

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 terutama disusun oleh kepingan-kepingan tetrahedral silika dan oktahedral alumina membentuk satu lapisan. Penyusunan lapisan-lapisan itu menghasilkan ruang yang di dalamnya diisi oleh molekul air dan ion. Banyaknya molekul air dan jenis ion yang ada tergantung kepada perbandingan jumlah kepingan penyusun lempung tersebut. 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. Apabila molekul air keluar dari ruang antara lapisan ini, maka terbentuk pori-pori yang siap menyerap ion atau molekul lain ke dalamnya. Pada saat yang bersamaan terjadi pula pertukaran ion, karena ion dari luar mendesak ion di dalam lapisan dengan bantuan air. Selain itu, ion-ion di luar lapisan dan kumpulan hidroksil pada bahagian ujung lapisan mineral juga menyumbang sifat adsorpsi. Dengan demikian terlihat pula bahwa proses penjerapan di dalam lempung selalu diikuti dengan pertukaran ion. Hal yang sama juga disebutkan oleh Sprynsky et al (2005), peristiwa penjerapan dan pertukaran ion di dalam zeolit asli merupakan dua peristiwa yang saling terkait, dimana apabila terjadi penggantian ion-ion aktif zeolit dengan ion lain dari luar, pada masa yang bersamaan terjadi pula penjerapan ion pengganti ini ke dalam pori-pori yang bersesuaian dari pada zeolit asli. 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, artinya pada konsentrasi adsorbat rendah semua kation adsorbat hanya tertukar dengan kation di permukaan adsorben, tetapi pada konsentrasi yang lebih tinggi sebahagian adsorbat yang lain akan teradsorpsi ke dalam pori-pori adsorben.

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 et al, 2006).

2.2 Pilarisasi 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 et al dalam Manohar et al, 2006) merupakan langkah untuk meningkatkan kapasitas serapannya. Muhdarina and 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 Å. 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. Missana and Garcia-Gurtierrez (2007) 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.

Pilarisasi lempung menghasilkan padatan lempung mikropori yang banyak digunakan di bidang katalitik, adsorben dan pemisahan. Pemilaran dibuat dengan menambahkan kation logam dari polioksohidroksi ke dalam interlayer lempung yang mudah mengembang di dalam air (biasanya montmorilonit). Pemanasan termal akan mengubah polikation menjadi kluster oksida logam yang kaku di dalam interlayer sehingga menghambat kerusakan ruang interlayer, meningkatkan stabilitas termal, luas permukaan spesifik dan keasaman permukaan (del Rey-Perez-Caballero and Poncelet, 2000; Chaea et al, 2001; Centi and Perathoner, 2008; Trujillano et al, 2009). Sifat-sifat dari lempung terpillar ini ditentukan oleh jenis lempung dan spesies pemilar.

Pada lempung smektit, pilarisasi terjadi secara pertukaran ion langsung dari kation interlayer smektit dengan hidrat polikation pemilar. Prosedur seperti ini tidak berlaku pada lempung dari jenis yang lain. Lempung Na-3-mika dan Na-4-mika mengalami delaminasi tidak spontan dalam media air karena tingginya kerapatan muatan di dalam kerangka lempung mika. Oleh karena itu terlebih dahulu lempung ini dibuat preswelling melalui interkalasi ion organoamonium ke dalam interlayer lempung. Alkilamin yang terinterkalasi kemudian akan memfasilitasi pertukaran dengan kation pemilar (Shimizu et al, 2006). Lempung alumina terpillar biasanya menggunakan kation pemilar Al^{3+} membentuk $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ atau dikenal dengan ion Keggin (Trujillano et al, 2009). Muhdarina et al (2001) menggunakan lempung kaolinit dengan pemilar ion Keggin berhasil meningkatkan jarak kisi sebesar $2,95 \text{ \AA}$ yang merupakan pergeseran dari $7,24 \text{ \AA}$ (kaolinit) menjadi $10,19 \text{ \AA}$ (illit).

