

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Adsorpsi

Adsorpsi adalah melekatnya atom atau molekul suatu zat pada zat lain. Adsorpsi terjadi karena suatu molekul pada antarmuka atau permukaan mengalami ketidakseimbangan gaya. Akibatnya molekul-molekul pada permukaan ini mudah sekali menarik molekul lain, sehingga keseimbangan gaya akan tercapai. Zat yang teradsorpsi biasanya terkonsentrasi pada permukaan atau antarmuka. Dengan teradsorpsinya molekul lain pada antarmuka, maka terjadi pengurangan dari tegangan permukaan dan adsorpsi akan berlangsung terus sampai energi bebas permukaan mencapai minimum. Ada dua jenis adsorpsi, yaitu adsorpsi fisik dan adsorpsi kimia.

Adsorpsi fisik dipengaruhi oleh gaya gaya Van der Waals yang lemah, adsorpsi ini bersifat reversibel. Penggunaan adsorpsi fisik antara lain adalah dalam penentuan luas permukaan zat padat, kromatografi, pemurnian gas, dan penukaran ion.

Pada adsorpsi kimia, ikatan yang terjadi adalah ikatan kimia yang kuat, adsorpsinya memerlukan energi pengaktifan, kalor adsorpsi lebih kurang sama dengan energi ikatan kimia, adsorpsi bersifat tak reversibel<sup>(5)</sup>.

## 2.2. Isoterm Langmuir Sederhana

Misal,  $\vartheta$  adalah fraksi permukaan yang tertutup oleh molekul, maka  $(1 - \vartheta)$  adalah fraksi permukaan kosong. Laju adsorpsi menjadi  $k_a [A] (1 - \vartheta)$ , dengan  $[A]$  konsentrasi gas dan  $k_a$  adalah sebuah tetapan. Laju desorpsinya menjadi  $k_{-a} \vartheta$ . Pada kesetimbangan, laju adsorpsi sama dengan laju desorpsi sehingga

$$k_a [A] (1 - \vartheta) = k_{-a} \vartheta \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{\vartheta}{1 - \vartheta} = \frac{k_a}{k_{-a}} [A] \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{\vartheta}{1 - \vartheta} = K [A] \dots\dots\dots (3)$$

dengan  $K$ , yang sama dengan  $k_a/k_{-a}$ , adalah tetapan keseimbangan proses adsorpsi. Persamaan di atas dapat dituliskan sebagai

$$\vartheta = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \dots\dots\dots (4)$$

dimana :

$k$  = tetapan kesetimbangan

$K$  = konstanta adsorpsi

## 2.3. Adsorpsi Kompetitif.

Berkenaan dengan inhibisi maupun kinetika reaksi permukaan yang melibatkan dua reaktan, isoterm dua zat yang teradsorpsi di permukaan yang sama menjadi penting sekali. Dimisalkan, bahwa fraksi permukaan yang tertutup oleh molekul berjenis A ialah  $\vartheta_A$  dan yang tertutup oleh B ialah  $\vartheta_B$ . Fraksi permukaan yang kosong ialah  $1 - (\vartheta_A + \vartheta_B)$ . Kalau kedua jenis zat teradsorpsi

tanpa terjadi disosiasi, maka fraksi permukaan yang tertutup oleh A dan B, berturut-turut sebagai

$$\theta_A = \frac{K_A [A]}{1 + K_A [A] + K_B [B]} \dots\dots\dots (5)$$

$$\theta_B = \frac{K_B [B]}{1 + K_A [A] + K_B [B]} \dots\dots\dots (6)$$

Menurut persamaan (5) dan (6), fraksi permukaan yang tertutup oleh salah satu zat akan berkurang kalau banyaknya zat lain meningkat. Hal ini dapat terjadi, karena molekul zat A dan B saling berkompetisi untuk memperebutkan situs-situs permukaan yang jumlahnya terbatas sekali. Adsorpsi demikian dikatakan sebagai adsorpsi kompetitif. Terdapat bukti, bahwa dua zat yang berlainan acap kali teradsorpsi pada dua kelompok situs yang berlainan pula. Di dalam hal demikian, tidak ada kompetisi antar molekul yang berlainan tersebut <sup>(4)</sup>.

#### 2.4. Adsorpsi Tak Ideal.

Penyimpangan terhadap persamaan Langmuir sering teramati. Mungkin karena permukaan adsorbennya tidak seragam atau mungkin juga karena interaksi antar molekul adsorbat. Molekul- molekul yang telah terikat pada permukaan bisa saja mempersulit terikatnya molekul-molekul lain pada situs situs di sebelahnya, atau bisa juga mempermudah. Hal ini menyebabkan terjadinya penyimpangan terhadap persamaan adsorpsi ideal.

