

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Lempung

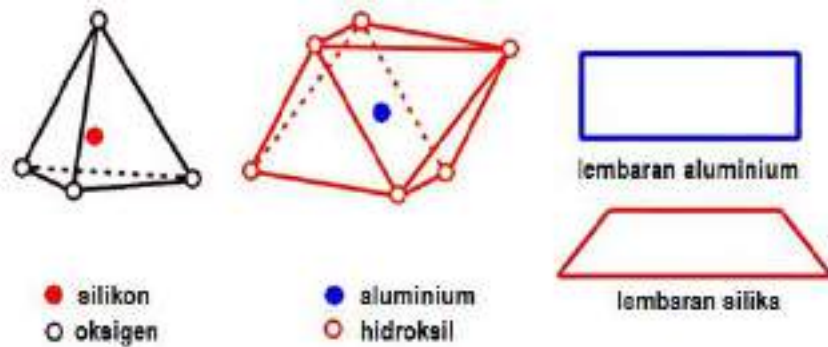
Lempung merupakan tanah yang berasal dari pelapukan unsur kimiawi penyusun batuan pada ukuran mikronis dan sub-mikronis dengan rumus kimia $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$. Lempung adalah partikel mineral yang berukuran lebih kecil dari 0,002 mm yang merupakan unsur utama dalam proses kohesif dalam tanah (Bowles, 1991).

Menurut Pettijohn (1987), lempung adalah mineral alam yang berpori dari golongan silikat yang mempunyai ukuran partikel lebih kecil dari dua micrometer. Lempung bersifat liat bila basah dan keras bila kering. lempung mempunyai ukuran partikel sebesar 0,0039 mm. Diantara lapisannya terdapat kation-kation yang berfungsi menyeimbangkan muatan negatif yang ada pada bidang lapisnya (Wijaya, 2001).

Menurut Damayanti (2015) Mineral lempung digolongkan berdasarkan susunan lapisan oksida silikon dan oksida alumunium yang membentuk kristalnya. Mineral lempung terutama disusun oleh kepingan-kepingan tetrahedral silika dan oktahedral alumina membentuk satu lapisan. Penyusunan lapisan-lapisan itu menghasikan ruang yang di dalamnya diisi oleh molekul air dan ion. 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 bagian ujung lapisan mineral juga menyumbang sifat adsorpsi. Dengan demikian terlihat pula bahwa proses penyerapan di dalam lempung diikuti dengan pertukaran ion.

Silika Tetrahedral pada dasarnya merupakan kombinasi dari satuan yang terdiri dari satu atom silikon yang dikelilingi pada sudutnya oleh empat buah atom oksigen. Sedangkan aluminium oktahedral merupakan kombinasi dari satuan yang terdiri dari satu atom alumina yang dikelilingi oleh atom hidroksil pada keenam

sisinya. Silika dan aluminium secara parsial dapat digantikan oleh elemen yang lain dalam kesatuannya, keadaan ini dikenal sebagai substansi isomorph (Gambar 2.1). Kombinasi dalam susunan kesatuan dalam bentuk susunan lempeng terbentuk oleh kombinasi tumpukan dari susunan lempeng dasarnya dengan bentuk yang berbeda-beda (Braja, 1998).

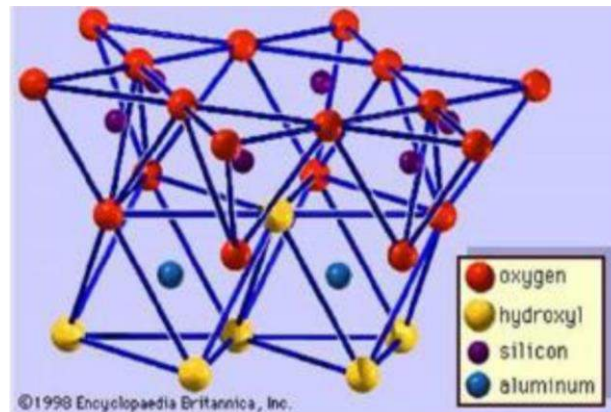


Gambar 2. 1 Struktur Mineral Lempung (Braja, 1998)

Menurut Dyah (2018) terdapat 3 tipe utama mineral lempung diantaranya *kaolinite*, *Montmorillonit* (smectite) dan illite.

