



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMANFAATAN ADMISEL  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br SEBAGAI  
MEDIA UNTUK MENENTUKAN KADAR TIMAH MELALUI  
REAKSI REDUKSI DENGAN METILEN BIRU**

**SKRIPSI**

**KHARISMA AMALIA LUKMAN**

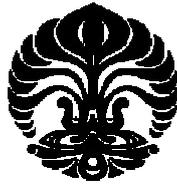
**0606029031**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**PROGRAM KIMIA**

**DEPOK**

**JULI 2010**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMANFAATAN ADMISEL  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br SEBAGAI MEDIA  
UNTUK MENENTUKAN KADAR TIMAH MELALUI REAKSI  
REDUKSI DENGAN METILEN BIRU**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains**

**KHARISMA AMALIA LUKMAN  
0606029031**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM KIMIA  
DEPOK  
JULI 2010**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Kharisma Amalia Lukman  
NPM : 0606029031  
Tanda Tangan :  
Tanggal : 02 Juli 2010



## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :  
Nama : Kharisma Amalia Lukman  
NPM : 0606029031  
Program Studi : Kimia  
Judul Skripsi : Pemanfaatan Admisesel  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br sebagai Media untuk Menentukan Kadar Timah Melalui Reaksi Reduksi dengan Metilen Biru

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Drs. Tresye Utari, M.Si ( )  
Pembimbing II : Dr.rer.nat Widajanti Wibowo ( )  
Penguji : Dr. Yoki Yulizar ( )  
Penguji : Drs. Sunardi, M.Si ( )  
Penguji : Dr. Riwandi Sihombing ( )

Ditetapkan di : Depok  
Tanggal : Juli 2010

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, Penulis dapat menyelesaikan Karya Utama Sarjana Kimia ini. Penulisan Karya Utama ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains Jurusan Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia. Karya Utama ini disusun berdasarkan hasil penelitian di laboratorium penelitian Departemen Kimia, FMIPA-UI.

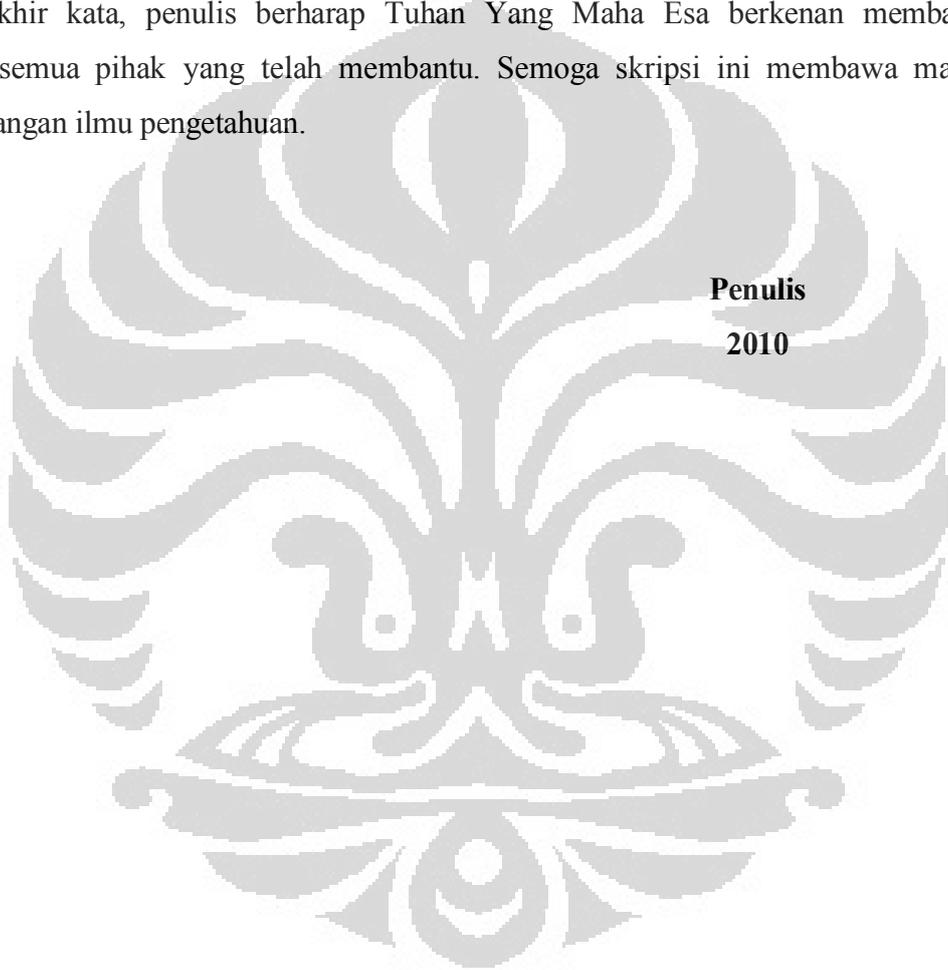
Terimakasih yang sangat besar ingin penulis sampaikan untuk Ibu atas kasih yang telah dan akan terus mengalir untuk penulis, Bapak atas keteladanan dan kedisiplinan yang diajarkan, adik-adik penulis: Anggi, Tegar, Genta dan Dita, Bu Nenek, Bude, Mas Vega, Firly dan Kresna atas kasih sayang, doa, dukungan dan pengertian yang tulus. Sahabat penulis: Lisa dan Siska atas semua hal yang diberikan: dukungan, doa, tempat berbagi dan pengingat. Ayudiani untuk persahabatan 4 tahun terhebat dan tahun-tahun yang akan datang.

Penulis menyadari bahwa banyak bantuan dan bimbingan yang diperoleh penulis dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dra.Tresye Utari, M.si selaku Pembimbing I dan koordinator penelitian Departemen Kimia FMIPA-UI yang telah membimbing, memberikan perhatian, waktu, masukan dan ilmu pengetahuan selama mengerjakan penelitian ini.
2. Dr.rer.nat Widajanti Wibowo selaku Pembimbing II dan Pembimbing Akademik yang telah membimbing penulis selama penelitian maupun selama perkuliahan.
3. Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA-UI, beserta seluruh staf dosen, atas kesempatan dan ilmu yang diberikan selama ini.
4. Para laboran Departemen Kimia: Mba Ina, Mba Cucu, Mba Ema, Mba Tri, Mba Indri. Staf Tata Usaha: Pak Marji dan Pak Hadi. Staf Lab. Afiliasi: Kak Arya, Kak Alvin, Kak Rasyid dan Kak Aprizul. Tidak lupa juga untuk Pak Sukiri, Pak Amin dan Pak Sutrisno.
5. Teman Seperjuangan Kartika, atas pengertian, masukan, kritikan, diskusi-diskusi yang mencerah 'pola pikir' dan saling mensupport hingga detik-detik terakhir penelitian.
6. Pak Wisnu (BATAN) yang membantu analisis XRD dan Ibu Morina (LEMIGAS) yang membantu analisis BET.

7. Teman-teman penelitian di lantai 3 dan 4; Vania R, Britsanti, Nanik, Faiza, Kak Golda, Kak Iren, Kak Daniel, Kak Tj, Hogan, Indra, Winda, Annisa, Kak Agung, Tanti, Vania V, Atika, Rindu, Wisnu, Tantri, Steffany, Feni, Kak Meta, Kak Adine, Kak Fery dan Mba Siska.
8. Teman-teman Kimia angkatan 2006: Tere, Raima, Nissia, Kanty, Reka, DeWe, Nining, Diana, Feri, Putu, Novi, Sopi, Riry, Wiwit, Noval, Didit, Tirta, Yudha, 'eNTiSiers' yang tidak dapat disebutkan satu persatu atas doa dan dukungan yang kalian berikan serta untuk adik-adik kimia angkatan 2007, 2008 dan 2009.

Akhir kata, penulis berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan.



**Penulis**  
**2010**

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Kharisma Amalia Lukman  
NPM : 0606029031  
Program Studi : Kimia  
Departemen : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Pemanfaatan Admisel  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/HDTMA-Br}$  sebagai Media untuk Menentukan Kadar Timah Melalui Reaksi Reduksi dengan Metilen Biru

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : 02 Juli 2010  
Yang menyatakan

( Kharisma Amalia Lukman )

## ABSTRAK

Nama : Kharisma Amalia Lukman  
Program Studi : Kimia  
Judul : Pemanfaatan Admigel  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br sebagai Media untuk Menentukan Kadar Timah Melalui Reaksi Reduksi dengan Metilen Biru

Jika timah digunakan sebagai bahan pembungkus untuk makanan dan minuman, akan ada Sn yang terlarut dalam jumlah yang sangat kecil yaitu sekitar 0.06 ppm dalam makanan atau minuman tersebut. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kadar timah menggunakan metode spektrofotometri DRS UV-Vis berdasarkan reduksi dengan metilen biru oleh Sn dalam medium admigel  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br. Gamma-alumina diperoleh melalui kalsinasi (NH<sub>4</sub>)Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O pada suhu 900 °C selama 6 jam. Admigel  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br dipreparasi melalui adsorpsi surfaktan HDTMA-Br pada  $\gamma$ -alumina pada CAC (*Critical Admicelle Concentration*) optimum, nilai ini diperoleh dari kurva isoterm adsorpsi HDTMA-Br pada  $\gamma$ -alumina. Hasil penelitian menunjukkan pembentukan admigel  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br terjadi pada pH 10 dan konsentrasi HDTMA-Br 800  $\mu$ M. Struktur kristal  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dikarakterisasi melalui metode *x-ray diffraction* dan pembentukan admigel  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br dikarakterisasi dengan FT-IR. Penentuan kadar Sn<sup>2+</sup> dengan metode ini berdasarkan pada reduksi metilen biru oleh SnCl<sub>2</sub> dalam larutan HCl. Pengurangan warna metilen biru sebanding dengan konsentrasi Sn<sup>2+</sup> dalam larutan, dengan asumsi bahwa semua Sn<sup>2+</sup> dalam larutan teroksidasi oleh metilen biru dalam media admigel. Dalam penelitian ini, konsentrasi SnCl<sub>2</sub> minimum yang mereduksi metilen biru adalah Sn 5.3 x 10<sup>-7</sup> M.

Kata Kunci : admigel; adsorpsi; CAC; CMC; HDTMA-Br; timah;  $\gamma$ -alumina; XRD; DRS; FT-IR.

xiv+58 halaman; 35 gambar; 19 lampiran; 3 tabel.

Daftar Pustaka : 24 (1971-2009)

## ABSTRACT

Name : Kharisma Amalia Lukman  
Program Study : Chemistry  
Title : Utilization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br Admicelle as Medium for the Determination of Tin Content Based on the Reduction Reaction of Methylene Blue

In case of tin (Sn) is used in the packaging material for food or beverage, a very small quantity of Sn will be dissolved in the food or drink around 0.06 ppm. This study is aimed to determine the Sn concentration using DRS UV-Vis Spectrophotometry method based on the reduction of methylene blue adsorption in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br admicelle medium.  $\gamma$ -alumina was obtained calcination of (NH<sub>4</sub>)Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O at a temperature of 900 °C for 6 hours.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br admicelle was prepared by adsorption of HDTMA-Br surfactant in  $\gamma$ -alumina at the optimum CAC (*Critical Admicelle Concentration*) value, which was obtained from the adsorption isotherm curve of HDTMA-Br surfactant on  $\gamma$ -alumina. The results showed that the formation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br admicelle optimum occurred at pH 10 and HDTMA-Br concentration of 800  $\mu$ M. The crystal structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was characterized by x-ray diffraction method and the formation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDTMA-Br admicelle was characterized by FT-IR. The determination of Sn<sup>2+</sup> was conducted based on the reduction of methylene blue by SnCl<sub>2</sub> in HCl solution. The decolorization of methylene blue is equivalent with the Sn<sup>2+</sup> concentration in solution, assumed that all Sn<sup>2+</sup> in solution were oxidized by methylene blue in admicelle medium. In this study, the minimum concentration of SnCl<sub>2</sub> was found Sn 5.3x 10<sup>-7</sup> M.

Key Words : admicelle; adsorption; CAC; CMC; HDTMA-Br; tin;  $\gamma$ -alumina; XRD; DRS; FT-IR.

xiv +58 pages ; 35 pictures; 19 attachment; 3 tables.

Bibliography : 24 (1971-2009)

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN .....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH .....	vi
ABSTRAK .....	vii
DAFTAR ISI .....	ix
DAFTAR GAMBAR .....	xi
DAFTAR TABEL .....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN .....	xiv
<b>1. PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan .....	2
1.4 Hipotesis .....	3
<b>2. TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Tinjauan umum Alumina .....	4
2.1.1 Jenis dan Struktur Alumina .....	4
2.1.2 $\gamma$ - Alumina .....	5
2.1.3 Pembuatan $\gamma$ - Alumina .....	6
2.1.4 Alumina sebagai adsorben.....	6
2.2 Surfaktan.....	7
2.2.1 Klasifikasi surfaktan .....	8
2.2.2 Adsorpsi surfaktan pada antarmuka padat-cair.....	11
2.2.3 Mekanisme adsorpsi surfaktan .....	11
2.2.4 Isoterm adsorpsi.....	13
2.3 Pembentukan admisel .....	15
2.3.1 Adsorpsi surfaktan pada permukaan substrat padatan.....	15

2.3.2 Daerah admisel .....	17
2.4 Metilen Biru .....	18
2.5 Timah (II) Klorida .....	19
2.6 Karakterisasi .....	20
2.6.1 Spektrofotometer <i>Ultra Violet-Visible</i> (UV-Vis) .....	20
2.6.2 Difraksi sinar-x .....	22
2.6.3 Spektrofotometer FT-IR .....	23
2.6.4 <i>Diffuse reflectance Spectrophotometer</i> (DRS).....	24
2.6.5 Analisis Luas Permukaan dan Ukuran Pori dengan Metode <i>Brunauer-Emmet-Teller</i> (BET).....	25
<b>3. METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>28</b>
<b>4. PEMBAHASAN .....</b>	<b>34</b>
<b>5. KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>54</b>
<b>DAFTAR REFERENSI .....</b>	<b>56</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>59</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Dekomposisi Alumina Terhidrat.....	4
Gambar 2.2 Stuktur $\gamma$ -Alumina.....	6
Gambar 2.3 Pengaruh pH terhadap Muatan Permukaan alumina.....	7
Gambar 2.4 Struktur Molekul Surfaktan.....	8
Gambar 2.5 Klasifikasi surfaktan berdasarkan gugus hidrofilik.....	9
Gambar 2.6 Stuktur <i>Hexadecyl trimethyl ammonium bromide</i> (HDTMA Br).....	10
Gambar 2.7 Mekanisme Pertukaran Ion.....	12
Gambar 2.8 Mekanisme Pembentukan Pasangan ion.....	12
Gambar 2.9 Mekanisme Ikatan Hidrogen.....	12
Gambar 2.10 Isoterm Adsorpsi Surfaktan pada Adsorben.....	16
Gambar 2.11 Pembagian Daerah Admisel.....	17
Gambar 2.12 Bentuk Oksidasi dan Reduksi Metilen Biru.....	18
Gambar 2.13 Struktur Timah (II) Klorida.....	19
Gambar 2.14 Tingkat energi elektron.....	21
Gambar 2.15. Difraksi sinar-X oleh Kristal.....	22
Gambar 2.16 Sinar spektrometer yang keluar sebagai <i>diffuse reflectance</i> .....	25
Gambar 4.1. Difraktogram $\gamma$ -Alumina Sintesis dari Tawas.....	34
Gambar 4.2 Difraktogram $\gamma$ -Alumina Sintesis dari $Al_2(SO_4)_3$ Pro Analisis... ..	35
Gambar 4.3 $\gamma$ -alumina hasil sintesis dari tawas.....	36
Gambar 4.4 Mekanisme Adsorpsi dari Alumina terhadap Asam dan Basa.....	37
Gambar 4.5 Kurva Penentuan PZC.....	38
Gambar 4.6 Struktur <i>Bromophenol Blue</i> .....	39
Gambar 4.7 Kurva kalibrasi HDTMA <sup>+</sup> .....	40
Gambar 4.8 Kurva Isoterm Adsorpsi HDTMA <sup>+</sup> pada $\gamma$ -Alumina.....	41

Gambar 4.9 Mekanisme Pembentukan Admigel.....	43
Gambar 4.10 Variasi pH terhadap Jumlah HDTMA <sup>+</sup> yang Teradsorpsi.....	45
Gambar 4.11 Reaksi redoks Metilen Biru.....	46
Gambar 4.12 Koefisien partisi metilen biru pada admigel.....	47
Gambar 4.13 Ilustrasi adsolubilisasi metilen Biru.....	48
Gambar 4.14 kurva standar kalibrasi metilen biru dengan Admigel.....	49
Gambar 4.15 Pengaruh Konsentrasi HCl terhadap Reaksi Redoks Metilen Biru.....	50
Gambar 4.16 Ilustrasi interaksi MB dalam admigel dan kompleks ion Sn (II) kloro.....	51
Gambar 4.17 Pengaruh Konsentrasi SnCl <sub>2</sub> terhadap Reaksi Redoks Metilen Biru.....	52
Gambar 4.18 Perbandingan reaksi redoks metilen biru dengan SnCl <sub>2</sub> (dalam HCl) dalam medium admigel dan tanpa admigel.....	53
Gambar 4.19 Ilustrasi interaksi MB dengan kompleks ion Sn (II) kloro tanpa admigel.....	53

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Karakteristik Timah (II) Klorida .....	20
Tabel 4.1 Perbandingan Difraktogram $\gamma$ -Alumina Standar dan Sintesis dari Tawas dan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Pro Analisis .....	35
Tabel 4.2 Perbandingan Spektrum FT-IR $\gamma$ -Alumina, Hemimisel dan Admisel .....	44



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1:	Hasil XRD $\gamma$ -alumina hasil sintesis dari tawas .....	60
Lampiran 2:	XRD $\gamma$ -alumina hasil sintesis dari $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Pro Analisis .....	61
Lampiran 3:	XRD standar $\gamma$ -alumina .....	62
Lampiran 4:	Panjang Gelombang Maksimum Kompleks $[\text{HDTMA}]_2\text{BPB}$ dalam Fasa Kloroform .....	62
Lampiran 5:	Data Absorbansi $\text{HDTMA}^+$ Standar dan Pembuatan Kurva Standar $\text{HDTMA}^+$ .....	63
Lampiran 6:	Data penentuan PZC $\gamma$ -alumina sintesis .....	64
Lampiran 7:	Hasil Penentuan isoterm adsorpsi $\text{HDTMA}^+$ pada $\gamma$ -alumina .....	64
Lampiran 8:	Spektrum FTIR $\gamma$ -alumina .....	66
Lampiran 9:	Spektrum FTIR Hemimisel .....	67
Lampiran 10:	Spektrum FTIR Admigel .....	68
Lampiran 11:	Hasil penentuan pH optimum adsorpsi $\text{HDTMA-Br}$ pada permukaan $\gamma$ -alumina .....	69
Lampiran 12:	Hasil penentuan desorpsi $\text{HDTMA}^+$ dari admigel .....	70
Lampiran 13:	Spektrum DRS dan Data % Reflektan Standar dan Pembuatan Kurva Standar Metilen Biru yang diadsorpsi oleh admigel $\text{HDTMA}^+$ .....	70
Lampiran 14:	Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru .....	72
Lampiran 15:	Spektrum DRS Variasi $\text{HCl}$ dan Data % Reflektan variasi Konsentrasi $\text{HCl}$ terhadap Reaksi Redoks Metilen Biru .....	72
Lampiran 16:	Spektrum DRS Variasi $\text{SnCl}_2$ dan Data % Reflektan variasi Konsentrasi $\text{SnCl}_2$ terhadap Reaksi Redoks Metilen Biru .....	74
Lampiran 17:	Perbandingan Reaksi Reduksi Metilen Biru oleh $\text{SnCl}_2$ (dalam $\text{HCl}$ ) dalam Medium Admigel dan tanpa Admigel .....	76
Lampiran 18:	Penentuan koefisien partisi metilen biru pada admigel .....	77
Lampiran 19:	Hasil analisis BET $\gamma$ -alumina sintesis .....	80

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar belakang

Timah dalam bentuk Sn (II) dan Sn (IV) bersifat toksik yang dapat terakumulasi didalam tubuh manusia dan jaringan hewan. Sn (II) lebih toksik dibandingkan Sn (IV). Konsentrasi timah yang tinggi dalam tubuh dapat membawa pengaruh yang serius terhadap metabolisme seng (Zn). Timah banyak digunakan dalam industri makanan sebagai bahan pembungkus makanan dan minuman kaleng. Penggunaan lapisan timah sebagai pembungkus tersebut dapat menyebabkan adanya timah dalam jumlah yang sangat kecil yaitu sekitar 0.06 ppm yang terlarut dalam makanan/minuman (Madrakian & Ghazizadeh, 2009). Seiring dengan hal ini, diperlukan suatu metode untuk menganalisis kadar Sn dalam jumlah kecil.

Kadar logam timah dalam air selama ini ditentukan dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom-nyala (FAAS). Salah satunya menggunakan bahan pembakar asetilen-udara. Batas deteksi untuk penentuan Sn dengan metode ini berkisar pada tingkat konsentrasi 0,8 mg/L (American Public Health Assosiation, 1989). Oleh karena itu, perlu dikembangkan metode alternatif untuk penentuan kadar Sn dalam jumlah kecil.

Beberapa tahun belakangan ini terus dikembangkan penelitian pada bidang penentuan kadar logam dengan memanfaatkan surfaktan. Lapisan surfaktan yang diadsorpsi pada permukaan padatan membentuk admisel yang dapat digunakan sebagai katalis admiselar. Masing-masing substrat akan terkonsentrasi pada admisel sehingga reaksi berlangsung lebih cepat dengan menggunakan prinsip ini, hal ini sama dengan katalis miselar. Maka metode ini dapat digunakan untuk menganalisis kadar logam dalam jumlah kecil. Timah (Sn) dan metilen biru masing-masing teradsorpsi pada admisel. Pengurangan warna akibat reduksi metilen biru oleh Sn sebanding dengan jumlah Sn dalam sampel.

Alumina memiliki luas permukaan yang besar, bersifat hidrofilik dan biasanya digunakan sebagai penyerap senyawa polar. Afinitas adsorpsinya rendah untuk senyawa organik non polar, sehingga alumina dimodifikasi menggunakan

surfaktan membentuk admisel untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya. Aplikasi dari pembentukan admisel pada penelitian ini yaitu sebagai medium reduksi metilen biru dengan  $\text{SnCl}_2$ . Adsorpsi surfaktan pada permukaan alumina terjadi melalui interaksi antara muatan pada permukaan alumina dengan muatan lawan pada gugus hidrofilik surfaktan. Gaya van der Waals antar rantai hidrokarbon surfaktan berperan penting dalam pembentukan admisel pada permukaan. Proses adsorpsi surfaktan kationik pada permukaan alumina sangat dipengaruhi oleh pH larutan dan Point of Zero Charge (PZC) dari alumina (Gawade *et al.*, 2005).

Pada penelitian ini, dikembangkan metode penentuan kadar ion Sn menggunakan metode spektrofotometri *Diffuse Reflectance* (DRS) UV-Vis berdasarkan reduksi dengan metilen biru oleh Sn dalam medium admisel  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMA-Br}$ . Faktor-faktor yang sangat berpengaruh terhadap penentuan ion logam dengan metode ini adalah konsentrasi asam dan konsentrasi sampel Sn yang digunakan. Metode ini diharapkan dapat digunakan sebagai alternatif penentuan Sn dalam sampel.

## 1.2 Perumusan Masalah

Pada penelitian ini ingin diketahui apakah metode dengan media admisel ini dapat digunakan untuk menentukan kadar Sn melalui reaksi reduksi dengan metilen biru. Berapa konsentrasi surfaktan HDTMA-Br optimum dan pH optimum dalam pembentukan admisel yang digunakan sebagai media reduksi metilen biru oleh  $\text{SnCl}_2$  dan berapa konsentrasi HCl optimum dan konsentrasi Sn terkecil untuk mereduksi metilen biru.

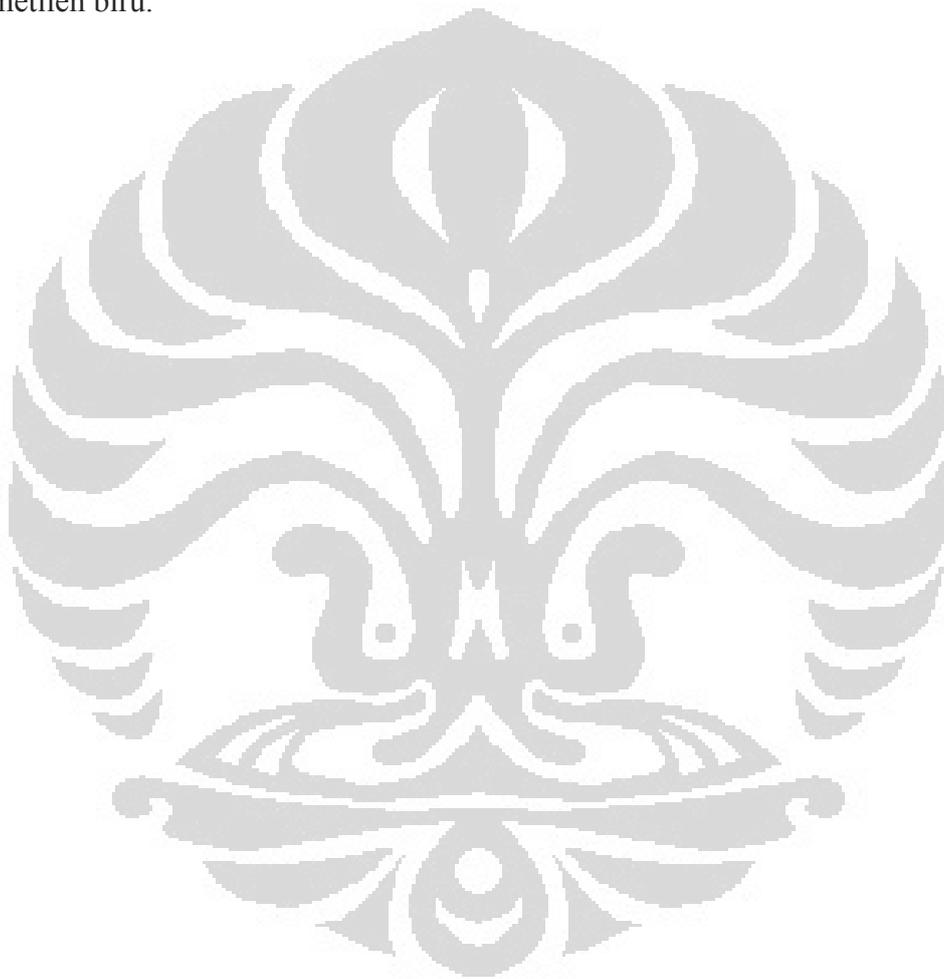
## 1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kadar Sn berdasarkan reaksi reduksi metilen biru oleh  $\text{Sn}^{2+}$  (dalam larutan asam) pada media admisel  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMA-Br}$ , menentukan pengaruh konsentrasi asam dan konsentrasi  $\text{Sn}^{2+}$  terkecil yang masih dapat terdeteksi dari variasi yang dilakukan serta pengaruh ada/tidaknya admisel terhadap reaksi reduksi metilen biru tersebut. Selain itu juga, bertujuan untuk membuat admisel  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMA-Br}$  yaitu dengan menentukan

konsentrasi HDTMA-Br optimum untuk membentuk bilayer pada kondisi pH optimum-nya.

