

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

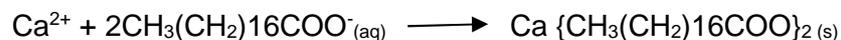
2.1 Kesadahan

2.1.1 Pengertian Kesadahan

Kesadahan atau *hardness* adalah salah satu sifat kimia yang dimiliki oleh air. Penyebab air menjadi sadah adalah karena adanya ion-ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , atau dapat juga disebabkan karena adanya ion-ion lain dari polyvalent metal (logam bervalensi banyak) seperti Al, Fe, Mn, Sr dan Zn dalam bentuk garam sulfat, klorida dan bikarbonat dalam jumlah kecil.

Kesadahan air adalah kemampuan air mengendapkan sabun, dimana sabun ini diendapkan oleh ion-ion yang telah sebutkan diatas. Karena penyebab dominan/utama kesadahan adalah Ca^{2+} dan Mg^{2+} , khususnya Ca^{2+} , maka arti dari kesadahan dibatasi sebagai sifat/karakteristik air yang menggambarkan konsentrasi jumlah dari ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} , yang dinyatakan sebagai CaCO_3 .

Air sadah menyebabkan sabun sukar berbuih karena ion-ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} mengendapkan sabun. Reaksi air sadah menyebabkan air sukar berbuih adalah sebagai berikut:



Selain itu kesadahan air merupakan kandungan mineral-mineral tertentu di dalam air, umumnya ion kalsium (Ca) dan magnesium (Mg) dalam bentuk garam karbonat. Air sadah atau air keras adalah air yang memiliki kadar mineral yang tinggi, sedangkan air lunak adalah air dengan kadar mineral yang rendah, misalnya air hujan. Selain ion kalsium dan magnesium, penyebab kesadahan juga bisa merupakan ion logam lain maupun garam

garam bikarbonat dan sulfat. Kesadahan air total dinyatakan dalam satuan ppm berat per volume dari CaCO_3 . (Anonim, 2015)

2.1.2 Jenis-jenis Kesadahan Air

Air sadah digolongkan menjadi dua jenis, berdasarkan jenis anion yang diikat oleh kation (Ca^{2+} atau Mg^{2+}), yaitu air sadah sementara dan air sadah tetap.

2.1.2.1 Air sadah sementara

Air sadah sementara adalah air sadah yang mengandung ion bikarbonat (HCO_3^-), atau boleh jadi air tersebut mengandung senyawa kalsium bikarbonat $\{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\}$ dan atau magnesium bikarbonat $\{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2\}$. Air yang mengandung ion atau senyawa-senyawa tersebut disebut air sadah sementara karena kesadahannya dapat dihilangkan dengan pemanasan air, sehingga air tersebut terbebas dari ion Ca^{2+} dan atau Mg^{2+}

2.1.2.2 Air sadah tetap

Air sadah tetap adalah air sadah yang mengandung anion selain ion bikarbonat, misalnya dapat berupa ion Cl^- , NO_3^- dan SO_4^{2-} . Berarti senyawa yang terlarut boleh jadi berupa kalsium klorida (CaCl_2), kalsium nitrat $\{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\}$, kalsium sulfat (CaSO_4), magnesium klorida (MgCl_2), magnesium nitrat $\{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\}$, dan magnesium sulfat (MgSO_4). Air yang mengandung senyawa-senyawa tersebut disebut air sadah tetap, karena kesadahannya tidak bisa dihilangkan hanya dengan cara pemanasan.

Untuk membebaskan air tersebut dari kesadahan, harus dilakukan dengan cara kimia, yaitu dengan mereaksikan air tersebut dengan zat-zat kimia tertentu. Pereaksi yang digunakan adalah larutan karbonat yaitu Na_2CO_3 atau

K_2CO_3 . Penambahan larutan karbonat dimaksudkan untuk mengendapkan ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} . Dengan reaksi



Dengan terbentuknya endapan $CaCO_3$ atau $MgCO_3$ berarti air tersebut telah terbebas dari ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} (Widiyanto.2012).

