

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

Lempung berada di alam sebagai bahan butiran halus, yang tersusun oleh satuan-satuan aluminosilika hidrat. Mineral-mineral non lempung juga terdapat sebagai pengotor. Lempung bukan mineral tunggal, tetapi merupakan kumpulan mineral.

Atas dasar sifat hablurnya, mineral lempung dibedakan menjadi 3 golongan, yaitu golongan kaolinit, montmorillonit, dan hidrat mika<sup>⑥</sup>.

#### **2.1. Lempung Kaolinit**

Lempung kaolinit mirip seperti lempung China. Perbedaannya dengan lempung China terletak pada tingkat kelenturan dan kandungan silikanya. Lempung kaolinit mempunyai kelenturan yang lebih tinggi dan kandungan silika yang lebih besar<sup>⑥</sup>.

Menurut Norton (1970), lempung kaolinit adalah lempung sedimen dengan ukuran butir sangat halus, mempunyai tingkat kelenturan yang tinggi pada keadaan kering, dan berwarna putih atau krem setelah dibakar<sup>⑥</sup>. Lempung kaolinit mempunyai harga komersial karena dapat memperbaiki tingkat pembentukan dan kelenturan pada beberapa bodi keramik<sup>⑦</sup>.

#### **2.2. Kegunaan Lempung Kaolinit dalam Industri Keramik**

Lempung kaolinit merupakan salah satu bahan baku keramik. Komposisi lempung kaolinit dalam keramik ditentukan oleh jenis keramik yang dibuat, sebagaimana tercantum pada Tabel II.1.

Tabel II.1. Komposisi lempung kaolinit dalam bodi keramik<sup>(1)</sup>.

Produk Keramik	Persen Berat
Barang Saniter	10 – 40
Ubin Dinding dan Lantai	12 – 35
Porselin untuk Busi	10 – 35
Semi Porselin	25 – 45
Plat Tahan Api	10 – 25
Krus untuk Peleburan Gelas	15 – 20

Lempung kaolinit pada industri keramik, digunakan untuk meningkatkan kelenturan dan kekuatan kering bodi keramik. Dengan kekuatan kering yang tinggi maka produk keramik tidak mudah rapuh dan terlihat retak setelah pembakaran, sedang dengan kelenturan yang tinggi, produk keramik tidak akan mudah pecah pada tingkat benturan tertentu.

Sebagai bahan baku pembentuk keramik selain felspar dan kwarsa, lempung kaolinit mempunyai sifat liat dan kuat pada saat kering, sehingga akan mengurangi kerusakan barang dalam proses produksinya<sup>(2)</sup>.

### **2.3. Komposisi Lempung**

Lempung bukan merupakan mineral tunggal, tetapi merupakan kumpulan mineral dan bahan-bahan koloid. Dalam keadaan alaminya, lempung terdiri dari mineral primer dan mineral sekunder<sup>(3)</sup>.

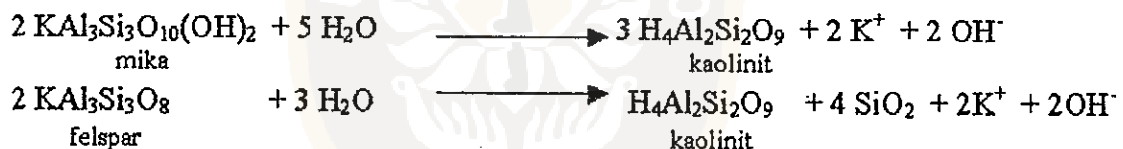
### 2.3.1. Mineral primer

Mineral primer adalah mineral yang berada sebagai batuan beku. Komposisinya tidak mengalami variasi. Mineral primer yang terdapat pada lempung antara lain kwarsa, felspar, piroksen, amfibola dan mika<sup>(9)</sup>.

### 2.3.2. Mineral Sekunder

Mineral sekunder adalah mineral yang dihasilkan sewaktu batuan beku (mineral primer) mengalami proses pelapukan atau proses hidrotermal. Lempung termasuk mineral sekunder tersebut<sup>(9)</sup>. Menurut Grim (1982) mineral lempung terbentuk dari hasil penghancuran oleh iklim terhadap mineral primer atau bebatuan yang mengandung mineral felspar, mika, piroksen, dan amfibola<sup>(9)</sup>.

