

**ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia** 

Laman resmi: https://jurnal.uns.ac.id/alchemy



# Pembuatan Ca-Mg-Al *Hydrotalcite-like compound* dari *Brine Water* untuk menjerap Cr(VI)

# Eddy Heraldy\*, Edi Pramono, Yohana Gita Aprillia

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta, 57126, Jawa Tengah, Indonesia

\* Corresponding author

E-mail: eheraldy@mipa.uns.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.15.1.27032.124-137

Received 16 January 2019, Accepted 22 February 2019, Published 01 March 2019

### ABSTRAK

Pembuatan Ca-Mg-Al *hydrotalcite-like compound* (HTlc) dengan metode kopresipitasi telah dilakukan. *Hydrotalcite-like* yang terbentuk dikarakterisasi dengan X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infra Red (FTIR), Surface Area Analyzer (SAA) dan digunakan sebagai adsorben Cr(VI). Hasil karakterisasi XRD menunjukkan adanya nilai d 7,54 Å pada sudut 2 theta 11,73° yang merupakan ciri hydrotalcite dengan interlayer karbonat. Hasil ini diperkuat dengan adanya gugus hidroksi pada daerah bilangan gelombang IR sekitar 3441 cm<sup>-1</sup> serta gugus karbonat pada 1361 cm<sup>-1</sup>. Proses adsorpsi Cr(VI) dengan menggunakan Ca-Mg-Al hydrotalcite-like menunjukkan kondisi optimum pada pH 3 dan waktu kontak 20 menit. Kinetika adsoprsi Cr(VI) oleh Ca-Mg-Al hydrotalcite-like cenderung mengikuti persamaan kinetika pseudo second order dan isoterm adsorpsinya mengikuti model isoterm Langmuir. Kapasitas adsorpsi maksimum Cr(VI) menggunakan Ca-Mg-Al hydrotalcite-like lebih besar dibandingkan menggunakan hydrotalcite komersial. Pita spektra FTIR setelah adsorpsi Cr(VI) menunjukkan ion kromium terserap ke dalam Ca-Mg-Al hydrotalcite-like compound.

Kata kunci: adsorpsi, brine water, Ca-Mg-Al hydrotalcite-like compound, Cr(VI)

### ABSTRACT

Synthesis of Ca-Mg-Al Hydrotalcite-like *compound* from Brine Water for Cr(VI) removal. The synthesis of Ca-Mg-Al hydrotalcite-like compound (Htlc) with a coprecipitation method had been done. Hydrotalcite-like product was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infra red (FTIR), surface area analyzer (SAA) and was used as an adsorbent of Cr(VI). The XRD characterization result indicates a value of *d* 7.54 Å at 2 theta 11.73°, which is a characteristic of hydrotalcite with carbonate interlayer. These results are confirmed by the presence of a hydroxy group at wavenumber of IR around 3441 cm<sup>-1</sup> and carbonate groups in the 1361 cm<sup>-1</sup>. The adsorption of Cr(VI) using the Ca-Mg-Al hydrotalcite-like showed the optimum conditions at pH 3 and 20 minutes contact time. The adsorption kinetic of Cr(VI) by Ca-Mg-Al hydrotalcite-like tends to follow the pseudo second order equation and the adsorption isotherm tends to follow the Langmuir model. The maximum adsorption capacity of Cr(VI) using the Ca-Mg-Al hydrotalcite-like is greater than that of using commercial hydrotalcite. Morever, the FTIR spectra analyzed after Cr(VI) adsorption indicates that chromium ion was adsorbed into of Ca-Mg-Al hydrotalcite-like compound.

Keywords: adsorption, brine water, Ca-Mg-Al hydrotalcite-like compound, Cr(VI)

#### PENDAHULUAN

Indonesia dikenal juga sebagai suatu negara maritim. Hampir sebagian besar wilayah Indonesia adalah daerah perairan laut. Dengan sumber daya air laut yang tersedia melimpah, air laut berpotensi dijadikan sebagai salah satu alternatif sumber air bersih untuk industri maupun rumah tangga. Untuk keperluan industri, dalam proses desalinasi di PLTU, hanya 40% air laut dapat diubah menjadi air bersih, sedangkan 60% sisanya yang disebut *brine water* yang mengandung kadar garam tinggi akan dibuang kembali ke laut sebagai limbah. Dengan kata lain, bila satu unit proses desalinasi membutuhkan air laut sebanyak 350 m<sup>3</sup>/jam, maka 200 m<sup>3</sup>/jam *brine water* yang telah mengandung logam alkali dan alkali tanah dalam konsentrasi yang tinggi dibuang begitu saja (Heraldy *et al.*, 2012a).

