

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

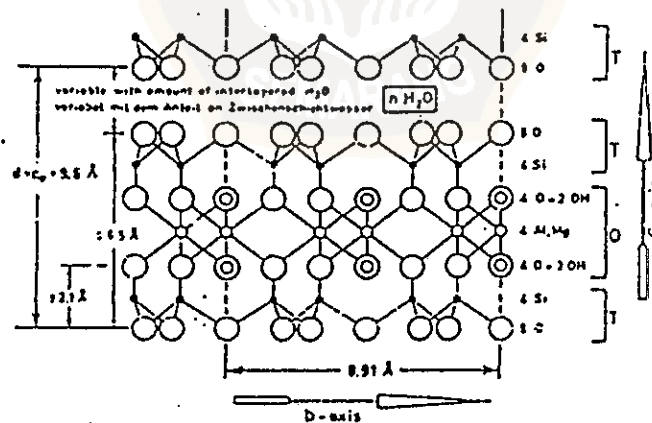
#### 2.1. Montmorilonit

Montmorilonit merupakan salah satu mineral lempung yang terkandung dalam bentonit. Menurut Gillson, 1960, kandungan montmorilonit di dalam bentonit mencapai 85 %, sedang mineral sisanya merupakan campuran dari mineral kwarsa, felspar, kalsit, gipsum, kaolinit, plagioklas, illit dan sebagainya.<sup>1</sup> Oleh karena itu bisa dikatakan yang dimaksud bentonit adalah montmorilonit, akan tetapi dalam dunia perdagangan nama bentonit yang lebih dikenal.

Rumus umum dari montmorilonit adalah sebagai berikut:



Sedangkan strukturnya adalah sebagai berikut:



Gambar II.1. Struktur montmorilonit

Setiap struktur kristal montmorilonit mempunyai tiga lapisan, yaitu lapisan oktahedral dari aluminium dan oksigen yang terletak di antara dua lapisan silikon dan oksigen. Variasi kandungan air kristal menyebabkan sehingga jarak antar partikel dapat berubah-ubah, oleh karena itu montmorilonit sering disebut "Swelling Clay".<sup>2</sup>

Secara Umum montmorilonit dapat dibagi menjadi dua golongan :

#### 1. Montmorilonit Natrium

Montmorilonit jenis ini mengandung relatif banyak ion  $\text{Na}^+$  dibandingkan ion  $\text{Ca}^{++}$  dan ion  $\text{Mg}^{++}$  dan mempunyai sifat mengembang apabila terkena air sehingga dalam suspensinya akan menambah kekentalan. Suspensi ini mempunyai pH berkisar antara 8,5 - 9,8. Kandungan  $\text{Na}_2\text{O}$  umumnya lebih besar dari 2%. Karena sifat-sifat tersebut, maka jenis bentonit ini dipergunakan sebagai lumpur pemboran, penyumbat kebocoran bendungan, bahan pencampur cat, sebagai bahan baku farmasi, perekat pasir cetak dalam industri pengecoran dan sebagainya.

#### 2. Montmorilonit Kalsium

Montmorilonit jenis ini mengandung ion kalsium dan ion magnesium relatif lebih banyak dibandingkan ion natrium. Sedikit menyerap air dan bila didispersikan dalam air akan mengendap cepat (tidak membentuk suspensi) dengan pH sekitar 4 - 7. Daya tukar ion cukup besar dan bersifat menyerap. Karena sifat-sifat tersebut, jenis ini dipergunakan untuk bahan pemucat warna dan juga sebagai bahan perekat pasir cetak.

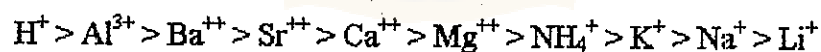
## 2.2. Pertukaran Kation

Jika sebuah lempung dimasukkan ke dalam larutan yang mengandung elektrolit, maka akan terjadi pertukaran antara ion-ion dari lempung dan ion-ion dari larutan elektrolit.



