

## BAB II

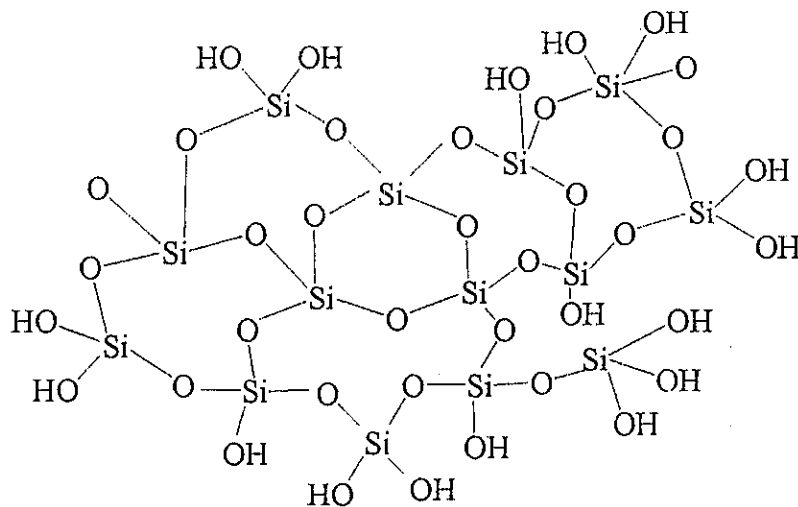
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Tanah Diatome sebagai Adsorben

Tanah diatome adalah silika yang terdiri atas sisa kerangka fosil tumbuhan air, ganggang bersel satu yang dikenal dengan diatomē. Endapan tanah diatome kaya akan silika yang diduga berperan dalam proses adsorpsi. Klasifikasi diatome selalu didasarkan pada struktur dan ornamentasi dinding sel dan pembentukan frustula. Menurut Calvert silika merupakan konstituen dasar dinding sel diatome dan merupakan syarat mutlak untuk terjadinya pembelahan sel dan pembentukan frustula<sup>[12]</sup>.

Diatome yang sudah mati, akan tenggelam ke dasar laut dan terakumulasi dalam sedimen. Dinding sel diatome tersusun atas silika sehingga mengakibatkan kerangka atau frustula diatome tahan terhadap degradasi alam. Akibat pergerakan geologi, akumulasi diatome yang ada di dasar laut terangkat ke permukaan laut dan dikenal sebagai tanah diatome<sup>[12]</sup>.

Melihat proses terbentuknya tanah diatome, maka silika merupakan komponen utama penyusun tanah diatome. Komposisi tanah diatome sangat bervariasi, bergantung pada usia, tingkat kemurnian dan tempat asalnya (air tawar dan air laut). Tanah diatome mengandung silika lebih dari 85% dan endapan tanah diatome masih terdapat beberapa zat pengotor seperti pasir kuarsa, lempung, oksida besi, karbonat kapur, magnesium, bahan organik dan air<sup>[13]</sup>.



Gambar 2.1 Struktur kimia tanah diatome

Tanah diatome mempunyai sifat yang khas, yaitu ringan, porinya halus dan bila kering akan mengapung di atas air, berat jenisnya sekitar  $2,1 \text{ g/cm}^3$  dan serbuk keringnya  $0,45 \text{ g/cm}^3$ . Menurut Clark, kalsinasi tanah diatome pada temperatur  $980\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$  tidak mengurangi luas permukaan spesifik partikel. Luas permukaan tanah diatome alam sekitar  $15\text{-}30 \text{ m}^2/\text{gram}$ . Tanah diatome memiliki berat jenis rendah, titik lebur tinggi antara  $1400\text{-}1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Setelah tanah diatome mengalami kalsinasi, dapat menyerap cairan 1,5-2 kali daripada tanah diatome alam, sedangkan tanah diatome kering dapat menyerap cairan 3 ml per gram <sup>[12]</sup>.

