

BAB II

KIMIA KOLOID DAN PERMUKAAN

Pengertian Umum

Koloid adalah suatu sistem campuran “metastabil” (seolah-olah stabil, tapi akan memisah setelah waktu tertentu). Koloid juga dapat diartikan sebagai suatu system dispersi materi dengan ciri umum ukuran partikel yang terletak antara partikel larutan sejati dan partikel suspensi kasar. Dengan keadaan tersebut, partikel koloid mempunyai nisbah massa dan volume yang besar. Koloid berbeda dengan larutan; larutan bersifat stabil. Di dalam larutan koloid secara umum, ada 2 zat sebagai berikut :

Zat terdispersi, yakni zat yang terlarut di dalam larutan koloid

Zat pendispersi, yakni zat pelarut di dalam larutan koloid

Berdasarkan fase terdispersi maupun fase pendispersi suatu koloid dibagi sebagai berikut :

Fase Terdispersi	Pendispersi	Nama koloid	Contoh
Gas	Gas	Bukan koloid, karena gas bercampur secara homogen	
Gas	Cair	Busa	Buih, sabun, ombak, krim kocok
Gas	Padat	Busa padat	Batu apung, kasur busa
Cair	Gas	Aerosol cair	Obat semprot, kabut, hair spray di udara
Cair	Cair	Emulsi	Air santan, air susu, mayones
Cair	Padat	Gel	Mentega, agar-agar
Padat	Gas	Aerosol padat	Debu, gas knalpot, asap
Padat	Cair	Sol	Cat, tinta

Padat	Padat	Sol Padat	Tanah, kaca, lumpur
-------	-------	-----------	------------------------

2.1 Keadaan Sistem Koloid

Keadaan system koloid men yebabkan partikel koloid mempunyai dua keistimewaan dibandingkan dengan partikel-partikel larutan sejati maupun suspensi kasar. Pertama, partikel koloid karakter partikel suspensi dengan massa tertentu mampu membawa muatan. Kedua, partikel koloid, mempunyai karakter partikel larutan yang dengan lincah bisa bergerak dalam mediumnya (koloid dalam fase cair dan gas).

Partikel koloid mempunyai sifat mekanik, optik dan sifat listrik. Sifat mekanik berhubungan dengan gerak partikel koloid dalam mediumnya. Sifat ini terlihat dalam gejala gerak Brown, sedimentasi, koagulasi, flokulasi, dan flotasi. Sifat optik berhubungan dengan kemampuan partikel koloid merespon cahaya. Sifat ini dijelaskan dengan gejala efek tyndall. Salah satu contoh gejala alam yang dijelaskan dengan sifat ini adalah gejala perubahan warna langit pada pagi, siang dan sore hari. Sifat listrik berhubungan dengan muatan yang dimiliki oleh partikel koloid. Sifat ini dibuktikan melalui elektroforesis dan elektroosmisis.

Sifat lain yang hanya ditunjukkan oleh beberapa sistem koloid atau khusus untuk koloid tertentu adalah sifat fisika dan sifat koligatif. Sifat fisika sangat tergantung dari jenis koloidnya. Misalnya, koloid liofob mempunyai sifat fisika, seperti kerapatan, tegangan muka, dan viskositas, sama dengan mediumnya, sedangkan koloid liofil mempunyai sifat fisika berbeda dengan mediumnya. Hal ini disebabkan oleh proses kelarutan yang terjadi pada koloid liofil. Sifat koligatif yang ditunjukkan oleh partikel koloid tidak sekuat sifat koligatif larutan sejati. Salah satu sifat koligatif yang menonjol pada sistem koloid adalah tekanan osmosis.

2.2 Permukaan Partikel Koloid

Umumnya partikel koloid bermuatan tertentu, ada yang bermuatan positif dan ada yang bermuatan negatif. Jenis muatan partikel koloid bisa diketahui melalui pengukuran, misalnya melalui elektrolisis atau melalui titrasi. Dalam melakukan pengukuran terhadap muatan koloid, ada dua hal yang penting untuk diketahui, yaitu titik isoelektrik dan titik nol muatan (point zero of charge).

2.2.1 Keadaan Partikel Koloid Dalam Medium

Keberadaan partikel koloid di dalam mediumnya dibatasi oleh dua daerah yaitu daerah permukaan partikel (surface plane) dan daerah diam (slipping plane). Daerah permukaan adalah daerah pembatas antara partikel koloid dengan mediumnya. Daerah diam adalah daerah yang terletak antara medium yang bergerak mengikuti gerak partikel dengan medium yang tidak ikut bergerak mengikuti gerak partikel. Daerah ini sering disebut daerah pembatas (plane of shear).

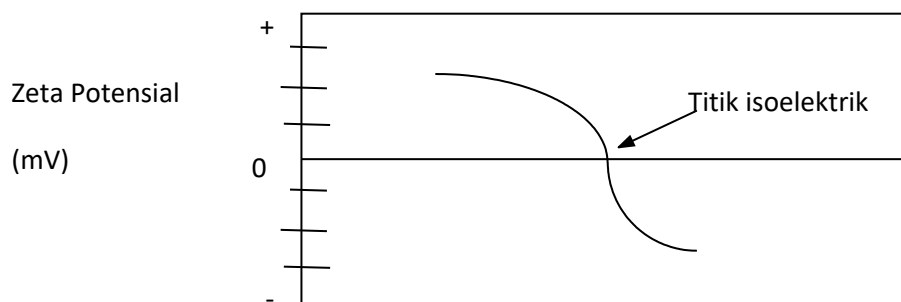
Jika partikel koloid bergerak, maka beberapa molekul medium akan ikut bergerak searah dengan arah gerak partikel koloid, sedangkan molekul yang lain tetap diam.

Pengukuran muatan partikel koloid bias dilakukan di daerah permukaan atau di daerah diam. Jika pengukuran muatan partikel koloid dilakukan dengan cara titrasi, maka muatan yang diukur adalah muatan yang ada pada permukaan partikel dan muatan ini disebut dengan muatan permukaan yang sebenarnya. Jika pengukuran muatan dilakukan dengan cara elektroforesis, maka pengukuran muatan dilakukan pada daerah “plane of shear”, bukan pada permukaan partikel yang sebenarnya. Dengan cara ini muatan yang diukur dalam bentuk potensial zeta.

2.2.2 Titik Isoelektrik dan Titik Nol-Muatan

Jika potensial zeta suatu partikel koloid diukur dalam suatu rentangan pH tertentu, maka pada suatu nilai pH akan diperoleh hasil pengukuran nol. Titik ini disebut dengan titik isoelektrik.

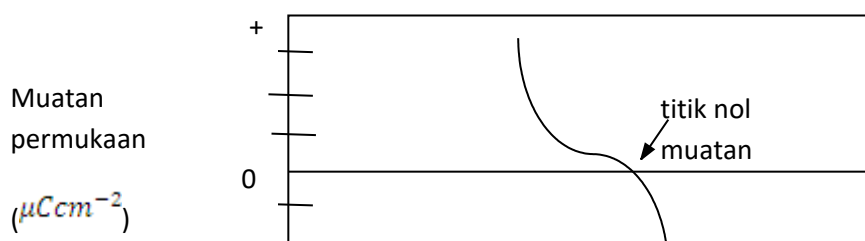
Pada perubahan pH kecil disekitar titik ini, terjadi perubahan potensial yang cukup besar. Sebaliknya, pada pH yang jauh dari titik ini, perubahan pH menghasilkan perubahan potensial yang kecil.



Gambar 2.1 Hubungan pH dan Potensial Zeta

Jika muatan partikel diukur dalam suatu rentangan pH tertentu, maka pada suatu pH tertentu juga akan diperoleh nilai nol. Titik ini disebut dengan titik nol muatan.

Perubahan pH disekitar titik ini hanya menyebabkan perubahan harga muatan yang relatif kecil dibandingkan dengan perubahan pH jauh dari titik ini.



Gambar 2.2 Hubungan pH dengan Muatan Permukaan

2.2.3 Muatan Partikel Koloid

Telah diketahui bahwa koloid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bermuatan positif, koloid As_2S_3 bermuatan negatif. Jika partikel tersebut diperhatikan secara utuh, tampak bahwa partikel tersebut tidak bermuatan (netral). Namun, setelah berada dalam medium pendispersinya partikel-partikel tersebut menampakkan muatan.

Didalam mediumnya, muatan partikel koloid terbentuk akibat interaksi antara partikel dengan mediumnya. Muatan partikel koloid terbentuk melalui beberapa mekanisme antara lain melalui polarisasi, adsorpsi dan kelarutan ionik.

➤ Polarisasi

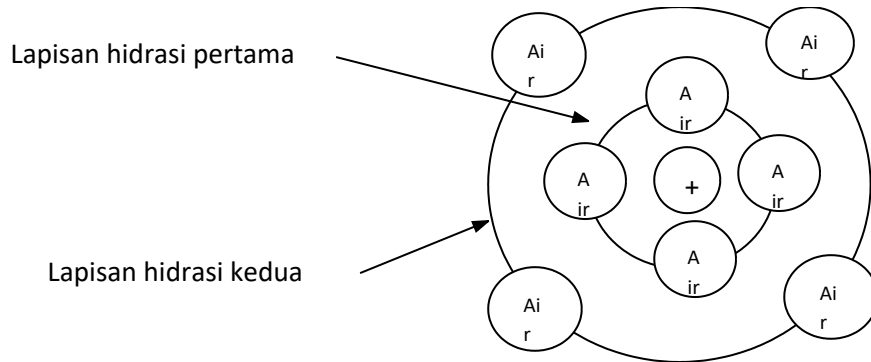
Proses pembentukan muatan melalui polarisasi bias dijelaskan dengan mengambil contoh polarisasi yang terjadi pada permukaan elektroda ketika elektroda dimasukkan kedalam larutan. Dalam hal ini elektroda diibaratkan sebagai permukaan yang mengalami polarisasi karena muatan permukaan yang dimiliki berubah-ubah dan muatan berpindah dari bagian dalam ke bagian permukaan. Sebagai akibatnya, terbentuk perbedaan potensial sepanjang permukaan elektroda. Ini sesuai dengan hukum Faraday yang menyatakan bahwa muatan pada konduktor akan selalu berpindah ke bagian permukaan dan terus keseluruhan permukaan.