#### 1.4 Hipotesis

Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini yaitu adanya admisel dapat mempercepat reaksi reduksi metilen biru oleh  $\text{SnCl}_2$  (dalam larutan asam) dan metode ini dapat digunakan untuk menentukan kadar  $\text{Sn}^{2+}$  dengan reaksi reduksi metilen biru.



## BAB 2

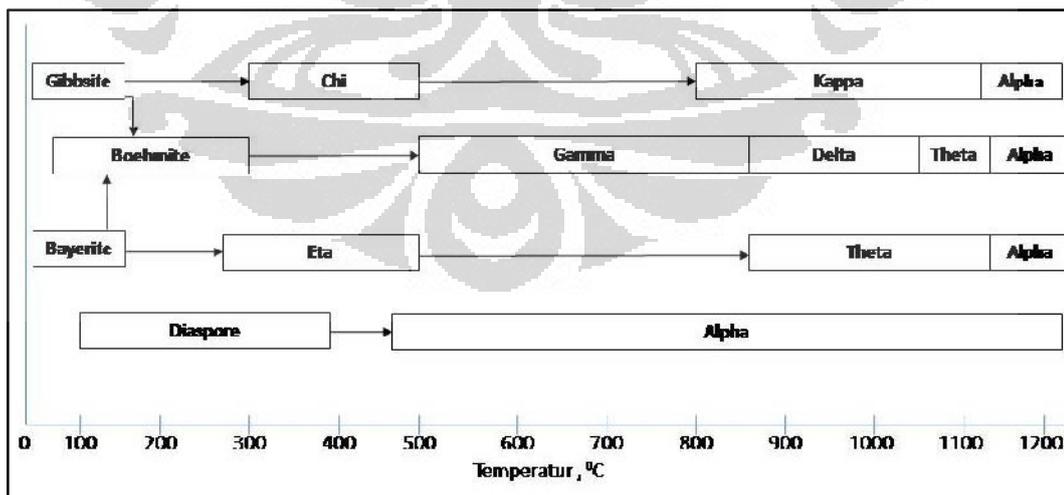
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Tinjauan Umum Alumina

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) merupakan oksida aluminium yang sering dimanfaatkan sebagai katalis dan adsorben. Alumina yang sering digunakan sebagai adsorben adalah alumina aktif, yaitu alumina yang terhidrat sebagian dan mempunyai struktur berpori serta merupakan bahan yang inert dengan kapasitas mengadsorpsi kelembaban yang tinggi. Alumina aktif bersifat stabil pada suhu tinggi dan memiliki kekuatan mekanis (Van Thoor, 1971).

##### 2.1.1 Jenis dan Struktur Alumina

Alumina terdapat dalam bentuk anhidrat dan terhidrat. Alumina anhidrat terdiri atas  $\alpha$ -alumina dan  $\gamma$ -alumina yang berbeda dalam bentuk kristalnya. Alumina terhidrat umumnya terdapat sebagai diaspor [β-alumina monohidrat/ $\beta\text{-AlO(OH)}$ ], bayerite [β-alumina trihidrat/ $\beta\text{-Al(OH)}_3$ ], boehmite [ $\alpha$ -alumina monohidrat/ $\alpha\text{-AlO(OH)}$ ], gibbsite [ $\alpha$ -alumina trihidrat/ $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ] (King, 1994).



Gambar 2.1 Dekomposisi Alumina terhidrat

Berdasarkan stukturanya, alumina dikelompokkan menjadi dua jenis yaitu alumina berstruktur stabil dan metastabil/alumina transisi (Augustine 1996; King 1994).

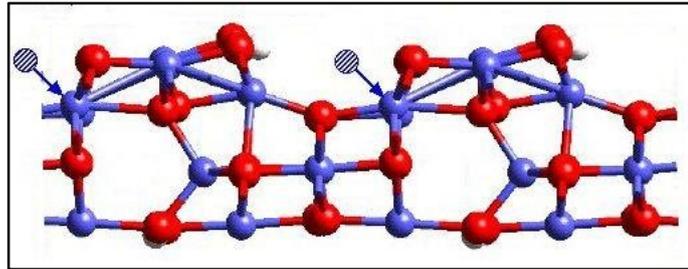
- a). Alumina stabil adalah  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan stuktur korondum yang dihasilkan dari pemanasan bayerite, boehmite, atau diaspore pada suhu di atas  $1100^\circ\text{C}$ .
- b). Alumina metastabil disebut sebagai alumina transisi karena fasa alumina ini dapat diubah menjadi fasa  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan pemanasan lebih lanjut. Berdasarkan kisaran temperatur pemanasannya, alumina transisi dikelompokkan menjadi dua (Augustine, 1996; King, 1994), yaitu:

- Kelompok  $\gamma$ -  
Kelompok ini berbentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0 - 0,6$ ), diperoleh dari pemanasannya boehmite dengan temperatur di bawah  $600^\circ\text{C}$ . Hasilnya meliputi alumina  $\chi$ -,  $\eta$ -, dan  $\gamma$ -.
- Kelompok  $\delta$ -  
Kelompok ini berbentuk alumina anhidrat, diperoleh dari pemanasan boehmite pada temperatur  $900^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ . Kelompok ini meliputi alumina  $\kappa$ -,  $\theta$ -, dan  $\delta$ -.

### 2.1.2 $\gamma$ - Alumina

$\gamma$ -alumina terdiri atas sejumlah alumina transisi yang diperoleh akibat suhu pemanasan yang berbeda-beda, yaitu  $\rho$ -,  $\chi$ -,  $\eta$ -,  $\gamma$ -alumina yang diperoleh pada suhu pemanasan dibawah  $600^\circ\text{C}$  dan  $\kappa$ -,  $\theta$ -,  $\delta$ - alumina yang diperoleh pada suhu pemanasan  $900$ - $1000^\circ\text{C}$ .

Struktur  $\gamma$ -alumina berbentuk spinel yang cacat. Satuan selnya terdiri dari 32 atom oksigen yang tersusun dalam kemasan rapat kubus (*cubic close packed*) yang mempunyai 12 lubang oktahedral dan 8 lubang tetrahedral dan ion  $\text{Al}^{3+}$  menempati  $21 \frac{1}{3}$  lubang-lubang itu secara acak. Ilustrasi struktur  $\gamma$ -alumina dapat dilihat pada Gambar 2.2 di bawah ini:



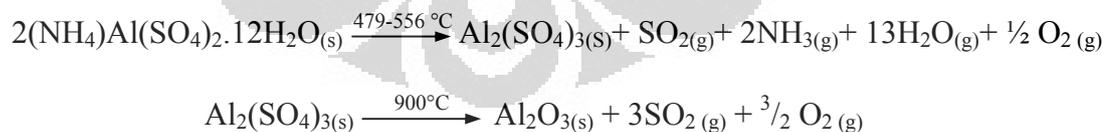
Gambar 2.2 Struktur  $\gamma$ -alumina

[Sumber: Sholberg, n.d.]

$\gamma$ -alumina paling sering dipakai sebagai katalis maupun adsorben, karena relatif lebih stabil pada suhu tinggi, stabil secara mekanis, mudah dibentuk dengan beragam ukuran pori.  $\gamma$ -alumina paling baik dibentuk dengan pemanasan boehmite yang akan menghasilkan  $\gamma$ -alumina dengan luas permukaan 150-200 m<sup>2</sup>/g, volume pori 0,5-1 cm<sup>3</sup>/g dan besarnya ukuran pori berkisar antara 2-12 nm (Zuckerman, 1993).

### 2.1.3 Pembuatan $\gamma$ - Alumina

Adsorben  $\gamma$ -alumina dapat dibuat dari kaolin yang direaksikan dengan ammonium sulfat. Reaksi antara kaolin dengan ammonium sulfat menghasilkan garam ammonium alum. Garam ammonium alum tersebut dapat diubah menjadi alumina dengan cara dekomposisi melalui pemanasan. Selain itu,  $\gamma$ -alumina juga dapat dibuat dengan mengkalsinasi tawas selama 6 jam pada suhu 900°C (Utari, 1994). Reaksi yang berlangsung selama pembakaran yaitu:



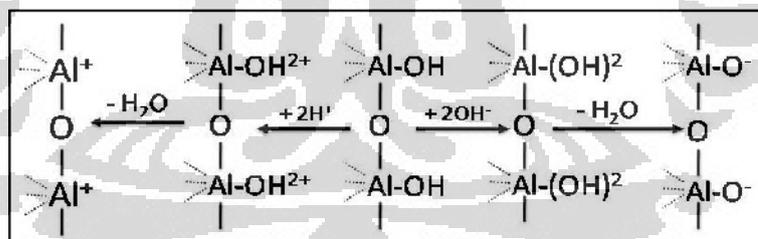
### 2.1.4 Alumina sebagai Adsorben

Alumina merupakan salah satu adsorben yang banyak dikembangkan karena sifatnya yang amfoter dan polar sehingga sangat cocok untuk adsorpsi senyawa polar (Chen & Snoeyink, 1987).

Alumina yang paling banyak digunakan sebagai adsorben adalah  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan struktur permukaan yang terdiri dari ion-ion  $\text{O}^{2-}$  dan  $\text{Al}^{3+}$  dengan bentuk kubus berpusat muka.

Permukaan alumina yang terhidroksilasi dapat dikatakan bersifat amfoter, yaitu dapat menarik atau melepas proton. Alumina terhidroksida yang didehidrasi akan menghasilkan sisi asam Lewis dan basa Lewis. Mekanisme terbentuknya sisi asam Lewis dan sisi basa Lewis dapat dilihat pada gambar 2.3. Sisi asam Lewis terbentuk jika gugus  $\text{OH}^-$  lepas pada Al membentuk  $\text{Al}^{3+}$  yang mudah menarik ion negatif. Sedangkan sisi basa Lewis terbentuk apabila  $\text{H}^+$  terputus sehingga terbentuk  $\text{O}^-$  yang mudah menarik kation.

Nilai pH sangat berpengaruh pada muatan permukaan alumina. Pada nilai pH tertentu, permukaan alumina tidak bermuatan. Nilai pH ini disebut *Point of Zero Charge* (PZC) (Noh & Schwarz, 1988). Dalam pH larutan di atas PZC, permukaan alumina akan bermuatan negatif. Sebaliknya, jika pH larutan di bawah PZC, maka permukaan alumina akan bermuatan positif. Gambar 2.3 memperlihatkan pengaruh pH terhadap muatan permukaan alumina. Berdasarkan literatur, PZC  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  berada pada range 6.9 ~ 9.5 (Noh & Schwarz, 1988).

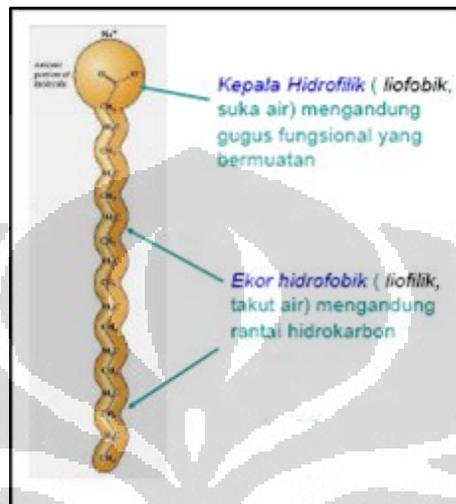


Gambar 2.3 Pengaruh pH terhadap muatan permukaan alumina

## 2.2 Surfaktan

Surfaktan (*Surface Active Agent*) adalah suatu zat yang bila hadir pada konsentrasi rendah dalam sistem akan mempunyai sifat adsorpsi pada permukaan/antarmuka pada sistem dan merubah nilai energi bebas permukaan/antarmuka dari sistem tersebut. Surfaktan merupakan molekul ampifilik yang terbentuk dari bagian hidrofilik sebagai bagian ‘kepala’ dan bagian

hidrofobik sebagai ‘ekor’. Hal ini diperlihatkan pada gambar 2.4. Surfaktan pada permukaan polar akan mengarahkan bagian hidrofilik menghadap adsorben. Sebaliknya pada permukaan non-polar bagian yang menghadap adsorben adalah bagian hidrofobik (Myers, 1999).



Gambar 2.4 Struktur molekul surfaktan

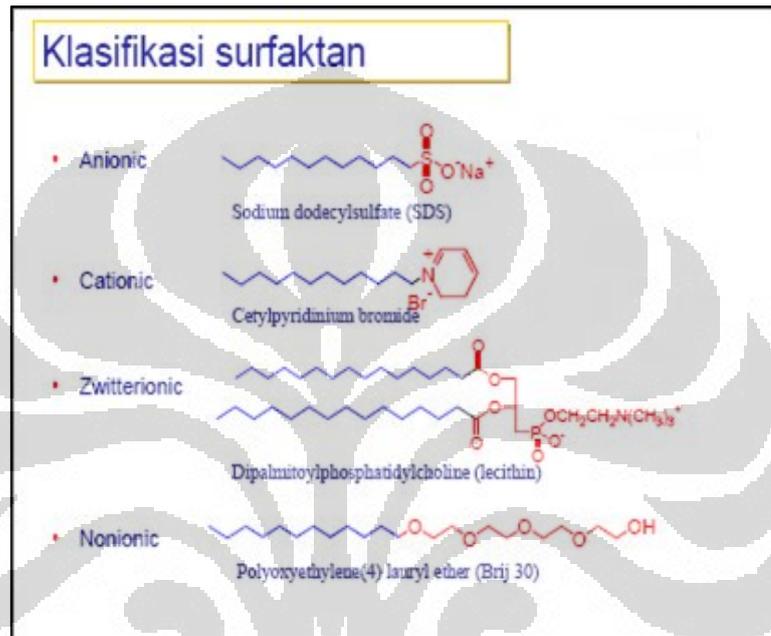
### 2.2.1 Klasifikasi Surfaktan

Berdasarkan gugus hidrofiliknya, surfaktan diklasifikasikan menjadi 4 kelompok (Myers, 1999), yaitu:

1. Surfaktan Anionik, yaitu bila bagian permukaan aktifnya adalah molekul bermuatan negatif. Contohnya: *Sodium Dodesyl Sulfate* (SDS),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ .
2. Surfaktan Kationik, yaitu bila bagian permukaan aktifnya adalah molekul bermuatan positif. Contohnya: *Cetylpyridinium bromide*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})^+ \text{Br}^-$ .
3. Surfaktan Amfoter (*zwitter ion*), yaitu bila bagian permukaan aktifnya adalah molekul dengan muatan positif dan negatif. Contohnya: *Dipalmitoylspohatidylcoline* (Lecithin).

4. Surfaktan Non-Ionik, yaitu bila bagian permukaan aktifnya adalah molekul tidak bermuatan (tidak terionisasi didalam larutan). Contohnya: Poliostilen Lauril Eter,  $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$ .

Gambar 2.5 memperlihatkan beberapa contoh surfaktan berdasarkan klasifikasi gugus hidrofiliknya.

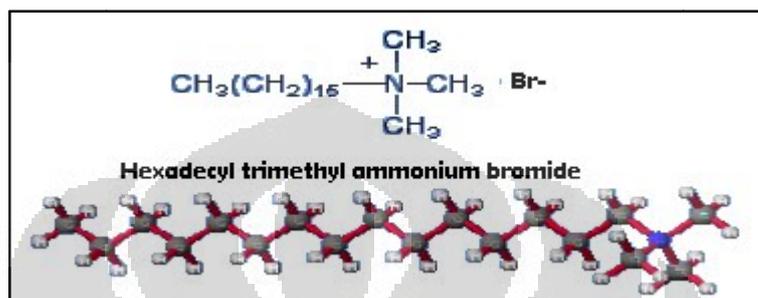


Gambar 2.5 Klasifikasi surfaktan berdasarkan gugus hidrofilik

Sedangkan untuk gugus hidrofobik surfaktan merupakan hidrokarbon rantai panjang, berupa:

1. Rantai lurus, gugus alkil panjang (C8-C20).
2. Rantai cabang, gugus alkil panjang (C8-C20).
3. Alkil benzena, rantai panjang (C8-C15).
4. Alkil naftalen (C3 dan gugus alkil yang lebih panjang).
5. Polimer propilen oksida dengan bobot molekul tinggi (turunan dari polioksipropilen glikol).
6. Polisioxan.

Surfaktan yang digunakan dalam penelitian ini adalah surfaktan kationik *Hexadecyl trimethyl ammonium bromide* (HDTMA Br) seperti terlihat pada Gambar 2.6. HDTMA Br yang digunakan mempunyai panjang rantai karbon 16 yang memiliki sifat hidrofobik pada larutan air, sedangkan gugus nitrogen memiliki sifat hidrofilik dalam larutan air.



Gambar 2.6 Struktur *Hexadecyl trimethyl ammonium bromide* (HDTMA Br)

Sinonim	: Cetyltrimethylammonium bromide (CTABr); Cetrimonium bromide; Palmityl trimethyl ammonium bromide
Rumus molekul	: C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN
Berat molekul	: 364.45
Titik leleh	: 248-250 °C
Kelarutan	: Dalam air pada temperatur ruang 100 mg/ml dan 13 g/L (pada suhu 20 °C), larut dalam alkohol, sedikit larut dalam aseton, tidak dapat larut dalam eter dan benzena.
Jumlah Agregasi	: 61 (air, 25°C) dan 169-170 (13 mM KBr)
CMC	: 0,92 mM - 1 mM(20-25°C), CTAB 99%, dalam air
pH	: 6.0-7.5 (0.1 M H <sub>2</sub> O, 0°C)
Data spektroskopi	: λ <sub>max</sub> = 194.15 nm

HDTM Br digunakan sebagai bakterisida, detergen kationik, untuk menentukan berat molekul protein dalam sistem elektroforetik, sebagai titran untuk titrasi potensiometrik perklorat dan sebagai katalis PTC (*phase-transfer catalyst*) dalam mereduksi senyawa heterosiklik.

### 2.2.2 Adsorpsi Surfaktan pada Antarmuka Padat-Cair

Salah satu sifat khas surfaktan adalah kecenderungannya untuk teradsorpsi pada antarmuka dalam molekul terionisasi. Adsorpsi surfaktan pada antarmuka padat-cair sangat dipengaruhi oleh faktor-faktor berikut (Myers, 1999; Rosen, 1987):

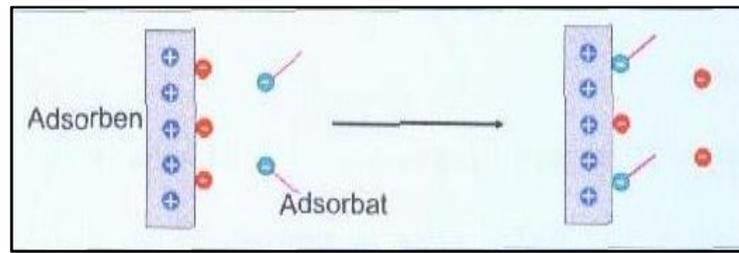
1. Sifat dari struktur surfaktan pada permukaan padat, bermuatan kuat atau gugus non-polar.
2. Struktur molekul dari surfaktan ketika diadsorpsi; ionik atau non-ionik, panjang rantai hidrofobiknya, rantai lurus atau bercabang, alifatik atau aromatik.
3. Lingkungan larutan; seperti pH, adanya elektrolit, kehadiran aditif (rantai pendek polar: alkohol, urea dll) dan suhu.

### 2.2.3 Mekanisme Adsorpsi Surfaktan

Ada beberapa jenis mekanisme zat aktif permukaan seperti surfaktan yang teradsorpsi pada adsorben/substrat padat dari larutan (Myers, 1999; Rosen, 1987), yaitu:

1. Pertukaran ion

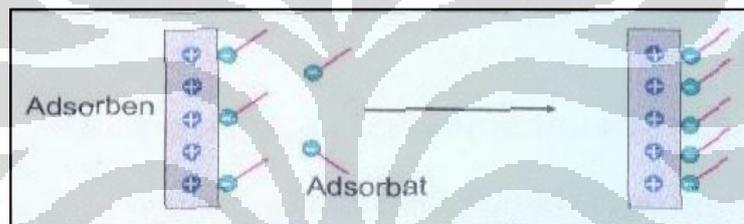
Penggantian counter ion yang diadsorpsi pada substrat dari larutan dengan ion surfaktan bermuatan serupa.



Gambar 2.7 Mekanisme pertukaran ion

## 2. Pasangan ion

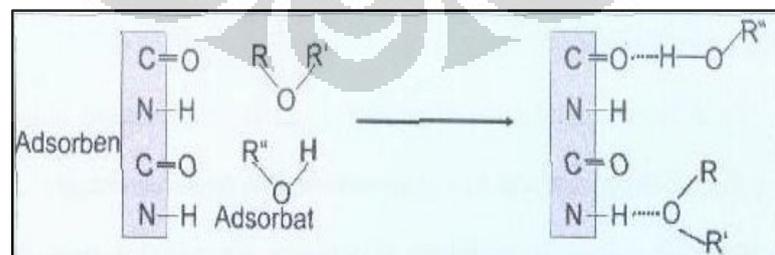
Adsorpsi ion surfaktan dari larutan pada sisi muatan lawan yang kosong oleh counter ion.



Gambar 2.8 Mekanisme pembentukan pasangan ion

## 3. Ikatan hidrogen

Adsorpsi dengan pembentukan ikatan hidrogen antara substrat-adsorbat.



Gambar 2.9 Mekanisme ikatan hidrogen

#### 4. Adsorpsi dengan polarisasi elektron $\pi$

Terjadi ketika adsorbat yang mengandung inti aromatik yang kaya elektron dan adsorben padat yang bermuatan positif kuat. Gaya tarik menarik keduanya menghasilkan adsorpsi.

#### 5. Adsorpsi dengan gaya dispersi

Terjadi melalui gaya dispersi *London-van der Waals* diantara molekul adsorben-adsorbat. Mekanisme adsorpsi ini umumnya meningkat dengan peningkatan dalam berat molekul adsorbat. Mekanisme ini penting juga sebagai mekanisme tambahan dalam keseluruhan tipe mekanisme lainnya.

#### 6. Ikatan hidrofobik

Terjadi ketika kombinasi saling tarik menarik antara gugus hidrofobik molekul surfaktan dan kecenderungannya untuk terlepas dari lingkungan aqua menjadi besar, sehingga memungkinkan mereka teradsorpsi pada permukaan padat dengan rantai agregatnya. Adsorpsi molekul surfaktan dari fasa cair atau molekul surfaktan yang sesuai telah diadsorpsi pada adsorben padat juga dapat terjadi dengan mekanisme ini.

### 2.2.4 Isoterm Adsorpsi

Ekperimen adsorpsi pada antarmuka padat-cair biasanya melibatkan penentuan perubahan konsentrasi adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi terjadi. Metoda yang sering digunakan untuk mengevaluasi mekanisme adsorpsi adalah metode berdasarkan pada isoterm adsorpsi (Myers, 1999).

Beberapa faktor yang perlu diperhatikan untuk menentukan isoterm pada antarmuka padat-cair (Rosen, 1978; Myers, 1999), yaitu:

1. Jumlah surfaktan yang diadsorpsi persatuan massa atau satuan luas dari adsorben padat yakni konsentrasi permukaan surfaktan (adsorbat) pada suhu

tertentu. Hubungannya adalah dengan ukuran seberapa luas permukaan adsorben telah tertutupi atau dirubah dengan proses adsorpsi.

2. Konsentrasi kesetimbangan dari surfaktan dalam fasa cair yang diperlukan untuk menghasilkan konsentrasi surfaktan pada suhu tertentu. Hal ini digunakan untuk mengukur efisiensi dari surfaktan yang diadsorpsi.
3. Konsentrasi surfaktan pada saat permukaan jenuh dan suhu tertentu. Hal ini digunakan untuk mengukur efektivitas dimana surfaktan diadsorpsi.
4. Orientasi surfaktan teradsorpsi dan parameter lain untuk menentukan mekanisme reaksi adsorpsi. Pengetahuan mekanisme adalah untuk memprediksikan bagaimana surfaktan dengan struktur molekul tertentu akan mengadsorpsi pada permukaan.

Terdapat dua jenis isoterm adsorpsi yang sering digunakan, yaitu:

a) Isoterm adsorpsi *Langmuir*

Jenis isoterm adsorpsi yang umum diamati dalam adsorpsi dari larutan surfaktan adalah isoterm adsorpsi Langmuir (Rosen 1978) dijelaskan dalam persamaan

$$q_e = \frac{q_m C_e}{1 + \alpha C_e} \quad (2.1)$$

Dimana :  $C_e$  = konsentrasi adsorbat pada saat kesetimbangan (mg/L)

$q_e$  = jumlah adsorbat terserap (mg/g)

$q_m$  = jumlah adsorbat terserap pada adsorpsi monolayer (mg/g)

$\alpha$  = tetapan

Plot dari  $\frac{q_e}{C_e}$  terhadap  $C_e$  akan didapatkan harga  $\frac{q_m}{\alpha}$  dan  $\frac{q_m}{1 + \alpha C_e}$ .

## b) Isoterm adsorpsi *Freundlich*

Isoterm adsorpsi *Freundlich* mengasumsikan pusat-pusat aktif permukaan adsorben bersifat heterogen dan adsorbat membentuk lapisan multimolekuler pada permukaan adsorben (Myers, 1999). Persamaan *Freundlich* dinyatakan dalam bentuk  $x = KC^m$ ; dimana  $x$  adalah berat zat teradsorpsi,  $m$  adalah berat zat adsorben,  $C$  adalah konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan adsorpsi,  $K$  dan  $m$  adalah suatu tetapan yang menyatakan keheterogenan pusat-pusat aktif permukaannya. Suatu permukaan dapat dikatakan homogen apabila memenuhi  $m \leq 1$ . Kedua tetapan itu dapat dihitung melalui transformasi sederhana persamaan menjadi

$$\log x = \log K + m \log C \quad (2.2)$$

Dengan mengalurkan  $\log x$  terhadap  $\log C$  maka akan diperoleh garis lurus dengan slope  $m$  dan intersep  $\log K$  (Myers, 1999).

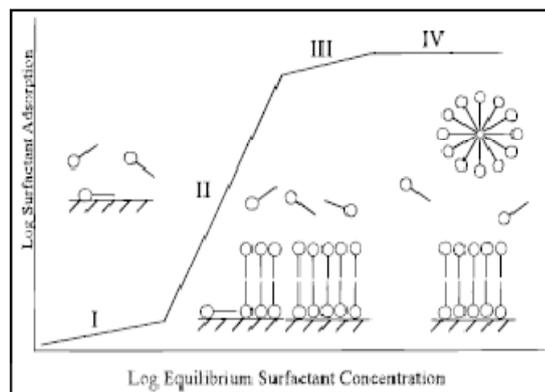
## 2.3 Pembentukan Admisel

Adsorpsi misel disingkat sebagai admisel, yaitu adsorpsi surfaktan pada permukaan padatan secara bilayer. Adsorpsi surfaktan kationik pada permukaan alumina terdiri dari dua tahap, yaitu penyerapan awal bergantung titik isoelektrik sampai terbentuk monolayer dan tahap penyerapan surfaktan kationik membentuk bilayer.

### 2.3.1 Adsorpsi Surfaktan pada Permukaan Substrat Padatan

Isoterm adsorpsi dari surfaktan ionik pada permukaan padatan secara khas akan membentuk kurva S ketika plot  $\log x$  surfaktan teradsorpsi terhadap  $\log C$  konsentrasi kesetimbangan surfaktan (Gambar 2.10). Secara umum bentuk kurva S ini dapat dibagi menjadi 3 daerah, seperti gambar berikut ini:

**Universitas Indonesia**



Gambar 2.10 Isoterm Adsorpsi surfaktan pada adsorben

[Sumber: Kitiyanan *et al.*, 1996]

Daerah I memperlihatkan konsentrasi dan adsorpsi surfaktan yang rendah. Daerah ini secara umum disebut sebagai daerah hukum Henry karena surfaktan yang diadsorpsi dianggap mengalami pengenceran tak hingga dalam fasa permukaan, sehingga interaksi antar molekul surfaktan dapat diabaikan. Surfaktan yang teradsorpsi pada daerah ini dilihat sebagai surfaktan yang teradsorpsi sendiri-sendiri sehingga tidak membentuk agregat.

