

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kadmium

Pada sistem periodik unsur-unsur, kadmium termasuk golongan II B bersama-sama dengan seng dan merkuri. Kelimpahan kadmium di alam termasuk rendah, namun unsur ini sudah lama dikenal kerana mudah diperoleh dari bijihnya. Kadmium biasanya ditemukan bersama-sama dengan logam lain, terutama seng dan timah, dengan kadar 0,2- 0,4 %.⁽⁴⁾

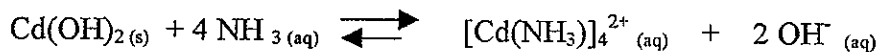
Nomor atom	48
Berat atom	112,4 g. mol ⁻¹
Konfigurasi e ⁻	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²
Titik leleh	321 °C
Titik didih	768 °C
Densitas	8,6 g/mL ⁽⁵⁾

Kadmium digunakan untuk berbagai keperluan hidup sehari-hari. Kadmium baik untuk campuran keramik, enamel dan plastik. Kadmium juga digunakan dalam industri plating, komponen baterai Ni \ Cd dan sebagai pigmen (CdS dan CdSe)⁽¹⁾

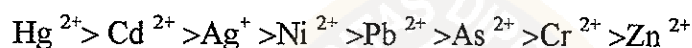
Kadmium dapat larut dalam larutan asam encer:



Kadmium tidak larut dalam alkali. NaOH mengendapkan Cd^{2+} menjadi endapan putih $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($K_{sp} = 2,5 \cdot 10^{-14}$).⁽⁶⁾ Endapan larut melalui pembentukan kompleks dengan amoniak berlebihan dengan reaksi :^(4,7)



Semua logam pada batas konsentrasi tertentu dapat menyebabkan pengaruh negatif terhadap organisme air. Bioakumulasi logam pada organisme air dapat mempengaruhi aktivitas enzim, bersifat teratogenik, mutagenik bahkan karsinogen. Hasil penelitian terdahulu berdasarkan L_{D50} selama 48 jam, pengaruh sinergis, efek subletal, bioakumulasi dan bahayanya bagi konsumen ikan menyatakan bahwa urutan toksisitas beberapa logam terhadap organisme air sebagai berikut: ⁽¹⁾



Toksisitas letal kadmium sebagai L_{D50} selama 96 jam terhadap beberapa organisme air cukup rendah, pada ikan 22-55 ppm, moluska 2,2 – 35 ppm dan pada krustaceae 0,015 – 437 ppm. ⁽⁸⁾ Pada manusia, keracunan kadmium dalam jangka waktu yang lama dapat menyebabkan kerusakan hati, ginjal dan tulang. Kadmium (Cd^{2+} $r = 95$ pm) memiliki sifat kimia yang sangat mirip dengan Ca^{2+} ($r = 100$ pm) dan Zn^{2+} ($r = 74$ pm). Kadmium dapat mengganggu bahkan mengganti posisi seng dalam sistem sistein – seng enzim. Kadmium mungkin juga dapat mensubstitusi kalsium pada tulang. ⁽⁹⁾

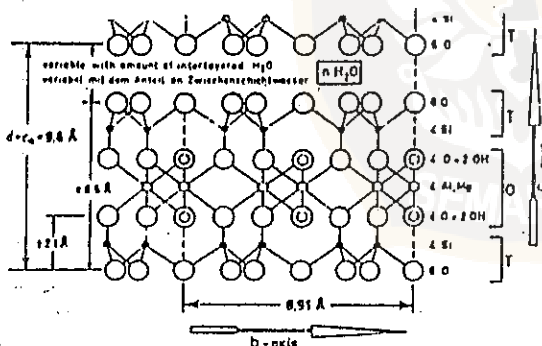
2.2 Bentonit

Ross dan Shanon, 1926, mendefinisikan bahwa bentonit adalah tanah yang berasal dari alterasi abu vulkanik, tersusun sebagian besar oleh montmorilonit. ⁽¹⁰⁾

Gillson, 1960, menyatakan bahwa bentonit merupakan lempung yang mengandung 85 % montmorilonit. ⁽²⁾

