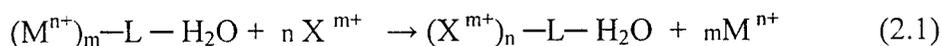


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Mengenal Lempung Alam secara Umum

Lempung adalah bagian dari tanah yang merupakan polimer anorganik dan berada dalam bentuk koloidal. Bagian lain dari tanah yang juga berbentuk koloidal adalah humus yang merupakan polimer organik (Brady, 1990). Mineral lempung terdiri dari unit-unit silika dan alumina yang tertata secara berlapis membentuk suatu struktur. Penataan ini menyebabkan pembentukan ruang dan muatan antar lapis. Ukuran ruang antar lapis dan kerapatan muatan adalah khas pada setiap mineral sehingga akan menentukan jenis dan sifat mineral tersebut. Susunan semacam ini memberikan dua bagian yang berlainan di dalam lempung yaitu lapisan bermuatan negatif yang tidak larut dalam air (disebut misel) dan kumpulan kation yang terikat secara elektrostatis pada lapisan misel tersebut. Selain itu pada lempung terdapat pula molekul air yang sebagian terikat pada kation-kation dan sebagian lain terletak di celah antar lapis penyusun lempung. Apabila molekul air yang berada di celah antar lapis lempung keluar, maka terciptalah pori lempung yang kemudian siap mengadsorpsi ion atau molekul lain ke dalamnya. Pada saat yang lain, pertukaran ion pada lempung merupakan suatu peristiwa terdesaknya kation-kation yang tidak terikat dengan kuat pada misel tadi akibat desakan kation dari luar karena pengaruh air. Reaksinya dapat digambarkan sebagai berikut:



dengan M, X masing-masing adalah kation penukar pada lempung dan kation pendatang, sedangkan n dan m adalah muatan kation dimana $n \neq m$.

Total kation yang terikat pada lempung diukur sebagai kapasitas pertukaran kation (*cation exchange capacity*, CEC). Ketertarikan para saintis terhadap mineral lempung alam ini adalah karena kemampuannya dalam pertukaran kation. Kation organik metilena biru dapat diserap oleh lempung sebanyak 60% dan laju adsorpsinya mengikuti reaksi order pseudo-dua. Metilena biru yang diserap ternyata melebihi nilai CEC lempung yang berarti

bahwa selain terjadi pertukaran kation juga terjadi sorpsi kation organik pada ujung negatif lempung menghasilkan kompleks netral (Gurses dkk, 2006).

Bentonit alam yang didominasi oleh monmorillonit dari pada cristobalit dapat menyerap kation Co^{2+} mengikuti model isoterm Freundlich dan proses berlangsung secara endotermis. Analisis menggunakan SEM/EDS kepada lempung yang telah menyerap Co^{2+} menunjukkan bahwa fraksi monmorillonit lebih efektif dalam menyerap kation Co^{2+} dari pada fraksi cristobalit (Shahwan dkk, 2006). Hal yang tidak jauh berbeda diamati oleh Gupta & Bhattacharyya (2005) bahwa logam Pb(II) terserap empat kali lebih banyak oleh monmorillonit dari pada kaolinit dan proses adsorpsi mengikuti kinetika orde pseudo-satu. Bentonit alam juga dapat mengadsorpsi sebanyak 93% Cr(III) dari limbah penyamakan dengan menggunakan teknik batch pada pH 2,5. Proses berlangsung mengikuti model isoterm Langmuir dan Freundlich (Taher & Naseem, 2007). Bellir dkk (2005) mengamati serapan kation Cu^{2+} oleh lempung alam yang terdiri dari kaolin dan illit. Didapatkannya bahwa lempung ini mempunyai kapasitas retensi yang tinggi terhadap kation Cu^{2+} dengan mengikuti model adsorpsi Langmuir. Studi kinetik dan termodinamik membuktikan bahwa proses retensi Cu^{2+} memenuhi model reaksi order dua dan berlangsung secara pertukaran ion dan adsorpsi.