2.1.1 Kaolinite

Kaolinite merupakan mineral silikat berlapis, struktur mineral 1:1 merupakan lembaran alumina octahedral (*gibbsite*) membentuk 1 unit dengan tebal $7,15 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$), berwujud seperti lempengan tipis. Mineral *kaolinite* berwujud seperti lempengan-lempengan tipis, masing-masing dengan diameter 1000 \AA sampai 20000 \AA dan ketebalan dari 100 \AA sampai 1000 \AA dengan luasan spesifik perunit massa $\pm 15 \text{ m}^2/\text{gr}$. *Kaolinite* memiliki kapasitas *shrink* mengembang rendah, sehingga tidak dapat mengadsorpsi air dan kapasitas tukar kation rendah ($1-15 \text{ meq}/100\text{g}$). Biasanya disebut oleh masyarakat tanah lempung putih atau tanah liat putih merupakan endapan residual.

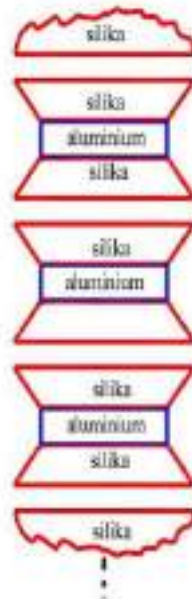


Gambar 2. 2 Struktur kaolinite (Eyclopedia Britannica dalam Grim, 2013)

2.1.2 Montmorillonite

Montmorillonite merupakan mineral aluminosilikat (Al-silikat) yang banyak digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan berbagai produk di berbagai industri, salah satunya sebagai katalis, penyangga katalis (*catalyst support*), dan juga sebagai *reinforcement*. Ketebalan setiap lapisan *montmorillonite* sekitar 0,96 nm, *d-spacing* 1,2-1,5 nm (Utracki dan Kamal, 2002). *Montmorillonite* termasuk dalam kelompok mineral smektit. Mempunyai beberapa sifat yang spesifik sehingga keberadaannya dapat mempengaruhi sifat fisik dan sifat kimia tanah. Struktur kisinya tersusun atas satu lempeng Al_2O_3 di antara dua lempeng SiO_2 . Karena struktur inilah *montmorillonite* dapat mengembang menyusut dan mempunyai sifat penting lainnya yakni mempunyai muatan negatif (*negative charge*), yang menyebabkan mineral ini sangat reaktif terhadap lingkungan. Rumus teoritis *montmorillonite* adalah $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_{14}\text{O}_{20}\cdot\text{NH}_2\text{O}$ (antar lapis) dan komposisi teoritis tanpa materi antarlapis adalah $\text{SiO}_2 = 66,7\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 28,3\%$ dan $\text{H}_2\text{O} = 5\%$. Pada *montmorillonite* terdapat materi/unsur pengganti yang harus diperhatikan pada lapisan oktahedral aluminium hingga 15% dan pada lapisan oktahedral aluminium digantikan magnesium dan besi.

Oktahedral terletak di antara silika dengan ujung tetrahedral tercampur dengan hidroksil dari lembaran oktahedral untuk membentuk satu lapisan tunggal (Gambar 2.3).



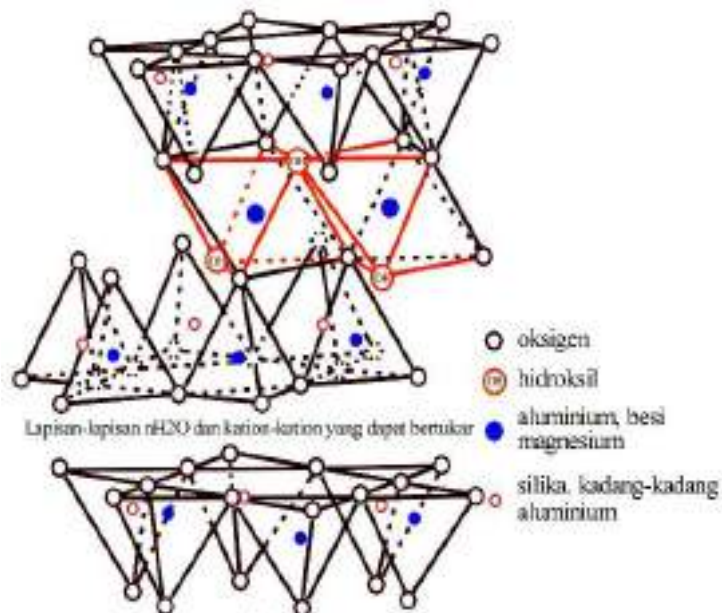
Gambar 2. 3 Diagram Skematik Struktur montmorillonite (Lambe, 1969)

