

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

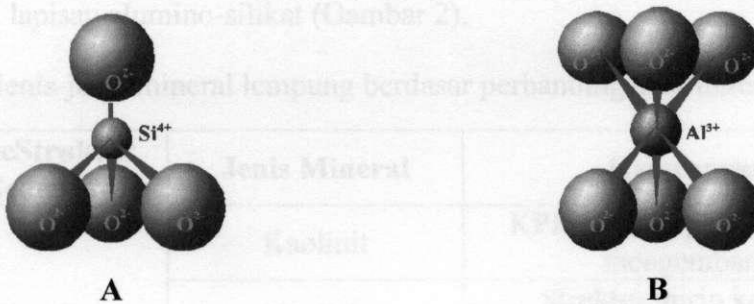
2.1. Tinjauan Umum Lempung

Lempung atau tanah liat ialah kata umum untuk partikel mineral berkerangka dasar silikat yang berdiameter kurang dari 2 mikrometer. Lempung mengandung leburan silika dan aluminium yang halus serta beberapa diantaranya mengandung alkali dan alkali tanah sebagai komponen penting. Lempung terbentuk dari proses pelapukan batuan silika oleh asam karbonat dan sebagian dihasilkan dari aktivitas panas bumi.

Dalam kehidupan kita sehari-hari tanah lempung digunakan sebagai bahan pembuatan batu bata, tembikar dan genteng. Dalam dunia industri tanah lempung dimanfaatkan sebagai bahan pengisi dalam industri kertas, cat, karet dan sebagai bahan penukar ion, katalis, serta adsorben.

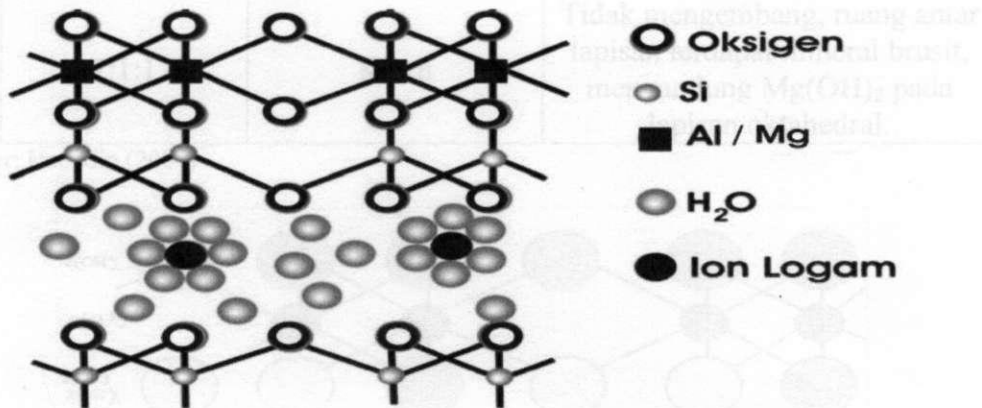
2.1.1. Struktur kimia lempung

Struktur dasar lempung terdiri dari aluminium dan magnesium yang berkombinasi dengan silika tetrahedral. Secara alamiah lempung dapat dibagi atas dua bagian, yaitu mineral primer yang berasal dari pembakaran karang dengan tidak mengalami perubahan komposisi dan mineral sekunder yang berasal dari mineral-mineral yang mengalami dekomposisi secara fisika dan kimia.



Gambar 1. a) Struktur tetrahedron silika dan b) Struktur oktahedron alumina (<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>)

Struktur kristal lempung terdiri dari komponen silika tetrahedron (Gambar 1.a) dan alumina oktahedron (Gambar 1.b). Tetrahedral silika dan oktahedral alumina berikatan secara Van der Waals (fisik) membentuk lapisan aluminosilikat (Gambar 2) (Husen, 2002).



