

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Ion Exchanger

Ion exchanger atau resin penukar ion dapat didefinisikan sebagai senyawa hidrokarbon terpolierisasi yang mengandung ikatan silang (crosslinking) serta gugus-gugus fungsional yang mempunyai ion-ion yang dapat dipertukarkan. Sebagai zat penukar ion resin mempunyai karakteristik yang berguna dalam analisis kimia, antara lain kemampuan menggelembung (swelling), kapasitas penukaran dan selektivitas penukaran. 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 ekivalen, dengan melihat kondisi tersebut maka dapat mengatur jenis ion yang diikat dan dilepas. Sebagai media penukar ion, maka resin penukar ion harus memenuhi syarat-syarat sebagai berikut :

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

(Sumber : Anonim, 2014)

2.2 Prinsip Penukar Ion

Penukar ion kebanyakan berupa bahan organik, yang umumnya dibuat secara sintetik. Bahan tersebut sering juga disebut resin penukar ion. Penukar ion mengandung bagian-bagian aktif dengan ion yang dapat ditukar. Bagian aktif semacam itu misalnya adalah:

- Pada penukar kation:

Kelompok-kelompok asam sulfo – $\text{SO}_3 - \text{H}^+$ (dengan sebuah ion H^+ yang dapat ditukar)

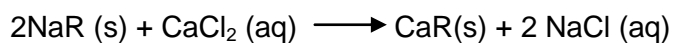
- Pada penukar anion:

Kelompok-kelompok amonium kuartener – $\text{N}^+ (\text{CH}_3)_3 + \text{OH}^-$ (dengan sebuah ion OH^- yang dapat ditukar)

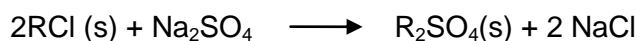
Pertukaran ion adalah proses fisika-kimia. Pada proses tersebut senyawa yang tidak larut, dalam hal ini resin menerima ion positif atau negatif tertentu dari larutan dan melepaskan ion lain ke dalam larutan tersebut dalam jumlah ekuivalen yang sama. Jika ion yang dipertukarkan berupa kation, maka resin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

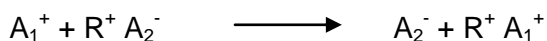
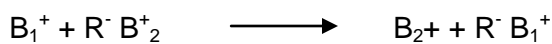


Reaksi pertukaran kation menyatakan bahwa larutan yang mengandung CaCl_2 diolah dengan resin penukar kation NaR , dengan R menyatakan resin. Proses penukaran kation yang diikuti dengan penukaran anion untuk mendapatkan air yang bebas dari ion-ion penyebab kesadahan.

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 ekuilibrasi menggunakan asam atau basa yang sesuai. (Sumber : Anonim, 2015)

2.2.1 Mekanisme Pertukaran Ion

Pertukaran ion dapat ditempatkan sebagai unit operasi dalam equilibrium (kesetimbangan) kimia. Pertukaran ion menyangkut salah penempatan ion yang diberikan spesies dari pertukaran material yang tidak dapat larut dengan ion-ion yang berbeda spesies ketika larutan yang terakhir dibawa sampai mengontak / berhubungan / bercampur. Pertukaran ion bisa digambarkan dengan kesetimbangan umum :



Di mana :

A_1^+ , B_1^+ = Kation-kation dari 2 spesies (jenis) yang berbeda.

A_1^- , A_2^- = Anion-anion dari 2 spesies (jenis) yang berbeda.

R^- , R^+ = Penukaran bahan-bahan dari kationir dan anionir masing-masing

(Sumber : C. Pujiastuti, 2008)

2.2.2 Jenis-jenis Resin Penukar Ion

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

1. Resin penukar kation asam kuat (mengandung gugusan HSO_3)

Contoh paling baik dari resin penukar kation asam kuat adalah "*principal sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer produc*" seperti amberlite IRP-69 (Rhom dan Haas) dan DOWEX MSC-1 (Dow Chemical). Resin ini dapat digunakan untuk menutup rasa dan aroma zat aktif kationik (mengandung amin) sebelum diformulasi dalam tablet kunyah. Resin ini merupakan produk sferik yang dibuat dengan mensulfonasi butir-butir kopolimer divinilbenzen srien dengan zat pensulfonasi pilihan berupa asam sulfat, asam klorosulfonoat, atau sulfur trioksida. Penggunaan zat pengembang yang non reaktif umumnya diperlukan untuk pengembangan yang cepat dan seragam dengan kerusakan minimum. Resin penukar kation asam kuat berfungsi diseluruh kisaran pH.

