

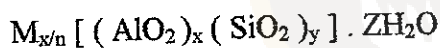
BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Zeolit pertama kali ditentukan oleh Baron Axel Cronstedt pada tahun 1756 sebagai gabungan mineral-mineral^[6]. Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali/alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Ion-ion logam tersebut dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur zeolit dan dapat menyerap air secara reversibel^[1].

2.1. Struktur dan Komposisi Zeolit

Zeolit merupakan kristal berongga yang terbentuk oleh jaringan Alumina-Silika tetrahedral tiga dimensi dan mempunyai struktur yang relatif teratur dengan rongga yang di dalamnya terisi oleh ion logam alkali atau alkali tanah sebagai penyumbang muatannya^[1].

Rumus molekul zeolit :



Dimana :

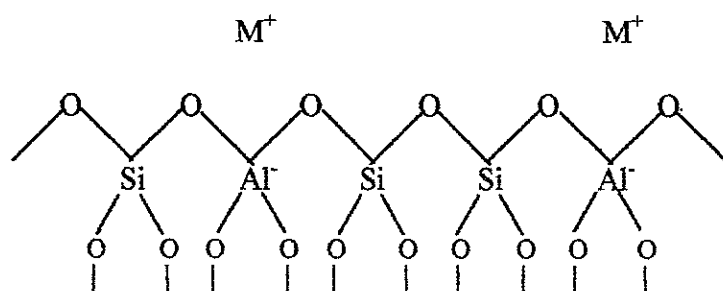
M : Kation alkali/alkali tanah valensi n yang dapat dipertukarkan.

[(AlO₂)_x (SiO₂)_y] : Kerangka alumina silikat.

Z H₂O : Air zeolit.

Zeolit terdiri atas 3 komponen yaitu kation yang dipertukarkan, kerangka alumina silikat dan fasa air. Ikatan ion Al-Si-O membentuk

struktur kristal, sedangkan logam alkali merupakan sumber kation yang mudah dipertukarkan^[1].



Gambar 1. Struktur umum zeolit

Dalam struktur tersebut Si^{4+} dapat diganti dengan Al^{3+} . Substitusi Si^{4+} oleh Al^{3+} dalam struktur, membuat ketidakseimbangan elektris dan mempertahankan kenetralan elektris secara keseluruhan, tiap tetrahedron (AlO_4) memerlukan muatan positif penyeimbang. Ini disediakan oleh kation elektrostatis dalam zeolit^[6].

2.2. Sifat Kimia Zeolit

Zeolit mempunyai struktur berongga yang diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori yang tertentu. Oleh sebab itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, penyerap bahan / adsorben dan katalisator. Sifat zeolit meliputi :

a. Dehidrasi

Sifat dehidrasi dari zeolit akan berpengaruh terhadap sifat adsorpsinya. Zeolit dapat melepaskan molekul air dari dalam rongga permukaan yang menyebabkan medan listrik meluas ke dalam rongga utama

dan efektif berinteraksi dengan molekul yang akan diadsorpsi. Jumlah molekul air sesuai dengan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan.

b. Adsorpsi

Dalam keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air bebas yang berada di sekitar kation, bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu $300^{\circ} - 400^{\circ} \text{ C}$ maka air tersebut akan keluar sehingga dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan. Dehidrasi menyebabkan zeolit mempunyai struktur pori yang sangat terbuka, dan mempunyai luas permukaan internal yang luas sehingga mampu mengadsorpsi sejumlah besar substansi selain air. Ukuran cincin utama dalam rongga menentukan ukuran molekul yang dapat diadsorpsi. Zeolit mempunyai kemampuan spesifik yang tinggi dan dapat dimanfaatkan untuk pemurnian/pemisahan.

c. Penukar ion

Ion-ion pada rongga atau kerangka berguna untuk menjaga kenetralan zeolit. Ion-ion dapat bergerak bebas sehingga pertukaran ion yang terjadi tergantung dari ukuran dan muatan maupun jenis zeolitnya. Sifat sebagai penukar ion dari zeolit tergantung dari sifat kation, suhu dan jenis kation. Penukaran kation dapat menyebabkan perubahan beberapa sifat zeolit seperti stabilitas terhadap panas, sifat adsorpsi dan aktifitas katalitis.

d. Katalis

Ciri dari zeolit yang menentukan sifat khusus mineral ini adalah adanya ruang kosong yang akan membentuk saluran di dalam strukturnya.