Gambar 2. Struktur lapisan aluminosilikat (Husen, 2002)

2.1.2. Jenis-jenis lempung

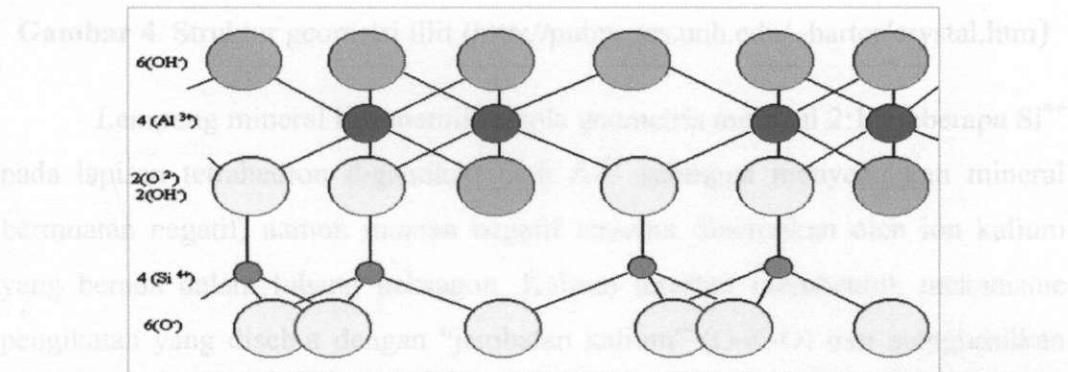
Berdasarkan komposisi penyusunnya, lempung dapat dikelompokkan menjadi lempung silikat yang mencakup ilit, monmorillonit, kaolinit, vermikulit dan klorit dan untuk kelompok liat oksida adalah gibbsit dan hematit (Foth, 1990). Sedangkan berdasar susunan stuktur geometri kerangkanya dikenal dengan lempung jenis 1:1, 2:1 dan 2:1:1 (Tabel 1). Perbandingan struktur kerangka menyatakan banyaknya perbandingan lapisan silika dan alumina dalam membentuk lapisan aluminosilikat (Gambar 2).

Tabel 1. Jenis-jenis mineral lempung berdasar perbandingan struktur kerangka

No	TipeStruktur Geometri	Jenis Mineral	Keterangan
1	1:1	Kaolinit	KPK rendah, plastis dan tak mengembang
		Haolisit	Struktur mirip kaolinit, berbentuk tabular atau silinder
		Anauksit	-
		Dikrit	-
2	2:1	Monmorillonit	KPK tinggi (70-100 meq/100g), plastis saat basah (mengembang), keras saat kering

		Vermikulit	KPK tinggi (150 meq/100g), terdapat Mg^{2+} antarlapisan
		Ilit (hidrous mika)	KPK 30 meq/100g, tidak mengembang. Terdapat K^{+} antar lapisan 5-8%
3	2:1:1	Klorit	Tidak mengembang, ruang antar lapisan terdapat mineral brusit, mengandung $Mg(OH)_2$ pada lapisan oktahedral.

Sumber: Hanudin (2004)

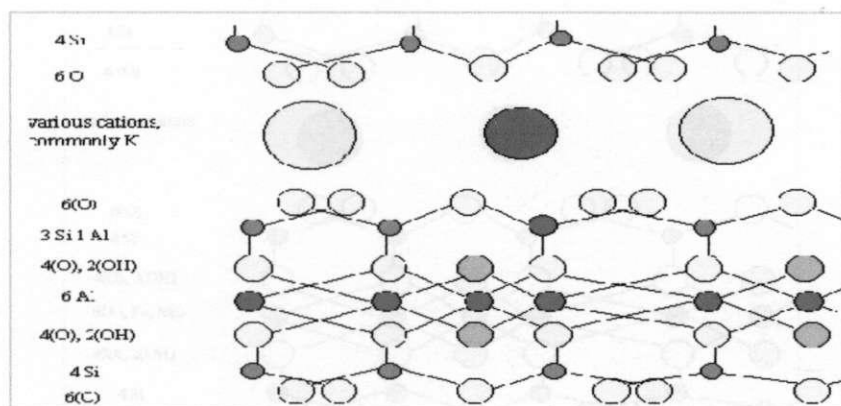


Gambar 3. Tipe lapisan lempung 1:1 (Kaolinit, Haolisit, Anauksit dan Dikrit) (<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>)

