nitril pada bilangan gelombang 2098 cm⁻¹ dan hal ini memperkuat bukti bahwa anion klorida pada antarlapis hidrotalsit Zn-Al-Cl telah tergantikan oleh anion heksasianoferrat(II).

Berdasarkan hasil FT-IR (Gambar 3.4) dapat diketahui bahwa OH *stretching* dan Vibrasi OH *bending* yang menunjukkan H₂O pada antar lapis hidrotalsit Zn-Al-Cl untuk rasio mol 2:1 ditunjukkan pada bilangan gelombang 3425 dan 1627 cm⁻¹ dan untuk Zn-Al-[Fe(CN)₆] terjadi kenaikan vibrasi untuk OH *stretching* menjadi 3456 dan penurunan vibrasi OH *bending* menjadi 1620 cm⁻¹ serta vibrasi metal oksida Zn-O-Al pada 447 cm⁻¹ untuk klorida dan 493 cm⁻¹ untuk heksasianoferrat(II).

Untuk rasio mol 3:1 OH *stretching* dan Vibrasi OH *bending* yang menunjukkan H₂O pada antar lapis hidrotalsit Zn-Al-Cl ditunjukkan pada bilangan gelombang 3448 dan 1627 cm⁻¹ dan untuk Zn-Al-[Fe(CN)₆] terjadi penurunan vibrasi untuk OH *stretching* yaitu pada bilangan gelombang 3456 dan Vibrasi OH *bending* sama pada 1627 cm⁻¹ serta vibrasi metal oksida Zn-O-Al pada 424 cm⁻¹ untuk klorida dan 432 cm⁻¹ untuk heksasianoferrat(II) sedangkan untuk mol 4:1 OH *stretching* dan Vibrasi OH *bending* yang menunjukkan H₂O pada antar lapis hidrotalsit Zn-Al-Cl ditunjukkan pada bilangan gelombang 3448 dan 1620 cm⁻¹ dan untuk Zn-Al-[Fe(CN)₆] juga ada pada bilangan gelombang 3448 dan Vibrasi OH *bending* menjadi 1627 cm⁻¹ serta vibrasi metal oksida Zn-O-Al pada 424 cm⁻¹ untuk klorida dan 408 cm⁻¹ untuk heksasianoferrat(II) dan munculnya serapan baru pasca pertukaran yang ditunjukkan oleh bilangan gelombang 2098 cm⁻¹ untuk vibrasi CN nitril pada rasio mol 2:1, 3:1 dan 4:1.

3.2 Sintesis hidrotalsit Zn-Al-NO₃

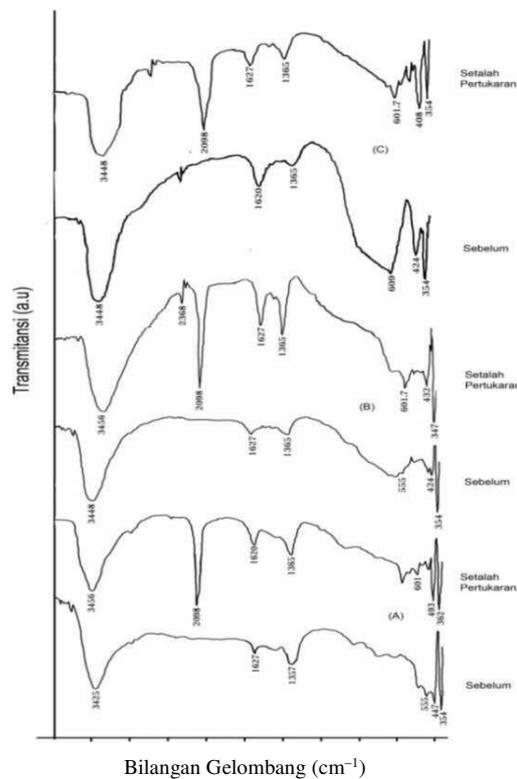
Proses sintesis hidrotalsit pada penelitian ini dilakukan dengan metode stoikiometri dengan mengasumsikan jumlah muatan positif dan negatif yang ada pada hidrotalsit. Reaksi yang terjadi pada sintesis hidrotalsit Zn-Al-NO₃ sama dengan pada sintesis hidrotalsit Zn-Al-Cl sebelumnya. Uji kristalinitas hidrotalsit dilakukan dengan menggunakan difraktogram XRD. Hasil difraktogram pada sintesis hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dengan metode stoikiometri pada rasio mol 2:1, 3:1 dan 4:1.

