

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sistem Koloid

Sistem koloid adalah sistem yang terdiri dari partikel-partikel kecil suatu zat yang terdistribusi pada partikel-partikel zat yang lain. Partikel-partikel yang terdistribusi cukup kecil, biasanya kurang dari $1\mu\text{m}$.

Partikel-partikel pendistribusi disebut fasa kontinu, sedang partikel-partikel yang terdistribusi disebut dengan fasa diskontinu. Fasa kontinu bisa berupa gas, cair atau padat. Demikian pula sebaliknya, fasa diskontinu bisa berwujud gas, cair, ataupun padat.⁽¹⁾

2.2. Stabilitas Sistem Dispersi Koloid

Koloid dikatakan stabil jika tidak ada partikel-partikel yang melekat ketika mereka saling bertumbukan. Koloid dikatakan tidak stabil jika tumbukan yang terjadi menyebabkan terbentuknya agregat. Sedangkan proses pembentukan agregat disebut dengan koagulasi atau flokulasi.⁽²⁾

2.3. Hamburan Cahaya dan Kekeruhan

Bila radiasi elektromagnetik mengenai partikel, maka radiasi itu akan diabsorpsi, ditransmisikan, dihamburkan, dibiaskan atau didifraksikan. Untuk sistem-sistem koloid, ukuran partikel lebih kecil dibanding panjang gelombang radian, sehingga hamburan cahaya merupakan peristiwa yang paling penting yang terjadi pada sistem koloid.⁽³⁾

Kekeruhan dalam air disebabkan oleh adanya partikel-

partikel tersuspensi. Kekeruhan merupakan sifat optis yang disebabkan oleh hamburan cahaya. Hubungan antara kekeruhan dengan bobot partikel-partikel tersuspensi agak sulit diperoleh, sedang yang bisa diperoleh adalah hubungan antara konsentrasi dengan berat jenis partikel-partikel tersuspensi.⁽⁴⁾

2.4. Koagulasi, Flokulasi dan Stabilitas Sistem

Sistem koloid bisa berubah dari keadaan stabil ke keadaan tak stabil, atau sebaliknya. Perubahan sistem dari keadaan stabil ke keadaan tidak stabil dikenal sebagai destabilisasi. Destabilisasi adalah suatu tahap reaksi dimana partikel-partikel terdispersinya dibuat tidak stabil dengan menurunkan potensial interaksi total antar partikel atau adsorpsi spesies pembentuk jembatan pada permukaan koloid.⁽⁵⁾

Dengan demikian destabilisasi dispersi koloid dapat dibagi menjadi dua mekanisme yang berbeda. Kategori pertama adalah koagulasi, yaitu suatu proses yang mempengaruhi turunya energi potensial interaksi total antara lapisan rangkap listrik dari dua partikel yang serupa. Kategori kedua adalah flokulasi, yaitu suatu proses yang memerangkap partikel-partikel koloid ke dalam kerangka flock tiga dimensi melalui pembentukan jembatan-jembatan kimia.⁽⁶⁾

2.5. Stabilisasi dengan Protein

Stabilisasi emulsi menggunakan protein telah dikenal sangat luas dalam teknologi emulsi makanan. Sebagai polielektrolit, protein mempunyai fungsi ganda. Protein dapat

bertindak sebagai stabilisator maupun flokulan.

Fungsi polimer (seperti halnya protein) sebagai stabilisator dan flokulan bergantung pada adsorpsi dan waktu proses adsorpsinya. Sedangkan menurut Friberg, kedua fungsi spesifik protein itu bergantung pada beberapa faktor, yaitu

- penutupan permukaan
- distribusi (perpanjangan) segmen terhadap larutan
- interaksi polimer dengan pelarut
- interaksi polimer dengan partikel polimer yang berdekatan. ⁽⁷⁾

Sebagai emulgator protein membentuk kulit yang tebal di sekeliling permukaan droplet-droplet yang teremulsi. ⁽⁸⁾

2.6. Stabilisasi vs Flokulasi

Apabila dua buah partikel saling mendekat maka akan terjadi suatu interpenetrasi segmen pada polimer-polimer yang berbeda dan kompresi terjadi jika jaraknya cukup dekat. Dengan demikian, pendekatan tersebut mengubah energi bebas sistem dan pilihan antara stabilisasi dan flokulasi ditunjukkan oleh tanda perubahan energi bebas total berikut :

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{pi}} - \frac{H}{12} \frac{a}{d}$$

dengan ΔG_{pi} adalah perubahan energi bebas karena interaksi polimer.

Term kedua menunjukkan interaksi van der Waals, dengan d adalah jarak antara permukaan partikel

a adalah radius partikel

$H = \pi^2 n^2 \beta^2$ dimana n adalah jumlah atom

dan β adalah konstanta London.

Dengan mengabaikan gaya tolak antara lapisan rangkap

listrik (karena jarak interaksinya cukup jauh) maka term pertama menjadi dominan. Perubahan energi bebas dapat dibagi dalam term entalpi dan entropi :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH menggambarkan perubahan interaksi molekuler (dari suatu polimer/pelarut ke polimer/polimer yang lain) pada interpenetrasi. Sedangkan term kedua, $-T\Delta S$, menggambarkan perubahan order sistem apabila molekul pelarut diganti dengan segmen-segmen polimer (loop, tail dan train) dalam zona interaksi. Kompresi rantai menyebabkan penurunan term kedua.

