

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Gambaran Umum Kapas

Tanaman kapas adalah tumbuhan golongan semak yang termasuk dalam species *Gossypium*. Asal mula tanaman ini belum diketahui secara pasti. Usaha penelusurannya hanya berdasarkan kapan tanaman kapas ini mulai diusahakan.

Memang pada permulaannya para ahli yang berusaha mengemukakan asal mula dari tanaman kapas ini tidak mendapat suatu kesepakatan. Sampai pada akhirnya setelah meninjau dari segi bahasa dan sejarah ada persesuaian pendapat, bahwa tanaman kapas itu berasal dari India.

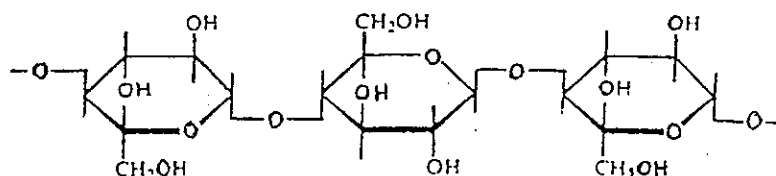
Hasil pokok dari tanaman kapas ini adalah serat buahnya yang biasa disebut kapas. Kegunaan dari kapas ini dipakai dalam berbagai tujuan terutama adalah sebagai bahan baku pakaian. (A A K, 1970)

Dilihat dari komponen penyusunnya, kapas terdiri dari 95 % selulosa, sejumlah kecil protein, pektin dan lemak. Seratnya dapat dikenali secara mudah menggunakan mikroskop karena pipih dengan bentuk yang berpilin. Karena sebagian besar komponen dari kapas merupakan selulosa maka kapas dapat ditinjau sebagai selulosa.

2.2. Selulosa

Struktur selulosa merupakan suatu polimer alam yang

terdiri atas perulangan dari D-Glukosa yang bergabung pada atom karbon 1 dan atom karbon 4 pada posisi β . Dengan kata lain bahwa selulosa merupakan polisakarida. Struktur dari selulosa dapat digambarkan sebagai berikut.



Gambar 2.1. Struktur Selulosa

Pada umumnya polisakarida dapat dibagi dalam dua kelompok yaitu homopolisakarida dan heteropolisakarida. Homopolisakarida yaitu suatu bentukan polimer dari satu jenis monomer (monosakarida) sedangkan heteropolisakarida merupakan polimer yang terbuat dari dua atau lebih jenis monomer-monomer yang berbeda.

Kelompok polimer yang termasuk dalam selulosa meliputi.

a. Selulosa Alam

Selulosa alam merupakan unsur pokok dalam dunia tumbuhan dan mempunyai kegunaan sangat besar pada hampir semua segi kehidupan manusia. Yang termasuk dalam selulosa alam antara lain adalah kapas, kayu, rami, dan lain sebagainya.

b. Regenerasi Selulosa.

Regenerasi selulosa merupakan proses pemurnian

dari selulosa. Selulosa dari regenerasi ini tidak berbeda jauh dari selulosa alam sebab hasil dari regenerasi berupa selulosa. Contoh dari regenerasi selulosa adalah rayon atau viscose.

c. Turunan Selulosa

Sudah banyak turunan selulosa yang pernah disintesa. Mensintesa selulosa ke bentuk lain tergantung dari kebutuhan. Bentuk dari turunan selulosa dapat berupa ester selulosa, eter selulosa, selulosa nitrat dan sebagainya. (Mac Gregor, E.A, 1980)

2.2.1. Eter Selulosa.

Eter selulosa dibuat dari reaksi antara halida organik dengan selulosa yang sudah mendapat perlakuan dengan mengontakannya dengan larutan natrium hidroksida encer. Reaksi yang terjadi adalah : (Meyer, B. 1984)



dimana R-OH menggambarkan selulosa dan R'-Cl adalah halida organik. Halida organik yang dipakai dalam reaksi diatas tergantung dari jenis eter yang akan dibuat, sebagai contoh Karboksimetil (R' = -CH₂COOH), Hidroksietil (R' = -CH₂CH₂OH), Etil (R' = -CH₂CH₃), dan lain-lain. (Mac Gregor, E.A, 1980)

Substitusi oleh gugus eter pada tiap unit glukosa

pada rantai selulosa merupakan proses acak. Pada setiap tingkat substitusi merupakan campuran dari mono, di, tri bahkan non-substitusi pada setiap unit glukosa. Kondisi ini tergantung pada preparasi dari tiap tahap yang dilakukan.