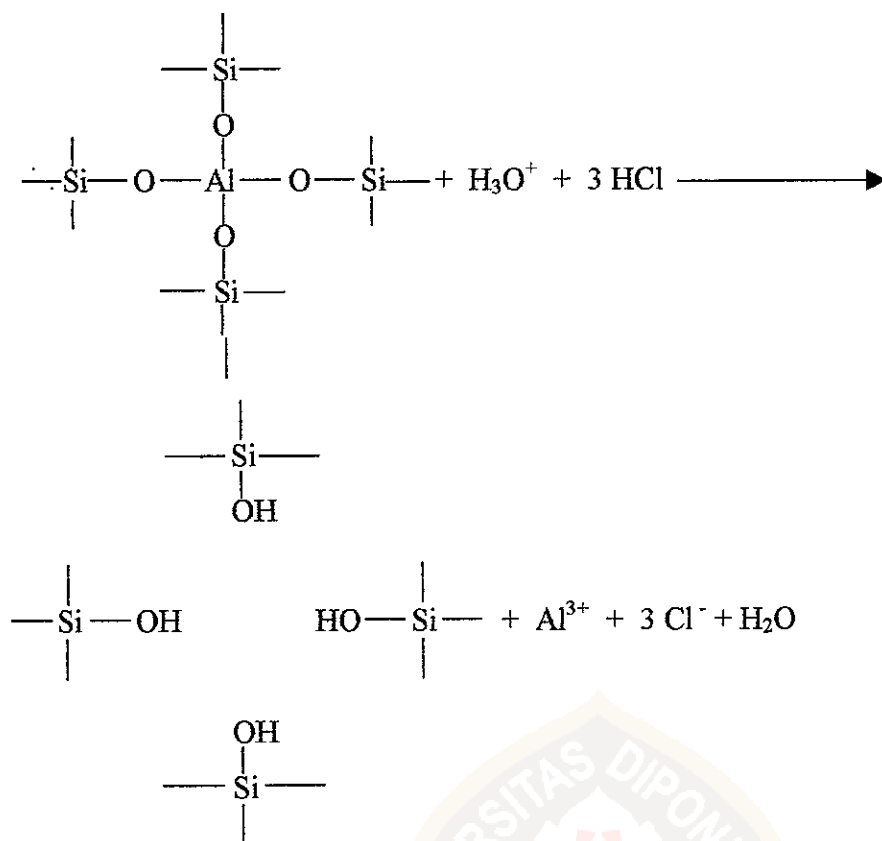
Bila zeolit digunakan pada proses penyerapan atau katalistis maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas diantara kristal. Zeolit merupakan katalisator yang baik karena mempunyai pori-pori yang besar dengan permukaan yang luas.

