

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks merupakan senyawa yang tersusun atas atom pusat atau logam dengan ligan yang mengelilinginya membentuk molekul netral atau ion dengan ikatan kovalen koordinasi (Farianti, 2000). Atom pusat didefinisikan sebagai logam bermuatan positif, masih terdapat orbital d yang kosong, dan bertindak sebagai akseptor pasangan elektron. Sedangkan ligan didefinisikan sebagai molekul netral atau anion yang memiliki sekurang-kurangnya satu pasang elektron bebas dan bertindak sebagai donor pasangan elektron (Jolly, 1991).

Senyawa kompleks dibagi menjadi dua bagian (Day dan Selbin, 1987) yaitu :

a. Kompleks Netral

Jenis kompleks ini terbentuk dari atom logam pusat berbilangan oksidasi nol yang dikelilingi oleh ligan netral atau ion logam pusat yang dikelilingi oleh ligan bermuatan yang jumlah muatannya berlawanan dengan muatan ion logam pusat. Contoh : $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

b. Kompleks Ionik

Jenis kompleks ini terbentuk dari ion logam pusat yang dikelilingi oleh ligan netral atau ion, paling sedikit salah satunya adalah ion.

Contoh : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]$

B. Stabilitas Ion Kompleks

Kestabilan suatu kompleks merupakan faktor penting yang harus diperhatikan dalam pembentukan senyawa kompleks, karena banyak variabel yang berkaitan dengan atom logam pusat dan ligan disamping variabel yang muncul dari pelarut yang berbeda. Ada dua jenis kestabilan pada pembentukan senyawa kompleks yaitu kestabilan termodinamika dan kestabilan kinetika. Kestabilan termodinamika menyangkut energi ikatan antara logam dengan ligan, tetapan kestabilan dan beberapa tetapan termodinamika lainnya yang diturunkan dari kedua besaran tersebut. Kestabilan kinetika pada senyawa kompleks dalam larutan berhubungan dengan laju reaksi, mekanisme reaksi kimia serta besaran-besaran yang terlibat dalam pembentukan kompleks. Kestabilan termodinamika optimum dari suatu jenis senyawa kompleks terjadi pada keadaan setimbang :



Tetapan kesetimbangan :

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \dots\dots\dots (2)$$

Reaksi logam dengan ligan membentuk khelat biasanya menghasilkan kompleks larut dalam pelarut tertentu. Harga konstanta kestabilan ini sangat penting dalam menentukan konsentrasi dan jenis kompleks yang terbentuk pada campuran kesetimbangan spesifik (Ilim, 1989).

Menurut Sukardjo (1989) banyak faktor-faktor yang mempengaruhi stabilitas dari ion kompleks, namun telah dipastikan bahwa stabilitas ion kompleks sangat dipengaruhi oleh ion pusat dan ligan

1. Pengaruh Ion Pusat

Pengaruh ion pusat ini terdiri dari:

a. Besar dan muatan ion

Ion kompleks tersusun dari ion-ion yang bermuatan atau ion-ion dengan molekul yang memiliki dipol. Suatu kompleks yang stabil tersusun dari ion-ion dengan jari-jari kecil dan muatan besar. Maka, semakin kecil ion logamnya, medan listriknya akan semakin besar, dan ion kompleks tersebut semakin stabil.

b. Faktor *Crystal Field Stabilization Energy (CFSE)*

Suatu kompleks *high spin* dengan ligan tertentu akan semakin stabil jika jari-jarinya juga semakin kecil:

Ion:	Mn ²⁺	<	Fe ²⁺	<	Co ²⁺	<	Ni ²⁺	<	Cu ²⁺	<	Zn ²⁺
Elektron d:	d ⁵		d ⁶		d ⁷		d ⁸		d ⁹		d ¹⁰
Jari-jari ion (Å ⁰):	0,91		0,83		0,82		0,78		0,69		0,74

Adanya CFSE dari masing-masing ion kompleks akan menambah kestabilan senyawa kompleks tersebut.

c. Faktor Distribusi Muatan

Suatu kompleks akan semakin stabil jika terdapat kontribusi ikatan kovalen antara logam dan ligan dan transfer rapat elektron dari logam ke ligan melalui ikatan pi pada orbital d. Adanya ikatan pi di samping ikatan sigma antara logam dan ligan, akan menambah kestabilan kompleks.

2. Pengaruh Ligan

Pengaruh ligan terdiri dari:

a. Besar dan Muatan dari Ligan

Untuk ligan-ligan yang bermuatan, semakin besar muatan dan makin kecil jari-

jarinya, maka kompleks tersebut akan semakin stabil.

b. Sifat Basa

Semakin besar sifat basa suatu ligan, maka kompleks tersebut akan semakin stabil. Basa yang dimaksud adalah basa Lewis.

c. Faktor Pembentukan Khelat

Pada pembentukan kompleks khelat, golongan donor melepaskan H^+ untuk membentuk basa yang bersesuaian. Ligan-ligan multidentat akan membentuk kompleks yang stabil dibanding ligan-ligan monodentat.

d. Faktor Besarnya Lingkaran

Bila ligan yang membentuk khelat tidak berikatan rangkap, maka kompleks yang paling stabil ialah yang terdiri dari lingkaran lima atom.

e. Faktor Ruang

Ligan yang memiliki banyak cabang lebih tidak stabil dibandingkan ligan yang sedikit cabangnya.

Kestabilan reaksi pembentukan senyawa kompleks kobalt mengikutsertakan kestabilan pembentukan senyawa kompleks tersebut. Sesuai dengan bentuk kompleks yang diinginkan dipilih lingkungan pH dan suhu di bawah dan di atas pH dan suhu optimum. Kecepatan reaksi dideteksi dari terbentuknya kompleks setiap saat. Parameter yang diteliti untuk menunjang proses kinetika ini adalah ; pengaruh konsentrasi, pengaruh suhu, pengaruh pH terhadap kecepatan reaksi.