Hydrotalcite (HT) dengan formula umum  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n}$ . mH<sub>2</sub>O, adalah suatu Layered Double Hydroxide (LDH) (Cavani et al., 1991, Heraldy et al., 2017), dimana  $M^{2+}$  merupakan kation divalen,  $M^{3+}$  adalah kation divalen, dan  $A^{n-}$  sebagai anion penyeimbang. Nilai rasio molar (x) adalah antara 0.2 - 0.33 dan m adalah jumlah H<sub>2</sub>O pada interlayer. Dengan formula HT atau LDH ini, kemungkinan pemanfaatan logam-logam kation bervalensi dua dan tiga untuk sintesis HT atau LDH sangat besar. Kameda et al. (2000) telah mensintesis Mg-Al hydrotalcite dari air laut buatan, sementara Heraldy et al. (2011) berhasil mensintesis Mg/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) dari brine water yang keberadaan ion kalsiumnya dihilangkan terlebih dahulu. Hal ini dilakukan oleh kedua peneliti tersebut karena beranggapan adanya ion kalsium dalam air laut buatan maupun brine water merupakan pengotor yang mampu menghambat terbentuknya kristal hydrotalcite. Akan tetapi, Gao et al. (2010) telah mengkombinasikan tiga senyawa murni Ca(NO<sub>3</sub>).4H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dan Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O sebagai komponen penyusun HTlc untuk membuat senyawa Ca-Mg-Al HTlc. Dengan demikian, dua logam alkali tanah yang terkandung pada *brine water*, yaitu  $Ca^{2+}$  dan Mg<sup>2+</sup> dapat dimanfaatkan untuk sintesis HTlc. Menurut Heraldy et al. (2012a), ada tiga puncak utama penciri hydrotalcite-like yang juga merupakan ciri struktur berlapis (layered structure) yaitu pada 2 theta sekitar 11°, 23° dan 35°.

*Hydrotalcite-like* sering digunakan sebagai suatu penukar ion, prekursor katalis, fotokatalis atau prekursor untuk preparasi material anorganik, sediaan farmaka dan kosmetika (Kameda *et al.*, 2000; Heraldy *et al.*, 2012b). Selain itu, HTlc sering digunakan sebagai suatu adsorben (Heraldy *et al.*, 2012a, 2015; Setshedi *et al.*, 2012, Yang *et al.*, 2010). Beberapa peneliti telah menggunakan HTlc sebagai suatu adsorben untuk mereduksi logam berat seperti Cu, Zn, Cd (Anirudhan *and* Suchithra, 2010) dan Pb

(Setshedi *et al.*, 2012). Dari keberadaan *brine water* yang melimpah serta potensi HTlc yang sangat baik sebagai adsorben, maka dilakukan penelitian tentang sintesis HTlc dan aplikasinya dalam adsorpsi logam berat Cr(VI) yang bersifat toksik dan karsinogenik.

# METODOLOGI PENELITIAN

#### Sintesis Ca-Mg-Al HTlc

Sejumlah AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ditambahkan ke dalam *brine water* dengan perbandingan mol (Ca+Mg)/Al = 2. Kemudian ditambahkan larutan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,1 M hingga pH campuran ±10 lalu direfluks selama 60 menit dengan suhu 65 – 70 °C. Setelah itu, larutan didiamkan sampai filtrat dan endapan terpisah. Kemudian diambil filtrat yang telah terpisah dari endapan (*slurry*), endapan ditambah akuades hingga 2 L lalu didiamkan hingga semalaman. Pada hari berikutnya, endapan dicuci dengan akuades secara berkala hingga bebas ion Cl<sup>-</sup>, tidak menimbulkan endapan berwarna putih ketika air cuciannya diteteskan larutan AgNO<sub>3</sub>. *Slurry* yang bebas ion Cl<sup>-</sup> di *sentrifuge*, lalu dioven pada suhu 105 °C selama 24 jam. *Slurry* kering (padatan) yang diperoleh digerus hingga halus.

# Karakterisasi

Analisis logam Ca dan Mg pada *brine water* dilakukan menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) Shimadzu AA 630-12. Padatan *hydrotalcite* dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffaction* (XRD) Bruker D8 Advance. Analisis gugus fungsi menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) Shimadzu IR Prestige-21 metode KBr dengan batas panjang gelombang 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Analisis luas permukaan dan ukuran pori dengan *Surface Area Analyzer* (SAA) Quantachrome Nova Win 1200e dengan *degassing* selama 30 menit suhu 300 °C.

