

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

Zeolit pertama kali dikenal sebagai golongan mineral baru oleh Baron Cronsted pada penemuannya di tahun 1756. Zeolit alam ditemukan sebagai unsur pokok di dalam jumlah yang besar sebagai bentuk sedimentasi yang terjadi karena alterasi dari debu vulkanik.

Pada mulanya mineral ini dikenal karena sifatnya yang dapat memberikan ion-ion logamnya dengan penambahan berbagai larutan garam.

Zeolit mempunyai struktur kerangka berongga dan merupakan jenis kristal pertama yang ditemukan. Oleh karena itu zeolit didefinisikan sebagai suatu aluminosilikat yang mempunyai struktur kerangka berongga. Rongga-rongga di dalam kerangka zeolit terisi oleh ion-ion logam dan molekul air yang keduanya bebas bergerak sehingga dapat dipakai sebagai penukar ion dan didehidrasikan secara reversible.

#### 2.1. Geokimia dan Mineralogi Zeolit Alam

Secara mineralogi zeolit alam terdapat didalam batuan beku, batuan sedimen dan batuan metamorf.

### 2.1.1. Zeolit Pada Batuan Beku.

Pada jenis batuan ini zeolit dihasilkan dari proses peretakan dan pelapukan di dalam basalt, dan diperlihatkan bahwa hampir semua zeolit didominasi oleh jenis tersebut. Pelapukan dihasilkan dari gelembung yang timbul pada waktu basalt masih berupa cairan dan zeolit akan terbentuk oleh endapan yang dihasilkannya. Faktor kimia dan fisika yang menentukan terjadinya endapan zeolit adalah kompleks dan pengertiannya kurang memuaskan. Pada pembentukan kristal zeolit, lebih dari satu tahapan akan terjadi. Philipsit dan faujasit mempunyai komposisi kimia yang bervariasi pada buti-butirnya dan pertukaran secara ionik mungkin akan mengubah komposisi utamanya, dimana ada hubungan komposisi yang sama dari batuan dengan zeolit. Mordenit dan zeolit lainnya yang kaya Si akan terjadi pada batuan yang kaya silika, sedangkan faujasit, chabazit, gmelinit dan zeolit lainnya dengan kandungan Si rendah akan terjadi secara khusus pada batuan bersilika rendah.

### 2.1.2. Zeolit Pada Batuan Sedimen.

Zeolit pada batuan sedimen terjadi pada sedimen tertentu dengan metamorphism yang rendah. Zeolit di dalam sedimen dapat dibagi menjadi:

1. Zeolit pada dasar laut, terjadi dari endapan vulkanik, banyak terjadi pada silikon dengan kereaktifan yang tinggi.

Philipsit cenderung terjadi pada endapan yang lebih muda

dari clinoptilonit. Clinoptilonit cocok dengan komposisi yang kaya Si, sedangkan philipsit yang lebih basa cenderung terjadi secara lambat di dalam sedimen yang kaya debu vulkanik.

2. Zeolit pada danau garam, umumnya terjadi akibat alterasi debu vulkanik terutama oleh silikon yang tidak stabil. Zeolit mengkristal di dalam lingkungan yang cocok. Endapan utama dihasilkan di atas jutaan tahun dan memberikan ketebalan sampai ratusan meter yang tergantung pada aktivitas vulkanik, lokasi geografi dan sifat kimia dari danau. Analcim adalah zeolit yang umum di lingkungan tersebut, tetapi zeolit seperti philipsit, erionit, chabazit dan clinoptilonit juga ada.
3. Zeolit diduga berhubungan dengan tuff (bermula dari debu vulkanik) yang mencapai ketebalan lapisan sampai beberapa kilometer. Corak zeolit dan komposisi kimianya cenderung berhubungan dengan sifat kimia debu vulkanik dan sifat kimia air tanah. Zeolit yang umum adalah jenis analcim, clinoptilonit, erionit, modernit dan philipsit.

### 2.1.3. Zeolit Pada Batuan Metamorf.

Pembedaan yang nyata di dekat permukaan endapan zeolit adalah kedalaman endapan yang mencapai perpanjangan tingkat metamorfism dan metasomatism yang rendah. Sifat metamorfism secara petrologi diuraikan dalam situasi yang ideal dimana antar mineral disetimbangkan oleh temperatur, tekanan dan lingkungan kimia. Tetapi kesetimbangan di sini sangat lemah

akibat reaksi yang lambat dan akan lebih dipersulit oleh efek deformasi lapisan tanah (yang mengeras) akibat perbedaan erosi, aktivitas vulkanik dan gerakan relatif tanah. Situasi akan lebih kompleks jika meliputi fluida hidrotermal pada daerah termal yang aktif. Dasar sedimen akan mengalami deformasi utama dan metamorfism yang kuat akibat gaya tektonik yang kuat.

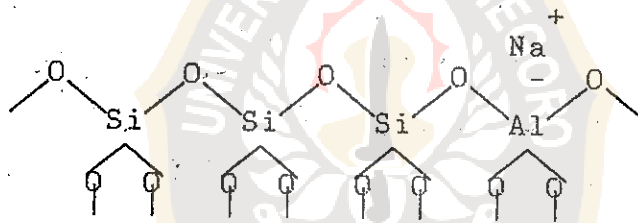
Secara kasarnya zeolit alam cenderung kekurangan kandungan air jika dibandingkan dengan zeolit buatan, dan gangguan reaksi pada pembentukan zeolit alam cenderung untuk variasi pemindahan kandungannya yang tidak banyak tersebut.

## 2.2. Struktur Kimia dan Topologi Kerangka Zeolit

Kompleksnya sifat-sifat fisik zeolit menimbulkan kesulitan pada penentuan definisi yang sesuai. Tetapi sebagai pendekatan dapat digunakan definisi yang menyatakan bahwa zeolit adalah suatu aluminosilikat dengan struktur kerangka yang terdiri atas jaringan tiga dimensi dari  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4$  tetrahedral yang dihubungkan oleh ion oksigen.