Struktur kaolin memiliki gugus OH terbuka pada lapisan oktahedral menyebabkan kaolin bermuatan negatif tergantung dari pH lingkungannya. Karena gugus OH tersebut berikatan hidrogen dengan O (Gambar 3) dari lapisan tetrahedral maka kaolin tidak mengembang jika basah dan tidak terjadi *substitusi isomorfis* sehingga kapasitas tukar kationnya kecil (Foth, 1990). Sedangkan haloisit memiliki susunan struktur yang tidak beraturan sehingga sering mengalami perubahan menjadi metahaloisit pada suhu 50° C (Hanudin, 2004).

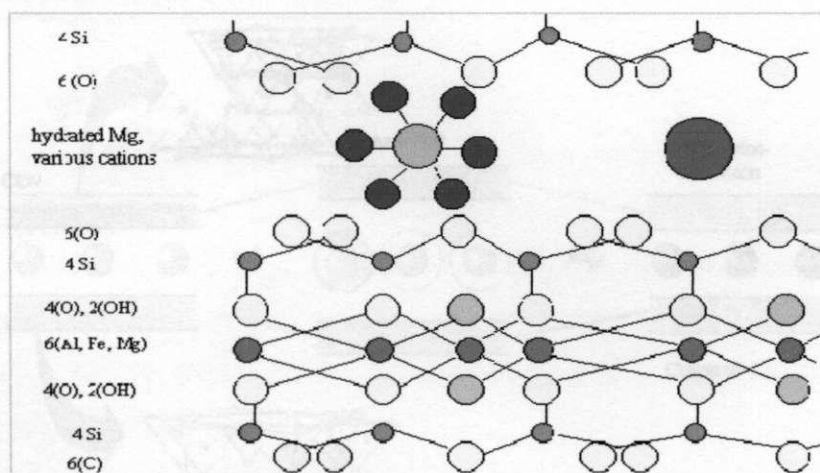


Gambar 5. Struktur geometri vermikulit (<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>)

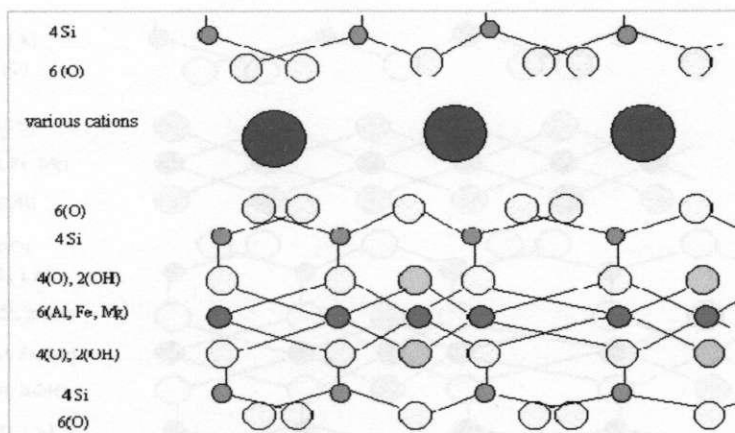


Gambar 4. Struktur geometri illit (<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>)

Lempung mineral illit memiliki pola geometris molekul 2:1. Beberapa Si^{4+} pada lapisan tetrahedron digantikan oleh Al^{3+} sehingga menyebabkan mineral bermuatan negatif, namun muatan negatif tersebut dinetralkan oleh ion kalium yang berada dalam lubang heksagon. Kalium tersebut membentuk mekanisme pengikatan yang disebut dengan “jembatan kalium” (O-K-O) dan menghasilkan pola geometris yang tidak mengembang (Gambar 4). Mineral vermikulit memiliki struktur geometris yang sama dengan illit, hanya saja pada struktur vermikulit tidak terdapat jembatan kalium yang menyebabkan mineral lebih bermuatan negatif, sehingga kapasitas tukar kation (KTK) dari vermikulit paling tinggi dari mineral lain. Pada antarlapisan vermikulit juga terdapat ion Mg^{2+} yang dapat dipertukarkan (Gambar 5).