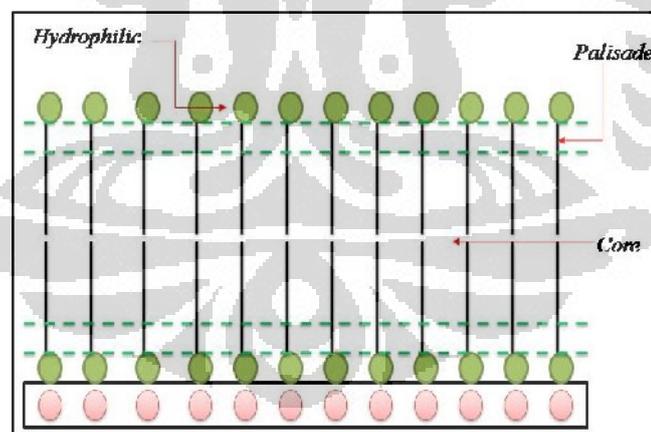
Daerah II menunjukkan peningkatan slope isoterm yang tajam dari daerah I. Peningkatan slope ini mengindikasikan mulai terjadinya interaksi lateral diantara molekul surfaktan membentuk agregat surfaktan yang disebut hemimisel, yaitu surfaktan membentuk struktur monolayer dengan gugus kepala surfaktan teradsorpsi pada substrat dan gugus ekor surfaktan kontak dengan fasa *aqua*. Titik transisi dari daerah I ke daerah II disebut *hemimicelle concentration* (hmc). Daerah III merupakan daerah admisel yaitu surfaktan membentuk struktur bilayer dengan lapisan bawah adalah gugus kepala surfaktan teradsorpsi pada substrat dan lapisan atas adalah gugus kepala surfaktan yang kontak dengan larutan. Titik transisi dari daerah II ke daerah III disebut *critical admicelle concentration* (cac).

Slope isoterm menurun di daerah III. Hal ini disebabkan tolakan antar gugus kepala surfaktan yang bermuatan pada permukaan atau mulai terjadinya

pembentukan admisel pada energi adsorpsi yang rendah. Daerah IV adalah plateau region karena adsorpsi surfaktan hampir konstan dengan meningkatnya konsentrasi surfaktan yang ditambahkan. Konsentrasi kesetimbangan surfaktan pada titik transisi dari daerah III ke daerah IV disebut sebagai *critical micelle concentration* (cmc).

### 2.3.2 Daerah Admisel

Admisel dibagi menjadi 3 daerah. Daerah paling luar adalah yang paling polar, terdiri dari gugus hidrofilik, terbentuk pada antarmuka admisel-air dan admisel-adsorben. Daerah bagian tengah disebut daerah *core*, terdiri atas rantai hidrokarbon dan sifatnya non-polar. Daerah antara gugus hidrofilik dan *core* disebut daerah *palisade*. Kepolaran pada daerah ini merupakan intermediet dari daerah hidrofilik dan *core*, terdiri dari karbon yang letaknya berdekatan dengan gugus hidrofilik. Pembagian daerah admisel dapat dilihat pada gambar 2.11.



Gambar 2.11 Pembagian daerah admisel

[Sumber: Dickson & O'Haver, 2002]

Untuk mengetahui tempat terjadinya adsolubilisasi pada admisel dapat digunakan koefisien partisi (Dickson & O'Haver, 2002). Dengan mengikuti koefisien partisi maka tempat terjadinya adsolubilisasi terbagi menjadi 3, yaitu:

**Universitas Indonesia**

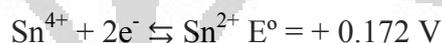


- Generator Peroksida

Metilen biru juga merupakan *photosensitizer* yang digunakan untuk membuat *singlet oxygen* ketika diarahkan pada oksigen dan cahaya. Metilen biru digunakan untuk membuat peroksida organik melalui reaksi *Diels-Alder*.

## 2.5 Timah (II) Klorida

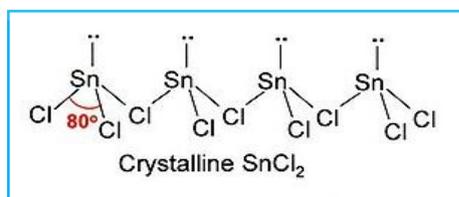
Timah (II) klorida merupakan padatan kristal putih dengan rumus molekul  $\text{SnCl}_2$ .  $\text{SnCl}_2$  membentuk hidrat stabil, tetapi dalam fasa larutan cenderung mengalami hidrolisis, terutama jika panas.  $\text{SnCl}_2$  secara luas digunakan sebagai agen pereduksi (dalam larutan asam) dan dalam rendaman elektrolitik untuk penyepuhan timah.  $\text{SnCl}_2$  sebagai agen pereduksi digunakan secara luas dalam bentuk larutan Sn (II), reaksi reduksi dan potensial reduksi Sn adalah sebagai berikut:



$\text{SnCl}_2$  memerlukan asam sebagai agen pereduksi, jika asamnya HCl, reaksi yang terjadi adalah



$\text{SnCl}_2$  memiliki pasangan elektron bebas, seperti molekul dalam fasa gas yang bengkok. Dalam keadaan kristal,  $\text{SnCl}_2$  membentuk rantai yang berhubungan melalui jembatan klorida seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13 Struktur timah (II) klorida

[Sumber: Tin(II) Chloride, n.d]

Tabel 2.1 Karakteristik Timah (II) klorida

Timah (II) klorida	
	
<b>Nama lain</b>	Stannous chloride; Tin salt; Tin protochloride
<b>Rumus molekul</b>	$\text{SnCl}_2$
<b>Massa molekul</b>	89.60 g/mol (anhydrous) 225.63 g/mol (dihydrate)
<b>Bentuk fisik</b>	Padatan Kristal putih
<b>Kerapatan</b>	3.95 g/cm <sup>3</sup> (anhydrous) 2.71 g/cm <sup>3</sup> (dihydrate)
<b>Titik leleh</b>	247 °C (anhydrous) 37 °C (dihydrate)
<b>Titik didih</b>	623 °C (896 K) (decomp.)
<b>Kelarutan dalam air</b>	83.9 g/100 ml (0 °C) Hidrolis dalam air panas
<b>Kelarutan</b>	Larut dalam etanol, aseton dan eter Tidak larut dalam xylene

[Sumber: Tin(II) Chloride, n.d]

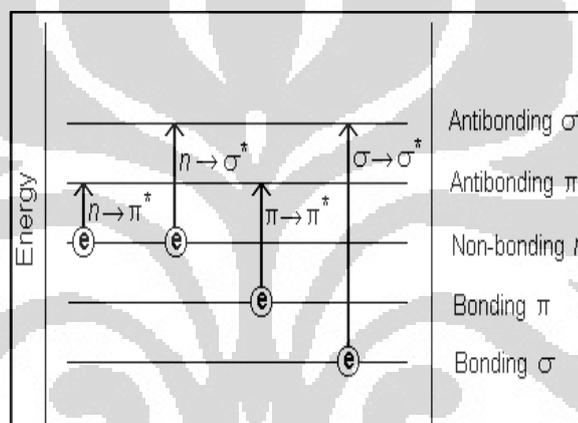
## 2.6 Karakterisasi

### 2.6.1 Spektrofotometer *Ultra Violet-Visible* (UV-Vis)

Semua molekul dapat menyerap radiasi dalam daerah Uv-Vis karena molekul mempunyai elektron yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi. Energi radiasi berbanding terbalik dengan panjang gelombang.

Elektron dalam suatu ikatan kovalen tunggal terikat dengan kuat, sehingga agar elektron tersebut dapat tereksitasi diperlukan energi radiasi yang besar, yang

memberikan panjang gelombang yang kecil. Elektron dalam ikatan tunggal tereksitasi dari  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Pada ikatan rangkap baik rangkap dua maupun rangkap tiga mempunyai elektron  $\pi$ , yang dapat dieksitasikan ke tingkat  $\pi^*$ . Energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi  $\pi \rightarrow \pi^*$  lebih kecil dibandingkan  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , karena ikatan  $\pi$  lebih lemah dibandingkan dengan ikatan  $\sigma$  sehingga panjang gelombang yang dihasilkan lebih panjang. Sedangkan molekul yang mempunyai elektron non-bonding (n) dapat tereksitasi ke tingkat  $\pi^*$  maupun  $\sigma^*$ . Gambar 2.14 memperlihatkan tingkatan energi elektron tereksitasi.



Gambar 2.14 Tingkat energi elektron

Spektrofotometer Uv-Vis dapat membaca transisi pada panjang gelombang 200 nm – 800 nm. Sehingga radiasi yang dapat terukur pada panjang gelombang tersebut adalah transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dan  $n \rightarrow \pi^*$ .

Berdasarkan hukum Lambert-Beer, absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi, sesuai dengan persamaan :

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (2.3)$$

Dimana : A = absorbansi

$\epsilon$  = absorptivitas molar

b = tebal kuvet

C = konsentrasi

Universitas Indonesia

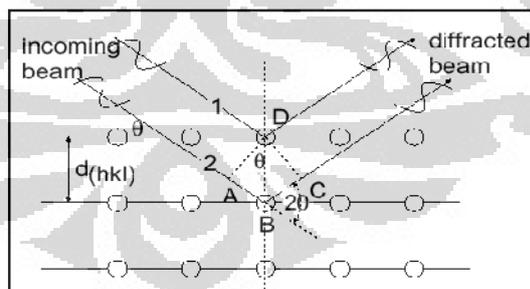
Radiasi yang dilewatkan pada suatu sampel ada yang diserap ( $P_a$ ) dan ada yang diteruskan ( $P$ ). Logaritma daya radiasi yang masuk ( $P_o$ ) per daya radiasi yang diteruskan ( $P$ ) merupakan nilai absorbansi ( $A = \log P_o/P$ ) (Skoog & Leary, 1992).

### 2.6.2 Difraksi Sinar-x

Teknik ini digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel. Difraksi sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Hamburan monokromatis sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif. Dasar dari penggunaan difraksi sinar-X untuk mempelajari kisi kristal adalah berdasarkan persamaan Bragg (Gambar 2.15):

$$n\lambda = 2.d.\sin \theta; n = 1, 2, \dots \quad (2.4)$$

Dengan  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan,  $d$  adalah jarak antara dua bidang kisi,  $\theta$  adalah sudut antara sinar datang dengan bidang normal, dan  $n$  adalah bilangan bulat yang disebut sebagai orde pembiasan.



Gambar 2.15 Difraksi sinar-X oleh Kristal

Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X di jatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai

sebuah puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material. Standar ini disebut JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

### 2.6.3 Spektrofotometer FT-IR

Spektrofotometer IR sangat penting dalam kimia modern, terutama dalam bidang organik. Spektrofotometer dapat digunakan untuk mendeteksi gugus fungsional, mengidentifikasi senyawaan dan menganalisis campuran. Spektrofotometer IR didasarkan pada gugus-gugus atom dalam suatu molekul dapat bergerak secara kontinyu terhadap yang lain dan bolak-balik dalam keadaan kesetimbangannya dengan memberikan vibrasi pada molekul tersebut.

Jumlah pita serapan dalam spektrum IR berhubungan dengan derajat kebebasan suatu molekul. Molekul non-linear dengan jumlah atom  $n$ , mempunyai mode vibrasi sebanyak derajat kebebasannya yaitu  $3n-6$ , sedangkan untuk molekul linear derajat kebebasannya adalah  $3n-5$ . Secara umum vibrasi atom dibagi menjadi dua jenis, yaitu:

- a). Vibrasi yang menyebabkan perubahan panjang ikatan atau jarak antar atom. Vibrasi ini disebut vibrasi ulur atau *Stretching* dan terbagi menjadi ulur simetris dan tak simetris.
- b). Vibrasi yang menyebabkan perubahan sudut ikatan. Vibrasi ini disebut vibrasi tekuk atau *bending* dan terbagi menjadi beberapa jenis, yaitu: vibrasi tekuk menggunting (*Scissoring*,  $d$ ), vibrasi tekuk menggoyang (*Rocking*,  $p$ ), vibrasi tekuk ke dalam bidang (*Twisting*,  $r$ ) dan vibrasi tekuk ke luar bidang (*Wegging*,  $w$ ).

Daerah radiasi spektroskopi IR berkisar pada bilangan gelombang 12800-10  $\text{cm}^{-1}$  atau panjang gelombang 0.78-1000  $\mu\text{m}$ . Umumnya inframerah yang sering digunakan adalah IR daerah tengah yaitu pada bilangan gelombang 4000-690  $\text{cm}^{-1}$  (2.5-15  $\mu\text{m}$ ). Setiap ikatan yang berbeda, mempunyai frekuensi vibrasi yang berbeda, maka tidak ada dua molekul yang berbeda strukturnya memiliki spektrum IR ya tepat sama. *Fourier Transform Infra Red* memakai suatu metode matematika yaitu Transformasi *Fourier* (*Fourier Transform*) yang didefinisikan perubahan gambaran intensitas gelombang radiasi elektromagnetik dari daerah waktu ke daerah frekuensi atau sebaliknya. Selanjutnya pada sistim optik peralatan instrumen *Fourier Transform Infra Red* dipakai dasar daerah waktu yang non dispersif.

Secara keseluruhan, analisis menggunakan Spektrofotometer ini memiliki dua kelebihan utama dibandingkan metoda konvensional lainnya, yaitu :

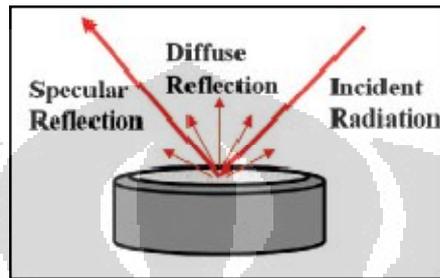
- Dapat digunakan pada semua frekuensi dari sumber cahaya secara simultan sehingga analisis dapat dilakukan lebih cepat daripada menggunakan cara sekuensial atau pemindaian.
- Sensitifitas dari metoda Spektrofotometri Fourier Transform Infra Red lebih besar daripada cara dispersi, sebab radiasi yang masuk ke sistim detektor lebih banyak karena tanpa harus melalui celah.

#### 2.6.4 *Diffuse reflectance Spectrophotometer (DRS)*

*Diffuse reflectance* adalah alat sampling yang baik untuk material kristal maupun padatan (bubuk) dalam range spektra *infra red* tengah, NIR (*near infra red*) maupun dalam UV-vis. DRS juga dapat digunakan untuk menganalisis sampel padatan keras. Seperti halnya analisis tranmisi, sampel yang akan dianalisis melalui *diffuse reflectance* dihaluskan dan dicampur dengan kalium bromida tepat sebelum dianalisis untuk DRS-FTIR, sedangkan DRS Uv-Vis menggunakan  $\text{BaSO}_4$  sebagai *background*.

*Diffuse reflectance* didasarkan pada proyeksi sinar spektrometer yang masuk ke dalam sampel yang dapat direfleksikam, dihamburkan maupun

ditransmisikan oleh material sampel tersebut. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 2.16. Sinar yang direfleksikan dan dihamburkan (serta beberapa yang diserap oleh sampel) kemudian dikumpulkan oleh *accessory* dan diteruskan ke detektor optik. Hanya bagian sinar yang dihamburkan di dalam sampel dan di kembalikan ke permukaan yang dianggap sebagai *diffuse reflectance*.



Gambar 2.16 Sinar spektrometer yang keluar sebagai *diffuse reflectance*

Untuk spektrum dari diffuse reflectance digunakan persamaan Kubelka Munk, yaitu:

$$R(\infty) = \frac{(1 - k/s)}{2} = \frac{1 - k/s}{2} \quad (2.5)$$

Dimana :  $R = \text{reflectance}$

$k = \text{koefisien absorpsi}$

$s = \text{koefisien scattering}$

$c = \text{konsentrasi dari sampel yang mengadsorpsi}$

$A = \text{absorbansi}$

### 2.6.5 Analisis Luas Permukaan dan Ukuran Pori dengan Metode *Brunauer-Emmet-Teller (BET)*

Teori BET menjelaskan fenomena adsorpsi molekul di permukaan zat padat. Kuantitas molekul yang diadsorpsi sangat bergantung pada luas permukaan

yang dimiliki zat padat tersebut. Dengan demikian, secara tidak langsung teori ini dapat dipergunakan untuk menentukan luas permukaan zat padat.

Jika zat padat berupa partikel-partikel maka luas permukaan untuk zat padat dengan massa tertentu makin besar jika ukuran partikel makin kecil. Dengan mendefinisikan luas permukaan spesifik sebagai perbandingan luas total permukaan zat padat terhadap massanya maka luas permukaan spesifik makin besar jika ukuran partikel makin kecil. Metode BET memberikan informasi tentang luas permukaan spesifik zat padat. Dengan demikian metode ini dapat digunakan untuk memperkirakan ukuran rata-rata partikel zat padat. Untuk material berpori, luas permukaan spesifik ditentukan oleh porositas zat padat. Dengan demikian metode BET juga dapat digunakan untuk menentukan porositas zat padat.

Landasan utama teori BET adalah (a) molekul dapat teradsorpsi pada permukaan zat padat hingga beberapa lapis. Teori ini lebih umum dari teori adsorpsi satu lapis molekul dari Langmuir. (b) Juga dianggap bahwa tidak ada interaksi antar molekul gas yang teradsorpsi pada permukaan zat padat. (c) Lalu, teori adsorpsi satu lapis dari Langmuir dapat diterapkan untuk masing-masing lapis gas. Dengan asumsi di atas, BET mendapatkan persamaan umum yang menerangkan keadaan molekul yang teradsorpsi pada permukaan zat padat.

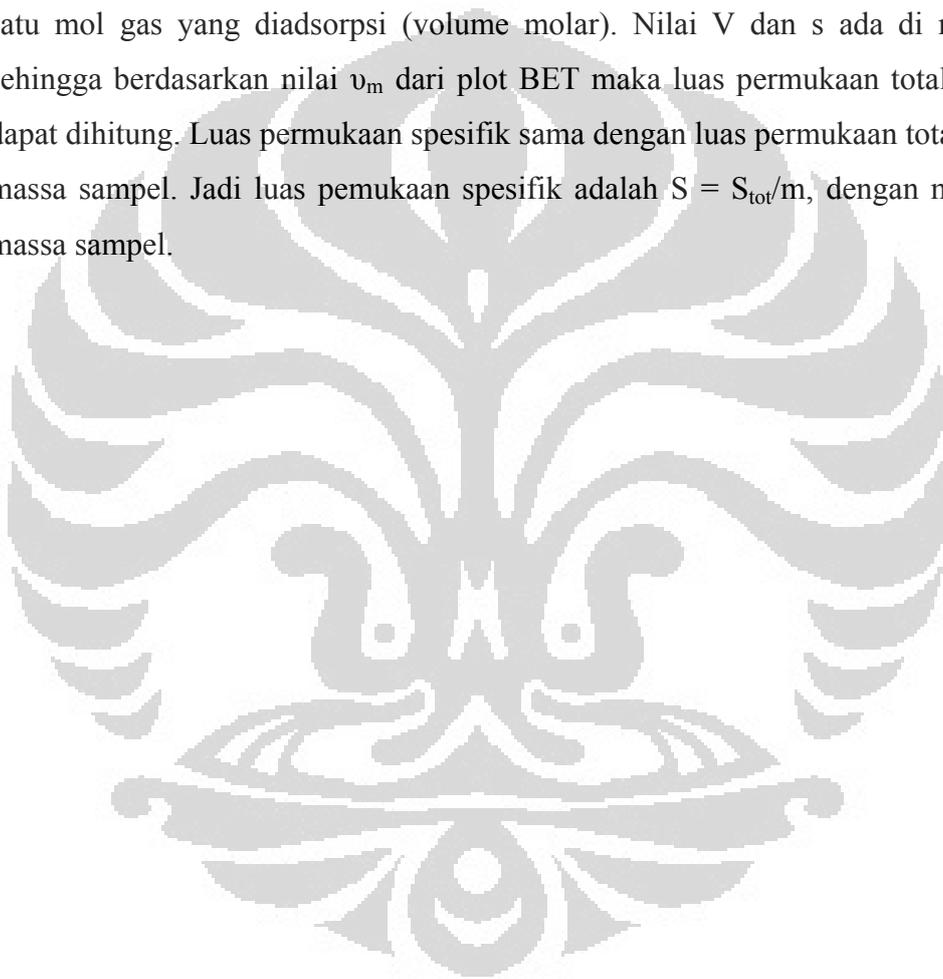
$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2.6)$$

dengan  $P$  adalah tekanan keseimbangan,  $P_0$  adalah tekanan saturasi,  $v$  adalah jumlah gas yang teradsorpsi,  $v_m$  adalah jumlah gas yang teradsorpsi pada satu lapis, dan  $c$  adalah konstanta BET yang memenuhi

$$c = \exp \left[ \frac{E_1 - E_L}{RT} \right] \quad (2.7)$$

dengan  $E_1$  adalah kalor adsorpsi lapisan pertama dan  $E_L$  adalah kalor lebur

Plot BET adalah kurva dengan sumbu datar  $P/P_0$  dan sumbu tegak  $1/v[(P_0/P)-1]$ . Kurva tersebut berbentuk garis lurus seperti pada Gambar.2.16. Dengan memperhatikan persamaan (2.5) maka kemiringan kurva sama dengan  $(c-1)/v_m c$ , dan titik potong kurva dengan sumbu tegak sama dengan  $1/v_m c$ . Dari dua nilai tersebut kita dapat menentukan  $c$  dan  $v_m$ . Berdasarkan nilai  $v_m$  maka dapat dihitung luas permukaan total sampel yang diukur, yaitu  $S_{tot} = v_m N_s / V$ , dengan  $N$  bilangan Avogadro,  $s$  adalah penampang lintang adsorpsi, dan  $V$  adalah volum satu mol gas yang diadsorpsi (volume molar). Nilai  $V$  dan  $s$  ada di referensi sehingga berdasarkan nilai  $v_m$  dari plot BET maka luas permukaan total sampel dapat dihitung. Luas permukaan spesifik sama dengan luas permukaan total dibagi massa sampel. Jadi luas permukaan spesifik adalah  $S = S_{tot}/m$ , dengan  $m$  adalah massa sampel.



## BAB 3 METODOLOGI

### 3.1 Bahan

- Tawas
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (p.a)
- $\text{KNO}_3$  0,1 M; 0,01 M dan 0,001 M
- $\text{HNO}_3$  0,1 M
- $\text{KOH}$  0,1 M
- HDTMA-Br
- $\text{KH}_2\text{PO}_4$
- $\text{K}_2\text{HPO}_4$
- Bromophenol Biru
- $\text{NaOH}$  0.01 M dan 0.1 M
- Aquades
- Aquabides
- Kloroform
- Metilen Biru
- $\text{SnCl}_2$  [timah (II) klorida]
- $\text{HCl}$  1 M; 0,1 M dan 0,01 M

### 3.2 Peralatan

- XRD
- BET
- FT-IR
- Spektrofotometer *Diffuse Reflectance* (DRS)
- Spektrofotometer UV-Vis
- Labu ukur 25 mL, 50 mL, 100 mL dan 250 mL
- Tanur
- pH meter
- *microsyringe*
- Pipet tetes
- Piala gelas
- *Magnetic stirrer*
- Gelas ukur
- Pipet volumetri
- Batang pengaduk
- Botol semprot
- *Bulb*
- Tabung reaksi
- Pipet mikro
- Timbangan analitis

### 3.3 Cara Kerja

#### 3.3.1 Pembuatan $\gamma$ -alumina

Sebanyak 100 gram tawas dikalsinasi dalam tanur pada suhu  $900^{\circ}\text{C}$  selama 6 jam, kemudian hasilnya ditimbang.  $\gamma$ -alumina yang terbentuk kemudian disaring dengan saringan  $315\ \mu\text{m}$ . Setelah itu,  $\gamma$ -alumina yang terbentuk diuji dengan XRD dan hasil difraktogramnya dibandingkan terhadap difraktogram  $\gamma$ -alumina standar. Dilakukan juga karakterisasi dengan FT-IR dan BET. Selain itu, digunakan juga  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Pro Analisis sebagai bahan dasar pembuatan  $\gamma$ -alumina.

#### 3.3.2 Penentuan PZC $\gamma$ -alumina

Sebanyak 0,1 gram  $\gamma$ -alumina didispersikan dalam 100 mL larutan  $\text{KNO}_3$  0,1 M, kemudian campuran didiamkan selama setengah jam dan pH awal larutan diukur. Setelah itu dilakukan penambahan penambahan 0,2 mL  $\text{HNO}_3$  0,1 M hingga 1 mL dan setiap penambahan 0,2 mL pH-nya diukur. Hal yang sama dilakukan untuk larutan  $\text{KNO}_3$  0,01 M dan 0,001 M. pH larutan juga diukur setiap penambahan 0,2 mL  $\text{KOH}$  0,1 M hingga 1 mL. Kemudian dibuat kurva PZC yaitu pH terhadap volume penambahan asam dan basa. Titik muatan nol ditentukan dari perpotongan ketiga kurva tersebut.

#### 3.3.3 Pembuatan kurva kalibrasi HDTMA-Br

##### a) Pembuatan larutan HDTMA-Br

Larutan induk HDTMA-Br dibuat pada konsentrasi 100 mmol/L atau 0.1 M dengan melarutkan 1.8223 gram surfaktan HDTMA-Br didalam labu ukur 50 mL. Kemudian larutan ini dibuat variasi konsentrasi yaitu 0,00002 M; 0,00004 M; 0,00006 M dan 0,00010 M yang berasal dari pengenceran larutan induk ke dalam labu ukur 25 mL yang berbeda untuk standar kalibrasi.

b) Pembuatan buffer K-fosfat pH 8

Larutan buffer K-fosfat ini diperoleh dengan mencampurkan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,1 M dan  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0,1 M dengan perbandingan volume 15,823 mL larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : 100 mL larutan  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  hingga didapatkan pH 8 dan diukur dengan menggunakan pH meter dan indikator universal. Larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,1 M diperoleh dengan menimbang 1,3609 gram yang dilarutkan dalam labu ukur 100 mL. Sedangkan larutan  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  diperoleh dengan menimbang 1,7418 gram  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  yang kemudian dilarutkan dalam labu ukur 100 mL.

c) Pembuatan larutan BPB  $6 \times 10^{-5}$  M (Yamamoto, 1995)

Larutan BPB diperoleh dengan melarutkan 0,0084 gram padatan BPB (*Bromophenol Blue*) yang kemudian ditambahkan 0,625 mL larutan NaOH 0,01 M. setelah itu, ditambahkan aquabides hingga volume larutan tepat 25 mL untuk mendapatkan konsentrasi larutan stock BPB 0,0005 M. Untuk membuat sebanyak 50 mL larutan BPB dengan konsentrasi  $6 \times 10^{-5}$  M dilakukan pengenceran dari larutan stock BPB 0,0005 M.

d) Penentuan absorbansi HDTMA-Br

Setiap 4 mL larutan standar HDTMA-Br ditambahkan dengan 4 mL BPB  $6 \times 10^{-5}$  M. Kemudian larutan tersebut diatur pH-nya menjadi 8 dengan menggunakan buffer K-fosfat 0,1 M dan ditambahkan aquabides hingga volume larutan menjadi 10 mL. Setelah itu, dari campuran larutan tersebut diekstraksi sebanyak 5 mL dengan 2,5 mL kloroform selama 10 menit dan diulang untuk filtratnya. Kemudian ditentukan panjang gelombang maksimum kompleks  $[\text{HDTMA}]_2\text{BPB}$  dalam fasa kloroform dengan spektrofotometer Uv-vis. Setelah diketahui panjang gelombang maksimumnya maka ditentukan absorbansi untuk berbagai konsentrasi awal  $\text{HDTMA}^+$  yang berbeda-beda. Setelah itu, dibuat kurva kalibrasi absorbansi terhadap konsentrasi awal  $\text{HDTMA}^+$ .