Tanah diatome banyak digunakan dalam industri karena selain ringan juga memiliki konduktivitas yang rendah dan titik lebur yang tinggi, meskipun sebenarnya beberapa pengotor yang terdapat dalam tanah diatome dapat menurunkan titik lebur. Struktur silika tanah diatome secara kimia inert dan hanya

larut dalam asam fluorida dan larutan basa kuat, sehingga tanah diatome sangat bermanfaat sebagai filter<sup>[12]</sup>.

Penggunaan tanah diatome antara lain adalah sebagai penyaring, mineral pengisi, bahan penyekat (insulating), bahan penggosok yang baik, penyerap (adsorben), katalis, sumber silika reaktif, material pembangun, pozzalan dan sebagai perekat.

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa komponen utama diatome adalah silika yang tersusun atas satuan-satuan tetrahedron dengan atom Si sebagai pusat dan empat atom oksigen terikat pada sudut tetrahedron. Menurut Clark dan Kirk-Othmer, silika sebagai komponen utama tanah diatome merupakan silika amorf ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), atom-atom silikon dan oksigen dalam silika tersusun secara tetrahedron mirip dengan silika kristal, tetapi jaringan itu tidak terulang secara periodik dan simetri seperti halnya dalam kristal<sup>[14]</sup>.

Hubungan antara atom-atom silikon dan oksigen dalam silika amorf tanah diatome yang terdiri dari  $\text{SiO}_4$  tetrahedral yang tersusun dalam kisi-kisi ruang yang tidak teratur. Akibatnya gugus-gugus OH permukaan yang terikat pada atom-atom silika tidak ekuivalen dengan adsorpsivitasnya<sup>[15]</sup>.

Menurut Grob bahwa tanah diatome sebagian besar mengandung silika yang permukaannya terdapat gugus silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) dan dapat membentuk ikatan hidrogen dengan pelarut dan zat terlarut. Di samping itu, terdapat dua situs adsorpsi pada tanah diatome yaitu situs van der Waals dan situs ikatan hidrogen di mana situs ikatan hidrogen lebih kuat daripada situs ikatan van der Waals<sup>[16]</sup>.

Komposisi tanah diatome alam mengandung unsur-unsur Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, P, Ti, dan H<sub>2</sub>O. Menurut Tien komposisi tanah diatome alam adalah sebagai berikut<sup>[5]</sup>:

Tabel 1 Komposisi tanah diatome alam

Oksida	Kadar oksida tanah diatome % b/b
SiO <sub>2</sub>	64,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,22
CaO	0,28
MgO	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,23
K <sub>2</sub> O	0,11
TiO	0,39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,37
H <sub>2</sub> O	6,17
Hilang dibakar	9,14
<b>Jumlah</b>	<b>99,78</b>

## 2.2 Adsorpsi

Adsorpsi adalah suatu fenomena yang terjadi pada permukaan karena terdapat gaya-gaya yang tidak seimbang pada batas antar permukaan sehingga menyebabkan perubahan jumlah molekul (atom, ion)<sup>[17]</sup>.

Menurut Bear, adsorpsi adalah suatu perubahan konsentrasi komponen antara batas lapisan dan bagian dari fasa yang berdekatan. Fasa yang mengadsorpsi disebut adsorben dapat berupa zat padat atau zat cair sedangkan

fasa yang teradsorpsi disebut adsorbat yang berupa zat cair atau gas. Proses adsorpsi dapat terjadi karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan padatan yang tidak seimbang. Akibatnya padatan cenderung menarik molekul-molekul lain yang bersentuhan dengan permukaan padatan, baik gas atau fasa larutan ke dalam permukaannya, sehingga konsentrasi molekul pada permukaan menjadi lebih besar daripada dalam fasa gas atau zat terlarut dalam larutan<sup>[18]</sup>.