Hidrotalsit yang disintesis pada penelitian ini memiliki kemiripan dengan difraktogram hidrotalsit Zn-Al-NO₃ yang telah disintesis oleh Kloprogge *et al.* (2002) dengan $d_{003} = 8,81 \text{ \AA}$, Isyana (2007) dengan $d_{003} = 8,83 \text{ \AA}$ dan Ernawati (2009) dengan $d_{003} = 8,82 \text{ \AA}$. Hidrotalsit hasil sintesis ini selain dikarakterisasi menggunakan XRD, juga dikarakterisasi menggunakan FTIR. Hasil karakterisasi dari hidrotalsit Zn-Al-NO₃ menggunakan FTIR ditunjukkan oleh spektra pada Gambar 6 dimana serapan pada bilangan gelombang dapat dilihat dengan munculnya serapan kuat dan tajam pada daerah bilangan gelombang 1381 cm⁻¹ dan serapan lemah pada bilangan gelombang 609 cm⁻¹. Vibrasi OH *stretching* dari gugus hidroksi pada permukaan hidrotalsit Zn-Al dan air pada ruang antar lapisnya yang ditunjukkan pada daerah bilangan gelombang 3448 cm⁻¹ untuk semua hidrotalsit Zn-Al-NO₃.

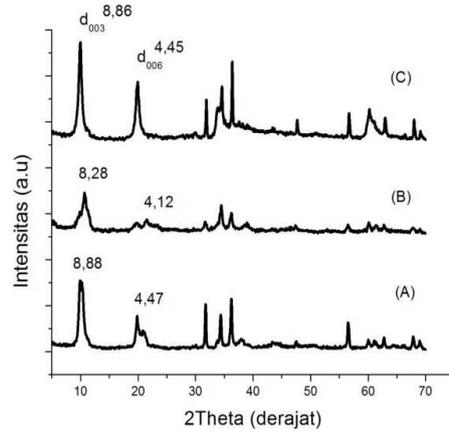
Serapan OH *bending* teramati pada daerah bilangan gelombang 1627 cm⁻¹ untuk semua hidrotalsit Zn-Al-NO₃, sedangkan ikatan Zn-O-Al masing-masing ditunjukkan pada bilangan gelombang 424 cm⁻¹ untuk masing-masing hidrotalsit Zn-Al-NO₃ 2:1 dan hidrotalsit Zn-Al-NO₃ 3:1 serta 432 cm⁻¹ untuk hidrotalsit Zn-Al-NO₃ 4:1. Data penelitian ini mirip dengan penelitian yang dilakukan oleh Zie *et al.* (2003) vibrasi OH *stretching* dan *bending* masing-masing 3400 dan 1600 cm⁻¹ serta munculnya serapan khas untuk nitrat

pada 1384 cm⁻¹, Nindiyasari (2008) dengan vibrasi OH *stretching* dan *bending* masing-masing 3456 dan 1627 cm⁻¹ serta munculnya serapan khas untuk nitrat pada 1381 dan 601,7 cm⁻¹ dan vibrasi OH *stretching* dan *bending* masing-masing 3448 dan 1627 cm⁻¹ serta munculnya serapan khas untuk nitrat pada 1381 dan 609 cm⁻¹. Komposisi kimia hidrotalsit Zn-Al-NO₃ yang telah disintesis ditunjukkan pada Tabel 3.