Sifat dari reagen yang digunakan untuk membuat eter selulosa sangat mempengaruhi efisiensi proses. Efisiensi eterifikasi didefinisikan sebagai prosentase reagen yang bereaksi untuk mensubstitusi selulosa. Sisa dari reagen dipergunakan untuk reaksi samping yang menghasilkan alkohol, glikol, eter lain, atau garam-garam lainnya.

Pada reaksi satu tahap, tingkat kereaktifan dari alkil halida menurun dari iodida, bromida dan klorida.

Reaksi dengan alkali selulosa terjadi dalam beberapa tahap. Pada tahap awal, alkali selulosa dikelilingi oleh larutan Natrium hidroksida encer, dilanjutkan dengan berdifusinya reagen melalui pelarut menuju pusat reaktif.

Metil iodida berdifusi sangat lambat, padahal dia sangat reaktif. Karenanya reaksi samping berlangsung lebih cepat dibanding dengan reaksi dengan selulosa. Maka dari itu metil iodida kurang efisien dibanding dengan bromida ataupun klorida.

Pada alkil halida primer yang terdiri dari tiga atau lebih atom karbon tidak dapat berdifusi dengan baik pada pusat reaktif. Dengan demikian mudah tidaknya reaksi eterifikasi dari selulosa ini bergantung pada tingkat kemampuan berdifusi dari reagen ke pusat reaktif yang

bergantung pula pada ukuran molekul dari reagen.

Hasil dari proses eterifikasi selulosa merupakan bahan yang sangat berguna. Eter selulosa yang penting adalah etilselulosa, karboksimetilselulosa, hidroksi-etilselulosa, Benzilselulosa, sianoetilselulosa dan lain-lain yang masing-masing mempunyai kegunaan tersendiri. (Bilakes. N.M. 1970)

2.2.2. Alkali Selulosa.

Eterifikasi dari selulosa biasanya terdiri dari preparasi selulosa alkali yang merupakan hasil dari reaksi antara selulosa dengan basa dan pelarut, dan dilanjutkan reaksi oleh reagen pengeterifikasi.

Selulosa alam tidak begitu reaktif terhadap proses eterifikasi, ini akan dapat dibuat lebih reaktif bila mengalami perlakuan dengan zat pengembang dan pelarut. Biasanya zat pengembang yang digunakan adalah Natrium hidroksida dan pelarutnya adalah air. Alkali selulosa biasanya didapat dari reaksi antar selulosa dengan larutan Natrium hidroksida encer.

Penggunaan NaOH 30 % pada proses alkalisasi menghasilkan derajat substitusi nukleofil yang rendah pada selulosa, Sedangkan pada konsentrasi 35-76 % untuk derajat substitusi tinggi.

Penetrasi yang merata dari Natrium hidroksida atau zat pengembang lainnya diseluruh permukaan selulosa merupakan faktor yang penting pada proses eterifikasi dari

selulosa ini. Zat pengembang harus memberikan alkalinitas yang sama pada setiap reaksi. Pengembangan dari selulosa ini sangat membantu difusi dari zat pengeterifikasi menuju pada pusat reaksi. Zat pelarut (air) berperan sebagai pelarut dan penghantar dari Natrium hidroksida dan mampu berperan juga sebagai pengembang dan pelarut dari selulosa agar penetrasi dari zat pengeterifikasi dapat berlangsung. Dengan demikian Eterifikasi tak dapat berlangsung tanpa adanya air.

2.3. Adsorpsi

2.3.1. Tinjauan Umum.

Gejala adsorpsi dapat diartikan sebagai suatu proses melekatnya molekul-molekul atau zat pada permukaan zat lain. Tinjauan dari gejala ini secara garis besarnya dibagi dalam dua golongan utama, yaitu adsorpsi gas dan adsorpsi larutan. Dalam hal ini gejala adsorpsi yang ditinjau adalah sistem cair-padat atau adsorpsi larutan.