Reaksi ini merupakan reaksi kesetimbangan dan hasil reaksi meningkat dari kiri ke kanan bergantung pada sifat dari ion-ion  $X^+$  dan  $Y^+$  serta konsentrasi relatif mereka.<sup>3</sup>

Menurut Grim, 1968, penelitian terbaru mengenai pertukaran kation menunjukkan bahwa, di bawah kondisi tertentu yang diberikan, berbagai kation tidak sama kemampuan menukarnya. Way menyimpulkan bahwa kemampuan menukar ion-ion adalah  $Na^+ < K^+ < Ca^{++} < Mg^{++} < NH_4^+$ , artinya, sebagai contoh, bahwa secara umum  $Ca^{++}$  akan lebih mudah menukar  $Na^+$  daripada  $Na^+$  akan menukar  $Ca^{++}$ ,<sup>4</sup> sedang menurut Hofmeister, pada konsentrasi kation-kation yang ekuivalen, beberapa kation diserap lebih mudah daripada yang lain. Hofmeister memberikan urutan kation yang ditulis berdasarkan kemudahan kation-kation tersebut diserap, yang dikenal dengan deret Lyotropic atau deret Hofmeister.<sup>3</sup>

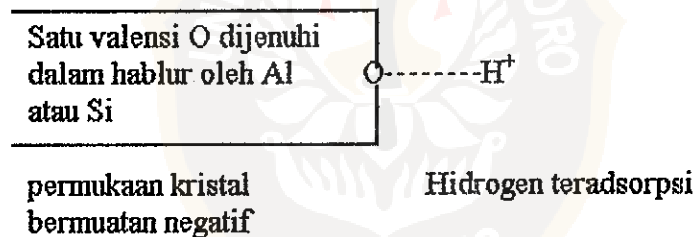


Asril Riyanto menyimpulkan bahwa umumnya kation yang bervalensi tinggi atau yang berukuran kecil akan menggantikan kation yang bervalensi rendah atau yang berukuran besar.<sup>1</sup> Sedangkan menurut Vogel, ukuran kation yang dimaksud adalah ukuran kation terhidrat, semakin besar hidrasi suatu kation maka semakin lemah terikat oleh lempung.

### 2.2.1. Sifat Pertukaran Kation

Kation-kation yang dipertukarkan dalam montmorilonit merupakan kation-kation luar, bukan merupakan bagian dari struktur, yang diserap oleh montmorilonit sebagai penyeimbang muatan. Permukaan montmorilonit secara keseluruhan bermuatan negatif. Sumber muatan negatif secara umum ada dua yaitu adanya "broken bond" pada bagian tepi kristal serta substitusi-substitusi di dalam struktur.

Pada bagian tepi kristal, mungkin terdapat ion-ion Al, Si, O dan OH yang valensinya tidak penuh. Valensi-valensi yang tidak penuh tersebut dikenal sebagai "broken bonds".<sup>3</sup> Wiklander menyatakan bahwa hidroksil-hidroksil akan diikat pada silikon-silikon dari unit tetrahedral yang tidak penuh dan hidroksil-hidroksil tersebut akan terionisasi ringan, sehingga menimbulkan muatan negatif pada permukaan lapisan.<sup>4,5</sup> Keadaannya dapat digambarkan sebagai berikut:



Adanya hidroksil-hidroksil yang terikat tidak kuat tersebut memunculkan sifat amfoter pada tepi kristal, yang menjadikan bagian tepi kristal bisa menyerap kation ataupun anion. Kondisi tersebut sangat dipengaruhi oleh pH. Pada nilai pH yang rendah, beberapa ion OH<sup>-</sup> akan terionisasi dari permukaan dan meninggalkan muatan positif dan selanjutnya permukaan kristal cenderung menarik anion untuk menyeimbangkan muatannya. Pada pH yang netral atau lebih tinggi kation H<sup>+</sup> yang akan terionisasi dari

permukaan dan meninggalkan muatan negatif sehingga cenderung menarik kation untuk menyeimbangkan muatannya.<sup>3,4</sup>