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 sebagai akibat dari pada ketidakseimbangan daya permukaan atau tenaga permukaan, baik secara fisika ataupun kimia. Di dalam badan material, semua ikatan dari atom-atomnya terpenuhi, akan tetapi pada permukaan adsorben beberapa atom mengalami kekurangan ikatan, kondisi ini menyebabkan pembentukan ikatan dengan atom-atom lain dari adsorbat (Eckenfelder, 2000).

Mekanisme adsorpsi fisika dihasilkan karena pemeluanan molekul di dalam kapiler padat yang terjadi pada suhu rendah atau mendekati suhu kritis adsorbat, sedangkan mekanisme adsorpsi kimia meliputi pembentukan kompleks ion-ion dan pembentukan ikatan kimia di antara adsorbat dan adsorben yang terjadi pada suhu yang lebih tinggi. Apabila kondisi memungkinkan, maka keduanya dapat terjadi secara serentak. Interaksi yang disebabkan oleh adsorpsi fisika, fisisorpsi, sebanding dengan tenaga ikatan van der Waals yang lemah ($< 40 \text{ kJmol}^{-1}$), tetapi interaksi dalam penjerapan kimia, kemisorpsi, lebih kuat setingkat dengan tenaga ikatan kovalen ($> 40 \text{ kJmol}^{-1}$). Adsorpsi fisika adalah proses yang reversibel, karena molekul, ion atau atom terdesorpsi dari permukaan dan permukaan adsorben dapat diaktifkan kembali. Sebaliknya penjerapan kimia adalah proses yang irreversibel, untuk memisahkan molekul dari permukaan, kemisorpsi disosiatif, diperlukan perlakuan yang khas sesuai dengan kekuatan ikatannya (Dabrowski, 2001; Gupta and Suhas, 2009).

2.4. Kinetika Adsorpsi

Umumnya mekanisma adsorpsi larutan adsorbat pada material adsorben mengikuti 4 tahap berikut (Argun dkk, 2007; Crini dkk, 2007; Gupta dan Bhattacharyya, 2008; Naiya dkk, 2009) yaitu: (i) perpindahan larutan adsorbat menuju permukaan adsorben (difusi pukal); (ii) difusi adsorbat melalui bidang batas permukaan adsorben (difusi filem); (iii) pemindahan adsorbat dari permukaan ke pori interior partikel adsorben (difusi intra-partikel atau difusi pori); (iv) adsorpsi partikel adsorbat pada situs aktif permukaan adsorben (reaksi kimia via pertukaran ion, kompleksasi dan/atau khelat).

Mekanisma penjerapan dapat dipelajari melalui beberapa model kinetika, diantaranya order-pertama pseudo, order-kedua pseudo dan resapan intrapartikel. Kinetika order-pertama pseudo dan order-kedua pseudo adalah model yang didasarkan pada kapasitas adsorpsi yang laju penjerapannya dikawal oleh kemisorpsi (Crini dkk, 2007; Gupta dan Babu, 2009), sedangkan model difusi intra-partikel berlaku untuk sistem adsorpsi yang dikontrol oleh difusi (Al-Degs dkk, 2006, Crini dkk, 2007; Naiya dkk, 2009).

Mekanisma adsorpsi yang mengikuti model kinetika order-pertama pseudo menggunakan persamaan Lagergren berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_s - q_t) \quad 2.1$$

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

$$\ln\left(\frac{q_s}{q_s - q_t}\right) = k_1 t \quad 2.2$$

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 (2.2), 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 and Bhattacharryya, 2005).

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_s - q_t)^2 \quad 2.3$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_s^2} + \frac{t}{q_s} \quad 2.4$$

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.

Di dalam sistem batch laju adsorpsi ditentukan oleh sifat adsorbat dan adsorben, karena itu difusi intra-partikel merupakan tahap penentu laju reaksi yang oleh Weber dan Moris dalam Gurses et al (2006) dan Gupta and Bhattacharryya (2005) ditulis sebagai:

$$q_t = k_3 t^{0.5} + C \quad 2.5$$

Bila adsorpsi dikontrol oleh tahap ini, maka plot q_t versus $t^{0.5}$ memberikan garis lurus yang melewati titik nol dengan k_3 sebagai slop merupakan tetapan laju difusi intra-partikel (mg/g min^{-0.5}).