e. **Penyaring/Pemisah**

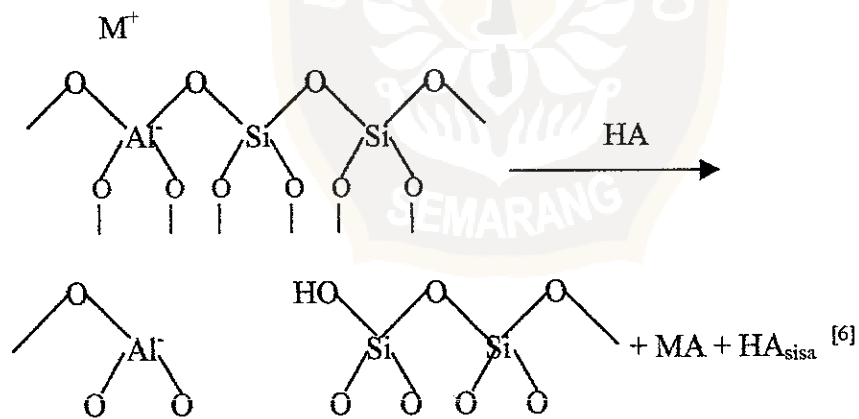
Zeolit dapat memisahkan molekul gas/zat lain dari suatu campuran tertentu karena mempunyai ruang hampa yang cukup besar dengan garis tengah yang bermacam-macam (berkisar 2-8 Å). Volume dan ukuran garis tengah ruang hampa dalam kristal-kristal ini menjadi dasar kemampuan zeolit untuk bertindak sebagai penyaring molekul. Molekul yang berukuran lebih kecil dapat masuk ke dalam pori sedangkan yang berukuran lebih besar dari pori akan tertahan/ditolak^[2].

2.3. Dealuminasi

Dealuminasi adalah proses pengusiran aluminium dari kerangka zeolit. Dan hal ini berpengaruh terhadap perbandingan Si/Al. Rongga atau tempat yang ditinggalkan oleh atom Al diharapkan dapat diisi oleh atom silikon, bentuk zeolit dengan kandungan silikon yang tinggi relatif lebih stabil pada temperatur tinggi^[2]. Zeolit rentan terutama jika diserang oleh asam karena sebagian besar lokasi aluminasinya terletak di permukaan dan sedikit sekali yang terlindung. Model pemisahan aluminium dari kerangkanya akibat perlakuan asam sebagai berikut :



Gambar 2. Pemisahan aluminium dari kerangkanya karena perlakuan asam



Gambar 3. Reaksi zeolit dengan asam

Berdasarkan rasio Si/Al zeolit dapat digolongkan sebagai berikut :

a. Zeolit silika rendah

Zeolit ini hampir jenuh oleh aluminium dalam kerangkanya dengan perbandingan Si/Al mendekati satu. Bentuk kerangka molekul merupakan tetrahedral aluminosilikat. Banyak mengandung penukar ion. Kedua sifat ini menimbulkan permukaan yang sangat heterogen. Permukaannya sangat selektif untuk air, senyawa polar dan berguna untuk pengeringan, pemurnian. Volume pori-pori dapat mencapai $0,5 \text{ cm}^3/\text{volume zeolit (cm}^3\text{)}$.

b. Zeolit silika sedang

Zeolit jenis ini lebih stabil terhadap panas dan asam daripada zeolit silika rendah dan mempunyai perbandingan Si/Al = 5. Permukaannya masih heterogen dan sangat selektif untuk air dan molekul polar lainnya. Contohnya adalah mordenit, erionit, klinoptilolit.

c. Zeolit silika tinggi

Zeolit ini mempunyai perbandingan kadar Si/Al antara 10–100 bahkan lebih. Permukaannya mempunyai karakteristik lebih homogen dan selektif dalam organofilik dan hidrofobik. Zeolit jenis ini sangat kuat untuk menyerap molekul-molekul organik yang rendah kepolarannya dan hanya sedikit bereaksi dengan air dan molekul yang kepolarannya tinggi. Contohnya adalah ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21.

d. Zeolit Si

Zeolit silika tidak mengandung aluminium atau kation yang bersifat organofilik dan hidrofobik yang mampu memisahkan molekul-molekul organik dari air. Silikasit memiliki kekurangan gugus hidroksil yang memberi sejumlah situs hidrofilik yang mampu berinteraksi dengan molekul air dan molekul polar. Contohnya adalah zeolit silika atau silikasit ^[7].