Freundlich dan Langmuir memberikan gambaran tentang adsorpsi zat terlarut dari larutan oleh zat padat. Secara matematika Freundlich dan Langmuir menyatakan persamaan isoterm adsorpsi.

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich adalah :

$$m = k \cdot c^{1/n}$$

persamaan ini merupakan dasar dari proses isoterm adsorpsi padat-cair.

dimana m = jumlah gram adsorbat per gram adsorben

c = konsentrasi pada saat kesetimbangan

k & n = konstanta

Dengan mengalurkan m sebagai fungsi c dan membuat kurva $\log_{10} m$ versus $\log_{10} c$, maka harga n dan k dapat ditentukan dari slope dan intersep garisnya. Isoterm Freundlich ini tidak dapat berlaku bila konsentrasi adsorbat terlalu tinggi, karena pada konsentrasi tinggi atau pekat grafik akan menunjukkan penyimpangan (Castellan, G.W., 1981).

Kita dapat menyatakan persamaan adsorpsi sebagai persamaan kimia. Bila adsorbat merupakan zat terlarut dalam larutan, maka pada kesetimbangan dapat dituliskan :



dimana A adalah molekul-molekul adsorbat, S adalah tempat kosong yang tersedia pada permukaan adsorben dan AS menyatakan jumlah molekul yang teradsorpsi atau tempat pada permukaan adsorben yang ditempati. Konstanta kesetimbangan reaksi diatas dapat dituliskan :

$$K_x = \frac{X_{AS}}{X_s \cdot c}$$

dimana X_{As} ialah fraksi mol tempat pada permukaan yang ditempati, X_s adalah fraksi mol tempat kosong pada permukaan adsorben, dan c adalah konsentrasi adsorbat. Simbol θ lebih banyak digunakan untuk X_{As} , sehingga $X_s = (1 - \theta)$ dan persamaan diatas ditulis menjadi :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_x \cdot c \quad \dots\dots\dots(1)$$

dimana persamaan ini merupakan Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir. K_x adalah konstanta untuk adsorpsi. Dengan mengeluarkan θ dari persamaam (1), kita peroleh :

$$\theta = \frac{K_x \cdot c}{1 + K_x \cdot c} \quad \dots\dots\dots(2)$$

Banyaknya zat yang teradsorpsi, m , akan sebanding dengan θ untuk tiap adsorben, sehingga $m = b \cdot \theta$, dimana b adalah konstanta. Maka :

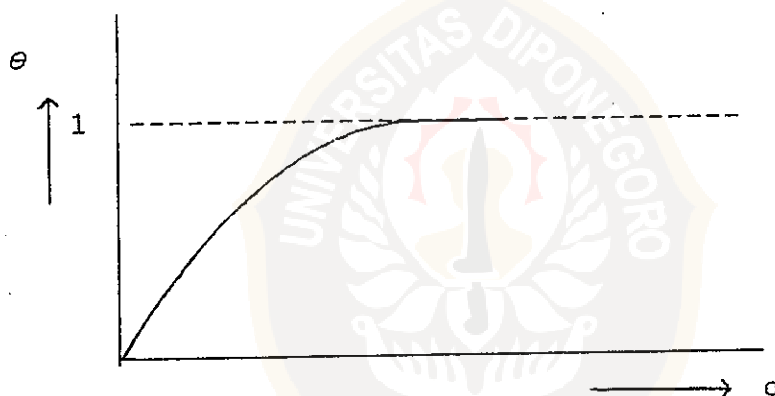
$$m = \frac{b \cdot K_x \cdot c}{1 + K_x \cdot c} \quad \dots\dots\dots(3)$$

dari inversi persamaan (3), menghasilkan :

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b \cdot K_x \cdot c} \quad \dots\dots\dots(4)$$

Isoterm adsorpsi Langmuir dalam bentuk persamaan (2) pada umumnya lebih berhasil untuk menginterpretasikan