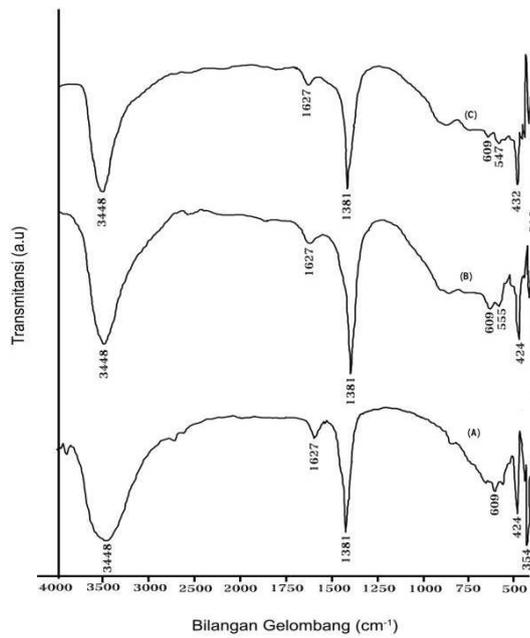
Tabel 3. digunakan untuk menentukan rumus empirik hidrotalsit Zn-Al-NO₃ sesuai rumus umum [M^{II}_(1-x)M^{III}_x(OH)₂]^{x+}[A^{m-}]_{x/m}.zH₂O, untuk rasio mol Zn/Al 4:1 diperoleh Zn_{0,79}Al_{0,20}(OH)₂(NO₃)_{0,20}.0,37H₂O, untuk rasio mol Zn/Al 3:1 diperoleh Zn_{0,72}Al_{0,28}(OH)₂(NO₃)_{0,28}.0,36H₂O dan untuk rasio mol Zn/Al 2:1 diperoleh Zn_{0,65}Al_{0,35}(OH)₂(Cl)_{0,35}.0,35H₂O. Rumus empirik tersebut mendekati rasio rasio mol Zn/Al yang digunakan pada saat sintesis.



Gambar 4. Spektra FT-IR hidrotalsit Zn-Al-Cl sebelum dan setelah pertukaran anion; (A) hidrotalsit Zn-Al-Cl dan Zn-Al-Fe(CN)₆ rasio 2:1 (B) hidrotalsit Zn-Al-Cl dan Zn-Al-Fe(CN)₆ rasio 3:1 (C) hidrotalsit Zn-Al-Cl dan Zn-Al-Fe(CN)₆ rasio 4:1



Gambar 5. Difraksi sinar-X hidrotalsit Zn-Al-NO₃ (a) hidrotalsit Zn-Al-NO₃ rasio Zn/Al 2:1 (b) hidrotalsit Zn-Al-NO₃ rasio Zn/Al 3:1 dan (c) hidrotalsit Zn-Al-NO₃ rasio Zn/Al 4:1



Gambar 6. Spektra FTIR hidrotalsit Zn-Al-NO₃ (a) hidrotalsit Zn-Al-NO₃ rasio Zn/Al 2:1 (b) hidrotalsit Zn-Al-NO₃ rasio Zn/Al 3:1 (c) hidrotalsit Zn-Al-NO₃ rasio Zn/Al 4:1

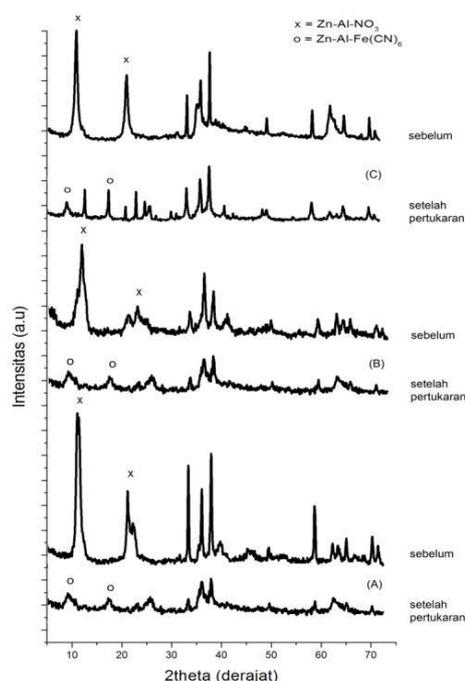
Tabel 3 Hasil analisis kimia hidrotalsit Zn-Al-NO₃

