

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

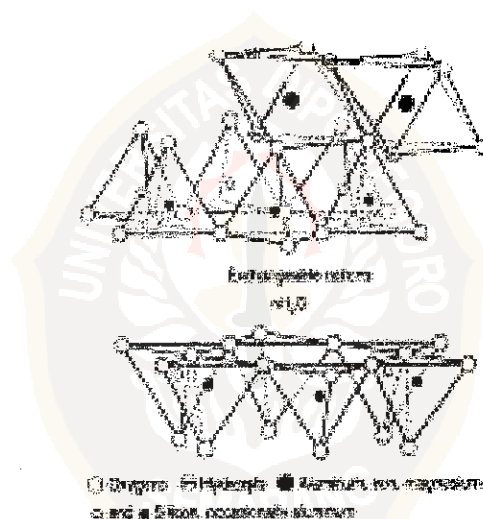
#### 2.1. Lempung

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 atau besi dan magnesium. Beberapa diantaranya juga mengandung alkali dan atau alkali tanah sebagai komponen dasarnya. Mineral-mineral ini 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. Mineral lempung berukuran sangat kecil ( $<0,002$  mm) (Ohtsuka, 1997).

Terdapat dua blok bangunan fundamental untuk struktur mineral lempung. Salah satu diantaranya adalah satuan silika, dimana empat oksigen membentuk puncak-puncak tetrahedron dan mengelilingi sebuah atom silikon ( $\text{SiO}_4$ ), menghasilkan suatu satuan setinggi  $4,6 \text{ \AA}$ . Satuan lainnya adalah suatu satuan dimana atom aluminium atau magnesium (dan kadang-kadang Fe, Ti, Ni, Cr atau Li) dilingkupi oleh enam hidroksil yang membentuk konfigurasi oktahedral dengan tinggi sekitar  $5,05 \text{ \AA}$  (Ohtsuka, 1997).

Mineral lempung dicirikan oleh struktur berlapis. Berbeda dengan silikat lainnya, struktur lempung tidak berupa jaringan tiga dimensi dari rangkaian

sederhana dari unit-unit silikon-oksigen, tetapi terbentuk dari lapisan yang berupa jaringan dua dimensi (Ohtsuka, 1997). 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  $\text{OH}^-$  sisa pada lapisan ini berada pada pusat heksagon yang terbentuk oleh oksigen dan lapisan tetrahedral. Kombinasi dari satu lapisan oktahedral dan satu lapisan tetrahedral biasanya dinyatakan dengan satuan struktur 1:1. Ini merupakan struktur dasar dari gugus mineral kaolinite dan serpentine (Ohtsuka, 1997).

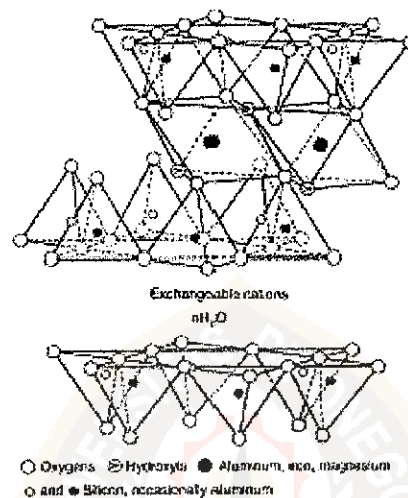


**Gambar 2.1** Struktur lempung (Ohtsuka, 1997).

## 2.2. Lempung *Smectite*

*Smectite* adalah silikat berlapisan 2:1 dengan muatan lapisan 0,2 hingga 0,6 tiap satuan rumus. Substitusi ionik pada lapisan 2:1 menghasilkan muatan negatif yang dapat berada pada lapisan tetrahedral atau oktahedral (Alberty *et al.*, 1999). *Smectite* mempunyai luas permukaan spesifik sekitar 700 sampai 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , 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 (Franchi *et al.*, 1991).



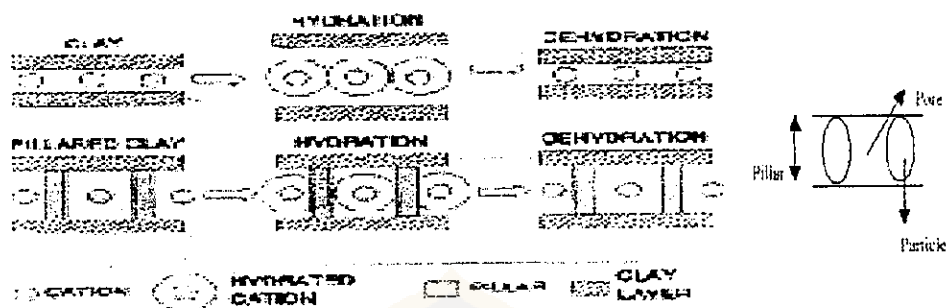
Gambar 2.2 Struktur *smectite* (Franchi *et al.*, 1991).