Dalam lapisan tetrahedral, silikon mungkin digantikan oleh aluminium atau kation-kation trivalen lain yang dapat membentuk koordinasi secara tetrahedral dengan atom oksigen. Demikian juga dalam lapisan oktahedral,  $Al^{3+}$ , mungkin disubstitusi oleh  $Mg^{2+}$ . Setiap substitusi menghasilkan kelebihan muatan negatif yang permanen dan terlokalisasi.<sup>4,6</sup> Kelebihan muatan negatif tersebut akan diseimbangkan dengan menyerap kation-kation eksternal, dan kation-kation tersebut dapat dipertukarkan satu dengan yang lain.<sup>3,4</sup>

### 2.2.2. Kapasitas Pertukaran Kation

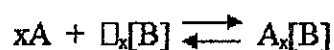
Jumlah maksimum dari kation yang dapat diserap oleh lempung, pada sejumlah lempung yang diberikan, adalah konstan, dan ini dikenal sebagai *kapasitas pertukaran kation* (KPK) yang biasanya dinyatakan dengan milli ekuivalen tiap 100 gram lempung (mek /100 g).<sup>3</sup> Istilah milli ekuivalen ditentukan sebagai *satu miligram hidrogen atau jumlah tiap ion lain yang akan bergabung dengannya atau yang akan menggantikannya*. Jadi kalau dikatakan lempung mempunyai kemampuan pertukaran kation 1 mek /100 gram, berarti lempung itu mampu mengikat 1 miligram hidrogen atau ekuivalen dengan 100.000 miligram lempung atau 10 bagian tiap juta.<sup>5</sup> Kation-kation yang lain bisa juga dinyatakan dengan istilah miliekuivalen. Sebagai contoh kita ambil kalsium. Unsur ini mempunyai berat atom 40 serta bervalensi 2,

sedangkan hidrogen mempunyai berat atom 1 serta bervalensi 1. Jadi untuk mengganti 1 miligram hidrogen diperlukan  $40/2$  atau 20 miligram kalsium, yaitu 1 miliekuivalen kalsium. Jika 100 gram lempung mampu mengadsorpsi 250 miligram kalsium, maka harga KPK kalsium adalah  $250/20$  atau 12,5 mek /100 g.<sup>5</sup>

Harga KPK ditentukan oleh rapat muatan dari lempung, atau dengan kata lain dengan meningkatnya rapat muatan akan meningkatkan harga KPK yang dimiliki lempung tersebut. Montmorilonit mempunyai rapat muatan yang relatif tinggi dan mempunyai harga KPK 60 - 130 mek /100 g.<sup>6</sup> Dari total harga KPK montmorilonit 80 % berasal dari sumbangan substitusi isomorphous dan 20 % dari "broken bonds" di bagian tepi kristal.<sup>4</sup>

### 2.3. Interkalasi Kimia

Istilah interkalasi mengacu pada sebuah proses yang mana sebuah molekul atau ion tamu disisipkan ke dalam kisi sebuah kristal.<sup>7</sup> Lebih spesifik, menurut Whittingham dan Jacobson, 1982, interkalasi didefinisikan sebagai penyisipan terbalikkan (reversibel) dari molekul-molekul atau ion-ion ke dalam antar lapis suatu senyawa anorganik berstruktur lapis,<sup>8</sup> yang dapat digambarkan sebagai berikut :



