

**BAB II**  
**TINJAUAN PUSTAKA**

**2.1 SILIKON**

Dalam sistem periodik, Silikon merupakan unsur golongan IVA. Unsur-unsur yang termasuk dalam golongan ini meliputi: Karbon, Silikon, Germanium, Timah dan Timbal.

Tabel I berikut ini menunjukkan sifat-sifat dari anggota golongan IVA tersebut (Sienko, 1979).

Tabel I. Sifat-sifat unsur golongan IVA

unsur	potensial ionisasi(ev)	titik lebur (°C)	titik didih (°C)	Z
C	11,26	3500	4200	6
Si	8,15	1420	2400	14
Ge	8,13	937	2800	32
Sn	7,33	232	2260	50
Pb	7,42	327	1700	82

Di alam, Silikon terdapat dalam dua bentuk perse-nyawaan, yaitu: kristal Silikat dan Kwarsa ( $\text{SiO}_2$ ). Silikon tidak dapat bereaksi dengan asam kecuali dengan Asam Fluorida (Vogel, 1985).



Jika direaksikan dengan basa akan dihasilkan larutan Silikat (Sienko, 1979).

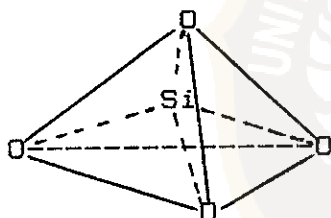


### 2.1.1 Kandungan Silika dalam air tanah

Lebih dari 90% bagian batuan, mineral, dan tanah dalam kulit bumi dikelompokkan sebagai Silikat.

Jenis dari anion-anion Silikat tersebut ada yang sederhana, misal:  $\text{SiO}_3^{2-}$  dan  $\text{SiO}_4^{4-}$ , tetapi ada juga yang kompleks. Muatan negatif anion Silikat tersebut akan disetarakan muatan positif kation dari satu logam atau lebih, misal:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , membentuk kristal (Masterton, 1989).

Anion Silikat  $\text{SiO}_4^{4-}$  terdiri dari atom Silikon yang terikat secara tetrahedral pada empat atom Oksigen. Silikat merupakan ion negatif dengan atom Si sebagai atom pusatnya.



Gambar 1: Ion  $\text{SiO}_4^{4-}$

Di dalam air tanah, Silika terdapat dalam bentuk larutan. Jika kandungan Silika terlarutnya cukup tinggi, maka sifat kebasahan dari air tersebut juga relatif tinggi (Campbell, 1973).

Kandungan Silika terlarut secara umum di dalam air tanah berkisar antara 2 ppm - 60 ppm. Tetapi kandungan Silika terlarut tersebut terkadang dapat mencapai lebih dari 110 ppm, sehingga dapat menyebabkan terbentuknya kerak di dalam ketel uap.

### 2.1.2 Kerak Silikat

Kerak secara umum merupakan hasil dari pengendapan beberapa garam. Kerapatan strukturnya dipengaruhi oleh reaksi dari garam yang satu dengan garam lainnya. Tebalnya kerak yang menempel berasal dari penggunaan air yang mengandung Kalsium Sulfat, bentuk-bentuk tertentu Silikat atau Karbonat dan Silikat pada ketel uap.

Mekanisme pembentukan kerak adalah kompleks dan telah menjadi bahan diskusi selama beberapa tahun. Kerak hasil dari pengendapan unsur pokok mineral dalam ketel uap sering tidak hanya mengandung satu garam saja, melainkan terdiri dari beberapa senyawa yang sering tidak berbentuk seperti garam pada umumnya.

Tabel II: Analisa komponen endapan kerak di dalam ketel uap

Komponen	Kerak bagian depan ketel uap	kerak bagian belakang ketel uap
Silika	2,28	7,08
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,00	5,52
$\text{CaSO}_4$	75,38	30,63
$\text{CaCO}_3$	13,28	41,65
$\text{Mg(OH)}_2$	6,09	10,64
Bahan org.	0,97	4,58
	100,00	100,00

Jenis kerak Silikat sangat lengket dan merugikan, karena sulit dikontrol dan dihilangkan. Struktur persenyawaan endapan kerak Silikat pada ketel uap umumnya dalam bentuk Kalsium Silikat dan Magnesium Silikat. Tetapi