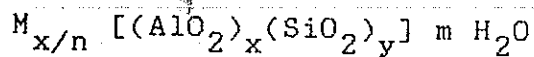
Tidak seperti felspar yang mempunyai struktur yang rapat dan padat, struktur zeolit adalah terbuka dan mempunyai rongga yang besar dan terisi oleh molekul air. Rongga ini dibentuk oleh atom silikon dan atom aluminium (kebersamaannya menunjukkan simbol T) dengan susunan tetrahedral yang pejal dan dikelilingi oleh 4 atom oksigen. Rongga-rongga di dalam zeolit saling berhubungan dan membentuk sistem saluran satu, dua atau tiga dimensi. Kedudukan simbol T pada semua zeolit alam didominasi oleh atom silikon dan atom aluminium, tetapi dalam

hubungannya secara kimia dari sejumlah atom seperti galium, germanium, fosfor dan besi dapat dimasukkan kedalam zeolit buatan. Di dalam struktur zeolit, substitusi aluminium dengan valensi tiga dalam posisi tetrahedral memerlukan adanya penambahan muatan positif seperti ion alkali dan alkali tanah didalam susunannya untuk mempertahankan kenetralan muatan listriknya. Ion logam alkali atau alkali tanah yang diperlukan untuk menetralkan muatan listrik tersebut dapat ditukarkan dengan ion logam lainnya dan tidak diketahui adanya senyawa lain kecuali air yang ada didalam rongga zeolit. Untuk menjaga kestabilannya maka diperlukan substitusi aluminium dengan perbandingan 1:1 dimana keadaan ini adalah umum. Tetapi ada zeolit dengan perbandingan 5:1 seperti pada mordenit.



Gambar 1. Kerangka aluminosilikat pada zeolit

Untuk menggambarkan hubungan antara komposisi dan strukturnya, rumus umum yang dipakai adalah:



dengan M adalah ion logam alkali atau alkali tanah ; x, y, m adalah bilangan tertentu ; n adalah muatan dari ion logam.

Rumus diatas menunjukkan struktur satu unit sel dari zeolit dan bagian didalam kurung menunjukkan komposisi kerangkanya. Perbandingan y/x berkisar antara 1 sampai 5.

Didalam penggolongan zeolit, bagian struktur zeolit yang dapat secara tetap ditetapkan adalah topologi kerangka aluminosilikatnya. bagian lain sebagaimana distribusi atom pada tempat yang secara kristalografi adalah kompleks dan tidak menentu. Terdapat lebih dari 336 struktur kerangka (buatan dan alam) yang berbeda secara topologi yang dikenal, dan jumlahnya yang tak terhingga adalah mungkin. didalam masing-masing golongan struktur, sub unit yang umum merupakan kesatuan khusus dari  $(Al, Si)O_4$  tetrahedral. Sub unit disini dinamakan unit bangunan sekunder seperti yang dikemukakan oleh Meier.

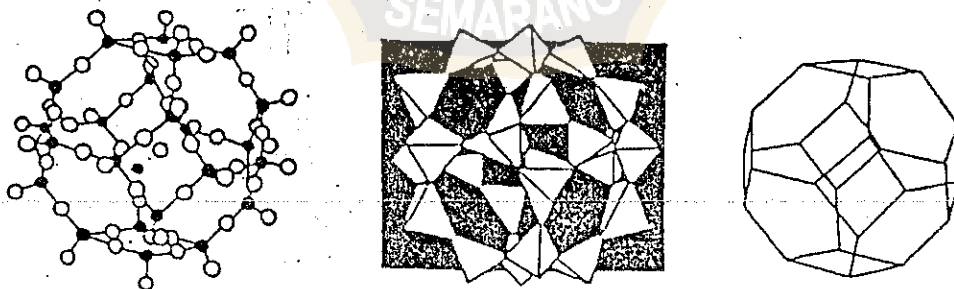
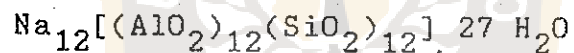
Ada 7 golongan zeolit yang diklasifikasikan oleh secondary building unit (SBU) atau unit bangunan sekunder. Klasifikasi struktural yang disusun berdasarkan unit-unit bangunan yang dominan yang ditunjukkan pada lampiran 1. Unit-unit pembangun dalam struktur kerangka zeolit secara garis besarnya dibagi dalam 3 bagian utama, yaitu:

- a. Unit bangunan primer ( $TO_4$ ), yaitu secara tetrahedral dari 4 ion oksigen dengan ion pusat adalah  $Si^{4+}$  dan  $Al^{3+}$ . Semua ion oksigen mengambil tempat diantara dua tetrahedral.
- b. Unit bangunan sekunder, yaitu susunan dari tetrahedral - tetrahedral yang membentuk cincin.
- c. Unit bangunan tersier, yaitu suatu polihedral besar yang simetri yang disusun dari tetrahedral-tetrahedral, seperti sangkar oktahedral atau unit sodalit dan lainnya. Sebagai ilustrasi, disini diberikan contoh struktur kerangka zeolit

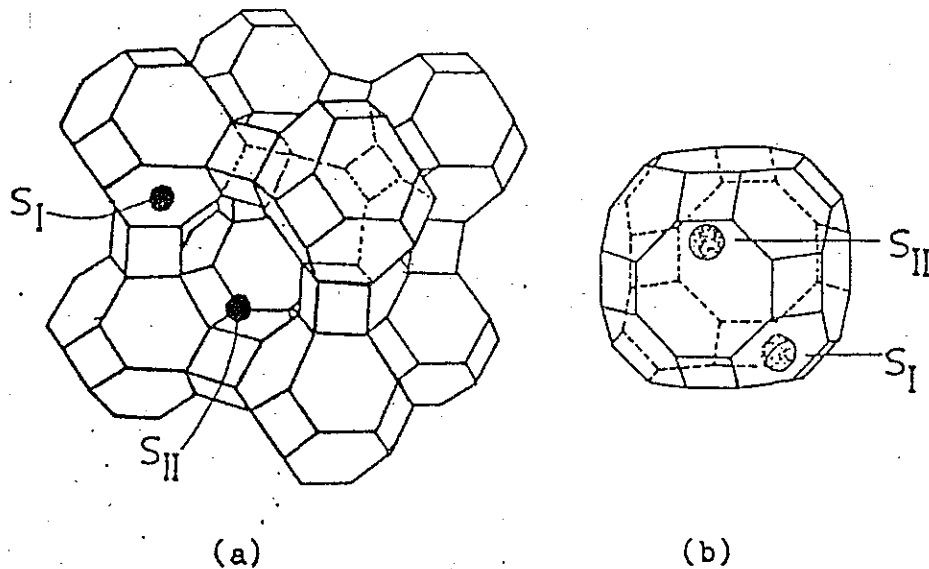
A, X dan Y yang merupakan zeolit buatan.

### *Zeolit A*

Struktur kerangka dari zeolit A ini didasarkan atas unit bangunan kedua yaitu cincin ganda lingkaran 4 (unit (D4R) yang menghubungkan unit-unit sodalit dan membentuk polihedral yang besar yang di sebut sebagai sangkar  $\alpha$  dengan diameter bebas sebesar 11,4 A dan akan terus memasuki 6 edaran celah yang dibentuk oleh cincin yang teratur dari 8 oksigen dan memberikan diameter bebas 4,2 A. Pada kristal yang berongga ini, dengan pola 3 dimensi yang teratur dan secara berkesinambungan membentuk suatu sistem saluran dengan batasan yang berulang dengan diameter bebas 4,2 A. Zeolit A mempunyai rumus kimia per unit sel :



Gambar 2. Tiga model yang menggambarkan unit sodalit.  
(Sumber : Suhasto).