C. Logam Kobalt (Co)

Kobalt (Co) adalah unsur transisi periode pertama, atau unsur golongan VIII B periode 4 dalam sistem periodik unsur. Kobalt memiliki nomor atom 27, berwarna

abu-abu seperti baja, bersifat magnet, memiliki berat atom 58,933200 gram/mol, titik leleh 1495 °C, titik didih 2870 °C, dan berat jenis 8,90 gcm⁻³. Kobalt merupakan logam berwarna putih kebiruan dan bersifat kurang reaktif. Bila kobalt dicampurkan dengan logam lain akan menghasilkan suatu *alloy* (campuran) yang bersifat khusus. *Alloy* ini mempunyai sifat sangat keras dan tahan terhadap panas, sehingga dapat dipakai sebagai bahan pemotong dan pelubang baja dalam mesin berkecepatan tinggi. Selain itu, kobalt juga dapat digunakan sebagai katalis. Kobalt memiliki bilangan oksidasi +2 dan +3. Dalam larutan, kobalt (III) berupa kompleks $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ sehingga bersifat stabil (Syukri, 1999). Senyawa-senyawa kobalt (II) dalam larutan air berupa ion Co^{2+} yang berwarna merah. Sedangkan senyawa-senyawa kobalt (II) yang bersifat non hidrat mempunyai warna biru. Pada senyawa-senyawa kobalt (III) baik dalam bentuk hidrat maupun non hidrat, kompleks yang terbentuk bersifat stabil (Svehla, 1979).

Tingkat oksidasi (II) dan (III) adalah tingkat oksidasi yang paling stabil dari kobalt. Kompleks akuo kobalt (III) lebih stabil daripada kompleks akuo kobalt (II) karena konfigurasi elektronnya berupa spin rendah. Kompleks kobalt (II) dapat teroksidasi, sehingga untuk mengisolasinya dihindari keadaan yang terlalu basa. Kobalt (II) membentuk kompleks yang lebih stabil dengan ligan-ligan yang letaknya tidak terlalu tinggi dalam deret spektrokimia. Kobalt (II) dapat membentuk kompleks dengan bilangan koordinasi 4,5, dan 6 dengan konfigurasi stereokimia berupa terahedral, segiempat datar, trigonal bipiramida, ataupun oktahedral. Kompleks khelat kobalt (II) bidentat lebih stabil terhadap oksidasi dari pada kompleks kobalt (II) monodentat, dimana ligan-ligan bidentat itu berupa etilendiamina, biperidin, dan fenantrolin (Simamora, 1997).

Tabel 1. Tingkat oksidasi dan stereokimia senyawa kobalt

Biloks	Bilangan Koordinasi	Struktur Geometri	Contoh
Co ^{-I}	4	Tetrahedral	[Co(CO) ₄] ⁻ , [Co(CO) ₃ NO] ⁻
Co ⁰	4	Tetrahedral	K ₄ [Co(CN) ₄], Co(PMe ₃) ₃
Co ^I	4	Tetrahedral	CoBr(PR ₃) ₃
	5	TBP	[Co(CO) ₃ (Pr ₃) ₃] ⁺
	5	SP	[Co(NCPh) ₅]ClO ₄
Co ^{II}	6	Oktahedral	[Co(Bipy) ₃] ⁺
	2	Linear	Co(N(SiMe ₃) ₃) ₂
	4	Tetrahedral	[CoCl ₄] ²⁻
Co ^{III}	5	TBP	Co(Me ₆ Tren)Br] ⁺
	5	SP	[Co(CN) ₅] ³⁻
	6	Oktahedral	CoCl ₂ [Co(NH ₃) ₆] ²⁺
	8	Dodekahedral	(Ph ₄ As ₂)[Co(NO ₃) ₄]
Co ^{IV}	4	Tetrahedral	Dalam 1,2 heteropolitungstate
	5	SP	Co(Corrole)PPh ₃
	6	Oktahedral	Co(en ₂ Cl ₂) ⁺ , CoF ₃ , [CoF ₆] ³⁻
Co ^V	4	Tetrahedral	Co(1-norbonil) ₄
	6	Oktahedral	[CoF ₆] ²⁻
	4	Tetrahedral	K ₃ CoO ₄

D. Ligan Sianida (CN⁻) dan Etilendiamin (en)

Secara umum ligan didefinisikan sebagai molekul netral atau anion yang memiliki sekurang-kurangnya satu pasang elektron bebas dan bertindak sebagai donor pasangan elektron (Jolly, 1991).



Keterangan:

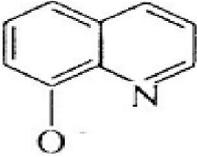
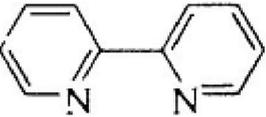
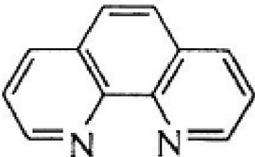
L = Ligan = donor pasangan elektron

M = Logam = akseptor pasangan elektron (Rilyanti, 2008).

Ligan yang memberikan satu pasangan elektron kepada logam disebut monodentat, ligan yang memberikan dua pasangan elektron kepada logam disebut bidentat. Ligan yang membentuk khelat atau cincin yang dibentuk dari ligan yang memberikan dua atau lebih pasangan elektronnya dapat meningkatkan kestabilan

kompleks tersebut (Farianti, 2000). Beberapa ligan multidentat yang umum ditunjukkan dalam Tabel 2.