2.5 Keseimbangan Adsorpsi

Proses adsorpsi cairan pada permukaan padatan dapat dipelajari melalui beberapa model isotermis yaitu fungsi yang menghubungkan jumlah adsorbat pada permukaan adsorben dengan konsentrasi pada keadaan seimbang. Model isotermis yang umum digunakan diantaranya adalah Freundlich dan Langmuir. Model Freundlich menganggap bahwa permukaan adsorben yang

eterogen memiliki situs adsorpsi dengan energi ikatan yang berbeda (Baskaralingam et al, 2006; Manohar et al, 2006 dan Shahwan et al, 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 et al, 2006; Alguacil et al, 2004). Persamaan isoterm Freundlich dan Langmuir ditulis sebagai berikut:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad 2.6$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad 2.7$$

di mana 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_0 adalah koefisien Langmuir berkaitan dengan tetapan kesetimbangan adsorpsi dan kapasitas serapan monolayer. Parameter $1/n$ merupakan ciri khas model Freundlich (Mane et al, 2007) yakni faktor heterogenitas yang menggambarkan proses adsorpsi pada permukaan yang heterogen. 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 :

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_{ref})} \quad 2.8$$

di mana b merupakan 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 ; Gupta and Nattacharrya, 2005).

5 Termodinamika Adsorpsi

Perubahan energi bebas Gibbs proses penyerapan berhubungan dengan tetapan kesetimbangan, yang dengan persamaan Van't Hoff ditulis sebagai:

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad 2.9$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad 2.10$$

Menurut termodinamika, perubahan energi bebas Gibbs juga berhubungan dengan perubahan entropi dan panas penjerapan pada suhu malar, mengikut persamaan:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2.11$$

Menggabungkan dari persamaan (2.9) dan (2.11) memberikan:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad 2.12$$

dimana ΔG (kJ mol^{-1}) adalah perubahan energi bebas, ΔH (kJ mol^{-1}) perubahan entalpi, ΔS ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T (K) suhu mutlak, R ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) tetapan gas semesta dan K_d merupakan koefisien distribusi adsorpsi. Plot $\ln K_d$ versus $1/T$ merupakan garis lurus dengan slop ΔH dan intersep ΔS (Jain et al, 2004; Gupta and Bhattacharryya, 2005; Mane et al, 2006; Shahwan et al, 2006).

7 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 brasi regang Al-Al-OH daripada kaolinit dan muscovit (Grims, 1968; Hajjaji et al, 2001) serta brasi 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 1 dengan K^+ sebagai kation penukar yang mempunyai formula $\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, 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 besar $6,2 \text{ meq/g}$. 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.

Studi adsorpsi logam Cu dan Ni oleh lempung alam (INC-O) dan lempung yang dimodifikasi dengan ammonium asetat (INC-AA), ammonium klorida (INC-AC) dan sodium asetat (INC-SA) menunjukkan bahwa kinetika adsorpsi memenuhi order pseudo-kedua dengan laju adsorpsi awal (h) rendah. Kesetimbangan adsorpsi mengikut isotherm Langmuir dengan peningkatan situs adsorpsi pada lempung-sodium asetat (INC-SA) 250% sesuai untuk Cu dan 125% untuk Ni, sedang pada lempung-amonium asetat (INC-AA) 140% sesuai untuk Cu dibandingkan dengan situs adsorpsi pada lempung alam. Secara termodinamika, adsorpsi Cu dan Ni bersifat eksotermis ($-\Delta H$) dengan penurunan entropi ($-\Delta S$) dan tidak spontan ($+\Delta G$). Adsorpsi pada keempat adsorben ini dipengaruhi oleh pH larutan adsorbat dengan pH 5- 7,4 untuk adsorpsi Cu dan pH 3,5-6,7 untuk adsorpsi Ni. Secara keseluruhan, sodium asetat merupakan pemodifikasi terbaik, diikuti oleh ammonium asetat untuk adsorpsi logam Cu dan sodium asetat untuk adsorpsi logam Ni.