Gambar 3. (a) Struktur kerangka unit sel zeolit A;  
(b) sangkar  $\alpha$  pada zeolit A.

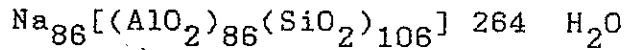
(Sumber : Suhasto).

Di dalam unit sel zeolit A yang dibuat dalam bentuk Na-A, 8 dari 12 ion  $\text{Na}^+$  terletak pada pusat atau dekat cincin lingkaran 6 pada muka heksagonal yang dinamakan S<sub>I</sub>. Posisi sisa dari 4 ion  $\text{Na}^+$  menempati posisi yang berdekatan dengan kumpulan cincin lingkaran 8 yang besar yang dinamakan S<sub>II</sub> yang mengontrol jalan masuk ke sangkar  $\alpha$ . Jika ion  $\text{Na}^+$  pada zeolit ini ditukarkan dengan ion lainnya seperti kalsium, maka ukuran pori-pori efektifnya akan lebih besar karena 1 ion kalsium ditukarkan dengan 2 ion  $\text{Na}^+$ . Pergantian ion  $\text{Na}^+$  dengan ion univalen yang lebih besar seperti kalsium akan menghasilkan ukuran-pori-pori efektif yang lebih kecil.

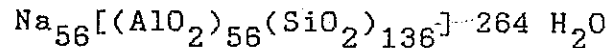


*Zeolit X dan zeolit Y*

Zeolit X mempunyai rumus kimia sebagai berikut:

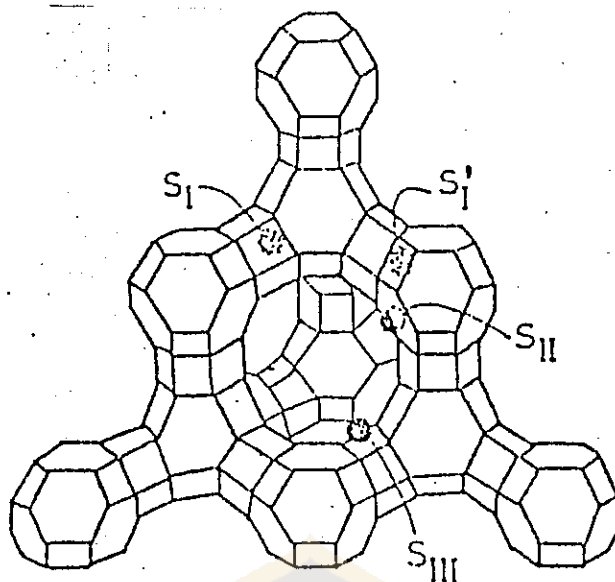


sedang rumus kimia zeolit Y adalah sebagai berikut:



Kerangka dari kedua zeolit ini didasarkan atas unit pembangun kedua yaitu cincin ganda lingkaran 6 (unit D6R). Zeolit ini juga dibangun oleh unit sodalit dihubungkan oleh unit D6R atau prisma heksagonal. Berbagai variasi perbandingan Si/Al untuk zeolit X adalah 1 sampai 1,5 dan untuk zeolit Y adalah 1,5 sampai 3. Analisa struktur memperlihatkan bahwa sumbu kation adalah agak kompleks dan kation hidrat akan berpindah atas dehidrasi ke posisi dekat kerangka oksigen. Posisi  $S_I$  berkedudukan pada pusat unit D6R, posisi  $S_{II}$  pada bagian dalam sangkar yang berdekatan dengan cincin 6. Posisi  $S_{III}$  berdekatan dengan D6R pada sisi luar dari sangkar. Posisi  $S_{III}$  terletak pada dekat dinding sangkar besar dari cincin yang dibentuk oleh 12 ion oksigen. Hasil difraksi sinar X menunjukkan bahwa dalam proses dehidrasi zeolit X dan zeolit Y, kation polivalen menempati posisi  $S_I$  dan beberapa lagi menempati pada posisi  $S_{II}$ . Bagaimanapun penyebaran kation sering tergantung pada sisa air yang dikandung oleh zeolit.

Diameter pori-pori efektif kedua zeolit ini dapat berubah jika ion  $\text{Na}^+$  pada zeolit ini diganti oleh kation lainnya.



Gambar 4. Struktur kerangka unit sel pada zeolit X dan zeolit Y.

(Sumber : Suhasto).

### 2.3. Aspek Kimia Zeolit

Aspek-aspek kimia zeolit yang akan dibahas meliputi dehidrasi, molekul saringan, penukar ion, kelarutan terhadap asam dan katalisa.

#### 2.3.1. Dehidrasi.

Jika molekul-molekul air di dalam rongga zeolit dikeluarkan dengan menggunakan panas maka pada umumnya struktur kerangka zeolit akan mengalami penyusutan, tetapi tidak akan

mengalami perubahan yang nyata pada kerangka dasarnya walaupun dalam kondisi yang agak kuat. Molekul air seolah-olah mempunyai posisi yang spesifik tetapi tidak mempunyai fungsi struktur primer dan dapat dikeluarkan secara reversibel. Dalam keadaan terhidrasi, zeolit dapat dipandang sebagai kerangka polianionik yang dikelilingi larutan ion positif dalam air.

Fungsi dehidrasi adalah untuk mempertinggi keaktifan dari zeolit. Sebagai contoh adalah penggunaannya sebagai adsorben. Setelah didehidrasikan kation-kation pada permukaan rongga zeolit menjadi tidak terlindung sehingga medan listriknya akan lebih diperluas sampai kedalam rongga yang lebih dalam dan akan berinteraksi dengan molekul adsorben. Dengan demikian proses akan lebih efektif, karena terjadi sampai kedalam rongga yang lebih dalam.

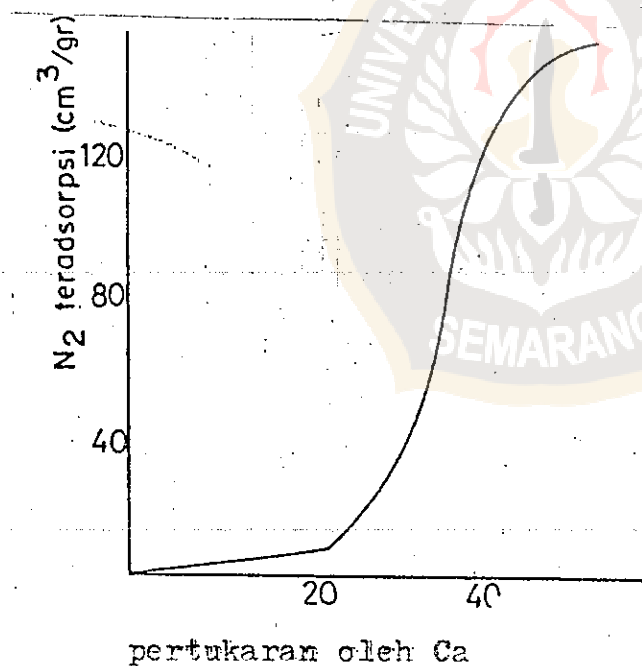
### 2.3.2. Molekul Saringan.