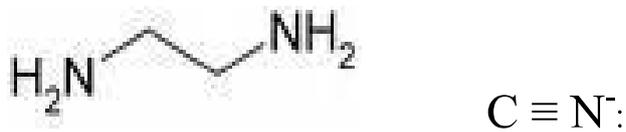
Tabel 2. Beberapa jenis ligan bidentat dan polidentat

Nama	Formula	Singkatan	Klasifikasi
Karbonato	CO_3^{2-}		Bidentat
Oksalat	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Ox	Bidentat
Etilendiamin	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	En	Bidentat
1,2-propanadiamin	$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$	Pn	Bidentat
Asetilasetonato	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}^-}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Acac	Bidentat
8-hidoksikuinolinat		Oxine	Bidentat
2,2'-Bipyridin		Bipy	Bidentat
1,10-Phenantrolin		Phen	Bidentat
Glysinat	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	Gly	Bidentat
Dietilentetraamin	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	Dien	Tridentat
Trietilentetraamin	$(-\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	Trien	Quadrientat
Nitrilasetat	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3^{3-}$	Nta	Quadrientat
Tetraetilenpentaamin	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	Tetraen	Quinquentat
Etilendiamintetraasetat	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]_2^{4-}$	EDTA	Sexidentat

(Jolly, 1991).

Sianida dan etilendiamin merupakan ligan yang cukup kuat berdasarkan deret spektrokimia. Deret spektrokimia tersebut adalah sebagai berikut : $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{F}^- \sim \text{urea} < \text{OH}^- < \text{asetat} < \text{oksalat} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{gly} < \text{piridin} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{SO}_3^{2-} < \text{bipy} \sim \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$ (Purcell dan Kotz, 1980). CN^- merupakan ligan monodentat dimana pasangan elektron bebas dimiliki oleh atom

nitrogen sedangkan etilendiamin merupakan ligan bidentat dimana pasangan elektron bebas juga dimiliki oleh atom N (Jolly, 1991).



Gambar 1. Struktur CN⁻ dan etilendiamin

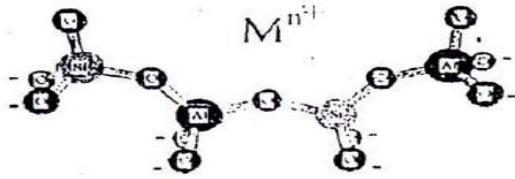
E. Zeolit

1. Tentang Zeolit

Kata “zeolit” berasal dari kata Yunani *zein* yang berarti membuih dan *lithos* yang berarti batu. Zeolit merupakan mineral hasil tambang yang bersifat lunak dan mudah kering. Warna dari zeolit adalah putih keabu-abuan, putih kehijau-hijauan, atau putih kekuning-kuningan. Ukuran kristal zeolit kebanyakan tidak lebih dari 10–15 mikron. Zeolit terbentuk dari abu vulkanik yang telah mengendap jutaan tahun silam. Sifat-sifat mineral zeolit sangat bervariasi tergantung dari jenis dan kadar mineral zeolit. Zeolit mempunyai struktur berongga biasanya rongga ini diisi oleh air serta kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, senyawa penukar ion, sebagai filter dan katalis (Srihapsari, 2005).

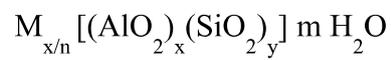
b. Struktur Zeolit

Kerangka dasar struktur zeolit terdiri dari unit-unit tetrahedral [AlO₄] dan [SiO₄] yang saling berhubungan melalui atom O.



Gambar 2. Kerangka utama zeolit

Dalam struktur tersebut Si^{4+} dapat diganti Al^{3+} (Gambar 3), sehingga rumus umum komposisi zeolit dapat dinyatakan sebagai berikut :

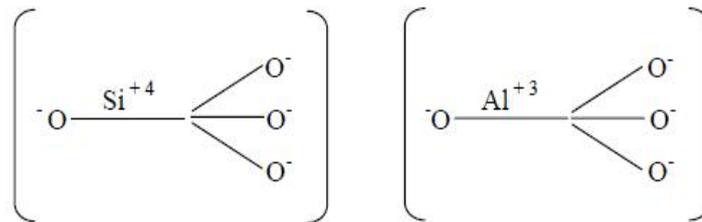


Dimana : n = Valensi kation M (alkali / alkali tanah)

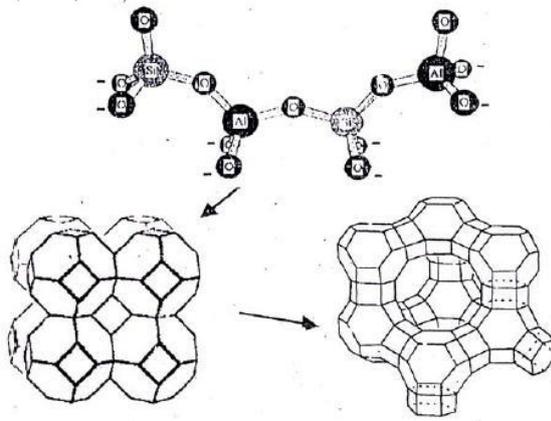
x, y = Jumlah tetrahedron per unit sel

m = Jumlah molekul air per unit sel

M = Kation alkali / alkali tanah



Gambar 3. Unit pembangun zeolit

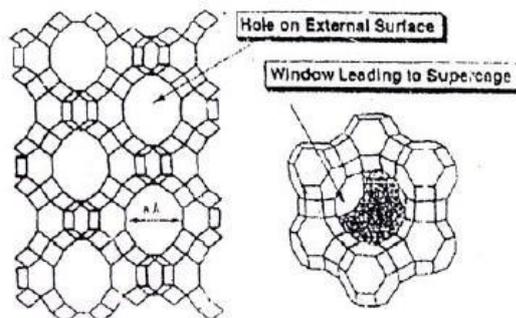


Gambar 4. Struktur penyusun zeolit

(Srihapsari, 2005)

c. Sifat - Sifat Zeolit

Zeolit mempunyai struktur berongga (Gambar 5) yang biasanya diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu.