Berdasarkan kemampuan mengembangnya ketika dimasukkan ke dalam air, bentonit dapat dibedakan menjadi bentonit natrium, bentonit kalsium dan bentonit campuran. Bentonit natrium memiliki ion Na^+ paling melimpah, sebagai kation yang dapat dipertukarkan. Kemampuan mengembangnya sangat tinggi, ⁽¹¹⁾ kira-kira delapan kali volume keringnya. ⁽²⁾ Bentonit kalsium memiliki ion Ca^{2+} paling melimpah, sebagai kation yang dapat dipertukarkan, memiliki kemampuan mengembang rendah ⁽²⁾, lebih rendah dari lempung pada umumnya. ⁽¹¹⁾ Bentonit campuran memiliki kemampuan mengembang menengah, diantara bentonit kalsium dan bentonit natrium

2.3 Montmorilonit



Gb1. Struktur montmorilonit ^(10,12)

Montmorilonit tersusun atas dua lapisan tetrahedral silika dan satu unit oktahedral alumina. Oksigen dari suatu lapisan montmorilonit (silika-alumina-silika), berhadapan dengan oksigen silika tetrahedral lapisan tetangganya. Konsekuensi struktur tersebut, terdapat ikatan yang lemah antar lapisan. Perubahan

yang menyolok terjadi ketika air atau molekul polar lain, misalnya molekul organik tertentu, masuk ke dalam ruang antar lapisan montmorilonit, terjadi pengembangan ke arah sumbu c. Panjang unit montmorilonit pada sumbu c bervariasi dari 9,6 Å, ketika tidak terdapat molekul polar diantara unit-unit lapisannya, sampai terjadi pemisahan pada beberapa kasus.⁽¹⁰⁾

Secara teori, formula montmorilonit adalah $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{nH}_2\text{O}$ dan komposisinya 66,7% SiO_2 , 28,3 % Al_2O_3 dan 5% H_2O . Montmorilonit alam selalu berbeda dengan formula teoritiknya karena adanya substitusi isomorfis. Substitusi dapat terjadi pada kisi tetrahedral, dimana silikon digantikan aluminium atau fosfor. Substitusi lebih banyak terjadi pada kisi oktahedral, dimana aluminium digantikan oleh magnesium, besi, seng, nikel dan sebagainya. Substitusi tersebut selalu menghasilkan ketidakseimbangan muatan, terjadi kelebihan muatan negatif yang terlokalisasi. Sebagai kompensasi diperlukan kation-kation penyeimbang muatan. Kation – kation penyeimbang dapat dipertukarkan,^(3,10) a.l kalsium, magnesium, litium, kalium atau natrium.⁽¹¹⁾ Mungkin pula terjadi perubahan oksigen menjadi hidroksi sebagai kompensasi ketidakseimbangan muatan.⁽¹⁰⁾

2.4 Sistem Ikatan Lempung Air

Air yang berbatasan langsung dengan lempung memiliki sifat fisik yang berbeda dengan air yang normal. Sifat air yang spesifik tersebut hanya terbatas pada jarak tertentu saja dari permukaan lempung.

Mekanisme terikatnya air pada lempung dapat melalui :

a. Pembentukan Ikatan Hidrogen.

Ikatan hidrogen dapat terjadi antara oksigen atau gugus hidroksil lempung dengan atom hidrogen atau oksigen molekul air. Pasangan elektron bebas oksigen lempung dengan mudah mengalami pengutuban karena adanya kelebihan muatan negatif pada kisi lempung akibat substitusi isomorfis. Kemudahan mengutub menyebabkan terjadinya ikatan hidrogen yang kuat antara oksigen lempung dengan molekul - molekul air yang terikat langsung pada lempung. Selanjutnya ikatan hidrogen menyebabkan perubahan distribusi elektron pada molekul air yang terikat lempung dan memicu terjadinya ikatan hidrogen dengan molekul – molekul air lain, pada lapisan tersebut dan pada lapisan berikutnya. Kekuatan ikatan hidrogen semakin turun dengan semakin jauhnya molekul air dari permukaan lempung, rigiditas penataan molekul-molekul air semakin berkurang. Jenis ikatan hidrogen kedua adalah ikatan antara gugus hidroksil lempung dengan molekul- molekul air. Kelebihan muatan negatif kisi lempung menyebabkan *proton* pada gugus hidroksil terhalangi sehingga pasangan elektron bebas pada oksigen molekul-molekul air terdistorsi yang menyebabkan kekuatan ikatan hidrogen pada gugus hidroksil kurang kuat dibandingkan pada oksigen, namun perbedaan tersebut sangatlah kecil.

