BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Endapan

2.1.1 Pembentukan dan Sifat-sifat Endapan

Endapan terbentuk dari ikatan anion dan kation dalam larutan air setelah melewati hasil kali kelarutannya, anion dan kation akan saling melekat, membentuk kisi kristal dan tumbuh cukup besar untuk mengendap ke dasar wadah berkat gaya berat. Sebagai aturan umum, dikatakan bahwa sebuah partikel (bulat) haruslah berdiameter lebih besar dari kira-kira 10^{-4} cm agar dapat mengendap dari dalam larutan sebagai suatu endapan. Selama proses pertumbuhan partikel tersebut melewati jangkauan (range) koloid yang bergaris tengah sekitar 10^{-4} cm sampai 10^{-7} cm disebut sebagai koloid. Proses pengendapan ini dinyatakan sebagai berikut:

ion-ion dalam larutan	⟶	partikel koloidal	⟶	pengendapan
(10^{-8} cm)		(10^{-7}- 10^{-4} cm)		(>10^{-4} cm)

Partikel-partikel koloid bermuatan listrik dan bertahan untuk tidak membentuk partikel yang lebih besar yang akan mengendap dari dalam larutan. Muatan listrik tersebut disebabkan oleh teradsorpsinya ion-ion pada permukaan partikel.

Sebaran ukuran partikel endapan itu ditetapkan oleh laju relatif dua proses yaitu, pembentukan inti, yang disebut nukleasi, dan pertumbuhan inti. Jika laju

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

nukleasi kecil dibandingkan laju petumbuhan inti, maka akan dihasilkan sedikit partikel, dan partikel ini relatif besar-besar.[1]

2.1.2 Endapan Mirip Gel

Partikel primer dari suatu endapan jauh lebih banyak jumlahnya dan jauh lebih kecil dimensinya daripada partikel endapan kristal maupun gumpalan. Luas permukaan yang tersingkap pada larutan oleh endapan semacam ini luar biasa besarnya, pada endapan tersebut teradsorpsi sejumlah air yang menyebabkan endapan itu mirip gel, dan juga adsorpsi ion asing dapat sangat intensif. Karena partikel primer yang menggumpal tidak mudah tumbuh menjadi kristal yang lebih besar, pengotoran itu tidak terkepung, namun terikat pada permukaan partikel-partikel kecil berdasarkan adsorpsi.[1,7]

Studi sistematik yang pertama mengenai efek kondisi seperti konsentrasi reagensia terhadap laju pengendapan dan ukuran partikel dibuat oleh Von Weimarn yang menyatakan bahwa ukuran partikel pada umumnya meningkat mencapai suatu maksimum dan kemudian berkurang, bila konsentrasi reagensia dinaikkan. Von Weimarn juga mencatat bahwa pada umumnya makin kecil kelarutan suatu endapan, makin kecil ukuran partikelnya.[1]

2.2 Kopresipitasi

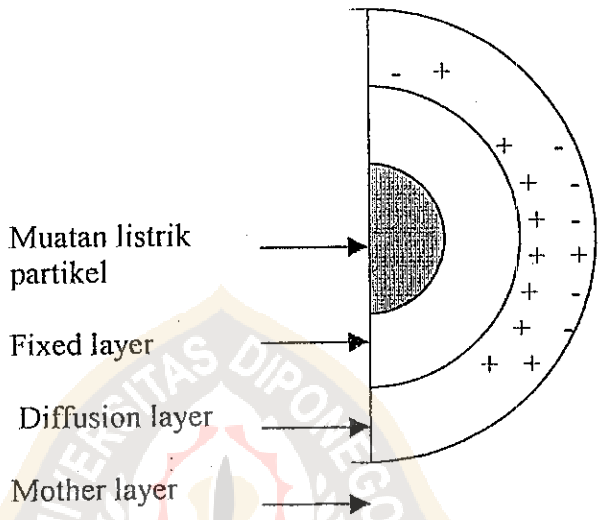
Kopresipitasi adalah suatu proses ikut serta mengendap suatu zat terlarut, pada saat pengendapan dari endapan yang dikehendaki. Hal ini berhubungan dengan adsorpsi pada permukaan dan terperangkapnya (oklusi) zat asing selama

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

proses pertumbuhan kristal dari partikel primernya. Adsorpsi banyak terjadi pada endapan gel dan sedikit pada endapan mikrokristal.[1,7]