Gambar 5. Struktur pori di dalam zeolit

Zeolit mempunyai sifat-sifat kimia, diantaranya :

a. Dehidrasi

Sifat dehidrasi zeolit berpengaruh terhadap sifat jerapannya. Keunikan zeolit terletak pada struktur porinya yang spesifik. Pada zeolit alam di dalam pori-

porinya terdapat kation-kation atau molekul air. Bila kation-kation atau molekul air tersebut dikeluarkan dari dalam pori dengan suatu perlakuan tertentu maka zeolit akan meninggalkan pori yang kosong.

b. Penjerapan

Dalam keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air yang berada disekitar kation. Bila zeolit dipanaskan maka air tersebut akan keluar. Zeolit yang telah dipanaskan dapat berfungsi sebagai penjerap gas atau cairan.

c. Penukar Ion

Ion-ion pada rongga berguna untuk menjaga kenetralan zeolit. Ion-ion ini dapat bergerak bebas sehingga pertukaran ion yang terjadi tergantung dari ukuran dan muatan maupun jenis zeolitnya. Sifat sebagai penukar ion dari zeolit antara lain tergantung dari sifat kation, suhu, dan jenis anion.

d. Katalis

Zeolit sebagai katalis hanya mempengaruhi laju reaksi tanpa mempengaruhi kesetimbangan reaksi karena mampu menaikkan perbedaan lintasan molekular dari reaksi. Katalis berpori dengan pori-pori sangat kecil akan memuat molekul-molekul kecil tetapi mencegah molekul besar masuk. Selektivitas molekuler seperti ini disebut *molecular sieve* yang terdapat dalam substansi zeolit alam.

d. Penyaring / Pemisah

Zeolit sebagai penyaring molekul maupun pemisah didasarkan atas perbedaan bentuk, ukuran, dan polaritas molekul yang disaring. Sifat ini disebabkan zeolit mempunyai ruang hampa yang cukup besar. Molekul yang berukuran lebih kecil dari ruang hampa dapat melintas sedangkan yang berukuran lebih besar dari ruang hampa akan ditahan (Srihapsari, 2005).

F. Zeolit Lampung

Mineral zeolit di Indonesia sangat banyak ditemukan di daerah Bayah, Cibinong, Bogor, Sukabumi, Lampung, dan Tasikmalaya (Aslina dkk., 2007). Di Provinsi Lampung zeolit merupakan sumber daya mineral yang potensial, depositnya terbesar di Indonesia yaitu sebesar 137 juta ton (Astuti, 2005). Zeolit Lampung biasanya digunakan sebagai bahan pengikat dalam flotasi (suatu teknik pemisahan) logam besi, tembaga dan nikel (Karamah dkk., 2006), penukar ion dalam air sadah (Astuti, 2005), penukar ion Cs yang terdapat dalam limbah hasil fisi (Aslina dkk., 2007), sebagai alternatif pengolah limbah industri (Saputra, 2006), dan digunakan sebagai adsorben penyangga fotokatalis fenol (Slamet, 2008).

Diketahui bahwa zeolit Lampung memiliki ciri yaitu mengandung unsur kimia Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe, dan S, luas permukaan 10,0477 m², jari - jari pori 16,0653Å, dan kapasitas adsorpsi 24,500 mL/g, sifat termalnya mengalami reaksi endotermik pada temperatur 150 hingga 600 °C dan 850 hingga 1000 °C (Aslina dkk., 2007).

Tabel 3. Komposisi murni zeolit Lampung

<i>Typical Composition</i>	% w/w	<i>Typical Composition</i>	% w/w
SiO ₂	64,67	MnO ₂	0,02
Al ₂ O ₃	11,97	TiO ₂	0,33
Fe ₂ O ₃	1,32	Na ₂ O	0,75
CaO	1,33	Cr ₂ O ₃	<0,10
MgO	0,49	<i>Loss On Ignition (LOI)</i>	17,46
K ₂ O	1,99		

Sumber : CV.MINATAMA, 2008

G. Polutan NO_x

NO_x merupakan kelompok gas yang terdapat di atmosfer, terdiri dari NO dan NO₂, dimana gas NO tidak berwarna yang larut dalam air sedangkan gas NO₂ berwarna coklat kemerah-merahan dan berbau tajam (Sastrawijaya, 1991). Di udara nitrogen oksida cepat bereaksi dengan oksigen membentuk NO₂ yaitu suatu gas berwarna yang dapat memicu kerusakan jaringan. NO_x terbentuk atas tiga fungsi yaitu suhu (T), waktu reaksi (t), dan konsentrasi oksigen (O₂), $NO_x = f(T, t, O_2)$.

Secara teoritis ada 3 teori yang mengemukakan terbentuknya NO_x, yaitu:

a. *Thermal NO_x (Extended Zeldovich Mechanism)*

Proses ini disebabkan gas nitrogen yang beroksidasi pada suhu tinggi pada ruang bakar (>1800 K).

b. *Prompt NO_x*

Formasi NO_x ini akan terbentuk cepat pada zona pembakaran.

c. *Fuel NO_x*

NO_x formasi ini terbentuk karena kandungan N dalam bahan bakar.

Nitrogen oksida yang ada di udara yang dihirup oleh manusia dapat menyebabkan kerusakan paru-paru. Setelah bereaksi dengan atmosfer zat ini membentuk partikel-partikel nitrat yang amat halus yang dapat menembus bagian terdalam paru-paru. Selain itu zat oksida ini jika bereaksi dengan asap bensin yang tidak terbakar dengan sempurna dan zat hidrokarbon lain akan membentuk ozon rendah atau *smog* kabut berawan coklat kemerahan yang menyelimuti sebagian besar kota di dunia (Septiana, 2004).

