

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Lempung

Lempung merupakan material yang mempunyai ukuran butir sangat halus (<0,002 mm) dan mempunyai sifat plastis pada keadaan basah. Mineral yang paling penting pada lempung adalah yang mempunyai struktur berlapis dan diklasifikasikan sebagai filosilikat (Tan, 1991).

Mineral-mineral lempung terutama terdiri dari silikat alumina, dan kation-kation seperti besi dan magnesium. Beberapa di antaranya juga mengandung alkali dan atau alkali tanah sebagai komponen dasarnya. Mineral-mineral tersebut terutama terdiri dari kristalin dengan atom-atom yang membentuknya tersusun dalam suatu pola geometrik tertentu. Sebagian besar mineral lempung mempunyai struktur berlapis. Beberapa diantaranya mempunyai bentuk silinder memanjang atau struktur yang berserat (Bowles, 1991).

Lempung mempunyai dua bagian struktur mineral utama. Pertama, satuan silika dengan empat oksigen membentuk puncak-puncak tetrahedron dan mengelilingi sebuah atom silikon (SiO_4), menghasilkan suatu satuan setinggi 4,6Å. Kedua, suatu satuan dengan atom aluminium atau magnesium (dan kadang-kadang Fe, Ti, Ni, Cr atau Li) dilingkupi oleh enam hidroksil yang membentuk konfigurasi oktahedral dengan tinggi sekitar 5,05 Å (Bowles, 1991). Struktur lempung terbentuk dari lapisan yang bertumpuk dari lembaran-lembaran tetrahedral silika dan oktahedral Al. Lembaran-lembaran tersebut dikembangkan

melalui jalinan tiga oksigen dalam tiap tetrahedral dengan unit-unit tetrahedral silika (Tan, 1991).

Skema struktur umum dari mineral silikat berlapis diperoleh dari kombinasi lapisan tetrahedral dan oktahedral. Dua pertiga dari hidroksil yang berada pada satu bidang dari lapisan oktahedral diganti oleh oksigen apikal dari lapisan oktahedral. Ion hidroksil sisa pada lapisan tersebut berada pada pusat heksagonal yang terbentuk oleh oksigen dan lapisan tetrahedral. Kombinasi dari satu lapisan oktahedral dan satu lapisan tetrahedral biasanya dinyatakan dengan satuan struktur 1 : 1. Struktur tersebut merupakan dasar dari gugus mineral *kaolinite* dan *serpentine*. Ketika lapisan tetrahedral kedua ditambahkan dengan menempatkan gugus hidroksil pada sisi yang berlawanan dari kation oktahedral maka dihasilkan struktur lapisan 2 : 1. Pada penataan tersebut, dua lapisan tetrahedral mengapit suatu lapisan oktahedral pusat. Penataan tersebut ditemukan pada golongan *talk-pirofilitite*, *smectite*, *vermiculite*, dan golongan mika (Gillot, 1987).

2.2. Klasifikasi Lempung

Berdasarkan komposisi lembar tetrahedral dan oktahedral dalam satu lapisan dikenal tipe-tipe struktur berikut :

1. Golongan kaolinit

Mineral kaolinit adalah alumina-silika terhidrat dengan komposisi kimia secara umum $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2:2$ per unit sel. Lempung ini memiliki struktur yang tersusun atas satu lembar tetrahedral dan satu lembar oktahedral. Kristalnya terdiri dari mineral yang dikenal metahalosit. Mineral kaolinit ini dapat

membentuk ikatan hidrogen antara atom hidrogen dari Al oktahedral (gugus hidroksi) dengan atom oksigen dari rantai Si-O. Ikatan hidrogen ini memberikan sifat rigid pada struktur kaolinit tersebut. Kuat ikatan strukturnya menyebabkan partikel kaolinit sukar dihancurkan dan memiliki plastisitas serta daya mengkerut dan mengembang sangat rendah. Nilai KTK-nya (kapasitas tukar kation) hanya berkisar antara 1-10 meq/100 gram. Struktur lapisan lempung kaolinit terlihat seperti gambar 2.2.