2.2.1 Mekanisme Kopresipitasi

Kondisi permukaan partikel pengotor, dapat digambarkan sebagai berikut



Gambar II.1
Elektro Struktur di Sekitar Permukaan Partikel

Muatan negatif yang dimiliki oleh permukaan partikel & partikel lain yang bermuatan sama akan saling tolak-menolak sedangkan partikel bermuatan positif akan tertarik. Sehingga pada permukaan partikel ini akan terbentuk *electrical double layer* (lapisan ganda bersifat listrik) yang terdiri dari *fixed layer* (lapisan tetap) dan *diffution layer* (lapisan difusi). Dari dalam permukaan lapisan difusi ke arah luar partikel, konsentrasi ion positif berkurang, dan kebalikannya konsentrasi ion bermuatan negatif bertambah. Sedangkan pada daerah yang sudah terlepas dari lapisan difusi, konsentrasi keduanya sama. Tetapi karena zat

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

pengotor ini bergerak dalam air, maka pada saat terebut di permukaan partikel terdapat sebagian dari air yang menempel. Akibatnya antara air yang menempel dan yang tidak menempel terbentuk *shearing face*. Potensial yang ada pada *shearing face* ini di sebut zeta potensial.[8]

Zeta potensial adalah potensial yang tidak ternetralisasi oleh ion bermuatan kebalikannya. Potensial di permukaan partikel, dan potensial pada fixed layer tidak dapat diukur secara aktual, tetapi berdasarkan percobaan dengan fenomena *elektrophoresis* dapat ditentukan zeta potensial. Angka inilah yang secara umum dipakai sebagai penunjuk kondisi muatan listrik partikel. Bila terjadi dua buah partikel bermuatan listrik berdekatan, maka lapisan *double layer* pada kedua partikel itu akan saling tindih sehingga berubah bentuk. Sehingga partikel menjadi tidak stabil (energi bebas membesar), sehingga partikel saling menolak. Pada daya tolak partikel in bekerja juga gaya tarik antar partikel yang disebut gaya London Van Der Walls. Dengan adanya penambahan koagulan organik maupun anorganik muatan listrik partikel menjadi netral (zeta potensial hampir mendekati angka 0), sehingga gaya tolak antar partikel akan berkurang dan dengan gaya London Van Der Waals tadi partikel akan saling menempel sehingga terjadi flokulasi.[7, 8]

2.3 Adsorpsi

Adsorpsi adalah peristiwa menempelnya atom atau molekul suatu zat pada permukaan zat lain karena ketidaksetimbangan gaya dalam permukaan. Adsorpsi pada permukaan zat padat terjadi karena adanya gaya tarik-menarik atom atau

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

molekul pada permukaan zat padat tersebut. Molekul yang teradsorpsi dapat dianggap membentuk fasa dua dimensi dan terkonsentrasi pada permukaan. Dengan teradsorpsinya molekul pada antar muka, maka terjadi pengurangan tegangan permukaan dan adsorpsi akan berlangsung terus sampai energi bebas permukaan menjadi minimum.[14]

Adsorpsi oleh zat padat dibedakan menjadi dua, yaitu adsorpsi fisik dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisik disebabkan oleh gaya Van Der Waals, adsorpsi ini bersifat *reversibel* (dapat balik), berlangsung pada temperatur rendah dan tidak memerlukan energi aktivasi. Adsorpsi kimia mencakup pembentukan ikatan dan bersifat lebih spesifik karena tergantung jenis adsorben dan adsorbatnya, sangat dipengaruhi oleh temperatur dan tergantung pada energi bebas.[7]

Pada proses adsorpsi biasanya diikuti dengan pengamatan isoterm adsorpsi, yaitu jumlah zat yang teradsorpsi per gram zat padat terhadap konsentrasi akhir fasa ruah pada suhu tetap.[13]

2.3.1 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi

A. Adsorben

Tiap jenis adsorben memiliki karakteristik tersendiri. Adsorben yang baik untuk mengadsorpsi zat yang satu belum tentu baik untuk mengadsorpsi zat yang lain.

B. Adsorbat

Adsorbat dapat berupa zat elektrolit maupun zat non elektrolit. Untuk zat elektrolit adsorpsinya besar karena mudah mengion, sehingga antara molekul-

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

molekulnya saling tarik-menarik. Untuk zat non elektrolit adsorpsinya kecil karena tidak mengalami ionisasi.