Air yang mengandung ion-ion kalsium dan magnesium dalam jumlah lebih dari 17,1 ppm disebut sebagai air sadah. Adanya ion-ion tersebut dalam air sadah dapat mengganggu kesehatan seperti terjadinya endapan kapur pada ginjal atau saluran kencing (Supardi, 2009)

Proses ini tidak lepas dari siklus hidrologi, Air hujan yang sampai ke bumi ada yang melimpas ada juga yang meresap ke tanah. Ketika mengalir di lapisan tanah atas, di dalam air terjadi aktivitas mikroba yang menghasilkan karbondioksida (CO_2). Air dan Karbondioksida ini lantas membentuk asam karbonat (H_2CO_3). Asam inilah yang bereaksi dengan batu kapur, gamping ($CaCO_3$, $MgCO_3$) menjadi kalsium bikarbonat ($CaHCO_3$)₂ dan magnesium karbonat ($Mg(HCO_3)$)₂. (Gede H.Cahyana, 2009).

Menurut Winarno (1986) pembagian air berdasarkan tingkat kesadahnya ada 4 dapat dilihat pada table 1.

Tabel 1. Jenis Kesadahan

Jenis air	Mg/L (ppm) $CaCO_3$
Air lunak	< 50
Air agak sadah	50-100
Air sadah	100-200
Air sangat sadah	.> 200

(Winarno.1986)

2.2 Resin Penukar Ion

2.2.1 Pengertian Resin Penukar Ion

Resin penukar ion adalah senyawa hidrokarbon terpolimerisasi sampai tingkat yang tinggi yang mengandung ikatan-ikatan hubung silang (cross-linking) serta gugusan yang mengandung ion-ion yang dapat dipertukarkan. Sebagai zat penukar ion, resin mempunyai karakteristik yang berguna dalam analisis kimia, antara lain kemampuan menggelembung, kapasitas pertukaran dan selektivitas pertukaran. Pada saat dikontakkan dengan resin penukar ion, maka ion terlarut dalam air akan terserap ke resin penukar ion dan resin akan melepaskan ion lain dalam kesetaraan ekuivalen. Sebagai media penukar ion, maka resin penukar ion harus memenuhi syarat-syarat sebagai berikut:

1. Kapasitas total yang tinggi, resin memiliki kapasitas pertukaran ion yang tinggi
2. Kelarutan yang rendah dalam berbagai larutan sehingga dapat digunakan berulang-ulang. Resin akan bekerja dalam cairan yang mempunyai sifat melarutkan, karena itu resin harus tahan terhadap air.
3. Kestabilan kimia yang tinggi. Resin diharapkan dapat bekerja pada range pH yang luas serta tahan terhadap asam dan basa.
4. Kestabilan fisik yang tinggi. Resin diharapkan tahan terhadap tekanan mekanis, tekanan hidrostatis cairan serta tekanan osmosis.

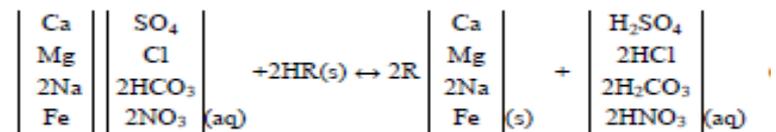
Berdasarkan jenisnya gugus fungsi yang digunakan, resin penukar ion dibedakan menjadi empat jenis, yaitu:

1. Resin penukar kation asam kuat
2. Resin penukar kation asam lemah
3. Resin penukar anion basa kuat,
4. Resin penukar anion basa lemah

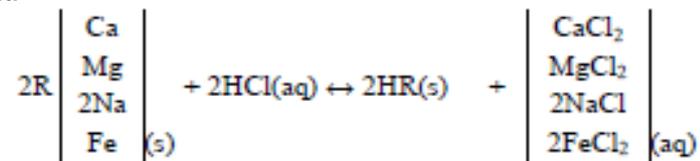
2.2.2 Jenis-jenis Resin Penukar Ion

2.2.2.1 Resin Penukar Kation Asam Kuat

Resin penukar kation asam kuat yang beroperasi dengan siklus H, regenerasi dilakukan menggunakan asam HCl atau H₂SO₄. Reaksi tahap layanan sebagai berikut:



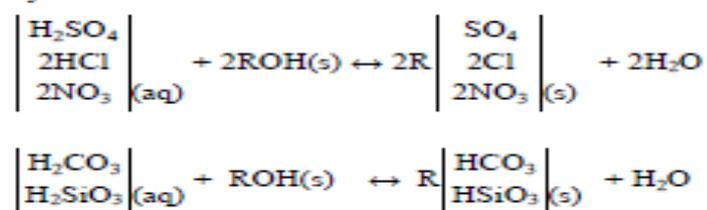
Konsentrasi asam keseluruhan yang dihasilkan oleh reaksi diatas disebut Free Mineral Acid (FMA). Jika nilai FMA turun, berarti kemampuan resin mendekati titik habis dan regenerasi harus dilakukan, reaksi tahap regenerasi sebagai berikut:



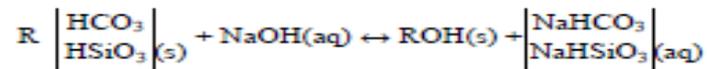
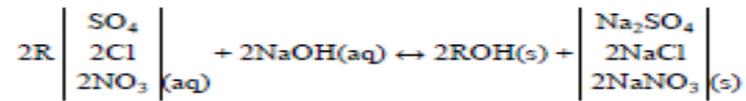
2.2.2.2 Resin Penukar Kation Asam Lemah

Gugus fungsi pada resin penukar kation asam lemah adalah karboksilat (RCOOH). Jenis resin ini tidak dapat memisahkan garam yang berasal dari asam kuat dan basa kuat, tetapi dapat menghilangkan kation yang berasal dari garam karbonat untuk membentuk asam karbonat atau dengan kata lain resin hanya dapat menghasilkan asam yang lebih lemah dari gugus fungsinya. Reaksi-reaksi yang terjadi pada tahap layanan untuk resin penukar kation asam lemah dngan siklus H, dinyatakan oleh reaksi-reaksi berikut ini:

Operasi layanan :



Regenerasi :

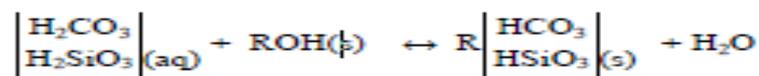
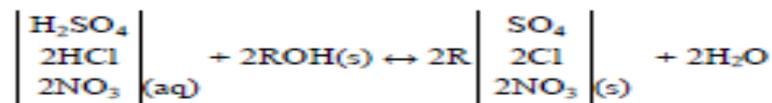


2.2.2.3 Resin Penukar Anion Basa Kuat

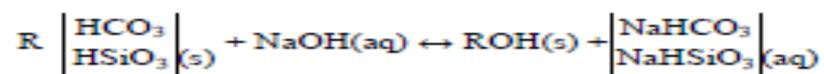
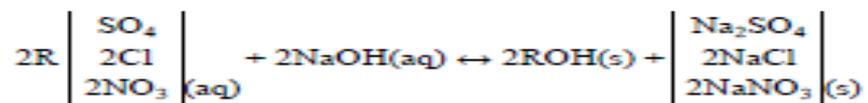
Resin penukar kation basa kuat siklus hidrogen akan mengubah garam-garam terlarut menjadi asam, dan resin penukar anion basa kuat akan menghilangkan asam-asam tersebut, termasuk asam silikat dan asam karbonat.

Reaksi-reaksi yang terjadi pada tahap layanan dan regenerasi sebagai berikut:

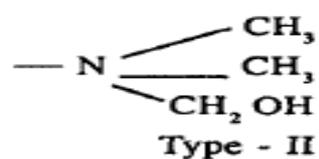
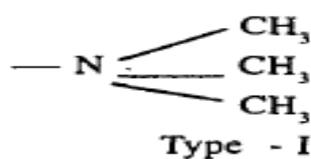
Operasi layanan :



Regenerasi :



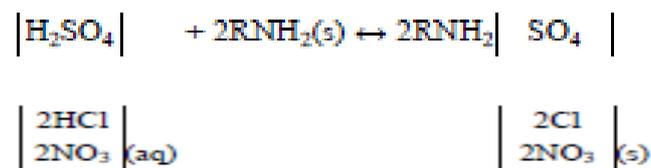
Terdapat dua tipe penukar anion basa kuat. Tipe I dan tipe II. Keduanya memiliki kelompok ammonium kuartener sebagai bagian aktif penukar. Dalam tipe I, kelompok melekat pada nitrogen biasanya kelompok alkil, sementara pada tipe II, salah satu dari kelompok adalah alkanol.



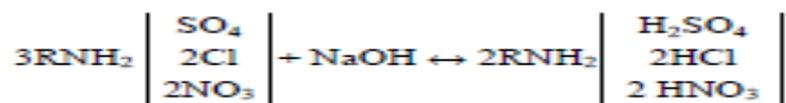
Biasanya resin tipe II digunakan dalam pemurnian air, karena murah. Namun, mereka tidak secara efektif menghilangkan silika, dan juga rentan terhadap pencemar organik.