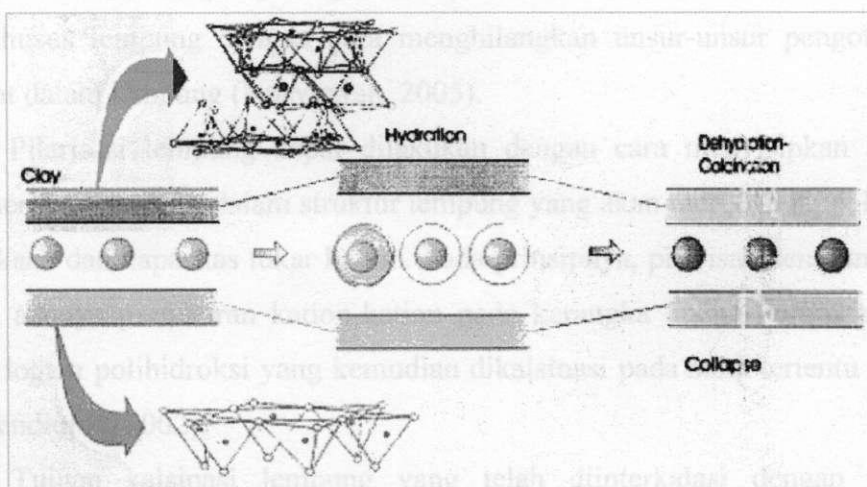


Gambar 5. Struktur geometri vermikulit
(<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>)

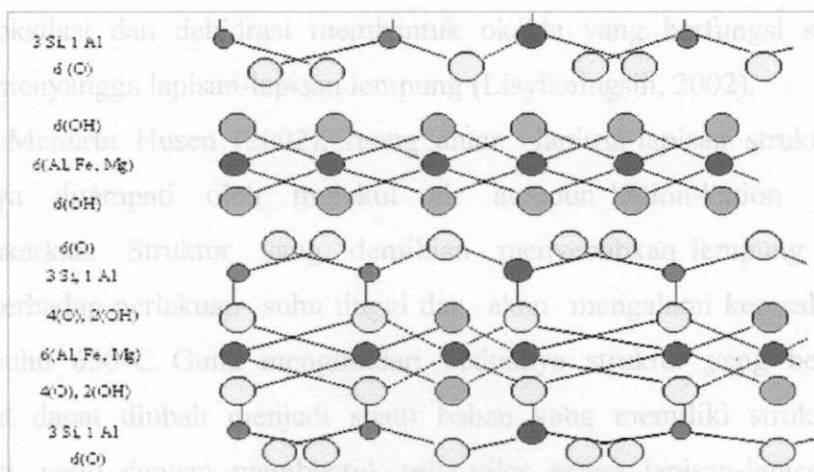


Gambar 6. Struktur geometri monmorillonit
(<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>)

Lempung monmorillonit sering disebut dengan smektit. Istilah montmorillonit dikhususkan untuk silikat aluminium terhidrasi dengan sedikit substitusi. Montmorillonit kualitas komersial sering juga disebut bentonit. Monmorillonit memiliki struktur geometris 2:1. Lapisan oktahedral alumina diapit oleh lapisan tetrahedral silika yang tersusun secara bertumpuk mengakibatkan tersusunnya atom hidrogen secara berdampingan sehingga tidak membentuk ikatan hidrogen antarlapisan (Gambar 6). Pada keadaan seperti ini oksigen yang berdampingan memiliki kecenderungan untuk saling menolak sehingga monmorillonit memiliki kemampuan mengembang saat basah dan mengkerut kembali saat dikeringkan (Gambar 7) (Foth,1990).