Berdasarkan besarnya interaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibedakan menjadi dua macam yaitu adsorpsi fisik (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*). Jika interaksi antara adsorben dengan adsorbat melibatkan gaya-gaya antar molekul, yaitu ikatan hidrogen maupun ikatan van der Waals dikenal sebagai adsorpsi fisik, sedangkan adsorpsi kimia terjadi bila interaksi adsorben dan adsorbat melibatkan pembentukan ikatan kimia<sup>[17]</sup>.

Pada adsorpsi fisik, molekul teradsorpsi dengan ikatan lemah pada permukaan adsorben. Proses adsorpsi fisik bersifat dapat balik, sehingga kemungkinan desorpsi molekul-molekul yang teradsorpsi dapat terjadi pada temperatur yang sama. Banyaknya zat yang teradsorpsi dapat membentuk beberapa lapisan monomolekuler dan kondisi kesetimbangan akan tercapai setelah adsorben bersentuhan dengan adsorbat. Hal ini terjadi karena adsorpsi fisik tidak melibatkan energi aktivasi<sup>[17]</sup>.

Pada proses adsorpsi kimia, molekul yang teradsorpsi pada permukaan adsorben melibatkan proses kimia yakni terjadi pemutusan dan pembentukan

ikatan sehingga sifat yang dimiliki oleh adsorben dan adsorbat akan hilang. Panas adsorpsi yang menyertai adsorpsi kimia berkisar dari 42-420 kJ/mol, sedangkan menurut Adamson batas minimum terjadinya adsorpsi kimia adalah 20,92 kJ/mol. Panas adsorpsi fisik antara 10-40 kJ/mol<sup>[18]</sup>.

### 2.3 Adsorpsi Larutan

Adsorpsi suatu zat dari larutan berbeda dengan adsorpsi zat secara individu (gas, uap, dan cairan murni) sebab larutan sedikitnya mengandung dua komponen yang dapat membentuk lapisan rapat pada adsorben. Jika tidak ada ruang kosong di lapisan permukaan larutan dan larutan ruahnya maka hanya substitusi molekul suatu komponen oleh komponen lain yang terjadi<sup>[17]</sup>.

Komponen pelarut mempunyai pengaruh yang menentukan terhadap kelangsungan adsorpsi larutan. Jika adsorpsinya kuat maka akan menjadi halangan situs-situs aktif karena dapat menurunkan adsorpsi bahan terlarut. Demikian juga interaksi yang kuat antara komponen larutan dengan fasa ruahnya akan mengurangi kemampuan interaksi antara adsorben dengan adsorbat. Adsorben polar cenderung untuk mengadsorpsi kuat adsorbat polar dan lebih lemah terhadap adsorbat non polar atau sebaliknya.

Air sebagai medium atau pelarut mempunyai sifat yang khas, karena selain bersifat polar, air adalah ligan yang mampu membentuk senyawa kompleks dengan logam yang larut dalam air. Beberapa ion logam yang mempunyai jari-jari ion kecil dan bilangan oksidasi tinggi dapat membentuk kompleks hidrokso meskipun dalam larutan yang bersifat asam<sup>[19]</sup>. Kemungkinan lain dari kompleks

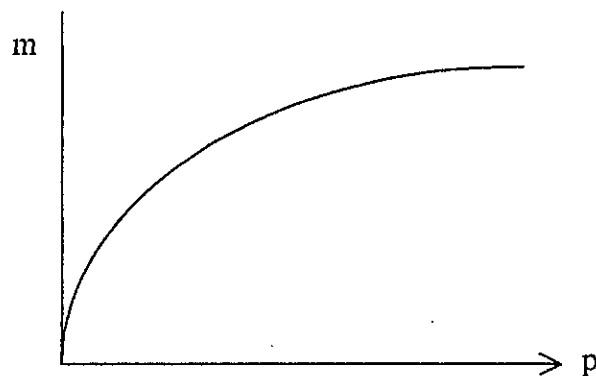
hidrokso yang menghambat adsorpsi adalah munculnya endapan logam hidroksida. Pada pengukuran adsorpsi secara tidak langsung, keadaan ini tidak terbedakan dengan proses adsorpsi<sup>[19]</sup>.