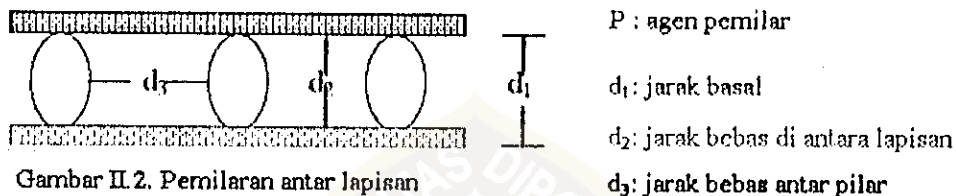
A merupakan molekul atau ion tamu, B merupakan senyawa induk dan  $\square$  merupakan jaringan penghubung antar lapisan. Jika jaringan penghubung antar lapisan itu berupa

kation yang mampu dipertukarkan maka reaksi interkalasi dapat dituliskan sebagai berikut :



dengan  $\text{A}^+$  merupakan kation tamu dan  $\text{C}^+$  merupakan kation yang bisa dipertukarkan dalam senyawa induk.<sup>7</sup>

Interkalasi dapat menyebabkan kenaikan jarak antar lapis, dengan molekul atau ion tamu berperan sebagai pilar yang akan mempertahankan jarak antar lapis tersebut.<sup>8</sup>



Gambar II.2. Pernilaran antar lapisan

Berbagai macam kation telah digunakan sebagai agen pemilar seperti ion diazobenzena, ion-ion dari senyawa kompleks, dan ion-ion alkil ammonium.

Interkalasi sudah lazim digunakan untuk reaksi-reaksi dari senyawa berstruktur lapis. Interkalasi ion-ion alkil ammonium ke dalam ruang antar lapis montmorilonit menggunakan mekanisme pertukaran kation.<sup>8</sup>

Reaksi-reaksi interkalasi tidak menyebabkan perubahan yang luas pada senyawa induk, berbeda dengan reaksi-reaksi padatan normal yang sering mendatangkan kerusakan yang parah pada ikatan serta menyebabkan perubahan struktur. Senyawa yang cocok untuk interkalasi adalah yang bersifat anisotropik dalam ikatan kimianya, dimana salah satu bagian dari strukturnya mempunyai pola ikatan atom-atom yang kuat, yang tidak berubah ketika molekul-molekul tamu disisipkan.<sup>7</sup>

Reaksi interkalasi biasanya reversibel sehingga dapat dipakai sebagai suatu cara untuk mendapatkan senyawa interkalasi yang tidak dapat diperoleh secara langsung.<sup>8,7</sup> Dalam beberapa kasus, reaksi-reaksi bisa terjadi pada temperatur kamar, akan tetapi umumnya temperatur reaksi harus cukup tinggi untuk memastikan gerak dari spesies tamu, tetapi juga tidak terlalu tinggi sehingga akan mengakibatkan kerusakan ikatan dan struktur dari senyawa induk.<sup>7</sup>

### 2.3.1. Mekanisme Interkalasi

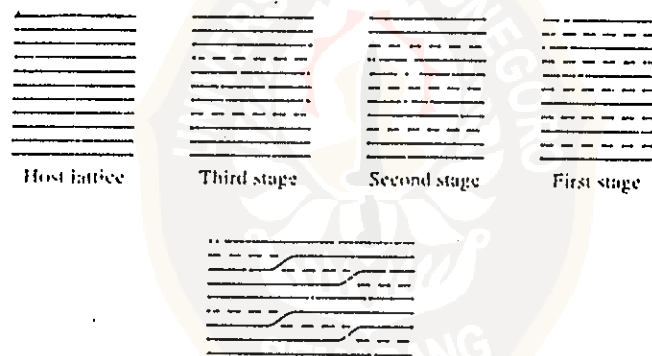
Interkalasi merupakan proses yang kompleks, meliputi reaksi-reaksi adsorpsi senyawa tamu pada kristal-kristal induk, pertukaran atau penyisipan pada permukaan senyawa induk, pembentukan tahap-tahap intermediet dalam ruang antar lapisan dan transpor dalam senyawa induk. Bervariasinya ukuran kristal, penempatan yang salah, kesalahan-kesalahan penyusunan dan penyumbatan pori-pori sering mempengaruhi kinetika reaksi interkalasi.<sup>7</sup>