Dalam lembaran oktahedral terdapat substitusi parsial aluminium oleh magnesium. Karena adanya gaya ikatan Van Der Waals yang lemah di antara ujung lembaran silika dan terdapat kurangnya muatan negatif dalam lembaran oktahedral, air dan ion yang berpindah-pindah dapat masuk dan memisahkan lapisannya. Jadi, kristal montmorillonite sangat kecil, tetapi pada waktu tertentu mempunyai gaya tarik yang kuat terhadap air. Tanah-tanah yang mengandung montmorillonite sangat mudah mengembang oleh tambahan kadar air, yang selanjutnya tekanan pengembangannya dapat merusak struktur ringan dan perkerasan jalan raya (Braja, 1998).

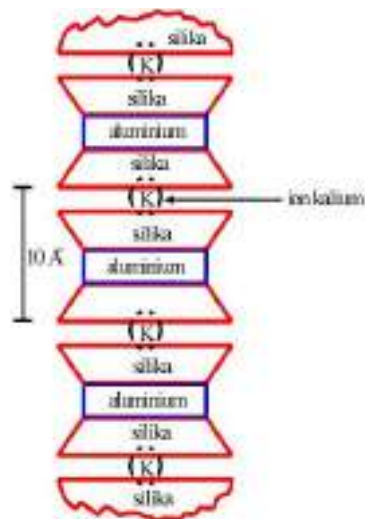
2.1.3 Illite

Illite merupakan mineral yang sangat dominan pada batuan *argilacaeous*. Terbentuk dari pelapukan batuan silikat (utamanya feldspar), melalui alterasi dari mineral lempung yang lain, dan selama degradasi mineral muscovite (Deer and Other 1975). Illite terdiri atas lapisan alumina antara dua lapisan silika, tebal satu

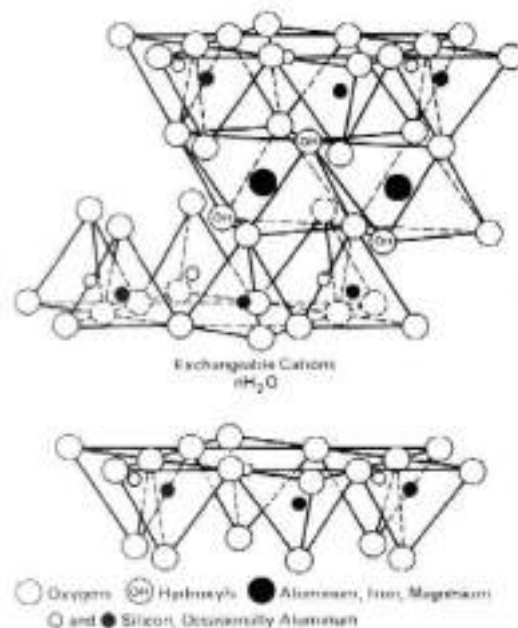
satuan unit adalah 10 Å. Bentuk susunan dasarnya terdiri dari sebuah lembaran aluminium oktahedral yang terikat di antara dua lembaran silika tetrahedral. Dalam lembaran oktahedral, terdapat substitusi parsial aluminium oleh magnesium dan besi. Terdapat substitusi silika oleh aluminium dalam lembaran tetrahedral (Gambar 2.5)



Gambar 2. 4 Struktur Atom lempung Illite (Grim, 1959)



Gambar 2. 5 Diagram Skematik Struktur illite (Lambe, 1969)



Gambar 2. 6 Struktur Atom illite (Grim, 1959)