➤ Adsorpsi

Permukaan partikel koloid mampu mengadsorpsi muatan dari mediumnya. Jenis muatan yang diserap adalah muatan yang berlawanan dengan sifat permukaannya. Berdasarkan mekanisme inilah partikel koloid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bermuatan positif dan partikel koloid As_2S_3 bermuatan negatif. Gugusan hidroksida yang terikat pada ion $\text{Fe}(\text{III})$ memberikan tendensi negatif terhadap permukaan partikel $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Oleh karena itu, partikel tersebut menyerap muatan positif dari mediumnya. Jenis muatan As_2S_3 ditentukan oleh cara pembuatannya.

➤ Kelarutan ionik

Didalam kelarutan ion-ion secara ketat diikat oleh, paling tidak dua lapisan molekul air. Lapisan pertama disebut lapisan hidrasi utama yang terikat sangat kuat dan jarang lepas. Lapisan kedua disebut lapisan hidrasi kedua yang terikat kurang kuat dan sering lepas dalam proses adsorpsi.



Gambar 2.3 Lapisan hidrasi pada partikel koloid

Berdasarkan gejala ini, anion lebih mudah kehilangan lapisan hidrasi kedua dibandingkan dengan kation. Oleh karena itu, kation kelihatan memiliki jari-jari lebih besar dibandingkan dengan anion. Contoh AgI dengan $K_{sp} = 7,5 \times 10^{-17}$. Berdasarkan percobaan diketahui konsentrasi ion Ag^+ dan I^- didalam larutan masing-masing sebesar $3,0 \times 10^{-6}$ dan $2,5 \times 10^{-11}$. Hal ini menyebabkan partikel AgI bermuatan negatif (karena kelebihan I^-).

2.2.4 Struktur Muatan Partikel Koloid

Permukaan partikel koloid bisa bermuatan positif atau negatif. Jika air sebagai medium pendispersi sistem koloid, maka molekul-molekul air yang berada pada permukaan partikel akan terpolarisasi oleh muatan koloid sedemikian rupa sehingga akan menunjukkan arah tertentu. Ion lawan yang ada dalam sistem koloid tersebar dari permukaan partikel ke pascaruah. Konsentrasi ion lawan berbanding terbalik dengan jaraknya dari permukaan partikel.

Lapisan muatan pada permukaan partikel diklasifikasikan menjadi empat kategori, yaitu lapisan permukaan, lapisan dalam Helmholtz, lapisan luar Helmholtz, dan lapisan diam.

1. Lapisan Permukaan

Lapisan permukaan adalah lapisan fisik tempat muatan intrinsik permukaan terbentuk. Setiap ion yang dapat mencapai lapisan ini, disebut ion penentu potensial. Ion ini mempunyai syarat yaitu, harus mampu melepaskan kedua lapisan hidrasi yang dimilikinya. Pada umumnya hal ini sulit terjadi pada elektrolit. Hanya ion H^+ dan OH^- yang secara kimiawi mirip dengan permukaan koloid yang dapat mencapai lapisan ini.

2. Lapisan Dalam Helmholtz (LDH)

LDH adalah lapisan yang bisa didekati oleh ion yang kehilangan lapisan hidrasi kedua bukan lapisan hidrasi utamanya. Ion ini bisa diabsorpsi secara khusus oleh permukaan partikel koloid. Berdasarkan sejarahnya LDH didefinisikan sebagai anion terdekat karena anion paling mudah mengalami absorpsi khusus. Dibandingkan dengan kation, anion lebih mudah kehilangan lapisan hidrasi yang kedua. Sekarang LDH didefinisikan dalam bentuk kelarutan (hidrasi) yang dialami partikel yang mungkin melibatkan kation dan anion. Jarak LDH dari permukaan partikel didefinisikan sebesar:

$$d_{LDH} = r_{ion} + 2r_{air}$$

3. Lapisan Luar Helmholtz (LLH)

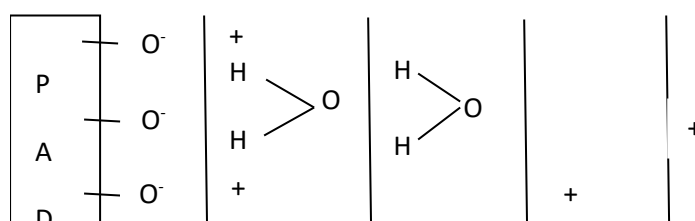
LLH adalah lapisan yang dapat didekati oleh ion yang masih memiliki lapisan hidrasi pertama dan kedua. Ion-ion ini tertarik ke permukaan karena gaya elektrostatik dan disebut dengan teradsorpsi secara sederhana. Jarak lapisan ini dari permukaan partikel didefinisikan sebesar:

$$d_{LLH} = r_{ion} + 4r_{air}$$

Seperti halnya dengan ion-ion yang terdapat pada lapisan-lapisan sebelumnya, ion-ion yang terdapat pada lapisan ini juga tidak dapat bergerak secara bebas, tetapi lebih bebas daripada ion yang ada pada lapisan sebelumnya. Ion yang ada di luar lapisan ini bias bergerak secara bebas.

4. Lapisan Diam

Lapisan diam atau disebut juga lapisan pembatas (plane of shear) terletak jauh dari permukaan partikel. Jarak lapisan ini dari permukaan partikel masih diperdebatkan dan bervariasi terhadap pH, konsentrasi elektrolit, muatan permukaan, keadaan alami partikel koloid, dan medium pendispersinya. Muatan permukaan bisa berpengaruh sampai beberapa lapisan molekul air, diperkirakan berkisar antara 2 sampai dengan 20 lapisan air. Keadaan permukaan partikel koloid digambarkan sebagai berikut.



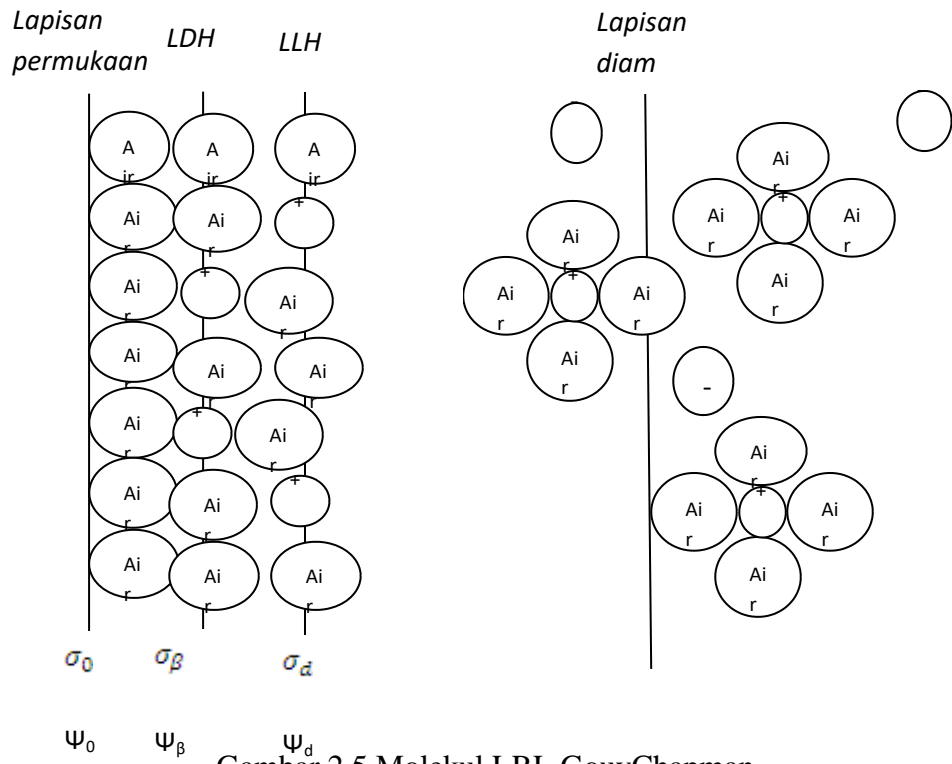
Gambar 2.4 hubungan permukaan partikel koloid dengan lapisan permukaan

2.3 Teori Lapisan Rangkap Listrik

Partikel koloid yang terdispersi di dalam mediumnya bermuatan tertentu. Muatan tersebut bisa diperoleh melalui berbagai cara misalnya, melalui adsorpsi, polarisasi, atau kelarutan ionik. Sebagai akibatnya, molekul medium yang ada disekitar partikel mengalami polarisasi membentuk lapisan-lapisan yang disebut dengan Lapisan Rangkap Listrik. (LRL). LRL yang terbentuk dipermukaan partikel menentukan spesi yang dapat diserap oleh permukaan partikel serta jarak spesi tersebut dari permukaan koloid.

LRL merupakan daerah abstrak yang sifat-sifatnya dapat dipelajari secara terbatas dengan menggunakan instrument yang sesuai. Berdasarkan data percobaan berbagai partikel koloid dalam medium cair diturunkan sebagai model lapisan rangkap listrik. Model-model tersebut antara lain: model Gouy-Chapman-Stern-Graham (GCCD), model Stern, Model Guoy Chapman, lapisan melepas.