Pada konsentrasi senyawa tamu yang rendah terjadi dua perilaku reaksi yang ekstrim :

- a. Beberapa reaksi yang dihasilkan berupa penyisipan spesies tamu ke dalam semua antar lapisan, dimana setiap antar lapis mempunyai konsentrasi spesies tamu yang sama, terdistribusi secara acak di atas daerah antar lapis yang tersedia.
- b. Reaksi-reaksi yang lain terjadi melalui tahapan, menghasilkan sebuah mekanisme untuk meminimalkan energi untuk memisahkan lapisan-lapisan. Idealnya hasil-hasil



tahapan dalam pembentukan senyawa-senyawa berdasarkan alternatif urutan pengisian pada daerah antar lapis yang kosong seperti ditunjukkan dalam gambar II.3. Daumas dan Harold mengajukan sebuah model yaitu zat-zat antara diassumsikan sebagai daerah-daerah ruang yang berada dalam sebuah kristal. Keberadaan zat-zat tersebut menandakan bahwa pada konsentrasi spesies tamu yang rendah, energi yang dibutuhkan untuk mendistribusikan kation-kation hingga memenuhi ruang antar lapis, adalah lebih tinggi dari pada energi yang dibutuhkan bagi spesies tamu untuk terkonsentrasi pada sebuah fraksi dalam daerah antar lapis. Hubungan antar lapisan berupa deformasi lapisan (mengembang atau mengkerut) yang mudah diamati pada lapisan-lapisan yang fleksibel.



Gambar II.3. Skema yang diatas menunjukkan tahapan pada pembentukan senyawa interkalasi. Paling bawah menunjukkan daerah terisolasi atau model bidang. Garis yang bersambung menunjukkan lapisan inang, sedang garis terputus adalah sebuah lapisan molekul tamu.

### 2.3.2. Interkalasi Dengan Molekul-molekul dan Kation-Kation Organik

Beberapa molekul organik, seperti air dapat diadsorpsi oleh mineral-mineral lempung. Dalam beberapa kasus, khususnya untuk molekul-molekul organik non polar

seperti senyawa-senyawa alkana, kemampuan interaksi relatif lemah, hanya berorientasi pada adsorpsi secara fisika. Tetapi, spesies polar atau spesies kation organik dapat berinteraksi melalui berbagai macam reaksi kimia untuk membentuk kompleks dengan mineral-mineral lempung. Antar lapis smektit, vermikulit dan kaolinit dapat diperbesar dengan menyisipkan molekul-molekul diantara lapisan-lapisan untuk membentuk sebuah kompleks terinterkalasi.<sup>9</sup>

Kation-kation organik seperti ion-ion alkilammonium, dapat mengganti kation-kation pertukaran anorganik dari smektit, dan berikatan secara kuat, menghasilkan ruang antar lapis yang bersifat organophilik dan sedikit mengembang dalam air, tetapi bisa mengembang dengan hebat dalam pelarut organik polar. Reaksinya adalah sebagai berikut :



R : gugus alkil (bagian organik)  
X : kation pertukaran

Dari reaksi di atas, muatan positif gugus  $[\text{R.NH}_3]^+$  diikat pada permukaan lempung, sedang bagian organik (R) biasanya menonjol keluar dari permukaan, hal inilah yang memberikan sifat organophilik pada lempung.<sup>3</sup>