2.4. Adsorpsi dari larutan

Suatu molekul pada antar muka/permukaan mengalami ketidakseimbangan gaya, akibatnya molekul-molekul pada permukaan ini mudah sekali menarik molekul lain sehingga keseimbangan gaya akan tercapai. Melekatnya atom/molekul suatu zat padat pada permukaan zat lain ini disebut adsorpsi. Zat yang teradsorpsi biasanya terkonsentrasi pada permukaan atau antar muka. Molekul dan atom dapat menempel pada permukaan dengan dua cara yaitu fisisorpsi (adsorpsi fisik) dan kemisorpsi (adsorpsi kimia). Dalam fisisorpsi terdapat antaraksi Van der Waals antara adsorbat dan adsorben. Antaraksi Van der Waals mempunyai jarak yang jauh, lemah dan energi yang dilepaskan jika partikel teradsorpsi mempunyai orde besaran yang sama dengan entalpi kondensasi. Entalpi fisisorpsi dapat diukur dengan mencatat kenaikan temperatur sampel dengan kapasitas kalor yang diketahui dan nilainya sekitar -20 KJ/mol. Perubahan entalpi yang kecil ini tidak cukup untuk menghasilkan pemutusan ikatan sehingga molekul yang terfisisorpsi tetap mempertahankan identitasnya. Dalam kemisorpsi partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan

kimia (ikatan kovalen). Entalpi kemisorpsi jauh lebih besar dari fisorpsi, nilainya sekitar 200 KJ/mol. Kemisorpsi bersifat eksoterm karena proses yang terjadi adalah spontan dan memerlukan ΔG negatif. Kebebasan translasi adsorbat akan berkurang jika terjadi adsorpsi sehingga ΔS negatif. Agar ΔG negatif ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) maka ΔH harus negatif (disebut proses eksoterm)^[15].

2.5. Komposisi Kimia Ubi Kayu

Ubi kayu (*Manihot esculenta* CRANTZ) dikenal melalui pengolahannya menjadi tapioka dan gaplek. Umbi ubi kayu terdiri atas kulit luar 0,5–2 % dan kulit dalam antara 8–15 % dari bobot sebuah umbi. Sebagian besar umbi ubi kayu terdiri atas karbohidrat yang berkisar antara 30–36 % tergantung dari varietas dan umur panen. Pati merupakan bagian dari karbohidrat yang besarnya antara 64–72 %. Komposisi ubi kayu, pati ubi kayu (tapioka) dan tepung gaplek dapat dilihat sebagai berikut :

Tabel 1. Komposisi Kimia Ubi Kayu, Tapioka dan Tepung Gaplek (per 100 gram bahan)^[8]

Komposisi kimia	Ubi kayu	Tapioka	Tepung gaplek
Air, g	62.5	12.0	9.1
Karbohidrat, g	34.7	86.9	88.2
Protein, g	1.2	0.5	1.1
Lemak, g	0.3	0.3	0.5
Kalsium, g	33.0	0.0	84.0
Fosfor, mg	40.0	0.0	125.0
Besi, mg	0.7	0.0	1.0

2.6. Sifat limbah cair industri tapioka

Dalam prosesnya, industri tapioka mengeluarkan 2 macam limbah yaitu limbah cair dan limbah padat. Limbah padat berasal dari proses pengupasan ubi kayu dan proses pemerasan serta penyaringan (ampas dan ongkok). Sedangkan limbah cair berasal dari pencucian ubi (roots washer), terutama terdiri atas polutan organik, kulit ubi, tanah/pasir dan TSS (jumlah padatan tersuspensi). Parameter penting yang menentukan kualitas limbah cair industri tapioka adalah :

a. Kekeruhan

Kekeruhan terjadi karena adanya zat organik (sisa pati) yang terurai. Mikroorganisme dan zat koloid lainnya yang tidak dapat mengendap segera. Kekeruhan ini merupakan sifat fisik yang paling mudah dilihat untuk menilai kualitas air limbah industri tapioka. Semakin keruh airnya, semakin tinggi tingkat pencemarannya.

b. Warna

Air limbah industri tapioka yang masih baru berwarna kekuning-kuningan sedangkan air limbah yang sudah basi atau busuk berwarna abu-abu gelap.