2. Golongan ilit

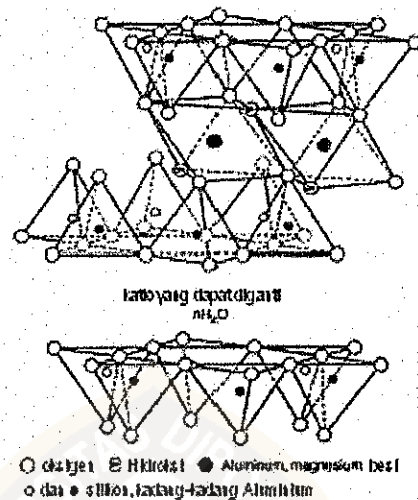
Mineral ini adalah tipe mineral lempung bermika dengan komposisi SiO_2 lebih besar dibandingkan ion kaliumnya. Adanya substitusi isomorfis yang terjadi pada lembaran tetrahedral dimana atom Si digantikan oleh Al menyebabkan muatan negatif. Kation-kation seperti kalium yang berada di ruang antar lapis berfungsi untuk menyeimbangkan muatan negatif tersebut. Adanya interaksi elektrostatik ini menyebabkan ilit sukar untuk mengembang.

3. Golongan *smectite*

Lempung terpillar umumnya diperoleh dari reaksi material berlapis ionik dengan suatu material prekursor ionik dari logam oksida. Material induk yang paling umum digunakan adalah mineral lempung 2 : 1 dengan sifat pertukaran kation khususnya lempung *smectite* (Ohtsuka, 1997).

Smectite adalah silikat berlapisan 2 : 1, struktur *smectite* diperlihatkan pada Gambar 2.1. Substitusi ionik pada lapisan 2 : 1 menghasilkan muatan negatif yang dapat berada pada lapisan tetrahedral atau oktahedral (Ohtsuka, 1997). *Smectite* mempunyai luas permukaan spesifik sekitar 700 sampai 800 m^2/g , dan oleh karena besarnya area permukaan spesifik tersebut yang terbuka pada dispersi

dalam air, *smectite* menunjukkan sifat plastisitas dan kelekatan yang tinggi dalam keadaan basah. *Smectite* pada saat kontak dengan air menunjukkan pengembangan antarlapis yang menyebabkan volumenya meningkat menjadi dua kali lipat (Tan, 1991).



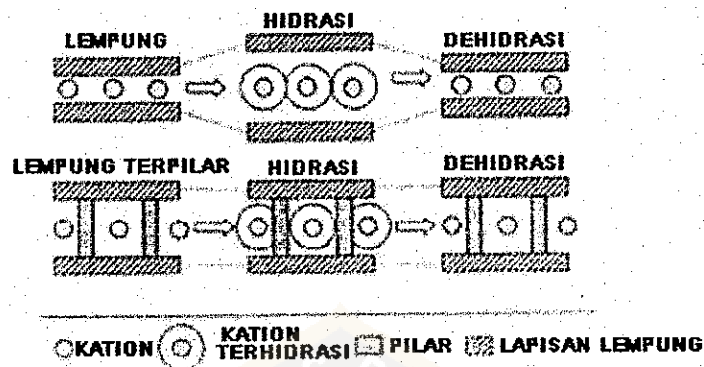
Gambar 2.1. Struktur *smectite* (Ohtsuka, 1997)

2.3. Lempung Terpillar

Lempung antarlapis terpillar (*Pillared Interlayer Clay (PILCs)*) atau lempung terpillar merupakan material berpori yang mempunyai luas permukaan tinggi dan merupakan material dua dimensi yang telah banyak digunakan untuk berbagai macam aplikasi, diantaranya digunakan sebagai katalis dan adsorben pada pemisahan gas (Hutson, 1998).