# Desain Eksperimen Adsorpsi Batch

### Penentuan waktu kontak optimum.

Penentuan waktu kontak optimum adsorpsi Cr(VI) dilakukan pada variasi waktu kontak 5, 10, 15, 20, dan 25 menit pada pH optimumnya. Pada saat adsorpsi Cr(VI) menggunakan Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis, pH adsorpsi diatur pada pH 3. Setelah proses adsorpsi berakhir, larutan disaring dan filtratnya diukur absorbansinya menggunakan spektroskopi UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 536 nm.

#### Studi kinetika adsorpsi.

Data yang diperoleh dari variasi waktu kontak diplotkan pada model persamaan *pseudo first order* dan *pseudo second order*. Model persamaan kinetika *pseudo first order* menggunakan persamaan (1) yang merujuk dari Ho (2005) dan Heraldy *et al.* (2015).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303}$$
(1)

dengan  $k_1$  (1/menit) adalah konstanta laju pseudo order satu, t adalah waktu (menit),  $q_e$  (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi dalam kesetimbangan dan  $q_t$  (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi dalam waktu t, sedangkan model persamaan *pseudo second order* seperti persaman (2) berikut:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{2}$$

dimana  $k_2$  [g/(mg.menit)] adalah konstanta laju pseudo order dua.

### Penentuan isoterm adsorpsi.

Penentuan isoterm adsorpsi Cr(VI) dilakukan pada variasi konsentrasi awal 50, 75, 100, 125 dan 150 mg/L. Pada saat adsorpsi Cr(VI) menggunakan HTlc hasil sintesis pH adsorpsi diatur pada pH 3 selama 20 menit. Setelah proses adsorpsi berakhir, larutan disaring dan filtratnya diukur absorbansinya menggunakan spektroskopi UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 536 nm.

Data yang diperoleh dari variasi konsentrasi awal diplotkan pada model persamaan Langmuir dan Freundlich. Model persamaan Langmuir seperti persamaan (3) berikut:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} \times k_L}$$
(3)

dimana  $c_e$  (mg/L) adalah konsentrasi adsorbat dalam kesetimbangan,  $Q_{max}$  (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi maksimum, dan  $k_L$  (L/mg) adalah konstanta adsorpsi Langmuir yang terkait dengan energi adsorpsi. Model persamaan Freundlich ditunjukkan seperti persamaan (4) di bawah ini.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log c_e \tag{4}$$

dimana  $k_F$  (mg/g) adalah konstanta Freundlich, dan 1/n adalah faktor heterogenitas.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Sintesis Ca-Mg-Al HTlc

Fase *hydrotalcite* dari Ca-Mg-Al HTlc dianalisis dengan membandingkan (*d*) basal spacing,  $2\theta$  senyawa hasil Ca-Mg-Al HTlc pada difraktogram XRD dengan data JCPDS Mg-Al *hydrotalcite* (#890460) dan Ca-Al *hydrotalcite* (#870493). Ciri utama dari Ca-Mg-Al *hydrotalcite* adalah adanya sudut difraksi pada 11,5°; 23,45° dan 34,57°, sedangkan 61,9° diketahui merupakan sudut difraksi dari anion antar lapisan berupa  $CO_3^{2-}$  (Heraldy et al., 2015). Pada Gambar 1 terlihat difraktogram Ca-Mg-Al HTlc memiliki basal spasing yang

mendekati JCPDS Mg-Al *hydrotalcite* dan JCPDS Ca-Al *hydrotalcite* yaitu 11,73°; 23,35°; 35,05°; 39,56°.



Gambar 1. Difraktogram XRD untuk (a) Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis, (b) Mg-Al hydrotalcite (#890460) dan (c) Ca-Al hydrotalcite (#870493).

Perbandingan nilai *d* puncak-puncak difraktogram senyawa hasil sintesis dengan data *d* JCPDS disajikan pada Tabel 1.