Dalam penggunaan zeolit sebagai molekul saringan, dua model pemisahan akan terjadi. Pertama didasarkan atas efek molekul saringan (struktur yang berongga) dan yang kedua didasarkan atas sifatnya sebagai adsorben yang selektif.

Kristal zeolit yang telah didehidrasi ternyata merupakan suatu adsorben yang selektif untuk gas dan uap. Pada zeolit seperti zeolit-A, volume rongga dari kristalnya merupakan 50% dari volume total. Jika beberapa molekul memasuki sistem mikro-pori-pori pada zeolit, maka salah satunya akan ditahan berdasarkan atas kepolaran atau efek interaksi lainnya dari molekul tersebut dengan zeolit. Molekul polar dan tak jenuh

akan diadsorpsi secara selektif. Beberapa mekanisme yang terlibat dalam proses adsorpsi fisik atau gaya van der Waals, gaya tarik elektrostatis, ikatan hidrogen dan kompleks koordinasi, tergantung pada jenis molekul yang diadsorpsi.

Zeolit dengan struktur yang berongga dapat memisahkan molekul berdasarkan ukuran molekular dan konfigurasi dari molekul relatif terhadap ukuran dan geometri dari struktur zeolit. Sebagai contoh adalah campuran gas  $N_2$  dan  $O_2$ , dimana gas  $N_2$  ini akan ditolak oleh zeolit Na-A karena ukurannya yang lebih besar dari pori-pori efektif zeolit Na-A. Jika ion  $Na^+$  dalam zeolit ini ditukarkan dengan ion  $Ca^{2+}$ , maka ukuran



Gambar 5. Adsorpsi gas  $N_2$  oleh zeolit (Na-Ca)-A pada 77,4 K sebagai fungsi pertukaran oleh Ca.

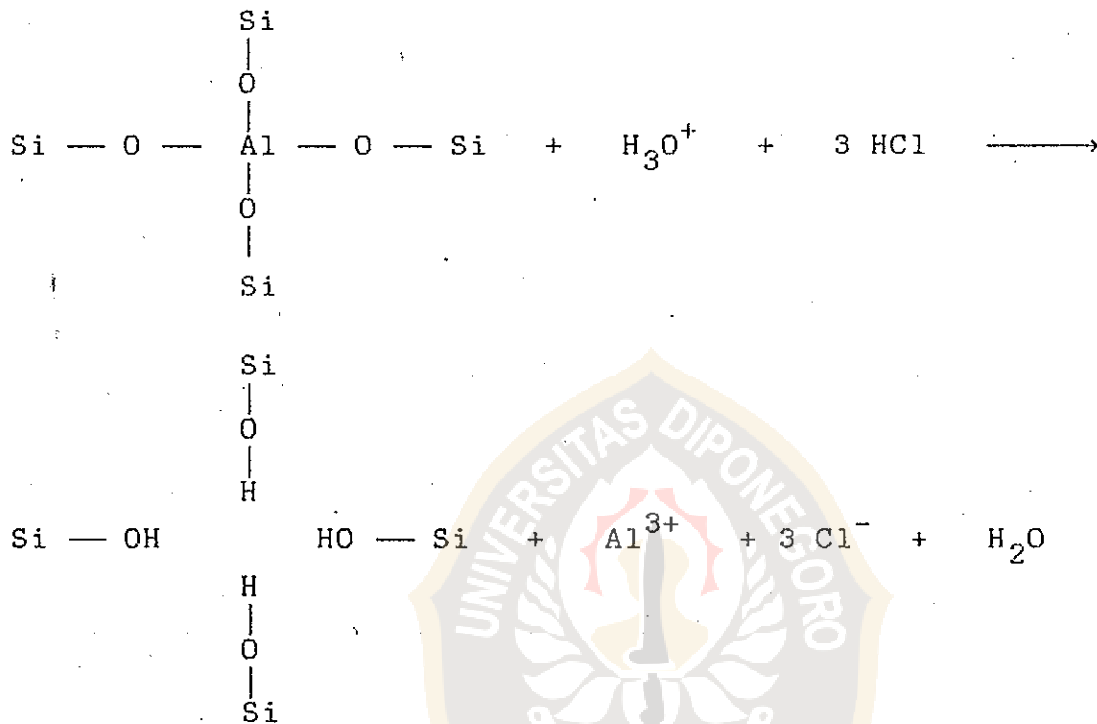
(Sumber : Suhasto)

pori-pori efektifnya akan bertambah dengan nilai yang sesuai yaitu kira-kira 30% oleh pertukaran  $\text{Ca}^{2+}$ . Jika ion  $\text{Na}^+$  ditukar dengan ion  $\text{K}^+$ , maka efek sebaliknya akan terjadi yaitu ukuran pori-pori efektif akan berkurang dan zeolit K-A ini tidak akan mengadsorbsi sejumlah hidrokarbon atau bahkan oksigen pada temperatur rendah, karena ukuran pori-pori efektifnya didasarkan atas ukuran diameter molekular yaitu kira-kira 3 Å, 4 Å dan 5 Å berturut-turut untuk zeolit K-A, zeolit Na-A dan zeolit Ca-A. Pada gambar 5 diperlihatkan pengaruh penggantian ion  $\text{Na}^+$  oleh ion  $\text{Ca}^{2+}$  pada zeolit-A terhadap adsorpsi gas  $\text{N}_2$ .

### 2.3.3. Kelarutan Zeolit Terhadap Asam.

Daya tarik zeolit dalam penggunaannya sebagai penukar kation adalah masalah kestabilannya. Salah satu pembatas yang paling besar adalah ketahanannya terhadap perlakuan asam. Zeolit tidak stabil karena kelarutan aluminium dari strukturnya. Aluminium hidrat kelarutannya cukup besar pada pH sekitar 4, tetapi dengan adanya silika hidrat kelarutan aluminium agak ditekan sampai pH yang sedikit lebih rendah. Zeolit mudah rentan terutama jika diserang oleh asam karena sebagian besar lokasi aluminiumnya terletak di permukaan dan sedikit sekali terlindung. Sebagai contoh adalah tanah liat yang lebih tahan terhadap asam karena sebagian besar aluminiumnya terletak antara lapisan silikat sehingga tidak dapat dicapai oleh fasa cair. Perlakuan panas terhadap struktur lapisannya membuat aluminium mudah dipisahkan oleh asam. Namun demikian dari hasil pola difraksi sinar-x menunjukkan bahwa ada beberapa zeolit

yang tahan terhadap pelepasan beberapa aluminium dari struktur kerangkanya tanpa kerusakan yang berarti. Di bawah ini digambarkan model pemisahan aluminium dari kerangkanya akibat perlakuan oleh asam.