#### 2.4 Isoterm Adsorpsi Langmuir

Isoterm adsorpsi adalah suatu keadaan kesetimbangan di mana tidak ada perubahan konsentrasi adsorbat pada permukaan padatan dan laju adsorpsi-desorpsinya sama. Secara matematis isoterm adsorpsi merupakan alur distribusi kesetimbangan adsorbat antara fasa padat dengan gas atau cair pada temperatur konstan<sup>[17]</sup>.

Langmuir menjelaskan bahwa pada permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan. Penerapan adsorpsi Langmuir berdasarkan pada asumsi bahwa

- a) adsorpsi hanya berlangsung pada monolayer
- b) adsorpsi terlokalisasi yaitu pengikatan adsorbat pada permukaan adsorben dapat secara kimia atau fisika tetapi harus cukup kuat untuk mencegah perpindahan molekul teradsorpsi pada permukaan
- c) panas adsorpsi tidak tergantung pada lapisan permukaan



Gambar 2.2 Isoterm adsorpsi Langmuir

Proses adsorpsi-desorpsi bila molekul gas mengisi situs permukaan padatan adalah sebagai berikut :



Apabila A adalah atom atau molekul gas adsorbat, S adalah situs kosong pada permukaan adsorben, dan AS adalah atom atau molekul A yang menempati situs permukaan adsorben.

Apabila  $AS = \theta$  adalah fraksi situs yang terisi adsorbat dan  $S = \theta_0$  adalah fraksi situs yang belum terisi adsorbat, maka  $\theta + \theta_0 = 1$  atau  $\theta_0 = 1 - \theta$ .

Laju adsorpsinya adalah  $r_{ads} = k_1 p (S) = k_1 p (1 - \theta)$ ,

sedangkan laju desorpsinya,  $r_{des} = k_{-1} (AS) = k_{-1}(\theta)$ , sehingga pada kesetimbangan

laju adsorpsi akan sama dengan laju desorpsi yaitu

$$r_{ads} = r_{des}$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_1}{k_{-1}} p = Kp$$

dengan  $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$  adalah suatu konstanta dan p adalah tekanan, sehingga dapat

dituliskan :



$$\theta = \frac{K.p}{1+K.p} \quad \text{karena} \quad \theta = \frac{m}{b}$$

dengan  $m$  adalah konsentrasi situs permukaan yang terisi adsorbat (jumlah adsorbat yang teradsorpsi). Dan  $m_0$  adalah konsentrasi situs permukaan yang belum terisi adsorbat<sup>[17]</sup>. Konsentrasi situs yang belum terisi adsorbat dan yang sudah terisi adsorbat adalah  $m + m_0 = b$ , maka persamaan diatas menjadi:

$$m = b \frac{K.p}{1+K.p}$$

Untuk adsorpsi suatu zat dalam larutan maka persamaan diatas dikoreksi dengan mengkonversi  $p$  menjadi molar  $C$ , yaitu konsentrasi adsorbat saat setimbang sehingga diperoleh :

$$m = \frac{b.K.C}{1+K.C} \quad \text{atau} \quad \frac{C}{m} = \frac{1}{b.K} + \frac{C}{b}$$

$m$  adalah jumlah logam yang teradsorpsi per gram adsorben pada konsentrasi  $C$ ,  $K$  adalah konstanta kesetimbangan (afinitas adsorpsi).  $C$  adalah konsentrasi ion logam bebas saat setimbang, dan  $b$  adalah jumlah logam yang teradsorpsi saat keadaan jenuh (kapasitas adsorpsi). Bila data memenuhi persamaan Langmuir maka grafik hubungan antara  $C/m$  dengan  $C$  memberikan garis lurus, demikian pula dengan membuat plot  $1/m$  terhadap  $1/C$  atau  $m$  terhadap  $m/C$ , maka harga konstanta kesetimbangan  $K$  dan kapasitas adsorpsi  $b$  dapat dihitung dari intersep dan slope.