Pelarut yang baik bagi polimer akan menstabilkan dispersi karena interpenetrasi rantai polimer akan meningkatkan energi bebas sehingga ΔG menjadi positif. ⁽⁹⁾

Tanpa adanya gaya elektrostatis, maka gaya tolak tidak termasuk dalam interaksi long range. Aspek tolakan pada long range disebabkan oleh panjangnya rantai polimer. Dalam hal ini flokulasi tidak mengurangi tolakan antar partikel, tetapi flokulasi terjadi akibat ketidaklarutan dan pengendapan rantai stabilisator. ⁽¹⁰⁾

Sumber tolakan sterik antara partikel-partikel terdispersi adalah kenaikan energi bebas akibat overlapping antara lapisan-lapisan yang teradsorpsi. Stabilitas termodinamik suspensi ditentukan oleh kerja yang diperlukan untuk mengkonsentrasikan molekul pada saat partikel saling mendekat. Tebal lapisan teradsorpsi yang diperlukan untuk stabilisasi sebanding dengan besarnya radius partikel. Polimer-polimer hidrofilik seperti pati, gelatin, kasein susu, albumin telur, lesitin atau gum arab dapat bertindak sebagai stabilisator sterik. ⁽¹¹⁾

Adanya segmen-segmen deret (train) akibat adsorpsi polimer pada lapisan rangkap akan memodifikasikan lapisan Stern. Muatan permukaan akan turun karena adsorpsi segmen-segmen polimer menyebabkan penggantian counterion yang teradsorpsi secara spesifik dan menurunkan kapasitansi. ⁽¹²⁾

Flokulasi akan sulit terjadi jika hadir ion-ion aktif permukaan atau molekul-molekul seperti sabun dan polielektrolit yang teradsorpsi pada permukaan logam sehingga mempertebal lapisan Stern. ⁽¹³⁾

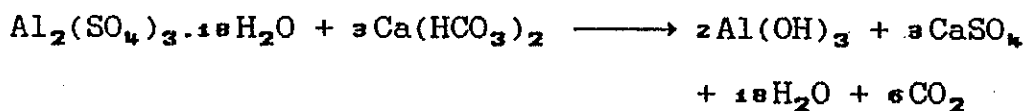
Dalam salah satu penelitiannya, O'Melia mengungkapkan bahwa adanya partikel-partikel yang lebih besar akan menggantikan atau mengusir partikel-partikel yang lebih kecil. ⁽¹⁴⁾

2.7. Pengaruh Koagulan dalam Air :

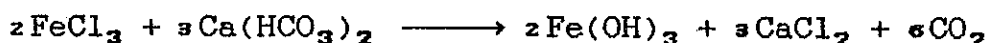
Kemungkinan Pembentukan Hidroksida Logam, M-OH

Peranan koagulan berawal dari terbentuknya flok hidroksida logam.

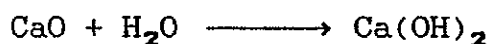
- a. Dalam suasana basa atau dengan adanya bikarbonat yang biasa terdapat dalam air, koagulan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ akan membentuk flok $\text{Al}(\text{OH})_3$ sebagai berikut :

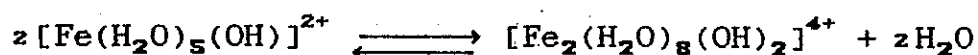


- b. Kemampuan FeCl_3 dalam membentuk flok juga ditentukan oleh adanya basa,



- c. FeSO_4 dapat membentuk flok $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bila ada CaO :





Dimer tersebut mengalami reaksi hidrolitik lebih lanjut dan membentuk kompleks hidroksida dengan derajat yang lebih tinggi yang dapat membentuk jembatan-jembatan hidroksida yang lebih banyak. Karena berkurangnya muatan spesi Fe(III) selama koordinasi dengan gugus hidroksida, maka terjadi penurunan tolakan antar ion sehingga terjadi kecenderungan untuk terpolimerisasi. Akhirnya koloidal polimer hidroksida dan endapan oksida ferihidrus yang tidak larut akan terbentuk.

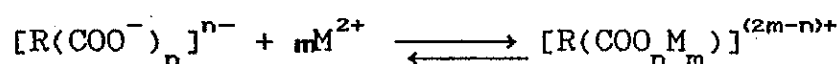
Demikian pula yang terjadi untuk Al(III).

Jadi pengaruh ion-ion logam multivalen pada koagulasi di atas tidak disebabkan oleh ion-ion itu sendiri tetapi oleh produk-produk hidrolisisnya yang sangat bergantung pada pH media. ⁽⁴⁷⁾

2.8. Koordinasi Kation Multivalen

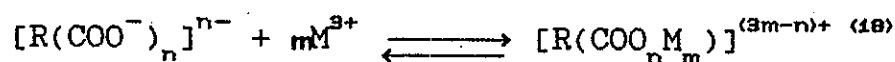
Selain dipengaruhi oleh pH media, stabilitas koloid hidrofilik juga dipengaruhi oleh komposisi gugus yang terionisasi dari permukaan hidrofil. Hal ini disebabkan oleh koordinasi kation multivalen pada gugus terionisasi, yang reaksinya disertai dengan penurunan muatan efektif partikel dan perubahan solvasi permukaannya.