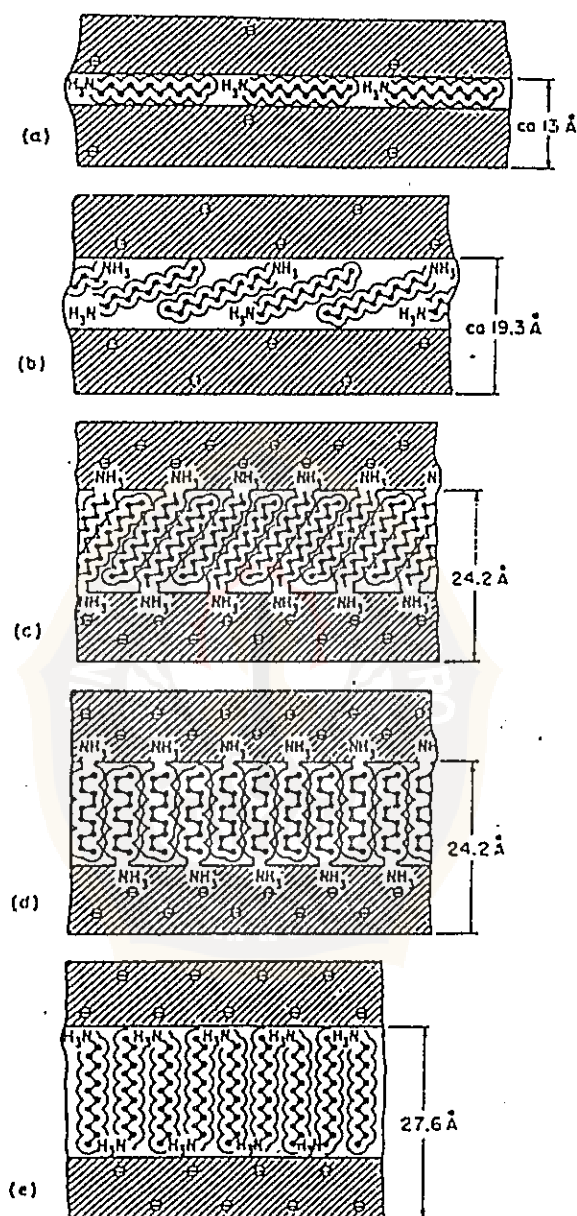
Hendrik menunjukkan bahwa ion-ion organik ditarik oleh gaya van der Waals disamping gaya coulomb. Umumnya, ion-ion yang lebih besar lebih kuat teradsorpsi karena gaya van der Waals yang lebih besar, dan ion-ion yang lebih besar tidak mungkin ditukar oleh ion-ion yang lebih kecil. Grim, Allaway dan Cuthbert menunjukkan bahwa ion-ion kecil hanya diadsorpsi sampai pada harga KPK, sedangkan ion-ion yang lebih

besar masih mungkin terserap secara berlebihan, dan molekul-molekul lainnya ini tidak terdisosiasi dan kemungkinan terserap melalui gaya van der Waals. Bradley dan Grim yakin bahwa gaya Coulomb berasal dari ikatan C-H...O antara molekul organik dengan permukaan mineral lempung.<sup>4</sup>

Menurut Weiss, kekuatan ikatan senyawa-senyawa alkil terhadap montmorilonit menurun sesuai urutan  $[\text{RNH}_3]^+$ ,  $[\text{R}_2\text{NH}_2]^+$ , dan  $[\text{R}_3\text{NH}]^+$ . Ion-ion alkilammonium kuartener,  $[\text{R}_4\text{N}]^+$ , berperilaku sangat berbeda; untuk ion-ion asimetrik dikelompokkan dalam ion-ion ammonium primer, sementara itu ion-ion yang simetrik dikelompokkan dibelakang ion-ion ammonium sekunder. Dikarenakan besarnya gugus, kekuatan ikatan  $[\text{R}_2\text{NH}_2]^+$ ,  $[\text{R}_3\text{NH}]^+$ , dan  $[\text{R}_4\text{N}]^+$  simetrik terhadap montmorilonit juga menurun dengan cepat seiring meningkatnya muatan lapisan montmorilonit. Menurut Palmer dan Bauer urutan penyerapan  $\text{MeNH}_2 > \text{EtNH}_2 > \text{Me}_2\text{NH}$ , dan menyimpulkan bahwa hal tersebut mungkin dihasilkan dari pengaruh rintangan sterik.<sup>4</sup>