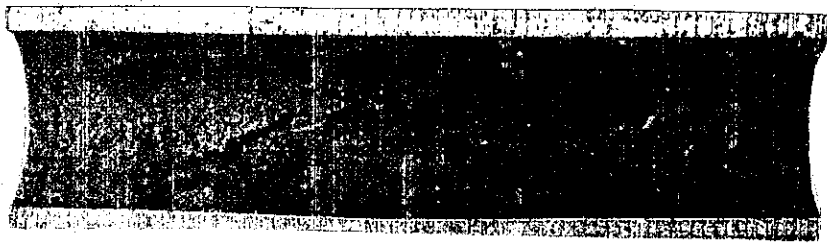
dalam kondisi kritik operasi ketel uap, telah diidentifikasi endapan kerak Silikat dari jenis lain, yaitu Analsit.

Menurut C.Doelter, kemungkinan terbentuknya Analsit,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , yaitu ketika komponen-komponennya berada dalam sistem tertutup antara temperatur  $180^\circ\text{C}$  dan  $430^\circ\text{C}$ . Jika suhu dalam ketel uap dinaikkan di atas temperatur batas ( $>430^\circ\text{C}$ ), Analsit akan berubah menjadi Nefelin,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Sebaliknya bila suhu diturunkan di bawah temperatur batas ( $<180^\circ\text{C}$ ), Analsit berubah menjadi Natrolit,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Powell, 1954).

Perbandingan komponen-komponen penyusun Analsit menurut hasil analisa A. Schulten adalah sebagai berikut:

Tabel III: Perbandingan komponen-komponen penyusun Analsit

Komponen penyusun	Analsit buatan (%)	Analsit asli (%)
Silika	55,4	54,4
Alumina	22,1	23,3
Soda	14,3	14,1
Air	8,2	8,2



Gambar 2: Kerak yang terkumpul pada tabung dalam tekanan tinggi ketel uap



Gambar 3: Susunan kerak Analsit

### 2.1.3 Kelarutan garam Silikat

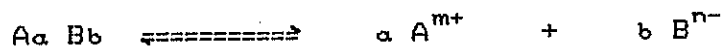
Silikat dari logam-logam alkali larut dalam air. Zat-zat ini terhidrolisis dalam larutan air dan bereaksi sebagai basa (Vogel, 1979).



## 2.2 REAKSI-REAKSI PENGENDAPAN

### 2.2.1 Penerapan hubungan Ksp

Untuk larutan jenuh yang terdissosiasi,



tetapan kesetimbangannya adalah:

$$K = \frac{[A^{m+}]^a [B^{n-}]^b}{[A_a B_b]}$$

Dari hasil percobaan menunjukkan bahwa, konsentrasi  $A_a B_b$  dalam fasa padat tetap. Sehingga dapat dimasukkan dalam suatu tetapan baru yaitu Ksp (hasilkali kelarutan).

Menurut Nernst, hasilkali konsentrasi ion-ion elektrolit sukar larut yang dipangkatkan dengan koefisien masing-masing ion bersangkutan pada suhu tertentu adalah tetap.

$$K_{sp} = [A^{m+}]^a \cdot [B^{n-}]^b$$

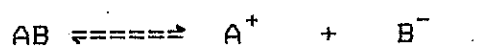
Beberapa nilai Ksp yang penting dari elektrolit sukar larut terhimpun dalam tabel berikut:

Tabel IV: Ksp endapan-endapan pada suhu kamar

Zat	Ksp	Zat	Ksp	Zat	Ksp
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	FeS	$4,0 \cdot 10^{-19}$	AgI	$0,9 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,8 \cdot 10^{-16}$	CdS	$1,4 \cdot 10^{-28}$	Al(OH) <sub>3</sub>	$8,5 \cdot 10^{-23}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$3,4 \cdot 10^{-11}$	NiS	$1,4 \cdot 10^{-24}$	MgCO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$
BaSO <sub>4</sub>	$9,2 \cdot 10^{-11}$	CoS	$3,0 \cdot 10^{-26}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-18}$	PbS	$5,0 \cdot 10^{-29}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$8,7 \cdot 10^{-19}$
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,7 \cdot 10^{-7}$	CuI	$5,0 \cdot 10^{-12}$	BaCrO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-10}$

Konsentrasi ion-ion dalam larutan dapat berubah dengan adanya penambahan zat lain yang salah satu ionnya merupakan ion sejenis. Karena harga Ksp adalah tetap, jadi pada elektrolit biner, bila konsentrasi salah satu ion naik maka konsentrasi ion yang lain praktis akan menurun.