2. Resin penukar kation asam lemah (mengandung gugusan COOH)

Resin penukar kation asam lemah yang paling umum adalah yang dibuat dengan tautan silang atau asam karboksilat tak jenuh seperti asam metakrilat dengan suatu zat tautan silang seperti divinilbenzen. Contohnya mencakup DOWEX CCR-2 (DOW chemical) dan Amberlit IRP-65 (Rhom dan Haas). Resin pertukaran kation asam lemah berfungsi pada pH diatas 6.

3. Resin penukar anion basa kuat (mengandung gugusan amina tersier atau kuartener)

Resin penukar anion basa kuat adalah resin amin kuartener sebagai hasil dari reaksi trietilamin yang kopolimer dari stiren dan divinil benzen yang diklorometilasi, misalnya amberlite IRP-276 (Rhom and Hass), dan DOWEX MSA-A (DOWnChemical). Resin penukar anion basa kuat ini berfungsi diseluruh kisaran pH.

4. Resin penukar anion basa lemah (mengandung OH sebagai gugusan labil).
Resin penukar ion basa lemah dibentuk dengan mereaksikan amin primer dan amin sekunder atau amonia dengan kopolimer stiren dan divinil benzene yang diklorometilasi, biasanya digunakan dimetilamin. Resin penukar anion basa lemah ini berfungsi dengan baik dibawah pH.

(Sumber : Imansyah, 2014)

2.3 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

2.3.1 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*).

2.3.2 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*)

2.3.3 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 ekuivalen ion yang digantikan harus sama dengan ion yang dihilangkan selama tahap layanan. Jadi secara teoritik, jumlah larutan regenerasi (dalam ekuivalen) harus sama dengan jumlah ion (dalam ekuivalen) 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.

2.3.4 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)

2.4 Permanganometri

Titration permanganometri adalah suatu proses titration untuk penentuan konsentrasi suatu reduktor dengan menggunakan oksidator (KMnO_4) sebagai larutan standar. Titration permanganometri merupakan salah satu titration redoks. Metode permanganometri didasarkan pada reaksi oksidasi pada ion permanganat. Oksidasi ini dapat berlangsung dalam suasana asam, netral dan alkalis. Kalium permanganat merupakan oksidator kuat yang dapat bereaksi dengan cara yang berbeda-beda tergantung dari pH larutannya. Kekuatannya sebagai oksidator juga berbeda-beda sesuai dengan pH yang sudah ditentukan. Reaksi yang terjadi disebabkan oleh banyaknya valensi mangan.

Prinsip titration permanganometri adalah reaksi oksidasi reduksi pada suasana asam yang melibatkan elektron dengan jumlah tertentu, dibutuhkan suasana asam (H_2SO_4) untuk mencapai tingkat oksidasi +7 menjadi +2. Pada proses titration tidak dibutuhkan indikator lain. Karena KMnO_4 sudah mampu memberikan perubahan warna saat titik akhir titration yang ditandai dengan terbentuknya warna merah muda. Sifat dari KMnO_4 ini dikenal sebagai autoindikator. (Sumber : Restiava, 2013)

2.5 Kesadahan

Air sadah adalah istilah yang digunakan pada air yang mengandung kation penyebab kesadahan. Pada umumnya kesadahan disebabkan oleh adanya logam-logam atau kation-kation yang bervalensi 2, seperti Fe, Sr, Mn, Ca dan Mg, tetapi penyebab utama dari kesadahan adalah kalsium (Ca) dan magnesium (Mg). Kalsium dalam air mempunyai kemungkinan bersenyawa dengan bikarbonat, sulfat, khlorida dan nitrat, sementara itu magnesium dalam air kemungkinan bersenyawa dengan bikarbonat, sulfat dan khlorida.