c. Bau

Bau bisa menunjukkan apakah air limbah tersebut masih baru atau telah membusuk. Air limbah industri tapioka yang masih baru berbau khas ubi. Bau tersebut akan berubah menjadi asam setelah 1 sampai 2 hari kemudian air tersebut akan menjadi busuk dan mengeluarkan bau khas yang

tidak sedap. Salah satu zat yang dihasilkan dari proses penguraian senyawa-senyawa organik adalah asam sulfida, fosfin, dan amoniak yang menyebabkan air jadi busuk dan berbau amat menusuk yang sudah bisa tercium pada jarak 5 kilometer.

d. Padatan Tersuspensi

Padatan tersuspensi mempengaruhi kekeruhan dan warna air limbah, apalagi pengendapan dan pembusukan zat-zat tersebut terjadi di tempat dimana air limbah berkumpul sehingga akan mengurangi nilai guna air tersebut.

e. pH

Konsentrasi ion hidrogen adalah ukuran kualitas air maupun dari air limbah. Perubahan pH pada air limbah industri tapioka menandakan bahwa sudah terjadi aktivitas mikroorganisme yang merubah bahan-bahan organik yang mudah terurai menjadi asam. Limbah cair yang masih segar mempunyai pH 6-6,5 dan akan turun menjadi kira-kira 4,0.

f. Biochemical Oxygen Demand (BOD)

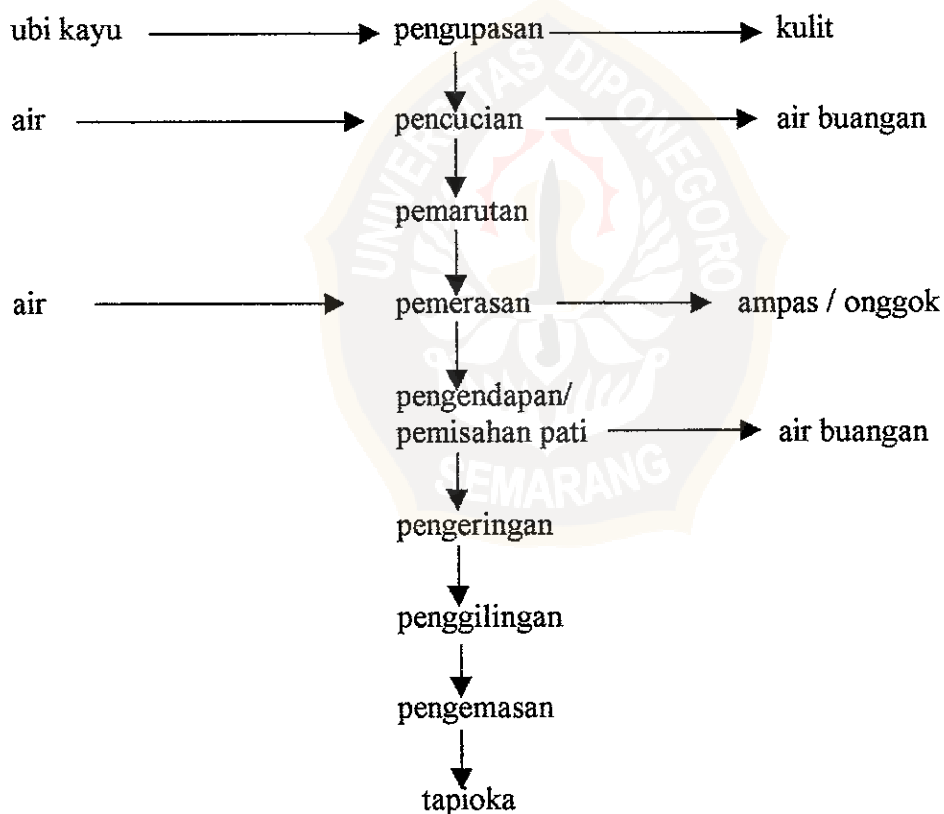
BOD merupakan parameter yang umum digunakan di dalam menentukan pencemaran oleh bahan-bahan organik biodegradable pada air limbah. BOD adalah jumlah oksigen yang dibutuhkan oleh bakteri-bakteri aerob untuk menetralsir/menstabilkan bahan – bahan organik di dalam air melalui proses oksidasi biologis. Biasanya dihitung selama periode 5 hari pada suhu 20 °C. Semakin tinggi kadar BOD di dalam air limbah industri tapioka, semakin tinggi pula tingkat pencemaran air limbah tersebut.