Peristiwa pertukaran ion dan adsorpsi pada lempung merupakan dua proses yang selalu berhubungan satu sama lain. Pertukaran ion melibatkan ion-ion aktif yang ada di permukaan lempung yang dapat bersubstitusi dengan ion-ion lain dari luar, sedangkan adsorpsi adalah proses penjerapan ion ke dalam pori-pori lempung yang bersesuaian dengan ukuran ion tersebut. Adsorpsi ion amonium NH_4^+ terjadi setelah sebahagian daripadanya mengalami pertukaran dengan kation-kation Na^+ , K^+ , Mg^{2+} dan Ca^{2+} yang ada pada situs pertukaran zeolit alam (Sprynskyy dkk, 2005), artinya pada konsentrasi adsorbat rendah semua kation adsorbat hanya tertukar dengan kation permukaan adsorben, tetapi pada konsentrasi yang lebih tinggi sebahagian adsorbat yang lain akan teradsorpsi ke dalam pori-pori adsorben.

2.2 Modifikasi Lempung Alam

Secara mineralogi lempung alam terdiri dari campuran berbagai mineral dengan sifat berbeda yang berakibat kepada rendahnya daya serap lempung. Oleh karena itu lempung alam harus diberi perlakuan pendahuluan sebelum digunakan. Memodifikasi lempung alam pada dasarnya adalah mengubah sifat-sifat fisika dan/atau kimia permukaan lempung itu. Modifikasi kimia permukaan lempung dengan asam, basa, kation surfaktan atau kation polihidroksi (Vengris dkk dalam Manohar dkk, 2006) merupakan langkah untuk meningkatkan kapasitas serapannya. Muhdarina & Erman (1999) mendapatkan bahwa lempung alam asal Desa Sukamaju Kecamatan Lubuk Jambi Kabupaten Kuantan Singingi tersusun oleh mineral kaolinit dan kuarsa dengan total kation sebesar 123 cmol/kg. Setelah mineral ini dimodifikasi dengan larutan NaOH 2M muncul mineral baru sodium aluminosilikat $[\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ pada daerah $6,3 \text{ \AA}$. Fakta ini membuktikan telah terjadi penyeragaman kation di permukaan lempung akibat proses pertukaran antara kation Na^+ dari aktivator NaOH dengan kation penukar dari lempung alam. Pilarisasi dengan ion Keggin (Muhdarina dkk, 2000) pada lempung yang sama menyebabkan pelebaran jarak kisi sebesar $2,95 \text{ \AA}$ yang merupakan pergeseran dari $7,24 \text{ \AA}$ (kaolinit) menjadi $10,19 \text{ \AA}$ (illit) dengan total kation 183 cmol/kg. Missana & Garcia-Gurtierrez (2006) melakukan pencucian bentonit alam dengan 1M NaClO_4 untuk mengeliminasi garam-garam terlarut sehingga diperoleh mineral homoionik Na-bentonit. Ternyata sorpsi ion-ion bivalensi Ca, Sr dan Co dalam sistem batch pada Na-bentonit ini mengikuti mekanisme pertukaran ion dan kompleksasi permukaan. Manohar dkk (2006) menunjukkan adsorpsi maksimum Co^{2+} sebesar 99,8% dan 87% dari konsentrasi awal 10 dan 25 mg/l pada pH 6 oleh bentonit alam yang dipilar dengan larutan Keggin. Proses adsorpsi berjalan sesuai dengan isoterm Freundlich dan bersifat endotermis.

2.3 Proses Adsorpsi oleh Lempung

Lempung alam pada dasarnya mempunyai kemampuan untuk menjerap dan melepas air secara reversibel sehingga kation-kation yang terikat padanya dengan mudah dapat digantikan oleh kation lain dari luar. Oleh karena itu lempung bersifat sebagai penukar ion, penyerap atau penjerap, penyaring molekul, atau pun katalis. Berdasarkan sifat-sifat ini

maka lempung dapat digunakan dalam berbagai-bagai bidang, seperti industri petrokimia dan nuklir, lingkungan, pertanian, hewan maupun farmasi.

Mengacu kepada sifat-sifat yang dimiliki oleh lempung alam, disamping biayanya yang relatif murah, maka bahan ini lebih efektif digunakan sebagai adsorben dibandingkan bahan-bahan lain seperti karbon aktif, resin organik atau inorganik, terutama pada proses pembuangan polutan dari dalam air. Banyak metoda yang dapat dipilih untuk membuang polutan dari badan air, seperti pengendapan kimia, *reverse osmosis*, pertukaran ion, ekstraksi pelarut, pengentalan dan adsorpsi. Diantara metoda-metoda ini, penjerapan merupakan cara yang paling efektif, terutama untuk bahan pencemar dengan konsentrasi rendah sampai sedang (Manohar et al, 2006).