2.2.2.4 Resin Penukar Anion Basa Lemah

Resin penukar anion basa lemah hanya dapat memisahkan asam kuat seperti HCl dan H₂SO₄, tetapi tidak dapat menghilangkan asam lemah seperti asam silikat dan asam karbonat, oleh sebab itu resin penukar anion basa lemah sering kali disebut sebagai *acid adsorbers*. Reaksi-reaksi yang terjadi pada tahap layanan adalah sebagai berikut :



Resin penukar anion basa lemah dapat diregenerasi dengan NaOH, NH₄OH atau N₂CO₃ seperti ditunjukkan oleh reaksi di bawah ini :



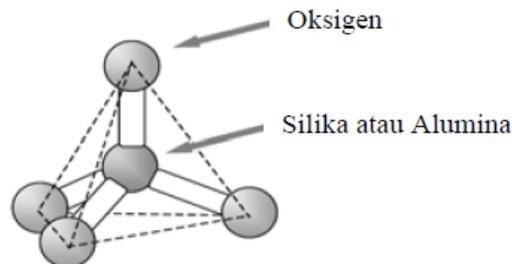
(Anonim, 2015)

2.3 Zeolit

2.3.1 Pengertian Zeolit

Zeolit adalah mineral kristal alumina silikat berori terhidrat yang mempunyai stuktur kerangka tiga dimensi, terbentuk dari tetrahedral [SiO₄]⁴⁻ dan [AlO₄]⁵⁻. Kedua tetrahedral diatas dihubungkan oleh atom-atom oksigen, menghasilkan struktur tiga dimensi terbuka dan berongga yang didalamnya diisi oleh atom-atom logam biasanya logam-logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas. (Breck,1974)

Umumnya struktur zeolit adalah suatu polimer anorganik berbentuk tetrahedral unit TO_4 dimana T adalah Si^{4+} atau Al^{3+} dengan atom O berada diantara 2 atom T.



Gambar 1. Struktur kimia Zeolit

Dewasa ini dikenal 2 jenis zeolit, yakni zeolit alam dan zeolit sintesis, namun sekarang zeolit yang paling banyak digunakan adalah zeolit sintesis.

2.3.2 Jenis-jenis Zeolit

2.3.2.1 Zeolit Alam

Zeolit alam ditemukan dalam bentuk mineral dengan komposisi yang berbeda, terutama dalam Si/Al dan jenis logam yang menjadi komponen minor, seperti diperlihatkan dalam tabel 2.

Tabel 2. Contoh Zeolit Alam yang umum ditemukan

No.	Zeolit Alam	Komposisi
1	Analsim	$Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96}) \cdot 16 H_2O$
2	Kabasit	$(Na_2, Ca)_6(Al_{12}Si_{24}O_{72}) \cdot 40 H_2O$
3	Klinoptilotit	$(Na_4K_4)(Al_8Si_{40}O_{96}) \cdot 24 H_2O$
4	Erionit	$(Na, Ca_5K)(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 27 H_2O$
5	Ferrierit	$(Na_2Mg_2)(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 18 H_2O$
6	Heulandit	$Ca_4(Al_8Si_{28}O_{72}) \cdot 24 H_2O$
7	Laumonit	$Ca(Al_8Si_{16}O_{48}) \cdot 16 H_2O$
8	Mordenit	$Na_8(Al_8Si_{40}O_{96}) \cdot 24 H_2O$
9	Filipsit	$(Na, K)_{10}(Al_{10}Si_{22}O_{64}) \cdot 20 H_2O$
10	Natrolit	$Na_4(Al_4Si_6O_{20}) \cdot 4 H_2O$
11	Wairakit	$Ca(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 12 H_2O$

(Subagyo.1993)

Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia fisika yang kompleks dari batu-batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam. Para ahli geokimia dan mineralogi memperkirakan bahwa zeolit merupakan produk gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, batuan sedimen dan batuan metamorfosa yang selanjutnya mengalami proses pelapukan karena proses panas dan dingin. Sebagai produk alam, zeolit alam diketahui mempunyai komposisi yang sangat bervariasi, namun komponen utamanya adalah silika dan alumina. Disamping komponen utama, zeolit juga mengandung komponen minor, seperti Na, K, Ca, Mg, dan Fe. (Anonim, 2015)

2.3.2.2 Zeolit Sintesis

Zeolit sintesis adalah zeolit yang dibuat secara rekayasa yang sedemikian rupa sehingga didapatkan karakter yang lebih baik dari zeolit alam. Prinsip dasar produksi zeolit sintesis adalah komponennya yang terdiri dari silika dan alumina, sehingga dapat ditambahkan dengan mudah menggunakan senyawa murni, sehingga zeolit sintesis memiliki komposisi yang tetap dengan tingkat kemurnian yang tinggi.