Keterangan	<i>d</i> (Å)	2 theta (°)
	7,59	11,65
ICDDS Ma ALUT	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	23,42
JCPDS Mg-AI HI	2,53	35,45
	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	39,44
_	7,55	11,71
	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	23,54
JCPDS Ca-AI III	2,53	35,43
	a (A)2 theta (7,5911,653,7923,422,5335,452,2839,447,5511,713,7823,542,5335,432,2739,617,5411,733,8023,352,5635,052,2839,56	39,61
	7,54	11,73
Ca-Mg-Al HTlc (hasil	3,80	23,35
sintesis)	2,56	35,05
	2,28	39.56

**Tabel 1.** Perbandingan nilai d antara JCPDS Mg-Al HT, JCPDS Ca-Al HT dengan Ca-Mg-<br/>Al-HTlc hasil sintesis.

Gambar 1 dan Tabel 1 menunjukkan bahwa Ca-Mg-Al-HTlc hasil sintesis mempunyai nilai *d spacing* yang mendekati nilai JCPDS Ca-Al HT yaitu pada d = 7,55; 3,78 dan 2,27 Å. Selain itu, Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis juga mempunyai nilai *d spacing* yang mendekati nilai JCPDS Mg-Al HT yaitu pada d = 7,59; 3,78; 2,53 dan 2,28 Å. Johnson *and* Glasser (2003) memperoleh *d spacing* Mg-Al HT pada d = 7,56; 3,80; 2,58; dan 2,31 Å. Menurut Heraldy *et al.* (2011) nilai refleksi bidang  $d_{003}$  HT sintetis pada 7,58 Å, merupakan ciri dari adanya interkalasi karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) pada daerah *interlayer*. Dari hasil penelitian Heraldy *et al.* (2012a) ada tiga puncak utama pada nilai 2 *theta* sekitar 11,7; 23,6; dan 35,1°. Ketiganya merupakan ciri struktur berlapis (*layered structure*). Nilai *d* Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis yang hampir sama dengan JCPDS Mg-Al dan Ca-Al mengindikasikan telah terbentuk Ca-Mg-Al HTlc.

Data lain untuk mendukung pembuktian bahwa senyawa yang terbentuk adalah *hydrotalcite* (HT), yaitu dengan melakukan identifikasi gugus-gugus fungsi yang terkandung dalam senyawa hasil sintesis Ca-Mg-Al HTlc dari *brine water*. Untuk menentukan gugus fungsi pada Ca-Mg-Al *hydrotalcite*, dilakukan analisis FTIR. Gugus-gugus fungsi yang dominan menyusun HT adalah gugus fungsi hidroksi (OH), ion karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) serta ikatan logam oksidanya (M-O). Data hasil identifikasi gugus-gugus fungsi penyusun HT hasil sintesis dari *brine water* ditunjukkan pada Tabel 2 dan Gambar 2.

**Tabel 2.** Perbandingan Bilangan Gelombang Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis dengan referensi\*.

Gugus fungsi	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )			
Ougus Tuligsi	Referensi*	HTlc hasil sintesis		
Uluran O-H	~3400 <sup>1</sup> ; 3440 <sup>3</sup> ; 3450 <sup>2,4</sup> ; 3458 <sup>5</sup>	3441		
Tekukan O-H	$1637^2$ ; $1639^3$ ;~ $1650^4$	1629		
Uluran CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$1370^{2,4}$ ; $1352^3$ ; $1350^5$	1361		
Tekukan CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$680^2$ ; 670-690 <sup>4</sup>	678		
Uluran M-O (M=Mg, Ca, Al)	$400-600^1$ ; $445-553^4$	451; 555		

\*Sumber : <sup>1</sup>Johnson *and* Glasser (2003), <sup>2</sup>Yang *et al.* (2007), <sup>3</sup>Gupta *et al.* (2008), <sup>4</sup>Zeng *et al.* (2010), <sup>5</sup>Heraldy *et al.* (2011)

Gambar 2 memperlihatkan bahwa pita pada bilangan gelombang  $3441 \text{cm}^{-1}$  yang melebar dan tajam merupakan gugus fungsi dari hidroksi (-OH). Pita ini dimungkinkan merupakan serapan uluran OH. Serapan tersebut menunjukkan vibrasi antara hidroksi yang berasal dari H<sub>2</sub>O didalam *interlayer hydrotalcite*. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Johnson *and* Glasser (2003); Yang *et al.* (2007); Gupta *et al.* (2008); Zeng *et al.* (2010); Heraldy *et al.* (2011). Selain itu, pada bilangan gelombang 1629 cm<sup>-1</sup> merupakan serapan dari tekukan –OH pada lapisan *hydrotalcite* serta serapan dari karbonil ikatan rangkap C=O pada anion karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Yang *et al.*, 2007; Gupta *et al.*, 2008 dan Zeng *et al.* (2010). Kemungkinan lain, menurut Malisova *et al.* (2018) serapan pada bilangan gelombang 3441 cm<sup>-1</sup> dan 1629 cm<sup>-1</sup> adalah sebagai penyerap air dalam

material *interlayer* dan juga bertindak sebagai representasi interaksi anion karbonat  $(CO_3^{2-})$  dengan lapisan gugus hidroksi.