Struktur susunan kristalnya 2:1 kandungan kation pada *interlayer* berupa kalium. Substitusi dari kation-kation yang berbeda pada lembaran oktahedral akan mengakibatkan mineral lempung yang berbeda pula. Apabila ion-ion yang disubstitusi mempunyai ukuran yang sama disebut *isomorphous*. Bila sebuah anion dari lembaran oktahedral adalah *hydroxyl* dan dua per tiga posisi kation diisi oleh aluminium maka mineral tersebut *gibbsite* dan bila magnesium disubstitusikan ke dalam lembaran aluminium dan mengisi seluruh posisi kation, maka mineral tersebut disebut *brucite*. Susunan illite tidak mengembang oleh gerakan air di antara lembaran-lembarannya (Braja, 1998)

2. 2 Pengaktifan Lempung

Menurut Muslim (2014), pengaktifan lempung dapat ditingkatkan melalui beberapa perlakuan yaitu :

- Secara fisik yaitu memperkecil ukuran partikel lempung sehingga dapat memperbesar luas permukaannya.
- Secara termal yaitu mengubah komposisi kimia dan atau kristalinitas struktur melalui efek temperatur (misalnya pengeringan dan kalsinasi).
- Secara kimia, dalam hal ini dibatasi pada prinsip pertukaran ion, dengan demikian tidak termasuk mengubah struktur mineral lempung secara kimia.
- Pillarisasi, yaitu mengubah struktur mineral lempung secara fisik dan kimia yang bertujuan untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi atau untuk menciptakan ruang yang dapat mengadsorpsi ion-ion tertentu secara spesifik (meningkatkan selektifitas).

Pengaktifan dengan asam adalah salah satu cara alternatif untuk meningkatkan keasaman lempung yang dengan sendirinya akan mengaktifkan aktifitas katalitiknya. Pada metode ini, lempung direndam dengan larutan asam seperti asam sulfat, asam nitrat atau asam klorida selama jangka waktu tertentu dan pada temperatur tertentu pula. Kontak dengan asam ini menyebabkan pelucutan ion aluminium, magnesium dan besi dari lapisan oktahedral, ion aluminium pada lapisan tetrahedral. Selain itu, kation-kation yang mudah tergantikan (exchangeable cations) pada lapisan interlayer yang umumnya ditempati oleh ion Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} akan digantikan oleh ion H^+ . Bagian ujung dari lapisan sandwich tersebut mengalami swelling sehingga membuka dan memisah satu sama lain (mengalami delaminasi), sedangkan bagian tengahnya tetap terekat. Pengaktifan dengan asam ini mengakibatkan peningkatan luas permukaan dan diameter pori secara signifikan. Selain meningkatkan keasamaan dari lempung, proses pengaktifan dengan asam juga dapat menghilangkan pengotor-pengotor yang ada di dalam lempung alam seperti calcite (Muslim, 2014).

2.3 Sintesis Zeolit

Penggunaan lempung sebagai katalis disebabkan oleh keistimewaan struktur lempung, yaitu ukuran porinya yang besar serta kemampuannya untuk menyerap anion atau kation. Kation atau anion yang terserap menggantikan kation dan anion yang berasal dari lempung.

Zeolit adalah padatan berpori yang terdiri dari kerangka silika dan alumina yang dapat digunakan sebagai pendukung. Dengan demikian, bahan dasar untuk sintesis zeolit adalah SiO_2 , dan Al_2O_3 yang dapat diperoleh dari lempung. Kandungan SiO_2 dan Al_2O_3 dalam lempung masih menyatu dalam kerangka yang terikat secara kimia. Perlakuan terhadap lempung termasuk penghancuran menggunakan HCl pada konsentrasi tinggi dan fusion dengan pelet NaOH untuk mendapatkan bebas silika dan alumina sebagai bahan baku untuk sintesis lempung termodifikasi. Silika dan alumina yang diperoleh dari fusion lempung dapat digunakan untuk sintesis lempung termodifikasi. Sintesis lempung termodifikasi menggunakan metode hidrotermal yang telah dilakukan dan dilaporkan bahwa reaksi pembentukan dapat terjadi pada suhu sekitar 25- 150 °C. Interaksi dengan larutan 8 M HCl juga dapat bereaksi dengan logam yang terkandung dalam lempung sehingga Menyebabkan terjadinya dealumination dan decationation, yaitu pelepasan Al dan kation lain seperti Fe^{2+} , Mn^+ dalam isi lempung. Namun, interaksi dengan 8 M HCl, pada lempung tertentu tidak menyebabkan lempung terurai menjadi silika dan bebas alumina yang merupakan bahan baku sintesis lempung termodifikasi. (Salim, 2018).