### 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 tiga dimensi yang telah banyak digunakan untuk berbagai macam aplikasi, diantaranya digunakan sebagai katalis dan adsorben pada pemisahan gas (Figuera, 1988).

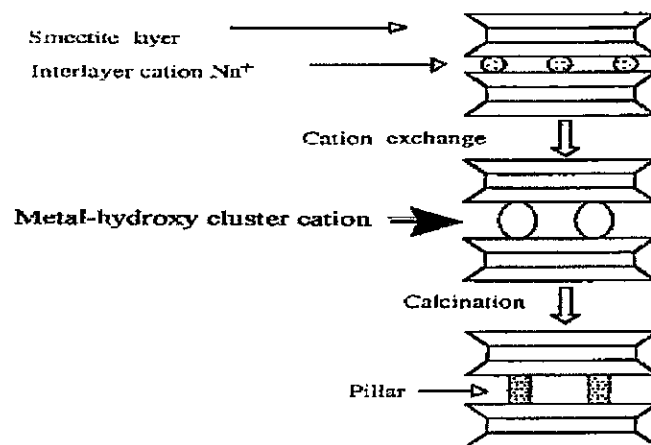
Pembuatan lempung terpillar didasarkan pada fenomena mengembang yang merupakan sifat khusus dari *smectite*. Pengembangan mungkin terjadi karena lapisan paralel pada struktur ini terikat antara satu dengan yang lain hanya oleh gaya

elektrostatik, 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 pertengahan 300-400°C prosesnya *ireversibel* dan kisi menjadi rusak (*collaps*) (Figuera, 1988).



Gambar 2.3 Mekanisme pengembangan lempung (Figuera, 1988).

Lempung terpillar 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 tinggi, kestabilan termal tinggi dan aktivitas katalitik yang baik (Gillot, 1987).



**Gambar 2.4** Mekanisme sintesis lempung terpillar (Gillot, 1987).

### 2.3.1 Faktor-faktor yang mempengaruhi sifat lempung terpillar

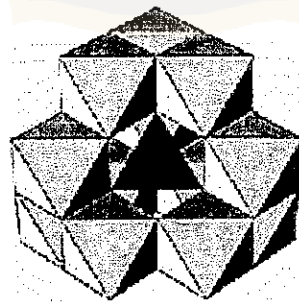
Sifat-sifat dari lempung terpillar yang dihasilkan dipengaruhi oleh banyak faktor. Tahap-tahap pada preparasi seperti pencucian, pemeraman, dan pengeringan mempengaruhi sifat dari lempung yang dihasilkan. Larutan garam aluminium terhidrolisis umumnya diperam pada temperatur yang meningkat untuk menghasilkan lempung terpillar dengan stabilitas termal yang tinggi.

Pengeringan beku (*freeze-drying*) merupakan teknik pengeringan yang dilakukan secara cepat. Pada pengeringan yang dilakukan secara *freeze-drying* akan mengatur orientasi lapisan lempung terpillar atau agregat untuk membentuk struktur *card-house* yang memiliki mesoporositas yang lebih luas, tetapi kristalinitasnya rendah. Pengeringan secara pelan (diangin-anginkan) akan menghasilkan lapisan-lapisan lempung yang membentuk atau berorientasi paralel (*face to face stacking*), sehingga menyokong pembentukan mikroporositas dan kristalinitas yang tinggi (Figuera, 1988; Cool *et al.*, 1995).

Secara umum, lempung terpillar mempunyai luas permukaan spesifik yang tinggi dan volume pori yang meningkat dibandingkan material induknya dengan distribusi ukuran pori berada pada daerah mikroporos. Identitas dari spesies pilar, lempung induk dan kondisi preparasi mempunyai pengaruh penting terhadap stabilitas termal, tekstur, sifat asam, luas permukaan dari lempung terpillar yang diperoleh (Ohtsuka, 1997).