Gambar 2. Spektra FTIR Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis.

Sharma *et al.* (2007) mengatakan bahwa bilangan gelombang 1370-1384 cm<sup>-1</sup> dan 635-663 cm<sup>-1</sup> merupakan pita serapan anion penyeimbang karbonat pada *interlayer*. Pita pada bilangan gelombang 451 cm<sup>-1</sup> dapat diartikan sebagai vibrasi ulur M-O untuk M<sup>2+</sup> (M=Mg, Ca), sedangkan pada bilangan gelombang 555 cm<sup>-1</sup> sebagai vibrasi ulur M-O untuk M<sup>3+</sup> (M=Al). Prikhod'ko *et al.* (2001) menyebutkan bahwa uluran M-O untuk M<sup>2+</sup> berada pada kisaran 396-428 cm<sup>-1</sup>. Yang *et al.* (2007) menyebutkan uluran pada 553 cm<sup>-1</sup> dapat dikaitkan dengan Al-O. Hasil analisis spektra FTIR menunjukkan adanya gugus-gugus fungsi yang dominan menyusun HT. Hal tersebut mengindikasikan bahwa senyawa yang disintesis dari brine water merupakan suatu *hydrotalcite-like*.

Untuk dapat difungsikan sebagai adsorben, dilakukan analisis luas permukaan (*Surface Area Analyzer*) pada Ca-Mg-Al HTlc. Tabel 3 berikut menyajikan perbandingan hasil pengukuran luas muka antara Ca-Mg-Al HTlc dengan HT komersial.

 Tabel 3. Data perbandingan luas permukaan hasil sintesis Ca-Mg-Al HTlc dengan HT komersial

Sampel	Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)		
Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis	110,53		
HT Komersial	7,49		

Dari Tabel 3 tampak bahwa Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis memiliki luas muka yang lebih besar dibandingkan dengan luas muka HT komersial. Sharma *et al.* (2007) menegaskan bahwa Mg/Al HT memiliki luas muka sebesar 62–73 m<sup>2</sup>/g. Johnson *and* Glasser (2003) menyebutkan bahwa luas muka Mg/Al HT adalah 53,9 m<sup>2</sup>/g. Munoz *et al.* (2011) mengatakan bahwa HT memiliki luas muka sebesar 70,33 m<sup>2</sup>/g. Besarnya luas muka Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis dimungkinkan karena adanya ion kalsium. Ukuran jari-jari ion kalsium yang relatif lebih besar daripada ion magnesium dan alumunium inilah yang berdampak pada luas muka Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis dipat dimanfaatkan sebagai suatu adsorben.

# Penentuan Waktu Kontak Optimum

Hasil penentuan waktu kontak optimum adsorpsi Cr(VI) yang dilakukan pada variasi waktu kontak 5, 10, 15, 20, dan 25 menit pada pH 3 tampak seperti pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Pengaruh variasi waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi Cr(VI) oleh HTlc hasil sintesis.

Dari Gambar 3 terlihat bahwa waktu kontak optimum adsorpsi Cr(VI) menggunakan Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis adalah 20 menit, karena pada saat adsorpsi berlangsung pada menit ke-25, kapasitas adsorpsi mengalami penurunan. Hal ini dapat disebabkan karena waktu kontak yang lama menyebabkan adsorben menjadi jenuh dan kapasitas adsorpsinya pun semakin berkurang, sehingga efisiensi adsorpsinya pun menjadi rendah. Selain itu, diduga bahwa permukaan adsorben dari Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis adalah *monolayer* dan homogen dengan situsnya yang identik. Kapasitas adsorpsi yang

terbesar dari Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis adalah sebesar 8,21 mg/g dengan efisiensi adsorpsi mencapai 98,54%.

# Studi Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi dipelajari pada model persamaan *pseudo first order* dan *pseudo second order*. Hasil studi kinetika adsorpsi ini dapat dilihat dalam Gambar 4.



Gambar 4. Kurva (a) *pseudo first order* dan (b) *pseudo second order* pada adsorpsi Cr(VI) menggunakan HTlc hasil sintesis.