Beberapa reaksi pembentukan mineral lempung dari mineral primer felspar dan mika berlangsung melalui reaksi sebagai berikut<sup>(9)</sup>:



Tabel II.2. Mineral primer dan sekunder dalam tanah<sup>(10)</sup>

Kelompok	Sub Kelompok	Rumus
<b>Mineral Primer :</b>		
Amfibola	Hornblende	$(\text{Ca}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}) \text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Aktinolit	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}) \text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Felspar	Ca-Plagioplas	$\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$
	Na-Plagoplas	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Mika	Muskovit	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Biotit	$\text{KAl}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
<b>Mineral Sekunder :</b>		
Mineral Lempung	Kaolinit	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Montmorillonit	$(\text{Al}, \text{Mg})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
	Illit	$\text{Al}_4\text{SiAlO}_{20}(\text{OH})_4\text{K}$

## 2.4. Lempung Daerah Plered

### 2.4.1. Jenis lempung daerah Plered

Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Keramik Bandung, telah melakukan penelitian terhadap jenis kandungan mineral lempung daerah Plered. Dari penelitian tersebut diketahui bahwa mineral lempung Plered termasuk jenis Kaolinit<sup>(6)</sup>. Hasil analisis mineralogi lempung kaolinit yang telah dilakukan oleh Balai Besar Industri Keramik Bandung dicantumkan pada Tabel II.3.

Tabel II.3. Hasil analisis mineralogi lempung kaolinit<sup>(4,9)</sup>.

Contoh Ball Clay	Komposisi Mineral
Parung Panjang	Kaolinit, Montmorillonit, Haloisit Hidrat
Bantur	Kaolinit, Serisit, Alpha kuarsa
Gunung Guruh	Kaolinit, Serisit, Alpha kuarsa
Rembang (R <sub>1</sub> )	Kaolinit, Montmorillonit, Alpha kuarsa
(R <sub>3</sub> )	Kaolinit, Alpha kuarsa, Kalsit
(R <sub>4</sub> )	Kaolinit, Montmorillonit, Alpha kuarsa Haloisit
Pamotan	Kaolinit, Alpha kuarsa, Kalsit
Plered	Kaolinit, Montmorillonit, illit
Belitung	Kaolinit, Muskovit, Alpha kuarsa, Haloisit
Tuban	Kaolinit, Montmorillonit, Alpha kuarsa, Muskovit

Seperti diketahui bahwa selain mengandung mineral utama, lempung juga mengandung mineral - mineral lain sebagai pengotor. Pengotor tersebut biasanya terdapat dalam bentuk senyawa oksida. Aturan SII 1696-85 telah menetapkan batas maksimum kandungan oksida pengotor untuk lempung kaolinit yang akan digunakan

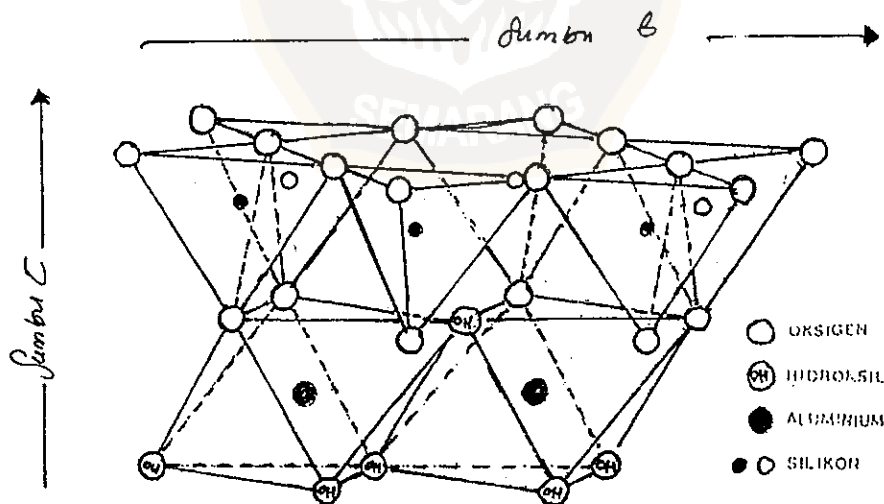
sebagai bahan pembuatan keramik halus. Batas maksimum tersebut dicantumkan pada Tabel II.4.