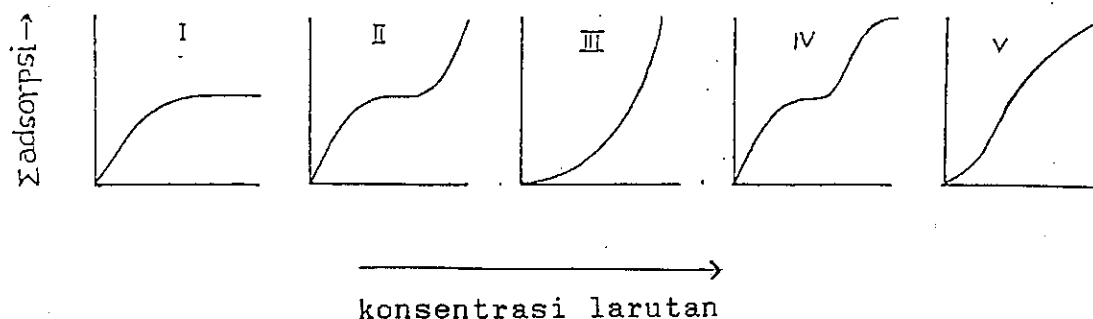
data dari pada isoterm adsorpsi Freundlich jika hanya lapisan tunggal (monolayer) yang terbentuk. Plot θ vs c ditunjukkan pada gambar 2.2. Pada konsentrasi rendah, $K_c \ll 1$ dan $\theta = K_c$, sehingga θ naik secara linier terhadap konsentrasi. Pada konsentrasi tinggi, $K_c \gg 1$ sehingga $\theta = 1$. Permukaan adsorben hampir tertutup penuh dengan lapisan mono molekul pada konsentrasi tinggi, sehingga perubahan konsentrasi hanya akan menghasilkan perubahan yang sangat kecil terhadap jumlah adsorpsi (Castellan, G.W., 1981).



Gambar 2.2. Isoterm adsorpsi Langmuir

Penurunan-penurunan ini adalah merupakan pendekatan awal untuk menyatakan secara teoritis isoterm-isoterm adsorpsi dari larutan, tetapi secara eksperimen sulit digunakan.

Dalam praktek terdapat berbagai jenis isoterm adsorpsi seperti tergambar pada gambar 2.3. yang menunjukkan bahwa tidak senantiasa adsorpsi itu bersifat mono molekul (Johannes, H., 1973)



Gambar 2.3. Jenis Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi tipe I adalah sesuai dengan teori adsorpsi mono molekul Langmuir. Bagian pertama isoterm adsorpsi tipe II dan IV dapat ditafsirkan terjadi oleh adsorpsi mono molekul dan ordinat titik-titik beloknya dapat ditafsirkan sebagai kapasitas mono molekul. Bagian-bagian lanjutnya dapat ditafsirkan sebagai terjadi oleh adsorpsi multi molekul.

2.4.2. Jenis-jenis Mekanisme Adsorpsi

Mekanisme-mekanisme yang biasanya terjadi pada peristiwa adsorpsi meliputi :

1. Pertukaran Ion

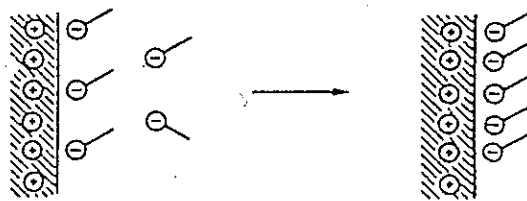
Melibatkan penggantian counter ion - counter ion dari fasa penukar dengan ion-ion lain yang muatannya sama.



Gambar 2.4. Pertukaran ion

2. Pasangan Ion

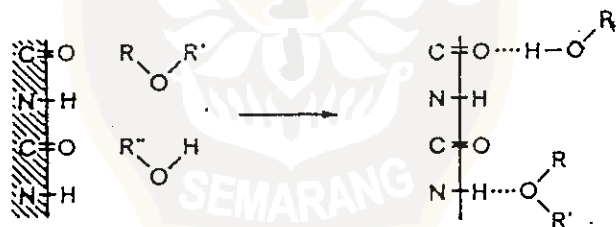
Adsorpsi ion-ion dalam larutan (yang memiliki muatan sama dengan counter ion dari adsorben) pada bagian fasa penukaran yang masih kosong.



Gambar 2. 5. Pasangan Ion

3. Ikatan Hidrogen

Adsorpsi yang terjadi karena pembentukan ikatan hidrogen antara adsorbat dan adsorben.