Gambar 6 Model pemisahan aluminium dari struktur kerangka zeolit.

Meskipun demikian, sifat-sifat kesetabilan zeolit terhadap asam dapat diberikan dalam 3 kategori.

1. Zeolit tidak dapat dibiarkan dalam bentuk asam tanpa kerusakan dari kerangkanya.
2. Zeolit dapat dibiarkan dalam bentuk asam oleh proses pertukaran ion biasa dalam larutan asam dengan memperhatikan kondisi asam yang dipakai seperti konsentrasi,

dan lain-lain.

3. Zeolit dapat dibiarkan dengan baik sekali hanya dalam bentuk asam dengan metoda tidak langsung yaitu melalui pertukaran ion ammonium.

Zeolit dalam lingkungan asam khususnya dapat tahan tanpa merusak kerangkanya, sering digambarkan dalam bentuk pH. Perbandingan ion hidrogen yang ditukarkan dengan ion lainnya juga merupakan kriteria yang penting. Pengaruh ion hidrogen secara kuantitatif pada zeolit tergantung pada potensial kimia atau keaktifan ion hidrogen dimana perubahannya ditentukan oleh kesetimbangan yang kompleks.

Pengamatan tentang pengaruh asam terhadap zeolit yang diubah oleh Baron dan kawan kawannya menunjukkan bahwa perlakuan asam terhadap pemisahan aluminium dari kerangkanya tidak merusak strukturnya tetapi menghasilkan perubahan sifatnya.

Pada proses pertukaran kation, keterbatasan akan kestabilan zeolit terhadap asam sangat berpengaruh. Zeolit A, X, Y akan stabil pada pH 5 sampai 12, sedangkan zeolit dengan perbandingan  $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$  yang lebih tinggi seperti modernit akan stabil pada pH yang lebih rendah. Pertambahan perbandingan  $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$  atau kehadiran kation lainnya kelihatannya untuk menekan proses.

#### 2.3.4. Katalisa.

Penggunaan zeolit sebagai katalis menjadi penting setelah diketahui zeolit tertentu dalam bentuk hidrogen dan

alkali tanah mempunyai aktifitas pemecah ikatan.

Di dalam reaksi polimerisasi, isomerisasi dan pemecah molekul, pusat asam Brosted dari H-zeolit dapat memindahkan proton ke reaktan membentuk ion karbonium yang reaktif. Disebabkan gugus aktif terdapat pada saluran antar kristal, maka proses katalisis hanya terjadi pada molekul-molekul yang dapat melewati saluran.

Unsur-unsur seperti S, Se, dan Te dapat teradsorpsi pada zeolit tertentu. Pusat sulfur zeolit mempunyai aktifitas memenggal molekul hidrokarbon tinggi melalui mekanisme pembentukan kation dan radikal. Jika S digantikan dengan Te atau Se maka aktifitasnya berubah menjadi pendorong pembentukan benzena dari n heksan.

Zeolit sintesis dengan ion logam transisi merupakan katalis yang sangat aktif dalam mengoksidasi  $H_2$ , CO,  $C_2H_4$ , dan  $NH_3$  menggunakan oksigen dan Cr/Ag-zeolit, ammonia diubah menjadi  $N_2O$  dan  $N_2$ , dengan  $Cu^{II}$ -zeolit Y propilen diubah menjadi 2-propanol, acetaldehid, aceton, dan akrolein yang jumlahnya tergantung pada jumlah udara dan sistem.

### 2.3.5. Penukar Ion.

Zeolit mempunyai selektifan yang tinggi, sehingga sering digunakan untuk mengisolasi kation yang diikat secara selektif tersebut. Ion  $NH_4^+$  dapat diekstraksi dari saluran air buangan dan pertanian. selain itu sering juga untuk mengumpulkan dan mengisolasi radionuklida. Sebagai contoh, clinoptilolit, zeolit ini selektif untuk ion strontium dan



sesium, keduanya merupakan hasil pembelahan inti yang banyak menimbulkan kesukaran. Dalam industri nuklir, imobilisasi radioaktif nuklida merupakan hal yang sangat penting. Untuk keperluan tersebut zeolit sangat cocok, karena zeolit yang mengikat radio nuklida keadaanya kompak dan berbentuk seperti fasa gelas.

Zeolit yang kisi-kisi kristalnya lebih kompak atau analcim atau ruang antar kristalnya lebih susah dimasuki ion (sodalihidrat), dapat digunakan untuk mennganti kation-kation anorganik berdasarkan perbedaan ukuran. seperti Ag-analcim atau Ag-sodalit hidrat akan dengan mudah menukarkan  $Ag^+$  nya dengan  $Na^+$  tapi tidak dengan  $Cs^+$ . Dengan cara tersebut larutan  $CsCl$  yang dikotori  $NaCl$  dapat dengan mudah dimurnikan.



Jika disamping itu  $CsCl$ -nya sendiri yang bereaksi dengan Ag-analcim atau sodalithidrat,  $CsCl$  dapat terhidrolisa :



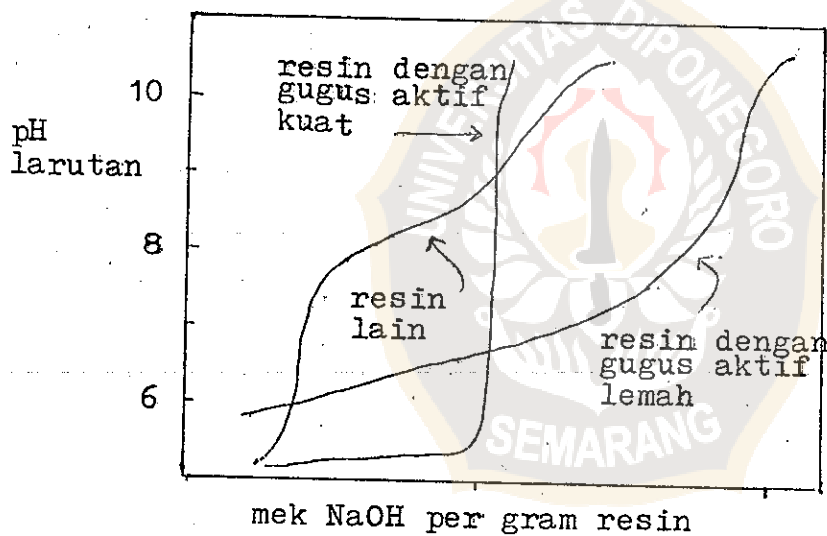
Hidrolisis ini dapat dibuktikan dengan naiknya pH dari fasa larutan.