### 3.3.4 Penentuan CAC dan CMC HDTMA-Br

Sebanyak 1,5 gram  $\gamma$ -alumina yang telah dikalsinasi, ditambahkan 50 mL surfaktan HDTMA-Br dengan konsentrasi 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 dan 1000  $\mu\text{M}$ . Kemudian, pH larutan diatur diatas PZC dengan penambahan NaOH 0,1 M. Setelah itu campuran diaduk selama 10 menit dan didiamkan selama 24 jam. Selanjutnya sebanyak 4 mL filtrat ditambahkan ke dalam 4 mL BPB  $6 \times 10^{-5}$  M dan pH diatur menjadi 8 dengan menggunakan buffer fosfat. Kemudian volume campuran diatur menjadi 10 mL dengan cara ditambahkan akuabides dalam labu ukur 10 mL.

Setelah itu, dari campuran larutan tersebut diekstraksi sebanyak 5 mL dengan 2.5 mL kloroform selama 10 menit dan diulang untuk filtratnya. Kemudian kompleks  $[\text{HDTMA}]_2\text{BPB}$  dalam fasa kloroform diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer Uv-Visibel pada  $\lambda$  maksimum. Data yang diperoleh kemudian dibuat menjadi kurva isoterm adsorpsi antara jumlah HDTMA-Br terserap terhadap konsentrasi HDTMA-Br awal. Setelah itu, menentukan menentukan CAC, CMC dan konsentrasi admisel optimum. Kemudian padatan yang disaring dikarakterisasi dengan menggunakan FT-IR untuk membuktikan terbentuknya hemimisel dan admisel  $\text{HDTMA}^+$ .

### 3.3.5 Penentuan pH optimum

Sebanyak 1,5 gram  $\gamma$ -alumina yang telah dikalsinasi ditambahkan surfaktan HDTMA-Br dengan konsentrasi dibawah CMC atau konsentrasi admisel optimum hingga 50 mL. kemudian larutan diatur pH-nya menjadi 9, 10, 11, 12 dan 13. Setelah itu, campuran diaduk selama 10 menit, kemudian disaring dan konsentrasi HDTMA-Br yang tersisa dalam filtrat diukur dengan spektrofotometer Uv-Visibel. pH optimum ditentukan berdasarkan kurva jumlah  $\text{HDTMA}^+$  terserap terhadap pH.

### 3.3.6 Pembentukan admisel $\gamma$ -alumina- HDTMA-Br

Sebanyak 1,5 gram  $\gamma$ -alumina yang telah dikalsinasi ditambahkan surfaktan HDTMA-Br dengan konsentrasi dibawah CMC atau konsentrasi admisel optimum hingga 50 mL. Kemudian pH larutan diatur menjadi 10 dengan penambahan larutan NaOH 0,1 M. Setelah itu, campuran diaduk selama 10 menit dan didiamkan selama 24 jam. Selanjutnya campuran disaring dan endapan dikeringkan pada suhu ruang.

### 3.3.7 Penentuan desorpsi HDTMA-Br pada $\gamma$ -alumina

Sebanyak 1,5 gram admisel kering ditambahkan 50 mL akuademin. Kemudian campuran diaduk selama 24 jam pada suhu  $\pm 25^{\circ}\text{C}$ . Selanjutnya filtrat disaring dan diukur konsentrasi HDTMA-Br yang terdesorpsi. Dari data yang diperoleh kemudian ditentukan persentase desorpsinya.

### 3.3.8 Penentuan Kadar Timah (Sn)

#### 3.3.8.1 Penentuan adsorpsi metilen biru pada admisel

Sebanyak 1,5 g admisel ditambahkan 10 mL metilen biru  $5,3 \times 10^{-6}$  M. Kemudian campuran diaduk selama 15 menit dan disaring. Filtrat diambil sebanyak 4 mL dan ditambahkan dengan 4 mL BPB  $6 \times 10^{-5}$  M. Kemudian larutan tersebut diatur pH-nya menjadi 8 dengan menggunakan buffer K-fosfat 0,1 M dan ditambahkan aquabides hingga volume larutan menjadi 10 mL. Setelah itu, dari campuran larutan tersebut diekstraksi sebanyak 5 mL dengan 2,5 mL kloroform selama 10 menit dan diulang untuk filtratnya. Kemudian kompleks  $[\text{HDTMA}]_2\text{BPB}$  dalam fasa kloroform diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer Uv-Visibel pada  $\lambda$  maksimum. Dilakukan variasi metilen biru  $5,3 \times 10^{-7}$  M;  $5,3 \times 10^{-8}$  M dan  $5,3 \times 10^{-9}$  M. Hal ini digunakan untuk mengetahui metilen biru teradsorpsi pada admisel atau pada adsorben  $\gamma$ -alumina. Sedangkan adsolubilisasi metilen biru ditentukan dengan mengukur absorbansi filtrat yang tidak diekstraksi dan ditentukan koefisien partisi-nya.

### 3.3.8.2 Variasi konsentrasi HCl

Sebanyak 0,3 g admisel ditambahkan 1,67 mL Metilen Biru  $5,3 \times 10^{-6}$  M. Kemudian campuran ditambahkan 1,67 mL  $\text{SnCl}_2$   $5,3 \times 10^{-6}$  M dan 1,67 mL HCl  $5,3 \times 10^{-6}$  M. Hal yang sama dilakukan untuk 1,67 mL HCl  $1,06 \times 10^{-5}$  M;  $1,59 \times 10^{-5}$  M dan  $2,12 \times 10^{-5}$  M. Selanjutnya padatan dalam larutan disaring dan dikeringkan pada suhu ruang. Setelah itu, padatan diukur dengan spektrofotometer DRS Uv-Vis.

### 3.3.8.3 Variasi $\text{SnCl}_2$

Sebanyak 0,3 g admisel ditambahkan 1,67 mL Metilen Biru  $5,3 \times 10^{-6}$  M. Kemudian campuran ditambahkan 1,67 mL  $\text{SnCl}_2$   $5,3 \times 10^{-6}$  M dan 1,67 mL HCl dengan konsentrasi optimum dari hasil 3.3.8.1. Hal yang sama dilakukan untuk 1,67 mL  $\text{SnCl}_2$   $5,3 \times 10^{-5}$  M dan  $5,3 \times 10^{-7}$  M. Setelah itu, padatan dalam larutan disaring dan dikeringkan pada suhu ruang. Padatan tersebut kemudian diukur dengan spektrometer DRS Uv-Vis.

### 3.3.8.4 Tanpa Admisel HDTMA-Br

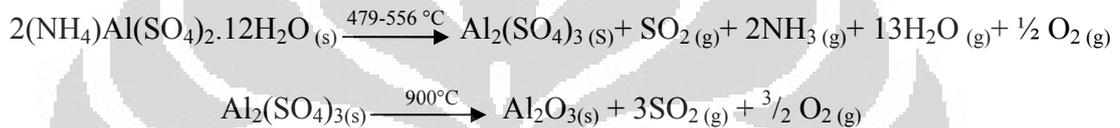
Sebanyak 1,67 mL Surfaktan HDTMA-Br dengan konsentrasi dibawah CMC atau konsentrasi admisel optimum ditambahkan 1,67 mL Metilen Biru  $5,3 \times 10^{-6}$  M. Kemudian campuran ditambahkan 1,67 mL  $\text{SnCl}_2$   $5,3 \times 10^{-6}$  M dan 1,67 mL HCl  $1,06 \times 10^{-5}$  M. Selanjutnya larutan diukur dengan spektrometer Uv-Vis.

## BAB 4

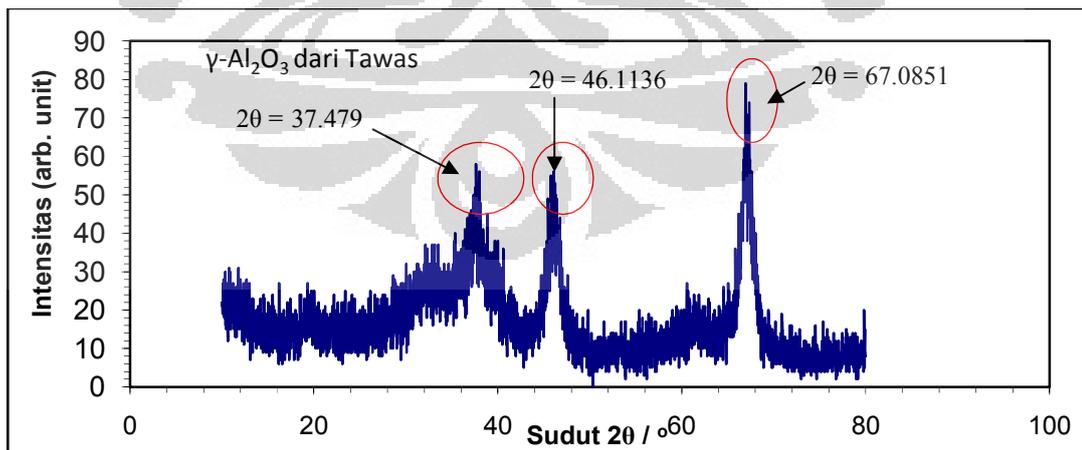
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Pembuatan $\gamma$ -Alumina dan Karakterisasi

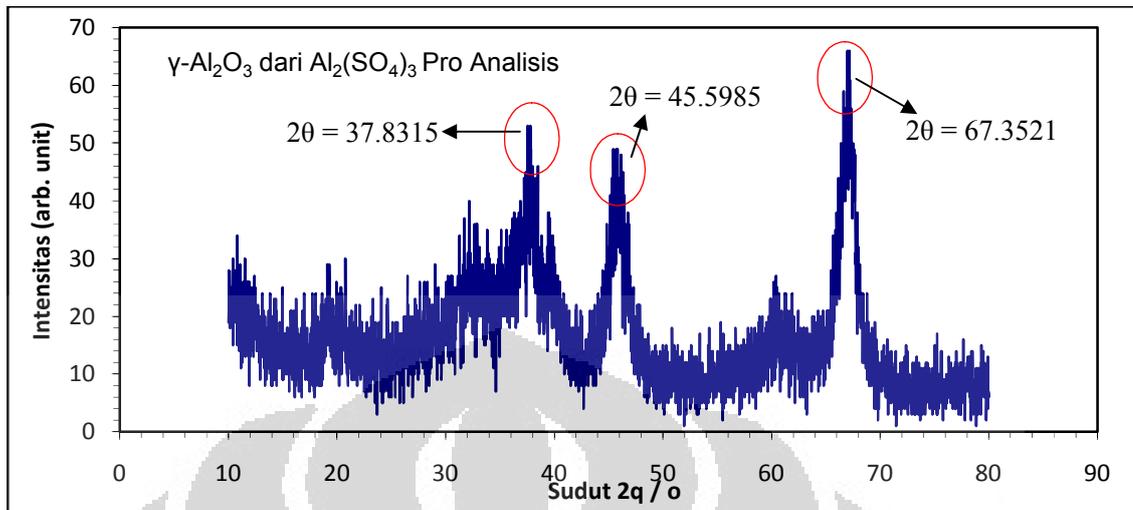
Pada penelitian ini,  $\gamma$ -alumina dibuat dengan cara mengkalsinasi tawas dan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Pro Analisis dalam tanur pada suhu  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Hasil pembakaran didinginkan dalam desikator, kemudian dihaluskan dan disaring. Persamaan reaksi yang terjadi pada pembakaran yaitu:



Untuk membuktikan  $\gamma$ -alumina yang dihasilkan, dilakukan analisis dengan alat difraksi sinar-X (XRD). Data yang diperoleh dari XRD berupa puncak-puncak yang dominan pada sudut difraksi ( $2\theta$ ) dan harga  $d$  ( $\text{A}^\circ$ ). Difraktogram  $\gamma$ -alumina hasil sintesis baik dari tawas maupun  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Pro Analisis (Lampiran 1 dan Lampiran 2) ini dibandingkan dengan difraktogram  $\gamma$ -alumina standar (Lampiran 3). Hasil pengujian dengan XRD terlihat pada Gambar 4.1 di bawah ini:



Gambar 4.1 Difraktogram  $\gamma$ -Alumina Sintesis dari Tawas



Gambar 4.2 Difraktogram  $\gamma$ -Alumina Sintesis dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Pro Analisis

Tabel 4. 1 Perbandingan Difraktogram  $\gamma$ -Alumina Standar dan Sintesis dari tawas dan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Pro Analisis

Perbandingan	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Standar			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dari Tawas			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dari $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Pro Analisis		
	2θ	Rel. Int. [%]	d (Å)	2θ	Rel. Int. [%]	d (Å)	2θ	Rel. Int. [%]	d (Å)
2θ	37.603	45.862	67.032	37.479	46.1136	67.0851	37.8315	45.5985	67.3521
Rel. Int. [%]	80	100	100	64.14	76.46	100	71.07	65.55	100
d (Å)	2.41	1.98	1.39	2.39968	1.96847	1.39522	2.37813	1.9895	1.38919

Berdasarkan hasil perbandingan tiga puncak yang dominan dari XRD terlihat bahwa adanya kemiripan karakteristik  $\gamma$ -alumina hasil sintesis dengan  $\gamma$ -alumina standar. Hal ini menandakan bahwa  $\gamma$ -alumina hasil sintesis adalah  $\gamma$ -alumina. Berdasarkan data XRD dalam Tabel 4.1 terlihat bahwa sudut  $2\theta$  dan pola intensitas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  keduanya memiliki kemiripan yang cukup dekat dengan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  standar. Pada penelitian ini digunakan tawas dalam tahap berikutnya karena harga tawas yang murah dan mudah diperoleh. Setelah itu, dilakukan analisis dengan FT-IR untuk mengetahui dan membuktikan bahwa gugus fungsi yang terdapat dalam sampel hasil kalsinasi adalah  $\gamma$ -alumina.

Hasil pengujian  $\gamma$ -alumina dengan FT-IR terlihat pada Lampiran 8. Dari hasil spektrum FTIR terlihat puncak serapan pada bilangan gelombang,  $\nu = 653,88 \text{ cm}^{-1}$  dan  $\nu = 705,96 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik ikatan Al-O. Pada daerah bilangan gelombang  $\nu = 3471,93 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik gugus -OH pada  $\gamma$ -alumina. Gugus -OH ini juga diperkuat dengan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang,  $\nu = 1643,38 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan spektrum vibrasi tekuk H-O-H. Untuk hasil pengukuran luas permukaan  $\gamma$ -alumina adalah sebesar  $127,23 \text{ m}^2/\text{g}$  dan volume yang diperoleh  $0,8933 \text{ mL/g}$ .

Dari 100 gram tawas yang dikalsinasi, dihasilkan 18,56 gram  $\gamma$ -alumina atau 0,1856 gram per gram tawas.  $\gamma$ -alumina merupakan serbuk putih yang halus dan sangat ringan.



Gambar 4.3  $\gamma$ -alumina hasil sintesis dari tawas

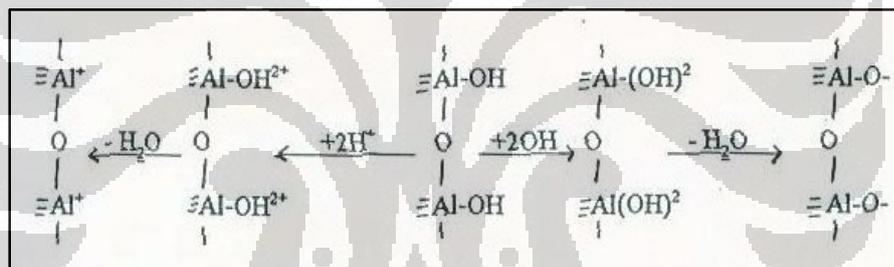
#### 4.2 Penentuan Titik Muatan Nol $\gamma$ -Alumina

Titik Muatan Nol atau *Point Zero Charge* (PZC), didefinisikan sebagai kondisi ketika rapat muatan elektrik suatu permukaan bernilai nol. Hal ini berhubungan dengan fenomena adsorpsi dan biasanya digunakan untuk menentukan pH elektrolit. Oleh karena itu, PZC dapat juga didefinisikan sebagai pH ketika suatu permukaan adsorben bermuatan netral.

$\gamma$ -alumina bersifat amfoter, oleh karena itu, muatannya bergantung pada pH. Ketika pH di bawah PZC,  $\gamma$ -alumina bermuatan positif dan ketika pH di atas PZC,  $\gamma$ -alumina bermuatan negatif.

Pada penelitian ini, surfaktan yang digunakan adalah surfaktan kationik HDTMA-Br. Oleh karena itu,  $\gamma$ -alumina untuk penelitian ini harus bermuatan negatif atau pH diatur di atas PZC. Penentuan PZC dilakukan dengan metode titrasi potensimetri asam/basa yaitu didasarkan pada kemampuan adsorpsi  $\gamma$ -alumina terhadap larutan ionik  $\text{KNO}_3$  ketika bermuatan nol. Pada titik PZC,  $\gamma$ -alumina tidak dapat mengadsorpsi muatan positif yang berasal dari  $\text{K}^+$  dan muatan negatif yang berasal dari  $\text{NO}_3^-$ , sehingga jumlah  $\text{KNO}_3$  yang terserap pada titik PZC sama. Pada grafik, titik PZC merupakan titik potong variasi konsentrasi  $\text{KNO}_3$  yang dititrasi oleh asam dan basa.

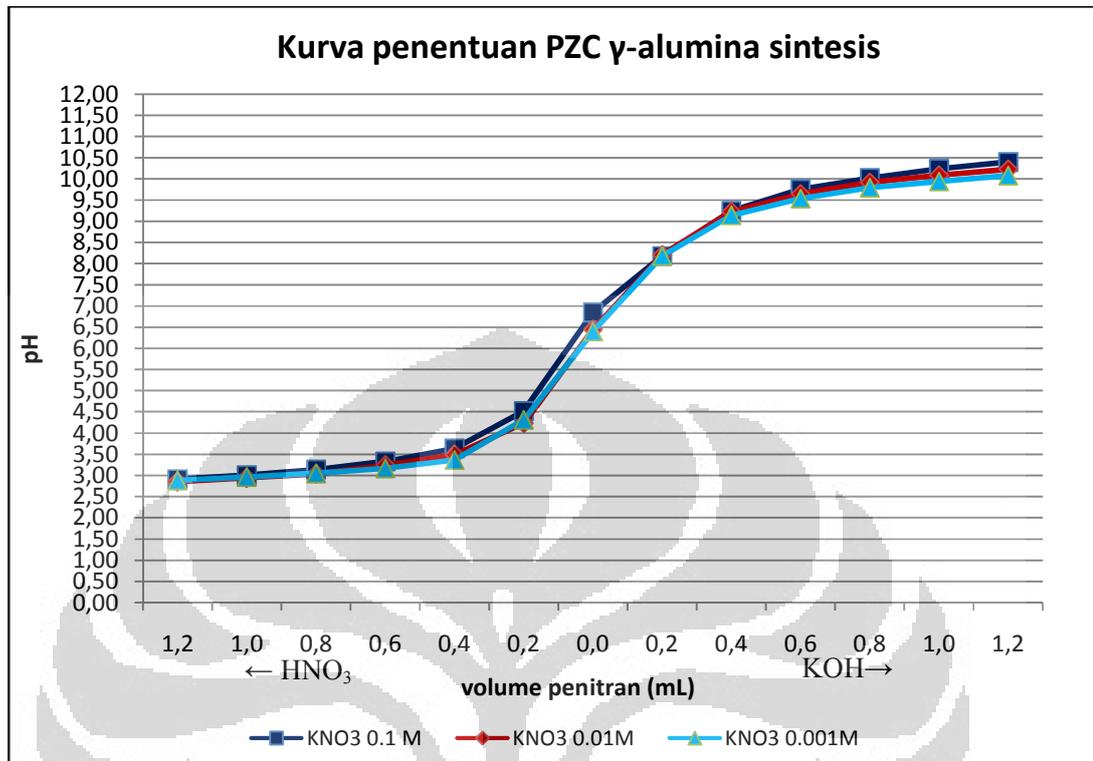
Mekanisme adsorpsi dari alumina diawali dengan pembentukan potensial permukaan yang terjadi karena adanya gugus  $\text{AlOH}$  yang terdissosiasi sehingga bermuatan seperti gambar 4.4.



Gambar 4.4 Mekanisme adsorpsi dari alumina terhadap Asam dan Basa

Alumina yang terhidroksida yang didehidrasi akan menghasilkan dua titik pusat lewis, yaitu titik pusat asam lewis dan titik pusat basa lewis. Titik pusat asam lewis terbentuk ketika gugus  $\text{OH}$  lepas terhadap alumina dan terbentuk  $\text{Al}^+$  yang mudah menarik ion negatif. Titik pusat basa lewis terbentuk ketika gugus  $\text{H}$  terputus sehingga terbentuk  $\text{O}^-$  yang mudah menarik ion positif atau kation.

Hasil titrasi penentuan PZC dapat dilihat pada Gambar 4.5 (data terlampir pada Lampiran 6) dibawah ini:



Gambar 4.5 Kurva Penentuan PZC

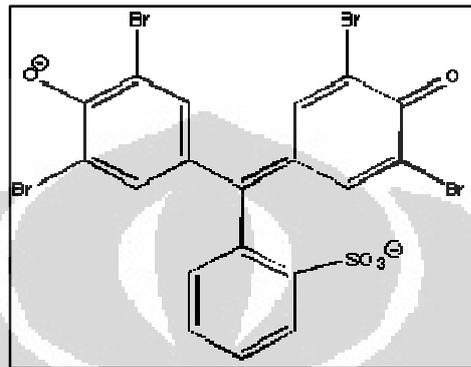
Berdasarkan kurva penentuan PZC, diperoleh titik potong yang merupakan PZC dari  $\gamma$ -alumina sintesis yaitu 8.

### 4.3 Penentuan CAC dan CMC HDTMA-Br pada Permukaan $\gamma$ -Alumina

#### 4.3.1 Penentuan konsentrasi HDTMA-Br dengan metode UV-Vis

Sebelum menentukan nilai CAC dan CMC HDTMA-Br pada permukaan  $\gamma$ -alumina yaitu konsentrasi HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi, maka perlu ditentukan terlebih dahulu konsentrasi HDTMA<sup>+</sup> yang tersisa pada campuran  $\gamma$ -alumina dan HDTMA<sup>+</sup>. Untuk menentukan konsentrasi HDTMA<sup>+</sup> sisa, diperlukan kurva kalibrasi standar HDTMA<sup>+</sup> melalui pembentukan kompleks [HDTMA]<sub>2</sub>BPB. Konsentrasi kompleks yang terbentuk kemudian diukur dengan spektrofotometri Uv-Vis.

BPB (*Bromophenol Blue*) adalah asam lemah diprotik dengan dengan  $pK_{a2}$  sebesar 4.10 dan indikator asam dari pH 3,0 (kuning) hingga 4.6 (biru) (Yamamoto, 1995). Struktur BPB dapat dilihat pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Struktur *Bromophenol Blue*

Pada pH 8,  $H_2BPB$  akan melepaskan proton membentuk spesi  $BPB^{2-}$ . Reaksi yang terjadi yaitu:

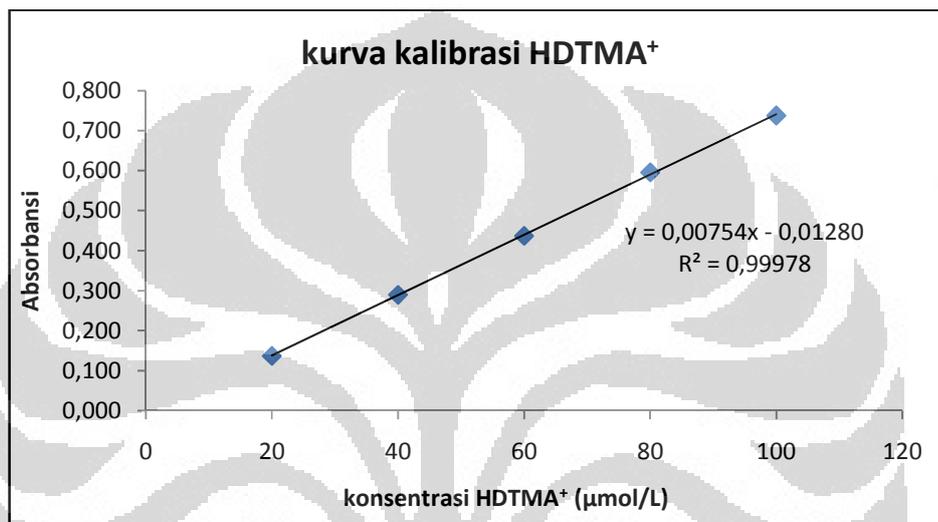


$[BPB]^{2-}$  yang terbentuk akan bereaksi dengan  $HDTMA^+$  membentuk kompleks seperti reaksi berikut :



Kompleks  $[HDTMA]_2BPB$  yang terbentuk lebih larut dalam fasa organik yaitu kloroform dibandingkan dalam fasa air sehingga dengan mengekstrasi kompleks dalam fasa kloroform, maka  $[HDTMA]_2BPB$  akan terlarut dalam fasa tersebut sedangkan anion-anion lainnya tetap berada dalam fasa air. Kompleks  $[HDTMA]_2BPB$  dalam fasa kloroform tersebut kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer Uv-Vis dengan terlebih dahulu menentukan panjang gelombang maksimum kompleks tersebut. Berdasarkan hasil penelitian, panjang gelombang maksimum kompleks  $[HDTMA]_2BPB$  dalam fasa kloroform berada pada 604 nm (Lampiran 4).

Setelah diperoleh panjang gelombang maksimumnya, maka dapat ditentukan besarnya absorbansi kompleks  $[\text{HDTMA}]_2\text{BPB}$  pada berbagai konsentrasi yang digunakan, yang kemudian dibuat kurva kalibrasi  $\text{HDTMA}^+$ . Kurva kalibrasi  $\text{HDTMA}^+$  dengan BPB pada pH 8 dalam fasa kloroform dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Kurva kalibrasi  $\text{HDTMA}^+$

Kurva kalibrasi  $\text{HDTMA}^+$  merupakan plot absorbansi terhadap konsentrasi  $[\text{HDTMA}]_2\text{BPB}$ . Berdasarkan Gambar 4.7 di atas, diperoleh persamaan *least-square*  $y = 0.00754x - 0.0128$  dengan kelinearan 0.99978. Data lengkap kurva standar kalibrasi  $\text{HDTMA}^+$  dapat dilihat pada Lampiran 5.