Untuk larutan elektrolit jenuh yang lebih pekat, rumus-rumus Ksp harus dinyatakan dalam besaran aktivitas.



$$K_{sp} = a_{A^+} \cdot a_{B^-}$$

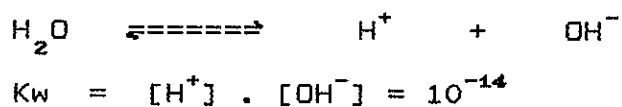
Keterangan: a adalah aktivitas

Dalam analisa kualitatif, pengertian mengenai harga Ksp sangat penting. Secara difinitif, hasil kali kelarutan adalah harga terakhir yang dicapai oleh hasil kali konsentrasi ion-ion yang telah kembali berada dalam kesetimbangan antara padatan dan ion-ionnya. Ini berarti, bila hasil kali konsentrasi ion-ionnya lebih besar dari harga Ksp, maka endapan akan terbentuk, sebaliknya bila kemudian harganya lebih kecil dari Ksp, endapan yang terbentuk akan larut lagi (Vogel, 1985).

### 2.2.2 Pengendapan hidroksida logam

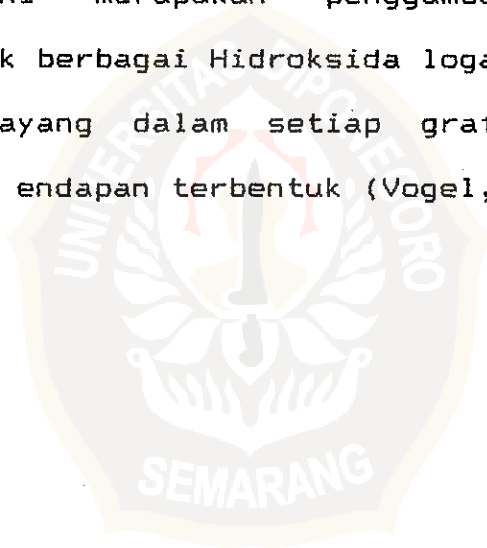
Prinsip hasil kali kelarutan dapat digunakan untuk mempelajari pembentukan endapan hidroksida logam. Endapan akan terbentuk bila hasil kali konsentrasi ion logam dan hidroksilnya lebih tinggi dari harga Ksp. Karena konsentrasi ion logam dalam cuplikan-cuplikan tidak jauh berbeda satu sama lain, sehingga pembentukan endapan

hidroksida logam terutama tergantung pada pH larutan. Dalam larutan air, hasilkali konsentrasi ion hidrogen dan hidroksilnya selalu tetap pada 25°C.



Dengan memakai prinsip hasilkali kelarutan, pH minimum yang diperlukan untuk pengendapan suatu Hidroksida logam dapat dihitung, yaitu jika konsentrasi logamnya telah diketahui.

Berikut ini merupakan penggambaran pH awal pengendapan untuk berbagai Hidroksida logam. Daerah yang diberi bayang-bayang dalam setiap grafik, menunjukkan daerah pH dimana endapan terbentuk (Vogel, 1985).





Tabel V: Daerah pH dimana endapan logam hidroksida terbentuk

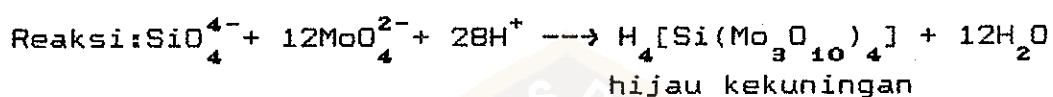
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\text{Sn(OH)}_2$														
$\text{Sn(OH)}_4$														
$\text{Fe(OH)}_3$														
$\text{Al(OH)}_3$														
$\text{Fe(OH)}_2$														
$\text{Cd(OH)}_2$														
$\text{Co(OH)}_2$														
$\text{Pb(OH)}_2$														
$\text{Mn(OH)}_2$														
$\text{Mg(OH)}_2$														
$\text{AgOH}$														

### 2.3 PEMBENTUKAN KOMPLEKS ANION SILIKAT

Senyawa kompleks terdiri dari suatu atom pusat dan sejumlah ligan yang terikat erat dengan atom pusatnya. Ligan-ligan tersebut memiliki satu atau lebih pasangan elektron bebas untuk mengikat atom pusat secara kovalen koordinat.