Tabel II.4. Oksida pengotor lempung<sup>(2)</sup>

Oksida (%) Maksimum	Lempung Kaolinit Untuk		
	Porselin	Gerabah Padat	Gerabah Keras
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2,5	2,7
TiO <sub>2</sub>	1	-	-
SO <sub>3</sub>	0,3	0,4	0,4

#### 2.4.2. Struktur Mineral Kaolinit

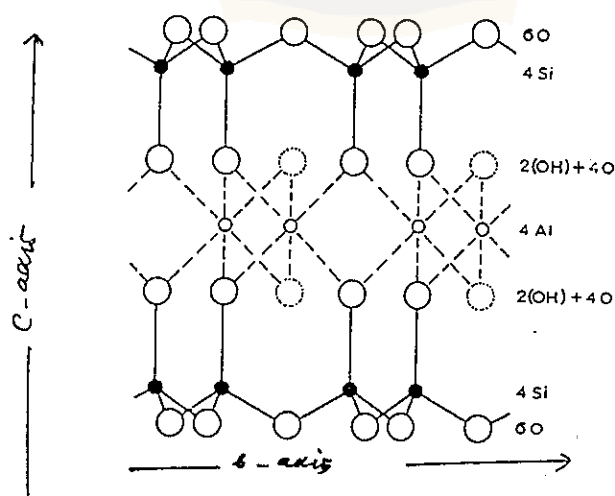
Lempung kaolinit merupakan salah satu mineral utama lempung yang mempunyai rumus umum  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Kristal lempung kaolinit berbentuk heksagonal pipih dan sistem kristalnya triklin. Kristal lempung kaolinit ada yang teratur dan ada yang tidak teratur. Ketidakteraturan terjadi karena adanya substitusi  $\text{Al}^{3+}$  di dalam lembaran oktahedralnya oleh  $\text{Mg}^{2+}$  atau  $\text{Fe}^{3+}$ .



Gambar II.1. Diagram struktur dasar kaolinit<sup>(2)</sup>

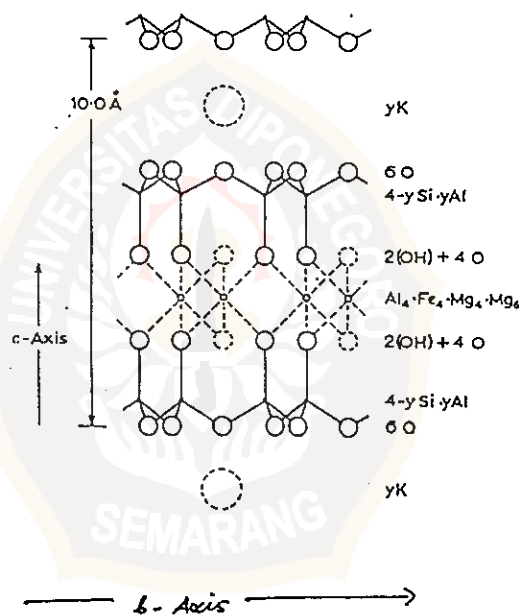
Menurut Pauling, yang disempurnakan oleh Gruner dan Brindley, setiap satuan lapisan elementer lempung kaolinit terdiri atas dua lapisan, yaitu satu lapisan tetrahedral silika dan satu lapisan oktahedral alumina. Kedua lapisan membentuk suatu lapisan yang sama<sup>(12)</sup>. Lapisan tersebut akan berulang secara teratur dan berkesinambungan menurut arah sumbu a dan b, serta tersusun satu di atas lainnya pada arah sumbu c. Berbeda halnya dengan mineral lempung lainnya, yaitu montmorillonit dan illit, kisi-kisi struktur lempung kaolinit tidak dapat mengembang. Hal tersebut disebabkan karena struktur lempung kaolinit hanya terdiri atas satu lapisan tetrahedral silika dan satu lapisan oktahedral alumina. Oleh karena kisi-kisi struktur pada kaolinit tidak dapat mengembang, maka bagian aktif dari jenis tersebut terdapat pada permukaan luar strukturnya<sup>(10,13)</sup>.