Parameter dan besaran kinetika antara Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis dengan HT komersial disajikan dalam Tabel 4.

Tabel 4. Param	eter kinetika adso	rpsi Cr(VI) oleh HT	komersial dan Ca-M	g-Al HTlc hasil
sintesis	5			

Adsorben	Pseud	do 1	Pseudo 2		
	$k_1$	R	$k_2$	R	
HT Komersial	1,3157	0,9121	0,04309	0,89599	
HTlc hasil sintesis	0,25287	0,9413	0,14398	0,9839	

Pada Tabel 4, adsorpsi Cr(VI) pada HT komersial mendekati model *pseudo first* order. Hasil ini sesuai dengan penelitian Manju *et al.* (1999) serta Lazaridis dan Asouhidou (2003) yang menyebutkan kinetika adsorpsi HT terhadap Cr(VI) cenderung mendekati *pseudo first order*. Sedangkan adsorpsi Cr(VI) pada Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis lebih mendekati model *pseudo second order* yang sesuai dengan penelitian Roto *et al.* (2009) dan Li *et al.* (2013). Kapasitas adsorpsi yang terbesar dari HT komersial adalah sebesar 4,19 mg/g dengan efisiensi adsorpsi nya hanya sebesar 50,24%. Hasil ini lebih kecil dibandingkan dengan Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis. Hal ini dimungkinkan karena

*surface area* HT komersial lebih kecil dibandingkan HTlc hasil sintesis. Proses adsorpsi ini terjadi diduga melalui interaksi elektrostatistik.

# Penentuan Isoterm Adsorpsi

Hasil penentuan isoterm adsorpsi Cr(VI) yang dilakukan dengan variasi konsentrasi awal 50, 75, 100, 125 dan 150 mg/L pada pH 3 selama 20 menit tampak seperti pada Gambar 5. Pada pH 3, spesies yang dominan dari Cr(VI) di dalam larutan adalah ion  $HCrO_4^-$  (Daneshvar *et al.*, 2002). Dengan demikian, proses adsorpsi yang terjadi melalui ikatan kimia antara spesies anion dari Cr(VI) dengan permukaan Ca-Mg-Al HTlc yang bermuatan positif.

Bila dilakukan perbandingan antara Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis dengan HT komersial, maka hasil perbandingannya disajikan dalam Tabel 5.



**Gambar 5.** Kurva (a) Freundlich dan (b) Langmuir pada adsorpsi Cr(VI) menggunakan HTlc hasil sintesis.

 Tabel 5. Parameter isoterm adsorpsi Cr(VI) oleh HT komersial dan Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis

Adsorben	Langmuir			Freundlich		
	Qmax	$k_L$	R	$k_F$	n	R
HT Komersial	06,3979	0,05261	0,5712	7,1673	14,0056	0,0565
HTlc hasil sintesis	14,8588	0,46866	0,9989	1,5533	5,22739	0,9032

Pada Tabel 5, adsorpsi Cr(VI) pada HT komersial dan HTlc hasil sintesis samasama mendekati model Langmuir. Hasil ini sesuai dengan penelitian Gutierrez *et al.* (2009), Xiao *et al.* (2011) dan Li *et al.* (2013) yang menyebutkan isoterm adsorpsi HT terhadap Cr(VI) cenderung mendekati model Langmuir. Dengan mendekati model isoterm Langmuir, dapat diduga bahwa permukaan adsorben dari Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis adalah homogen dengan situsnya yang identik. Selain itu, nilai  $k_L$  dalam kisaran 0-1 sudah menunjukkan bahwa model isotherm Langmuir lebih disukai dari pada model isotherm Freundlich. Kapasitas maksimum yang diperoleh HTlc hasil sintesis lebih besar daripada HT komersial. Hal ini mengindikasikan kemungkinan lebih banyak Cr(VI) yang terserap dalam HTlc hasil sintesis dibandingkan HT komersial. Hasil studi menunjukkan bahwa Ca-Mg-Al HTlc merupakan salah satu adsorben yang potensial untuk menyerap Cr(VI) dengan dilakukan perbaikan lebih lanjut di masa yang akan datang.

#### Karakterisasi Ca-Mg-Al Htlc Hasil Sintesis Sebelum dan Sesudah Adsorpsi

Untuk mengetahui apakah Cr(VI) telah terserap pada adsorben Ca-Mg-Al HTlc, maka dilakukan analisis FTIR pada adsorben yang digunakan setelah proses adsorpsi Cr(VI). Grafik perbandingan spektra FTIR adsorben (Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis) sebelum dan setelah adsorpsi ditunjukkan pada Gambar 6.