## 2.5 Energi Adsorpsi

Pada umumnya adsorpsi berlangsung secara spontan. Hal ini berarti bahwa dalam proses adsorpsi terjadi penurunan energi bebas Gibbs atau dengan kata lain

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

Pada temperatur yang rendah gerakan molekul lambat sehingga tidak memberikan perubahan entropi yang berarti, sedangkan pada suhu yang tinggi, gerakan molekul akan menjadi lebih cepat yang dapat menaikkan ketidakteraturan suatu sistem atau perubahan entropi yang besar. Pada temperatur rendah,  $\Delta H$  merupakan faktor yang dominan dan merupakan ukuran kekuatan ikatan antara adsorben dan adsorbat, sedangkan pada temperatur yang tinggi entropi menjadi faktor yang juga ikut menentukan arah suatu proses.

Besarnya energi adsorpsi pada suatu reaksi kesetimbangan adalah:

$$\Delta G = \sum \text{energi bebas produk} - \sum \text{energi bebas reaktan} = 0$$

Perubahan energi bebas reaksi dinyatakan sebagai berikut:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$$

Pada saat kesetimbangan  $\Delta G = 0$ , maka

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

Selanjutnya besarnya energi adsorpsi dinyatakan sebagai

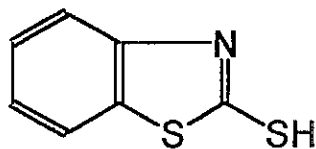
$$E_{\text{ads}} = -\Delta G^{\circ} = RT \ln K$$

Dengan demikian energi adsorpsi dihitung dari harga konstanta kesetimbangan (K) yang diperoleh dari persamaan linear isoterm adsorpsi Langmuir<sup>[17]</sup>.

## 2.6 2- Merkaptobenzotiazol (MBT)

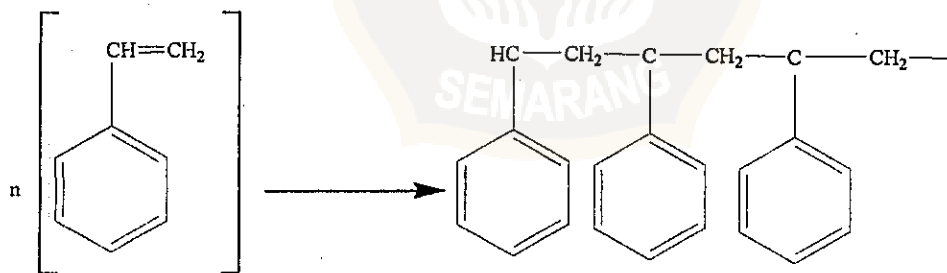
2-Merkaptobenzotiazol (MBT) adalah suatu senyawa yang mempunyai gugus aktif  $-SH$  atau tiolat yang bersifat non polar dan aromatis. Gugus aktif  $-SH$  yang merupakan basa lunak ini yang diharapkan mampu berperan dalam adsorpsi<sup>[10]</sup>. Karena sifatnya bukan sebagai material berpori maka perlu diimpregnasikan pada suatu padatan pendukung.

Struktur 2-Merkaptobenzotiazol adalah sebagai berikut:



Gambar 2.3 Struktur MBT

Tanah diatome mempunyai permukaan polar sehingga kurang memungkinkan adanya impregnasi langsung dari MBT yang aromatis dan non polar. Untuk itu diperlukan suatu mediator aromatis yang non polar, dalam hal ini dipilih polistirena yang mempunyai struktur sebagai berikut<sup>[20]</sup>.



Gambar 2.4 Struktur polistirena

Diharapkan gugus aromatis dari polistirena dapat menarik gugus aromatis MBT, sedangkan gugus alkana dari polistirena dapat berinteraksi dengan

permukaan tanah diatome sehingga pengaktifan gugus -SH sebagai adsorben dapat terlaksana.