Montmorillonit mempunyai tiga lapisan, yaitu dua lapisan tetrahedral silika dan satu lapisan oktahedral alumina. Hal yang menonjol dari struktur tersebut adalah bahwa air dapat masuk diantara satuan lapisan, sehingga kisinya mengembang pada arah sumbu c<sup>(13)</sup> (Gambar II.2.).



Gambar II.2. Struktur montmorillonit<sup>(13)</sup>

Illit tersusun oleh dua lapisan tetrahedral silika dengan satu pusat lapisan oktahedral alumina<sup>(13)</sup> (Gambar II.3.). Satuan mineral jenis illit sama dengan montmorillonit, kecuali beberapa silikon sering ditukar oleh aluminium. Pertukaran tersebut menyebabkan struktur illit kekurangan muatan. Kekurangan tersebut diimbangi oleh ion kalium yang diikat erat pada antar lapisan sehingga strukturnya menjadi kuat. Hal tersebut menghalangi gerakan kation-kation memasuki ruang antar lapisan. Karena itu, daya tukar kationnya lebih kecil daripada montmorillonit.



Gambar II.3. Representasi struktur kristal illit<sup>(1,8)</sup>

### 2.5. Komponen-komponen Utama Lempung<sup>(1,8)</sup>

Komponen-komponen utama penyusun batuan lempung adalah silika, alumina, alkali, besi, kalsium, magnesium, titanium, air, karbon, senyawa mangan dan senyawa lainnya dalam jumlah sedikit.

### 2.5.1. Senyawa silika<sup>(1,8)</sup>.

Silika yang terdapat dalam lempung adalah

- a. Dalam keadaan bebas, seperti flint, kwarsa, agat, kalsedon dan lain sebagainya.
- b. Dalam keadaan terikat dengan unsur lain, sebagai berikut:

- i) dengan aluminium misalnya dalam bentuk mineral lempung.

- iii) dengan berbagai basa membentuk senyawa garam, seperti wolastonit.

Silika bebas dalam lempung memberikan pengaruh kelenturan dan mengurangi sifat tahan api lempung.

### 2.5.2. Senyawa alkali<sup>(1)</sup>.

Senyawa alkali dalam lempung terdapat sebagai:

- a. Senyawa silikat atau aluminium silikat, seperti felspar dan mika.
- b. Garam-garam larut, seperti K-Sulfat, Na-Klorit.

Senyawa alkali dalam lempung berpengaruh mengurangi sifat tahan api lempung dan memudahkan pengeringan lempung.

### 2.5.3. Senyawa alumina<sup>(1,8)</sup>

Dalam lempung, alumina terdapat sebagai felspar, mika dan kaolinit. Lempung yang mengandung senyawa alumina bebas sangat berguna untuk pembuatan bata tahan api, terutama bila kadar alumina totalnya tinggi. Pengaruh senyawa alumina bebas dalam lempung adalah mengurangi kelenturan lempung dan mempertinggi sifat tahan api lempung.



#### 2.5.4. Senyawa besi<sup>(1,9)</sup>.

Senyawa besi dalam lempung terdapat sebagai:

- a Senyawa oksida besi, yang terbanyak adalah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sebagian kecil  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (limonit) dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Geotit).
- b Senyawa besi karbonat seperti  $\text{FeCO}_3$  (Siderit).
- c Senyawa sulfida besi seperti  $\text{FeS}_2$  (Pyrit).

Dua senyawa yang terakhir terdapat dalam jumlah yang sedikit.

Pengaruh utama mineral-mineral besi tersebut pada lempung adalah

- i) mempengaruhi warna keramik
- ii) mengurangi sifat tahan api lempung
- iii) membentuk bintik-bintik pada permukaan lempung yang dibakar, sehingga akan membentuk permukaan yang kasar pada bodi keramik.