	Komposisi Hidrotalsit (% b/b)					
	Rasio mol Zn/(Al-NO ₃)					
	2		3		4	
	%	mol	%	mol	%	mol
Zn	35,20	0,54	37,60	0,48	40,00	0,612
Al	7,94	0,29	6,30	0,23	4,46	0,165
H ₂ O	5,24	0,29	5,24	0,29	5,24	0,291
Rasio Zn/AL	1,86		2,57		3,95	

3.3 Pertukaran Anion Nitrat dengan heksasianoferrat(II)

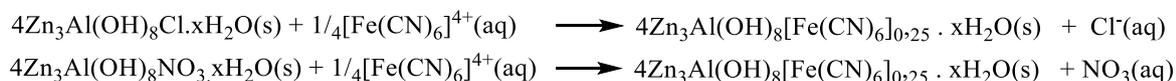
Uji pertukaran anion nitrat dengan heksasianoferrat(II) dilakukan secara tidak langsung yaitu dengan cara menambahkan larutan kalium heksasianoferrat(II) ke dalam suspensi hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan sebelum dilakukan pertukaran anion nitrat dengan heksasianoferrat(II) rasio mol yang akan di pertukarkan dihitung terlebih dahulu. Pertukaran anion nitrat oleh heksasianoferrat(II) pada hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dengan rasio mol 2:1 diamati dengan difraktogram XRD dan FTIR. Untuk pengamatan hasil yang ditinjau dari hasil difraktogram XRD, dapat dilihat dengan mengamati adanya kenaikan *basal spacing* d₀₀₃ yang diakibatkan masuknya anion heksasianoferrat(II) ke dalam antar lapis hidrotalsit Zn-Al-NO₃ untuk menggantikan anion nitrat. Kenaikan *basal spacing* d₀₀₃ dari 8,88 Å menjadi 10,42 Å yang ditunjukkan oleh pergeseran 2θ 9,98 menjadi 8,1. Untuk rasio mol 3:1 Kenaikan *basal spacing* d₀₀₃ dari 8,26 menjadi 10,91 Å, yang ditunjukkan oleh pergeseran 2θ 10,7 menjadi 8,1 dan untuk rasio mol 4:1 Kenaikan *basal spacing* d₀₀₃ dari 8,86 menjadi 10,99 Å yang ditunjukkan oleh pergeseran 2θ 9,98 menjadi 8,041. Kenaikan *basal spacing* tersebut menunjukkan bahwa anion heksasianoferrat(II) yang ukurannya lebih besar dapat mendesak dan menggantikan anion nitrat yang ukurannya lebih kecil, seperti telah ditunjukkan oleh Gambar 3.7. Selanjutnya untuk senyawa baru hasil pertukaran anion nitrat dan kalium heksasianoferrat(II) ini disebut dengan hidrotalsit Zn-Al-[Fe(CN)₆].

Selain ditinjau dari difraktogram Sinar-X, pertukaran anion nitrat dengan heksasianoferrat(II) juga ditinjau dari hasil analisis dengan spektra FTIR seperti ditunjukkan oleh Gambar 3.8 dimana terlihat bahwa OH *stretching* dan vibrasi OH *bending* yang menunjukkan H₂O pada antar lapis juga terlihat pada bilangan gelombang tertentu untuk hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan Zn-Al-[Fe(CN)₆], selain itu juga terdapat serapan metal oksida untuk hidrotalsit Zn-Al-NO₃ maupun hidrotalsit Zn-Al-[Fe(CN)₆] yang sangat khas untuk hidrotalsit. Perbedaan yang paling utama antara spektra FTIR sebelum dan setelah pertukaran dengan heksasianoferrat(II) adalah munculnya CN nitril pada bilangan gelombang 2090 cm⁻¹ dan hal ini memperkuat bukti bahwa anion nitrat pada antar lapis hidrotalsit Zn-Al-NO₃ telah tergantikan oleh anion heksasianoferrat(II).