Gambar 7. Mineral lempung monmorillonit yang mengalami hidrasi dan dehidrasi (Husen, 2002)



Gambar 8. Struktur geometri klorit
(<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>)

Mineral klorit termasuk silikat magnesium-aluminium terhidrasi. Lembaran oktahedral yang terdiri atas $\text{Mg}(\text{OH})_2$ diapit oleh 2 lembar Si tetrahedral seperti terlihat pada Gambar 9. Substitusi isomorfis terjadi pada Si tetrahedral yang digantikan oleh Al dan Mg oktahedral dapat disubstitusi oleh Fe atau Al (Hanudin, 2004).

2.2. Pilarisasi Lempung

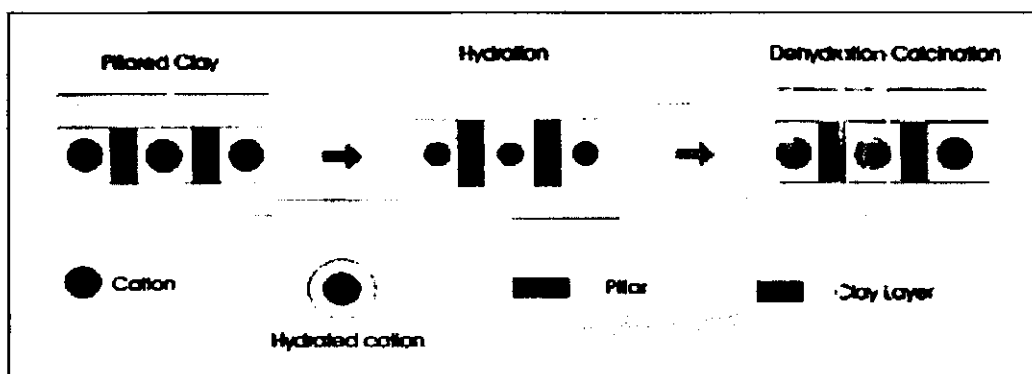
Modifikasi lempung dapat dilakukan dengan berbagai cara, diantaranya dengan aktivasi menggunakan asam, basa atau dengan cara pilarisasi (Sidabutar, 1999). Modifikasi lempung dengan cara pilarisasi bertujuan untuk meningkatkan sifat khusus lempung dengan cara menghilangkan unsur-unsur pengotor yang terdapat dalam lempung (Nusyirwan, 2005).

Pilarisasi lempung dapat dilakukan dengan cara menyisipkan senyawa oligomer anorganik ke dalam struktur lempung yang akan merubah jarak kisi, luas permukaan dan kapasitas tukar kation. Pada prinsipnya, pilarisasi lempung terjadi karena adanya pertukaran kation-kation pada kerangka utama lempung dengan kation logam polihidroksi yang kemudian dikalsinasi pada suhu tertentu (Salerno dan Mendioroz, 2002).

Tujuan kalsinasi lempung yang telah diinterkalasi dengan senyawa oligomer adalah untuk membentuk pilar-pilar dalam pori-pori lempung. Karena selama proses kalsinasi tersebut ion-ion dalam senyawa oligomer akan mengalami

dehidroksilasi dan dehidrasi membentuk oksida yang berfungsi sebagai pilar untuk menyangga lapisan-lapisan lempung (Lisyianingsih, 2002).

Menurut Husen (2002), ruang antar lapisan-lapisan struktur lempung biasanya ditempati oleh molekul air ataupun kation-kation yang dapat dipertukarkan. Struktur yang demikian menyebabkan lempung tidak begitu tahan terhadap perlakuan suhu tinggi dan akan mengalami kerusakan struktur pada suhu 650°C. Guna menghindari keduanya struktur yang berupa lapisan tersebut dapat diubah menjadi suatu bahan yang memiliki struktur pori dua dimensi, yaitu dengan membentuk pilar-pilar antara lapisan-lapisannya seperti pada Gambar 9.