Zeolit tinggi silika dengan rentang Si/Al antara 10-100 disebut zeolit hidrofobik. Dengan sifat ini maka zeolit akan mampu mengadsorpsi molekul organik. Rasio Si/Al 10-100 stabilitas kisi relatif tinggi, kestabilan basa rendah, konsentrasi asam tinggi dengan kekuatan asam tinggi (Rahimi, 2011).

2.4 Minyak Jelantah

Minyak goreng bekas atau yang biasa disebut minyak jelantah adalah minyak goreng bekas pakai yang telah digunakan untuk menggoreng berulang kali. Selama proses penggorengan suhu semakin tinggi maka akan terjadi berbagai reaksi degradasi, yaitu autoksidasi, oksidasi termal, polimerisasi, siklasi, dan fission pada lemak atau minyak goreng (Chao dkk.,2001).



Gambar 2. 7 Minyak Jelantah

Dampak lain dari penggunaan minyak jelantah adalah meningkatnya radikal bebas, substansi yang mempunyai satu atau lebih elektron tidak berpasangan. Dengan demikian, komponen-komponen yang bersifat toksit/racun bagi tubuh seperti keton, aldehid, polimer, asam lemak bebas, radikal bebas akan masuk ke dalam bahan makanan dan selanjutnya sampai ke tubuh dan terakumulasi hingga menjadi pemicu penyakit yang menyebabkan perubahan pada organ misalnya bertambahnya berat organ ginjal dan hati serta timbulnya penyakit seperti kanker, disfungsi endotelial, hipertensi dan obesitas (Rukmini,2007; Castillo'n dkk., 2011).

Kadar asam lemak bebas merupakan banyaknya asam lemak bebas yang dihasilkan dari proses hidrolisis minyak. Meningkatnya kadar asam lemak bebas dalam minyak menunjukkan adanya penurunan kualitas minyak. Penentuan asam lemak bebas sangat penting pada kualitas minyak. Sedangkan bilangan asam digunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat pada minyak. Semakin besar angka ini berarti kandungan asam lemak bebas semakin tinggi. Hal ini dapat berasal dari proses hidrolisis ataupun proses pengolahan yang kurang baik. Struktur asam lemak tidak jenuh yang memiliki ikatan rangkap bersifat tidak stabil dan mudah berubah menjadi asam lemak jenuh atau asam lemak trans. Akan tetapi karena kuantitasnya yang melimpah, dikarenakan merupakan hasil dari

kegiatan rumah tangga maupun berbagai ekonomi, maka minyak jelantah dapat dimanfaatkan sebagai biodiesel. (Kurniasi. 2020)

Minyak jelantah memiliki peluang untuk produksi biodiesel karena minyak ini masih mengandung trigliserida, karena minyak yang lazim digunakan dalam produksi biodiesel merupakan trigliserida yang mengandung asam oleat dan asam linoleat. (Kurniasih. 2013).

2. 5 Biodiesel

Biodiesel adalah alkil ester yang terbuat dari sumber biologi seperti minyak nabati, lemak hewan bahkan minyak goreng jelantah. Biodiesel dapat disintesis melalui transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa dan melalui esterifikasi dengan menggunakan katalis asam. Minyak nabati yang digunakan dapat berupa minyak yang dapat dikonsumsi, dan tidak dapat dikonsumsi. Sumber biodiesel yang berasal dari minyak nabati yang dapat dikonsumsi antara lain minyak kelapa sawit, minyak kelapa, minyak jagung, minyak kedelai, minyak biji bunga matahari, *cannola* dan *rappesed oil*. Sedangkan sumber biodiesel yang berasal dari minyak yang tidak dapat dikonsumsi antara lain *jatropha curcas*, *pongamina pinnata*, *sea mango*, *palanga* dan *tallow oil* (leung dkk, 2010).