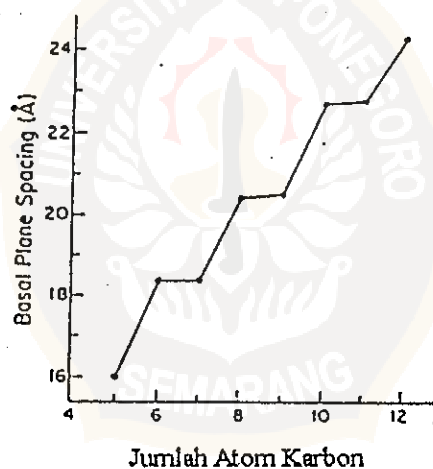
Weiss dan para peneliti lain telah mempelajari secara sungguh-sungguh bentuk struktur dari rantai panjang amina-amina alipatik dan ion-ion alkil ammonium dalam antar lapis smektit. Di atas panjang rantai tertentu, molekul-molekul yang teradsorpsi cenderung berubah dari sebuah konformasi datar (flat-lying) ke konfigurasi miring, panjang rantai kritis bergantung pada muatan lapisan lempung.<sup>9</sup> Disaat muatan lapisan rendah, rantai-rantai alkil tetap berbentuk flat sampai lapisan-lapisan itu tertutup seluruhnya. Ketika muatan lapisan ditingkatkan, rantai-rantai alkil mulai saling

mendesak satu dengan yang lain, dan akhirnya berposisi tegak pada akhir penyusunan, seperti pada gambar II. 4.<sup>4</sup>



Gambar II.4. Susunan ion-ion alkilammonium dalam antar lapis silikat dengan muatan-muatan lapisan yang berbeda. (a) Muatan sangat rendah; (b) Muatan sedang; (c) susunan dengan konfigurasi trans; (d) susunan dengan konfigurasi cis; (e) muatan tinggi.

Jarak antar lapis juga bergantung pada panjang rantai alkil, jarak ini meningkat secara berselang antara peningkatan yang tajam dan kurang tajam, tergantung apakah jumlah atom-atom karbon dalam rantai alkil terinterkalasi genap atau ganjil. Menurut gambar II.5, disaat jumlah atom karbon meningkat dari ganjil ke genap di atasnya, jarak antar lapis meningkat 2 sampai 2,1 Å. Tetapi disaat jumlah atom karbon meningkat dari genap ke ganjil di atasnya, peningkatan jarak hanya 0 sampai 0,1 Å saja. Weiss dan Kantner memberikan catatan bahwa hubungan antara panjang rantai alkil, jarak basal dan rapat muatan dapat digunakan untuk menentukan muatan lapisan dari mineral-mineral smektit.<sup>4</sup>

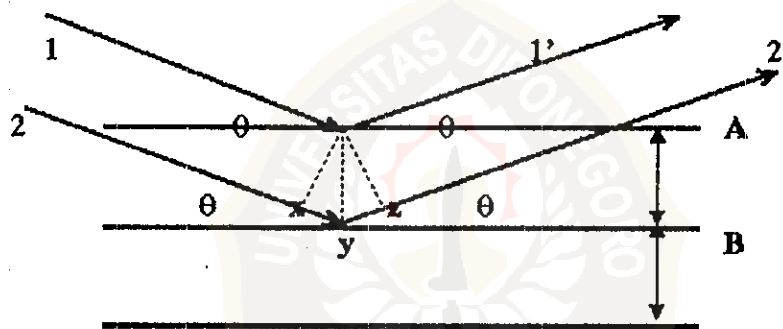


Gambar II.5. Peningkatan jarak antar lapis pada interkalasi dengan pertambahan panjang rantai alkil