#### 2.5.5. Senyawa kalsium<sup>(1,8)</sup>

Senyawa kalsium yang terdapat dalam lempung adalah

- a. Kalsit ( $\text{CaCO}_3$ )
- b. Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- c. Gypsum anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ )

Dua mineral yang terakhir terdapat dalam jumlah yang sedikit. Senyawa kalsium dalam lempung berfungsi sebagai pelebur dan mempermudah pengeringan. Pada temperatur yang cukup tinggi senyawa kalsium bereaksi dengan besi membentuk warna pucat setelah dibakar.

### 2.5.6. Senyawa magnesium<sup>(1)</sup>

Senyawaan magnesium yang terdapat dalam lempung adalah:

- a. Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ )
- b. Dolomit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Senyawa magnesium dalam lempung berpengaruh mengurangi sifat tahan api lempung.

### 2.5.7. Senyawa titanium<sup>(1)</sup>

Senyawa titanium yang terdapat dalam lempung adalah sebagai berikut:

- a. Rutile ( $\text{TiO}_2$ )
- b. Ilmenit ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ )

Jumlah mineral ini dalam lempung jarang melebihi 3%. Senyawa ini dalam lempung bertindak sebagai pelebur yang lemah.

### 2.5.8. Senyawaan Karbon<sup>(1,8)</sup>

Senyawa karbon kebanyakan terdapat dalam lempung sedimenter. Senyawa karbon dalam lempung berpengaruh

- i) Menyebabkan warna abu-abu hitam pada lempung.
- ii) Dapat menyebabkan pembakaran terlalu cepat sehingga dapat menyebabkan perubahan bentuk keramik.

### 2.5.9. Air<sup>(1)</sup>

Air terdapat dalam lempung sebagai:

- a) air higroskopis
- b) air kristal, yaitu air yang merupakan bagian integral dari struktur beberapa mineral.

## 2.6. Proses Terjadinya Lempung <sup>(8,13,14)</sup>

Cara terjadinya lempung dari batuan induknya dapat dibedakan dalam dua cara, yaitu:

- a. Batuan induk diubah menjadi lempung oleh kekuatan endogen.
- b. Batuan induk diubah menjadi lempung oleh kekuatan eksogen

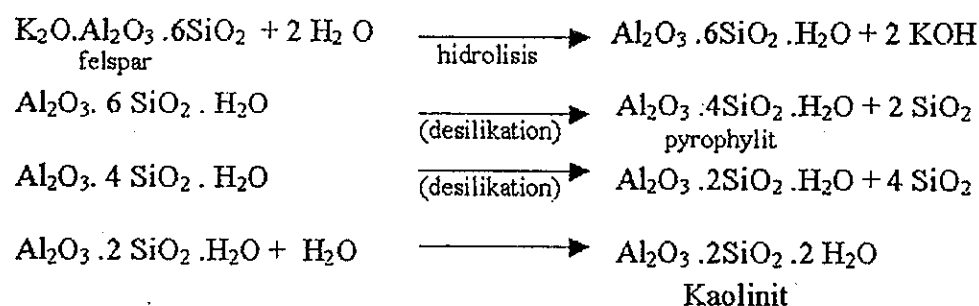
### 2.6.1. Perubahan karena kekuatan endogen <sup>(8,13)</sup>

Perubahan karena kekuatan endogen terjadi pada waktu larutan panas yang mengandung bahan kimia seperti CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> dan gas flour menerobos batuan granit dan mengubahnya menjadi mineral lempung, yaitu kaolinit.