Pembentukan kompleks dengan kation logam dapat menyebabkan pembalikan muatan partikel. Ion-ion logam multivalen itu dapat membentuk kompleks yang larut atau tak larut dengan senyawa-senyawa yang mengandung gugus-gugus karboksil, fenolik, hidroksil, sulfato atau fosfato.



Jumlah muatan negatif yang berkurang akan semakin banyak jika

ka valensi kation logam bertambah tinggi :



2.9. Teori Schulze-Hardy

Dalam hukumnya, Schulze dan Hardy mengungkapkan bahwa konsentrasi kritis koagulasi (ccc), yaitu konsentrasi elektrolit dimana pada saat itu koagulasi lambat berubah menjadi cepat secara tiba-tiba, berbanding terbalik dengan valensi koagulan sebagai :

$$\text{ccc (molekul/cm}^3\text{)} = \frac{(4\pi\epsilon_0)^3 (2^{11} \cdot 3^2 \cdot D^3 k^5 T^5 \gamma^4)}{\exp(4) e^6 A_{121}^2 z^6}$$

Pada temperatur 25°C dan perbandingan permitivitas media terhadap hampa, $D=80$, maka :

$$\text{ccc (mol L}^{-1}\text{)} = \frac{8,74 \cdot 10^{-30} \gamma^4}{z^6 A_{121}^2}$$

dimana γ adalah potensial permukaan

A adalah konstanta Hamaker

z adalah valensi ion ⁽¹⁹⁾

Selain ketiga hal di atas, ccc juga bergantung pada waktu yang telah berlalu sebelum evaluasi dilakukan dan pada keseragaman atau polidispersitas sampel. ⁽²⁰⁾

Pada konsentrasi counterion yang cukup tinggi, suspensi bisa kembali stabil karena adsorpsi counterion lebih lanjut akan membalik muatan. ⁽²¹⁾

2.10. Adsorpsi Polielektrolit

Polielektrolit adalah polimer linier atau rantai dari subunit identik yang kecil (kadang-kadang mengandung 2 atau 3 jenis subunit yang berbeda). Subunit-subunit itu mengandung gugus-gugus yang dapat terionisasi seperti -COOH , -OH , $\text{-PO}_3\text{H}_2$, -NH_3^+ dan $\text{-R}_1\text{NR}_2^+$.

Polielektrolit tersebut berbeda dengan polimer non-elektrolit. Polielektrolit bersifat larut dalam air, menghantarkan listrik, dapat dipengaruhi oleh gaya elektrostatik antara muatan-muatannya. Protein, protamina, nukleat dan asam-asam alginat, polisakarida dan sejumlah asam-asam poli merupakan polielektrolit alam. Ada 3 jenis polielektrolit yaitu anionik, kationik dan poliamfolit. ⁽²²⁾

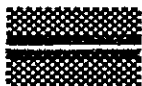
Flokulasi dengan polielektrolit terjadi melalui mekanisme jembatan sehingga interaksi kimia range-dekat, yang meliputi pembentukan ikatan hidrogen, dan ikatan-ikatan koordinasi menjadi jauh lebih penting daripada interaksi elektrostatis. Karena itu flokulasi akan tetap efisien sekalipun muatan polielektrolitnya sama dengan partikel-partikel yang diflokulasi. ⁽²³⁾

Menurut La Mer, molekul-molekul polimer dapat menyematkan diri pada permukaan partikel koloid pada satu atau lebih pusat adsorpsi dengan sisa molekul diberikan pada larutan. Perpanjangan segmen itu (tail dan loop) akhirnya teradsorpsi pada pusat aktif yang lain pada permukaan koloid di atas. ⁽²⁴⁾ Dengan demikian dispersi dapat teraglomerasi karena potensial tolakan dari lapisan rangkap di sekeliling partikel tereduksi. ⁽²⁵⁾

2.11. Agregasi-Diri Lempung vs Efektivitas Flokulasi

Lempung, seperti halnya bentonit, memiliki struktur lapisan rangkap yang berbeda pada partikel yang sama, yaitu plat bermuatan negatif dan tepi yang bermuatan positif. Ada tiga interaksi yang dapat terjadi, yaitu :

a. muka terhadap muka, (FF)



b. tepi terhadap muka, (EF)



c. tepi terhadap tepi, (EE)



Energi interaksi ketiga asosiasi tersebut diatur oleh kombinasi tiga (yang berbeda) lapisan rangkapnya. Karena perbedaan muatan lapisan rangkap antara tepi dan muka, maka dapat terjadi asosiasi tepi terhadap muka yang disebut koagulasi-diri.⁽²⁶⁾ Koagulasi diri ini dapat menurunkan efektivitas flokulasi oleh lempung (bentonit).