Dengan perkembangan penelitian, dewasa ini telah dikenal berbagai macam zeolit sintesis, diantaranya dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3. Rumus oksida beberapa jenis zeolit sintesis

Zeolit	Rumus Oksida
Zeolit A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$
Zeolit N-A	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8 \text{SiO}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ TMA – $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolit H	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zeolit L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2-5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit O	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ TMA – $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolit Ω	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ TMA – $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolit ZK-4	$0,85\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15(\text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Zeolit ZK-5	$(\text{R}, \text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(Georgive, et al. 2009)

2.4 Karbon Aktif

Karbon aktif adalah senyawa karbon yang telah ditingkatkan daya adsorpsinya dengan melakukan proses karbonisasi dan aktifasi. Pada proses tersebut terjadi penghilangan hidrogen, gas-gas dan air dari permukaan karbon sehingga terjadi perubahan fisik pada permukaannya. Aktifasi ini terjadi karena terbentuknya gugus aktif akibat adanya interaksi radikal bebas pada permukaan karbon dengan atom-atom seperti oksigen dan nitrogen.

Karbon aktif terdiri dari 87 - 97 % karbon dan sisanya berupa hidrogen, oksigen, sulfur dan nitrogen serta senyawa-senyawa lain yang terbentuk dari proses pembuatan. Volume pori-pori karbon aktif biasanya lebih besar dari 0,2 cm³/gram.

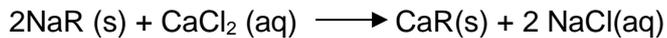
Pada dasarnya karbon aktif dapat dibuat dari semua bahan yang mengandung karbon baik yang berasal dari tumbuh-tumbuhan, binatang maupun barang tambang seperti berbagai jenis kayu, sekam padi, tulang binatang, batu bara, kulit biji kopi, tempurung kelapa, tempurung kelapa sawit dan lain-lain. Bahan-bahan alami tersebut dipreparasi dengan cara karbonisasi dan aktivasi sehingga menghasilkan karbon aktif. Karbon aktif digunakan pada berbagai bidang aplikasi sesuai dengan jenisnya. (Anonim, 2015)

2.5 Prinsip Pertukaran Ion

Pertukaran ion adalah proses fisika-kimia. Pada proses tersebut senyawa yang tidak larut, dalam hal ini resin menerima ion positif atau negatif tertentu dari larutan dan melepaskan ion lain ke dalam larutan tersebut dalam jumlah ekuivalen yang sama. Jika ion yang dipertukarkan berupa kation, maka resin tersebut dinamakan resin penukar kation, dan jika ion yang dipertukarkan berupa anion, maka resin tersebut dinamakan resin penukar anion.

Contoh reaksi pertukaran kation dan reaksi pertukaran anion disajikan pada reaksi :

Reaksi pertukaran kation:



Reaksi pertukaran anion :



Reaksi pertukaran kation menyatakan bahwa larutan yang mengandung CaCl_2 diolah dengan resin penukar kation NaR , dengan R menyatakan resin. Proses penukaran kation yang diikuti dengan penukaran anion untuk mendapatkan air yang bebas dari ion-ion penyebab kesadahan.