Adsorpsi merupakan proses pemusatan molekul adsorbat pada lapisan permukaan adsorben yang terjadi secara fisika atau kimia. Menurut Sprynskyy⁽¹⁾ et al (2005), peristiwa adsorpsi dan pertukaran ion di dalam lempung merupakan dua peristiwa yang saling berkaitan, dimana apabila terjadi penggantian ion-ion aktif lempung dengan ion lain dari luar, pada saat yang bersamaan terjadi pula adsorpsi ion pengganti ini ke dalam pori-pori lempung yang sesuai.

2.4 Teori-teori Dasar Adsorpsi

Proses adsorpsi cairan pada permukaan padatan dapat dipelajari melalui beberapa model isotermis yaitu fungsi yang menghubungkan jumlah adsorbat pada permukaan adsorben dengan konsentrasi. Model isotermis yang umum digunakan diantaranya adalah isoterm Freundlich dan Langmuir. Model Freundlich menganggap bahwa permukaan adsorben yang heterogen memiliki situs adsorpsi dengan energi ikatan yang berbeda (Baskaralingam dkk, 2006; Manohar dkk, 2006 dan Shahwan dkk, 2006), sedangkan Langmuir memandang adsorpsi berlangsung pada situs spesifik yang homogen dengan hanya sejenis molekul menempati satu situs (*monolayer*), tidak ada adsorpsi yang lain (Baskaralingam dkk, 2006 dan Alguacil dkk, 2004). Persamaan isoterm Freundlich dan Langmuir ditulis sebagai berikut:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (2.2)$$

$$C_e/q_e = 1/Q_o b + C_e/Q_o \quad (2.3)$$

dengan q_e dan C_e adalah konsentrasi kesetimbangan adsorbat pada adsorben (mg/g) dan konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam fasa cair (mg/l), K_f dan $1/n$ adalah tetapan Freundlich yang menyatakan kapasitas serapan dan intensitas adsorpsi, sedangkan b dan Q_o adalah koefisien Langmuir berkaitan dengan tetapan kesetimbangan adsorpsi dan kapasitas serapan monolayer. Kurva linear Freundlich dan Langmuir masing-masing didapat dengan memplot $\log q_e$ versus $\log C_e$ dan C_e/q_e versus C_e . Selanjutnya analisis Langmuir dapat dibuat berdasarkan parameter kesetimbangan tak berdimensi, R_L (dikenal sebagai faktor pemisah) yang merupakan indikator adsorpsi, ditulis sebagai :

$$R_L = 1 / (1 + b C_{ref}) \quad (2.4)$$

dengan b koefisien Langmuir dan C_{ref} adalah konsentrasi pada saat adsorpsi terjadi. Nilai R_L menggambarkan bentuk isotermis yang terjadi dengan beberapa kemungkinan : adsorpsi tidak mengesankan ($R_L > 1$), adsorpsi linear ($R_L = 1$), adsorpsi yang mengesankan ($0 < R_L < 1$) atau adsorpsi irreversibel ($R_L = 0$) (Crini et al, 2007, Ahmad et al, 2005 dan Gupta & Bhattacharryya, 2005).

Parameter termodinamika ΔH , ΔS dan ΔG proses adsorpsi ditentukan melalui persamaan:

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (2.5)$$

dengan $K_d = q_e / C_e$ merupakan koefisien distribusi adsorpsi. Plot $\ln K_d$ versus $1/T$ merupakan garis lurus dengan slop ΔH dan intersep ΔS . ΔG dihitung dari $\Delta H - T\Delta S$ (Gupta & Bhattacharryya, 2005).