#### 2.4. Pilar Al dan Fe

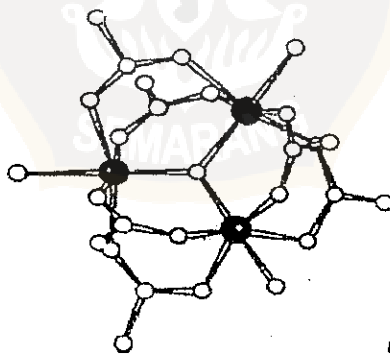
Proses interkalasi hidrokation Al telah dipelajari secara detail oleh Figuera (1988). Berdasarkan uji dengan *X-ray scattering* terlihat adanya spesies  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . Spesies polimer ini terdiri atas 12 oktahedral Al dan suatu tetrahedral berpusat Al, lihat gambar 2.5. Proses kimia yang terlibat di sini adalah pertukaran ion dan dapat diprediksi bahwa faktor kimia dan fisika akan mempunyai pengaruh pada derajat pertukaran dan distribusi kation dalam partikel lempung. Faktor ini adalah konsentrasi, pH larutan, keberadaan kation lain serta keterbatasan difusi (Figuera, 1988).



**Gambar 2.5** Struktur polimer  $Al_{13}$  ( $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ) (Figuera, 1988).

Umumnya banyak spesies ionik yang ada dalam larutan diantaranya  $Al_{13}^{7+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Al_8^{4+}$  dan  $H^+$ , sehingga proses pertukaran haruslah diterangkan sebagai suatu kompetisi antara ion-ion dan kation asal dalam 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 (Figuera, 1988; Tzou *et al.*, 1988).

Garam-garam besi seperti Fe (III) nitrat, klorida atau perklorat, mengalami polimerisasi dengan cepat dengan kehadiran  $Na_2CO_3$  untuk membentuk molekul yang besar dengan muatan yang sangat rendah. Sebagai hasil dari muatan yang rendah ini, banyak pilar Fe dibutuhkan menginterkalasi untuk menetralkan kerapatan muatan negatif pada lembaran-lembaran lempung. Pengisian daerah antarlapis dengan pemilar menjelaskan area permukaan yang agak rendah dan mikroporositas dari padatan (Tzou *et al.*, 1988).



**Gambar 2.6** Struktur polimer Fe (Tzou *et al.*, 1988).

## 2.5. Minyak Cengkeh

Minyak cengkeh diperoleh dari bagian-bagian tertentu tanaman cengkeh (*Syzygium aromaticum*), yaitu dari bunga, gagang atau tangkai bunga, dan daun cengkeh. Meskipun minyak cengkeh dapat dihasilkan dari ketiga bagian tanaman cengkeh, tetapi yang dianggap memiliki nilai ekonomis hanya yang berasal dari daunnya saja. Selama ini, daun cengkeh tidaklah signifikan diperjualbelikan dan hanya bernilai komersial bila daun cengkeh tersebut dimanfaatkan atau diolah menjadi minyak lebih dahulu (Tony *et al.*, 2002). Komponen utama yang terkandung di dalam minyak cengkeh adalah terpena dan turunannya, sama dengan komponen yang terdapat dalam minyak atsiri lain. Menurut Ketaren (1985) dan Guenther (1990), kadar terpena (eugenol) dalam minyak cengkeh mencapai (70-90%). Terpena yang lainnya, diantaranya berupa eugenil asetat, kariofilen, dan senyawa kimia lainnya yaitu metil n-amil keton, seskuiterpenal dan naftalen (Tony *et al.*, 2002).

### 2.5.1 Kegunaan Minyak Cengkeh

Pemanfaatan minyak cengkeh cukup luas, terutama untuk keperluan industri farmasi atau obat-obatan, industri parfum (campuran minyak geranium, *bergamot*, *caraway*, *cassie*, dan pewangi sabun), dan bahan untuk pembuatan vanillin sintetis yang banyak digunakan dalam industri makanan atau minuman. Minyak cengkeh yang baru disuling hampir tidak berwarna sampai berwarna kekuning-kuningan.



Namun, jika disimpan dalam jangka waktu yang cukup lama, secara berangsur-angsur warnanya akan berubah sampai akhirnya berwarna kegelapan. Sifat utama minyak cengkeh yaitu memutar bidang polarisasi, berbau khas seperti cengkeh, dan rasanya sangat pedas (Tony *et al.*, 2002; Ketaren, 1985).

## 2.6. Adsorpsi

Adsorpsi adalah peristiwa menempelnya 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 (Orthman, 2000).

Adsorpsi oleh zat padat dibedakan menjadi dua, yaitu adsorpsi fisik dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisik disebabkan oleh gaya Van der Waals. Adsorpsi ini bersifat reversible, 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 (Orthman, 2000).

### 2.6.1 Faktor-faktor yang mempengaruhi Adsorpsi

Menurut Orthman (2000), secara umum adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain :

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.