

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Air Tanah

Air tanah adalah air alam yang ditemukan di bawah permukaan tanah. Suhu dapat bervariasi tetapi kecil. Ketika air melewati tanah, maka asam karbonat dan asam organik akan terserap. Keasaman air menambah kelarutan zat lain, khususnya zat-zat mineral, akibatnya zat yang terlarut dalam air tanah biasanya tinggi. Oksigen terlarut dalam air sebelum air tersebut menembus tanah digunakan untuk oksidasi zat organik, sehingga air tanah biasanya kekurangan oksigen terlarut. Zat-zat tertentu konsentrasinya akan tetap tinggi dalam air tanah daripada dalam air permukaan.

Secara khusus, air tanah adalah air yang terletak diantara dua lapisan batuan yang kedap air, yang disebut dengan lapisan akuifer. Lapisan ini banyak mengandung air. Debit air yang keluar dari lapisan ini sangat besar dan bisa memancar. Air yang memancar dari lapisan akuifer disebut air artesis. Jika memancarnya disebabkan oleh retaknya batuan secara alami, maka akan terbentuk mata air artesis, namun jika disebabkan oleh pengeboran atau penggalian sumur dalam akan terbentuk sumur artesis (Saeni, 1989).

2.2 Kepadatan Air

Air sadah adalah air yang mengandung ion-ion yang menghasilkan sejumlah besar endapan (Petrucci, 1993). Kepadatan ada dua, yaitu kepadatan

tetap dan kesadahan sementara. Kesadahan sementara disebabkan oleh ion kalsium dan magnesium, selain itu juga disebabkan oleh besi dan mangan (Sasongko, 1990). Air yang mengandung anion selain bikarbonat, misalnya sulfat (Petrucci, 1993), klor atau nitrat (Sasongko, 1990) dalam konsentrasi yang cukup besar (yang berasosiasi dengan kation lain), dinamakan air sadah permanen atau kesadahan tetap. Air yang mempunyai kesadahan tinggi biasanya terdapat pada air tanah di daerah yang bersifat kapur.

Air sadah merugikan, disebabkan:

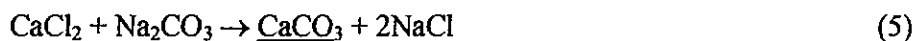
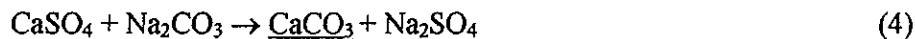
1. Terjadinya proses pengendapan menjadi kerak dan mengakibatkan sistem air menjadi panas.
2. Peristiwa sabun menjadi bentuk susu yang tidak dapat larut. Reaksi ini tidak terjadi untuk beberapa detergen sintetis.
3. Tidak memberi rasa pada air.

Air sadah dapat dilunakkan. Pelunakan air dimaksudkan untuk memisahkan pengotor mineral alami, hal ini dapat dilakukan dengan beberapa cara. Pendidihan air dapat melunakkan kesadahan sementara, walaupun mengakibatkan kerak. Cara lain untuk melunakkan kesadahan sementara adalah mereaksikan dengan basa dan menyaring endapan karbonat yang terbentuk.



Sumber OH^- dapat berasal dari air kapur, Ca(OH)_2 atau abu soda, Na_2CO_3 .

Kesadahan permanen dapat dilunakkan dengan Na_2CO_3 . Kation seperti Ca^{2+} dan Mg^{2+} mengendap sebagai karbonat, sedangkan Na_2SO_4 , NaCl dan NaNO_3 tetap tinggal dalam larutan (Sasongko, 1990). Reaksi dengan Na_2CO_3 :



2.3 Kalsium (Ca), Magnesium (Mg), dan Besi (Fe)

Kalsium, magnesium dan besi penting untuk tetap ada dalam air, tetapi konsentrasinya harus di bawah ambang batas yang diperbolehkan karena keberadaan kalsium, magnesium dan besi dengan konsentrasi yang tinggi dapat menyebabkan kesadahan air. Kalsium diperlukan untuk pertumbuhan tulang dan gigi. Untuk menghindari efek yang tidak diinginkan akibat konsentrasi kalsium yang terlalu rendah atau terlalu tinggi dalam air minum, ditetapkanlah standar persyaratan konsentrasi kalsium sebagaimana yang ditetapkan oleh Departemen Kesehatan RI sebesar 75-200 mg/L. Konsentrasi kalsium dalam air minum yang lebih rendah dari 75 mg/L dapat menyebabkan penyakit tulang rapuh, sedangkan konsentrasi yang lebih tinggi dari 200 mg/L dapat menyebabkan pipa-pipa air menjadi berkarat.