Kinetika proses adsorpsi dipelajari dengan satu set eksperimen pengaruh adsorpsi terhadap waktu pada temperatur tetap. Dengan menganggap proses berjalan menurut kinetika order pseudo-pertama, maka parameter kinetik menggunakan persamaan Lagergren (Gupta & Bhattacharryya, 2005 dan Gurses dkk, 2006).

$$d q_t/t = k_1(q_e - q_t) \quad (2.6)$$

Integrasi dengan batas $t = 0$ sampai $t = t$ dan $q_t = 0$ sampai $q_e = q_t$ memberikan

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.7)$$

dengan q_e dan q_t adalah jumlah adsorbat yang terserap (mg/g) pada kesetimbangan dan waktu t , k_1 adalah tetapan laju adsorpsi yang didapat dari kemiringan plot $\ln(q_e - q_t)$ versus t . Jika adsorpsi tidak mengikuti kinetika order pseudo- pertama seperti persamaan (7), maka ada dua perbedaan penting yang terjadi yakni $k_1(q_e - q_t)$ tidak menggambarkan jumlah situs yang tersedia dan $\ln q_e$ bukan intersep dari plot $\ln(q_e - q_t)$ versus t (Gupta & Bhattacharryya, 2005).

Dalam beberapa kasus, mekanisma adsorpsi mengikuti kinetika order kedua-pseudo dengan persamaan:

$$d q_t/t = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.8)$$

Untuk kondisi batas $t = 0$ sampai $t = t$ dan $q_t = 0$ sampai $q_e = q_t$, maka bentuk linear dari integrasinya ditulis:

$$t/q_t = 1/h + (1/q_e)t \quad (2.9)$$

dengan $h = k_2 q_e^2$ adalah laju adsorpsi awal pada $t \rightarrow 0$. Plot t/q_t versus t memberikan hubungan yang linear sehingga nilai h , k_2 dan q_e dapat dihitung.

Adsorpsi merupakan proses multi-tahap sehingga difusi partikel dapat berlangsung melalui tahapan-tahapan berikut:

1. Perpindahan molekul adsorbat dari badan larutan ke permukaan terluar adsorben, dikenal sebagai difusi eksternal atau difusi film
2. Difusi internal yakni perpindahan molekul adsorbat dari permukaan terluar ke pori interior, biasanya merupakan proses yang paling lambat
3. Serapan partikel adsorbat pada permukaan pori interior

Di dalam sistem batch laju adsorpsi ditentukan oleh sifat adsorbat dan adsorben, karena itu difusi intrapartikel merupakan tahap penentu laju reaksi yang oleh Weber dan Moris dalam Gurses dkk, (2006) dan Gupta & Bhattacharryya (2005) ditulis sebagai:

$$q_t = k_i t^{0.5} + c \quad (2.10)$$

Bila adsorpsi dikontrol oleh tahap ini, maka plot q_t versus $t^{0.5}$ memberikan garis lurus yang melewati titik nol dengan k_i sebagai slop merupakan tetapan laju difusi intrapartikel ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

2.5 Studi Pendahuluan yang Sudah Dilaksanakan

Penelitian pendahuluan telah dilakukan terhadap lempung alam Desa Cengar ini. Analisis dengan XRD menunjukkan bahwa lempung tersebut mengandung muscovit, kaolinit dan kuarsa. Data ini ditunjang oleh pengamatan dengan FTIR pada 3620 dan 3695 cm^{-1} yang merupakan vibrasi regang Al-Al-OH daripada kaolinit dan muscovit (Grims, 1968 & Hajjaji et al, 2001) serta vibrasi pada 798 dan 778 cm^{-1} mencirikan adanya kuarsa (Hajjaji et al, 2001). Pita 695 cm^{-1} yang menyatakan vibrasi cincin 4 atau 6 tetrahedra SiO_4 atau AlO_4 sekaligus menandakan kation non tetrahedral (Majdana et al, 2003 & Castaldi et al, 2005). Muscovit adalah mineral lempung jenis 2:1 dengan K^+ sebagai kation penukar yang mempunyai formula $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, kaolinit dengan formula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ adalah lempung jenis 1:1 yang tidak mempunyai kation penukar, sedangkan kuarsa mempunyai formula SiO_2 . Lempung ini mempunyai kapasitas tukar kation sebesar 6,2 meq/g. Adsorpsi kation Co^{2+} mengesankan bahwa makin besar konsentrasi awal adsorbat maka jumlah kation yang teradsorpsi oleh lempung alam makin kecil.

Modifikasi lempung alam Cengar menggunakan amonium asetat dan amonium klorida tidak mengubah struktur mineral, tetapi menurunkan kapasitas tukar kationnya berturut-turut menjadi 4.2 meq/g dan 4.5 meq/g. Efisiensi adsorpsi kation Co^{2+} memberikan kesan yang sama seperti lempung awalnya, tetapi aktivator amonium asetat menunjukkan kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi dari pada amonium klorida.