Kompleks yang setiap molekulnya mengandung satu ion logam pusat disebut "mononuclear complex". Sedangkan jika mengandung lebih dari satu atom pusat disebut "polynuclear complex". Pembentukan senyawa kompleks dalam analisis anorganik sangat penting untuk penentuan kandungan ion logam tertentu dalam larutan sampel secara kolorimetri. Hal ini terjadi, karena sebagian besar dari senyawa kompleks yang terbentuk adalah berupa larutan berwarna.

Silikat - Silikat bereaksi dengan Molibdat dalam larutan asam membentuk kompleks Asam Silikomolibdat .



Agar diperoleh intensitas warna maksimum dari kompleks yang terbentuk, pH harus diatur antara 2,4 - 2,7. Intensitas warna yang terserap sebanding dengan konsentrasi ion logam Si dalam larutan (Vogel, 1985).

## 2.4 SPEKTROSKOPI VISIBEL

### 2.4.1 Hukum Bouguer (Lambert)

Hubungan antara absorpsi radiasi dan panjang jalan melalui medium penyerap pertama kali dirumuskan oleh Bouguer (1729). Jika suatu sinar radiasi monokromatis diarahkan melewati medium, maka setiap lapisan akan menyerap bagian yang sama dari radiasi.

Penemuan Bouguer ini dapat dirumuskan secara matematik sebagai berikut:

$$-\frac{dI}{db} = K_1 I \dots\dots\dots 1)$$

Tanda minus menunjukkan bahwa intensitas berkurang dengan absorpsi. Persamaan 1 menyatakan bahwa, berkurangnya intensitas(-dI) untuk setiap ketebalan medium penyerap(db) adalah berbanding lurus dengan intensitas(I) dimana  $K_1$  adalah suatu tetapan. Dari persamaan 1 dapat disusun ulang sebagai berikut:

$$-\frac{dI}{I} = K_1 db \dots\dots\dots 2)$$

Dengan mengintegrasikan persamaan differensial di atas pada batas-batas antara  $I_0$  dan  $I$ , serta 0 dan  $b$ , maka diperoleh rumus persamaan baru:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = K_1 \int_0^b db$$

$$\ln I_0 - \ln I = K_1 b$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = K_1 b \dots\dots\dots 3)$$

Bila persamaan dituliskan dengan logaritma dasar- 10, maka harga tetapan  $K_1$  akan berubah dan diberi simbol  $K_2$ . Dimana harga  $K_1 = 2,302 K_2$ , sehingga persamaan menjadi :

$$\log \frac{I_0}{I} = K_2 b \dots\dots\dots 4)$$

dengan :  $I_0$  = intensitas radiasi yang masuk  
 $I$  = intensitas radiasi yang diteruskan

$$K_2 = \text{tetapan}$$

$b$  = tebal medium penyerap

Dari persamaan 4 dapat dijelaskan bahwa, intensitas radiasi yang diteruskan akan berkurang secara eksponensial jika tebal medium penyerap bertambah secara aritmatik (Underwood, 1983).

#### 2.4.2 Hukum Beer

Hubungan antara konsentrasi macam zat penyerap dan besarnya absorpsi dirumuskan oleh Beer (1989). Hukum Beer analog dengan hukum Bouguer dalam menguraikan pengurangan eksponensial dari intensitas radiasi yang diteruskan oleh peningkatan aritmatik dari kadar zat.

$$\log \frac{I_0}{I} = K_3 c \dots\dots\dots 5)$$

dengan,  $K_3$  = suatu tetapan

$c$  = kadar zat penyerap

#### 2.4.3 Hukum gabungan Bouguer - Beer

Dari penggabungan persamaan 4 dan 5 diperoleh hubungan matematik:

$$\log \frac{I_0}{I} = K_2 b = K_3 c \dots\dots\dots 6)$$

$$\text{jadi, } K_2 b = K_3 c$$

Sehingga dapat disusun ulang menjadi:

$$\frac{K_2}{c} = \frac{K_3}{b} = a$$

dengan,  $a$  adalah suatu tetapan. Sehingga diperoleh harga tetapan  $K_2 = a.c$  dan  $K_3 = a.b$