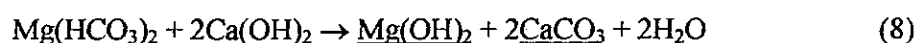
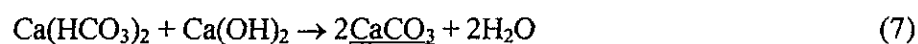
Magnesium dalam konsentrasi yang kecil dibutuhkan oleh tubuh untuk pertumbuhan tulang, akan tetapi dalam konsentrasi yang lebih besar dari 150 mg/L dapat menyebabkan rasa tidak enak pada air.

Adanya unsur besi dalam air diperlukan untuk memenuhi kebutuhan tubuh akan zat besi yang merupakan suatu unsur penting dalam metabolisme tubuh.

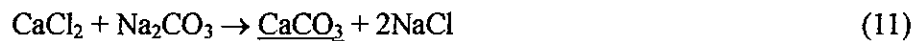
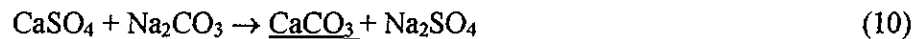
Untuk keperluan ini tubuh membutuhkan 7-35 mg unsur tersebut perhari, yang tidak hanya diperoleh dari air. Konsentrasi unsur ini dalam air yang melebihi ± 2 mg/L akan menimbulkan noda-noda pada peralatan dan bahan-bahan yang berwarna putih. Adanya unsur ini dapat pula menimbulkan bau dan warna pada air minum dan warna koloid pada air. Selain itu, konsentrasi yang lebih besar dari 1 mg/L dapat menyebabkan warna air menjadi kemerah-merahan, memberi rasa yang tidak enak pada minuman, serta dapat membentuk endapan pada pipa-pipa logam dan bahan cucian (Sutrisno, 1991).

2.4 Teknik Pelunakan Air Sadah

Teknik pelunakan air sadah adalah suatu metoda untuk mengurangi kesadahan air menggunakan zat pelunak kesadahan. Kapur merupakan salah satu contoh zat pelunak kesadahan. Fungsi utama dari teknik pelunakan dengan kapur adalah untuk mengurangi kesadahan air dengan mengendapkannya dan kemudian memisahkan endapan tersebut dari air dengan settling dan filtrasi. Kapur ditambahkan pada air sehingga bereaksi dengan CO_2 dan $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ membentuk endapan CaCO_3 , dengan $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ membentuk endapan CaCO_3 dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dan dengan senyawa magnesium lain membentuk endapan magnesium hidroksida dan larutan kalsium sulfat serta kalsium klorida. Reaksi yang terjadi:



Kesadahan tetap atau sadah nonkarbonat dikurangi dengan penambahan kapur dan abu soda pada air, menghasilkan endapan kalsium karbonat dan garam natrium netral. Reaksinya sebagai berikut:



Dalam bentuk ionik, reaksi rekarbonasi dan pelunakan adalah:



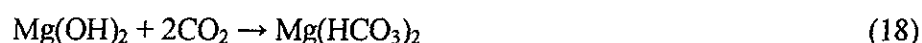
Pada air yang mengandung magnesium, jumlah kapur yang ditambahkan harus cukup tidak hanya untuk mengubah CO_2 bebas dan bikarbonat menjadi karbonat, tetapi juga untuk menghasilkan magnesium hidroksida dengan penambahan hidroksida berlebih (Williams, 1986).

2.5 Magnesium Karbonat

Magnesium karbonat merupakan koagulan baru dengan teknik daur ulang berdasar pada kombinasi antara teknik koagulasi dan pelunakan air. Pengolahan dengan magnesium karbonat dapat diaplikasikan pada semua jenis air. Magnesium karbonat digunakan sebagai koagulan, dengan kapur ditambahkan sebagai koagulan aktif untuk mengendapkan magnesium hidroksida. Lumpur

yang dihasilkan mengandung CaCO_3 dan Mg(OH)_2 . Kekeruhan air berkurang setelah pengolahan dengan magnesium karbonat.