Kesadahan dibagi atas dua jenis kesadahan, yaitu kesadahan sementara dan kesadahan tetap. Air yang mengandung kesadahan kalsium karbonat dan magnesium karbonat disebut kesadahan karbonat atau kesadahan sementara, karena kesadahan tersebut dapat dihilangkan dengan cara pemanasan atau dengan cara pembubuhan kapur. Sementara itu air yang mengandung kesadahan kalsium sulfat, kalsium khlorida, magnesium sulfat dan magnesium khlorida, disebut kesadahan tetap karena tidak dapat dihilangkan dengan cara pemanasan, tetapi dapat dengan cara lain dan salah satunya adalah proses penukar ion.

Tingkat kesadahan di berbagai tempat perairan berbeda-beda, pada umumnya air tanah mempunyai tingkat kesadahan yang tinggi, hal ini terjadi, karena air tanah mengalami kontak dengan batuan kapur yang ada pada lapisan tanah yang dilalui air. Air permukaan tingkat kesadahan-nya rendah (air lunak), kesadahan non karbonat dalam air permukaan bersumber dari kalsium sulfat yang terdapat dalam tanah liat dan endapan lainnya. Tingkat kesadahan air biasanya digolongkan seperti ditunjukkan pada tabel berikut ini.

Tabel 1. Tingkat Kesadahan Air

Mg/l CaCO ₃	Tingkat Kesadahan
0 – 75	Lunak (soft)
75 – 150	Sedang (moderately hard)
150 – 300	Tinggi (hard)
>300	Tinggi sekali (very hard)

(Sumber : Anonim, 2013)

Tingkat kesadahan air dapat dinyatakan dalam satuan mg/L CaCO₃ atau ppm CaCO₃ atau dalam satuan Grain atau derajat. Hubungan antara satuan-satuan tersebut adalah sebagai berikut :

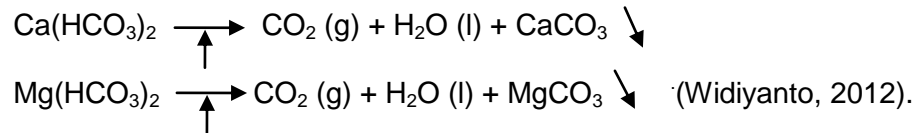
$$\begin{aligned}
 1 \text{ grain per US galon} &= 1^\circ \text{ (derajat)} \\
 &= 17,1 \text{ ppm CaCO}_3 \\
 100 \text{ ppm CaCO}_3 &= 40 \text{ ppm kalsium} \\
 1 \text{ derajat (Inggris)} &= 10 \text{ mg CaCO}_3 / 0,7 \text{ L air} \\
 &= 14,3 \text{ mg CaCO}_3 / \text{l air} \\
 1 \text{ derajat (Jerman)} &= 10 \text{ mg CaCO}_3 \\
 &= 17,8 \text{ mg CaCO}_3 / \text{l air} \\
 1 \text{ derajat (perancis)} &= 10 \text{ mg CaCO}_3 / \text{l air}
 \end{aligned}$$

2.5.1 Jenis-jenis Kesadahan Air

1. Kesadahan Sementara

Kesadahan yang disebabkan oleh adanya garam-garam bikarbonat, seperti Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂. Kesadahan sementara ini dapat atau mudah dieliminir dengan pemanasan (pendidihan), sehingga terbentuk endapan CaCO₃ atau MgCO₃ (Widiyanto.2012).

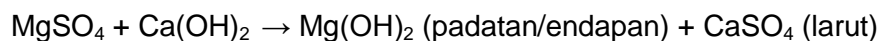
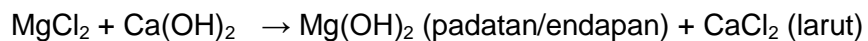
Reaksinya:



2. Kesadahan tetap

Kesadahan yang disebabkan oleh adanya garam-garam klorida, sulfat dan karbonat, misal CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 . Kesadahan tetap dapat dikurangi dengan penambahan larutan soda-kapur (terdiri dari larutan natrium karbonat dan magnesium hidroksida) sehingga terbentuk endapan kalium karbonat (padatan/endapan) dan magnesium hidroksida (padatan/endapan) dalam air.