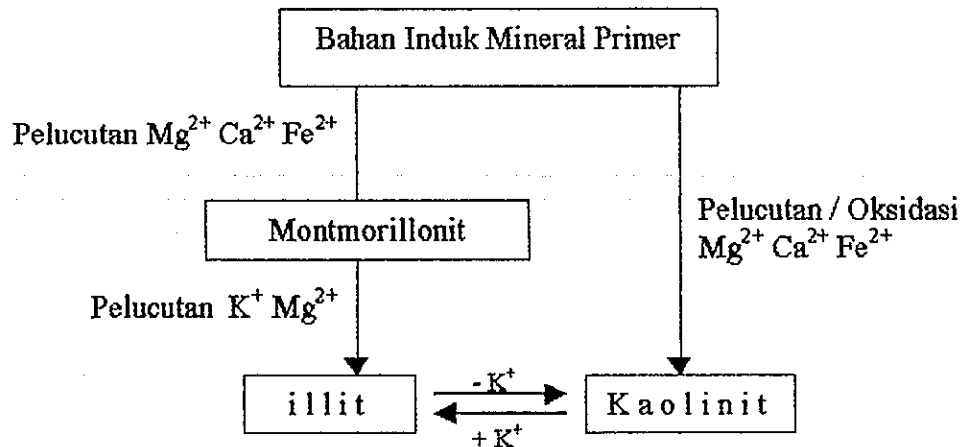
### 2.6.2. Perubahan oleh kekuatan Eksogen <sup>(8,13,14)</sup>

Perubahan karena kekuatan eksogen terjadi pada permukaan bumi oleh pengaruh air, sinar matahari, tumbuhan, dan hewan. Proses pengubahan dengan cara ini dinamakan pelapukan. Pelapukan yang terjadi dengan tanpa disertai perubahan struktur kimia batuan induk disebut pelapukan fisis, sedang pelapukan yang mengakibatkan perubahan struktur kimia pada batuan tersebut disebut pelapukan kimia <sup>(8,13)</sup>.

Menurut Singer <sup>(13)</sup>, pembentukan lempung dari mineral primer berlangsung melalui proses hidrolisis dan desilikation. Reaksi-reaksi tersebut dapat dituliskan sebagai berikut <sup>(13)</sup>:



Young (1953) memberikan gambaran tentang pembentukan mineral lempung tersebut, seperti tertera dalam Gambar II.4.



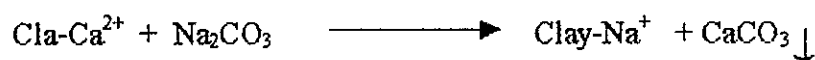
Gambar II.4. Pembentukan mineral lempung<sup>(14)</sup>

## 2.7. Interkasi Lempung Kaolinit dengan Senyawa Anorganik<sup>(9,10,11,12)</sup>

Bila lempung dimasukkan ke dalam larutan elektrolit anorganik tertentu, maka akan terjadi pertukaran ion antara lempung dengan elektrolit tersebut. Reaksinya dapat digambarkan sebagai berikut<sup>(9)</sup>:



Reaksi di atas merupakan reaksi setimbang dan akan berjalan dari kiri ke kanan bergantung pada sifat ion A dan B, serta konsentrasi keduanya. Singer<sup>(13)</sup> memberikan contoh reaksi pertukaran tersebut secara sederhana sebagai berikut:



Pada lempung kaolinit dapat terjadi proses substitusi isomorf, yaitu penggantian kation bervalensi tinggi oleh kation yang bervalensi rendah. Substitusi isomorf tersebut terjadi bila jari-jari kedua atom yang terlibat dalam substitusi tidak banyak berbeda. Misalnya penggantian  $\text{Al}^{3+}$  oleh  $\text{Mg}^{2+}$ .

Tabel II.5. Jari-jari unsur ionik dalam lempung silika<sup>(13)</sup>

Ion	Jari-jari (Å <sup>o</sup> )
Si <sup>4+</sup>	0,41
Al <sup>3+</sup>	0,50
Fe <sup>3+</sup>	0,64
Mg <sup>2+</sup>	0,65
Ca <sup>2+</sup>	0,94

Adanya ketidakseimbangan muatan akibat substitusi isomorf tersebut menyebabkan kristal lempung menarik kation-kation lain yang ada di sekitar struktur lempung maupun kation-kation lain yang ditambahkan dari luar, misalnya H<sup>+</sup> dari larutan HCl.

Mineral jenis kaolinit mempunyai struktur yang tidak dapat mengembang. Keadaan tersebut berakibat lebih kecilnya kapasitas tukar kation (KTK) lempung kaolinit dibanding jenis mineral lainnya (Tabel II.6).