Udara yang telah tercemar oleh gas nitrogen oksida tidak hanya berbahaya bagi manusia dan hewan saja, tetapi juga berbahaya bagi kehidupan tanaman. Pengaruh gas NO_x pada tanaman antara lain timbulnya bintik-bintik pada permukaan daun. Pada konsentrasi yang lebih tinggi gas tersebut dapat menyebabkan nekrosis atau kerusakan pada jaringan daun. Dalam keadaan seperti ini daun tidak dapat berfungsi sempurna sebagai tempat terbentuknya karbohidrat melalui proses fotosintesis. Akibatnya tanaman tidak dapat berproduksi seperti yang diharapkan. Konsentrasi NO sebanyak 10 ppm sudah dapat menurunkan kemampuan fotosintesis daun sampai sekitar 60% hingga 70% (Saputra, 2008).

Berikut uraian beberapa penelitian penanggulangan gas NO_x diantaranya sebagai berikut;

a. Penggunaan Arang Tempurung Kelapa yang disisipi TiO₂

Dari hasil penelitian diketahui bahwa TiO₂ yang ditambahkan pada media arang tempurung kelapa mampu menurunkan konsentrasi NO₂ sebesar 92,50 %, 93,20 % dan 95,40 %. Media ini dipasang pada tabung adsorpsi pada kendaraan bermotor dengan memiliki waktu jenuh selama 42,88 jam (Basuki dkk., 2008).

b. Penggunaan *Catalytic Converter*.

Catalytic converter merupakan salah satu inovasi terbesar di industri otomotif. Alat ini mampu mengubah zat-zat hasil pembakaran seperti, hidrokarbon (HC), karbon oksida (CO), dan NO_x, menjadi zat yang lebih ramah lingkungan. Bentuk *catalytic converter* seperti tabung bentuknya mirip sarang lebah. Bahannya terbuat dari keramik dengan ukuran lubang penyaring antara 1 hingga 2 mm. Secara umum ada dua tipe *catalytic converter* yang dipakai,

yaitu jenis pellet dan monolithic. Untuk mengurangi gas polutan, *catalytic converter* menggunakan beberapa bahan baku. Berdasarkan bahan baku yang dipakai, *catalytic converter* bisa dibagi menjadi dua model, yaitu *oxidation catalyst* (OC) dan *three way catalyst* (TWC). Jenis OC menggunakan material platinum dan paladium, yang dapat mengurangi CO dan HC. Sedangkan TWC mengandung platinum dan rhodium yang mampu mengurangi CO, HC, dan NO_x. Salah satu pengembangan *catalytic converter* yang dibuat yaitu *catalytic converter zeolit chitosan*. *Catalytic converter* ini dibuat dengan teknik sol gel serta memanfaatkan zeolit yang bertindak sebagai adsorben pada permukaannya. Sedangkan *chitosan* membantu mempercepat absorpsi dan katalisasi dari NO_x (Rahmatia dkk., 2008).

c. Menggunakan Teknologi SCR (*Selective Catalytic Reduction*).

Prinsip dasar dari SCR adalah pengurangan NO_x untuk N₂ dan H₂O oleh reaksi NO_x dan amonia (NH₃) di dalam media katalis. Katalis yang digunakan ialah logam dasar, yang biasanya mengandung oksida Titanium, Vanadium, Molibdenum, Tungsten, dan logam lainnya. Katalis logam berguna pada temperatur 450 dan 800 ° F. Untuk operasi suhu tinggi (675 hingga lebih dari 1100 ° F) menggunakan katalis zeolit. Pada suhu rendah (350-550 ° F), biasanya dapat menggunakan katalis yang mengandung logam mulia seperti platinum dan paladium. Operasi mekanik dari sistem SCR cukup sederhana, terdiri dari ruang reaktor yang menggunakan katalis. Penanganan amonia menggunakan sistem injeksi, amonia disuntikkan ke dalam gas buang yang berhulu ke katalis (Anonim, 2010).

d. Penggunaan Senyawa Kompleks.

Konsep yang digunakan dalam mereduksi NO_x pada senyawa kompleks ialah reaksi pergantian ligan, ditandai dengan perubahan warna dari senyawa kompleks. Beberapa ligan dapat dideretkan dalam deret spektrokimia berdasarkan kekuatan medannya, yang tersusun sebagai berikut : $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{O}_x^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipi} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$, dengan O_x = oksalat, en = etilendiamin, bipi = 2,2-bipiridin dan phen = fenantrolin. Ligan NO_2 dalam deret spektrokimia lebih kuat dibandingkan ligan feroin (bipi, en, fen) tetapi lebih lemah dari ligan CN. Bila ligan NO_2 direaksikan dengan senyawa kompleks yang mengandung ligan feroin dan CN pada geometri *cis*- maka akan terjadi reaksi substitusi (ligan *displacement*) dalam kompleks.

Berikut ini beberapa uraian senyawa kompleks yang digunakan dalam mereduksi NO_x .