Reaksinya:



Kesadahan diklasifikasikan berdasarkan dua cara, yaitu berdasarkan ion logam (metal) dan berdasarkan anion yang berasosiasi dengan ion logam. Berdasarkan ion logam (metal), kesadahan dibedakan menjadi kesadahan kalsium dan kesadahan magnesium. Berdasarkan anion yang berasosiasi dengan logam, kesadahan dibedakan menjadi kesadahan karbonat dan kesadahan non-karbonat (Gede H.Cahyana, 2009).

2.5.2 Metoda penentuan kesadahan

Kesadahan air dinyatakan dengan mg/liter CaCO_3 . Metoda yang dapat digunakan dalam menentukan kesadahan air adalah dengan metoda perhitungan dan metoda titrasi EDTA.

$$\text{Kesadahan (mg/l CaCO}_3) = M^{2+} (\text{mg/l}) \times \frac{50}{\text{Berat ekuivalen } M^{2+}}$$

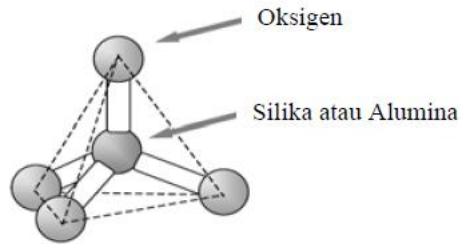
M^{2+} = mewakili ion logam bervalensi 2

Metoda titrasi EDTA banyak digunakan di laboratorium untuk penentuan kesadahan. Metoda ini berhubungan dengan penggunaan larutan EDTA (Ethylen Diamine Tetra Acetic) atau garam sodium sebagai agen titrasi. Indikator yang digunakan adalah Eriochroma Blak T.

2.6 Zeolit

Zeolit adalah mineral kristal alumina silikat berpori terhidrat yang mempunyai stuktur kerangka tiga dimensi, terbentuk dari tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$. 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.

2.7 Karbon Aktif

Karbon aktif adalah senyawa karbon yang telah ditingkatkan daya adsorpsinya dengan melakukan proses karbonisasi dan aktivasi. Pada proses tersebut terjadi penghilangan hidrogen, gas-gas dan air dari permukaan karbon sehingga terjadi perubahan fisik pada permukaannya. Aktivasi 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)

2.8 Logam Berat Besi (Fe)

Besi (Fe) adalah logam berwarna putih keperakan dan dapat dibentuk. Fe di dalam susunan unsur berkala termasuk logam golongan VIII dengan berat atom 56 g/mol, nomor atom 26 dan bervalensi 2 dan 3 (Anonim, 2015).

Besi merupakan salah satu elemen yang dapat ditemui pada hampir setiap tempat di bumi, pada semua lapisan geologis dan semua badan air. Pada umumnya besi yang ada di dalam air dapat bersifat terlarut sebagai senyawa garam ferri (Fe^{3+}) atau garam ferro (Fe^{2+}) yang tersuspensi sebagai butir koloidal (diameter < 1) dan bergabung dengan zat organik atau zat padat anorganik. Fe berada dalam tanah dan batuan sebagai ferioksida (Fe_2O_3) dan ferihidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Dalam air, besi berbentuk ferobikarbonat ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$). Ferohidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), ferosulfat (FeSO_4) dan besi organik kompleks. Air tanah mengandung besi terlarut berbentuk ferro (Fe^{2+}). Jika air tanah dipompakan keluar dan kontak dengan udara (oksigen) maka besi (Fe^{2+}) akan teroksidasi menjadi ferihidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Ferihidroksida dapat mengendap dan berwarna kuning kecoklatan. Hal ini dapat menodai peralatan porselen dan cucian (Erlinda, 2014) .