**Gambar 6.** Perbandingan spektra FTIR HTlc hasil sintesis saat (a) setelah dan (b) sebelum adsorpsi Cr(VI)

Gambar 6 memperlihatkan adanya pergeseran bilangan gelombang pada kisaran  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  antara pita spektra sebelum dan sesudah adsorpsi Cr(VI). Hal ini menandakan adanya perubahan pada Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis setelah proses adsorpsi Cr(VI) berlangsung. Perubahan ini menunjukkan terserapnya ion kromium dalam Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis. Holman *et al.* (1999) menyebutkan daerah spektra untuk Cr(VI) berkisar pada 800 – 900 cm<sup>-1</sup>. Li *et al.* (2009) menjelaskan bahwa adanya puncak di 884 cm<sup>-1</sup> menandakan adanya pertukaran ion dalam *interlayer* dengan ion HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Xiao *et al.* (2011) juga menyebutkan bahwa pita spektra yang muncul pada 876-885 cm<sup>-1</sup> menandakan adanya ikatan Cr-O pada adsorben yang mengadsorpsi Cr(VI). Hal ini membuktikan

bahwa adanya pita spektra pada 864 cm<sup>-1</sup> dimungkinkan merupakan serapan dari ion kromium.

### **KESIMPULAN**

Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis *hydrotalcite-like* dari *brine water* merupakan Ca-Mg-Al *hydrotalcite-like*. Kinetika adsoprsi Cr(VI) oleh Ca-Mg-Al HTlc hasil sintesis mengikuti persamaan kinetika *pseudo second order* dan isoterm adsorpsinya mengikuti model isoterm Langmuir. Kapasitas adsorpsi yang diperoleh adalah 6,3979 mg/g untuk adsorben HT komersial dan 14,8588 mg/g untuk adsorben Ca-Mg-Al *hydrotalcite-like*.

### **DAFTAR PUSTAKA**

- Anirudhan, T.S. and Suchithra, P.S., 2010. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic for The Adsorption of Heavy Metal Onto Chemically Modified Hydrotalcite. *Indian Journal of Chemical Technology* 17, 247-259.
- Cavani, F., Trifiro, F., and Vaccari, A., 1991. Hydrotalcite- type anionic clays preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 11, 173-301.
- Daneshvar, N., Salari, D., and Aber, S., 2002. Chromium Adsorption and Cr(VI) Reduction to Trivalent Chromium in Aqueous Solutions by Soya Cake. *Journal of Hazardous Materials* 94, 49–61.
- Gao, L., Xu, B., Xiao, G., and Jianhua, L., 2010. Biodiesel Sythesis Catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al Hydrotalcite Base Catalyst. *Energy Fuels* 24, 645-651.
- Gupta, S., Agarwal, D.D., and Banerjee, S., 2008. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite: Potential Thermal Stabillizer PVC. *Indian Journal of Chemistry* 47A, 1004-1008.
- Gutierrez, N., Ramos, E., and Contreras, C., 2009. Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions by Hydrotalcite-Like Compounds: Kinetic and Equilibrium Studies. *Revista Mexicana De Fisica* 55 (1), 135-138.
- Heraldy, E., Triyono, Santosa, S.J., and Wijaya, K., 2011. Mg/Al Hydrotalcite-like Synthesized from Brine Water for Eosin Yellow Removal. *Indonesian Journal of Chemistry* 11 (2), 117-123.
- Heraldy, E., Prasasti, D., Wijaya, K., Santosa S.J., and Triyono, 2012a. Studi Pendahuluan Pemanfaatan Limbah Desalinasi untuk Pembuatan Mg/Al Hydrotalcite-Like sebagai Adsorben Methyl Orange. *Jurnal Bumi Lestari* 12, 16-23.
- Heraldy, E., Nurcahyo, I. F., dan Ainurofiq, A., 2012b. Pembuatan Senyawa Hydrotalcitelike dari Brine Water untuk eksipien Industri Farmasi. *Prosiding Insentif Riset SINas*, 29-30 November 2012. ISBN : 978-602-18926-2-6.
- Heraldy, E., Santosa, S.J., Triyono, and Wijaya, K., 2015. Anionic and Cationic Dyes Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Synthetic Mg/Al *Hydrotalcite-Like* Compound. *Indonesian Journal of Chemistry* 15 (3), 234–241.