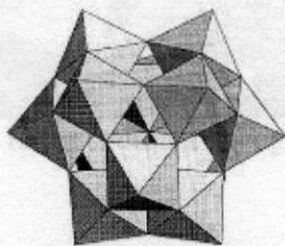
Gambar 9. Pengaruh polarisasi pada pori-pori lempung yang tidak mengalami *swelling* (Husen, 2002)

Lempung dari jenis monomollironit atau dikenal dengan bentonit memiliki kecenderungan mengalami *swelling* (mengembang) jika berada dalam medium air. Proses *swelling* pada lempung tersebut akan mempengaruhi daya serap lempung sebagai adsorben ataupun sebagai katalis, sehingga salah satu cara modifikasi yang tepat untuk lempung tersebut adalah dengan cara pilarisasi. Pada Gambar 9 diperlihatkan bahwa pada medium air pun, lempung yang telah terpillar tidak mengalami *swelling* dan tetap strukturnya setelah mengalami dehidrasi sekalipun (Husen, 2002).

2.3. Ion Keggin

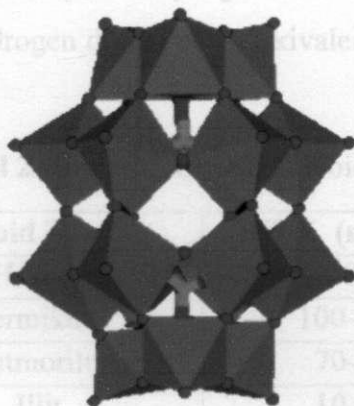
Ion Keggin merupakan ion logam polihidroksi yang sering dikenal dengan asam heteropolik. JF Keggin pada tahun 1934 mengelucidasi ion Keggin menggunakan difraksi sinar x untuk struktur ion tungstat yang mengandung

silikon dengan 12 oktahedra WO_6 melingkungi tetrahedra SiO_4 dan empat kelompok oktahedra yang menggunakan bersama sisinya berhubungan satu sama lain dengan menggunakan bersama sudutnya, diperlihatkan di Gambar 10. (<http://www.chem-is-try.org>)



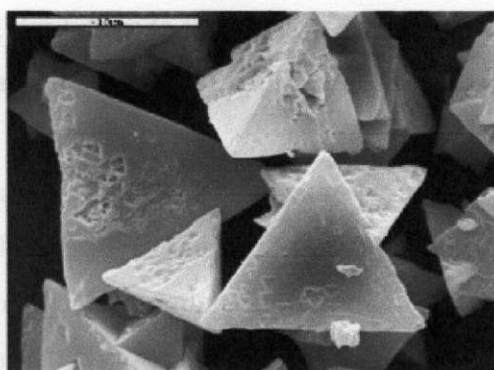
Gambar 10. Struktur Keggin ion tungstat (www.wikipedia.com)

Ion Keggin memiliki beberapa isomer diantaranya adalah ion Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ yang dikenal sebagai ion $(Al_{13})^{7+}$. Ion Keggin memiliki struktur tetrahedral Al yang berada di antara 4 atom oksigen. Rumus senyawanya dapat dibuat menjadi $(AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12})^{7+}$. Struktur ion Al_{13} dapat dilihat pada Gambar 11. Ion Keggin ini dibuat dari hasil hidrolisis parsial larutan $AlCl_3$ oleh $NaOH$ membentuk polihidroksikation.



Gambar 11. Struktur ion Keggin Al_{13} (www.wikipedia.com)

Hasil penelitian yang telah dilaporkan oleh Sinabria dkk (2009) tentang struktur ion Keggin Al_{13} yang dikarakterisasi menggunakan SEM dapat dilihat pada Gambar 12. Morfologi ion Keggin pada gambar memiliki bentuk tetrahedral yang merupakan struktur tetrahedral dari Al_{13} .