g. Chemical Oxygen Demand (COD)

COD juga merupakan parameter yang digunakan untuk menentukan bahan-bahan organik yang ada di dalam air limbah baik yang mudah dirombak maupun yang sukar dirombak oleh mikroba. COD yaitu jumlah oksigen yang diperlukan untuk mengoksidasi bahan-bahan yang dapat teroksidasi oleh senyawa oksidator^[8].

2.7. Proses Pengolahan Tapioka

Secara garis besar proses pengolahan ubi kayu untuk mendapatkan tapioka adalah sebagai berikut :



Gambar 4. Proses pengolahan ubi kayu menjadi tapioka

Limbah industri tapioka biasanya langsung dibuang ke sungai melalui saluran-saluran. Kalau aliran air cukup deras, lancar dan pengenceran cukup maka tidak begitu menimbulkan masalah. Tetapi kalau aliran ini dibuang ke badan air yang tidak mengalir maka akan terjadi proses pembusukan bahan-bahan organik yang terkandung di dalamnya. Kalau daya pulih alami dari badan air tersebut tidak cukup untuk menetralkan maka akan terjadi penurunan kualitas air sehingga nilai guna dalam badan air tersebut berkurang. Di dalam proses penguraian ini senyawa organik akan dipecah menjadi senyawa lain yang lebih sederhana. Salah satu senyawa yang dihasilkan dari proses penguraian tersebut adalah asam sulfida dan fosfin yang menyebabkan bau busuk. Selain itu beberapa jenis zat beracun seperti asam sianogenik, metana, amonia bersama-sama dengan senyawa karbondioksida akan menimbulkan gangguan berat terhadap sistem kehidupan akuatik. Limbah industri tapioka berasal dari 3 sumber, yaitu :

- a. Ampas tapioka, berbentuk padatan terdiri atas zat-zat selulosa.
- b. Limbah cair yang terdiri atas air dengan zat tersuspensi dan terlarut dari tapioka.
- c. Sampah berupa potongan ubi kayu tak terpakai dan kulit ubi yang terbuang^[8].

Tingkat pencemaran COD dibagi menurut berbagai tingkatan yaitu :

Tabel.2. Tingkat Pencemaran Limbah Tapioka ^[8]

Tingkat Pencemaran	COD (mg/l)
Ringan	kurang dari 400
Sedang	400 - 700
Berat	701 - 1000
Sangat berat	lebih tinggi dari 1500

2.8. Turbidimetri^[9,10]

Turbiditas merupakan sifat optik akibat dispersi cahaya dan dapat dinyatakan sebagai perbandingan cahaya yang dipantulkan terhadap cahaya yang tiba. Intensitas cahaya yang dipantulkan oleh suatu suspensi adalah fungsi konsentrasi jika kondisi-kondisi lainnya konstan. Metode pengukuran turbiditas dapat dikelompokkan dalam tiga golongan, yaitu pengukuran perbandingan intensitas cahaya yang dihamburkan terhadap intensitas cahaya yang datang, pengukuran perbandingan cahaya yang diteruskan terhadap cahaya yang datang, pengukuran efek ekstingsi, yaitu kedalaman di mana cahaya mulai tidak tampak di dalam lapisan medium yang keruh. Instrumen pengukur perbandingan Tyndall meter. Dalam instrumen ini intensitas diukur secara langsung. Sedang pada nefelometer, intensitas cahaya diukur dengan larutan standar. Turbidimetri meliputi pengukuran cahaya yang diteruskan. Turbiditas berbanding lurus terhadap konsentrasi dan ketebalan, tetapi turbiditas tergantung juga pada warna. Untuk partikel yang lebih kecil, rasio Tyndall sebanding dengan pangkat tiga dari ukuran partikel dan berbanding terbalik terhadap pangkat empat panjang gelombangnya.