2.3.1 Model Gouy_Chapman_Stern-Graham



Gambar 2.5 Molekul LRL GouyChapman

Gambar di atas menunjukkan orientasi muatan disekitar permukaan partikel. Model LRL di atas merupakan model yang paling banyak digunakan. Model ini dilandasi oleh asumsi bahwa permukaan partikel datar, molekulnya halus mempunyai muatan genap atau tidak ada muatan yang masih tersisa di sebelah dalam permukaan.

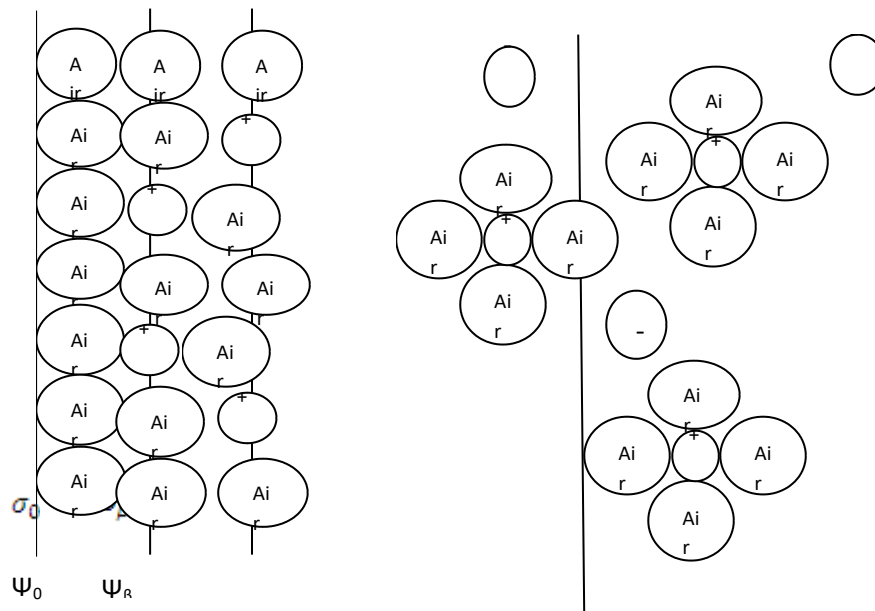
Model ini menggambarkan lapisan diam secara perkiraan saja karena informasi tentang daerah lapisan tersebut masih kurang. Potensial pada lapisan diam disebut dengan potensial zeta (ζ) terjadi pada jarak tertentu (x) dari permukaan partikel. Potensial di daerah x tersebut dinyatakan dengan (ψ_x).

Dengan demikian ada enam variable penting yang ditunjukkan oleh gambar di atas, yaitu:

σ_0	d	potensial permukaan
σ_β	d	muatan permukaan

2.3.2 Model Stern

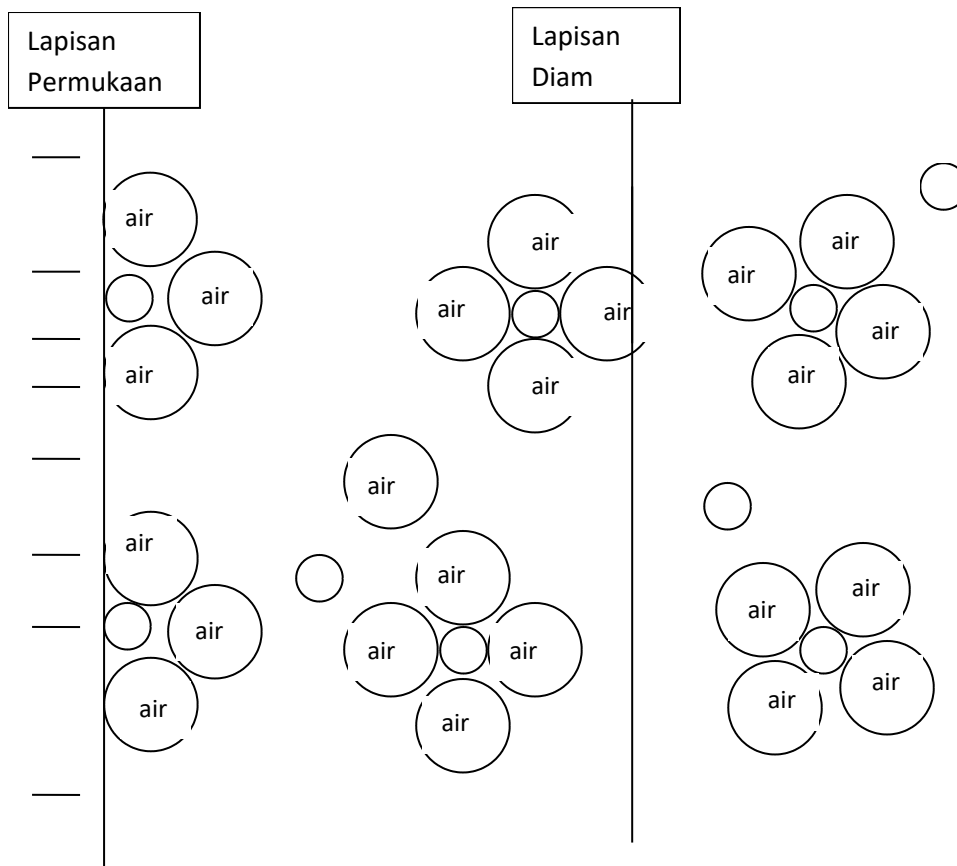




Gambar 2.6 Model LRL Stern

Model LRL Stern mengkombinasikan dua lapisan Helmholtz (LDH dan LLH) menjadi satu lapisan yang diberi nama lapisan Stern. Model LRL Stern lebih sederhana dibandingkan dengan model GCSG. Dalam model GCSG ion-ion yang bias mendekati permukaan dibedakan menjadi dua yaitu ion-ion yang mampu melepaskan semua dan sebagian dari lapisan hidrasinya. Stern mengamati bahwa hanya ada satu jenis ion yang dapat mendekati permukaan partikel. Namun demikian, kedudukan lapisan diam juga belum dapat ditentukan secara pasti.

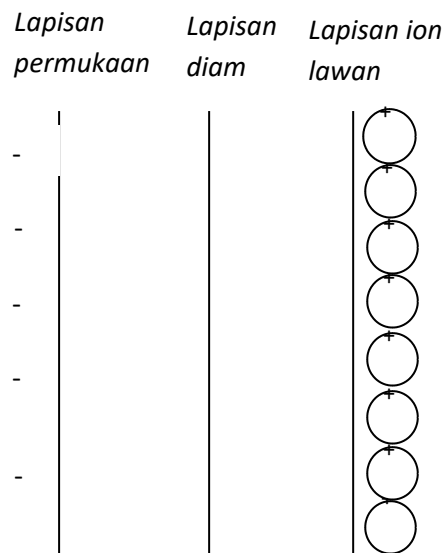
2.3.3 Model Gouy-Chapman



Gambar 2.7 Model Gouy-Chapman

Model GC tidak memperhatikan dua lapisan Helmholtz yang dikemukakan pada model GCSG. Model ini tidak dapat digunakan untuk menjelaskan terjadinya serapan khusus yang hanya mampu dilakukan oleh ion-ion tertentu, yaitu ion yang mampu meninggalkan lapisan hidrasinya baik sepenuhnya maupun sebagian. Model ini mampu memberikan hasil yang baik jika dikombinasikan dengan teori “site binding”.

2.3.4 Model Helmholtz



Gambar 2.8 Model Helmholtz

Model LRL yang paling sederhana diberikan oleh Helmholtz. Model ini bermasalah karena model tersebut tidak berguna (tidak bias digunakan untuk menjelaskan fenomena yang terjadi pada permukaan partikel). Model Helmholtz dirancang dengan menggunakan analogi kapasitor tunggal yang menyatakan bahwa kapasitas muatan merupakan fungsi jarak.

2.4 Kestabilan Partikel Koloid

Kestabilan partikel koloid dalam mediumnya (medium cair) dapat ditinjau dua aspek yaitu kestabilan secara termodinamika dan kestabilan secara kinetik. Suatu system koloid dinyatakan memiliki kestabilan secara termodinamis apabila system tersebut dapat terbentuk dengan disertai oleh penurunan energi bebas. Kenyataan ini hanya terjadi dalam larutan encer. Kebanyakan sistem koloid akan kehilangan kestabilan dalam waktu yang lama karena sistem tersebut masih mungkin mengalami penurunan energi bebas. Koloid semacam ini dinyatakan secara termodinamik tidak stabil.

Suatu system koloid dinyatakan memiliki kestabilan kinetik, apabila system tersebut bisa bertahan lama, walaupun dalam waktu yang cukup lama memperlihatkan perubahan. Kebanyakan partikel koloid mengikuti pola kestabilan ini, sehingga system koloid tersebut dinyatakan secara termodinamik tidak stabil tetapi secara kinetik stabil.

Jika kestabilan koloid dalam medium pendispersinya ditinjau dari gaya-gaya yang bekerja pada system tersebut, maka sedikitnya ada dua gaya yang berperan penting yaitu gaya tarik menarik Van Der Waals dan gaya tolak menolak elektrostatis.

Gaya tarik menarik van Der Waals menyebabkan partikel koloid bergabung satu sama lain, sehingga system koloid menjadi tidak stabil. Sedangkan gaya tolak-menolak elektrostatik menyebabkan partikel berada dalam jarak yang renggang satu sama lain. Sebagai akibatnya, sistem koloid berada dalam keadaan stabil. Gaya tolak elektrostatik terjadi antar LRL partikel koloid. Titik kritis dari kestabilan system koloid sangat ditentukan oleh resultan kedua gaya diatas. Perpaduan kDLVO (Deryagin- Landau – Verwey- Overbeek).

$$V_T = V_A + V_R$$

Dalam hal ini V_T = energy potensial total, V_A = energy potensial disebabkan oleh dan V_R = gaya elektrostatik. Setelah mengalami beberapa kali penurunan, salah satu bentuk penurunan V_A dan V_R sebagai berikut.

$$V_A = \frac{Ar}{12H}$$

$$V_R = \frac{r^2 \epsilon^2}{R}$$

Dalam hal ini A = tetapan Hamaker, r = jari-jari partikel, H = jarak antara dua permukaan dasar, R = jarak antara dua pusat bola, ϵ = tetapan dielektrik zat pelarut, dan σ = muatan permukaan koloid.