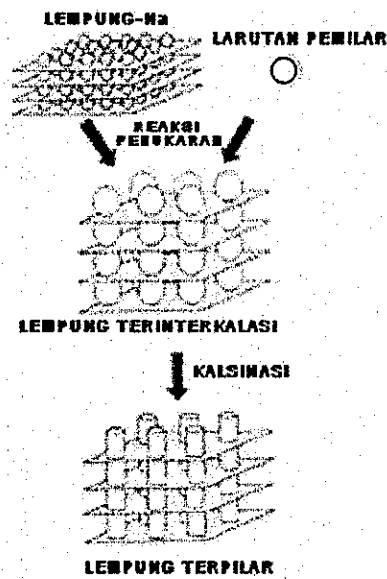
Pembuatan lempung terpillar didasarkan pada fenomena pengembangan yang merupakan sifat khusus dari *smectite*. Pengembangan mungkin terjadi karena lapisan paralel pada struktur ini terikat antara satu dengan yang lain hanya oleh gaya elektrostatis, sehingga dapat diperbesar dengan pemasukan spesies

polar di antara lapisan. Pengembangan adalah suatu proses yang mirip dengan apa yang terjadi pada hidrasi kation interlamelar. Kation terhidrat menjadi lebih besar volumenya. Ketika didehidrasi pada suhu 300°-400°C prosesnya reversibel dan kisi berkontraksi ke bentuk semula (Figueras, 1988). Gambar 2.2 memperlihatkan perbedaan hidrasi dan dehidrasi pada lempung dan lempung terpilar.

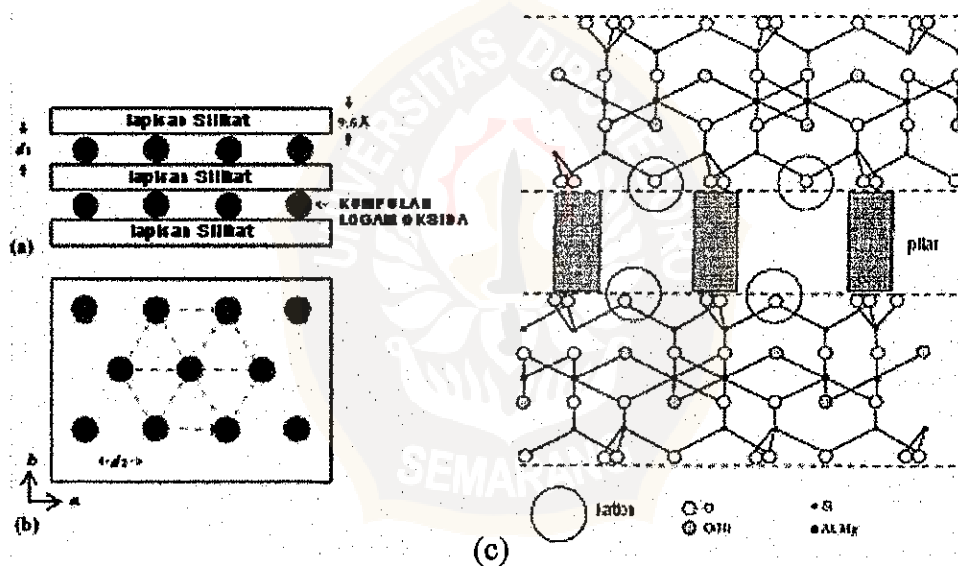


Gambar 2.2 Mekanisme pengembangan lempung (Orthman, 2000)

Lempung terpilar umumnya dibuat dengan penukaran kation yang terdapat pada daerah antarlapis lempung dengan kation alkilamonium meruah, polihidroksi kation logam, atau partikel koloid bermuatan positif yang berperan sebagai pilar yang menyebabkan struktur tetap terbuka. Dengan kalsinasi, spesies anorganik yang terinterkalasi diubah menjadi kelompok oksida logam, menghasilkan struktur mikropori yang stabil dengan luas permukaan yang besar, kestabilan termal tinggi dan aktivitas katalitik intrinsik (Han, 1997). Mekanisme sintesis lempung terpilar dan struktur lempung terpilar diperlihatkan pada Gambar 2.3 dan Gambar 2.4.



Gambar 2.3 Mekanisme sintesis lempung terpillar (Orthman, 2000)



Gambar 2.4 Struktur lempung terpillar (a) tampak samping (b) tampak atas (Ohtsuka, 1997), (c) struktur mikroskopik lempung terpillar (Hutson, 1998)

Agen pemilar yang umum digunakan dihasilkan dari hidrolisis garam-garam logam, namun logam yang dapat membentuk poli- atau oligomeri kation melalui hidrolisis terbatas jumlahnya. Beberapa oksida logam yang dapat

digunakan sebagai pilar diantaranya aluminium oksida, zirkonium oksida, kromium oksida, titanium oksida, galium oksida dan besi oksida (Ohtsuka, 1997).