Konstanta disosiasi air sangat kecil dan reaksi dari H^+ dengan OH^- sangat cepat. Ketika semua posisi pertukaran yang awalnya dipegang H^+ atau ion OH^- yang menempati Na^+ atau Cl^- (kation atau anion lain) yang masing-masing resin dikatakan habis. Resin kemudian dapat diregenerasi dengan ekuilibriasi menggunakan asam atau basa yang sesuai. (Anonim, 2015)

2.6 Operasi Sistem Pertukaran Ion

Operasi sistem pertukaran ion dilaksanakan dalam 4 tahap. Yaitu :

1. Tahap layanan (service)
2. Tahap pencucian balik (backwash)
3. Tahap regenerasi, dan
4. Tahap pembilasan

2.6.1 Tahap Layanan (service)

Tahap layanan (service) adalah tahap dimana terjadi reaksi pertukaran ion. Tahap layanan ditentukan oleh konsentrasi ion yang dihilangkan terhadap waktu atau volume air produk yang dihasilkan. Hal lain yang penting pada tahap

layanan adalah kapasitas (teoritik dan operasi) dan beban pertukaran ion (ion exchanger load). Kapasitas pertukaran teoritik didefinisikan sebagai jumlah ion secara teoritik yang dipertukarkan oleh resin per satuan massa atau volume resin.

Kapasitas pertukaran ion teoritik ditentukan oleh jumlah gugus fungsi yang dapat diikat oleh matriks resin. Kapasitas operasi adalah kapasitas resin aktual yang digunakan untuk reaksi pertukaran pada kondisi tertentu. Beban pertukaran ion adalah berat ion yang dihilangkan selama tahap layanan dan diperoleh dari hasil kali antara volume air yang diolah selama tahap layanan dengan konsentrasi ion yang dihilangkan. Tahap layanan ini dilakukan dengan cara mengalirkan air umpan dari atas (*down flow*).

2.6.2 Tahap Pencucian Balik

Tahap pencucian balik dilakukan jika kemampuan resin telah mencapai titik habis. Sebagai pencuci, digunakan air produk. Pencucian balik mempunyai sasaran sebagai berikut:

1. Pemecahan resin yang tergumpal
2. Penghilangan kantong-kantong gas dalam reaktor, dan
3. Pembentukan ulang lapisan resin

Pencucian balik dilakukan dengan pengaliran air dari bawah ke atas (*up flow*)

2.6.3 Tahap Regenerasi

Tahap regenerasi adalah operasi penggantian ion yang terserap dengan ion awal yang semula berada dalam matriks resin dan pengambilan kapasitas ke tingkat awal atau ke tingkat yang diinginkan. Larutan regenerasi harus dapat menghasilkan titik puncak (mengembalikan waktu regenerasi dan jumlah larutan yang digunakan). Jika semua sistem dapat dikembalikan ke kemampuan

pertukaran awal, maka ekivalen ion yang digantikan harus sama dengan ion yang dihilangkan selama tahap layanan. Jadi secara teoritik, jumlah larutan regenerasi (dalam ekivalen) harus sama dengan jumlah ion (dalam ekivalen) yang dihilangkan (kebutuhan larutan regenerasi teoritik). Operasi regenerasi agar resin mempunyai kapasitas seperti semula sangat mahal, oleh sebab itu maka regenerasi hanya dilakukan untuk menghasilkan sebagian dari kemampuan pertukaran awal.

Efisiensi regenerasi resin penukar kation asam kuat yang diregenerasi dengan H_2 anion basa kuat yang diregenerasi dengan NaOH antara 20-50%, oleh sebab itu pemakaian larutan regenerasi 2-5 kali lebih besar dari kebutuhan teoritik.

Operasi regenerasi dilakukan dengan mengalirkan larutan regenerasi dari atas, dengan menginjeksikan regeneran untuk kation adalah HCl dan untuk anion adalah NaOH. Proses regenerasi :

- Backwash, yaitu mengalirkan air bersih ke arah berlawanan melalui tangki kation atau anion sampai air keluarannya bersih.
- Melakukan slow rinse, yaitu mengalirkan air pelan-pelan untuk menghasilkan regeneran dalam resin.
- Fast rinse yaitu membilas unit dengan laju yang lebih cepat untuk menghilangkan regeneran sebelum operasi.

2.6.4 Tahap pembilasan

Tahap pembilasan dilakukan untuk menghilangkan sisa larutan regenerasi yang terperangkap oleh resin, pembilasan dilakukan menggunakan air produk dengan aliran down flow dan dilaksanakan dalam 2 tingkat, yaitu:

1. Tingkat laju alir rendah untuk menghilangkan larutan regenerasi, dan

2. Tingkat laju alir tinggi untuk menghilangkan sisa ion.

Limbah pembilasan tingkat laju alir rendah digabungkan dengan larutan garam dan dibuang, sedangkan limbah pembilasan tingkat laju alir tinggi disimpan dan digunakan sebagai pelarut senyawa untuk regenerasi.

(Setiyadi, 2014)