Dalam pembuatan isotop, ion lantanida dan aktinida diikatkan pada zeolit-X atau Y. Zeolit kemudian diradiasi dalam reaktor nuklir. Reaksi  $(n,\gamma)$  menghasilkan isotop yang mempunyai massa lebih tinggi dibandingkan ion target, Untuk mengeluarkannya dielusi dengan larutan  $Li^+$  atau  $Ca^{2+}$ .

## 2.4. Teori Pertukaran Ion

### 2.4.1. Sifat dari Penukar Ion (Resin).

*Gugus aktif.* Resin mempunyai gugus aktif yang dibedakan atas dua golongan, yang pertama penukar kation dengan gugus aktif asam dan kedua penukar anion dengan gugus aktif basa. Penentuan kekuatan dari grup aktif dilakukan melalui titrasi potensiometri

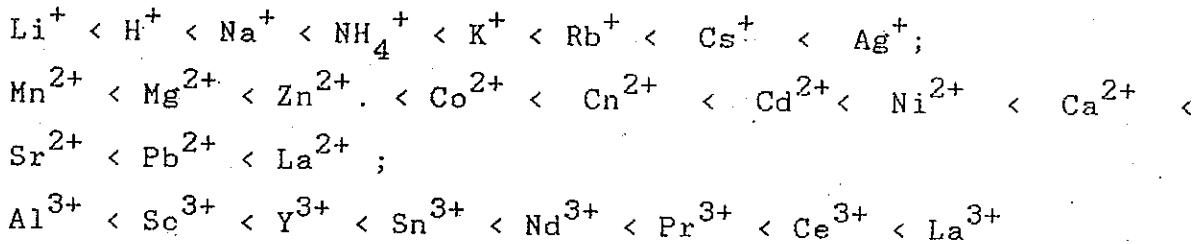


Gambar 7. Kurva titrasi berbagai penukar kation.

(Sumber : Grimshaw)

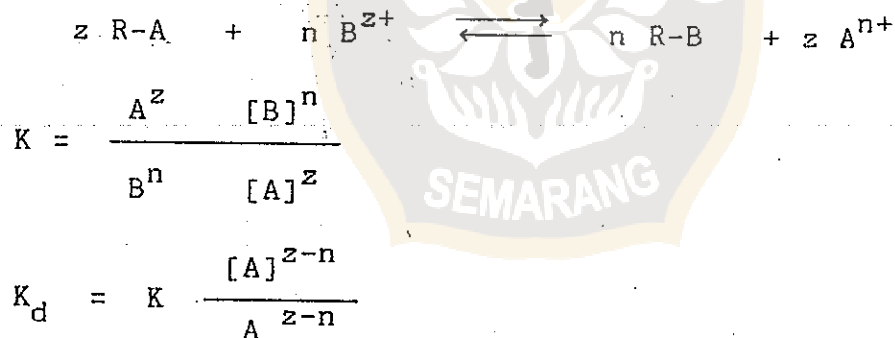
Kurva tersebut dapat juga digunakan untuk menentukan kapasitas maksimum. Untuk resin dengan gugus aktif kuat pH kerja yang baik pada pH 1 sampai 2, sedangkan yang gugus aktifnya lemah, pH kerja yang baik netral.

*Selektifitas.* Kekuatan adsorpsi untuk setiap jenis ion adalah berbeda. Ion dengan valensi tinggi dan volume ion terhidrasi kecil akan diadsorpsi secara kuat. Urutan kekuatan adsorpsi pada resin penukar kation adalah sebagai berikut :



#### 2.4.2. Kesetimbangan Pertukaran Ion.

Proses pertukaran kation dapat digambarkan dengan persamaan reaksi. Secara umum reaksi pertukaran dari ion A yang bervalensi  $n$  dan ion B yang bervalensi  $z$  dapat digambarkan sebagai berikut :



- Dengan :  $K_d$  : koefisien selektifitas  
 $K$  : konstanta kesetimbangan  
 $A$  : konsentrasi A dalam larutan  
 $[A]$  : konsentrasi A dalam resin  
 $B$  : konsentrasi B dalam larutan  
 $[B]$  : konsentrasi B dalam resin

### 2.4.3. Selektifitas.

Melalui pendekatan kesetimbangan Donan diperoleh hubungan  $K_d$  dengan sifat-sifat ion yang dipertukarkan, secara matematik dapat ditulis :

$$\ln K_d = \frac{\Pi}{RT} (V_A - V_B) - \ln \frac{f'_B}{f'_A} + \ln \frac{f_B}{f_A}$$

Dengan :  $\Pi$  : tekanan osmosa  
 $V_A, V_B$  : volume ion A dan B yang terhidrasi  
 $f'_A, f'_B$  : aktifitas ion A dan B pada fasa resin  
 $f_A, f_B$  : aktifitas ion A dan B pada fasa larutan.  
 $K_d$  : koefisien selektifitas.

Dari persamaan diatas dapat ditarik kesimpulan :

1. Resin dengan ikatan silang banyak, harga  $\Pi$  tinggi dan selektifitasnya tinggi.
2. Dua buah ion yang berbeda dengan muatan sama, maka ion yang terkecil volume terhidrasinya akan lebih kuat terikat pada penukar ion. Selektifitas akan naik dengan bertambahnya selisih  $(V_A - V_B)$ .
3. Jika ion B yang akan ditukar dalam bentuk senyawa yang mudah terdisosiasi dibandingkan dengan ion A maka  $K_d$  untuk B besar, karena  $f_B$  lebih besar dari  $f_A$ . Sebaliknya jika B membentuk kompleks sedang A tidak, maka koefisien selektifitas berkurang karena  $f_B$  lebih kecil dari  $f_A$ .
4. Jika resin mengadsorbsi salah satu counterion dan membentuk pasangan ion, maka aktifitas ion akan berkurang pada fasa

resin, sehingga selektifitas terhadap ion tersebut bertambah.