- a. Sintesis kompleks *Cis*- $[\text{Co}(\text{fen})_2(\text{CN})_2]$ menghasilkan kristal berwarna coklat kekuningan dengan rendemen 79,22%. Kompleks *cis*- $[\text{Co}(\text{fen})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ berinteraksi dengan gas NO_2 selama 5 jam ditunjukkan oleh perubahan warna padatan senyawa kompleks dari coklat kekuningan (sebelum berinteraksi) menjadi orange (setelah berinteraksi). Kompleks hasil interaksi dengan gas NO_2 mempunyai formula $[\text{Co}(\text{fen})(\text{CN})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- b. Sintesis kompleks *cis*- $[\text{Co}(\text{bipi})_2(\text{CN})_2]$ menghasilkan kristal berupa serbuk berwarna coklat terang dengan rendemen sebesar 75,86 %. Kompleks *cis*- $[\text{Co}(\text{bipi})_2(\text{CN})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yang berinteraksi dengan gas NO_2

selama 3 jam mengalami perubahan warna padatan kompleks dari coklat terang (sebelum interaksi) menjadi coklat orange (setelah interaksi).

- c. Sintesis menggunakan Co, en dan CN menghasilkan senyawa berupa serbuk berwarna coklat tua yang memiliki rendemen 76,85 % dengan rumus molekul *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Interaksi kompleks *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dengan gas NO_2 berlangsung selama $\pm 1,5$ jam dengan perubahan warna kompleks coklat tua - coklat kemerahan. Senyawa kompleks hasil interaksi dengan gas NO_2 menghasilkan rendemen 73,33 % dengan rumus molekul *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Rilyanti, 2009).

H. Adsorpsi

Adsorpsi adalah merupakan suatu proses yang terjadi ketika suatu fluida (cairan maupun gas) terikat pada padatan dan akhirnya membentuk suatu lapisan tipis pada permukaan tersebut. Contohnya: pembersihan air dengan karbon aktif, dll. Dalam adsorpsi digunakan istilah adsorbat dan adsorban, dimana adsorbat adalah substansi yang terjerap atau substansi yang akan dipisahkan dari pelarutnya, sedangkan adsorban adalah merupakan suatu media penyerap yang dalam hal ini berupa senyawa karbon.

Adsorpsi banyak dijumpai dalam kehidupan sehari-hari. Adapun contoh dan peristiwa adsorpsi seperti pada penjernihan air, pemulihan gula, kromatografi, dan dalam bentuk kosmetik, seperti ammonium klorida yang digunakan untuk bahan deodorant yang berfungsi mengadsorpsi protein dalam keringat sehingga menghambat produk dari kelenjar keringat. Ditinjau dari bahan yang teradsorpsi

dan bahan pengadsorben adalah dua fasa yang berbeda, oleh sebab itu dalam peristiwa adsorpsi, materi teradsorpsi hanya akan terkumpul dan menempel di permukaan adsorben (Wahyu, 2011)

Menurut prosesnya adsorpsi ada 2 macam:

a. Adsorpsi Kimia

Adsorpsi kimia terjadi karena adanya reaksi antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben, dimana terbentuk ikatan kovalen dengan ion. Adsorpsi ini bersifat tidak *reversible* dan hanya membentuk lapisan (monolayer). Umumnya terjadi pada temperatur tinggi, sehingga panas adsorpsi tinggi. Adsorpsi ini terjadi dengan pembentukan senyawa kimia, hingga ikatannya lebih kuat.

Contoh : adsorpsi O₂ pada Hg, HCl, Pt, C.

b. Adsorpsi Fisika

Adsorpsi fisika terjadi apabila gaya intermolekuler lebih besar dari gaya tarik antar molekul atau gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Gaya ini disebut gaya *Van Der Waals*, sehingga adsorbat dapat bergerak dari satu bagian permukaan ke bagian permukaan lain dari adsorben (Sukardjo, 1985).

F. Spektrofotometer *Ultra Violet Visible* (UV- Vis)

Spektroskopi absorpsi digunakan untuk mengkarakterisasi gugus fungsi dalam suatu molekul dan untuk analisis kuantitatif. Spesi kimia yang mengabsorpsi dapat melakukan transisi yang meliputi :

- 1) Elektron π , σ dan n
- 2) Elektron-elektron d dan f

3) Transfer muatan elektron (Khopkar, 1990).

Penyinaran sinar tampak dan ultraviolet oleh suatu molekul akan menghasilkan transisi diantara tingkat energi elektronik molekul tersebut sehingga sering dinamakan spektrometri elektronik. Transisi tersebut pada umumnya antara orbital ikatan (orbital pasangan bebas) dan orbital bukan ikatan (orbital anti ikatan). Panjang gelombang serapan merupakan ukuran perbedaan tingkat-tingkat energi dari orbital yang bersangkutan. Untuk terjadinya eksitasi ikatan sigma diperlukan energi paling tinggi dan akan memberikan serapan pada 120-200 nm.

Daerah ini dikenal sebagai daerah UV hampa sehingga pengukuran harus dalam hampa udara. Akibatnya pengukuran menjadi sulit dilakukan. Karena alasan praktis analisis bisa dilakukan pada panjang gelombang di atas 200 nm (Sujadi, 1983). Cahaya tampak (*visible*) mempunyai panjang gelombang 380-780 nm. Cahaya tampak merupakan cahaya berkesinambungan artinya cahaya yang terdiri dari semua panjang gelombang yang mungkin terdapat dalam suatu jarak tertentu. Hubungan antara warna-warna dan panjang gelombang terlihat pada Tabel 4 disertai dengan warna komplementer yaitu merupakan pandangan dua warna (spektrum). Apabila kedua warna ini digabung maka akan dihasilkan warna (Khopkar, 1990).