b. Hidrasi kation \ Osmosis

Kecenderungan kation-kation untuk tersolvasi sama antara kation – kation dalam lempung dengan kation - kation dalam larutan. Kecenderungan tersebut

mendorong air masuk ke dalam lempung, terjadilah osmosis. Hidrasi kation-kation dalam lempung, menurut Janert⁽¹³⁾, merupakan hidrasi parsial. Argumen yang dikemukakannya adalah data panas pembasahan (heat of wetting: panas yang timbul ketika lempung kering dimasukkan air). Panas pembasahan hanyalah sebagian dari total energi hidrasi kation-kation dalam larutan encer. Panas pembasahan lempung Ca 1/9 panas hidrasi, pada lempung Na 1/5 panas hidrasi.

Kebanyakan peneliti memiliki kesamaan pendapat bahwa struktur air yang terserap dekat permukaan lempung adalah seperti struktur es, meskipun mereka berbeda pendapat mengenai jarak antar atom oksigennya. Distorsi dimungkinkan terjadi karena kehadiran kation-kation terserap, mungkin lebih tepat jika struktur air tersebut dikatakan merupakan struktur yang serupa kristal (quasi crystalline).

Densitas air yang memiliki struktur seperti kristal es menurut beberapa peneliti lebih dari 1, namun beberapa peneliti lain berpendapat kurang dari 1, tebalnya menurut Houwink 25 Å, menurut Matson 40 Å. Grim dan Chutbert berpendapat tebal air tersebut pada Na-montmorilonit tiga lapisan air, pada Ca-montmorilonit empat lapisan air (± 10 Å). Namun sifat air yang diserap menurut Low masih berbeda dengan air normal sampai jarak 60 Å dari permukaan lempung. Dari studi viskositas terhadap sistem lempung air, Low berpendapat air yang terserap lempung dekat permukaan memiliki viskositas tinggi. Energi aktivasi untuk bergerak dalam air tersebut lebih tinggi karena adanya ikatan hidrogen yang kuat.⁽¹³⁾

2.5 Pertukaran Ion

Pertukaran ion biasanya dipahami sebagai pertukaran ion - yang bermuatan sama antara padatan tak larut dengan larutan.⁽¹⁴⁾ Padatan memiliki kelebihan muatan listrik yang dinetralkan oleh kation / anion penyeimbang muatan. Jika penyeimbang muatan berupa kation maka disebut penukar kation dan jika anion disebut penukar anion.^(3,15)

Reaksi pertukaran ion umumnya reversibel. Pertukaran ion merupakan reaksi stokiometris. Bila ion monovalen A^+ dari penukar P dipertukarkan dengan ion divalen C^{2+} dari larutan:



Tetapan kesetimbangan pertukarannya:

$$K_c = \frac{[P_2C^{2+}][A^+]^2}{[PA^+]^2[C^{2+}]} \dots\dots\dots (1)$$

Persamaan tersebut dapat pula ditulis sebagai berikut:

$$\frac{\bar{x}_c}{(1 - x_c)} = K_c \frac{[C^{2+}]x_c}{[C^{2+}](1 - x_c)^2} \dots\dots\dots (2)$$

\bar{x}_c = fraksi mol ion C^{2+} dalam penukar

x_c = fraksi mol ion C^{2+} dalam larutan

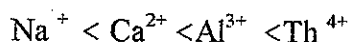
Pada pertukaran antar ion monovalen, kapasitas pertukaran ion tiap satuan volume tidak mempengaruhi tebaran keseimbangan antar ion monovalen.

$$\frac{\bar{x}_A}{(1 - x_A)} = K_c \frac{x_A}{(1 - x_A)} \dots\dots\dots (3)$$

\bar{x}_A = fraksi mol ion A^+ dalam penukar

x_A = fraksi mol ion A^+ dalam larutan

Kecenderungan penukar ion memilih kation tertentu dibandingkan kation lain merupakan sifat yang amat penting. Kecenderungan tersebut akan menentukan dapat / tidaknya kation yang bermuatan sama dipisahkan atau urutan ion terelusi dari penukar pada percobaan menggunakan kolom penukar ion. Pada konsentrasi larutan rendah dan temperatur kamar penukar ion cenderung memilih ion yang valensinya tinggi:



Pada kondisi yang serupa, ion-ion univalen dipilih berdasarkan urutan jari-jari kation terhidrat, semakin kecil semakin dipilih.⁽¹⁴⁾



Kecepatan pertukaran ion dipengaruhi oleh transfer massa _ yaitu difusi ion di dalam film dan dalam pori penukar _ dan reaksi kimia. Reaksi kimia dapat menjadi penentu kecepatan pertukaran bila reaksi tersebut berjalan sangat lambat dibandingkan dengan transfer massa. Dalam kenyataan , reaksi ionik baik dalam larutan maupun dalam penukar umumnya berjalan sangat cepat, dengan demikian kecepatan pertukaran hanya ditentukan oleh transfer massa yaitu difusi ion melalui film atau difusi di dalam pori.