Gambar 2. 6. IKatan Hidrogen

4. Adsorpsi oleh polarisasi elektron π

Terjadi apabila adsorbat mengandung inti aromatik yang kaya elektron dan adsorben padat mempunyai bagian positif yang kuat. Tarik-menarik antara inti aromatik yang kaya elektron dari adsorbat, dengan bagian positif pada adsorben ini akan menghasilkan adsorpsi.

5. Adsorpsi karena gaya dispersi (terjadi via London)

Disini, gaya dispersi Van der Waals yang bekerja antar adsorben dan molekul-molekul adsorbat. Adsorpsi oleh mekanisme ini biasanya bertambah dengan naiknya berat molekul adsorbat, dan penting bukan hanya sebagai suatu mekanisme yang bebas atau dapat berdiri sendiri, tetapi juga sebagai mekanisme tambahan pada tipe-tipe lainnya (Milton, J. Rosen, 1978).

2.4. Pertukaran Ion pada Selulosa

Pemakaian kertas saring untuk larutan asam sering kali menghasilkan sejumlah kecil garam netral. Penelitian tentang hal ini dan fenomena yang terjadi disepakati sebagai kemampuan bahan-bahan selulosa dengan reaksi pertukaran kationnya yang terjadi mirip dengan zeolit. Sebagai contoh rami dapat digunakan sebagai pelunak air.

Pada selulosa murni, kapasitas pertukarannya ditentukan dari gugus asam yang ada padanya. Tetapi ada fakta yang menyebutkan bahwa gugus asam yang ada pada selulosa berjumlah sedikit. Walaupun demikian dapat dimungkinkan terjadinya reaksi pertukaran.

2.4.1. Reaksi Pertukaran Antar Logam

Penelitian tentang reaksi pertukaran pada selulosa telah dilakukan oleh Walker dan Quell dengan menentukan unsur-unsur pada abu selulosa yang telah dicuci dengan

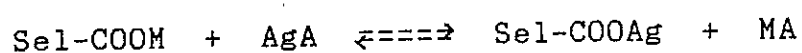
air, larutan asam, ataupun larutan garam.

Pada pengontakkan selulosa dengan larutan garam, pertukaran antara kation yang ada pada selulosa dan yang ada pada larutan garam dapat terjadi. Seberapa besar pertukaran yang terjadi tergantung pada affinitas relatif kation terhadap gugus asam, dan tergantung pula pada konsentrasinya.

Kation Ca^{2+} dapat digantikan kation Na^+ , jika pada konsentrasi yang cukup tinggi. Pada perlakuan lain, kation polivalen yaitu Ca^{2+} dan Mg^{2+} dapat saling dipertukarkan dengan cara pencucian selulosa oleh garam Mg atau garam Ca .

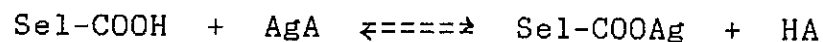
Pada kenyataannya kation monovalen lebih mudah untuk digantikan dibanding dengan kation polivalen. Kation polivalen ini melekat lebih kuat pada selulosa dan hanya dapat dicuci dengan larutan asam atau larutan garam pada konsentrasi yang cukup besar.

Sebagai pembuktian maka dilakukan reaksi untuk mempelajari adsorpsi Ag^+ oleh selulosa dalam bentuk larutan Ag asetat (AgA). Jumlah kation Ag yang terserap sebanding dengan jumlah gugus asam yang ada pada selulosa. Reaksi pertukarannya sebagai berikut :(Bilakes, N,M. 1970)



Dimana Sel-COO- menggambarkan gugus aktif pada selulosa; M adalah kation dan AgA merupakan Argentum asetat yang

digunakan. Bila dalam bentuk asam maka reaksinya adalah
:(Bilakes, N.M. 1970)

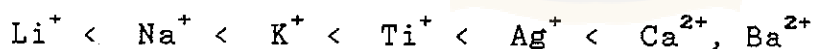


2.4.2. Pertukaran Antara Hidrogen dengan Kation Logam

Apabila selulosa dalam bentuk asam dimasukkan dalam larutan garam maka terjadi pertukaran antara ion hidrogen dengan ion logam. Seberapa besar pertukaran itu terjadi dipengaruhi oleh hukum aksi masa. Kemampuan pertukaran ditunjukkan dengan kenaikan konsentrasi hidrogen pada larutan. Prosedur ini dapat menunjukkan jumlah logam yang dapat diserap atau dengan kata lain menunjukkan jumlah gugus asam yang ada pada selulosa. Reaksi yang terjadi adalah :(Bilakes, N.M, 1970)