Gambar 7. Difraksi sinar-X hidrotalsit Zn-Al-NO₃ sebelum dan setelah pertukaran anion; (A) hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan Zn-Al-Fe(CN)₆ rasio 2:1 (B) hidrotalsit Zn-Al-

mengganti anion klorida dan nitrat pada antar lapis hidrotalsit dengan anion heksasianoferrat(II). Rasio mol antara anion nitrat dan klorida dengan anion heksasianoferrat(II) adalah 1:4. Anion nitrat dan klorida yang berada pada antar lapis hidrotalsit akan tergantikan semua oleh anion heksasianoferrat(II). Rasio ini didasarkan pada persamaan reaksi berikut:



3.4 Kapasitas Pertukaran Anion NO₃⁻ dan Cl⁻ terhadap Anion [Fe(CN)₆]⁴⁻

Kapasitas pertukaran anion diartikan sebagai ukuran jumlah anion yang mampu mengganti anion awal. Nilai kapasitas pertukaran anion yang besar menunjukkan bahwa anion tersebut merupakan penukar anion yang baik. Urutan kekuatan dalam pertukaran anion dipengaruhi oleh muatan ion, densitas 10 elektron, dan ikatan hidrogen (Halcom-Yanberry, 2002).

Proses pertukaran anion pada hidrotalsit dilakukan secara tidak langsung yaitu dengan cara menambahkan larutan kalium heksasianoferrat(II) ke dalam suspensi hidrotalsit Zn/Al klorida dan nitrat. Campuran tersebut kemudian diaduk selama 2 jam untuk kemudian di hidrothermal pada suhu tertentu. Setelah dilakukan hidrothermal, campuran tersebut disentrifuge untuk memisahkan suspensi tersebut. Cairan hasil sentrifuge ini dianalisis dengan AAS dan digunakan untuk menentukan kapasitas pertukaran anion Zn-Al-hidrotalsit. Nilai kapasitas pertukaran anion Zn-Al-hidrotalsit dapat dilihat pada Tabel 3.4 berikut:

Tabel 4. Hasil kapasitas pertukaran anion klorida dan nitrat terhadap [Fe(CN)₆]⁴⁻

Rasio Zn/Al	meq/100 mg Hidrotalsit	
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
2:1	205,55	289,35
3:1	189,08	233,48
4:1	118,17	137,511

Tabel 4. tersebut menunjukkan bahwa nilai kapasitas pertukaran anion Zn-Al-hidrotalsit berbanding terbalik dengan rasio mol Zn/Al, semakin besar rasio mol Zn/Al maka nilai kapasitas pertukaran anion dari hidrotalsit semakin kecil. Hal tersebut terjadi karena semakin tinggi rasio mol Zn/Al fraksi mol anion dalam struktur hidrotalsit semakin kecil. Artinya setiap 100 g hidrotalsit, jumlah mol anion tertukar akan semakin kecil dengan kenaikan rasio mol Zn/Al.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian tentang sintesis pengaruh rasio molar hidrotalsit Zn/Al terhadap karakteristik pertukaran ion, dapat di simpulkan sebagai berikut:

1. Difraktogram hidrotalsit Zn/Al setelah pertukaran ion dengan heksasianoferrat(II) menunjukkan pergeseran basal spacing menjadi lebih besar, dimana hal tersebut menandakan bahwa ion heksasianoferrat(II) telah masuk dan menggantikan ion nitrat dan klorida.
2. Kapasitas pertukaran NO₃⁻ terhadap Fe(CN)₆⁴⁻ untuk masing-masing rasio mol 2:1 sebesar 289,35 meq, rasio mol 3:1 sebesar 233,48 meq dan untuk rasio mol 4:1 sebesar 137,511 meq/100 mg hidrotalsit. Kapasitas pertukaran Cl⁻ terhadap Fe(CN)₆⁴⁻ masing-masing untuk rasio mol 2:1 sebesar 205,55 meq, rasio mol 3:1 sebesar 189,08 meq dan rasio mol 4:1 sebesar 118,17 meq/100 mg hidrotalsit.