C. Luas permukaan

Semakin luas permukaan adsorben, maka adsorpsi yang terjadi akan semakin besar sebab kemungkinan adsorbat untuk diadsorpsi semakin besar, jadi semakin halus suatu adsorben, maka adsorpsinya akan semakin besar.

D. Konsentrasi

Semakin tinggi konsentrasi larutan, maka kontak antara adsorbat dengan adsorben semakin besar, sehingga yang teradsorpsi akan semakin besar.

E. Temperatur

Jika temperatur dinaikkan, molekul adsorbat akan bergerak lebih cepat, sehingga kemungkinan untuk menangkap atau mengadsorpsi molekul-molekul akan semakin sulit, akibatnya jumlah adsorbat yang teradsorpsi akan sedikit.[7]

2.3.2 Mekanisme Adsorpsi Ion logam oleh Padatan

Bila suatu permukaan zat padat diletakkan pada suatu larutan atau cairan murni, maka terdapat kecenderungan molekul-molekul pelarut atau zat terlarut berintraksi dengan zat padat tersebut. Jika zat padat tersebut permukaannya sangat luas atau berpori maka terjadinya peristiwa tersebut semakin besar.[1, 7, 8]

Adsorpsi terjadi pada permukaan zat padat karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan zat padat. Energi potensial permukaan dan molekul turun dengan mendekatnya molekul ke permukaan. Molekul yang teradsorpsi dapat dianggap membentuk fasa dua dimensi. Dalam fasa dua dimensi melokul

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

dapat mempertahankan dua derajat kebebasan, dalam hal ini film yang teradsorpsi dikatakan mobil (bergerak). Bila molekul kehilangan semua derajat kebebasan translasinya, film adalah tak mobil (tak bergerak).[11,13]

Terdapat perbedaan antara adsorpsi fisik dan khemosorpsi. Gaya yang menyebabkan kondensasi gas untuk membentuk cairan dan semuanya dikenal sebagai gaya Van Der Waals. Kalor yang dilepaskan dalam proses adsorpsi adalah dari ukuran besarnya kalor yang dilepaskan dalam proses kondensasi gas dan banyaknya yang teradsorpsi dapat berupa beberapa lapisan monomolekul. Adsorpsi fisik dengan mudah dapat dibalik dengan menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut, dan banyaknya adsorpsi fisik akan makin kecil pada suhu yang semakin tinggi.[7, 9]

Khemisorpsi mencakup pembentukan ikatan kimia, oleh karena itu sifatnya lebih spesifik daripada adsorpsi fisik, tetapi ada hal keadaan batas yang tidak mungkin membuat perbedaan yang tajam antara kedua jenis adsorpsi ini. Dalam khemosorpsi ikatannya dapat sedemikian ketatnya sehingga spesies aslinya tidak dapat ditemukan, misalnya bila oksigen diadsorpsi pada grafit, pemanasan permukaan dalam vakum menghasilkan karbon monoksida. Laju khemosorpsi dapat cepat atau lambat, bergantung pada energi aktivasi. Sebagai contoh, adsorpsi fisik gas dapat terjadi pada suhu rendah dan gas dapat terkhemosorpsi bila suhu dinaikkan untuk mendapatkan permukaan zat padat yang sangat bersih sangat sukar. Gas yang terkhemosorpsi tak dapat dihilangkan dengan menyingkapkan permukaan zat padat dalam vakum.[1,7]

Adapun jenis interaksi adsorben dengan adsorbat meliputi:

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

1. Antaraksi non polar-non polar (gaya Van Der Waals)
2. Pembentukan ikatan hidrogen
3. Pembentukan ikatan ion
4. Pembentukan ikatan kovalen

Masing-masing jenis antaraksi tersebut tergantung pada jenis molekul yang diadsorpsinya.