Alasan lain bagi penyimpangan dari isoterm Langmuir adalah terjadinya adsorpsi lebih dari satu lapis yang dikenal sebagai adsorpsi lapis ganda. Apabila penyimpangan seperti itu terjadi, kadang kala hasilnya dengan isoterm adsorpsi empiris yang diusulkan oleh Freundlich. Menurut persamaan ini, banyaknya zat yang teradsorpsi,  $x$ , tertaut ke konsentrasi,  $c$ , menurut persamaan

$$x = k c^n \dots\dots\dots(7)$$

dengan  $k$  dan  $n$  ialah tetapan tetapan empiris. Persamaan tidak memperlihatkan kejenuhan bagi permukaan untuk melakukan adsorpsi. Banyak zat yang teradsorpsi tetap meningkat sejalan dengan peningkatan konsentrasi  $c$ . Plot  $\log x$  lawan  $\log c$  akan menghasilkan garis lurus dengan kemiringan  $n$ .

Isoterm lainnya yang berdaya guna, diusulkan oleh Slygin dan Frumkin :

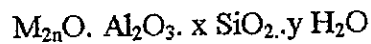
$$\theta = 1/f \ln ac \dots\dots\dots(8)$$

dengan  $f$  dan  $a$  adalah tetapan. Baik isoterm Frundlich maupun Slygin-Frumkin, keduanya didapatkan berdasarkan distribusi situs-situs permukaan menurut perbedaan energinya.<sup>(4)</sup>

## 2.5. Zeolit Alam.

Zeolit yang terdiri dari kristal alumino-silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah berkerangka tiga dimensi. Kation alkali atau alkali tanah tersebut dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur zeolit dan dapat menyerap air secara reversibel.

Kerangka dasar struktur zeolit terdiri dari unit-unit tetrahedral  $\text{AlO}_4$  dan  $\text{SiO}_4$  yang saling berhubungan melalui atom O dan di dalam struktur tersebut  $\text{Si}^{4+}$  dapat diganti dengan  $\text{Al}^{3+}$ , sehingga rumus empiris zeolit menjadi :



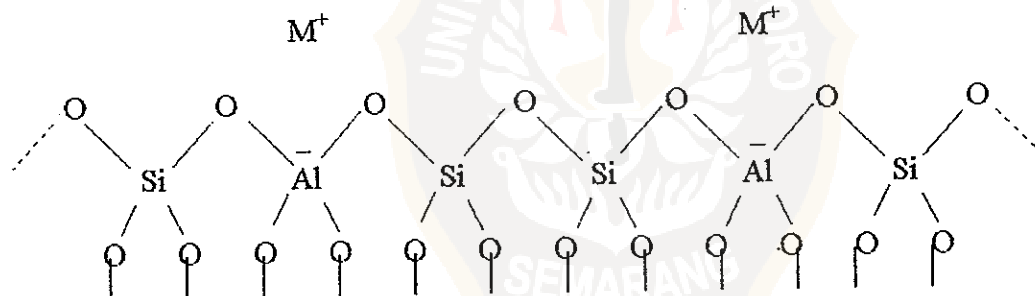
M = kation alkali atau alkali tanah

n = valensi logam alkali

x = bilangan tertentu (2 s/d 10)

y = bilangan tertentu (2 s/d 7)

Jadi zeolit terdiri dari tiga komponen yaitu : kation yang dipertukarkan ; kerangka alumina-silikat ; dan fasa air. Ikatan ion Al-O-Si membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali merupakan sumber kation yang mudah dipertukarkan. Sedangkan gambar struktur umum zeolit adalah :



Gb. 1. Struktur Zeolit

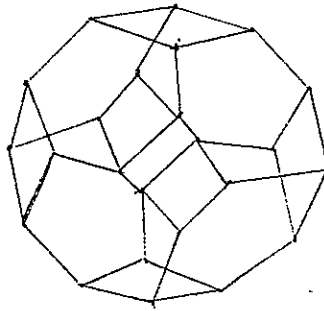
Satuan bangun zeolit merupakan kerangka tetrahedral dari atom-atom oksigen berbentuk unit-unit kecil  $\text{TO}_4$  (T : Si atau Al). Unit-unit  $\text{TO}_4$  ini merupakan pembangun dasar struktur zeolit.<sup>(8)</sup>



Gb.2. Unit Pembangun Sekunder

Unit-unit dasar ini biasanya mempunyai atom pusat  $\text{Si}^{4+}$ , namun dalam proses selanjutnya  $\text{Si}^{4+}$  ini akan digantikan oleh atom  $\text{Al}^{3+}$  melalui proses substitusi isomorfik, dan apabila hal tersebut terjadi maka akan terbentuk muatan negatif satu dalam struktur tetrahedral tersebut. Dalam perkembangan selanjutnya diketahui bahwa muatan negatif satu dari kerangka alumina-silika akan dinetralkan oleh kation-kation pengganti yang menempati rongga-rongga dalam kerangka tersebut.<sup>(9)</sup>

Topologi zeolit dalam hal ini digambarkan sebagai unit pembentuk sekunder atau Secondary Building Unit (SBU). Dalam SBU-SBU tersebut Si dan Al ditempatkan disudut yang digambarkan membentuk jaringan yang melingkar. Sedangkan atom oksigen terdapat ditengah garis yang hanya dapat digambarkan secara tiga dimensi. Kristalinitas zeolit ditentukan oleh perbedaan bentuk dan ukurannya. Dalam hal ini dapat dibuat dalam jumlah yang lebih besar dengan jalan mengkombinasikan “pembangun bentuk” (*Building Block*) yang membentuk rongga-rongga dan sistem saluran. Salah satu diantaranya adalah bentuk oktahedron terpotong yang lebih umum diketahui sebagai sangkar sodalit (*Sodalit Cage*) atau beta cage.