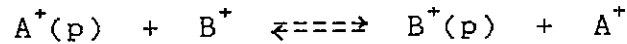
Perbedaan affinitas dari berbagai macam logam terhadap gugus asam pada selulosa telah diteliti oleh Heymann dan Rabinov. Urutan kenaikan affinitas pada konsentrasi yang rendah ditentukan sebagai berikut :



2.5. Dasar Reaksi Pertukaran Kation

Afinitas suatu ion tunggal dari group penukar pada resin tidak dapat diukur, tetapi afinitas relatif pada resin untuk dua ion yang saling kompetisi untuk menempati posisi pertukaran yang sama dapat ditentukan. Sehingga

pada pertukaran dua kation monovalen seperti (Salmon, J.E., 1959) :



maka afinitas relatif dua ion untuk fasa penukar dinyatakan oleh hubungan :

$$\frac{B_p}{A_p} = K_a \frac{B_s \cdot \gamma_B}{A_s \cdot \gamma_A} \dots\dots\dots(5)$$

dimana B_p dan A_p adalah konsentrasi kation B dan A dalam penukar, B_s dan A_s adalah konsentrasi kedua kation dalam larutan, γ_B dan γ_A merupakan koefisien aktifitas dan K_a = koefisien afinitas relatif dari dua ion. Jika larutannya encer, maka persamaan (5) menjadi :

$$\frac{B_p}{A_p} = K_a \frac{B_s}{A_s} \dots\dots\dots(6)$$

Bila $K_a > 1$, berarti penukar mempunyai afinitas yang lebih besar untuk ion B dari pada ion A. Bila $K_a < 1$ maka afinitas untuk ion A lebih besar dari ion B (Salmon, J.E., 1959).

Persamaan (6) dapat juga ditulis dalam bentuk :

$$\frac{X_p^B}{1 - X_p^B} = K_a \frac{X_s^B}{1 - X_s^B} \dots\dots\dots(7)$$

dimana X_p^B dan X_s^B adalah fraksi ekuivalen ion B dalam penukar dan dalam larutan, yakni :

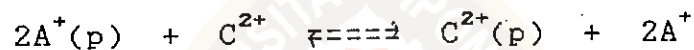
$$X_P^B = \frac{B_P}{A_P + B_P}$$

dan

$$X_S^B = \frac{B_S}{A_S + B_S}$$

Bila $K_a = 1$ maka X_P^B akan selalu sama dengan X_S^B , bila $K_a > 1$, X_P^B selalu lebih besar dari X_S^B , dan bila $K_a < 1$, maka X_P^B selalu lebih kecil dari X_S^B .

Jika kation B diubah menjadi bentuk divalen, maka persamaan diatas harus diubah. dengan cara mengikuti contoh yang spesifik :



maka afinitas relatifnya dinyatakan dalam persamaan :

$$\frac{C_P}{(A_P)^2} = K_a \cdot \frac{C_S}{(A_S)^2} \dots\dots\dots(8)$$

dimana C_P dan A_P adalah konsentrasi ion dalam penukar, dan C_S dan A_S adalah konsentrasi ion dalam larutan. Berbeda dengan proses pertukaran ion yang hanya melibatkan ion-ion monovalen, dimana kesetimbangannya kecil sekali dipengaruhi oleh kekuatan ionik total dalam larutan, maka pada proses pertukaran dimana ion mono- dan divalen terlibat, pengaruh kekuatan ionik total dalam larutan cukup nyata. Sehingga persamaan (4) dituliskan dalam bentuk :

$$\frac{X_p^C}{(1 - X_p^C)^2} = K_a \frac{C_p}{C_s} \frac{X_s^C}{(1 - X_s^C)^2} \dots(9)$$