Secara diagram, kerja gaya Van Der Waals dan gaya elektrostatik yang terjadi antar partikel koloid dapat digambarkan sebagai berikut.

Dalam medium pendispersinya partikel koloid dapat juga distabilkan dengan memberikan serapan polimer. Apabila partikel koloid menyerap polimer, maka partikel tersebut akan mendapat hambatan ruang. Hal ini dapat mencegah partikel untuk berdekatan satu sama lain. Akibatnya, gaya Van der Waals yang cenderung menurunkan kestabilan partikel koloid, tidak dapat beroperasi secara optimal.

Partikel koloid yang keluar dan kestabilan dapat membentuk sedimen, koagulan, atau flokulan, yang prosesnya masing-masing dikenal dengan sedimentasi, koagulasi, dan flokulasi.

Istilah sedimentasi, koagulasi, dan flokulasi secara sepintas mempunyai makna yang sama, yaitu proses bersatunya partikel-partikel kecil menjadi partikel yang lebih besar. Penggunaan ketiga istilah di atas sering dipertukarkan untuk tujuan yang bersifat umum. Secara sederhana, sedimentasi diartikan sebagai proses pengendapan partikel-partikel dari cairan. Koagulasi diartikan sebagai proses pemisahan zat berbentuk padat atau berbentuk agar-agar dari larutan suspensi sebagai akibat dari pemanasan atau reaksi kimia. Flokulasi diartikan sebagai proses terpisahnya fasa terdispersi dari disperse koloid.

Dalam pembahasan yang lebih khusus, ketiga istilah tersebut mempunyai makna yang sangat berbeda. Hal itu disebabkan oleh proses yang menyertainya sangat berbeda.

Sedimentasi mengacu pada proses pengendapan partikel secara kinetik misalnya karena pengaruh gravitasi. Jika proses ini secara kinetik stabil, maka akan diperlukan waktu yang sangat lama untuk diperoleh sedimen. Akan tetapi sedimen yang dihasilkan akan mempunyai kerapatan yang relative tinggi karena penyusunan partikelnya terjadi sangat lambat. Contoh materi hasil proses ini adalah batuan sedimen.

Pada koagulasi maupun flokulasi pengaruh gravitasi tidak dapat diabaikan, tetapi gravitasi bukan sebagai penyebab utama karena saat partikel masih tersebar di dalam mediumnya gaya gravitasi belum mampu mengimbangi gaya-gaya yang mempertahankan partikel terdispersi di dalam mediumnya.

Perbedaan koagulasi dan flokulasi dilihat dari hasil proses tersebut. Materi yang terbentuk dari hasil koagulasi mempunyai jarak antar partikel yang cukup kecil, sehingga partikel mempunyai keterikatan yang kuat satu sama lain. Selain itu materi yang terbentuk cenderung sulit untuk didispersikan kembali. Umumnya, tetapi tidak selalu, koagulasi disebabkan oleh pengaruh elektrolit.

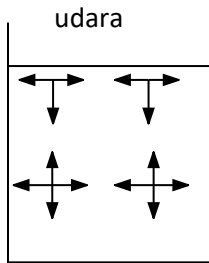
Materi yang dihasilkan melalui proses flokulasi mempunyai jarak partikel yang relatif jauh. Oleh karena itu, sifat individu partikel yang mengalami flokulasi tidak hilang. Partikel-partikel hanya mengalami kehilangan kebebasan gerakan mekanik. Partikel yang telah mengalami flokulasi dengan mudah dapat didispersikan kembali hanya dengan perlakuan mekanik, misalnya dikocok. Berdasarkan sifat ini, dalam beberapa obat-obatan yang berbentuk system dispersi, contoh sirup, terdapat aturan yang berbunyi “kocok sebelum digunakan”. Hal tersebut bertujuan untuk mengaktifkan kembali system disperse yang ada. Flokulasi umumnya, tetapi tidak selalu disebabkan oleh pengaruh polimer.

Ditinjau dari diagram gaya-gaya yang menentukan stabilitas partikel koloid dapat dinyatakan bahwa koagulasi terjadi pada minuman pertama, sedangkan flokulasi terjadi pada minuman kedua.

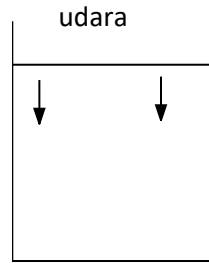
2.5 Tegangan Permukaan

Tegangan muka atau permukaan cairan disebabkan oleh gaya kohesi yang terjadi antar molekul-molekul zat cair yang ada pada permukaan cairan dengan yang ada di sebelah dalamnya akibatnya zat cair akan mengalami penurunan luas permukaan. Salah satu contohnya adalah tetesan air yang jatuh akan berbentuk seperti bola.

Gaya yang bekerja di dalam molekul-molekul cairan dapat digambarkan sebagai berikut.



Gaya kohesi



Resultan gaya

Tegangan permukaan diberi simbol σ dan mempunyai satuan mNm^{-1} . Beberapa bukti adanya tegangan permukaan :

1. Gaya kapiler dengan permukaan cekung atau cembung.
2. Permukaan tetesan air berbentuk bola.
3. Tekanan uap di atas permukaan lengkung berbeda dengan tekanan uap di atas permukaan datar.
4. Pengamatan tentang lapisan film yang dapat mengalami kontraksi pada kerangka kawat.
5. 'maragoni effect' pada tetesan anggur.
6. Kenyataan bahwa dalam memperluas permukaan diperlukan gaya.

Dalam hubungannya dengan energi bebas F , tegangan permukaan dinyatakan dalam persamaan :

$$\frac{\partial F}{\partial A} = \sigma$$

$F = \text{energi bebas Helmholtz}$

Beberapa gejala yang berhubungan dengan tegangan permukaan adalah adhesi, kohesi, sudut kontak, pembasahan, dan detergeni.

Adhesi dan Kohesi

Gaya adhesi yang bekerja pada dua cairan sama dengan kerja yang diperlukan untuk memisahkan luas daerah antara permukaan cairan-cairan menjadi dua permukaan cairan-udara. Hal ini diungkapkan dengan persamaan Dupre yakni :

$$W_a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}$$

Gaya kohesi untuk cairan tunggal sama dengan kerja yang diperlukan untuk memisahkan cairan tersebut sesuai dengan luas permukaan yang dipisahkan.

$$W_k = 2\tilde{\alpha}_A$$

Jika minyak ditetaskan di atas permukaan air, ada tiga kemungkinan yang terjadi yakni:

1. Bertahan membentuk lensa (tidak tersebar)
2. Tersebar membentuk lapisan film yang mungkin menunjukkan interferensi warna samapi secara sempurna tersebar di seluruh permukaan membentuk lapisan yang disebut 'duplex film'.
3. Tersebar membentuk lapisan tunggal (monolayer) dan sisa minyak membentuk lensa.

Koefisien penyebaran (minyak dalam air) oleh Harkins didefinisikan sebagai berikut.

$$S = \tilde{\alpha}_{A/U} - (\tilde{\alpha}_{M/U} + \tilde{\alpha}_{M/A})$$

S dapat berharga positif ataupun nol.

Dengan mensubstitusikan persamaan ini ke dalam persamaan Dupre, koefisien penyebaran (S) dapat dihubungkan dengan kerja gaya adhesi dan kohesi zat cair.

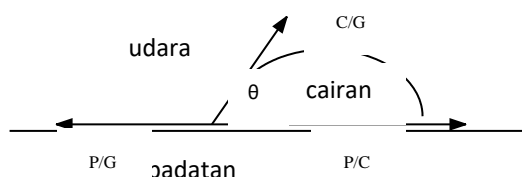
$$S = W_{M/A} - 2\tilde{\alpha}_{M/A}$$

$$S = W_{M/A} - W_M$$

Berdasarkan hal tersebut dapat dinyatakan bahwa penyebaran minyak telah terjadi apabila gaya adhesi minyak-air lebih besar dari gaya kohesi minyak.

Sudut kontak

Jika setetes cairan ditetaskan pada permukaan padatan, maka tegangan antara permukaan cairan dengan padatan tidak dapat diketahui secara langsung. Untuk mengetahuinya, dapat dilakukan dengan melakukan pengukuran sudut kontak yang dibentuk oleh cairan dan padatan.



Sudut kontak tersebut didefinisikan sebagai sudut yang diukur melalui fasa cair yang terbentuk sebagai pertemuan tiga fasa (padat, cair gas).

Berdasarkan persamaan Young, diperoleh hubungan sebagai berikut.

$$\tilde{\alpha}_{C/G} \cos \theta = \tilde{\alpha}_{P/C} - \tilde{\alpha}_{P/G}$$

Keterangan :

$\tilde{\alpha}_{C/G}$ → tegangan permukaan cair-gas

$\tilde{\alpha}_{P/C}$ → tegangan permukaan padat-cair

$\sigma_{P/G}$ → tegangan permukaan padat-gas

→ sudut kontak

Pembasahan

Pembasahan merupakan proses interaksi antara zat cair dengan zat padat, contohnya pencelupan, pencucian, dan lain sebagainya. Proses pembasahan sempurna suatu zat padat oleh zat cair terjadi apabila sudut kontak yang dibentuk oleh cairan adalah nol. Apabila sudut kontak yang dibentuk oleh zat cair tersebut lebih besar dari 90° maka pemisahan tidak akan terjadi, sedangkan jika sudut kontak nya berkisar antara 0° - 90° maka yang terjadi adalah proses pembasahan sebagian.