Bila harga ini disubstitusikan ke persamaan hukum Bouguer dan Beer, diperoleh rumus:

$$\log \frac{I_0}{I} = a \cdot b \cdot c$$

$\log \frac{I_0}{I}$  disebut Absorbansi ( $A$ ), sedangkan  $\frac{I}{I_0}$  adalah transmitansi ( $T$ ). Bila transmitansi dikalikan dengan 100% disebut persen transmitansi (%T). Hubungan Absorbansi dengan persen transmitansi dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \log \frac{I_0}{I} &= A = -\log T \\ A &= \log \frac{1}{T} \dots\dots\dots B) \end{aligned}$$

Tebal medium penyerap ( $b$ ) biasanya dinyatakan dalam centimeter, sedangkan untuk kadar penyerap ( $c$ ) dapat dinyatakan dalam berbagai satuan, misal: satuan molar ( $M$ ) dan satuan gram liter<sup>-1</sup>. Sehingga harga tetapan ( $a$ ) tergantung pada satuan kadar yang digunakan. Bila satuan kadar adalah gram lt<sup>-1</sup>, maka tetapannya disebut absorbtivitas yang diberi simbol  $a$ . Tetapi bila satuan kadar adalah molar, maka tetapannya adalah absorbtivitas molar yang diberi simbol  $\epsilon$ . Besarnya absorbtivitas molar,  $\epsilon = a.M$ .  $M$  adalah berat molekul zat penyerap, sehingga satuan dari tetapan  $\epsilon$  adalah lt.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (Underwood, 1983).

#### 2.4.4 Peralatan spektrofotometri

Spektrofotometer adalah alat untuk mengukur besarnya absorbansi suatu larutan contoh sebagai fungsi panjang gelombang.

Unsur-unsur terpenting dari peralatan spektrofotometer adalah sebagai berikut:

##### 1. Sumber energi

Sumber energi radiasi yang biasa dipergunakan untuk daerah tampak adalah lampu pijar dengan filamen wolfram. Energi radiasi dari lampu wolfram kontinyu pada daerah spektrum antara 350 nm - 3  $\mu$ m.

##### 2. Monokromator

Monokromator merupakan alat untuk mengisolasi suatu berkas sinar polikhromatis dari sumber. Sinar polikhromatis akan dipilah-pilah sehingga menjadi sinar monokromatis dengan panjang gelombang tertentu.

##### 3. Wadah untuk contoh

##### 4. Detektor

Tranduser yang merubah energi radiasi menjadi isyarat listrik.

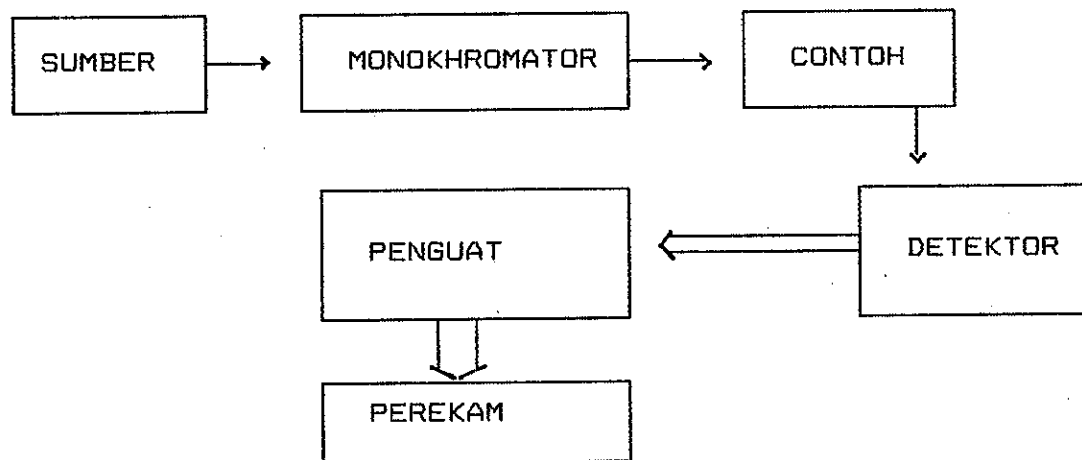
##### 5. Penguat

Rangkaian detektor yang membuat isyarat listrik sesuai untuk diamati.

##### 6. Recorder

Sistem pembacaan yang dapat menunjukkan besarnya isyarat listrik.

Secara skematik unsur-unsur pokok dari spektrofotometer dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 4: Blok diagram unsur pokok spektrofotometer