Untuk mendapatkan kembali magnesium karbonat dari lumpur yang dihasilkan, lumpur tersebut dikarbonasi dengan menambahkan gas CO_2 . Reaksi karbonasinya:



Lumpur yang telah dikarbonasi kemudian disaring, magnesium karbonat masih terlarut dalam filtrat sebagai magnesium bikarbonat. Larutan magnesium bikarbonat tersebut kemudian dipanaskan pada temperatur sekitar $35\text{--}45^\circ\text{C}$, sehingga diperoleh kembali garam magnesium karbonat, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Williams, 1986).



2.6 Teori Koagulasi dan Flokulasi

Kumpulan partikel koloid terjadi dalam dua fasa yang terpisah. Gaya tarik antara partikel harus diatasi serta destabilisasi partikel harus dilakukan. Langkah destabilisasi dilakukan dengan penambahan bahan kimia diikuti pengadukan yang cepat.

Koagulasi adalah proses yang menyebabkan reduksi gaya tolak antara partikel atau netralisasi muatan partikel, sedangkan flokulasi adalah proses yang menyebabkan kumpulan partikel menjadi lebih besar. Proses tersebut bisa dilakukan dengan tiga cara, yaitu:

- 1) Pelarutan reagen melalui pengadukan cepat, bila perlu juga pembubuhan bahan kimia.
- 2) Pengadukan lambat untuk membentuk flok-flok, pengadukan yang terlalu cepat dapat merusak flok yang telah terbentuk.
- 3) Penghapusan flok-flok dengan koloid yang terkandung dari larutan melalui sedimentasi/pengendapan.

Dalam pembentukan partikel besar menyangkut proses pembentukan padatan dari suatu larutan yang stabil. Tahapan proses pembentukan dan pertumbuhan partikel dari suatu larutan dapat digambarkan dengan diagram seperti yang ditunjukkan pada gambar berikut:



Gambar 2.1: Tahapan pembentukan dan pertumbuhan partikel dari larutan

Secara garis besar proses tersebut dapat diuraikan menjadi dua tahap, yaitu pembentukan partikel-partikel primer dan pertumbuhan partikel menjadi partikel yang lebih besar atau partikel akan berkelompok membentuk partikel yang lebih besar.

1. Pembentukan partikel primer

Jika kelarutan bahan dalam suatu larutan terlampaui, larutan dapat mengalami keadaan jenuh. Keadaan tersebut dapat dicapai dengan penurunan kelarutan bahan atau mengubah bahan terlarut menjadi bahan lain yang memiliki kelarutan lebih rendah dengan cara penurunan suhu atau penambahan bahan

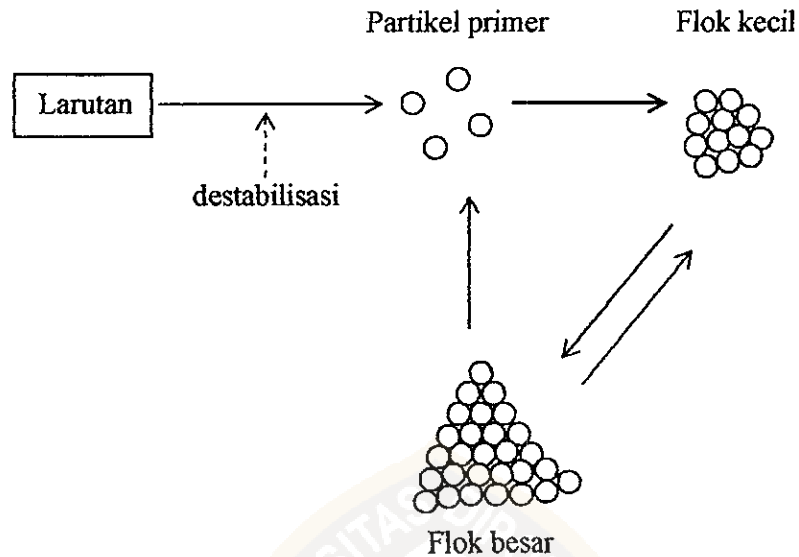
tertentu. Penurunan kelarutan karena penambahan bahan dapat terjadi karena terjadinya reaksi kimia, perubahan konstanta dielektrik larutan dan perubahan keseimbangan sifat hidrofobik dan hidrofilik seperti yang terjadi pada presipitasi isoelektrik.