Beberapa faktor yang mendukung kecepatan pertukaran ditentukan oleh difusi ion melalui film:

- Konsentrasi larutan yang rendah, daya dorong dalam larutan kecil.
- Kapasitas penukar yang besar, daya dorong dalam penukar besar.

- Partikel yang kecil, sehingga jarak transfer massa dalam penukar pendek.
- Struktur penukar yang terbuka.
- Selektivitas, yaitu bila penukar cenderung untuk memilih ion yang akan tertaut dibandingkan ion yang sudah diikat.
- Agitasi / hasutan larutan yang tak efektif.

Semua faktor tersebut telah diringkas oleh Helfferich dalam sebuah persamaan sebagai berikut:

$$He \cong \frac{\bar{C}D\delta}{CD_r}(5 + 2\alpha_{AB}) \dots\dots(4)$$

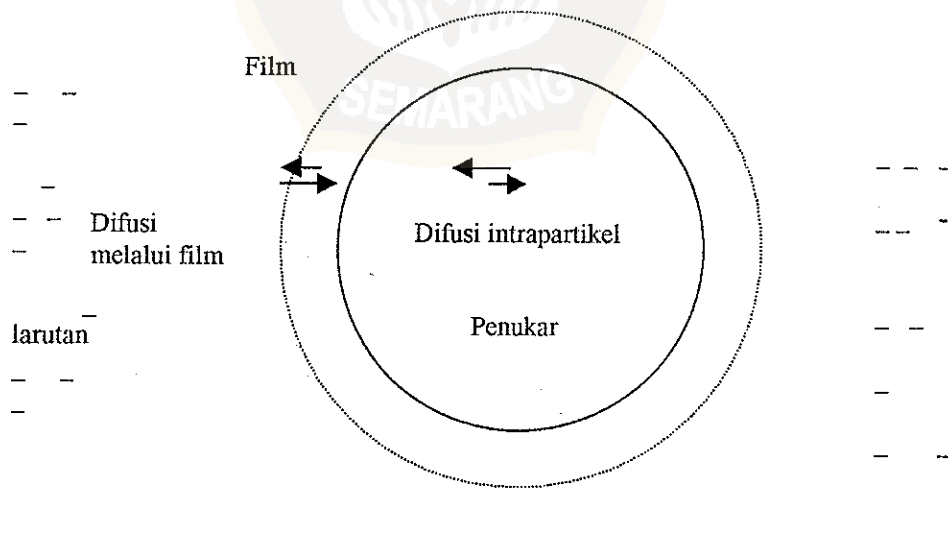
Jika $He \ll 1$, kecepatan pertukaran ditentukan oleh difusi intrapartikel

$He \gg 1$, kecepatan pertukaran ditentukan oleh difusi ion melalui film

δ = tebal film nerst D = koefisien difusi dalam larutan

C = konsentrasi larutan \bar{D} = koefisien difusi dalam penukar

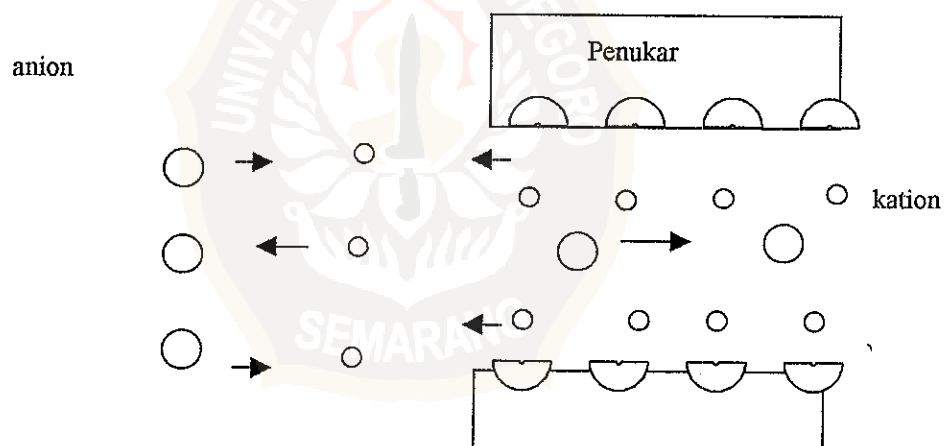
\bar{C} = kapasitas penukar α_{AB} = faktor selektivitas ion A dan B