Lempung terpillar aluminium oksida dihasilkan dari reaksi lempung *smectite* dengan spesies polikation aluminium yang dibentuk dalam larutan garam aluminium yang terhidrolisis sebagian dengan perbandingan molar OH/Al ~1,8–2,8 (Ohtsuka, 1997).

Penyelidikan pada larutan logam aluminium terhidrolisis menunjukkan adanya beberapa macam kompleks aluminium yang terdapat dalam larutan. Namun kation tridekamerik $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ merupakan spesies utama dalam larutan dengan perbandingan hidrolis OH/Al berkisar antara 1,5–2,3. Spesies tersebut diasumsikan sebagai ion Al_{13} yang merupakan salah satu isomer Keggin yang terdiri dari 12 oktahedral aluminium yang mengelilingi pusat tertrahedral aluminium dengan diameter sekitar 8,6 Å (Ohtsuka, 1997). Struktur ion Keggin diperlihatkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Struktur polimer Al_{13} ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$) (Ohtsuka, 1997)

Banyak spesies ionik yang mungkin terdapat dalam larutan, diantaranya Al_{13}^{7+} , Al^{3+} , Al_8^{4+} dan H^+ , sehingga proses pertukaran yang terjadi merupakan kompetisi antara ion-ion tersebut dan kation-kation penyeimbang antar lapis lempung. Selektivitas pertukaran kation pada silikat tergantung pada muatan dan

ukuran kation. Selektivitas meningkat untuk kation bermuatan besar dan laju pertukaran berkurang untuk spesies yang lebih meruah (Figueras, 1988).

Sifat-sifat dari lempung terpillar yang dihasilkan dipengaruhi oleh banyak faktor. Tahap-tahap pada preparasi seperti pencucian, pemeraman dan pengeringan mempengaruhi sifat dari lempung yang dihasilkan. Larutan garam aluminium terhidrolisis umumnya diperam pada temperatur yang meningkat untuk menghasilkan lempung terpillar dengan stabilitas termal yang tinggi. Pengeringan beku biasa dilakukan untuk menghasilkan lempung terpillar dengan distribusi pori yang luas (Ohtsuka, 1997).

Pemilihan material induk sangat besar pengaruhnya terhadap sifat lempung terpillar, karena reaksi kimia pada saat kalsinasi lempung dengan ion Al_{13} , antara material induk dengan agen pemilar berlangsung apabila lempung induk mempunyai substituen tetrahedral (contoh: beidelit, saponit) atau mengandung atom F (contoh: florohektorit) (Ohtsuka, 1997).

Ukuran pori (jarak antar lapis) dari lempung terpillar dapat bervariasi tergantung pada spesies yang digunakan sebagai pemilar. Selain itu spesies pilar yang berbeda akan mempengaruhi jumlah pilar, homogenitas dan distribusi pilar yang penting dalam pembentukan volume pori dan kemampuan adsorpsinya (Maes, 1997).

2.4. Adsorpsi

Adsorpsi adalah peristiwa terserapnya atom atau molekul suatu zat pada permukaan zat lain karena ketidakseimbangan gaya dalam permukaan. Adsorpsi pada permukaan zat padat terjadi karena adanya gaya tarik-menarik atom atau

molekul pada permukaan zat padat tersebut. Atom atau molekul yang teradsorpsi dapat dianggap membentuk fasa dua dimensi dan terkonsentrasi pada permukaan. Dengan teradsorpsinya molekul pada antarmuka, maka terjadi pengurangan tegangan permukaan dan adsorpsi akan berlangsung terus sampai energi bebas permukaan menjadi minimum.

Adsorpsi oleh zat padat dibedakan menjadi dua, yaitu adsorpsi fisik dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisik disebabkan oleh gaya Van der Waals. Adsorpsi ini bersifat reversibel, antara molekul adsorben dan adsorbat tidak terjadi reaksi, berlangsung pada suhu rendah dan tidak memerlukan energi aktivasi. Adsorpsi kimia mencakup pembentukan ikatan dan bersifat lebih spesifik karena tergantung jenis adsorben dan adsorbatnya. Bersifat tidak reversibel, antara molekul adsorben dan adsorbat dapat terjadi reaksi, berlangsung pada temperatur tinggi dan tergantung pada energi aktivasi.