Pada keadaan lewat jenuh atau stabilitas larutan yang terganggu, partikel-partikel molekuler yang ada dalam larutan memiliki kesempatan untuk saling bertumbukan. Dari tumbukan tersebut akan terbentuk partikel gabungan yang lebih besar. Karena ukurannya yang kecil, partikel gabungan yang terbentuk dapat larut kembali, sehingga proses tersebut merupakan proses bolak-balik. Keadaan yang demikian berlangsung terus sampai pada kondisi yang memungkinkan terbentuk partikel dengan ukuran tertentu yang stabil, dimana laju proses pelarutan kembali kecil sekali atau bahkan terhenti. Partikel-partikel stabil yang terbentuk dengan ukuran terkecil tersebut disebut partikel primer.

2. Pertumbuhan flok

Pada tahap berikutnya partikel tumbuh dengan proses yang berbeda dengan pembentukan partikel primer walaupun tumbukan antarpartikel tetap menjadi penentunya. Pertumbuhan tersebut dapat berupa pertumbuhan partikel tunggal atau kelompok partikel-partikel kecil bergantung pada kondisinya. Pembahasan disini diutamakan pada pertumbuhan partikel yang berbentuk kelompok atau gumpalan partikel-partikel dengan ikatan antarpartikel anggotanya lemah. Gumpalan partikel tersebut disebut flok.

Pada kondisi tertentu pembentukan kelompok partikel (dalam hal ini flok) lebih dominan daripada pertumbuhan partikel tunggal. Mekanisme pertumbuhannya dapat dijelaskan dengan skema seperti yang ditunjukkan pada gambar berikut:



Gambar 2.2: Mekanisme pertumbuhan flok

Flok terbentuk akibat tumbukan antara partikel-partikel yang ada karena adanya aliran fluida. Tumbukan tersebut dapat terjadi antara partikel kecil dengan partikel kecil lainnya untuk membentuk partikel yang lebih besar, antara partikel besar dengan partikel kecil sehingga partikel besar tumbuh, dan antara partikel besar dengan partikel besar (Putut, 1995).

2.7 Prinsip Hasil Kali Kelarutan (K_{sp})

Untuk larutan jenuh yang terdisosiasi,



tetapan kesetimbangannya adalah:

$$K = \frac{[A^{m+}]^a [B^{n-}]^b}{[A\alpha B\beta]}$$

Dari hasil percobaan menunjukkan bahwa konsentrasi $A\alpha B\beta$ dalam fasa padat tetap, sehingga dapat dimasukkan dalam suatu tetapan baru yaitu K_{sp} (hasil kali kelarutan).

Menurut Nernst, hasil kali konsentrasi ion-ion elektrolit sukar larut yang dipangkatkan dengan koefisien masing-masing ion bersangkutan pada suhu tertentu adalah tetap.

$$K_{sp} = [A^{m+}]^a [B^{n-}]^b$$

Beberapa nilai K_{sp} yang penting dari elektrolit sukar larut terhimpun dalam tabel berikut:

Tabel 2.1: K_{sp} Pada Suhu Kamar

Zat	K_{sp}
$CaCO_3$	$4,8 \times 10^{-9}$
$CaSO_4$	$2,3 \times 10^{-4}$
$Ca(OH)_2$	$6,5 \times 10^{-6}$
$Fe(OH)_2$	$4,8 \times 10^{-16}$
$Fe(OH)_3$	$3,8 \times 10^{-38}$
$MgCO_3$	$1,0 \times 10^{-5}$
$Mg(OH)_2$	$3,4 \times 10^{-11}$

Konsentrasi ion-ion dalam larutan dapat berubah dengan adanya penambahan zat lain yang salah satu ionnya merupakan ion sejenis. Karena harga

Ksp adalah tetap, jadi pada elektrolit biner, bila konsentrasi salah satu ion naik maka konsentrasi ion yang lain praktis akan menurun.