Tabel 4. Panjang gelombang dan warna pada senyawa kompleks

Panjang Gelombang (nm)	Warna	Warna komplementer
400-435	Ungu	Hijau kekuningan
435-480	Biru	Kuning
480-490	Biru kehijauan	Jingga
490-500	Hijau kebiruan	Merah
500-560	Hijau	Ungu kemerahan
595-610	Jingga	Biru kehijauan
610-680	Merah	Hijau kebiruan
680-700	Ungu kemerahan	Hijau

(Sumber : Khopkar, 1990)

Unsur-unsur blok d mengabsorpsi di daerah UV dan daerah tampak. Transisi 3d dan 4d mempunyai pita yang lebar dan umumnya terdeteksi di daerah tampak. Puncak absorpsi tersebut dipengaruhi oleh lingkungan yang mengelilinginya. Sifat spektrum dari logam transisi meliputi transisi elektronik antara tingkat-tingkat energi yang berbeda pada orbital d. Dari teori medan kristal diketahui bahwa orbital t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) dan orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) terpecah sebesar Δ dengan adanya ligan. Besarnya *splitting* (Δ) oleh ligan dapat disusun berdasarkan deret spektrokimia. Deret ini berguna untuk meramalkan posisi puncak absorpsi untuk berbagai jenis kompleks dengan bermacam-macam ligan. Bertambahnya Δ pada deret spektrokimia sesuai dengan bertambahnya medan ligan menjadikan panjang gelombang semakin kecil. Contoh $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2-}$ memiliki panjang gelombang maksimum 863 nm sedangkan $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ memiliki panjang gelombang maksimum 1279 nm. Serapan UV-Vis pada panjang gelombang tertentu pada senyawa kompleks terjadi akibat adanya transisi d-d dari senyawa kompleks (Khopkar, 1990).

Pada penelitian ini spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk mengukur serapan maksimum dari kompleks yang disintesis dan kompleks setelah berinteraksi dengan NO₂. Jika terjadi interaksi kompleks hasil sintesis dan NO₂ maka akan terjadi pergeseran panjang gelombang pada hasil pengukurannya. Ini terjadi karena adanya perubahan struktur kompleks.

Analisis menggunakan UV-Vis telah dilakukan pada kompleks *cis*-Co(bipy)₂(CN)₂. Dari data yang didapatkan serapan maksimum untuk kompleks ini adalah 484,5 nm dengan absorbansi 0,303 (Handayani, 2008). Ini menunjukkan adanya transisi d-d dari senyawa kompleks sehingga memberikan serapan pada daerah UV-Vis. Analisis dengan UV-Vis juga dilakukan pada kompleks *cis*-[Co(edda)ox]⁻, *cis*-[Co(edda)mal], *trans*-[Co(edda)ox]⁻ dan *trans*-Co(edda)mal]⁻ yang masing-masing memberikan serapan maksimum pada 558 nm ; 560,2 nm; 528,3 nm dan 526 nm (edda= ethylenediamine-*N,N'*-diacetic acid ; ox= oksalat dan mal = malonat). Ini menunjukkan serapan untuk senyawa kompleks dengan geometri *cis* akan terjadi pada panjang gelombang yang lebih tinggi dari geometri *trans* (Vericav *et al.*, 2004).

G. Hukum Lambert Beer

Sinar *visible* yang bekerja pada spektrofotometer UV- Vis merupakan serangkaian panjang gelombang sinar yang melewati suatu larutan (sel sampel) dan wadah lain yang identik hanya berisi pelarut (sel pembanding/*referens*). Untuk tiap panjang gelombang sinar yang melewati spektrometer, intensitas sinar yang melewati sel pembanding dihitung. Yang disebut sebagai I₀, dengan I adalah intensitas.

Intensitas sinar yang melewati sel sampel juga dihitung untuk panjang gelombang yang sama disimbolkan I.

Jika I lebih kecil dari I₀, berarti sampel menyerap sejumlah sinar. Selanjutnya perhitungan sederhana dilakukan oleh komputer untuk mengubahnya menjadi apa yang disebut dengan *absorbansi* dengan I adalah intensitas. Intensitas sinar yang melewati sel sampel juga dihitung untuk panjang gelombang yang sama disimbolkan dengan A. Hubungan antara A (absorbansi) dan kedua intensitas adalah:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (\text{Clark, 2007})$$

atau $A = \log (P_0/P)$

$$= \log (1/T), \text{ dengan } T = P_0/P \dots \dots \dots (3)$$

T adalah transmitansi (fraksi daya masuk yang diteruskan keluar) dan P₀/P adalah perbandingan daya radiasi masuk keluar (Day dan Selbin, 1987) atau intensitas sinar yang melewati sampel.

Umumnya berdasarkan persamaan 3, akan mendapatkan absorbansi berkisar dari 0 hingga 1. Absorbansi 0 pada suatu panjang gelombang artinya tidak ada sinar dengan panjang gelombang tertentu yang diserap. Intensitas berkas sampel dan pembanding sama, jadi perbandingan I₀/I adalah 1. Log₁₀ dari satu adalah nol.

Absorbansi 1 terjadi ketika 90 % sinar pada suatu panjang gelombang diserap 10% lainnya tidak diserap. Dalam hal ini, I₀/I adalah 100/I₀ (=10) dan log₁₀ of 10 adalah 1.

Bagian sinar yang diserap akan tergantung pada berapa banyak molekul yang berinteraksi dengan sinar. Jika zat warna tersebut berupa larutan pekat, maka akan diperoleh absorbansi yang sangat tinggi karena ada banyak molekul yang berinteraksi dengan sinar. Akan tetapi, dalam larutan yang sangat encer, sangat sulit untuk melihat warnanya, absorbansinya sangat rendah.