Beberapa faktor yang mempengaruhi adsorpsi secara umum antara lain adalah:

a. Adsorben

Tiap jenis adsorben mempunyai karakteristik tersendiri. Adsorben yang baik untuk mengadsorpsi zat yang satu belum tentu baik untuk mengadsorpsi zat yang lain.

b. Adsorbat

Adsorbat dapat berupa zat elektrolit maupun zat non elektrolit. Untuk zat elektrolit adsorpsinya besar, karena mudah mengion sehingga antara molekul-molekulnya saling tarik-menarik, untuk zat non elektrolit adsorpsinya kecil karena tidak mengalami ionisasi.

c. Luas permukaan

Semakin luas permukaan adsorben, maka adsorpsi yang terjadi akan semakin besar sebab kemungkinan adsorbat untuk diadsorpsi juga semakin besar. Jadi semakin halus suatu adsorben maka adsorpsinya akan semakin besar.

d. Konsentrasi

Semakin tinggi konsentrasi larutan, maka kontak antara adsorbat dengan adsorben semakin besar sehingga adsorbat yang teradsorpsi akan semakin besar.

e. Temperatur

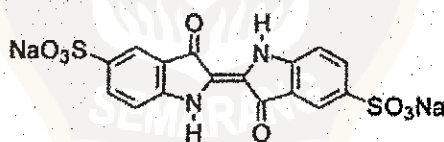
Jika temperatur dinaikkan, molekul adsorbat akan bergerak lebih cepat sehingga kemungkinan untuk menangkap atau mengadsorpsi molekul-molekul akan semakin sulit, akibatnya jumlah adsorbat yang teradsorpsi akan sedikit.

Disamping faktor tersebut di atas kemungkinan terdapat faktor lain yang dapat mempengaruhi adsorpsi yaitu kondisi pH larutan dan lamanya waktu kontak. Umumnya semakin tinggi pH larutan maka proses adsorpsi semakin besar dan akan optimal pada kondisi pH tertentu, setelah itu akan terjadi penurunan adsorpsi. Dan semakin lama waktu kontak antara adsorben dan adsorbat maka kontak antara adsorben dan adsorbat akan semakin besar sehingga akan meningkatkan proses adsorpsi (Alberty, 1999).

2.5. Zat warna indigo karmina

Zat warna indigo karmina; *Indigo carmine*; *Acid Blue 74*; *indigotin*, CI 73015; disodium 3,3'-dioxo-2,2'-bi-indolinylidene-5,5'-disulphonate merupakan salah satu zat warna turunan indigo yang digunakan sebagai pewarna dalam industri obat, kosmetik, makanan seperti sereal, snack, es krim, biskuit,

pemanis, dan indikator titrimetri *cr(ii)*, *sn(ii)*, *fe(iii)*, and *ti(iii)*. range pH 11,4 – 14 (biru ke kuning). Indigo karmina juga digunakan untuk membantu diagnosa penyakit contohnya *kidney function tests* dan menentukan fungsi ginjal, dan noda pada jaringan hidup (*biological stain*). Indigo Karmina merupakan zat warna yang sensitif terhadap cahaya matahari dan oksidator kuat. Senyawa indigo carmine ini memiliki rumus molekul $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$, dengan berat molekul 466,36 gram/mol dan ukuran molekul antara dua gugus sulfonat sebesar 16,9 Å. Kelarutan dalam air sebesar 1g/100 ml pada 25 °C. Indigo karmina dapat dibuat dengan sintesis indoxyl dengan penggabungan natrium fenilglisinat dalam campuran soda kaustik dan sodamida. Atau dengan cara menyemprotkan H_2SO_4 pada larutan indigo. Indigo karmina terdapat dalam bentuk garam natrium kalsium dan kalium, dengan titik lebur di atas 300 °C (Jung, 1996, González, 2002, Mallinckrodt Baker Inc, 2003). Struktur molekul indigo karmina terlihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Struktur molekul indigo karmina (Wang, 2003)