Untuk larutan elektrolit jenuh yang lebih pekat, rumus-rumus Ksp harus dinyatakan dalam besaran aktivitas.



$$K_{sp} = aA^+ \cdot aB^-$$

Keterangan: a adalah aktivitas.

Dalam analisa kualitatif, pengertian mengenai harga Ksp sangat penting. Secara definitif, hasil kali kelarutan adalah harga terakhir yang dicapai oleh hasil kali konsentrasi ion-ion yang telah kembali berada dalam kesetimbangan antara padatan dan ion-ionnya. Ini berarti, bila hasil kali konsentrasi ion-ionnya lebih besar dari harga Ksp, maka endapan akan terbentuk. Sebaliknya, bila kemudian harganya lebih kecil dari Ksp, endapan akan larut kembali (Vogel, 1985).

2.8 Titrasi Pembentukan Kompleks

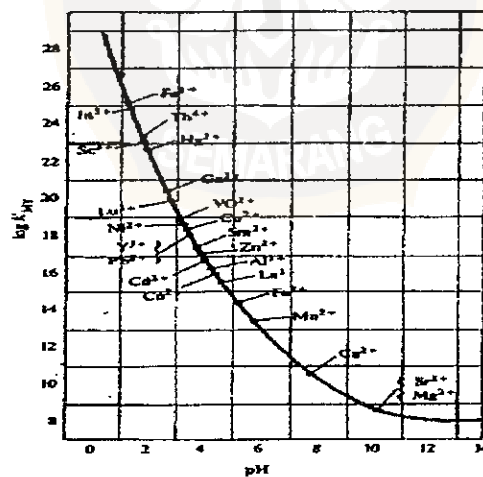
Titrasi pembentukan kompleks merupakan salah satu dari jenis reaksi kimia yang dapat digunakan sebagai dasar penentuan titrimetri melibatkan pembentukan suatu kompleks atau ion kompleks yang dapat larut tetapi sedikit terdisosiasi. Kompleks disini terbentuk dari suatu reaksi ion logam, yaitu kation dengan suatu anion atau molekul netral. Reaksi kimianya secara umum:



Ion logam di dalam kompleks disebut atom pusat dan kelompok yang terikat pada atom pusat disebut ligan. Jumlah ikatan terbentuk oleh atom logam pusat disebut

bilangan koordinasi logam. Molekul atau ion yang bertindak sebagai ligan biasanya mempunyai atom elektronegatif, misalnya nitrogen, oksigen atau salah satu dari halogen. Ligan yang hanya mempunyai sepasang elektron tak dipakai bersama, disebut ligan unidentat. Yang mempunyai dua gugus yang mampu membentuk dua ikatan dengan atom pusat disebut ligan bidentat (Underwood, 1989).

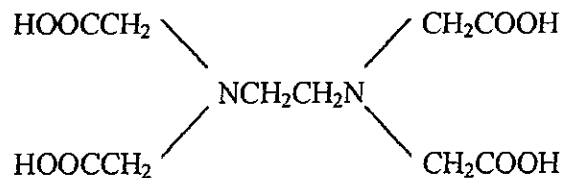
Titration pembentukan kompleks dengan EDTA (etilendiamintetraasetat) telah diaplikasikan untuk penentuan kation-kation logam dengan pengecualian ion-ion logam alkali. Kontrol interferensi dapat dinyatakan dengan aturan pH. Sebagai contoh, kation-kation trivalen biasanya dititrasi tanpa adanya interferensi dari spesies divalen dengan mempertahankan/menjaga larutan tetap pada pH sekitar 1 (gambar 2.1). Pada pH ini, kelat-kelat divalen tidak berubah sampai pada tingkat tertentu, tetapi ion-ion trivalen terkomplekskan secara kuantitatif (Skoog, 1993).