Seandainya ingin membandingkan zat warna dengan senyawa lain, namun tidak mengetahui konsentrasinya, maka tidak dapat membuat perbandingan dengan baik tentang senyawa mana yang menyerap sinar lebih banyak. Larutan zat warna yang sangat encer dalam wadah yang berbentuk tabung sedemikian sehingga yang dilewati sinar panjangnya 1 cm. Absorbansi tidak akan terlalu tinggi. Selain itu, seandainya melewatkan sinar melalui tabung sepanjang 100 cm yang berisi larutan yang sama. Sinar akan lebih banyak diserap karena sinar berinteraksi dengan lebih banyak molekul. Jika ingin membandingkan diantara larutan yang ada, juga harus memperhatikan panjang larutan yang dilalui sinar. Berbagai simbol untuk beberapa istilah dalam persamaan khususnya untuk konsentrasi dan panjang larutan. Bentuk yang mudah dimengerti dimana konsentrasi larutan adalah "c" mol dm⁻³, panjang larutan (cm) adalah "b". Mengenali bagian kiri persamaan seperti pada definisi absorbansi, A. juga mendapatkan persamaan yang menyatakan A:

$$A = \epsilon b c \dots\dots\dots(4)$$

epsilon ϵ dalam persamaan ini disebut *absorptivitas molar* atau kadang-kadang disebut dengan koefisien absorpsi molar. Jika mengatur kembali persamaan di atas

menjadi lebih sederhana untuk menerangkan epsilon ϵ (*absorptivitas molar*), anda dapatkan:

$$\epsilon = A / b c \dots\dots\dots(5)$$

Absorbansi larutan akan bervariasi berdasarkan konsentrasi atau ukuran wadah. Absorptivitas molar diperoleh dari pembagian absorbansi dengan konsentrasi dan panjang larutan yang dilalui sinar. Pada dasarnya, ini memberikan nilai absorbansi standar - sinar melewati kuvet setebal 1 cm melewati larutan 1 mol dm⁻³.

Hal ini artinya bahwa dapat membandingkan antara satu senyawa dengan senyawa lainnya tanpa mengkhawatirkan pengaruh konsentrasi dan panjang larutan. Nilai absorptivitas molar dapat bervariasi (Clark, 2007).

H. Spektrofotometri *Infra Red* (IR)

Spektrum *Infra Red* (IR) suatu molekul adalah hasil transisi antara tingkat energi getaran yang berlainan. Getaran-getaran suatu molekul menyerupai getaran suatu bola yang di pasang pada pegas yaitu pengosilasi harmoni model bola dan pegas digunakan untuk mengembangkan konsepsi gerakan getaran (Sujadi, 1983).

Spekstroskopi IR umumnya digunakan untuk penentuan struktur terutama senyawa organik.

Jika dibandingkan dengan UV-Vis dimana energi dalam daerah ini dibutuhkan untuk transisi elektronik maka radiasi infra merah hanya terbatas pada perubahan energi setingkat molekul. Untuk tingkat molekul perbedaan dalam keadaan vibrasi dan rotasi digunakan untuk mengadsorpsi sinar infra merah. Jadi untuk

mengadsorpsi molekul harus mempunyai perubahan momen dipol sebagai akibat dari vibrasi (Khopkar, 1990). Pita adsorpsi IR akan tampak untuk tiap derajat kebebasan getaran dengan syarat:

- 1) Terjadi perubahan momen dwikutub molekul selama getaran
- 2) Frekuensi pita tidak berimpit dengan getaran utama lainnya (tingkat energi berenergi sama akan menurun)
- 3) Adsorpsi terjadi di daerah infra merah
- 4) Intensitas adsorpsi cukup kuat untuk dideteksi.

Penggunaan spektrum infra merah untuk penentuan spektrum senyawa organik biasanya antara $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Daerah di bawah frekuensi 650 cm^{-1} dinamakan infra merah jauh dan daerah di atas 4000 cm^{-1} dinamakan infra merah dekat. Letak puncak serapan dapat dinyatakan dalam satuan frekuensi ν (detik^{-1} atau Hz), panjang gelombang λ (μm), atau bilangan gelombang $\bar{\nu}$ (cm^{-1}). Spektrofotometer IR biasanya merupakan spektrofotometer berkas ganda dan terdiri dari lima bagian utama yaitu sumber radiasi, daerah cuplikan, monokromator dan detektor (Sujadi, 1983).

Gugus $\text{C}\equiv\text{N}$ teramati pada daerah 2180 cm^{-1} - 2120 cm^{-1} sedangkan daerah vibrasi regang ikatan rangkap tiga teramati pada daerah $2700\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$. Gugus NO_2 akan teramati pada daerah 1550 cm^{-1} dan 1400 cm^{-1} (Khopkar, 1990). Adanya gugus etilendiamin yang terdiri dari gugus amina N-H akan memberikan serapan pada $3500\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ dan ikatan alkana C-H pada $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$. Ikatan logam Co - N (N dari etilendiamin) memberikan serapan pada 469 cm^{-1} pada kompleks $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{py})_2]^{3+}$ dan 467 cm^{-1} pada kompleks $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{mepy})_2]^{3+}$ dan akan

memberikan serapan 1650 cm^{-1} jika kedua atom N dari en terikat pada logam Co (Nagababu *et al.*, 2007). Ikatan M – NO₂ yaitu ikatan koordinasi antara logam dan NO₂ (N sebagai donor pasangan elektron) akan memberikan serapan pada 1390- dan 1320 cm^{-1} (Feltham *et al.*, 1989) atau $1660\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ dan $1400\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ pada ikatan langsung Co-NO₂ pada kompleks *cis*-[Co(en)₂(NO₂)]NO₃ (Boncarosky *et al.*, 2006). Sedangkan untuk ikatan M-O₂N (O sebagai donor pasangan elektron) akan memberikan serapan pada 1400 cm^{-1} dan 1095 cm^{-1} (Feltham *et al.*, 1989).

Karakteristik ikatan untuk molekul terhidrat dalam senyawa kompleks terdapat pada daerah $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan OH terikat dan biasanya memiliki puncak yang lebar. Sedangkan pada daerah $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan karakteristik OH untuk molekul air yang mengkristal (Apriani, 2009).