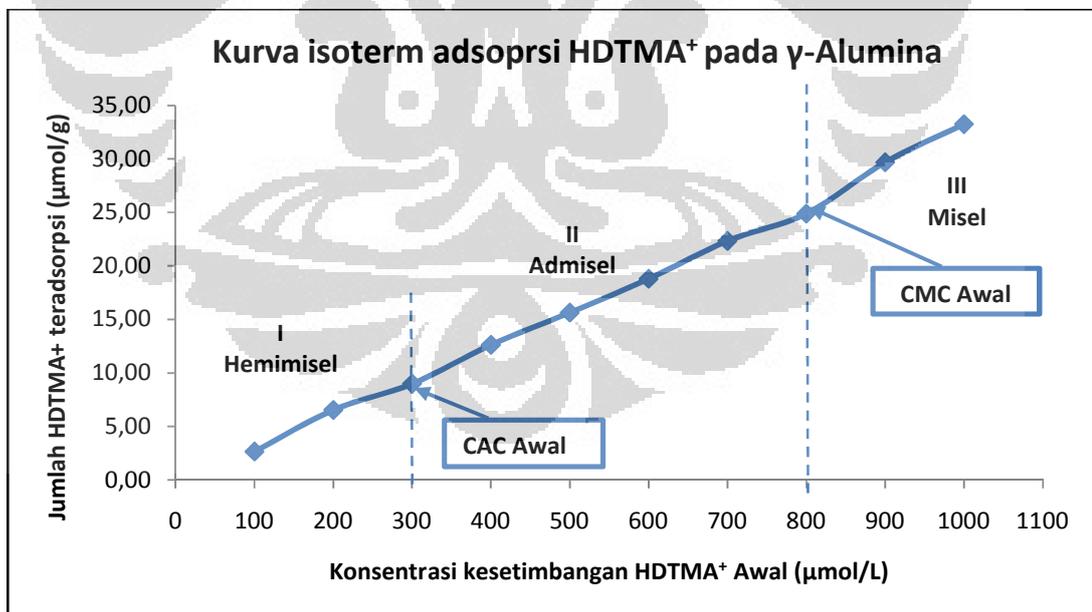
#### 4.3.2 Penentuan kurva isoterm adsorpsi

Kurva kalibrasi  $\text{HDTMA}^+$  yang diperoleh kemudian digunakan untuk menentukan konsentrasi  $\text{HDTMA}^+$  yang tidak teradsorpsi pada  $\gamma$ -alumina dalam  $\mu\text{mol/L}$  yang kemudian dapat ditentukan jumlah  $\text{HDTMA}^+$  yang teradsorpsi pada  $\gamma$ -alumina dalam  $\mu\text{mol/g}$  dengan menggunakan persamaan 4.1.

$$\text{HDTMA teradsorpsi } (\mu\text{mol/g}) = \text{HDTMA awal} - \text{ sisa } \mu\text{mol/L} \times \text{Volume} \quad (4.1)$$

Dari hasil perhitungan dengan persamaan diatas dapat dibuat kurva isoterm adsorpsi. Kurva isoterm adsorpsi HDTMA<sup>+</sup> pada  $\gamma$ -alumina ini berguna untuk menentukan CAC, CMC dan konsentrasi admisel optimum. Kurva isoterm adsorpsi ini dibuat dengan bervariasi konsentrasi awal surfaktan HDTMA<sup>+</sup> 100 sampai dengan 1000  $\mu$ M. Range konsentrasi ini digunakan berdasarkan literatur bahwa CMC HDTMA<sup>+</sup> adalah 0.92 mM atau 920  $\mu$ M.

Metode yang digunakan untuk menentukan konsentrasi HDTMA<sup>+</sup> yang tidak teradsorpsi pada  $\gamma$ -alumina adalah ekstraksi-spektrofotometri (Yamamoto, 1995). Setelah konsentrasi HDTMA<sup>+</sup> yang tidak teradsorpsi diketahui dari konversi menggunakan persamaan *least-square*, maka jumlah HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi pada  $\gamma$ -alumina dapat dihitung menggunakan persamaan 4.1. Setelah itu, dapat dibuat kurva isoterm adsorpsi dengan mengalurkan konsentrasi HDTMA<sup>+</sup> awal sebagai sumbu X dan ditentukan jumlah HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi pada  $\gamma$ -Alumina sebagai sumbu Y. Contoh perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 7 dan kurva isoterm adsorpsi pada  $\gamma$ -alumina dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Kurva isoterm adsorpsi HDTMA<sup>+</sup> pada  $\gamma$ -Alumina

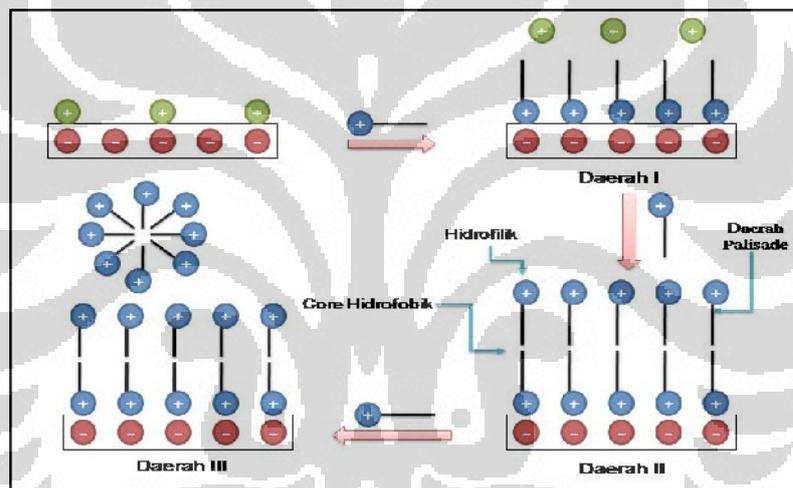
Pada Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa kurva isoterm adsorpsi pada permukaan  $\gamma$ -alumina membentuk tiga daerah, yaitu daerah I merupakan daerah hemimisel yang terjadi pada konsentrasi awal HDTMA<sup>+</sup> antara 100 – 300  $\mu$ M. Pada konsentrasi awal HDTMA<sup>+</sup> 300  $\mu$ M merupakan titik CAC (*Critical Admicelle Concentration*) awal atau CHMC (*Critical HemiMicelle Concentration*) optimum, dengan jumlah HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi pada  $\gamma$ -alumina sebanyak 8.99  $\mu$ mol/g. Pada daerah I ini, mula-mula HDTMA<sup>+</sup> teradsorpsi secara individual melalui gaya elektrostatis antara gugus nitrogen dan muatan negatif  $\gamma$ -alumina. Pada tahapan ini konsentrasi HDTMA-Br kecil sehingga penyerapannya juga kecil. Peningkatan konsentrasi surfaktan HDTMA<sup>+</sup> menyebabkan ion-ion HDTMA<sup>+</sup> mulai berasosiasi satu sama lain melalui rantai hidrokarbon hingga terbentuk *monolayer* (hemimisel) dan pada akhir daerah I jumlah muatan permukaan  $\gamma$ -alumina sama dengan jumlah muatan gugus nitrogen atau selisih muatan menjadi netral (nol). Asosiasi ini menyebabkan meningkatnya adsorpsi HDTMA<sup>+</sup>, hal ini ditunjukkan dengan terjadinya kenaikan pada kurva isoterm adsorpsi.

Daerah II merupakan daerah admisel yang terjadi pada konsentrasi awal HDTMA<sup>+</sup> antara 300 – 800  $\mu$ M. Pada konsentrasi awal HDTMA<sup>+</sup> 800  $\mu$ M merupakan titik CMC (*Critical Micelle Concentration*) awal atau CAC (*Critical Admicelle Concentration*) optimum, dengan jumlah HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi pada  $\gamma$ -alumina sebanyak 24.88  $\mu$ mol/g. Pada daerah II, surfaktan HDTMA<sup>+</sup> teradsorpsi dengan mekanisme yang berbeda dari daerah I. Pada tahap ini karena muatan telah netral, surfaktan HDTMA<sup>+</sup> teradsorpsi dengan orientasi gugus hidrofobiknya ke arah fasa air, adsorpsi berlanjut melalui gaya dispersi. Muatan permukaan menjadi positif, karena gugus nitrogen sekarang berorientasi ke fasa air dan terbentuk *bilayer* (admisel) pada permukaan. Dimana karakteristik struktur ini memiliki gugus hidrofilik sebagai eksterior dan gugus hidrofobik sebagai interior. Pada daerah II adsorpsi yang terjadi disebabkan oleh asosiasi antar rantai hidrokarbon surfaktan.

Daerah III adalah daerah misel yang terjadi pada konsentrasi awal HDTMA<sup>+</sup> antara 800 - 1000  $\mu$ M. Pada tahap ini interaksi antar gugus hidrofilik dari surfaktan

HDTMA<sup>+</sup> tidak mungkin karena terjadi tolak-menolak muatan, sehingga dengan meningkatnya konsentrasi surfaktan tidak meningkatkan konsentrasi HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi. Pada daerah ini, surfaktan HDTMA<sup>+</sup> membentuk misel dalam larutan.

Adsorpsi HDTMA-Br pada  $\gamma$ -alumina dipengaruhi oleh pH, karena  $\gamma$ -alumina bersifat amfoter. Ketika pH di atas PZC, maka  $\gamma$ -Alumina bermuatan negatif. Sehingga akan mengadsorpsi HDTMA-Br dengan kuat melalui interaksi elektrostatik. Mekanisme adsorpsi HDTMA<sup>+</sup> pada  $\gamma$ -Alumina dimulai dari pembentukan *monolayer* kemudian *bilayer* seiring dengan meningkatnya konsentrasi HDTMA-Br. Gambar 4.9 memperlihatkan tahapan pembentukan admisel HDTMA-Br pada  $\gamma$ -alumina.



(a) Hemimisel; (b) Admichel dan (c) Misel

Gambar 4.9 Mekanisme Pembentukan Admichel

#### 4.3.3 Analisis gugus fungsi dengan spektroskopi FT-IR

Untuk mengetahui bahwa gugus HDTMA<sup>+</sup> teradsorpsi dan menempel pada permukaan  $\gamma$ -alumina, dilakukan analisis gugus fungsi dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR. Hal ini dilakukan untuk mengetahui interaksi gugus fungsi yang terjadi ketika terbentuk hemimisel dan admisel.

Lampiran 8 memperlihatkan spektrum FT-IR  $\gamma$ -alumina, sebelum dilapisi surfaktan HDTMA<sup>+</sup> dan lampiran 9 memperlihatkan spektrum FT-IR  $\gamma$ -alumina

ketika terbentuk lapisan *monolayer* (hemimisel). Pada gambar spektrum terlihat puncak serapan pada bilangan gelombang,  $\nu = 586.36 \text{ cm}^{-1}$ ,  $671.23 \text{ cm}^{-1}$  dan  $756.10 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik ikatan Al-O. Pada daerah bilangan gelombang  $\nu = 3502.73 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik gugus -OH pada  $\gamma$ -alumina. Gugus -OH ini juga diperkuat dengan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang,  $\nu = 1643,35 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan spektrum vibrasi tekuk H-O-H. Jika dibandingkan dengan spektrum FT-IR  $\gamma$ -Alumina pada lampiran 7, terjadi perubahan yang berarti, yaitu muncul untuk serapan vibrasi regang C-H alifatik pada bilangan gelombang  $\nu = 2931.80 \text{ cm}^{-1}$ . Berdasarkan literatur, puncak serapan gugus C-H terletak pada daerah bilangan gelombang,  $\nu = 3000-2850 \text{ cm}^{-1}$ .

Lampiran 10 memperlihatkan spektrum FT-IR  $\gamma$ -alumina ketika terbentuk lapisan *bilayer* (admisel). Selain terlihat adanya beberapa karakteristik  $\gamma$ -alumina, juga terdapat beberapa serapan pada daerah bilangan gelombang,  $\nu = 2862.36 \text{ cm}^{-1}$  dan  $2931.80 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi regang alifatik  $\text{sp}^3$  gugus C-H dari HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi pada  $\gamma$ -Alumina. Puncak serapan ini membuktikan terjadinya interaksi antar gugus hidrofilik dari surfaktan HDTMA<sup>+</sup>. Selain itu, juga muncul puncak serapan gugus C-N amin pada daerah bilangan gelombang,  $\nu = 1311.59 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1357.89 \text{ cm}^{-1}$ , serta puncak serapan gugus N-H amin pada daerah bilangan gelombang,  $\nu = 1404.18 \text{ cm}^{-1}$  sampai dengan  $1527.62 \text{ cm}^{-1}$ . Berikut adalah perbandingan spektrum FT-IR  $\gamma$ -alumina, hemimisel dan admisel :

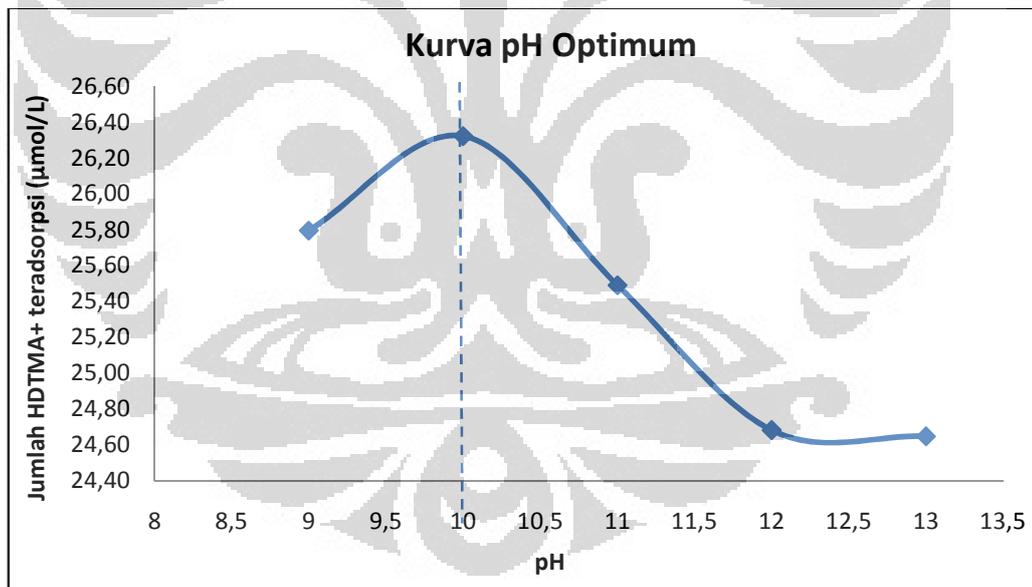
Tabel 4.2 perbandingan spektrum FT-IR  $\gamma$ -alumina, Hemimisel dan Admisel

Gugus Fungsi	Daerah Serapan IR ( $\nu, \text{cm}^{-1}$ )			
	Literatur	$\gamma$ -alumina	Hemimisel	Admisel
Vibrasi ulur O-H	3700-3400	3471,93	3502.73	3502.73 & 3572.17
Vibrasi tekuk H-O-H	~1600	1643,38	1643,35	1651.07
Al-O	700-500	653,88 & 705.96	586.36; 671.23 & 756.10	578.64; 671.23 & 756.10
C-N amin	1350-1000	-	-	1311.59 & 1357.89
N-H amin	1640-1550	-	-	1404.18 s/d 1527.62
Vibrasi ulur C-H alifatik	3000-2850	-	2931.80	2862.36 & 2931.80

#### 4.4 Penentuan pH optimum Adsorpsi HDTMA-Br pada Permukaan $\gamma$ -Alumina

Adsorpsi HDTMA-Br pada permukaan  $\gamma$ -alumina sangat bergantung pada pH, karena  $\gamma$ -alumina bersifat amfoter. Berdasarkan hasil penentuan PZC  $\gamma$ -alumina sintesis pada penelitian ini yaitu 8. Maka untuk menentukan pH optimum dilakukan dengan memvariasikan pH larutan di atas PZC-nya, yakni 9, 10, 11, 12 dan 13 dengan 1,5 gram  $\gamma$ -alumina dan 50 mL HDTMA<sup>+</sup> konsentrasi 800  $\mu$ M. pH 8 tidak digunakan dalam variasi pH karena pada pH ini  $\gamma$ -alumina bermuatan netral sedangkan konsentrasi 800  $\mu$ M digunakan karena pada konsentrasi itu merupakan konsentrasi admisel optimum. Tujuan variasi pH ini adalah untuk mengetahui pH saat  $\gamma$ -alumina memiliki daya adsorpsi terhadap HDTMA<sup>+</sup> yang terbesar.

Hasil penentuan variasi pH terhadap HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi dapat dilihat pada Gambar 4.10 (data lengkap terdapat pada Lampiran 11).



Gambar 4.10 Variasi pH terhadap jumlah HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi

Gambar 4.10 menunjukkan bahwa adsorpsi paling banyak berada pada pH 10. Pada pH dibawah 10, yakni 9 adsorpsi masih sedikit karena kemungkinan muatan negatif  $\gamma$ -alumina masih lemah. Adsorpsi HDTMA<sup>+</sup> semakin besar dengan

meningkatnya pH sampai dengan pH 10. Ketika pH lebih ditingkatkan adsorpsi HDTMA<sup>+</sup> berbanding terbalik semakin kecil. Hal ini karena jumlah OH<sup>-</sup> yang lebih banyak dalam campuran dibandingkan pH 10, sehingga menyebabkan terjadinya persaingan antara  $\gamma$ -alumina dan OH<sup>-</sup> yang sama-sama bermuatan negatif untuk berikatan dengan HDTMA<sup>+</sup>.

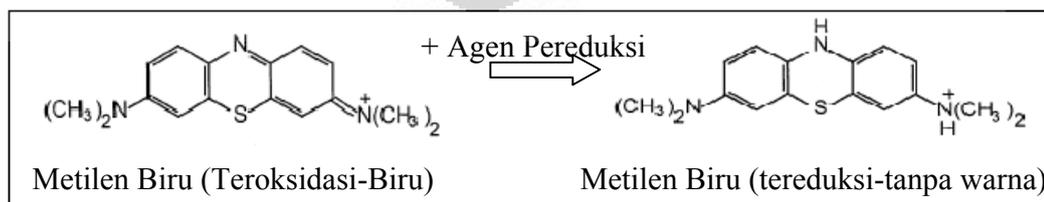
#### 4.5 Penentuan Desorpsi HDTMA<sup>+</sup> dari Admisel

Penentuan desorpsi HDTMA<sup>+</sup> dari admisel bertujuan untuk mengetahui jumlah HDTMA<sup>+</sup> yang terdesorpsi dari admisel yang menunjukkan kekuatan ikatan HDTMA<sup>+</sup> dengan  $\gamma$ -alumina dalam admisel. Penentuan desorpsi dilakukan dengan pengadukan admisel dalam akuades selama 24 jam. Kemudian disaring dan filtratnya diukur dengan spektrofotometer Uv-Vis yang sebelumnya direaksikan dengan BPB dan diekstraksi dalam fasa kloroform.

Pada penelitian ini, HDTMA<sup>+</sup> yang terdesorpsi dari admisel sebesar 0.85% atau 6.808  $\mu\text{mol/L}$  dari HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi (lampiran 12). Kecilnya desorpsi ini menunjukkan bahwa ikatan HDTMA<sup>+</sup> dengan  $\gamma$ -alumina dan HDTMA<sup>+</sup> dalam *bilayer* cukup kuat.

#### 4.6 Aplikasi Penentuan Kadar Sn

Pada penelitian ini, digunakan metilen biru (*3,7-Bis (diethylamino) phenazathionium chloride Trihydrate*) sebagai indikator warna yang sensitif untuk menentukan timah (Sn) dalam suatu sampel. Hal ini didasarkan pada kemampuan MB yang kehilangan warnanya (dari biru menjadi tanpa warna/bening) ketika direduksi oleh suatu agen pereduksi. Seperti diperlihatkan pada Gambar 4.11.



Gambar 4.11 Reaksi redoks metilen biru

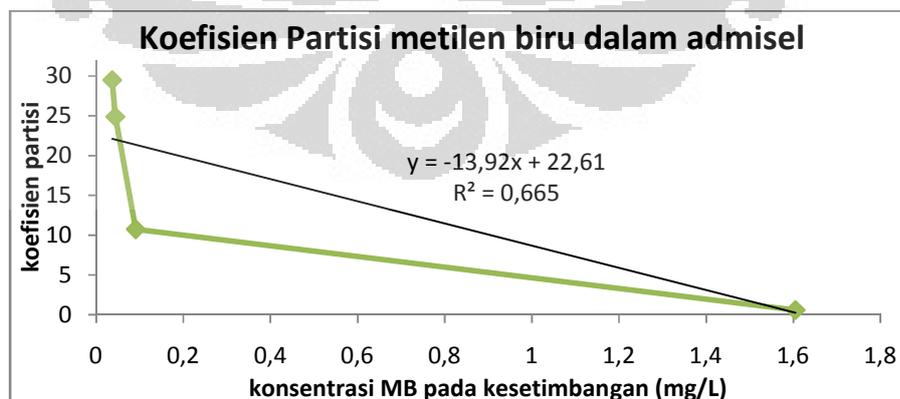
Agen pereduksi yang digunakan adalah ion  $\text{Sn}^{2+}$  dalam bentuk  $\text{SnCl}_2$ . Timah (II) klorida dapat digunakan sebagai pereduksi jika berada dalam larutan asam. Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan HCl dan dilakukan variasi HCl untuk mengetahui pengaruh konsentrasi HCl terhadap reaksi redoks.

Reaksi reduksi metilen biru oleh  $\text{SnCl}_2$  (dalam larutan asam) ini dapat berlangsung karena  $E^\circ$  metilen biru lebih besar dibandingkan  $E^\circ$  Sn (II), yaitu;



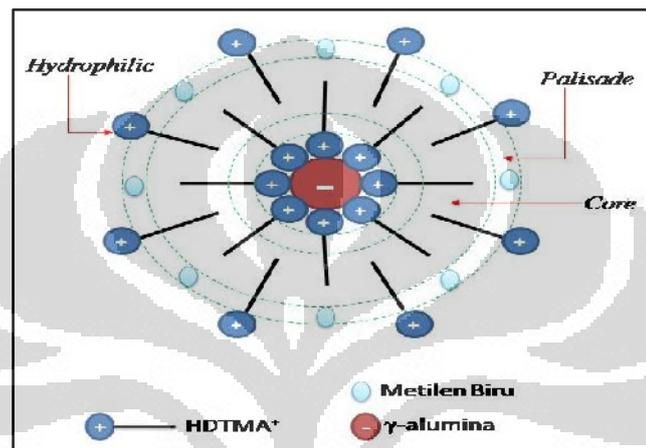
Pada percobaan ini, metilen biru diadsorpsi ke dalam admisel melalui interaksi hidrofobik dan prosesnya disebut adsolubilisasi. Admisel memiliki 3 daerah yaitu daerah hidrofilik, *palisade* dan *core*. Meskipun metilen biru larut dalam pelarut polar, namun dalam admisel  $\text{HDTMA}^+$  ini metilen biru berada pada daerah *palisade*. Hal ini karena metilen biru mempunyai gugus hidrofobik berupa cincin aromatik yang bersifat non-polar. Selain itu dapat ditentukan dari nilai koefisien partisinya.

Koefisien partisi digunakan untuk menjelaskan tempat terjadinya adsolubilisasi pada admisel. Berdasarkan Gambar 4.12 (data lengkapnya pada Lampiran 18) terlihat bahwa koefisien partisi menurun dengan bertambahnya konsentrasi metilen biru.



Gambar 4.12 Koefisien partisi metilen biru pada admisel

Hal ini menjelaskan proses adsolubilisasi metilen biru pada admisel terjadi pada daerah *palisade* (Dickson & O'Haver, 2002). Kepolaran pada daerah *palisade* merupakan intermediet dari daerah hidrofilik dan *core*, terdiri dari karbon yang letaknya berdekatan dengan gugus hidrofilik. Gambar 4.13 di bawah ini merupakan ilustrasi adsolubilisasi metilen biru.



Gambar 4.13 Ilustrasi adsolubilisasi metilen biru

#### 4.6.1 Standar Kalibrasi Metilen Biru dengan Metode DRS UV-Vis

Sebelum menentukan pengaruh konsentrasi HCl dan batas deteksi kadar Sn, diperlukan standar kalibrasi untuk menentukan metilen biru sisa yang tidak tereduksi. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan variasi konsentrasi metilen biru yang diadsorpsi admisel HDTMA<sup>+</sup>.

Variasi konsentrasi metilen biru yang ditambahkan ke dalam admisel HDTMA<sup>+</sup> yaitu  $5.3 \times 10^{-5}$ ;  $5.3 \times 10^{-6}$ ;  $5.3 \times 10^{-7}$ ;  $5.3 \times 10^{-8}$  dan  $5.3 \times 10^{-9}$  M. Padatan admisel yang mengadsorpsi metilen biru kemudian diukur dengan DRS Uv-vis (*Diffuse Reflectance Spectrophotometry Uv-vis*). Data hasil DRS berupa % Reflektan (Lampiran 13) yang kemudian dikonversi ke dalam persamaan *Kubelka Munk*, yaitu:

$$F(R) = \frac{(1 - R)}{2} = \dots = \dots \quad (4.2)$$

Dimana  $R$  = Reflektan

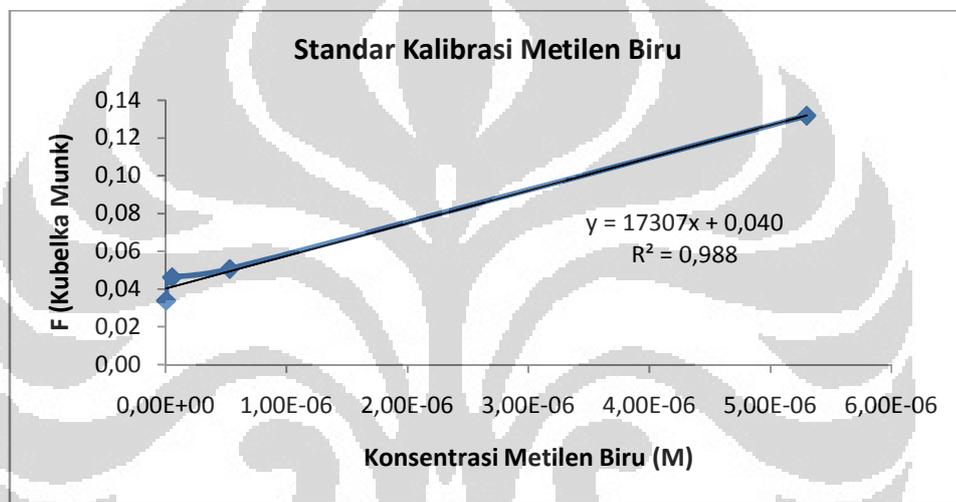
$k$  = koefisien absorpsi

$s$  = koefisien hamburan

$c$  = konsentrasi dari spesies yang diadsorpsi

$A$  = Absorbansi

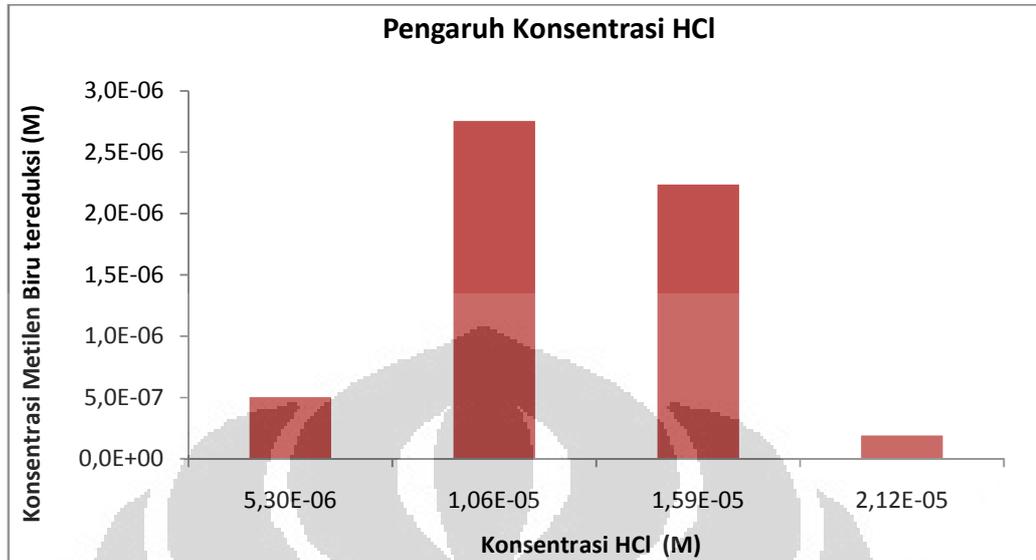
Gambar 4.14 memperlihatkan kurva standar kalibrasi metilen biru yang diadsorpsi oleh admisel HDTMA<sup>+</sup> (Lampiran 13).