Gambar 2.3: Variasi pH untuk titrasi berbagai kation dengan EDTA (Skoog,1993)

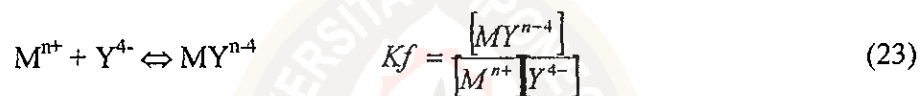
2.8.1 Titrasi Pembentukan Kompleks

Pada titrasi pembentukan kompleks, EDTA sebagai titran merupakan ligan heksadentat yang dapat berkoordinasi dengan ion logam dengan pertolongan kedua nitrogen dan keempat gugus karboksilnya (Underwood, 1989).



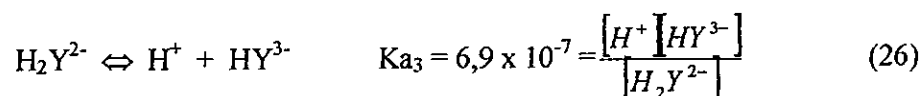
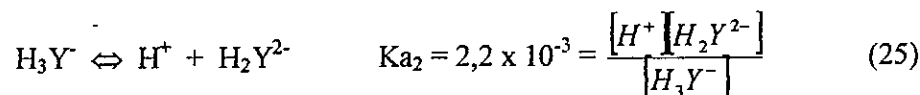
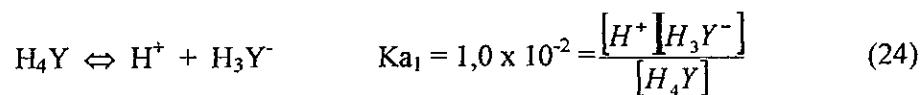
Gambar 2.4: Struktur EDTA (Underwood, 1989)

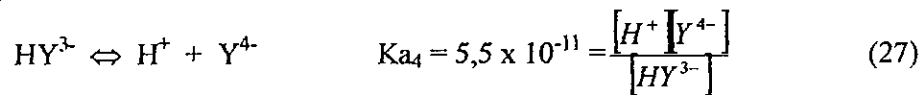
Tetapan pembentukan, K_f , dari kompleks EDTA-logam adalah tetapan kesetimbangan untuk reaksi:



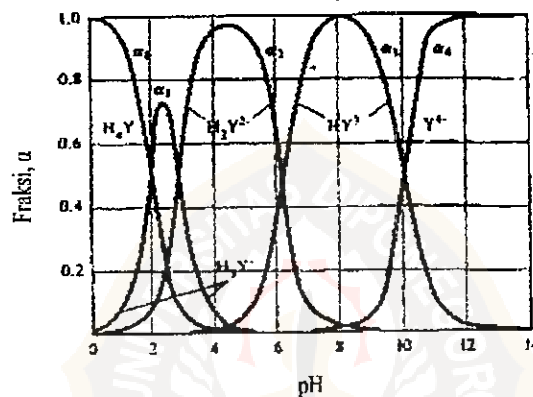
K_f didefinisikan sebagai reaksi dari spesies Y^{4-} dengan ion logam. Bentuk Y^{4-} merupakan satu dari lima bentuk yang berbeda dari EDTA bebas yang ada dalam larutan (Harris, 1991).

EDTA mempunyai empat harga K_a (tetapan disosiasi asam) sesuai dengan tahapan disosiasi dari keempat protonnya (Christian, 1991):



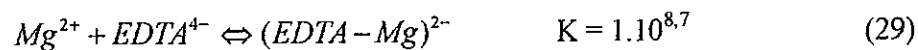
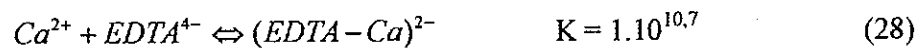


Dari persamaan-persamaan di atas, dapat diketahui bahwa EDTA mempunyai lima spesies yaitu H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , dan Y^{4-} . Gambar 2.3 menunjukkan bagaimana jumlah-jumlah relatif dari kelima spesies EDTA sebagai fungsi pH. Spesies H_2Y^{2-} mendominasi pada medium asam (pH 3 sampai 6). Pada pH lebih besar dari 10, Y^{4-} menjadi komponen utama dalam larutan (Skoog, 1993).