dimana X_p^C dan X_s^C adalah fraksi ekuivalen ion C dalam fasa penukar dan dalam larutan, C_p dan C_s adalah konsentrasi total ion yang dipertukarkan dalam penukar dan dalam larutan. Berbeda dengan persamaan (3), persamaan (9) ini melibatkan faktor C_p/C_s dan selektifitas efektif penukar ditentukan oleh harga K_a (C_p/C_s). Karena C_p ditentukan oleh kapasitas pertukaran (dalam g-ekiv/lt) yang sudah tertentu yang ketersediaannya tergantung untuk setiap resin / penukar, maka C_p tidak akan mempengaruhi perubahan konsentrasi larutan eksternal. Sebaliknya harga C_s tergantung pada konsentrasi total ion dalam larutan. Ini berarti bahwa harga X_p^C tidak hanya tergantung pada K_a dan X_s^C tetapi juga pada C_s . Selektifitas efektif fasa penukar untuk ion divalen akan berbanding terbalik dengan konsentrasi larutan, dengan kata lain absorpsi relatif ion divalen akan semakin besar dalam larutan encer. Hal ini dikenal sebagai efek konsentrasi-valensi (Salmon, J.E., 1959).

2.6. Afinitas Pertukaran ion

Secara umum afinitas pertukaran ion tergantung pada distribusi ion antara resin penukar dan larutan. Distribusi itu sendiri dipengaruhi oleh beberapa efek-efek yang secara umum dapat dijelaskan sebagai berikut :

1. Sifat dari ion yang dipertukarkan.

a. Muatannya

Pada larutan yang encer, ion yang mempunyai muatan yang besar akan diadsorpsi lebih kuat dibanding dengan ion yang mempunyai muatan yang lebih kecil.

b. Ukuran

Ion-ion yang besar sering kali teradsorpsi lebih kuat, tetapi kapasitas dari pertukarannya tidak dapat diamati.

2. Sifat dari resin penukar ion yang dipergunakan

a. Sifat dari gugus yang ada pada resin penukar.

Gugus yang ada pada resin sangat mempengaruhi proses pertukaran ion. Untuk gugus penukar ion asam kuat akan mengadsorpsi lebih kuat dibanding dengan gugus penukar ion asam lemah.

b. Derajat pembentukan jaringan.

Pada umumnya resin penukar sangat selektif terhadap ukuran dari ion yang dipertukarkan. Bila derajat jaringan dari resin meningkat maka kemampuan dari resin tersebut untuk mengembang menjadi lebih kecil. Bila hal ini terjadi maka ion-ion yang berukuran kecil saja yang mampu untuk berpenetrasi ke dalam kerangka resin.

3. Sifat dari larutan.

a. Konsentrasi total dari ion yang dipertukarkan.

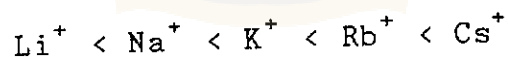
Distribusi ion antara resin penukar dengan larutan dipengaruhi oleh konsentrasi total ion pada larutan. Bila ion yang akan dipertukarkan mempunyai muatan yang sama maka efek ini tidak begitu mempengaruhi tetapi akan berpengaruh jika muatan dari ion-ion yang ada pada larutan berbeda.

b. Sifat dari zat terlarut dalam larutan

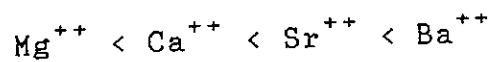
Bila memakai larutan elektrolit kuat maka distribusi dari ion antara resin penukar dengan larutan tidak dipengaruhi oleh ion lain yang tidak dipertukarkan pada larutan. (Nachod, F.C, 1949)

Pertukaran dari kation logam alkali dan kation logam alkali tanah telah dipelajari pada setiap resin penukar kation dan menghasilkan data yang sama.

Ion divalen lebih terikat kuat dibanding dengan ion univalen. Selain itu kekuatan ikatan akan bertambah dengan bertambahnya berat atom yang dipertukarkan. Untuk logam alkali tanah urutannya adalah sebagai berikut :



sedangkan untuk ion divalen adalah sebagai berikut :



Distribusi dari kation-kation ini mengikuti hukum aksi massa. Kekuatan pertukaran kation berkorelasi dengan jari-jari ionik. Bila jari-jari ionik terhidrasi dari suatu atom turun maka akan bertambah kekuatan adsorpsi dari resin.