Gambar 4.14 kurva standar kalibrasi metilen biru dengan Admisel

#### 4.6.2 Pengaruh Konsentrasi HCl terhadap Reaksi Redoks Metilen Biru

Hal ini dilakukan dengan bervariasi konsentrasi HCl pada konsentrasi metilen biru tetap dan konsentrasi SnCl<sub>2</sub>  $5.3 \times 10^{-6}$  M yang tetap dalam medium admisel  $\gamma$ -alumina/HDTMA-Br (data lengkap terdapat pada Lampiran 15).

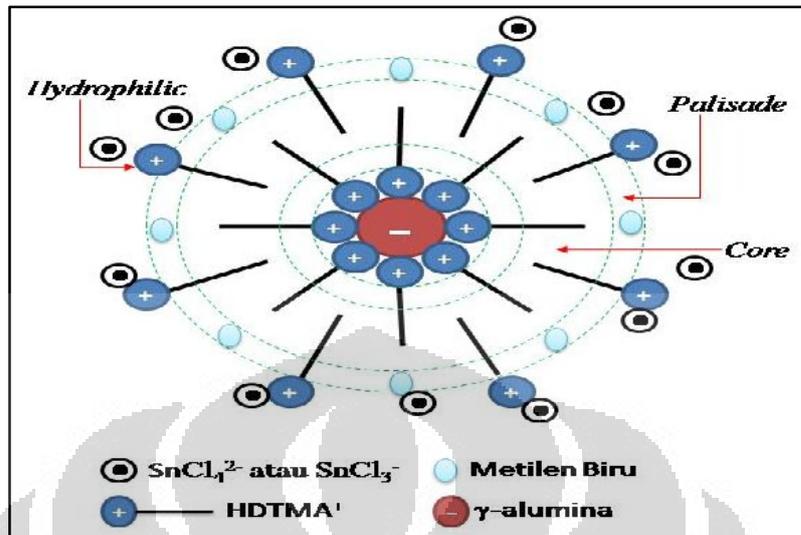


Gambar 4.15 Pengaruh Konsentrasi HCl terhadap Reaksi Redoks Metilen Biru

Pada Gambar 4.15 diatas terlihat bahwa konsentrasi HCl optimum yang mereduksi metilen biru dengan konsentrasi  $\text{SnCl}_2$   $5.3 \times 10^{-6}$  M yaitu pada konsentrasi HCl  $1.06 \times 10^{-5}$  M (2 x konsentrasi  $\text{SnCl}_2$ ). Sedangkan semakin tinggi konsentrasi HCl ( $> \text{HCl } 1.06 \times 10^{-5}$  M), diperoleh konsentrasi metilen biru yang tereduksi lebih sedikit. Hal ini sesuai dengan persamaan berikut:



Meskipun konsentrasi HCl makin tinggi, tetapi perbandingan stoikiometrinya tetap, sehingga konsentrasi  $\text{H}_2\text{SnCl}_4$  yang dihasilkan juga tetap. Oleh karena itu, konsentrasi  $\text{H}_2\text{SnCl}_4$  yang digunakan tetap bahkan pada konsentrasi HCl yang lebih tinggi menyebabkan HCl berlebih dan kemungkinan terjadi reaksi *reversible* yang dapat mengganggu reaksi redoks metilen biru dengan  $\text{SnCl}_3^-$  atau  $\text{SnCl}_4^-$ . Gambar 4.16 merupakan ilustrasi interaksi MB dalam admisel dan kompleks ion Sn (II) kloro.

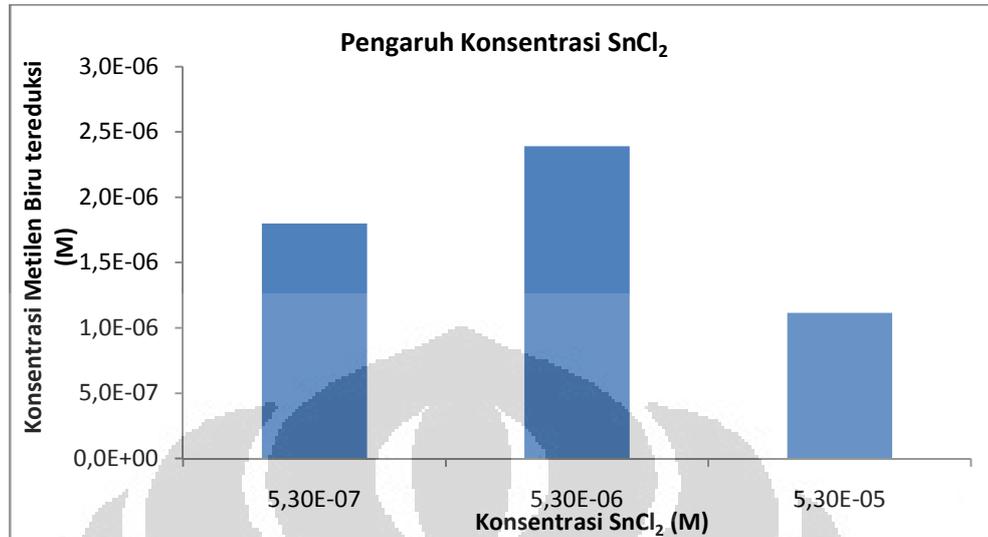


Gambar 4.16 Ilustrasi interaksi MB dalam admisel dan kompleks ion Sn (II) kloro

#### 4.6.3 Pengaruh Konsentrasi SnCl<sub>2</sub> terhadap Reaksi Redoks Metilen Biru

Hal ini dilakukan dengan bervariasi konsentrasi SnCl<sub>2</sub> pada konsentrasi metilen biru tetap dan konsentrasi HCl optimum ( $1.06 \times 10^{-5}$  M) yang tetap. Variasi didasarkan pada batas limit deteksi FAAS dengan bahan pembakar udara-asetilen yaitu dalam satuan mg/L yang dikonversi ke dalam konsentrasi yaitu sekitar  $5.3 \times 10^{-6}$  M. Oleh karena itu, variasi dilakukan satu tingkat diatas dan satu tingkat dibawah yakni  $5.3 \times 10^{-5}$ ;  $5.3 \times 10^{-6}$  dan  $5.3 \times 10^{-7}$  M.

Berikut adalah perbandingan konsentrasi metilen biru sisa hasil reduksi dengan variasi SnCl<sub>2</sub> (Spektrum DRS dan data lengkap terdapat pada lampiran 16):

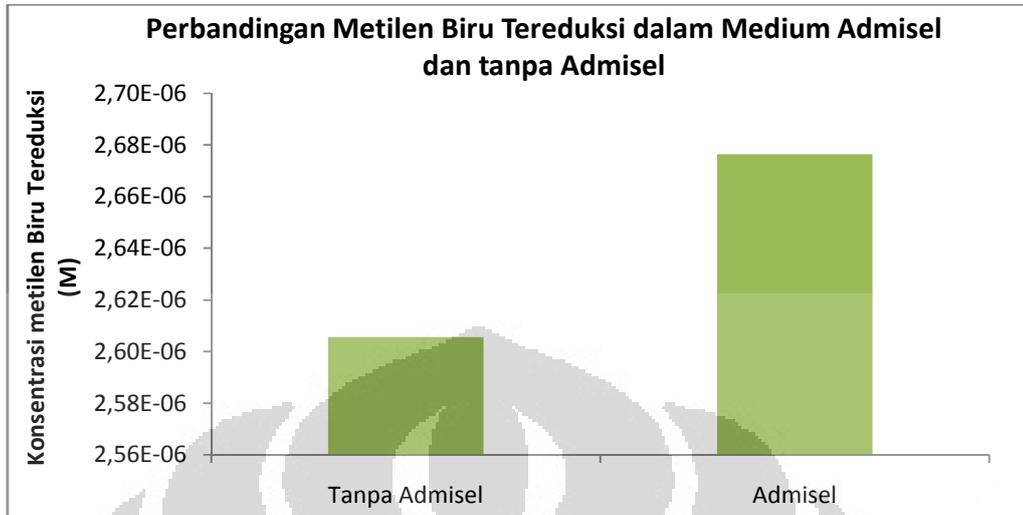


Gambar 4.17 Pengaruh Konsentrasi SnCl<sub>2</sub> terhadap Reaksi Redoks Metilen Biru

Pada Gambar 4.17 di atas terlihat bahwa metilen biru paling banyak direduksi ketika konsentrasi SnCl<sub>2</sub>  $5.3 \times 10^{-6}$  M. Pada konsentrasi SnCl<sub>2</sub> yang lebih rendah,  $5.3 \times 10^{-7}$  M, metilen biru yang tereduksi lebih sedikit. Namun masih terdeteksi adanya metilen biru sisa pada konsentrasi SnCl<sub>2</sub> yang lebih rendah mengindikasikan bahwa metode ini dapat digunakan untuk menentukan kadar Sn dengan konsentrasi yang lebih rendah dari deteksi FAAS dengan bahan pembakar udara-asetilen.

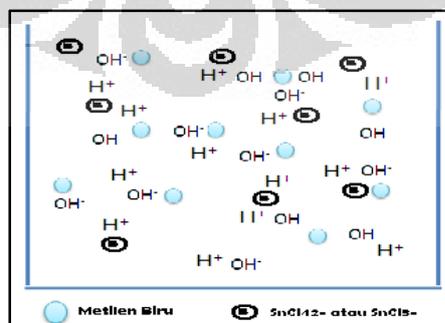
#### 4.6.4 Perbandingan Reaksi Redoks Metilen Biru dengan SnCl<sub>2</sub> (dalam HCl) dalam Medium Admisel dan Tanpa Admisel

Untuk mengetahui perbandingan reaksi redoks metilen biru dengan SnCl<sub>2</sub> (dalam HCl) dalam medium admisel dan tanpa admisel, dilakukan dalam kondisi konsentrasi HCl dan SnCl<sub>2</sub> optimum yaitu  $1.06 \times 10^{-5}$  M HCl dan  $5.3 \times 10^{-6}$  M. hasil yang diperoleh sebagai berikut:



Gambar 4.18 Perbandingan reaksi redoks metilen biru dengan  $\text{SnCl}_2$  (dalam  $\text{HCl}$ ) dalam medium admisel dan tanpa admisel

Dari Gambar 4.18 terlihat dengan adanya admisel, metilen biru yang tereduksi lebih banyak dibandingkan tanpa admisel. Namun perbedaannya tidak terlalu signifikan yaitu  $7 \times 10^{-8}$  M. Kecenderungan metilen biru yang tereduksi lebih banyak dengan adanya admisel ini karena admisel merupakan medium reaksi seperti terlihat pada Gambar 4.16. Jika tanpa admisel, reaksi redoks kurang berjalan baik karena adanya *kinetic barrier*. *Kinetic barrier* adalah efek solvasi yang menghalang pertemuan substrat secara efektif. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.19. Sulitnya kontak antara metilen biru dengan  $\text{SnCl}_3^-$  atau  $\text{SnCl}_4^{2-}$  menyebabkan metilen biru yang tereduksi lebih sedikit.



Gambar 4.19 Ilustrasi interaksi MB dengan kompleks ion Sn (II) kloro tanpa admisel

## BAB 5

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini, maka dapat disimpulkan:

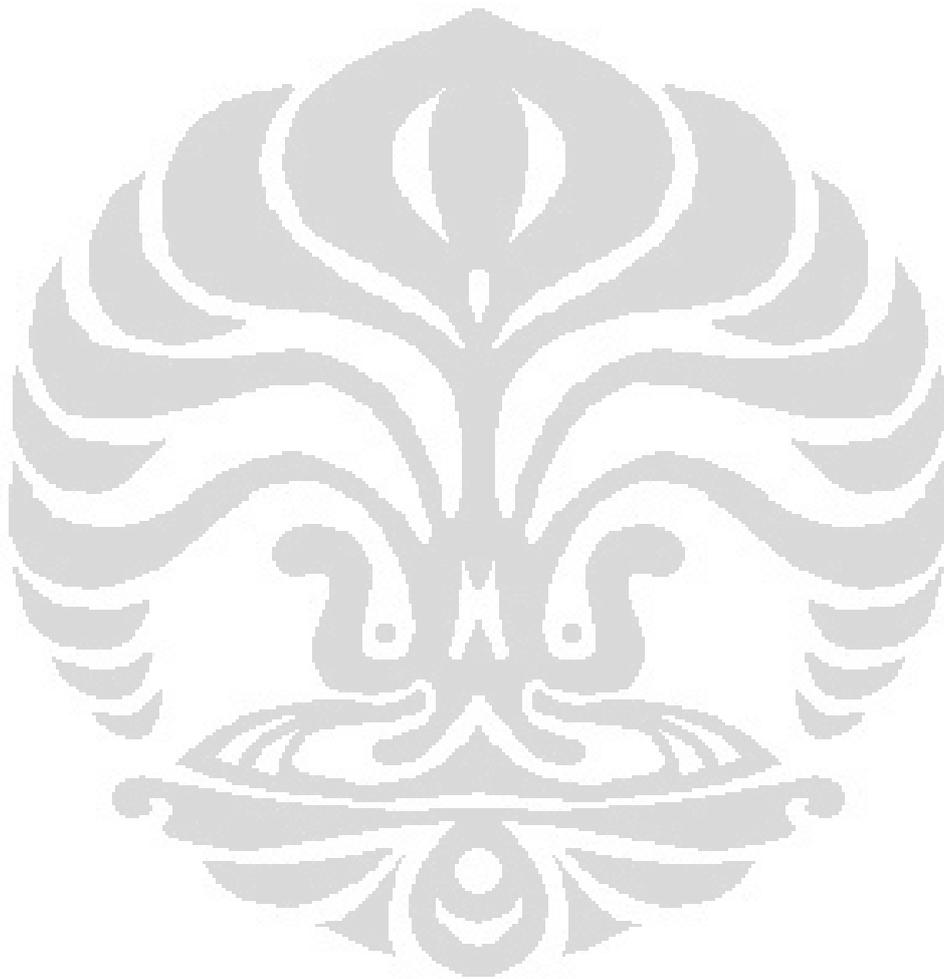
1. Surfaktan HDTMA-Br teradsorpsi pada permukaan  $\gamma$ -alumina membentuk admisel optimum pada konsentrasi HDTMA-Br awal 800  $\mu$ M dengan pH optimum 10.
2. Dengan adanya admisel metilen biru yang tereduksi oleh  $\text{SnCl}_2$  (dalam larutan asam) cenderung lebih banyak dibanding tanpa adanya admisel. Namun perbedaannya tidak terlalu signifikan yaitu  $7 \times 10^{-8}$  M.
3. Penentuan kadar Sn dengan reaksi reduksi metilen biru dalam admisel  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /HDTMABr dapat dilakukan dengan kondisi optimum pada konsentrasi HCl  $1.06 \times 10^{-5}$  M.
4. Untuk konsentrasi  $\text{SnCl}_2$  terkecil yaitu  $5.3 \times 10^{-7}$  M (dalam HCl  $1.06 \times 10^{-5}$  M) dapat mereduksi Metilen biru sebanyak  $1.8 \times 10^{-6}$  M.

#### 5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya disarankan:

1. Melakukan variasi suhu, kecepatan pengadukan dan waktu pengadukan untuk melihat pengaruhnya terhadap pembentukan admisel HDTMA-Br pada  $\gamma$ -alumina.
2. Melakukan variasi range konsentrasi metilen biru optimum dan minimum (dalam ppm) yang masih linear untuk kurva kalibrasi dan validasi metode ini.
3. Melakukan variasi volume  $\text{SnCl}_2$  pada reaksi reduksi metilen biru oleh  $\text{SnCl}_2$  (dalam larutan asam).
4. Melakukan variasi konsentrasi  $\text{SnCl}_2$  optimum dan minimum (dalam ppm) yang masih linear untuk kurva kalibrasi, limit deteksi, validasi dan tingkat keterulangan metode ini.

5. Melakukan variasi parameter diantaranya sampel campuran ( $\text{Sn}^{2+}$  dan  $\text{Sn}^{4+}$ ) dan efek logam pengganggu.
6. Melakukan penentuan kadar Sn dalam sampel air.



## DAFTAR REFERENSI

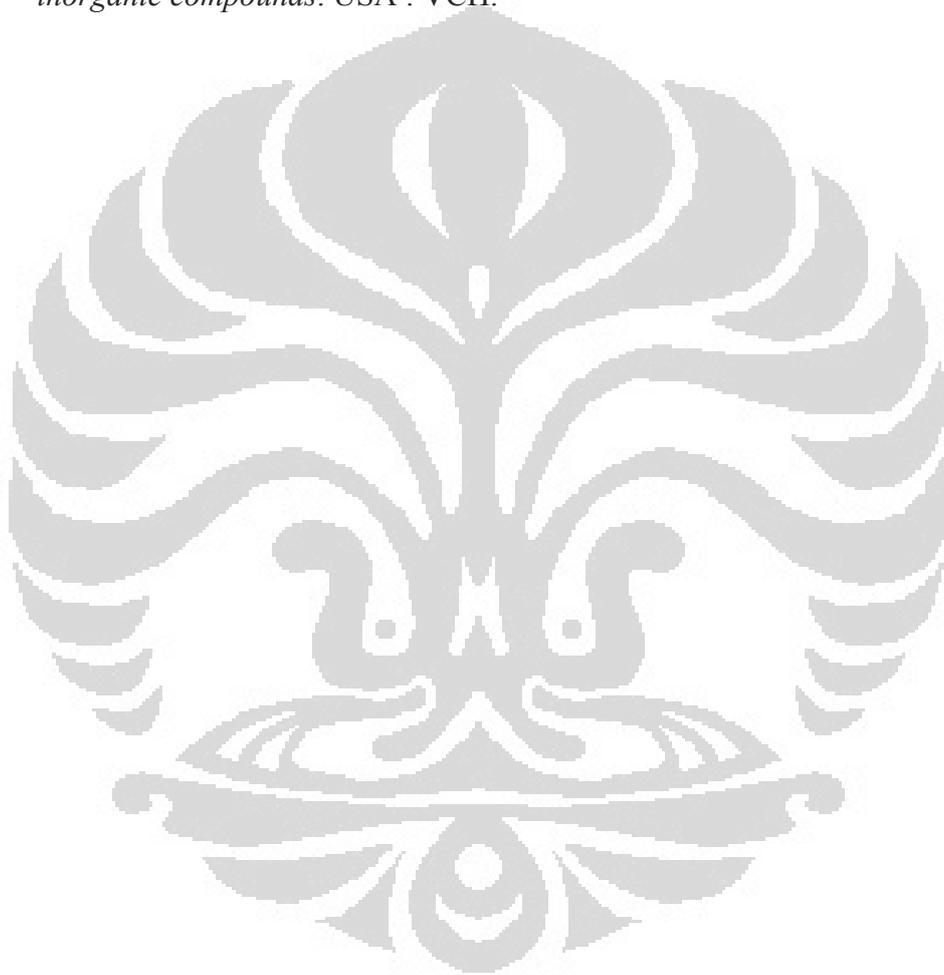
- Abdullah, M. & Khairurrizal. (2009). Review: Karakterisasi Nanomaterial. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, 2,1, 1-9.
- American Public Health Assosiation. (1989). *Standard Methods Fot the Examination of Water and Wastewater (7<sup>th</sup> ed)*. Washington, DC: Author.
- Augustine, R.L. (1996). *Heterogeneous catalyst for the synthetic chemist*. New York: Marcel Bekker.
- Chen, A.S.C & Snoeylink, V.L. (1987). Activated alumina adsorption of dissolved organic compounds before and after ozonation. *Environ. Sci. Technol*, 21,1,1987.
- Dickson, J. & O'Haver, J. (2002). Adsolubilization of Naphthalene and  $\gamma$ -Naphthol in CnTAB Admicelles. *Langmuir*, 18, 9171-9176.
- Gawade, A.S., et al. (2005). Removal of herbicide from water with sodium chloride using surfactant treated alumina for wastewater treatment. *Separation and purification technology*, 41, 65-71.
- Iskandar, Alex. (2008). Modifikasi Zeolit Alam Clinoptilolite dengan Polyallylamine Hydrochloride dan Polyacrylic Acid sebagai Adsorben Hexadecyltrimethylammonium Bromide dan Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate. *Karya utama sarjana kimia*. Depok: Departemen kimia, FMIPA UI.
- Jakubowski. Biological oxidation reactions, Dehydrogenases, Mono- and Dioxygenases and oxidases (Chap.8). April 14, 2010. <http://employees.csbsju.edu/HJAKUBOWSKI/classes/ch331/oxphos/standredpotentialtab.htm>
- King, R.B. (1994). *Encyclopedia of inorganic chemistry*. New York : John Wiley & Sons.

- Kitiyanan, B., et al. (1996). Absolutubilization of Styrene and Isoprene in Cetyltrimethylammonium Bromide Admicelle on Precipitated Silica. *Langmuir*, 12, 2162-2168
- Madrakian, T dan F. Ghazizadeh. (2009). Micelle-mediated extraction and determination of tin in soft drink and water samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20, 8, 1-11.
- Mallick, K. et al. (2001). Micelle-catalysed redox reaction. *Journal of Current Science*, 80, 11, 1408-1412.
- Mardiani, Dini. (2005). Studi penentuan kemampuan tukr anion Sulfat dan Nitrat pada Admisel Alumina-Hexadecyltrimethylammonium Bromide (HDTMA-Br). *Karya utama sarjana kimia*. Depok: Departemen kimia, FMIPA UI.
- Methylene blue. (n.d.). Januari 11, 2010. [http://employees.csbsju.edu/HJAKUBOWSKI/classes/ch331/oxphos/methylene\\_blue.htm](http://employees.csbsju.edu/HJAKUBOWSKI/classes/ch331/oxphos/methylene_blue.htm)
- Myers, Drew. (1999). *Surfaces, interfaces and colloids: Principles and applications, Second Edition*. New York : John Wiley & Sons.
- Noh, J.S. & Schwarz, J.A. (1989). Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *Journal of colloid and interface science*, 130, 1, 157-164.
- Rosen, M. J. (1987). *Surfactants and interfacial phenomena*. New York: John Wiley & Sons.
- Sohlberg, Karl. (n.d). Theoretical proposal: A tunable heterogeneous Catalyst. Juni 5, 2010. [http://cat\\_treasure.htm](http://cat_treasure.htm)
- Skoog & Leary. (1992). *Principles of instrumental analysis, fourth edition*. Kota: Saunders.
- Tin (II) chloride. (n.d.). Januari 11, 2010. <http://www.ScienceLab.com>.
- Utari, Treyse. (1994). Pembuatan adsorben alumina dari kaolin. *Karya utama program magister kimia*. Depok: Departemen kimia, FMIPA UI.

Van Thoor, T. J.W. (1971). *Materials and technology*. Amsterdam: Longman-de Bussy.

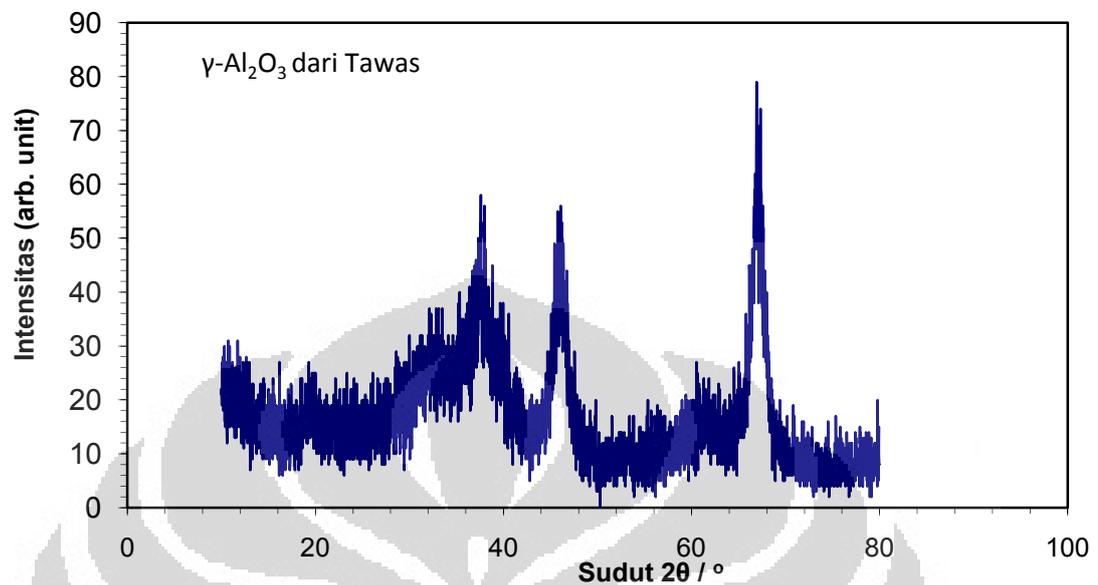
Yamamoto, Koichi. (1995). Sensitive determination of quaternary ammonium salts by extraction-spectrophotometry of ion associates with bromophenol blue anion and coextraction. *Analytica Chimica Acta*, 302, 75-79.

Zuckerman, J.J. (1993). *Inorganic reactions and method, reaction catalyzed by inorganic compounds*. USA : VCH.