#### 2.4. Metode Analisis Difraksi Sinar-X<sup>10</sup>

Difraksi sinar-X serbuk merupakan metode penting untuk mengkarakterisasi kristal secara kualitatif, karena setiap kristal memberikan pola

difraksi yang khas. Identifikasi dilakukan dengan membandingkan 3 atau 4 harga  $d$  dengan intensitas relatif yang terkuat dari difraktogram suatu sampel dengan difraktogram senyawa standar. Kristalinitas yang tinggi dari suatu bahan memberikan puncak-puncak difraksi yang sempit dan tajam atau kuat pola difraksinya. Makin tinggi derajat kristalinitas, makin tinggi intensitasnya. Menurut Bragg suatu berkas sinar-x dapat dipantulkan dengan terang jika memenuhi persamaan:  $n \lambda = 2 d \sin \theta$ , dengan  $\lambda$  adalah panjang gelombang,  $d$  adalah jarak antara tiap satuan bidang atom pada kisi kristal,  $\theta$  adalah sudut difraksi dan  $n$  adalah orde difraksi. Penjabaran persamaan ini dapat digambarkan pada gambar II.6. berikut :



Gambar II.6. Penjabaran teori Bragg untuk difraksi sinar-X

Pada gambar II.6, garis-garis horisontal menggambarkan bidang-bidang dalam kristal yang terpisah oleh jarak  $d$ . Dua berkas sinar-X yang paralel, yaitu 1 dan 2 dipantulkan oleh bidang A dan B menjadi berkas sinar  $1'$  dan  $2'$  yang keduanya berada pada fase yang sama. Perbedaan jarak yang ditempuh oleh berkas  $2-2'$  dengan  $1-1'$  sebesar  $xyz$ . Karena berkas  $1-1'$  dan  $2-2'$  adalah sefase maka jarak  $xyz$  merupakan kelipatan bilangan bulat dari panjang gelombang  $n\lambda$ , sehingga dapat dituliskan :

$$xyz = n \lambda \quad \dots\dots\dots(1)$$

Jika jarak antar bidang adalah  $d$  maka:

$$xy = yz = d \sin \theta$$

$$xyz = 2 d \sin \theta \quad \dots\dots\dots (2)$$

Dari persamaan (1) dan (2), diperoleh :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Posisi berkas difraksi sinar-X suatu kristal bergantung pada ukuran dan bentuk ulangan satuan sel kristal dan panjang gelombang sinar-X. Intensitas berkas sinar yang telah terdifraksi juga bergantung pada jenis atom dan kedudukannya dalam satuan sel kristal. Oleh karena itu, setiap zat mempunyai pola difraksi yang spesifik, sehingga sidik jari setiap senyawa kristal dapat diidentifikasi, meskipun berada dalam campuran.

## 2.5. Analisis Termal

Teknik-teknik analisis yang termasuk dalam metode analisis termal adalah analisis termogravimetri (*thermogravimetric analysis* = TGA) dan analisis diferensial termal (*differential thermal analysis* = DTA).

Analisis termogravimetri (TGA) merupakan teknik mengukur perubahan berat suatu sistem bila temperaturnya berubah dengan laju tertentu. Teknik ini dapat dilakukan baik secara dinamik maupun statik. Pada termogravimetri dinamik, sampel

dinaikkan temperaturnya secara linear terhadap waktu. Pada cara statik, sampel dipelihara temperaturnya pada suatu periode waktu tertentu, selama waktu tersebut setiap perubahan berat dicatat. Metode analisis termogravimetri ini berguna untuk mengetahui formula materi hasil dekomposisi termal.<sup>12</sup>

Analisis deferensial termal (DTA) merupakan teknik analisis untuk mengukur perubahan kandungan panas sebagai fungsi perubahan temperatur. Data yang diperoleh dari DTA berupa perbedaan temperatur antara sampel yang ditentukan dengan suatu senyawa pembanding sebagai fungsi temperatur sampel yang dilakukan dengan cara memanaskan kedua zat secara serentak dan mengukur perubahan temperaturnya bila pemanasan dilakukan dengan laju tertentu. DTA sering dimanfaatkan dalam bidang lempung, keramik, mineral, telaah perubahan komposisi lempung, dan identifikasi senyawa baru hasil pemanasan.<sup>12</sup>