Gb.3 Difusi ion melalui film dan intra partikel pada pertukaran ion

Pada konsentrasi larutan rendah (0,001 N) kecepatan pertukaran ditentukan oleh difusi ion melalui film. Pada konsentrasi larutan tinggi (0,3 N) penentu kecepatan pertukaran adalah difusi ion di dalam partikel penukar.⁽¹⁵⁾

Pada saat kation bermigrasi di dalam pori penukar, kation tersebut bergesekan dengan pelarut. Karena jumlah kation dalam penukar di dalam penukar lebih banyak dibandingkan anion gaya gesek kation tak diimbangi gaya gesek anion. Pada kondisi yang demikian gaya gesek kation mendorong pelarut untuk bergerak bersamanya. Peristiwa tersebut disebut konveksi cairan. Kecepatan konveksi cairan dalam pori relatif lebih besar dibandingkan mobilitas kation di dalam cairan, akibatnya kation ion bergerak relatif lebih cepat dibandingkan mobilitas aslinya.



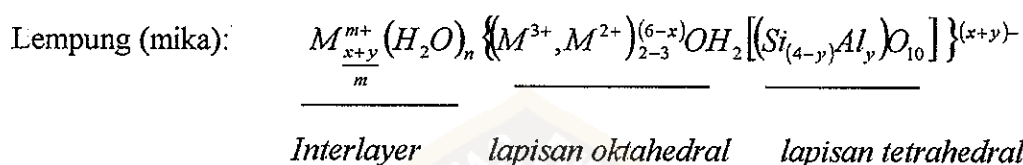
Gb.4 Konveksi pada penukar ion^(3,15)

2.6. Bentonit Sebagai Penukar Ion

Lempung memiliki struktur yang kaku, berdimensi dua. Kebanyakan lempung memiliki situs aktif hanya di permukaan saja. Karena kemampuan

mengembangnya , bentonit dapat pula mempertukarkan kation di dalam kristal. Selama proses mengembang lapisan air berikatan dengan lapisan silikat. Kation kemudian dapat bergerak. Energi aktivasi pertukaran yang rendah memungkinkan kation pada situs aktif dapat dipertukarkan dengan kation-kation lain dalam larutan. ⁽³⁾

Kapasitas penukar ion pada lempung ditentukan oleh tingkat substitusi isomorfis. Lempung dengan rapat muatan tinggi memiliki kapasitas penukar ion yang lebih besar.



Meningkatnya rapat muatan meningkatkan daya ikat antar lapisan. Dengan demikian meningkatnya rapat muatan selain meningkatkan kapasitas juga membatasi kemampuan mengembang lempung. Pada batas nilai tertentu entalpi hidrasi tidak lagi cukup untuk mengimbangi besarnya gaya elektrostatis, lokasi pertukaran pada interlayer tidak dapat diakses dan hanya situs aktif dipermukaan saja yang dapat dipertukarkan. Bentonit memiliki rapat muatan per unit (x+y) yang tidak besar , namun karena dapat mengembang bentonit memiliki kapasitas pertukaran yang relatif tinggi. Kapasitas pertukaran bentonit / montmorilonit 60-130 meq/ 100 g, (40- 110/100 g situs aktif di dalam kristal), bahkan dapat mencapai 185 meq/ 100 g.

Proses pertukaran pada situs aktif di permukaan berjalan cepat. Pertukaran pada interlayer lempung umumnya berjalan lambat, namun dalam bentonit

pertukaran tersebut berjalan cepat, pertukaran cepat mencapai 70-90 % kapasitas pertukaran, kecepatan pertukaran kemudian menurun dan sisa 5-10% kapasitas pertukaran dicapai dalam waktu yang lama. Pada bentonit dengan kation monovalen kemampuan mengembangnya dapat mencapai beberapa puluh nm. Pada kondisi demikian sifat molekul-molekul dalam interlayer mendekati sifat molekul di dalam larutan. ⁽³⁾