Gambar 12. Morfologi ion Keggin dilihat menggunakan SEM (Sinabria dkk, 2009)

2.4. Kapasitas Tukar Kation

Kapasitas tukar kation (KTK) atau Cation Exchange Capacity (CEC) merupakan kapasitas tanah untuk menyerap atau menukar kation. Biasanya dinyatakan dalam miliekuivalen/100 g tanah atau meq %, tetapi sekarang diubah menjadi cmolc/kg tanah (*centimoles of charge per kilogram of dry soil*). KTK tanah bervariasi bergantung kepada tipe dan jumlah koloid di dalam tanah. Nilai tersebut dapat dilihat pada Tabel 2.

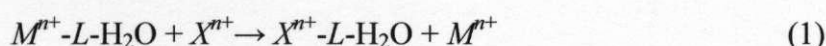
Bobot ekuivalen adalah jumlah yang secara kimia sama dengan 1 gram hidrogen. Jumlah atom hidrogen dalam bobot ekuivalen adalah bilangan Avogadro ($6,02 \times 10^{25}$) (Foth, 1990).

Tabel 2. Nilai KTK umum koloid tanah

Koloid Tanah	KTK (meq %)
Humus	200
Vermikulit	100-150
Montmorilonit	70-95
Illit	10-40
Kaolinit	3-15
Seskuioksida	2-4

Sumber: Foth (1990)

Peristiwa pertukaran kation pada lempung merupakan suatu peristiwa kation yang tidak terikat pada lempung akibat desakan kation dari larutan lain. Hal ini dapat digambarkan pada Persamaan 1.

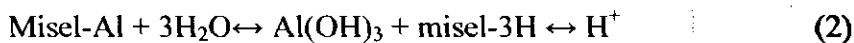


M adalah kation yang ditukar pada lempung, X adalah kation dari larutan lain dan n adalah jumlah muatan kation, sedangkan L adalah rangkaian utama lempung (SiOAl).

Penentuan kapasitas tukar kation yang akurat dapat dilakukan dengan menjenuhkan sampel (posisi pertukaran kation) dengan satu kation, seperti ammonium, lalu menentukan jumlah keseluruhan ammonium yang terserap sebagai kapasitas tukar kation total (Foth,1990).

2.6. Situs Asam dan Basa Lempung

Keasaman pada lempung berpengaruh dalam proses adsorpsi. Keasaman didefinisikan sebagai banyaknya ion H^+ yang dilepaskan oleh suatu zat dalam larutan. Keasaman lempung terjadi karena Al pada oktahedral dapat dipertukarkan dan menjadi tidak stabil, maka Al tersebut menjadi sumber H^+ menurut Persamaan 2 dan hasil bersih hidrolisis Al akan meningkatkan konsentrasi H^+ dalam larutan (Foth,1990).



Penggantian Si^{4+} dari lapisan tetrahedral dengan Al^{3+} akan menyebabkan lempung semakin bermuatan negatif, sehingga untuk menyeimbangkan muatan tersebut akan masuk gugus H_3O^+ yang bergabung dengan Al^{3+} tetrahedral yang akan menjadi situs asam Bronsted. Selain itu, keasaman lempung dapat terjadi jika adanya patahan pada gugus Si-O-Al dan dehidroksilasi (Narayanan dan Deshpande, 2000).

Sumber ion hidroksi (OH^-) pada lempung yang merupakan situs basa berasal dari penggantian atom hidrogen dan aluminium oleh kation dari tanah asam, misalnya Ca, Mg dan K yang akan menyebabkan penurunan jumlah ion hidrogen dalam lempung dan terjadi peningkatan ion hidroksi secara berkelanjutan seiring dengan terjadinya inversi antara ion hidrogen dan hidroksi (Brady, 1976).