Gaya yang berperan dalam adsorpsi tergantung pada sifat kimia permukaan dan struktur zat yang teradsorpsi. Efek elektrostatik terlibat dalam adsorpsi ion pada permukaan zat padat ionik seperti pada gugus karbonil atau hidroksil adsorben polar.[1, 8]

Besi(III) - Hidroksida sebagai adsorben polar mengandung gugus hidroksil (OH^-) yang oleh Gamble dan Schinitzer dikatakan bahwa ion logam berat akan terikat pada gugus OH^- yang berdekatan dengan membebaskan dua ion hidrogen ke dalam larutan. Dengan demikian ion logam dapat diadsorpsi dengan adanya endapan Besi(III) - Hidroksida sebagai adsorben.[1,2,10,11]

2.4 Ferri Khlorida

Ferri khlorida merupakan salah satu koagulan anorganik yang mempunyai daya netralisasi yang tinggi, sehingga dapat mengoksidasi material terlarut menjadi partikel dan membentuk flok.[9,12]

Larutan ion besi(III) dari ferri khlorida berwarna kuning jernih, apabila direaksikan dengan larutan natrium hidroksida, maka akan terbentuk endapan coklat kemerahan besi(III) hidroksida, yang tak larut dalam reagensia berlebih,[11]

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Reaksi pembentukan endpan Besi (III) hidroksida adalah sebagai berikut,

$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

endapan coklat kemerahan

Reaksi II.1
Reaksi Pembentukan Endapan $Fe(OH)_3$

2.5 Kadmium

Logam kadmium mempunyai penyebaran yang sangat luas di alam. Seperti halnya unsur-unsur kimia lainnya terutama golongan logam, logam kadmium mempunyai sifat fisika dan kimia tersendiri. Berdasarkan pada sifat fisiknya, kadmium merupakan logam yang lunak, berwarna putih, sepeti perak. Logam kadmium dengan nomor atom 48 dan nomor massa 112,4 termasuk golongan IIB.[5]

Kadmium membentuk ion bivalen yang tidak berwarna seperti $CdCl_2$, $CdNO_3$, $CdSO_4$ yang larut dalam air sedangkan CdS tidak larut dalam air. Dalam NH_4OH akan membentuk endapan $Cd(OH)_2$ dan NH_3. reaksi kadmium dengan suatu basa adalah sebagai berikut,

$$Cd^{2+} + 2NH_4OH \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2NH_3$$

Reaksi II.2
Reaksi Kadmium Dengan Suatu Basa

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Endapan melarut dalam suasana asam dan kesetimbangan bergeser ke kiri, reagen yang berlebih melarutkan endapan membentuk ion kompleks tetraamina kadmium (II).[13]

Ion logam Cd^{2+} bersifat toksik yang dapat mempengaruhi kerja organ tubuh, seperti tulang, paru-paru, ginjal, dan jantung. Daya racun yang dimiliki Cd^{2+} akan turun bila logam tersebut bertemu dengan logam-logam tertentu seperti Zn, Cu, Fe hal ini disebabkan karena logam Zn, Cu, dan Fe akan melabilkan ikatan Cd^{2+} , sehingga sebagian ion Cd^{2+} terlepas.[14,15]

2.6 Spektrofotometer Serapan Atom

Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) pertama kali ditemukan oleh Walsh, Alkemade, dan Milatz (1955). Spektrofotometer Serapan Atom digunakan untuk analisis kuantitatif unsur-unsur logam dalam jumlah renik. Cara analisis menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom, unsur yang dianalisis harus dalam keadaan atom yang netral pada keadaan dasar (ground state), kemudian disinari dengan berkas sinar yang berasal dari sumber sinar yang sesuai dengan logam yang dianalisis. Proses ini dilaksanakan dengan jalan menghisap cuplikan melalui tabung kapiler dan menyemprotkannya ke dalam nyala api.[7]

Panjang gelombang kadmium dalam analisa Spektroskopi Serapan Atom adalah 228,8 nm dan konsentrasi terrendah dapat terbaca oleh SSA adalah pada konsentrasi 0,002 mg/L. Kadmium mengalami atomisasi dan kemudian kembali ke keadaan dasar (groud state), energi yang dipancarkan pada saat kembali ke keadaan dasar itulah yang dideteksi. Jumlah energi yang dipancarkan oleh

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

kadmium pada saat kembali ke keadaan dasar dapat ditentukan dengan persamaan Bohr

$$E_1 - E_0 = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Dengan h = tetapan Plank = 6,63 x 10^{-27} erg.det

ν = frekuensi radiasi

c = kecepatan cahaya = 3 x 10^{10} cm/det

λ = panjang gelombang radiasi (cm)

Prinsip kerja dari spektroskopi serapan atom ini adalah pendeteksian energi terpancar oleh detektor pada saat atom kembali ke tingkat dasar setelah mengalami transisi.[11]

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)