Prinsip spektroskopi absorpsi dapat digunakan pada turbidimeter dan nefelometer. Untuk turbidimeter, absorpsi akibat partikel yang tersuspensi diukur sedangkan pada nefelometer, hamburan cahaya oleh suspensilah yang diukur. Meskipun presisi metode ini tidak tinggi tetapi mempunyai kegunaan praktis, sedang akurasi pengukuran tergantung pada ukuran dan bentuk partikel. Setiap instrumen spektroskopi absorpsi dapat digunakan untuk turbidimeter, sedang nefelometer memerlukan reseptor pada sudut 90° terhadap lintasan cahaya. Metode nefelometer kurang sering digunakan pada analisis anorganik. Pada konsentrasi lebih tinggi, absorpsi bervariasi secara linear terhadap konsentrasi, sedangkan pada konsentrasi lebih rendah untuk sistem koloid Te dan SnCl₂, tembaga ferrosianida dan sulfida-sulfida logam berat tidak demikian halnya. Kelarutan zat tersuspensi seharusnya kecil. Suatu gelatin pelindung koloid biasanya digunakan untuk membentuk suatu dispersi koloid yang seragam dan stabil.

Turbiditas yang diakibatkan suatu suspensi adalah :

$$S = \text{Log} \frac{P_0}{P} = \frac{Kbcd^3}{\delta^4 \alpha \lambda^4} \dots\dots\dots [1]$$

Di mana S = turbidansi; P₀ = intensitas cahaya yang datang; λ = panjang gelombang; P = intensitas cahaya yang dilewatkan; c = konsentrasi; b = ketebalan lapisan sampel; d = diameter rata-rata partikel dan δ , K = tetapan.

Persamaan-persamaan ini berlaku untuk larutan encer. Untuk radiasi monokromatis α , K , d , λ , adalah tetapan sehingga persamaan di atas dapat diringkas menjadi :

$$S \propto bc \text{ atau } S = Kbc \dots\dots\dots[2]$$

2.9. Spektroskopi Serapan Atom (AAS)

AAS merupakan salah satu teknik analisis penentuan unsur dengan ketelitian dan kecepatan cukup baik. Batas deteksi AAS sampai pada konsentrasi ppb ($\mu\text{g/L}$). Metode AAS berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom mengalami transisi bila menyerap energi. Jumlah energi yang diserap untuk transisi diantara dua tingkat energi, misalnya E_0 ke E_1 ditentukan dengan persamaan Bohr :

$$E_1 - E_0 = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots [3]$$

h = tetapan Planck

ν = frekuensi radiasi

c = kecepatan cahaya

λ = panjang gelombang radiasi

Hubungan populasi atom di antara energi dasar dengan tingkat energi tereksitasi dinyatakan dengan persamaan Maxwell-Boltzman :

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \dots\dots\dots [4]$$

N_j adalah jumlah atom tereksitasi

N_o adalah jumlah atom pada keadaan dasar

K adalah tetapan Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/K)

T adalah temperatur absolut

E_j adalah perbedaan energi tingkat eksitasi dan tingkat dasar

P_j dan P_o adalah faktor statistik yang ditentukan oleh banyaknya tingkat yang mempunyai energi setara pada masing-masing tingkat kuantum.

Intensitasnya dinyatakan dalam absorbansi (A) yang dirumuskan :

$$A = \log \frac{P_o}{P} \dots\dots\dots [5]$$

A adalah absorbansi

P_o adalah intensitas cahaya yang masuk

P adalah intensitas cahaya yang diteruskan

Absorbansi berhubungan linear dengan konsentrasi analit dalam sampel yang diberikan dalam hukum Beer's

$$C = k.A \dots\dots\dots [6]$$

C adalah konsentrasi

A adalah absorbansi ^[11]