Biodiesel merupakan bahan bakar diesel yang tidak menyebabkan pencemaran lingkungan dibandingkan bahan bakar diesel standar. Tabel 2.1 di bawah ini memaparkan standar mutu biodiesel menurut SNI.

Tabel 2. 1 Standar Mutu Biodiesel SNI 7182-2015

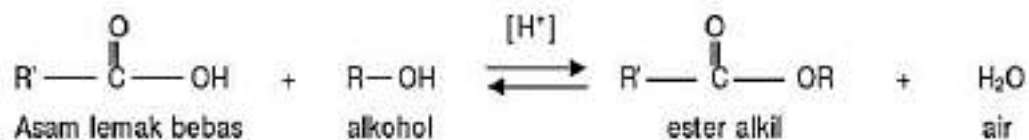
No	Parameter	Satuan	Nilai
1	Massa jenis pada 15°C	kg/m ³	850 – 890
2	Viskositas kinematic pada 40°C	mm ² /s (cSt)	2,3 – 6,0
3	Angka setana		min. 51
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C	min. 100
5	Titik kabut	°C	maks. 18
6	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50°C)		maks. no 3
7	Residu karbon: - Dalam contoh asli, atau - Dalam 10% ampas distilasi	% - massa	- maks 0,05 - maks. 0,30
8	Air dan sedimen	% - vol.	maks. 0,05*
9	Temperatur distilasi 90%	°C	maks. 360
10	Abu tersulfatkan	% - massa	maks.0,02
11	Belerang	ppm-m (mg/kg)	maks. 100
12	Fostor	ppm-m (mg/kg)	maks. 10
13	Angka asam	mg-KOH/g	maks.0,8
14	Gliserol bebas	% - massa	maks. 0,02
15	Gliserol total	% - massa	maks. 0,24
16	Kadar ester alkil	% - massa	min. 96,5
17	Angka iodium	% - massa (g-I ₂ /100 g)	maks. 115
18	Uji halphen		Negatif

Sumber : Badan Standar Nasional (2006)

Untuk mengatasi tingginya asam lemak bebas dalam memproduksi biodiesel maka terdapat dua langkah reaksi dengan katalis asam dan basa. Reaksi berkatalis asam dapat mengubah asam lemak bebas menjadi metil ester.

Proses esterifikasi adalah reaksi reversibel dimana asam lemak bebas (ALB) dikonversi menjadi alkil ester melalui katalis asam (HCl atau umumnya H_2SO_4). Ketika konsentrasi asam lemak bebas dalam minyak tinggi, seperti dalam minyak jelantah, reaksi esterifikasi melalui katalis asam dapat berpotensi untuk mendapatkan konversi biodiesel yang hampir sempurna. . Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat, seperti asam sulfat, asam sulfonat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat. Asam-asam tersebut biasa dipilih dalam praktek industrial (Soerawidjaja, 2006).

Reaksi Esterifikasi:



Gambar 2. 8 Reaksi Esterifikasi (Darnoko dan Cheryan, 2000)

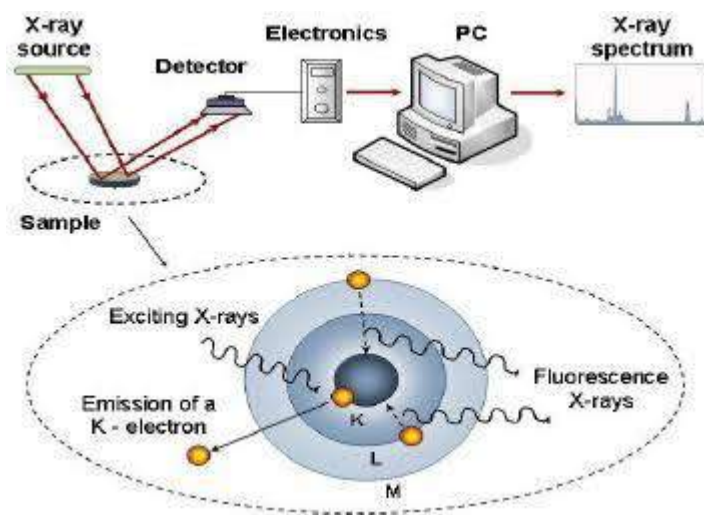
2.6 X-Ray Fluorescence (XRF)

XRF (*X-Ray Fluorescence*) yaitu metode analisis dengan menggunakan sinar-X sebagai sumber sinarnya. Pada XRF, sampel akan di sinari dengan sinar-X berenergi tinggi hingga elektronnya terlempar keluar akibat tumbukan dengan partikel sinar-X.