3. Berdasarkan hasil XRD dapat diketahui bahwa pertukaran anion nitrat dengan heksasianoferrat(II) jauh lebih baik dibandingkan dengan anion klorida karena pada nitrat kapasitas pertukarannya lebih besar serta menunjukkan keteraturan pasca pertukaran dengan heksasianoferrat(II), dan hasil tersebut telah dibuktikan.

Daftar Pustaka

- Bejoy, N., 2001, Hydrotalcite: The Clay that Cures, diakses tanggal 20 Maret 2010, www.ias.ac.in/resonance/Feb2001p57-61.html,
- Ernawati, T., 2009, Studi Efek Memori (Memory Effect) Hidroksida Ganda Terlapis Zn-Al yang Mengandung Anion Cl⁻, NO₃⁻ dan SO₄²⁻, Thesis, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- E.Kanezaki., 1997, Effect of Atomic Ratio Mg/Al in Layers Of Mg and Al Layered Double Hydroxide on Thermal Stability Of Hydrotalcite-Like Layered Structure By Means Of In Situ High Temperature Powder X-Ray Difrraction, *Material Research Bulletin*, Vol. 33 No.5, 773-778
- Gaines, R. *et al.*, 1997, *Dana's New Mineralogy*. John Wiley and Sons, New York, p.1819
- Holgado, MJ., V., Rives, M.S., Sanroman, P., Malet, 1996, Hexacyanoferrate-Interlayered hydrotalcite, *J.Solid State Anionics*, 92, 273-283
- Halcom dan Yanberry, F.M., 2002, *Layered Double Hidroxide: Morphology, Interlayer Anion, and the Origins of Life*, Dissertation, University of North Texas, Texas.
- Isyana, N.A., 2007, Kajian Adsorpsi Cr(III) dalam Limbah Sintetik dan Limbah Industri Penyamakan Kulit Oleh Adsorben Zn/Al Hydrotalcite, Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Kanezaki, E., 1998, Effect of atomic ratio Mg/Al in layers of Mg and Al layered double hydroxide on thermal stability of hydrotalcite-like layered structure by means of in situ high temperature powder X-ray diffraction. *Mater. Res. Bull.* 33, 773.
- Kloprogge, J.T., Hickey, L., Frost, R., 2004, The Effect of Synthesis pH and Hydrothermal Treatment on The Formation of Zinc Aluminium Hydrotalcite, *J. Solid State Chem.*, 177, 4047
- Mengliang, T., Hongyan, C., Zhanhong Y., dan Runjuan, W., 2011, The Effect Of Zn-Al-Hydrotalcite Compositied with Calcium Stearate and β -Diketone on the Thermal Stability of PVC, *Int. J. Mol. Sci.*, 12, 1756-1766
- Miyata, S., 1983, Anion Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays Clay Miner.*, 31, 4, 305-311
- Roto, 2005, Electron and Ion Transport In Redox Active Transition Metals Layered Double Hydroxides, Dissertation, The University of Brunswick.
- Xianmei, X., Xia, A., Xiulan, W., dan Zhizhong, W., 2003 Preparation, Characterization and Aplication of Zn/Al Hydrotalcite-Like *Coumpound*, *J.Chem. Nat. Gas*, 12, 4, 259-263.
- Zie, X., An, X., Wang, X., dan Wang, Z., 2003, Preparation, Characterization and Application of ZnAlLa-Hydrotalcite-Like Compounds, *J. of Nat. Gas Chem.*, 12, 259-263
- Zeng, H.C., dan Xu, Z.P., 2001, Anionic Interactanions in Crystallite Growth CoMgAl-hydrotalcite-like-Compounds, *J.Chem Mater.*, 13, 4555-4563