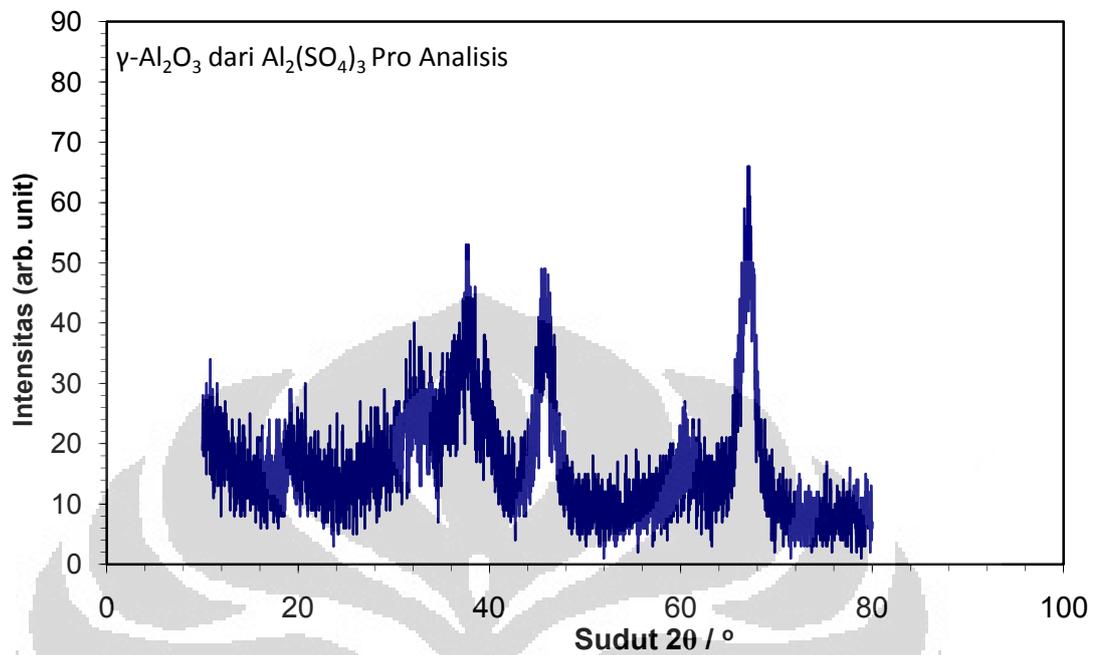
**Lampiran 1 : Hasil XRD  $\gamma$ -alumina hasil sintesis dari tawas**



**Data difraktogram  $\gamma$ -alumina hasil sintesis dari tawas**

No.	Pos. [°2 $\theta$ .]	FWHM [°2 $\theta$ .]	Area [cts*°2 $\theta$ .]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	19.6982	1.2595	9.21	12	4.50698	7.41	14.82
2	32.5584	1.5744	20.9	15	2.75022	13.46	26.91
3	37.479	0.6298	19.92	14	2.39968	32.07	64.14
4	46.1136	1.1021	41.57	8	1.96847	38.24	76.46
5	60.5762	2.519	23.16	7	1.52858	9.32	18.64
6	67.0851	1.1021	54.37	6	1.39522	50.01	100

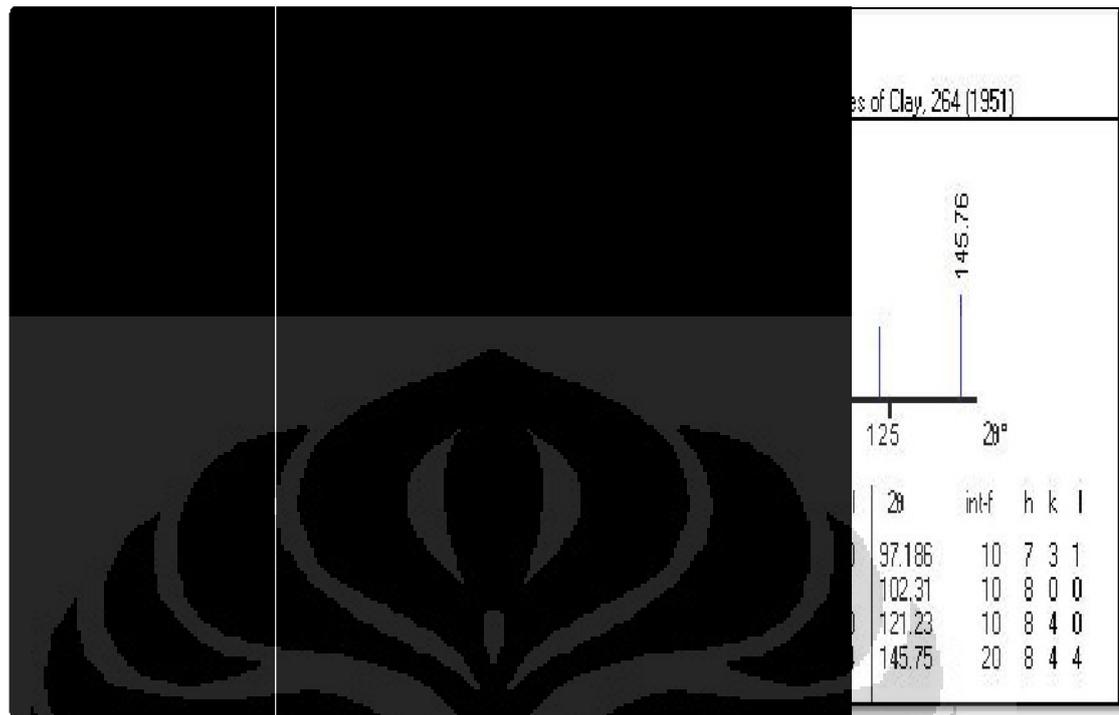
**Lampiran 2 : XRD  $\gamma$ -alumina hasil sintesis dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Pro Analisis**



**Data difraktogram  $\gamma$ -alumina hasil sintesis dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Pro Analisis**

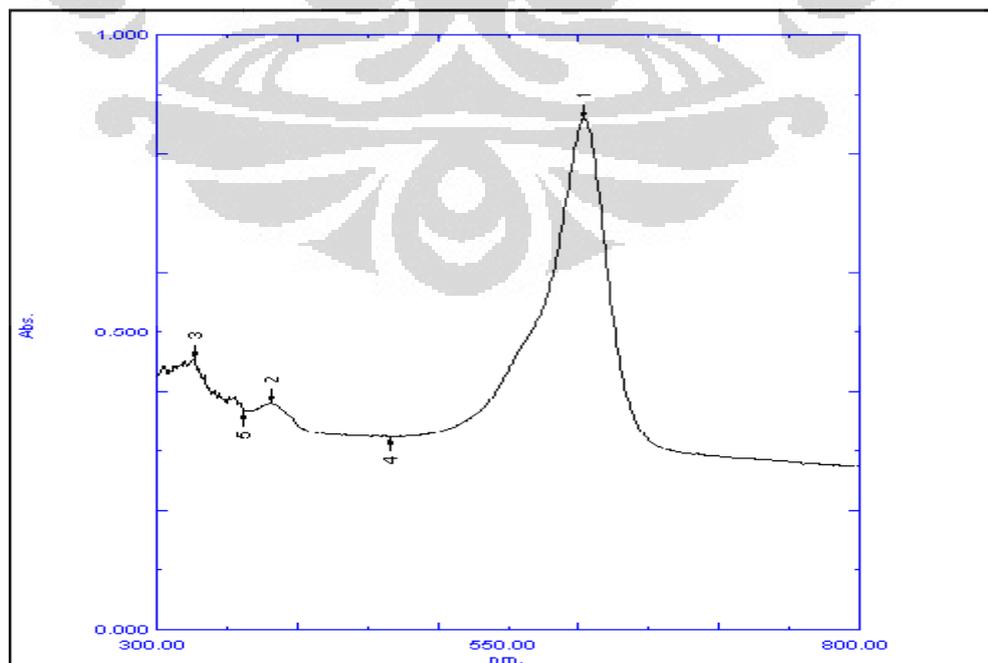
No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	19.7506	1.8893	12.16	11	4.49515	6.52	16.05
2	32.2937	1.8893	24.73	12	2.77216	13.27	32.64
3	37.8315	0.6298	17.95	13	2.37813	28.89	71.07
4	45.5985	1.1021	28.97	10	1.9895	26.65	65.55
5	60.915	1.8893	15.08	8	1.52089	8.09	19.9
6	67.3521	1.344	72.86	8	1.38919	40.66	100

### Lampiran 3 : XRD standar $\gamma$ -alumina



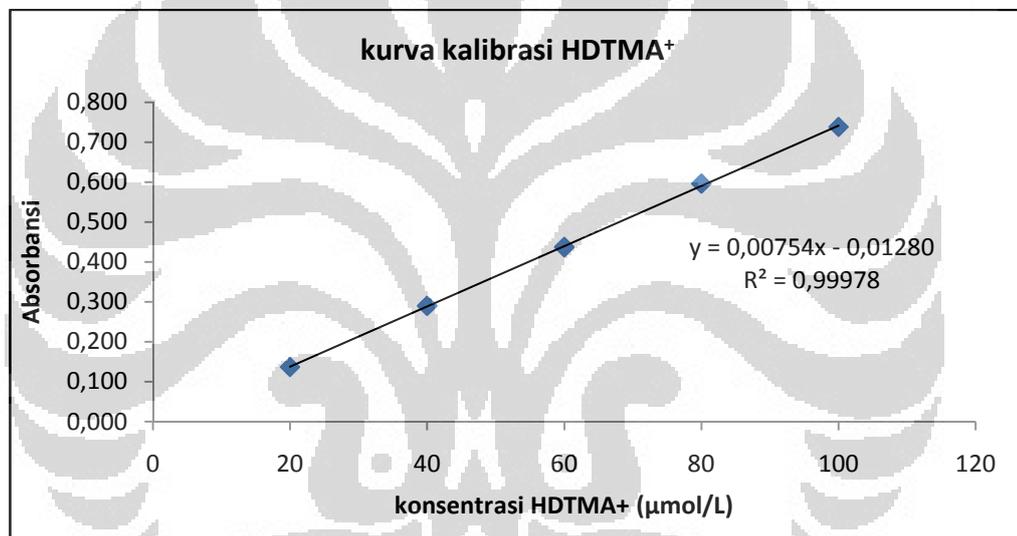
[Sumber: Joint Committee on Powder Diffraction Standards]

### Lampiran 4 : Panjang Gelombang Maksimum Kompleks [HDTMA]<sub>2</sub>BPB dalam Fasa Kloroform



**Lampiran 5 : Data Absorbansi HDTMA<sup>+</sup> Standar dan Pembuatan Kurva Standar HDTMA<sup>+</sup>**

No	konsentrasi HDTMA <sup>+</sup> (μmol/L)	Absorbansi
1	20	0.137
2	40	0.290
3	60	0.437
4	80	0.596
5	100	0.738



### Lampiran 6: Data penentuan PZC $\gamma$ -alumina sintesis

Tabel Penentuan PZC dengan Metode Titrasi

Penitran	Volume penambahan (mL)	Perubahan pH		
		KNO <sub>3</sub> 0.1 M	KNO <sub>3</sub> 0.01 M	KNO <sub>3</sub> 0.001M
HNO <sub>3</sub>	1.2	2.91	2.85	2.88
	1.0	3.01	2.94	2.96
	0.8	3.14	3.04	3.05
	0.6	3.33	3.24	3.17
	0.4	3.64	3.49	3.37
	0.2	4.52	4.23	4.31
pH Awal	0.0	6.85	6.45	6.40
KOH	0.2	8.18	8.21	8.18
	0.4	9.24	9.23	9.14
	0.6	9.76	9.65	9.54
	0.8	10.02	9.92	9.79
	1.0	10.24	10.09	9.94
	1.2	10.40	10.23	10.08

### Lampiran 7: Hasil Penentuan isoterm adsorpsi HDTMA<sup>+</sup> pada $\gamma$ -alumina

No	Absorbansi HDTMA <sup>+</sup> kesetimbangan	Konsentrasi kesetimbangan HDTMA <sup>+</sup> ( $\mu\text{mol/L}$ )
1	0.14120	20.42
2	0.01610	3.83
3	0.21548	30.28
4	0.14780	21.30
5	0.22061	30.96
6	0.26094	36.31
7	0.21405	30.09
8	0.39095	53.55
9	0.06111	9.80
10	0.00725	2.66

Hasil absorbansi HDTMA<sup>+</sup> pada saat kesetimbangan dimasukkan ke dalam persamaan least-square kurva kalibrasi HDTMA<sup>+</sup>:  $y = 0.00754x - 0.0128$ , sebagai variabel y dan diperoleh variabel x yaitu konsentrasi kesetimbangan HDTMA<sup>+</sup> ( $\mu\text{mol/L}$ ). Sebagai contoh :

$$y = 0.00754x - 0.0128$$

$$0.14120 = 0.00754x - 0.0128$$

$$\frac{0.14120 + 0.0128}{0.00754}$$

$$x = 20.42 \mu\text{mol/L}$$

Tabel data HDTMA<sup>+</sup> teradsorpsi

No	Konsentrasi awal HDTMA <sup>+</sup> ( $\mu\text{mol/L}$ )	Konsentrasi kesetimbangan HDTMA <sup>+</sup> ( $\mu\text{mol/L}$ )	jumlah HDTMA <sup>+</sup> teradsorpsi ( $\mu\text{mol/g}$ )
1	100	20.42	2.65
2	200	3.83	6.54
3	300	30.28	8.99
4	400	21.30	12.62
5	500	30.96	15.63
6	600	36.31	18.79
7	700	30.09	22.33
8	800	53.55	24.88
9	900	9.80	29.67
10	1000	2.66	33.24

Contoh perhitungan jumlah HDTMA<sup>+</sup> yang teradsorpsi :

HDTMA teradsorpsi ( $\mu\text{mol/g}$ )

$$= \text{HDTMA (awal - sisa)} \mu\text{mol/L} \times \frac{50 \text{ mL}}{1.5 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}$$

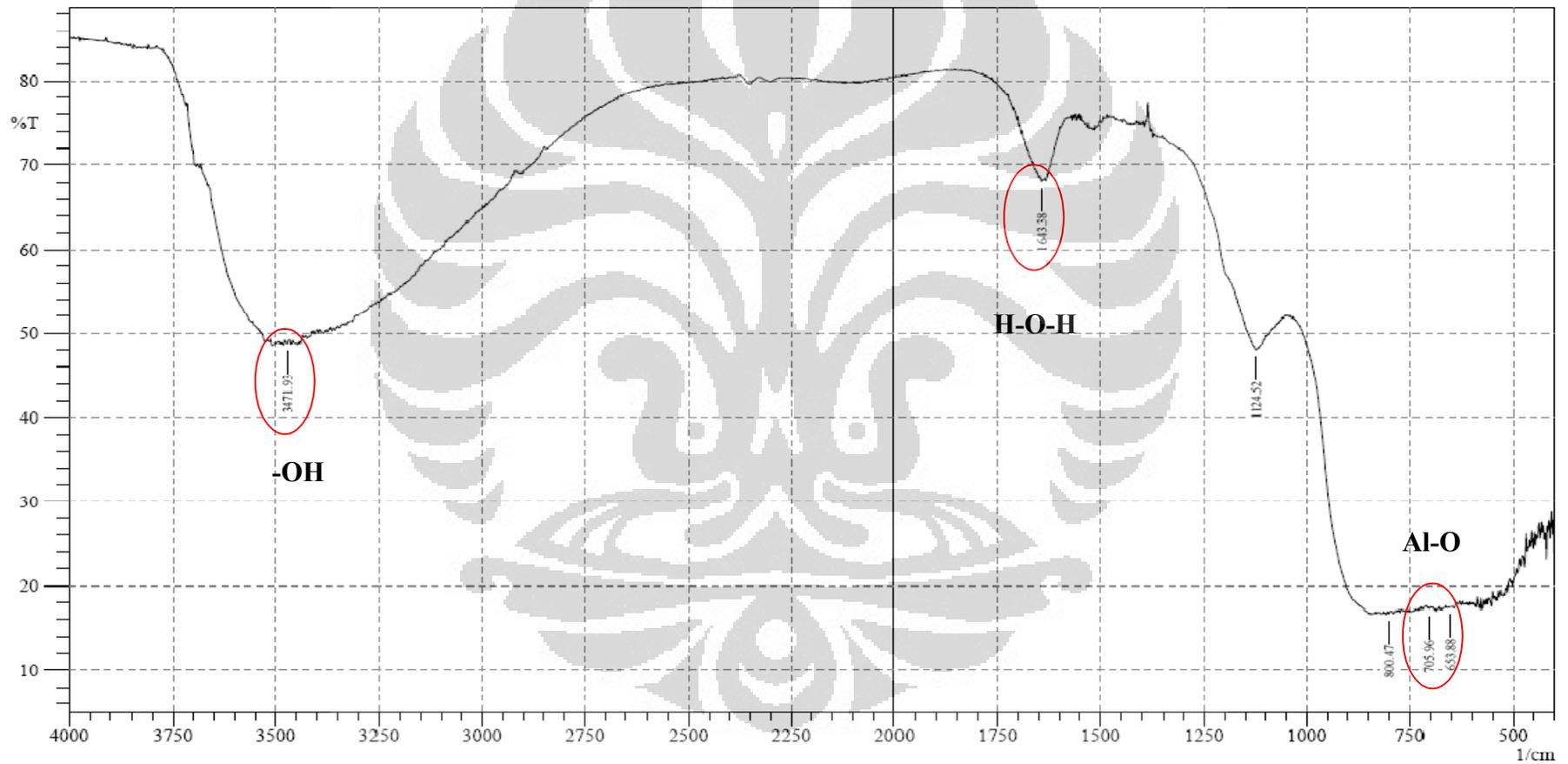
HDTMA teradsorpsi ( $\mu\text{mol/g}$ )

$$= (100 - 20.42) \mu\text{mol/L} \times \frac{50 \text{ mL}}{1.5 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}$$

HDTMA teradsorpsi ( $\mu\text{mol/g}$ ) = 2.65  $\mu\text{mol/g}$

### Lampiran 8 : Spektrum FT-IR $\gamma$ -alumina

SHIMADZU



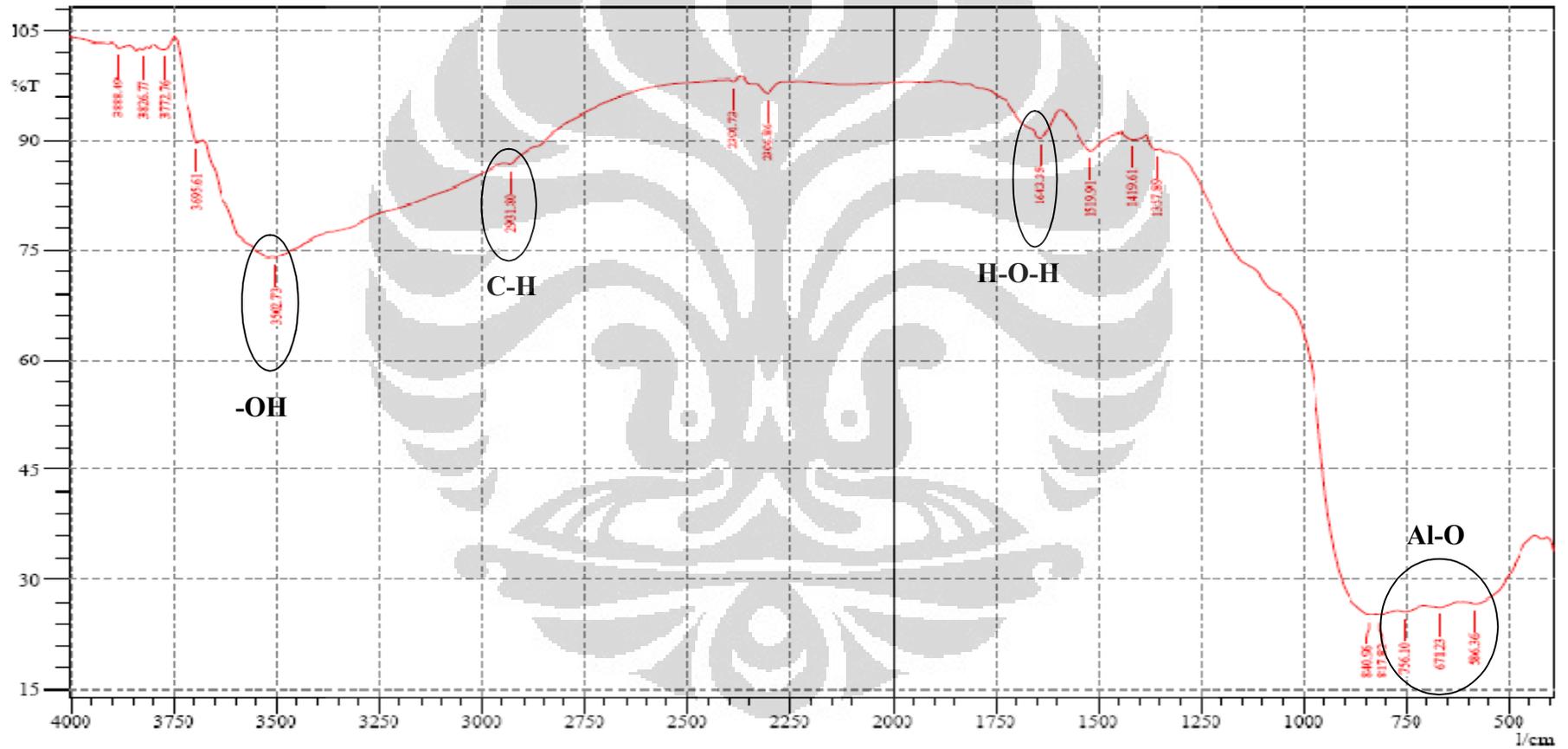
gamma alumina 1

No. of Scans; 70  
Resolution; 2 [1/cm]

Date/Time; 03/17/2010 11:15:34  
User; Administrator

### Lampiran 9 : Spektrum FT-IR Hemimisel

SHIMADZU



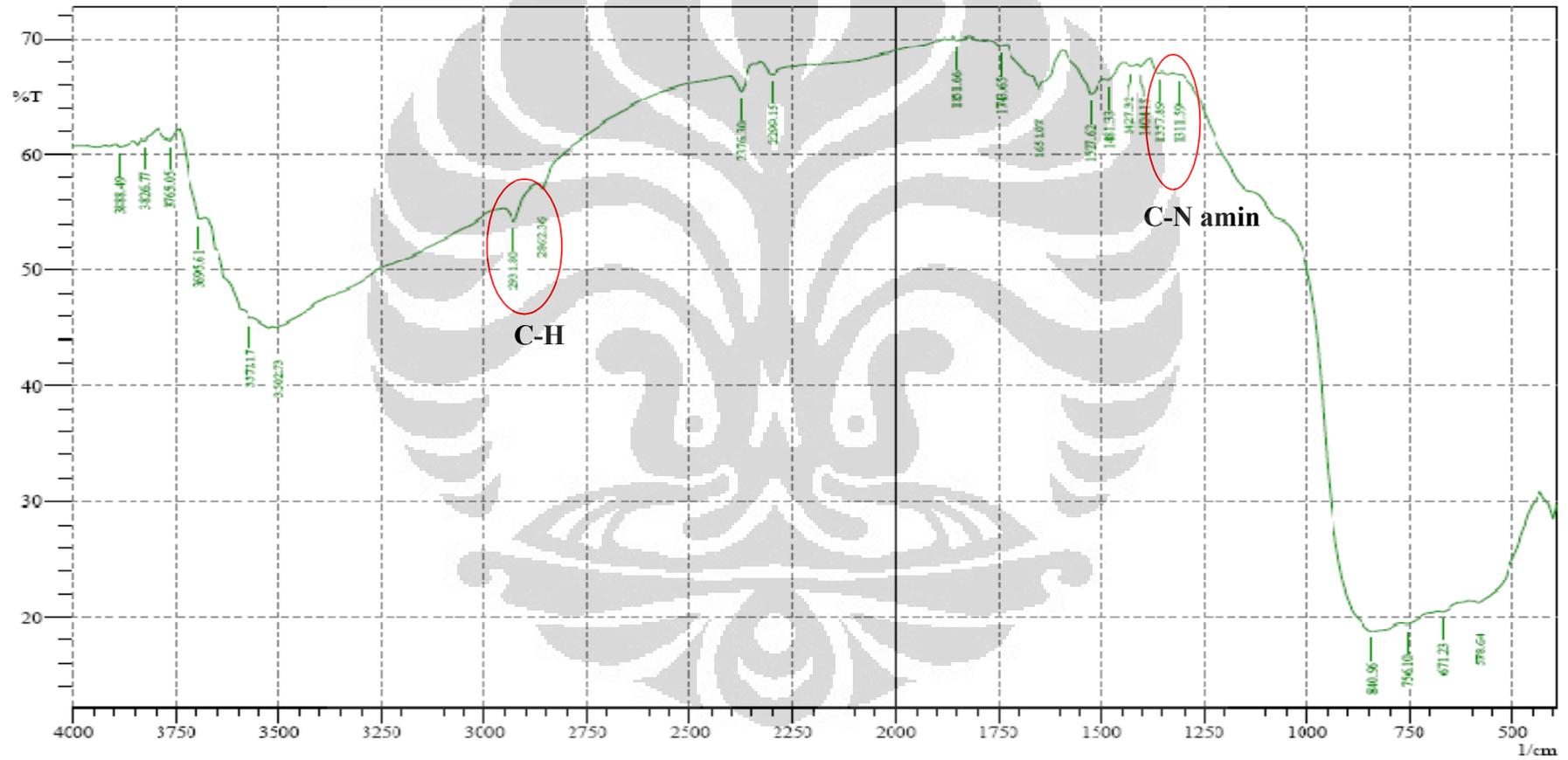
sampel CAC mima 300

No. of Scans; 50  
Resolution; 16 [1/cm]

Date/Time; 04/22/2010 12:53:18  
User; Administrator

### Lampiran 10 : Spektrum FT-IR Admisel

SHIMADZU



sampel CAC mima 800

No. of Scans; 50  
Resolution; 16 [1/cm]

Date/Time; 04/22/2010 13:14:29  
User; Administrator

**Lampiran 11 : Hasil penentuan pH optimum adsorpsi HDTMA-Br pada permukaan  $\gamma$ -alumina**

No	Absorbansi HDTMA <sup>+</sup> kesetimbangan	Konsentrasi kesetimbangan HDTMA <sup>+</sup> ( $\mu\text{mol/L}$ )
1	0.18392	26.09
2	0.06485	10.30
3	0.25305	35.26
4	0.43622	59.55
5	0.44398	60.58

Hasil absorbansi HDTMA<sup>+</sup> pada saat kesetimbangan dimasukkan ke dalam persamaan least-square kurva kalibrasi HDTMA<sup>+</sup> :  $y = 0.00754x - 0.0128$ , sebagai variabel y dan diperoleh variabel x yaitu konsentrasi kesetimbangan HDTMA<sup>+</sup> ( $\mu\text{mol/L}$ ). Sebagai contoh :

$$y = 0.00754x - 0.0128$$

$$0.18392 = 0.00754x - 0.0128$$

$$= \dots = 26.09 \mu\text{mol/L}$$

Tabel Data jumlah HDTMA<sup>+</sup> teradsorpsi dengan variasi pH

No	Konsentrasi awal HDTMA <sup>+</sup> ( $\mu\text{mol/L}$ )	Konsentrasi kesetimbangan HDTMA <sup>+</sup> ( $\mu\text{mol/L}$ )	jumlah HDTMA <sup>+</sup> teradsorpsi ( $\mu\text{mol/g}$ )	pH
1	800	26.09	25.80	9
2	800	10.30	26.32	10
3	800	35.26	25.49	11
4	800	59.55	24.68	12
5	800	60.58	24.65	13

### Lampiran 12 : Hasil penentuan desorpsi HDTMA<sup>+</sup> dari admisel

- Absorbansi = 0.03853
- Konsentrasi HDTMA<sup>+</sup> sisa adalah

$$= 0.00754 - 0.01280$$

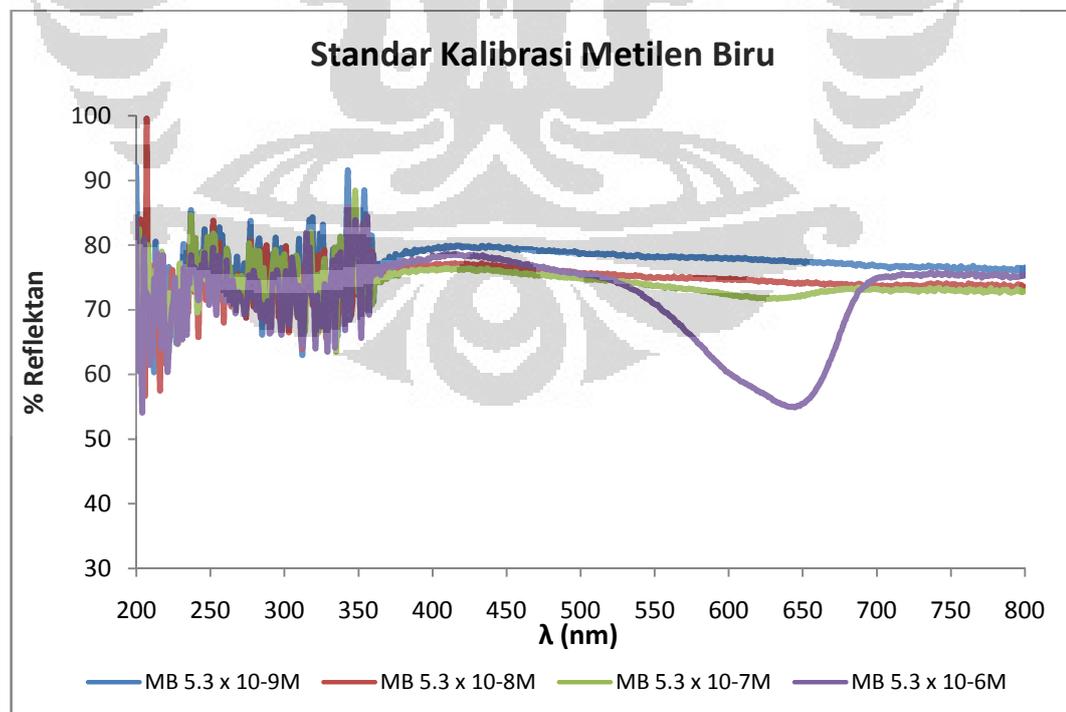
$$0.03853 = 0.00754 - 0.01280$$

$$\frac{0.03853 + 0.01280}{0.00754}$$

$$= 6.808$$

$$\text{Maka desorpsinya adalah} = \frac{\quad}{\quad} 100\% = 0.85\%$$

### Lampiran 13 : Spektum DRS dan Data % Reflektan Standar dan Pembuatan Kurva Standar Metilen Biru yang diadsorpsi oleh admisel HDTMA<sup>+</sup>



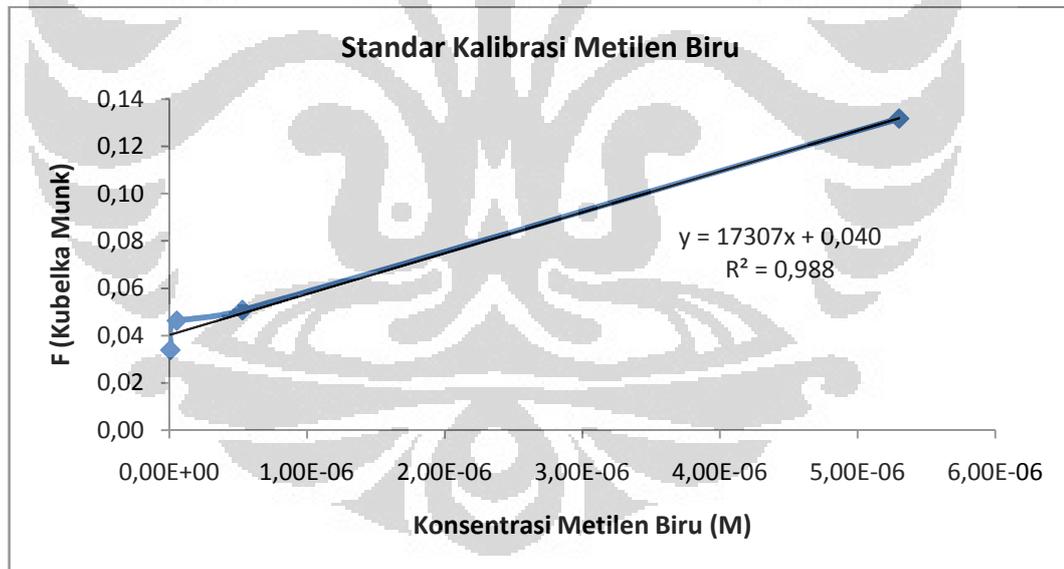
No	% Reflektan	Reflektan	F (Kubelka Munk)	Konsentrasi Metilen Biru (M)	Absorbansi
1	77.151	0.77151	0.03383	5.30E-09	2.70202
2	73.848	0.73848	0.04631	5.30E-08	0.23967
3	72.83	0.72830	0.05068	5.30E-07	0.01002
4	60.185	0.60185	0.13170	5.30E-06	0.00302

Catatan: % Reflektan yang digunakan adalah % Reflektan pada panjang gelombang metilen biru maksimum yaitu 665 nm (Lampiran 14).