Hubungan antara sudut kontak dengan tegangan muka maupun tegangan antar permukaan dinyatakan sebagai berikut.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{P/G} - \sigma_{P/C}}{\sigma_{C/G}}$$

Pada sudut kontak tertentu, koefisien penyebarannya adalah:

$$S_{P/C} = \sigma_{P/G} - \sigma_{P/C} - \sigma_{C/G}$$

Pembasahan terjadi bila $S_{P/C}$ positif, sehingga $\sigma_{P/C}$ dan $\sigma_{C/G}$ harus sekecil mungkin. Hal ini dapat dilakukan dengan menambahkan surfaktan yang dapat teradsorpsi secara kuat pada antar permukaan padat/cair dan permukaan cair/gas.

Detergensi

Detergensi merupakan pemisahan kotoran dari permukaan padatan dengan perlakuan kimia dengan bahan umum seperti sabun dan detergen. Sabun merupakan bahan pencuci yang baik, namun penggunaannya kurang efektif pada larutan asam karena membentuk asam lemak yang tidak larut dalam air dan air sadah karena dapat membentuk endapan. Oleh karena itu, detergen digunakan sebagai pengganti sabun sebagai bahan pencuci.

Sifat-sifat detergen yang baik sebagai berikut.

- ❖ Mempunyai daya pembasahan yang baik,
- ❖ Mempunyai kemampuan untuk memisahkan kotoran dari substrat ke dalam larutan, dan
- ❖ Mempunyai kemampuan untuk melarutkan atau mendispersikan serta mencegah kotoran melekat kembali pada substrat.

Proses Pemisahan Kotoran dari Substrat

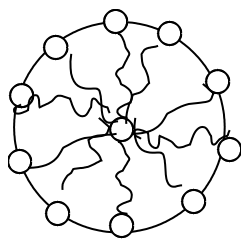
Pada umumnya kotoran terdiri dari zat yang berminyak, debu arang, dan lain-lain. Pemisahan kotoran dari substrat dapat ditinjau dari perubahan energi permukaan. Kerja adhesi antara kotoran dengan substrat dinyatakan dengan persamaan Dupre sebagai berikut.

$$W_{K/S} + K/A + S/A - S/A$$

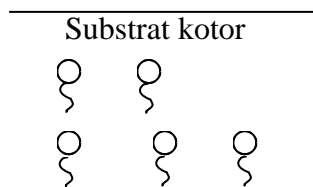
Detergen berfungsi sebagai penurun tegangan antar permukaan kotoran/air dan substrat/air yang menyebabkan penurunan kerja gaya adhesi kotoran/substrat dan mempermudah pemisahan kotoran dari substrat dengan pengaruh pengadukan.

Apabila kotoran berupa cairan (minyak), pemisahan kotoran dari permukaan substrat dapat ditinjau dari fenomena sudut kontak. Kehadiran detergen ke dalam air akan memperkecil sudut kontak pada titik tripel antar permukaan substrat-minyak-air sehingga kotoran akan lepas dari substrat.

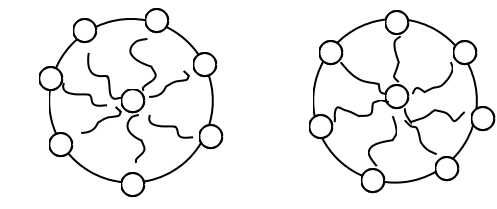
Pengendapan kembali kotoran yang telah lepas dari substrat dapat dicegah oleh muatan dan halangan hidrasi yang diciptakan oleh interaksi molekul detergen dengan air serta kotoran. Dalam air, molekul detergen membentuk gugusan yang dikenal dengan misel. Jumlah misel yang terdapat di dalam larutan detergen menentukan banyak sedikitnya kotoran yang dapat dipisahkan. Mekanismenya sebagai berikut.



Misel



Pemisahan kotoran



Pengikatan kotoran/perlindungan substrat

ADSORPSI MUATAN KOLOID

Ketika mempelajari sifat difusi beberapa larutan yang berdifusi melalui membran kertas perkamen, Thomas Graham menemukan bahwa larutan seperti natrium klorida mudah berdifusi, sedangkan zat-zat seperti kanji, gelatin dan putih telur sangat lambat atau sama sekali tidak berdifusi. Ia menemukan waktu difusi relatif untuk berbagai zat yaitu HCl, 1; NaCl, 2,3; sukrosa, 7; putih telur 49. Oleh karena zat yang mudah berdifusi biasanya berbentuk kristal dalam keadaan padatan, Graham menyebutnya *kristaloid*. Sedangkan zat-zat yang sukar berdifusi disebutnya, *koloid* (bahasa Yunani: kolla = perekat atau lem) (Achmad, 1996).

Koloid (*dispersi koloidal / suspensi koloidal*) merupakan campuran dari dua atau lebih zat yang salah satu fasanya tersuspensi sebagai sejumlah besar partikel yang sangat kecil dalam fasa kedua. Dengan kata lain, sistem koloid adalah sistem dispersi dimana sistem ini terdiri dari campuran zat yang tidak dapat bercampur. Sistem koloid terdiri dari dua fasa yaitu, fasa terdispersi dan medium pendispersi. Zat yang terdispersi dan medium penyangga dapat berupa kombinasi gas, cairan, atau padatan (tabel 1.1). Contoh koloid antara lain semprotan aerosol (cairan tersuspensi dalam gas), asap (partikel padatan dalam udara), susu (tetesan kecil minyak dan padatan dalam air), mayones (tetesan kecil air dalam minyak), dan cat (partikel pigmen padat dalam minyak, untuk cat berdasar-minyak; atau pigmen minyak yang terdispersi dalam air untuk cat lateks) (Oxtoby, 1998).

Tabel 1.1 Sistem Dispersi Koloid

Fasa terdispersi	Medium pendispersi	Nama	Contoh
Gas	Cair	Buih	Buih, busa sabun
Gas	Padat	Busa padat	Batu apung, karet busa
Cair	Gas	Aerosol cair	Kabut
Cair	Cair	Emulsi	Susu, mayonaise
Cair	Padat	Emulsi padat	Mentega
Padat	Gas	Aerosol padat	Asap
Padat	Cair	Sol	Cat, belerang dalam air
Padat	Padat	Sol padat	Kaca berwarna paduan logam

Sumber: Achmad, 1996

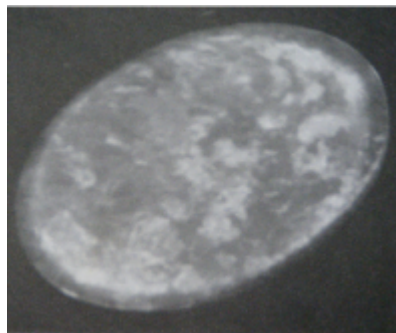
Partikel koloid memiliki ukuran yang antara 10^9 sampai 10^{-7} m. ukuran partikel koloid tersebut berada pada rentangan antara ukuran partikel koloid dan larutan sejati (tabel 1.2). Biasanya, partikel koloid tersebut terdiri dari kumpulan banyak molekul atau ion, dalam sel

hidup seperti protein masih termasuk dalam rentangan ukuran tersebut (Brady, 1999). Keberadaan partikel koloid dapat dilihat dari caranya membaurkan cahaya, contohnya ialah lewatnya cahaya dari proyektor bioskop melalui suspensi partikel debu kecil di udara. Batu mulia opal menunjukkan sifat optis yang muncul dari air koloid yang tersuspensi dalam silikon dioksida padat (gambar 1.1) (Oxtoby, 1998).

Tabel 1.2 Ukuran partikel

Campuran	Contoh	Ukuran partikel
Suspensi kasar	Pasir dalam air	Lebih besar dari 10^{-7} m
Dispersi koloid	Tepung dalam air	10^{-9} - 10^{-7} m
Larutan sejati	Gula dalam air	Lebih kecil dari 10^{-9} m

Sumber: Achmad, 1996



Gambar 1.1 Suatu Oval Alami

Sumber: Oxtoby, 2001

Koloid memiliki beberapa sifat yang dapat membedakannya dengan larutan sejati maupun suspensi. Beberapa sifat yang dimiliki oleh koloid diantaranya dapat membaurkan cahaya (*Efek Tyndal*); melakukan gerak zigzag akibat tumbukan dengan partikel-partikel koloid (*gerak Brown*); *koagulasi*, yakni pengendapan atau penggumpalan koloid; dan adsorpsi (proses melekatnya suatu zat pada permukaan padatan atau cairan). Sifat dari koloid tersebut akan dibahas secara detail dalam makalah ini, khususnya sifat *adsorpsi* sistem koloid.

1.2 Adsorpsi

Penyerapan suatu zat oleh zat lain disebut sorpsi. Ada dua jenis sorpsi, yaitu absorpsi dan adsorpsi. Pada adsorpsi, zat yang diserap hanya terdapat pada bagian permukaan zat penyerap, sedangkan pada absorpsi, zat atau ion yang diserap masuk ke bagian dalam zat penyerap. Ada dua jenis komponen yang terlibat dalam adsorpsi, yaitu zat terserap (adsorbat) dan zat penyerap (adsorben). Adsorbat dapat berupa gas, zat cair atau zat padat yang terlarut, sedangkan adsorben dapat berupa zat padat yang dapat menyerap molekul, atom atau ion.

Partikel-partikel molekul adsorbat diserap pada permukaan adsorben. Molekul-molekul teradsorpsi pada permukaan adsorben terjadi melalui dua cara, yaitu secara fisik (fisiosorpsi) dan adsorpsi secara kimia (kimiasorpsi).