5. Kenaikan suhu akan mengurangi selektifitas, karena akan mengurangi perbedaan  $V_A - V_B$ .

### 2.5. Kesadahan Air

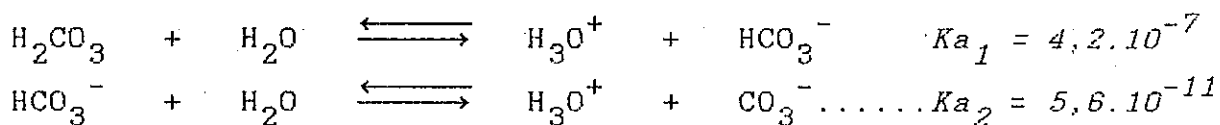
Air sadah adalah air yang mengandung ion-ion yang menghasilkan sejumlah besar endapan (Petrucci, 1987). Kesadahan air disebabkan oleh logam kation divalen. Kesadahan tersebut pada umumnya disebabkan oleh ion-ion  $Ca^{2+}$  dan  $Mg^{2+}$  (Sasongko, 1990). Menurut Jones et. al.  $Fe^{2+}$  dan  $Mn^{2+}$  juga dapat menyebabkan kesadahan. Air yang mempunyai kesadahan tinggi biasanya terdapat pada air tanah didaerah yang bersifat kapur.

Air sadah merugikan (Jones et. al.) disebabkan :

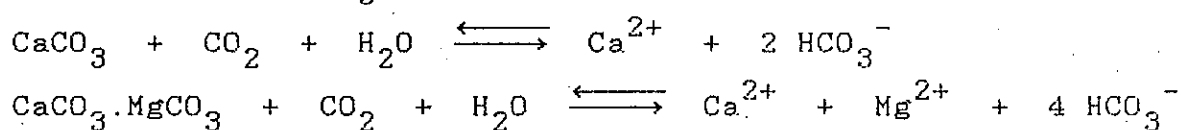
1. Terjadinya proses pengendapan menjadi kerak dan mengakibatkan sistem air menjadi panas.
2. Peristiwa sabun menjadi bentuk susu yang tidak dapat larut. (reaksi ini tidak terjadi untuk beberapa detergen sintetik).
3. Tidak memberi rasa pada air.

Air sadah yang disebabkan karena adanya ion  $HCO_3^-$  dan kation-kationnya disebut *kesadahan sementara*. Karbonat, terutama  $CaCO_3$  (limestone) dan  $CaCO_3.MgCO_3$  (dolomite) terlibat dalam proses kimia pada berbagai gejala alam (Jones et. al.). Salah satu proses dimulai dengan pelarutan gas  $CO_2$  diudara oleh air hujan. Kejadian ini menyebabkan hujan asam akibat pembentukan dan pengionan asam karbonat.



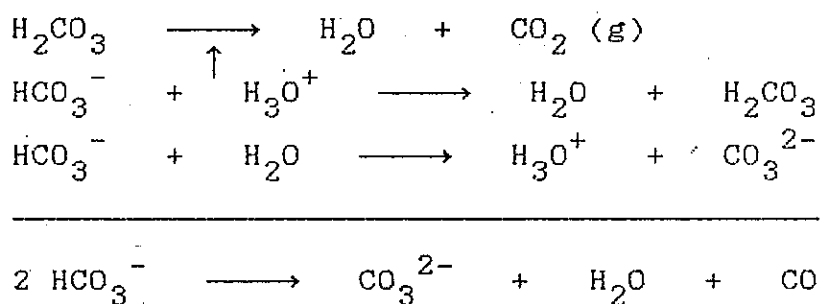


Logam  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$  merupakan penyebab terbesar terjadinya kesadahan. Jika air hujan yang mengandung  $\text{CO}_2$  meresap ke dalam batuan kapur, limestone dan dolomite yang tidak larut berubah menjadi larutan yang mengandung ion-ion  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  dan  $\text{HCO}_3^-$ .



Lama kelamaan aksi pelarutan ini menghasilkan rongga yang besar dalam batuan kapur. Tetapi reaksi diatas dapat balik, dan penguapan larutan  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  mengakibatkan lepasnya  $\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{CO}_2$  atau konvensi  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  kembali menjadi  $\text{CaCO}_3$  (p). Proses ini terjadi sangat lambat, tetapi dalam kurun waktu yang lama jika  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (aq) menetes dari langit-langit gua terbentuk endapan  $\text{CaCO}_3$  (p) yang dinamakan *stalaktit*. Sebagian tetesan  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  jatuh ke lantai gua. sebelum penguraian terjadi, dan tumpukan  $\text{CaCO}_3$  yang terjadi dibagian lantai dinamakan *stalagmit*. Akhirnya, beberapa stalaktit dan stalagmit tumbuh bersamaan dan bersatu membentuk pilar kapur.

Proses yang mengakibatkan pembentukan kapur dalam gua, semakin cepat bila larutan dipanaskan.

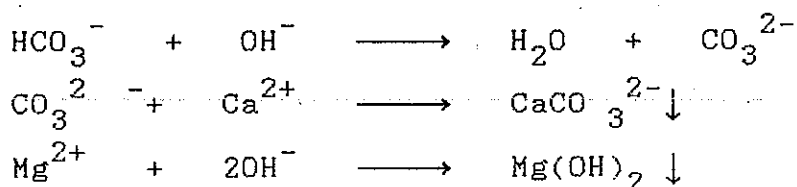


Reaksi diatas menyatakan prinsip dasar perusakan oleh

air sadah sementara.  $\text{CO}_3^{2-}$  yang dihasilkan bila air dipanaskan bereaksi dengan kation-kation dalam air membentuk campuran endapan dari  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{FeCO}_3$ , yang dinamakan *kerak* (*boiler scale*). Pembentukan kerak merupakan masalah serius dalam banyak industri. Misalnya dalam ketel pembangkit uap, pembentukan kerak mengakibatkan ketel terlalu panas dan dapat meledak.

Air sadah dapat digunakan untuk berbagai macam keperluan kecuali untuk beberapa tujuan tertentu. Air sadah dapat dilunakkan, istilah *pelunakkan air* dimaksudkan untuk memisahkan pengotor mineral alami dan hal ini dapat dilakukan dengan beberapa cara. Dengan cara pendidihkan air dapat melunakkan kesadahan sementara, walaupun mengakibatkan kerak. Air yang mengandung anion selain  $\text{HCO}_3^-$  misalnya  $\text{SO}_4^{2-}$  (Petrucci, 1987), sulfat, klorida atau nitrat (Sasongko, 1990) dalam konsentrasi yang cukup besar (yang berasosiasi dengan kation lain), dinamakan air sadah permanen.

Cara lain untuk melunakkan kesadahan sementara ialah dengan mereaksikannya dengan basa dan menyaring endapan karbonatnya.