Gambar 2.5: Komposisi larutan EDTA sebagai fungsi pH (Skoog, 1993)

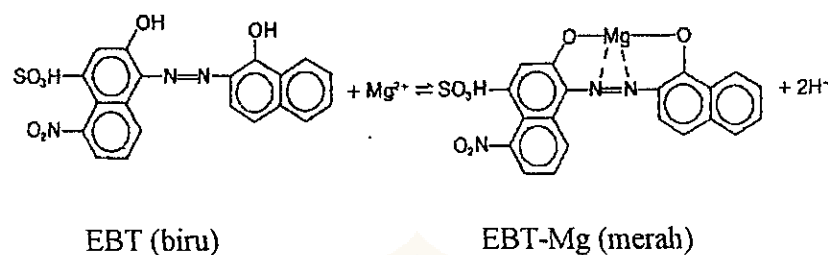
EDTA digunakan untuk menitrasi larutan yang mengandung kalsium dan magnesium. Reaksi-reaksi pembentukan kompleks yang terjadi:



Konstanta kestabilan kompleks $(EDTA-Ca)^{2-}$ lebih besar daripada konstanta kestabilan kompleks $(EDTA-Mg)^{2-}$, sehingga reaksi antara $EDTA^{4-}$ dan

Ca^{2+} benar-benar sempurna (semua Ca^{2+} telah terkomplekskan) lebih dahulu daripada reaksi antara EDTA^{4-} dan Mg^{2+} .

Larutan yang mengandung kalsium dan magnesium sebelum dititrasi dengan EDTA terlebih dahulu ditambahkan dengan pengompleks atau indikator Eriochrome Black T (EBT). Reaksi pembentukan kompleks antara EBT dengan Mg^{2+} ditunjukkan sebagai berikut:



Gambar 2.6: Reaksi pembentukan kompleks antara EBT dengan Mg^{2+}

(Snoeyink, 1980)

Warna dari kompleks EBT-Mg adalah merah, sedangkan warna dari EBT bebas adalah biru. Konstanta kestabilan kompleks EBT-Mg ($K = 1.10^7$) lebih kecil daripada konstanta kestabilan kompleks EDTA-Mg ($K = 1.10^{8.7}$), sehingga kompleks EDTA-Mg lebih stabil. Kompleks EBT-Mg kurang stabil, sehingga penambahan EDTA merusak kompleks tersebut, ditunjukkan dengan perubahan warna larutan dari merah menjadi biru (Snoeyink, 1980).

2.8.2 Indikator Titrasi Pembentukan Kompleks

Indikator pada titrasi pembentukan kompleks sering disebut dengan indikator metalokrom. Pada dasarnya indikator tersebut merupakan senyawa organik berwarna yang membentuk kelat dengan ion logam. Kelat yang terbentuk

harus mempunyai warna lain dari warna indikator bebasnya dan jika titik akhir yang tajam diperoleh, maka indikator harus melepaskan ion logamnya kepada titran EDTA pada suatu harga $pM (-\log[M^+])$ sangat dekat dengan titik ekuivalen (Underwood, 1989).

Yang termasuk dalam indikator jenis ini adalah eriochrome black T (EBT), mureksid, pirokatekol violet, xilenol orange, dan kalmagit. Keefektifan indikator tergantung pada kestabilannya jika berikatan dengan ion logam (Khopkar, 1990).

2.9 Spektrofotometri UV-Vis

Metoda spektrofotometri UV-Vis telah banyak digunakan untuk analisis molekul anorganik dan organik. Beberapa keuntungan metoda ini adalah gugus-gugus karakteristik dapat dikenal dalam molekul yang sangat kompleks, juga dapat menganalisis cuplikan dalam bentuk campuran yang sulit dipisahkan secara serempak. Penggunaan metoda ini sangat sederhana dan membutuhkan waktu yang relatif singkat.

Spektrofotometri UV-Vis merupakan metoda analisis yang prinsip kerjanya berdasarkan besarnya energi dan intensitas sinar yang diserap oleh molekul dalam cuplikan. Besarnya energi sinar yang diserap oleh molekul digunakan sebagai dasar untuk analisis kualitatif, sedangkan besarnya intensitas sinar yang diserap merupakan dasar untuk analisis kuantitatif, yang dinyatakan dalam persamaan Lambert-Beer (Underwood, 1989):

$$A = a.b.c$$

(30)

dengan A = absorbansi

b = tebal media serapan (cm)

a = serapan spesifik

c = konsentrasi (gram/liter)