## 2.7 Adsorpsi Ion Logam pada MBT-diatome

Prinsip “hard and soft acid bases” (HSAB) menurut Ralph G. Pearson sebagai penjelasan dari data reaksi dari logam dan anion. Pearson telah menyederhanakan hal itu menjadi asam-basa dan redoks dengan jalan memperlakukan reaksi radikal bebas sebagai salah satu bentuk dari reaksi redoks. Sehubungan dengan hal itu, ia meninjau redoks terbagi atas 2 jenis yaitu

1. Pengalihan elektron
2. Pengalihan atom / gugusan

Prinsip HSAB, reaksi cenderung terbentuk untuk interaksi keras-keras dan lunak-lunak daripada campuran keras dan lunak dalam reaktan. Perbedaan yang mendasar antara sifat keras dan sifat lunak tergantung pada polarisabilitas, tingkat di mana molekul atau ion lebih mudah terdistorsi dengan molekul lain. Adanya polarisabilitas menyebabkan elektron dalam molekul atau ion dapat tertarik dengan adanya muatan positif ion yang lain. Asam dan basa keras berukuran relatif kecil, padat dan polarisabilitasnya kurang, sementara asam dan basa lunak lebih besar dan polarisabilitasnya lebih besar. Asam keras merupakan kation dengan muatan positif besar (3 atau lebih) dengan ukuran relatif kecil, sedangkan asam lunak adalah atom atau ion yang mempunyai muatan positif rendah atau nol tetapi berukuran besar. Basa keras dibedakan melalui ukuran kecil, tingkat

oksidasi positif tinggi<sup>[11]</sup>. Yang termasuk dalam kelompok asam dan basa keras dan lunak diantaranya adalah seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2 Kelompok asam dan basa keras lunak

Asam keras	Basa keras
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$	F, $H_2O$ , OH
$Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$	ROH, RO, $R_2O$ , $CH_3COO$
$Al^{3+}$ , $AlCl_3$ , $AlH_3$	$NO_3$ , $ClO_4$
$Se^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $La^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$	$NH_3$ , $RNH_2$ , $N_2H_4$

Asam Lunak	Basa Lunak
$Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Pt^{4+}$	I, $H_2S$ , HS, $S^{2-}$
$BH_3$ , Tl	RSH, RS, $R_2S$
$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^+$ , $Hg^{2+}$	SCN, CN, RNC,
$Br_2$ , $I_2$	$C_2H_4$ , $C_6H_6$

Dalam tabel diatas ion logam Cd(II) termasuk dalam kelompok asam lunak sedangkan gugus -SH merupakan basa lunak. Diharapkan interaksi yang terjadi antara ion logam Cd(II) dengan gugus -SH mengikuti pernyataan Pearson yaitu interaksi lunak-lunak sehingga akan didapatkan adsorpsi yang lebih baik jika dibandingkan dengan interaksi antara ion logam Cd(II) dengan gugus -OH dari tanah diatome. Karena gugus -OH merupakan basa keras sehingga interaksi yang

terjadi dengan ion logam Cd(II) adalah interaksi keras-lunak sehingga kurang maksimal.

## 2.8 Kadmium(II)

Kadmium adalah logam putih keperakan yang dapat ditempa dan liat. Kadmium melebur pada 321°C. Senyawa Cd sangat beracun, dapat larut dengan lambat dalam asam encer dengan melepaskan hidrogen (disebabkan potensial elektrodanya yang negatif):



Kadmium membentuk ion bivalen yang tak berwarna. Kadmium klorida, nitrat dan sulfat larut dalam air; Cd sulfida tak larut dan berwarna kuning khas<sup>[21]</sup>.

Kadmium mudah bereaksi bilamana dipanaskan dengan O<sub>2</sub>, menghasilkan oksida. Kadmium dapat membentuk banyak aliasi. Beberapa diantaranya seperti kuningan, yang merupakan aliasi tembaga seng. Kadmium mudah larut dalam ammonia kuat berlebih membentuk kompleks amin<sup>[21]</sup>.