- Heraldy, E., Nugrahaningtyas, K.D., and Heriyanto, 2017. Kalsinasi Ca-Mg-Al *Hydrotalcite* dari *Brine Water* dan Karakterisasinya. *AlChemy Jurnal Penelitian Kimia* 13 (2), 205–216.
- Ho, Y.S., 2005. Effect of pH on Lead Removal from Water Using Tree Fern As The Sorbent. *Bioresources Technology* 96, 1292–1296.
- Holman, H.N., Perry, D.L., Martin, M.C., Lamble, M.G., McKinney, W.R., and Hunter-Cevera, J.C., 1999. Real Time Characterization of Biogeochemical Reduction of Cr(VI) on Basalt Surfaces by SR-FTIR imaging. *Geomicrobiology Journal* 16, 307-324.
- Johnson, C.A., and Glasser, F.P., 2003. Hydrotalcite-Like Minerals in The Environment: Synthesis, Characterization and Thermodynamic Stability. *Clays and Clay Minerals* 51, 1-8.
- Kameda, T., Yoshioka, T., Uchida, M., and Okuwaki, A., 2000. Synthesis of Hydrotalcite using Magnesium from Seawater and Dolomite. *Molecular Crystal and Liquid Crystal* 341, 407-412.
- Lazaridis, N.K., and Asouhidou, D.D., 2003. Kinetics of Sorptive Removal of Chromium (VI) from Aqueous by Calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> Hydrotalcite. *Water Research* 37, 2875-2882.
- Li, Y., Wang, J., Li, Z., Liu, Q., Liu, L., Zhang, X., and Yu, J., 2013. Ultrasound Assisted Synthesis of Ca-Al Hydrotalcite for U(VI) and Cr(VI) Adsorption. *Chemical Engineering Journal* 218, 295-302.
- Mališová, M., Horňáček, M., Mikulec, J., Hudec, P., and Jorík, V., 2018. FTIR Study of Hydrotalcite. *Acta Chimica Slovaca* 11 (2), 147-166.
- Manju, G.N., Gigi, M.C., and Anirudhan, T.S., 1999. Hydrotalcite as A Adsorbent for Removal of Chromium (VI) from Aqueous Media: Equilibrium Studies. *Indian Journal of Chemical Technology* 6, 134-141.
- Munoz, B.E.L., Robles, R.R., Garcia, J.L.I., and Guiterrez, M.T.O., 2011. Adsorption of Basic Chromium Sulfate Used in Tannery Industries by Calcines Hydrotalcite. *Journal Mexico Chemistry Society* 55(3), 37-141.
- Prikhod'ko, R.V., Sychev, M.V., Astrelin, I.M., Erdmann, K., Mangel, A., and Van Santen, R.A., 2001. Synthesis and Structural Transformations of Hydrotalcite-like Materials Mg-Al and Zn-Al. *Russian Journal of Applied Chemistry* 74(10), 1621-1626.
- Roto, Nindiyasari, F., and Tahir, I., 2009. Removal of Hexacyanoferrate(II) Using Zn-Al-OAc Hydrotalcite as an Anion Exchanger. *Journal of Physical Science* 20(2), 73-84.
- Setshedi, K., Ren J., Aoyi, O., and Onyago, M.S., 2012. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Hydrotalcite-like Nanostructured Material. *International Journal of the Physical Sciences* 7(1), 63-72.
- Sharma, K.S, Kuswhwaha, P.K., Srivastava, V.K., Bhatt, S.D., and Jasra, R.V., 2007. Effect of Hydrothermal Conditions on Structural and Textural Properties of Synthetic Hydrotalcites of Varying Mg/Al Ratio. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46(14), 4856-4865.
- Yang, Z.Q., Choi, K.M., Jiang, N.Z., dan Park, S., 2007. Microwave Synthesis of

Hydrotalcite by Urea Hydrolysis, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 28 (11), 2029-2033.

- Yang, D., Song, Z., and Qian, X., 2010. Adsorption of Benzoic Acid and Their Calcined Products. *Environmental Engineering Science* 27, 853-860.
- Xiao, L., Ma, W., Han, M., and Cheng, Z., 2011. The Influence of Ferric Iron In Calcined Nano-Mg/Al Hydrotalcite on Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials* 186, 690-698.
- Zeng, H., Wang, Y., Feng, Z., You, K., Zhao, C., Sun, J., and Liu, P., 2010. Synthesis of Propylene Glycol Monomethyl Ether Over Mg/Al Hydrotalcite Catalyst. *Catalyst Letter* 137, 94-103.