Dasar analisis alat *X-Ray Fluorescent* ini adalah pencacahan sinar-X yang dipancarkan oleh suatu unsur akibat pengisian kembali kekosongan elektron pada orbital yang lebih dekat dengan inti (karena terjadinya eksitasi elektron) oleh elektron yang terletak pada orbital yang lebih luar. Ketika sinar-X yang berasal dari radioisotop sumber eksitasi menabrak elektron dan akan mengeluarkan elektron kulit dalam, maka akan terjadi kekosongan pada kulit itu. 4 elektron dari kulit yang lebih tinggi akan mengisi kekosongan itu. Perbedaan energi dari dua kulit itu akan tampil sebagai sinar-X yang dipancarkan oleh atom. Spektrum sinar-

X selama proses tersebut menunjukkan peak/puncak yang karakteristik, dimana setiap unsur akan menunjukkan peak yang karakteristik yang merupakan landasan dari uji kualitatif untuk unsur-unsur yang ada dalam sampel.

XRF digunakan untuk menguji kandungan unsur suatu bahan mulai dari Natrium-Uranium. XRF juga digunakan untuk menganalisis komposisi kimia beserta konsentrasi unsur-unsur yang terkandung dalam suatu sampel dengan menggunakan metode spektrometri. XRF banyak digunakan untuk analisis elemen dan analisis kimia, khususnya dalam analisis logam, kaca, keramik dan bahan, serta untuk penelitian di geokimia, ilmu forensik, arkeologi dan benda-benda seni seperti lukisan. (Brouwer. 2010)

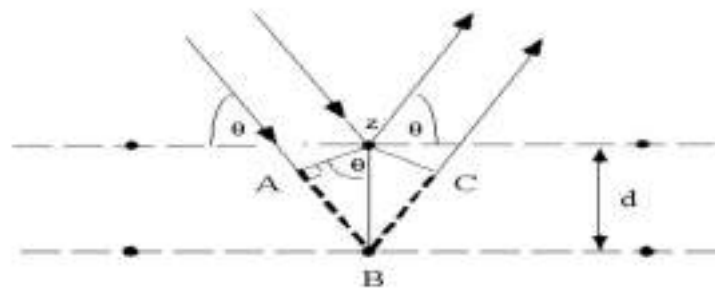


Gambar 2. 9 Prinsip Kerja XRF

2.7 X-Ray Diffraction (XRD)

Sinar-X ditemukan pertama kali oleh Wilhelm Conrad Rontgen pada tahun 1895. Karena asalnya tidak diketahui waktu itu maka disebut sinar-X. Sinar-X digunakan untuk tujuan pemeriksaan yang tidak merusak pada material maupun manusia. Disamping itu, sinar-X dapat juga digunakan untuk menghasilkan pola difraksi tertentu yang dapat digunakan dalam analisis kualitatif dan kuantitatif material (Kunusa *et al.* 2018)

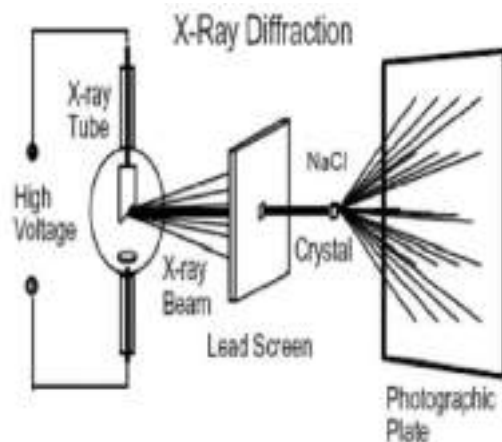
XRD merupakan alat yang digunakan untuk mengkarakterisasi struktur kristal, ukuran kristal dari suatu bahan padat. Semua bahan yang mengandung kristal tertentu ketika dianalisa menggunakan XRD akan memunculkan puncak-puncak yang spesifik (Ioelovich dan Veveris, 1987).