Tabel II.6. Kapasitas tukar kation mineral lempung<sup>(10)</sup>

Mineral Lempung	KTK (mek/100g)
Kaolinit	3 – 15
Montmorilonit	80 – 150
Illit	10 – 40
Halloysit.(2H <sub>2</sub> O)	5 – 10
Halloysit.(2H <sub>2</sub> O)	10 – 40

Pertukaran kation pada lempung kaolinit terjadi di permukaan luar kisi strukturnya. Kedudukan kation-kation seperti K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, dan Fe<sup>3+</sup> yang berada pada bagian permukaan struktur lempung kaolinit dapat digantikan oleh ion H<sup>+</sup> yang berasal dari asam klorida yang diberikan pada lempung kaolinit<sup>(11)</sup>.

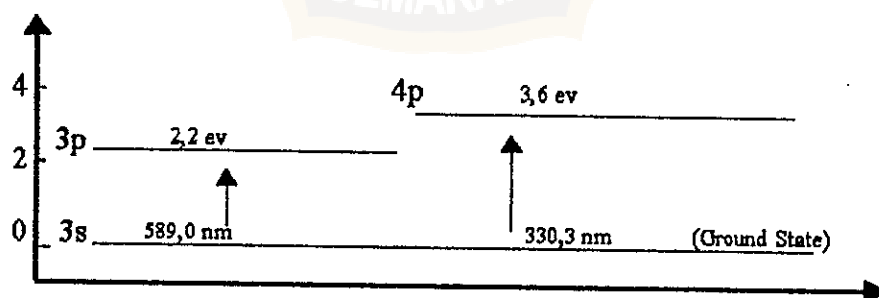
Pertukaran ion dikontrol oleh gaya coulomb. Karena itu kemampuan penyerapan ion akan tergantung pada muatan dan jari-jari ion yang terlibat dalam proses pertukaran.

Ion-ion dengan valensi lebih besar akan terserap lebih kuat daripada ion-ion bervalensi rendah. Bila ion-ion yang bertukar mempunyai valensi yang sama, maka penukar ion akan menunjukkan keselektifannya. Namun hal tersebut terjadi bila konsentrasinya sebanding. Urutan kekuatan adsorpsi untuk kation adalah sebagai berikut<sup>(15)</sup>:



## 2.8. Spektrofotometri Serapan Atom

Metoda spektrofotometri serapan atom berdasarkan pada penyerapan cahaya oleh atom-atom netral. Seluruh atom-atom dapat menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu. Cahaya yang diabsorpsi akan digunakan oleh elektron valensi atom-atom tersebut untuk tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Dengan kata lain elektron akan tereksitasi dari tingkat dasar ke tingkat tereksitasi. Ada banyak tingkat tereksitasi yang dimiliki oleh suatu atom, dan dalam hal tersebut sangat spesifik untuk tiap jenis atom. Keadaan tersebut dapat digambarkan dalam bentuk diagram energi dari atom natrium sebagaimana terpapar pada Gambar II.5.



Gambar II.5. Contoh diagram tingkat energi atom  $\text{Na}^{(16)}$ .

Hubungan antara serapan (absorbansi) dan konsentrasi unsur-unsur yang dianalisis diungkapkan melalui hukum Lambert Beer. Hukum tersebut menjelaskan hubungan antara serapan radian ketebalan dan konsentrasi larutan yang homogen. Hal tersebut dapat ditulis sebagai berikut,

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = a.b.c.$$

Dengan  $A$  = Absorbansi

$I_0$  = Intensitas Sinar datang

$I_t$  = Sinar yang ditransmisikan

$a$  = Koefisien Absorbansi

$b$  = Panjang jalan penyerapan

$c$  = Konsentrasi Atom Pengabsorpsi

Dari rumusan tersebut, diketahui bahwa untuk panjang jalan penyerapan dan panjang gelombang tertentu nilai absorbansi sebanding dengan konsentrasi. Atas dasar hal tersebut maka penggunaan metoda standar untuk mengetahui konsentrasi unsur yang dianalisis dapat dilakukan dengan mudah.