Pada fisiosorpsi, gaya-gaya yang bekerja antara adsorbat dan adsorben adalah gaya Van der Waals. Molekul terikat dengan ikatan yang lemah dan energi yang dilepaskan pada fisiosorpsi relatif rendah sekitar 20 kJ/mol. Pada tekanan rendah serapan gas oleh zat padat secara fisika adalah serapan monolayer (membentuk satu lapisan permukaan). Bila tekanan permukaan dinaikkan sampai mendekati tekanan uap kesetimbangan, molekul-molekul zat yang terserap dipermukaan akan membentuk multilapisan (multilayer). Adsorpsi molekul zat terlarut dari larutan oleh zat padat biasanya hanya membentuk monolayer, sedangkan pembentukan multilayer sangat jarang ditemukan.

Pada kemisorpsi, partikel-partikel yang teradsorpsi melekat pada permukaan adsorben melalui ikatan kimia, biasanya ikatan kovalen koordinasi sehingga ikatan yang dimiliki sangat kuat. Panas adsorpsi tinggi (20.000-100.000 kal/mol). Kemisorpsi berlangsung melalui satu lapisan molekul (monolayer) dan terjadi pada tekanan rendah dan tinggi. Pada kemisorpsi partikel-partikel yang diserap mempunyai sifat-sifat (baik sifat fisik maupun sifat kimia) yang berbeda dengan zat-zat semula. Kemisorpsi terjadi dengan diawali dengan adsorpsi fisik, yaitu partikel-partikel adsorbat mendekati permukaan adsorben melalui gaya Van der Waals atau melalui ikatan hidrogen. Contohnya adalah adsorpsi CO pada W, O₂ pada Ag, Au, Pt, C, H₂ pada Ni.

Jika suatu adsorben diletakkan pada suatu larutan atau cairan murni, maka terdapat kecenderungan molekul-molekul pelarut atau zat terlarut berinteraksi dengan adsorben tersebut. Jika adsorben itu permukaannya sangat luas atau berpori-pori maka akan terjadi peristiwa adsorpsi yang lebih besar. Beberapa interaksi yang dapat terjadi dalam peristiwa adsorpsi yang dikemukakan Gibbs yaitu:

1. gaya Van der Waals atau adsorpsi fisik
2. pembentukan ikatan hidrogen
3. pembentukan ikatan kovalen/kompleks koordinasi
4. pertukaran ion atau gaya elektrostatik.

Syarat-syarat adsorben yang baik adalah tersedia dalam jumlah besar, selektivitasnya tinggi, dapat didaur ulang dan murah. Dwiyanti dalam Sudibawa, dalam Rumiati (1996) menyatakan bahwa dalam penelitian adsorben harus diperhatikan sifat, tingkat keaktifan, serta ukuran partikelnya.

1.3 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi

Kekuatan interaksi adsorbat dengan adsorben dipengaruhi oleh sifat dari adsorbat maupun adsorbennya. Gejala yang umum dipakai untuk meramalkan komponen mana yang diadsorpsi lebih kuat adalah kepolaran adsorben dengan adsorbatnya. Apabila adsorbennya bersifat polar akan terikat lebih kuat dengan komponen yang kurang polar.

Kekuatan interaksi juga dipengaruhi oleh sifat asam dan basa Bronsted-Lowry. Menurut teori ini, asam Bronsted-Lowry adalah donor proton dan basa Bronsted-Lowry adalah penerima proton. Selain itu, kekuatan interaksi juga dipengaruhi oleh sifat asam dan basa Lewis. Menurut teori ini, asam Lewis adalah suatu zat yang dapat menerima sepasang elektron untuk membentuk sebuah ikatan kovalen, dan basa Lewis suatu zat yang dapat memberikan sepasang elektron pada pembentukan sebuah ikatan kovalen (Brady, 1999).

Porositas adsorben juga mempengaruhi daya adsorpsi dari suatu adsorben. Adsorben dengan porositas yang besar mempunyai kemampuan menyerap yang lebih tinggi dibandingkan dengan adsorben yang memiliki porositas kecil. Untuk meningkatkan porositas dapat dilakukan dengan mengaktivasi adsorben secara kimia maupun secara fisika.

Jumlah zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben merupakan proses berkesetimbangan. Dimana peristiwa adsorpsi disertai dengan terjadinya desorpsi. Pada awal reaksi, peristiwa adsorpsi lebih dominan dibandingkan dengan peristiwa desorpsi sehingga adsorpsi berlangsung cepat. Pada waktu tertentu peristiwa adsorpsi cenderung berlangsung lambat, dan sebaliknya laju desorpsi cenderung meningkat. Keadaan dimana adsorpsi adalah sama dengan laju desorpsi sering disebut sebagai keadaan berkesetimbangan. Pada keadaan berkesetimbangan tidak ada perubahan secara makroskopis. Waktu tercapainya keadaan setimbang pada proses adsorpsi adalah berbeda-beda. Hal ini dipengaruhi oleh jenis interaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat. Secara umum waktu tercapainya kesetimbangan adsorpsi melalui mekanisme fisika (fisiosorpsi) lebih cepat dibandingkan dengan melalui mekanisme kimia atau kemisorpsi (Sukardjo dalam Rumiati, 2007).

1.4 Sifat-Sifat Permukaan

1.4.1 Adsorpsi Gas oleh Zat Padat

Molekul-molekul pada permukaan zat padat atau zat cair mempunyai gaya tarik ke arah dalam, karena tidak ada gaya lain yang dapat mengimbangi. Adanya gaya-gaya ini menyebabkan zat padat dan zat cair, mempunyai gaya adsorpsi. Adsorpsi berbeda dengan absorpsi. Pada absorpsi zat yang diserap masuk ke dalam adsorbens sedang pada adsorpsi, zat yang diserap hanya terdapat pada permukaannya.

Daya serap zat padat terhadap gas tergantung dari jenis adsorbens, jenis gas, luas permukaan adsorbens, temperatur gas, dan tekanan gas. Untuk suatu adsorbens tertentu, banyaknya gas yang dapat diserap makin besar bila temperatur kritis semakin tinggi atau gas semakin mudah dicairkan.

Makin luas permukaan adsorbens, makin banyak gas yang dapat diserap. Luas permukaan sukar ditentukan, hingga biasanya daya serap dihitung tiap satuan massa adsorbens.

Pada adsorpsi gas di permukaan zat padat, terjadi kesetimbangan antara gas yang diserap dengan gas sisa. Karena itu, daya serap dipengaruhi oleh tekanan, dan temperatur. Makin besar tekanan, makin besar daya serap gas. Sebaliknya semakin tinggi temperatur makin kecil daya serap gas.

Tabel 1.2 Adsorpsi gas oleh 1 gram charcoal pada 15 °C

GAS	VOLUME (CC)	TC (°C)
H ₂	4,7	33
N ₂	8,0	126
CO	9,3	134
CH ₄	16,2	190
CO ₂	48	304
HCl	72	324
H ₂ S	99	373
NH ₃	181	406
Cl ₂	235	417
SO ₂	380	430

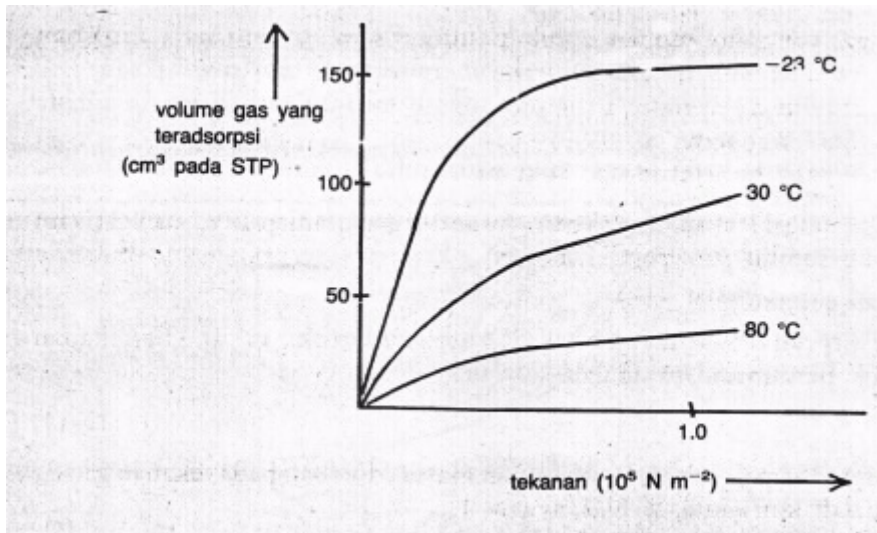
Adsorben yang paling efisien adalah padatan yang sangat porous seperti arang dan butiran padat yang sangat halus.

Terdapat tiga jenis adsorpsi, yaitu isoterm adsorpsi, isobar adsorpsi, dan isostere adsorpsi. Masing-masing berlangsung pada temperatur, tekanan, dan jumlah zat yang diadsorpsi konstan.

Isoterm Adsorpsi

Gas atau cairan dapat diadsorpsi oleh adsorben yang permukaannya porous. Jumlah zat yang diadsorpsi pada kesetimbangan merupakan fungsi temperatur dan tekanan (untuk gas) atau konsentrasi (untuk larutan). Tekanan dan temperatur (atau konsentrasi) juga penting dalam penentuan kesetimbangan. Secara umum pada temperatur yang lebih tinggi suatu zat kurang diadsorpsi, sedangkan pada tekanan (konsentrasi) yang lebih tinggi suatu zat lebih banyak untuk diserap.

Pada keadaan setimbang, hubungan antar jumlah gas yang teradsorpsi dan tekanan gas pada suhu tertentu dinamakan sebagai isoterm adsorpsi. Contoh isoterm adsorpsi dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 1.2 Isoterm gas amonia pada arang

Kebanyakan adsorpsi larutan diselidiki pada temperatur konstant (isoterm adsorpsi) dan pada kondisi kesetimbangan. Isobar adsorpsi sulit dilakukan pada adsorpsi dari larutan karena perubahan tekanan hampir tidak mempengaruhi jumlah zat yang diadsorpsi, demikian halnya dengan isoterm adsorpsi.