Gambar 2. 10 Sinar-X Menumbuk Atom

Sinar-X berinteraksi dengan elektron di dalam atom. Ketika foton sinar-X menumbuk elektron, beberapa foton akan dihamburkan dengan arah yang berbeda dari arah datangnya seperti halnya bola biliar yang saling bertumbukkan. Gelombang difraksi dari atom yang berbeda-beda dapat saling berinterferensi maksimal yang tajam (puncak-puncak) dengan kesimetrian sama yang menggambarkan distribusi atom-atom. Pengukuran pola difraksi akan menggambarkan distribusi atom di dalam bahan (Kunusa *et al*, 2018).

Prinsip dari alat XRD (*X-ray diffraction*) adalah sinar X yang dihasilkan dari suatu logam tertentu memiliki panjang gelombang tertentu, sehingga dengan memfariasi besar sudut pantulan sehingga terjadi pantulan elastis yang dapat dideteksi. Maka menurut Hukum Bragg jarak antar bidang atom dapat dihitung dengan data difraksi yang dihasilkan pada besar sudut-sudut tertentu.



Gambar 2. 11Skema prinsip kerja X-Ray Diffraction

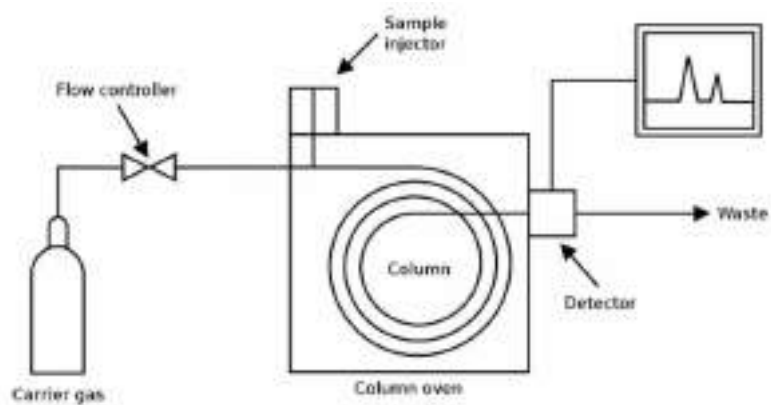
Difraksi sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Hamburan monokromatis sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif. Dasar dari penggunaan difraksi sinar-X untuk mempelajari kisi kristal adalah berdasarkan persamaan Bragg yaitu,

$$n\lambda = 2.d.\sin \theta ; n = 1,2,\dots$$

2. 8 Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GCMS)

GC-MS merupakan gabungan dari alat GC dan MS. Sampel yang dianalisis akan dipisahkan dahulu dengan alat GC (*Gas Chromatography*), kemudian diidentifikasi dengan alat MS (*Mass Spectrometry*). GC dan MS merupakan kombinasi kekuatan yang simultan untuk memisahkan dan mengidentifikasi komponen-komponen campuran dalam suatu sampel (Drozd,1985).

GC-MS digunakan untuk identifikasi kualitatif dan pengukuran kuantitatif dari komponen individual dalam senyawa campuran kompleks yang mudah menguap (volatil). Analisis GC-MS dengan predikat pemisahan yang “*high resolution*” serta MS yang sensitif sangat diperlukan dalam bidang aplikasi, antara lain bidang lingkungan, arkeologi, kesehatan, forensik, kimia, biokimia dan lain sebagainya (Sparkman, dkk, 2011).



Gambar 2. 12 Prinsip Kerja GC-MS (Hussain, 2014)

Prinsip kerja GC-MS adalah sampel yang berupa cairan diinjeksikan ke dalam injektor kemudian diuapkan. Sampel yang berbentuk uap dibawa oleh gas pembawa menuju kolom untuk proses pemisahan. Setelah terpisah, masing-masing komponen akan melalui ruang pengion dan dibombardir oleh elektron sehingga terjadi ionisasi. Fragmen-fragmen ion yang dihasilkan akan ditangkap oleh detektor dan dihasilkan spektrum massa (Hussain, 2014).