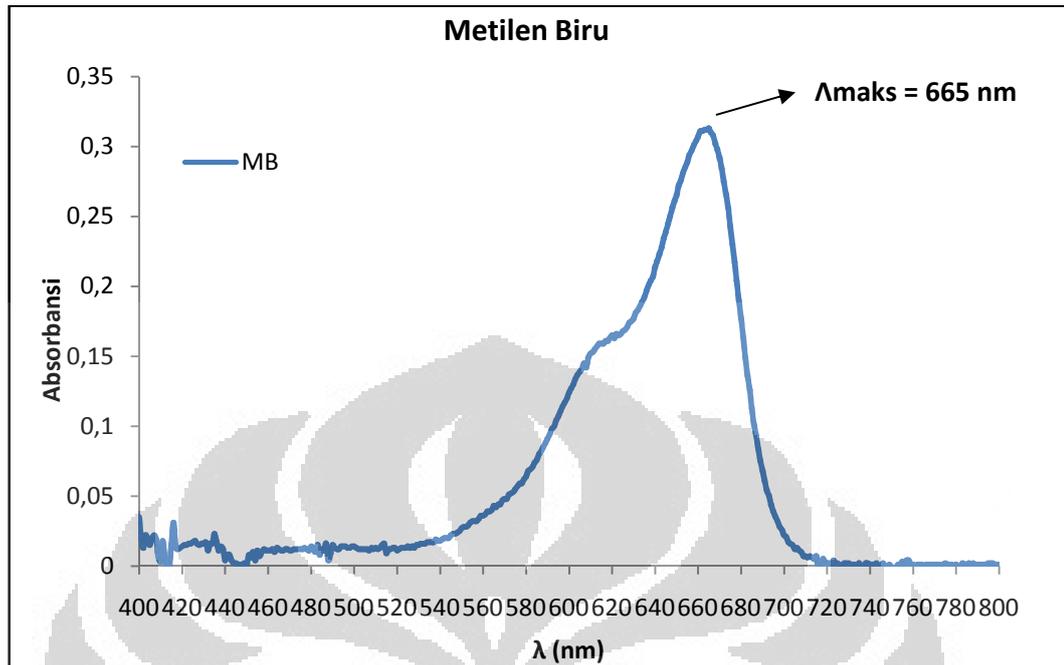
$$F(R) = \frac{(1 - R)}{2} = \dots = \dots$$

$$F(R) = a \times x + b$$

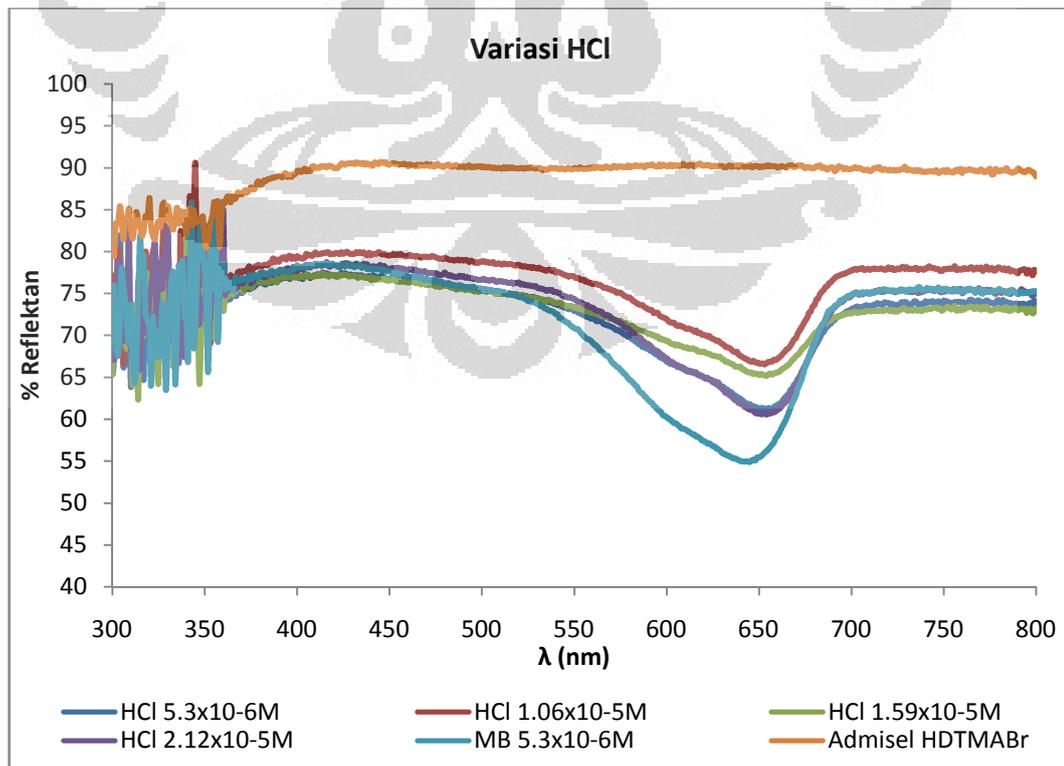
$\downarrow$                      $\downarrow$                      $\downarrow$   
 Y =                    a                    x + b



### Lampiran 14 : Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru



### Lampiran 15 : Spektum DRS Variasi HCl dan Data % Reflektan variasi Konsentrasi HCl terhadap Reaksi Reduksi Metilen Biru



## Pengaruh Konsentrasi HCl

No	%R	R	F	C	Konsentrasi HCl	MB	MB tereduksi
1	61.20	0.6120	0.1230	4.80E-06	5.30E-06	5.30E-06	5.05E-07
2	66.55	0.6655	0.0841	2.55E-06	1.06E-05	5.30E-06	2.75E-06
3	65.18	0.6518	0.0930	3.06E-06	1.59E-05	5.30E-06	2.24E-06
4	60.56	0.6056	0.1284	5.11E-06	2.12E-05	5.30E-06	1.91E-07

Catatan: % Reflektan yang digunakan adalah % Reflektan minimum (berbanding terbalik dengan konsentrasi MB sisa → konsentrasi MB optimum).

$$F(R) = \frac{(1 - )}{2} = - - - -$$

$$F(R) = - \times$$

$$Y = a x + b$$

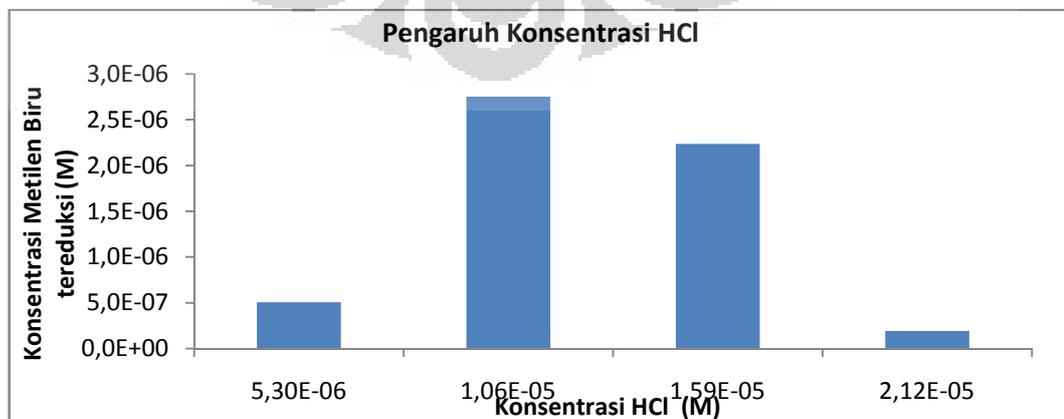
Berdasarkan persamaan *least-square* Lampiran 13,  $y = 17307 x + 0.040$ , maka konsentrasi metilen biru sisa dapat diketahui (C), sebagai contoh:

$$y = 17307 x + 0.040$$

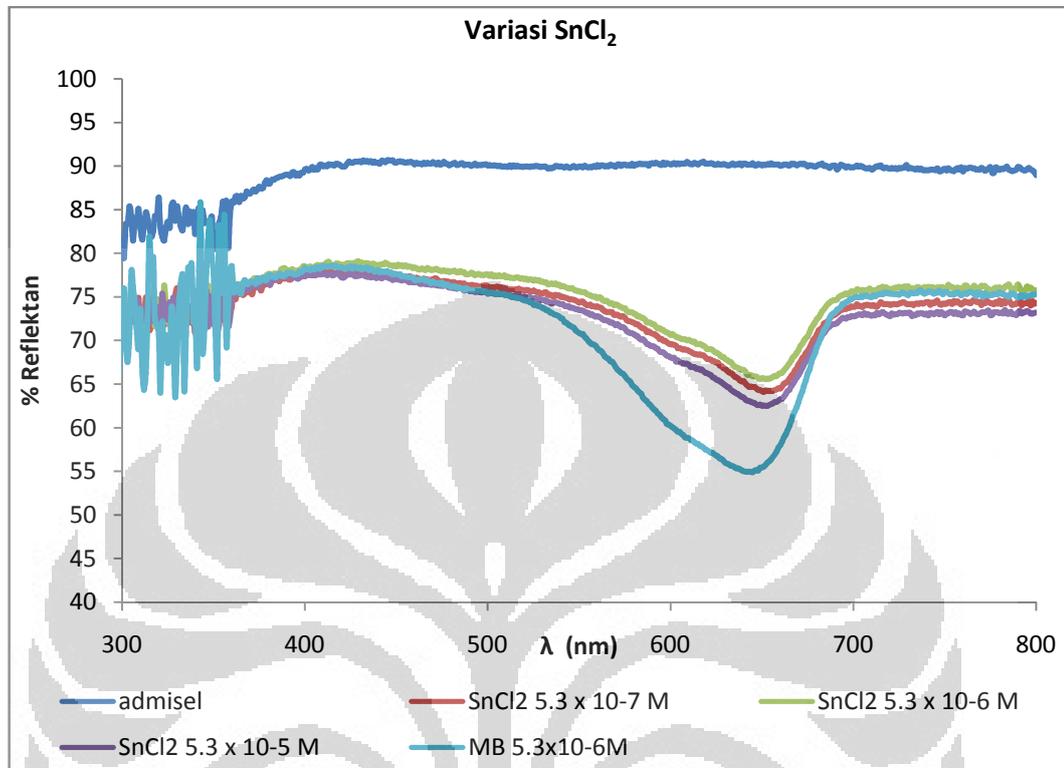
$$0.1230 = 17307 x + 0.040$$

$$= \frac{0.1230 - 0.040}{17307}$$

$$= 0.0000048$$



**Lampiran 16 : Spektum DRS Variasi SnCl<sub>2</sub> dan Data % Reflektan variasi Konsentrasi SnCl<sub>2</sub> terhadap Reaksi Reduksi Metilen Biru**



Pengaruh Konsentrasi SnCl<sub>2</sub>

No	%R	R	F	C	Konsentrasi SnCl <sub>2</sub> (M)	MB Awal	MB tereduksi
1	64.09	0.6409	0.1006	3.50E-06	5.30E-07	5.30E-06	1.80E-06
2	65.58	0.6558	0.0903	2.91E-06	5.30E-06	5.30E-06	2.39E-06
3	62.51	0.6251	0.1124	4.18E-06	5.30E-05	5.30E-06	1.12E-06

Catatan: % Reflektan yang digunakan adalah % Reflektan minimum (berbanding terbalik dengan konsentrasi MB sisa → konsentrasi MB optimum).

$$F(R) = \frac{(1 - )}{2} = - = \text{---}$$

$$F(R) = - \times$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ Y = & a & x + b \end{array}$$

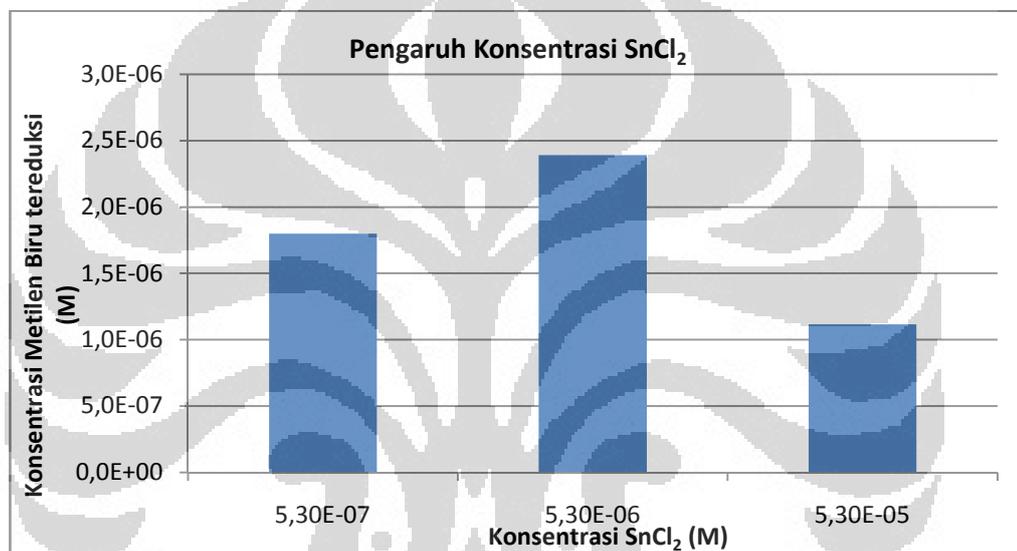
Berdasarkan persamaan *least-square* Lampiran 13,  $y = 17307 x + 0.040$ , maka konsentrasi metilen biru sisa dapat diketahui (C), sebagai contoh:

$$y = 17307 x + 0.040$$

$$0.1006 = 17307 x + 0.040$$

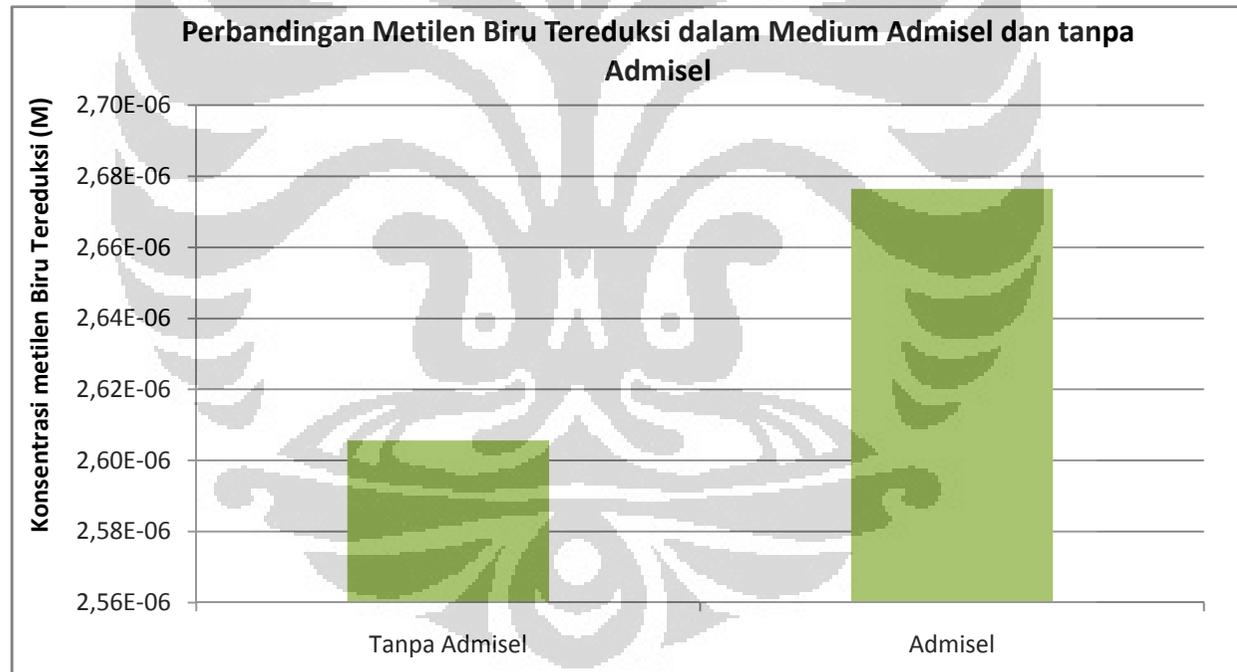
$$= \frac{0.1006 - 0.040}{17307}$$

$$= 0.0000035$$



**Lampiran 17: Perbandingan Reaksi Reduksi Metilen Biru oleh SnCl<sub>2</sub> (dalam HCl) dalam Medium Admisel dan tanpa Admisel**

	Metilen Biru (M)	SnCl <sub>2</sub> (M)	HCl (M)	Absorbansi	Absorbansi (B)	Konsentrasi MB sisa (M)	Konsentrasi MB tereduksi (M)
Tanpa Admisel	5.30E-06	5.30E-06	1.06E-05	0.18265	0.18309	2.69E-06	2.61E-06
Admisel	66.338	0.66338	0.08541	2.62E-06	1.06E-05	5.30E-06	2.68E-06
	%R	R	F	C [MB sisa (M)]	Konsentrasi HCl (M)	Konsentrasi MB awal (M)	Konsentrasi MB tereduksi (M)



**Lampiran 18 : Penentuan koefisien partisi metilen biru pada admisel**

No	konsentrasi MB awal (M)	absorbansi	konsentrasi MB kesetimbangan ( $\mu\text{M}$ )
1	5.30E-09	0.00186	0.11388
2	5.30E-08	0.00302	0.13782
3	5.30E-07	0.01002	0.28224
4	5.30E-06	0.23967	5.02022

konsentrasi MB kesetimbangan (M)	konsentrasi MB kesetimbangan (gr/L)	konsentrasi MB kesetimbangan (mg/L)
1.14E-07	3.64E-05	0.036426
1.38E-07	4.41E-05	0.044081
2.82E-07	9.03E-05	0.090273
5.02E-06	1.61E-03	1.605717

jumlah MB awal (mg)	jumlah MB kesetimbangan (mg)	jumlah MB terserap mg/g admisel
8.48	182.13	-578.85
84.76	220.40	-452.15
847.60	451.37	1320.79
8476.03	8028.58	1491.47

jumlah MB terserap mg/0.3 g admisel	mmol MB terserap	mmol HDTMA-Br terserap
-173.65	-0.5429	0.0373
-135.64	-0.4241	0.0373
396.24	1.2388	0.0373
447.44	1.3989	0.0373

Xadm	Kp (L/mg)
1.07382	29.47944
1.09650	24.87465
0.97075	10.75353
0.97401	0.60659

Keterangan:

- Konsentrasi MB kesetimbangan ( $\mu\text{M}$ )  $\rightarrow$  dari persamaan least-square  
 $y=0.04847x-0.00366$
  - Jumlah MB awal (mg) = Konsentrasi MB awal ( $\mu\text{M}$ ) x Volume Larutan (L) x  
 $\text{Mr Metilen Biru (gr/mol)} \times 1000 \text{ mg/1 gr}$
  - Jumlah MB kesetimbangan (mg) = Konsentrasi MB kesetimbangan ( $\mu\text{M}$ ) x  
 $\text{Volume Larutan (L)} \times \text{Mr Metilen Biru}$   
 $(\text{gr/mol}) \times 1000 \text{ mg/1 gr}$
  - Jumlah MB terserap (mg/0.3 g admisel) = Jumlah MB awal (mg) - Jumlah MB  
 $\text{kesetimbangan (mg)}$
  - Jumlah MB terserap  $\frac{\text{mg}}{\text{g admisel}} = \frac{\text{mg}}{\text{g admisel}}$
  - $\text{mmol MB terserap} = \frac{\text{Jumlah MB terserap (mg/0.3 g admisel)}}{\text{Mr Metilen Biru (gr/mol)}}$
  - $\text{mmol HDTMA-Br terserap} \rightarrow$  lihat Lampiran 7, dimana konsentrasi  
 $\text{HDTMA}^+ 800 \mu\text{M}$
  - $= \frac{\text{mmol MB terserap}}{\text{mmol MB terserap} + \text{mmol HDTMA-Br terserap}}$
- X  $\rightarrow$  Fraksi mol metilen biru terserap pada admisel
- $K_p = \frac{C_x}{C_e}$  (Lee, et.al., 1990)
- $K_p \rightarrow$  Koefisien partisi metilen biru (L/mg)
- $C_e \rightarrow$  Konsentrasi metilen biru pada saat kesetimbangan (mg/L)

Contoh perhitungan untuk konsentrasi awal metilen biru  $5.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ :

□  $\text{Konsentrasi MB awal } (\mu\text{M}) = 5.3 \times 10^{-6} \text{ M} \times \frac{10^6}{1} = 5.3 \mu\text{M}$

- Konsentrasi MB kesetimbangan ( $\mu\text{M}$ ):

$$= \frac{+ 0.00366}{0.04847} = \frac{0.23967 + 0.00366}{0.04847} = 5.02022 \mu\text{M}$$

- Jumlah MB awal (mg) =  $5.3 \mu\text{M} \times 0.005 \text{ L} \times 319.85 \frac{\text{mg}}{\text{g admisel}} \times \frac{\text{g admisel}}{\text{L}} = 8476.03 \text{ mg}$

- Jumlah MB kesetimbangan (mg) =  $5.02022 \mu\text{M} \times 0.005 \text{ L} \times 319.85 \frac{\text{mg}}{\text{g admisel}} \times \frac{\text{g admisel}}{\text{L}} = 8028.58 \text{ mg}$

- Jumlah MB terserap (mg/0.3 g admisel) =  $8476.03 \text{ mg} - 8028.58 \text{ mg} = 447.44 \text{ mg}$   
0.3g admisel

- Jumlah MB terserap  $\frac{\text{mg}}{\text{g admisel}} = \frac{447.44 \text{ mg}}{0.3 \text{ g admisel}} = 1491.47 \frac{\text{mg}}{\text{g admisel}}$

- mmol MB terserap =  $\frac{447.44 \text{ (mg/0.3 g admisel)}}{319.85 \text{ (gr/mol)}} = 1.3989 \text{ mmol}$

- =  $\frac{1.3989 \text{ mmol}}{1.3989 \text{ mmol} + \dots} = 0.97401$

- $K_p = \frac{\dots}{\dots} = 0.60659$

Lampiran 19 : Hasil analisis BET  $\gamma$ -Alumina sintesis

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and  
for NOVA instruments  
©1994-2003, Quantachrome Instruments  
version 2.1

**Quantachrome**  
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

\*\*\* This report was generated by an unaudited system \*\*\*

<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Sukardi-Lemigas	Date: 2010/06/01	Operator: Sukardi-Lemigas	Date: 6/2/2010
Sample ID: AL2O3	Filename: C:\QCdata\physisorb\E-AL2O3-ok.qps		
Sample Desc: Powder	Comment: 9 mm Long Standard sample cell with filler rod.		
Sample weight: 0.0663 g	Sample Volume: 0.0170 cc	Sample Density: 3.9000 cc/g	
Outgas Time: 4.0 hrs	Outgas Temp: 110.0 C	Analysis gas: Nitrogen	
Analysis Time: 464.9 min	End of run: 2010/06/01 15:17:31	Instrument: Nova Station A	
Bath Temp: 273.0 K	Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 90/90 sec (ads/des)	

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters

<b>Adsorbate</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.5400 $\mu$	Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm
Nitrogen		Temperature 77.350 K	
Molecular Wt.: 28.013 g/mol	Cross Section: 16.200 $\text{\AA}^2/\text{mol}$	Liquid Density: 0.808 g/cc	

### Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [ W((Po/P) - 1) ] [cc/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [ W((Po/P) - 1) ] [cc/g]		
1.75121e-01	34.4283	4.9338e+00	2.25400e-01	37.0009	6.2924e+00
2.00275e-01	35.7273	5.6084e+00	2.50457e-01	38.2840	6.9834e+00

#### BET summary

Slope =	27.208
Intercept =	1.642e-01
Correlation coefficient, r =	0.999980
C constant =	166.7
Surface Area =	127.23 m <sup>2</sup> /g

#### Total Pore Volume summary

##### Total Pore Volume

Total pore volume = 8.933e-01 cc/g for pores smaller than 2418.7  $\text{\AA}$  (Diameter) at P/Po = 0.99201