Secara umum jumlah cairan yang diadsorpsi merupakan fungsi dari konsentrasi kesetimbangan dan temperatur, persamaannya seperti di bawah ini:

$$x/m = f(c,T) \dots\dots\dots(2.1)$$

$$x/m = f(p,T) \dots\dots\dots(2.2)$$

dalam hal ini x/m adalah massa adsorbat yang teradsorpsi per satuan massa adsorben (dinyatakan dalam gram), c adalah konsentrasi kesetimbangan (dinyatakan dalam ppm), p adalah tekanan kesetimbangan (dinyatakan dalam atm) dan T adalah temperatur absolut (dinyatakan dalam Kelvin).

Jika tekanan gas (konsentrasi zat) divariasikan dan temperatur dipertahankan konstan, plot x/m sebagai fungsi tekanan atau konsentrasi kesetimbangan akan berkurang dengan bertambahnya temperatur. Hal ini sesuai dengan prinsip Le Chatelier. Ini merupakan bukti bahwa proses adsorpsi merupakan proses eksoterm.

Isoterm adsorpsi adalah adsorpsi yang berlangsung pada temperatur konstan. Untuk isoterm adsorpsi, persamaan (2.1) dan persamaan (2.2) menjadi:

$$x/m = f(c) \dots\dots\dots(2.3)$$

$$x/m = f(p) \dots\dots\dots(2.4)$$

Banyaknya zat yang diserap per satuan massa adsorben merupakan fungsi dari konsentrasi kesetimbangan (untuk larutan) atau tekanan kesetimbangan (untuk gas). Adsorpsi molekul gas pada permukaan padatan melibatkan perubahan gerakan molekul gas tersebut dari tiga dimensi menjadi dua dimensi. Jadi dalam hal ini akan terjadi penurunan entropi. Adsorpsi juga disertai dengan penurunan energi bebas. Jadi dari persamaan :

$$G = H - T S$$

dapat dilihat bahwa ΔH adsorpsi harus selalu negatif ; dengan kata lain adsorpsi gas pada permukaan padatan harus selalu bersifat eksotermik.

ΔH adsorpsi untuk adsorpsi fisik sama dengan nilai ΔH untuk kondensasi yaitu -10 kJ/mol dan nilainya lebih rendah dari ΔH adsorpsi untuk adsorpsi kimia yang berkisar pada nilai 100 kJ mol⁻¹.

Banyak usaha dilakukan oleh para ahli untuk merumuskan sebuah persamaan yang menyatakan adsorpsi gas pada permukaan padatan. Tiga persamaan yang sering digunakan adalah :

1. Persamaan Isoterm Adsorpsi Langmuir

Isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan pada beberapa asumsi, yaitu:

- a. Hanya terjadi adsorpsi lapis tunggal,
- b. Adsorpsi terlokalisir,
- c. Panas adsorpsi tidak tergantung pada penutupan permukaan,
- d. Semua situs bersifat sama dan permukaan adsorben bersifat seragam,
- e. Kemampuan adsorpsi molekul pada suatu situs yang lainnya.

Persamaan Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya kesetimbangan antara molekul-molekul zat yang diadsorpsi (adsorbat) dengan molekul-molekul zat yang masih bebas (fase ruah).

Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut.

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{aV_m}$$

V_m = volume gas yang dibutuhkan untuk menutupi satu satuan masa adsorban (berupa satu lapisan monolayer yang menutupi permukaan)

V = volume gas yang sebenarnya menutupi satu satuan massa adsorben pada tekanan gas yang tertentu

a = konstanta yang bergantung pada suhu

2. Persamaan Isoterm Adsorpsi Freundlich

Persamaan ini diturunkan secara empirik dan berlaku untuk gas yang bertekanan rendah. Bentuk persamaan ini adalah :

$$V = k P^{1/n}$$

V = gas yang teradsorpsi pada tiap satu satuan massa adsorban pada tekanan gas P .

k dan n = adalah konstanta, n biasanya > 1 .

Apabila kedua ruas persamaan itu dilogartmakan akan diperoleh :

$$\log V = \log k + \frac{1}{n} \log P$$

Jadi plot $\log V$ sebagai fungsi dari $\log P$ akan berupa garis lurus dengan gradien $1/n$ dan akan memotong sumbu $\log V$ pada $\log k$. Perbedaan utama antara isoterm Langmuir dan Freundlich, nilai batas V_m tidak akan dicapai walaupun tekanan gas terus dinaikkan.

3. Persamaan Isoterm Adsorpsi BET

Brunauer, Emmet dan Teller membuat suatu rumusan isoterm adsorpsi didasarkan atas pembentukan *multilayer*. Asumsi dasar dari teori BET adalah dengan menggunakan persamaan Langmuir untuk setiap lapisan adsorpsi pada permukaan padat ((Gordon dalam Rosmadewi) dalam Rumiati, 2007). Persamaan isoterm adsorpsi Brunauer, Emmet dan Teller adalah sebagai berikut.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0}$$

P_0 = tekanan uap jenuh

V_m = kapasitas volume nonlayer

C = konstanta

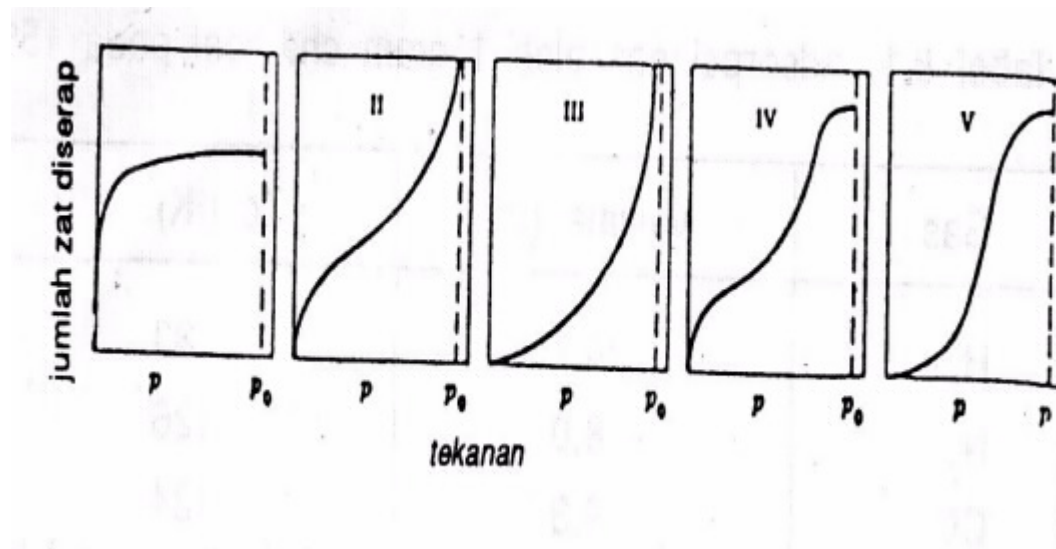
Pada tekanan rendah, persamaan ini dapat disederhanakan menjadi persamaan

Langmuir. Menurut persamaan di atas, plot $\frac{P}{P_0(P_0 - P)}$ sebagai fungsi $\frac{P}{P_0}$ akan menghasilkan

garis lurus dengan slop $\frac{(C - 1)}{V_m C}$ dan memotong sumbu $\frac{P}{(P_0 - P)V}$ pada $\frac{1}{V_m C}$.

Bentuk-Bentuk Campuran

Hubungan antara jumlah zat yang diadsorpsi dan tekanan yang dikeseimbangkan atau konsentrasi kesetimbangan pada temperatur tertentu, disebut adsorpsi isoterm. Ada 5 bentuk adsorpsi isoterm



Gambar 1.3 Jenis adsorpsi isoterm

a. *Adsorpsi jenis I*

Daya adsorpsi disini naik dengan cepat dengan bertambahnya tekanan. Menurut Freundlich, jumlah zat yang diserap per satuan luas/berat adsorbens, dinyatakan sebagai berikut:

$$y = k \cdot P^{\frac{1}{n}}$$

y = berat atau volume gas diserap per satuan luas atau berat adsorbens

P = tekanan kesetimbangan

K, n = tetapan, tergantung jenis adsorbens atau jenis gas atau temperatur

Rumus dapat ditulis

$$\text{Log } y = \log k + \frac{1}{n} \log P$$

Grafik log y terhadap log P berupa garis lurus. Persamaan yang lebih baik, didapatkan oleh Living Langmuir. Dia mendasarkan kepada dua anggapan:

- a. Lapisan molekul gas pada zat padat hanya 1 molekul
- b. Proses adsorpsi terdiri dari dua proses, yaitu kondensasi dan desorpsi

Kecepatan kondensasi :: $(1 - \theta)(P)$

$$= k_1 (1 - \theta)(P)$$

Kecepatan desorpsi ::

$$= k_2 \cdot$$

= bagian ditutupi molekul

(1 -) = bagian yang khusus

Bagian permukaan yang dilapisi molekul gas

Pada kesetimbangan :

Kecepatan adsorpsi = kecepatan desorpsi

$$k_1 (1 -) P = k_2 \cdot$$

$$= \frac{k_1 \cdot P}{k_2 \cdot k_1 P}$$

$$= \frac{b \cdot P}{1 + bP} \quad b = \frac{k_1}{k_2}$$

y ::

$$y = k \cdot \frac{k \cdot b \cdot P}{1 + bP} \quad y = \text{jumlah gas yang diserap/ unit area/ unit massa}$$

$$= \frac{a \cdot P}{1 + bP} \quad a = k \cdot b$$

Persamaan dapat ditulis:

$$\frac{P}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} P$$

Grafik $\frac{P}{y}$ terhadap P, merupakan garis lurus. Ini telah dibuktikan untuk adsorpsi N₂ di atas mika pada 90 °C. Demikian pula untuk persamaan Freundlich.

b. Adsorpsi jenis II s.d V

Pada lapisan II dan III dianggap terjadi lapisan multi molekuler. Brunauer, Emmett, dan Teller memberikan persamaan berikut ini:

$$\frac{P}{V(P + P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \frac{P}{P}$$

V = volume gas diserap

P = tekanan

T = temperatur

P = tekanan uap jenuh gas diserap pada temperatur T.