Gb.3. Sangkar Sodalit

Tiap sangkar sodalit mengandung 24 ikatan tetrahedron. Ikatan sangkar selanjutnya akan membentuk suatu zeolit yang berbeda-beda. Sangkar sodalit yang terikat melalui cincin ganda lingkaran 4 akan membentuk zeolit A. Sedangkan zeolit X dan Y terbentuk melalui ikatan ganda lingkaran 6. Hasil pembentukan sangkar yang mengandung 26 unit tetrahedral seperti pada kebanyakan faujasit disebut dengan super cage yang berdiameter  $12,7\text{\AA}$ . Tiap-tiap struktur zeolit mengandung saluran-saluran unik yang tersusun membentuk variasi jaringan satu, dua atau tiga dimensi.<sup>(7)</sup>

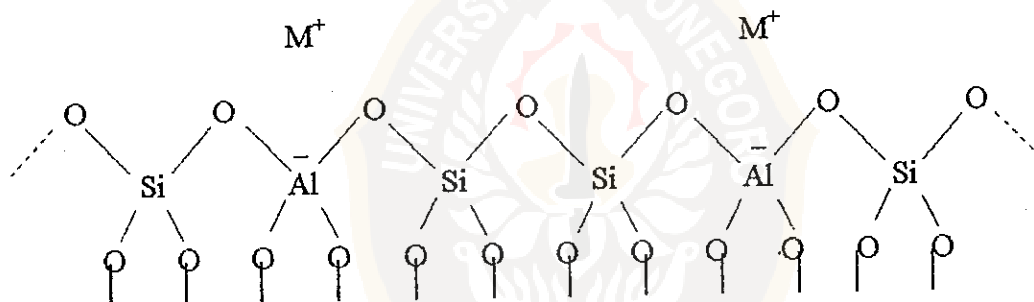
Menurut kejadiannya secara garis besar terdapat tiga macam zeolit alam yaitu : zeolit yang berasal dari batuan vulkanik, dari batuan sedimentasi dan zeolit dari batuan metamorfosa yang karena proses pelapukan alam lebih lanjut membentuk zeolit. Zeolit alam vulkanik biasanya mempunyai sifat kimia dan fisik yang kompleks dan porous, termasuk didalam kelompok ini adalah zeolit jenis philipsit, faujasit, modernit dan chabasit. Sedangkan zeolit dari batuan batuan sedimen mempunyai butiran yang lebih kecil dengan metamorfosis yang rendah. Termasuk di dalam jenis ini adalah zeolit jenis chlipnottiolit, analcim, erionit dan sebagian kecil chabasit. Zeolit alam yang berasal dari batuan metamorfosis

mempunyai perbedaan yang nyata pada permukaan endapan zeolit dan mempunyai tingkat metamorfis tertentu.<sup>(1)</sup>

## 2.6. Pertukaran Ion Pada Zeolit

Gugus aktif zeolit melibatkan beberapa faktor yang berbeda, antara lain : logam penyeimbang, gugus hidroksil maupun gugus atau logam lain yang terikat di dalamnya.

Gugus aktif berbeda akan berpengaruh terhadap fungsi zeolit sebagai penukar ion. Gugus aktif penukar kation dimiliki oleh zeolit yang mempunyai kation dalam rongga sebagai penyeimbang muatan yang dapat dipertukarkan dengan kation lain bila suatu larutan elektrolit dilewatkan dalam padatan zeolit.



Apabila zeolit berperan sebagai penukar ion maka gugus yang sangat berperan adalah gugus hidroksil sebagai anion yang mudah untuk dipertukarkan (*leaving group*).<sup>(9)</sup>

## 2.7. Kobalt

Kobalt larut dalam HNO<sub>3</sub> encer. Kobalt mempunyai bilangan oksidasi Co<sup>2+</sup> dan Co<sup>3+</sup> tetapi lebih stabil pada bilangan oksidasi Co<sup>2+</sup>. Konfigurasi



elektron Kobalt adalah  $4s^2 3d^7$  dan hibridisasinya  $3d^7$ .  $Co^{2+}$  mempunyai jari-jari  $0,745A^0$ .<sup>(2)</sup>

## 2.8. Nikel

Nikel larut dalam  $HNO_3$  encer dan mempunyai bilangan oksidasi  $Ni^{2+}$ . Konfigurasi elektron Ni  $4s^2 3d^8$  dan hibridisasinya  $3d^8$ .  $Ni^{2+}$  mempunyai jari-jari  $0,69 A^0$ . Mempunyai bilangan keelektronegatifan 1,8 skala Pauling.<sup>(2)</sup>