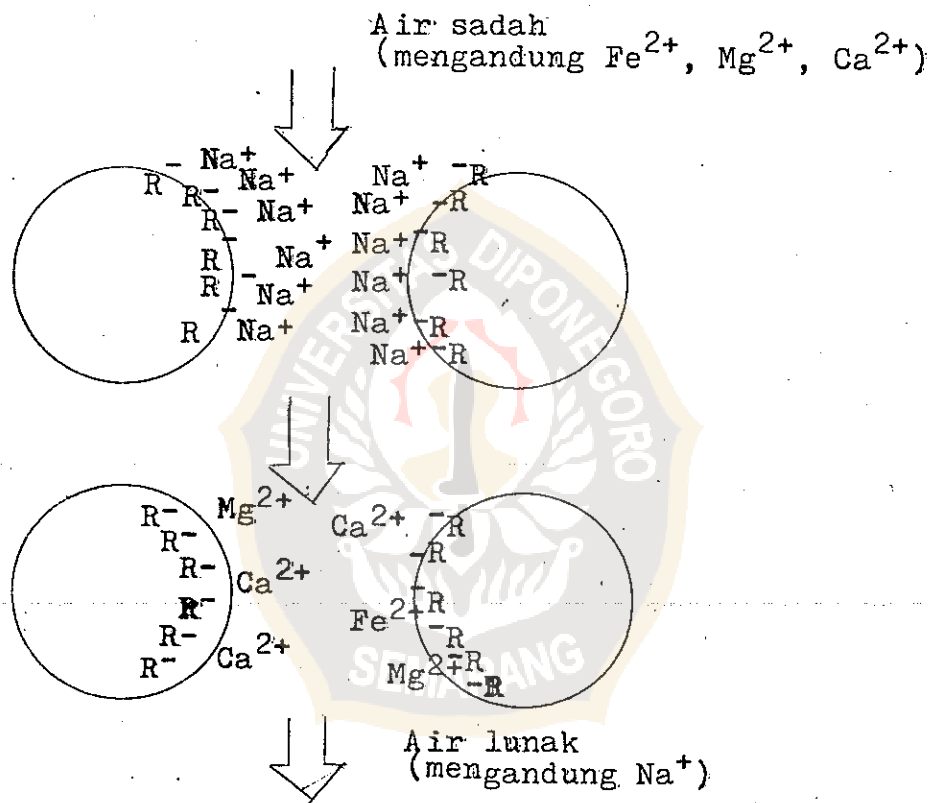


Sumber  $\text{OH}^-$  dapat berupa air kapur,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  atau soda abu,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Kesadahan permanen dapat juga dilunakkan dengan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Kation seperti  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$  mengendap sebagai karbonat, sedangkan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  dan  $\text{NaNO}_3$  tetap tinggal dalam larutan. ✓

Salah satu metoda terbaik untuk melunakkan air adalah

melalui pertukaran ion. Medium pertukaran ion dapat berupa resin sintetis. Bahan pertukaran ion terdiri dari partikel makromolekul (polimer) yang dapat mengion, tetapi ada ion-ion yang melekat pada permukaan partikel dan pula ion yang bebas (bermuatan berlawanan *counterion*). Counterion dapat bertukar posisi dengan ion lain apabila dari larutan yang dilakukan pada kolom yang telah diisi dengan partikel polimer.



Gambar.8. Proses pertukaran kation

(Sumber : Petrucci).

Pada resin yang tergambar pada gambar 8. ion tetap R bermuatan negatif dan counterionnya bermuatan positif. Pada keadaan awal, counterion pada kolom resin adalah  $\text{Na}^+$ . Apabila air sadah yang dilewatkan dalam kolom mengandung ion  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$  serta  $\text{Fe}^{2+}$ , maka ion-ion tersebut akan menggantikan



counterion  $\text{Na}^+$  karena muatannya yang lebih tinggi. Untuk memulihkan (regenerasi) resin, maka dilewatkan  $\text{NaCl}$  (aq) pekat kedalam kolom. Pada konsentrasi tinggi, ion-ion  $\text{Na}^+$  menggantikan ion bervalensi banyak dari partikel resin sehingga keadaan awalnya dapat tercapai kembali, sehingga bahan pertukaran ion tidak habis. Satu-satunya bahan yang dikonsumsi dalam pelunakkan air adalah natrium klorida, sebagai bahan dalam proses pemulihan.

Resin yang digambarkan disini adalah resin penukar kation. Kation bervalensi banyak ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{2+}$ ) bertukar dengan kation bervalensi satu ( $\text{Na}^+$ ). Resin ini dapat digambarkan sebagai R-Na. Resin penukar ion lain dilambangkan dengan R-OH, yang menukarkan ion  $\text{OH}^-$  dengan ion lain, resin demikian disebut resin penukar anion.

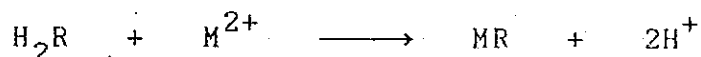
Metoda pelunakkan air dengan resin R-Na ini mempunyai beberapa kelemahan. Pergantian ion bervalensi banyak oleh ion  $\text{Na}^+$  ini berbahaya bagi orang yang melakukan diet rendah natrium. Proses pertukaran ion dapat digambarkan dengan persamaan kimia sederhana sebagai berikut :



Dimana  $\text{M}^{2+}$  adalah kation bervalensi dua.

R adalah resin sintetik.

Resin penukar ion dapat mempunyai  $\text{H}^+$  (bukan  $\text{Na}^+$ ) sebagai counterionnya, misalnya dengan menyiram resin dengan  $\text{HCl}$  (aq) pekat. Jika air yang mengandung kation bervalensi banyak dilewatkan dalam resin R-H, reaksi pertukarannya adalah sebagai berikut :



Reaksi diatas menggambarkan dua kemungkinan sebagai berikut :

1. Titrasi dengan basa standar terhadap  $\text{H}^+$  yang dilepaskan bilamana sejumlah air sadah dilewatkan ke dalam resin merupakan ukuran kesadahan air (semua  $\text{M}^{2+}$  dianggap akan menggantikan kedudukan counterion  $\text{Na}^+$ ).
2. Air yang seluruh kationnya telah diganti dengan ion  $\text{H}^+$  kemudian dilewatkan lagi ke dalam resin penukar ion kedua, agar semua anionnya diganti dengan ion  $\text{OH}^-$ . Ion  $\text{H}^+$  dan ion  $\text{OH}^-$  bergabung membentuk  $\text{H}_2\text{O}$ . Karena air tersebut menjadi bebas dari semua ion, dinamakan *awa-ion (deionized water)*. Air awa-ion biasanya digunakan dalam laboratorium kimia sebab air yang diperoleh dari perusahaan air minum sering mengandung ion-ion yang dapat mengganggu reaksi kimia. (Petrucci, 1987).

Resin sintetik ini harganya mahal sehingga diusahakan untuk menggunakan bahan yang lebih murah. Salah satu bahan yang mempunyai sifat penukar ion dan harganya relatif murah adalah bahan alam yang berupa mineral zeolit.