V_m = volume gas diserap (0 °C, 76 cm Hg), bila lapisan 1 molekul

C = tetapan

$$C = e^{(E_f - E_L) / RT}$$

E_f = panas adsorpsi untuk lapisan pertama

E_L = panas pencairan gas

Bila $E_f > E_L$ diperoleh jenis II, bila $E_f < E_L$ diperoleh jenis III.

Pada jenis IV dan V, kecuali terdapat lapisan multi molekuler, juga terjadi kondensasi gas pada pori-pori adsorbens.

Bila $E_f > E_L$ diperoleh jenis IV, bila $E_f < E_L$ diperoleh jenis V.

Luas adsorbens tiap satuan massa, ditentukan dengan rumus Brunauer, Emmett, dan Teller :

$$\frac{P \cdot V_B}{RT} \cdot N \cdot S$$

$$= \text{luas dalam } A^2$$

P = 1 atm

$T_0 = 273,2 \text{ }^\circ\text{C}$

N = bilangan Avogadro

R = tetapan gas

S = luas permukaan yang ditutup 1 molekul

V_B = volume gas diserap untuk membentuk 1 lapisan molekul

Untuk N_2 pada titik didih ($-195,8^\circ$) atau pada udara cair (-183°C), $S = 16,2 \text{ } A^2$.

1.4.2 Adsorpsi Zat Terlarut oleh Zat Padat

Adsorpsi molekul zat terlarut dari larutan oleh permukaan padatan biasanya hanya membentuk monolayer. Baik isotherm Laghmuir maupun isotherm Freundlich dapat diterapkan pada jenis adsorpsi ini, bentuk kedua persamaan ini adalah:

$$\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$$
$$\frac{x}{m} = \frac{m_{maks} \cdot ac}{1 + ac}$$

Dimana x adalah jumlah terlarut yang diadsorpsi padatan bermassa m
c adalah konsentrasi larutan pada kesetimbangan

a, n, k = konstanta

$$\frac{x}{m_{maks}} = \text{kapasitas monolayer}$$

Zat-zat yang terlarut dapat diadsorpsi oleh zat padat misalnya :

CH₃COOH oleh karbon aktif

NH₃ oleh karbon aktif

Fenolftalein dari larutan asam atau basa oleh karbon aktif

Ag⁺ atau Cl⁻ oleh AgCl

S²⁻ oleh As₂S₃

C lebih baik menyerap non elektrolit dan makin besar BM makin baik. Zat anorganik lebih baik menyerap elektrolit. Adanya pemilihan zat yang dapat diserap menyebabkan timbulnya adsorpsi negatif. Dalam larutan KCl dan H₂O diserap oleh arang darah, hingga konsentrasi naik.

Menurut Freundlich :

$$y = k \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

y = massa zat yang diadsorpsi per massa adsorbens

k = tetapan

C = konsentrasi pada saat kesetimbangan

n = tetapan

$$\log y = \log k + \frac{1}{n} \log C$$

Grafik log y terhadap log C, berupa garis lurus.

1.4.3 Adsorpsi pada Permukaan Larutan

Sabun mempunyai daya menurunkan tegangan muka air. Tegangan muka air = 72 dyne/cm, adanya 0,0035 molar Na oleat, menyebabkan tegangan muka air 25 dyne/cm pada 25°C. Zat-zat seperti sabun, asam sulfonat tertentu, yang dapat menurunkan tegangan muka, disebut *surface active agents*.

Beberapa elektrolit menyebabkan kenaikan tegangan muka. Zat ini disebut *negative surface activity*.

Menurut Gibbs (1878) adanya *surface area agent*, karena distribusi molekul di permukaan larutan dan di dalam larutan tidak sama. Menurut Gibbs, besarnya beda jumlah molekul zat terlarut/unit area dipermukaan dan di dalam larutan q, ditunjukkan oleh rumus :

$$q = \frac{C}{RT} \frac{d}{d_c}$$

C = konsentrasi larutan

R = konstanta gas

T = temperatur absolut

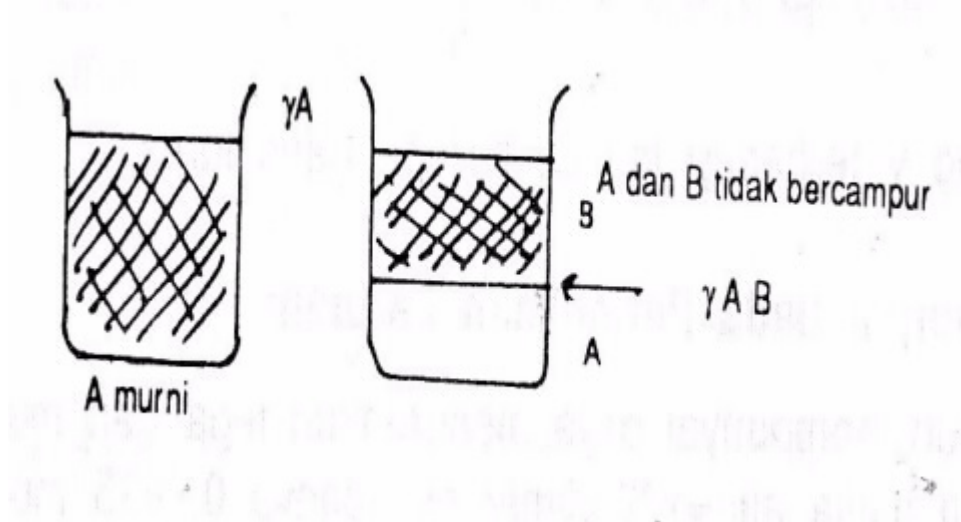
$\frac{d}{d_c}$ = kerapatan perubahan terhadap C

Bila $\frac{d}{d_c} =$ maka q positif (permukaan berisi zat terlarut).

$\frac{d}{d_c} =$ maka q negatif (permukaan berisi lebih sedikit zat terlarut)

Karena bila q positif, dipermukaan larutan terdapat lebih banyak zat terlarut, maka dapat dikatakan, bahwa disini terjadi adsorpsi permukaan. Sebaliknya negatif surface activity, merupakan pengurangan zat terlarut dari permukaan.

1.4.4 Tegangan Mukaan Antara dan Penyebaran Cairan



Gambar 1.4. Tegangan permukaan antara

Bila cairan A dan B yang tidak bercampur atau bercampur sebagian ditempatkan pada satu bejana, pada batas antara keduanya terjadi tegangan permukaan antara yaitu, γ_{AB} yang

- mempunyai harga antara γ_A dan γ_B kadang-kadang
- mempunyai harga yang lebih kecil daripada γ_A dan γ_B

γ_{AB} sangat sensitif terhadap impurities, dapat diturunkan dengan surface activity agent, tetapi tidak dapat dinaikkan oleh elektrolit.

Bila cairan murni dengan penampang 1 cm^2 dipisahkan maka kerja yang harus dilakukan :

$$W_c = 2 \quad w_c = \text{kerja kohesi}$$

Untuk dua cairan yang tidak bercampur atau bercampur sebagian

$$W_a = A + B - AB \quad W_b = \text{kerja adhesi}$$

Spreading koefisien

$$S_{BA} = W_a - W_{CB}$$

$$= A + B - AB - 2B$$

$$= A - B - AB$$

S_{BA} = koefisien untuk penyebaran cairan B pada permukaan A, W_{CB} kerja kohesi C

S_{BA} = positif, maka B menyebar pada seluruh permukaan

S_{BA} = negatif, maka B tetap sebagai titik di permukaan A

1.5 Penggunaan Adsorpsi

Sifat-sifat permukaan dipakai di laboratorium dan industri, seperti :

Penyebaran gas oleh zat padat

- C aktif dalam tabung Dewar
- katalisator pada reaksi gas
- gas masker

Penyerapan zat terlarut dari larutan

- menghilangkan zat warna dalam larutan gula dengan c
- konsentrasi vitamin-vitamin
- analisis kromatografi
- analisis

Surface area Agent dan sebagainya

- detergent
- water proofing
- lubrication

DAFTAR PUSTAKA

- Achmad Hiskia. 2001. *Kimia Larutan*. Bandung: PT. Citra Aditya Bakti
- Brady, James E.. 1999. *Kimia Universitas Asas dan Struktur*. Terjemahan Dra. Sukmariah Maun, Dra. Kamianti Anas, Dra. Tilda S. Sally. *General Chemistry Prinsiples and Structure*. 1990. Jakarta: Binarupa Aksara
- Keenan, Charles W., Donald C. Kleinfelter, Jesse H. Wood. 1984. *Kimia Untuk Universitas*. Terjemahan Aloysius Hadyana Pudjaatmaka, Ph.D. *General College Chemistry*. 1980. Jakarta: Erlangga
- Oxtoby, David W., H. P. Gillis, Norman H. Nachtrieb. 2001. *Prinsip-Prinsip Kimia Modern*. Terjemahan Suminar Setiati Achmadi, Ph.D. *Principle of Modern Chemistry*. 1990. Jakarta: Erlangga.
- Rumiati. 2001. Adsorpsi Ion Cr^{3+} oleh Abu Sekam Padi Varietas IR 64. Skripsi. Jurusan Pendidikan Kimia. Fakultas FMIPA. IKIP Negeri Singaraja.
- Sukardjo. 1997. *Kimia Fisika*. Jakarta: Rineka Cipta