

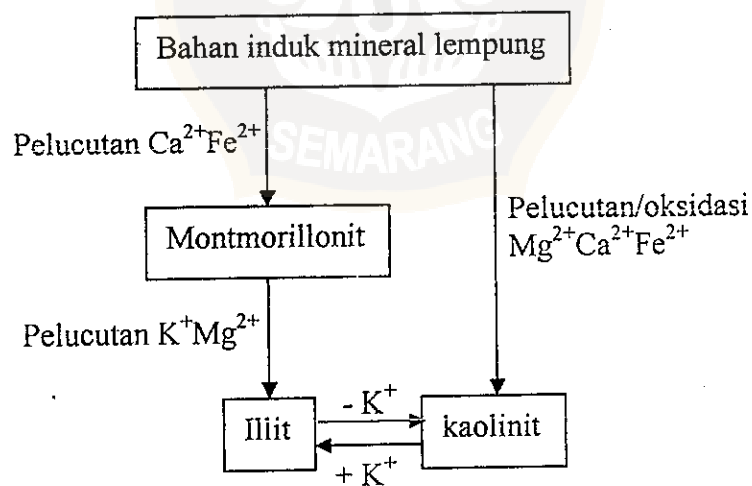
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Lempung

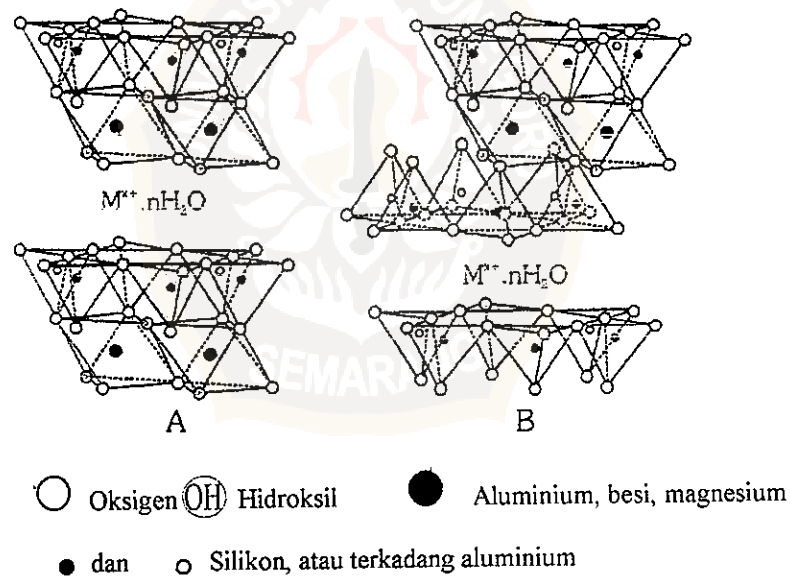
Tanah lempung merupakan tanah dengan ukuran mikronis sampai dengan sub-mikronis yang berasal dari pelapukan unsur-unsur kimiawi penyusun batuan. Tanah lempung sangat keras dalam keadaan kering dan bersifat plastis pada kadar air sedang, pada keadaan kadar air lebih tinggi lempung bersifat lengket (kohesif) dan sangat lunak (Joko, 2001).

Lempung bukanlah suatu mineral tunggal, tetapi merupakan kumpulan mineral dan bahan-bahan koloid. Dalam keadaan alaminya, lempung terdiri dari mineral primer dan mineral sekunder. Gambaran tentang pembentukan lempung ditunjukkan Young (1953) seperti pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 Skema pembentukan mineral lempung

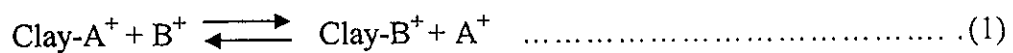
Skema struktur umum dari mineral silikat berlapis diperoleh dari kombinasi lapisan tetrahedral dan oktahedral. Kombinasi dari satu lapisan oktahedral dan satu lapisan tetrahedral biasanya dinyatakan dengan satuan struktur 1:1. Ini merupakan struktur dasar dari gugus mineral kaolinit yang diilustrasikan pada gambar 2.2 (A). ketika lapisan tetrahedral kedua ditambahkan dengan menempatkan gugus hidroksil pada sisi yang berlawanan dari kation oktahedral maka dihasilkan struktur lapisan 2:1. Pada penataan ini, dua lapisan tetrahedral mengapit suatu lapisan oktahedral pusat. Penataan ini ditemukan pada golongan smektit dan golongan mika, struktur ini diilustrasikan pada gambar 2.2 (B).



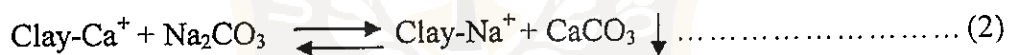
Gambar 2.2 Struktur 1:1 pada kaolinit (A) dan struktur 2:1 yang terdapat pada smektit (B) (Ohtsuka, 1997)

### 2.1.1 Interaksi Lempung dengan Senyawa Anorganik

Bila lempung dimasukkan ke dalam larutan anorganik tertentu, maka akan terjadi pertukaran ion antara lempung dengan ion anorganik tersebut. Oleh karena koloid lempung bermuatan negatif, kation-kation tertarik oleh partikel lempung. Kation-kation tersebut ditarik secara elektrostatik pada permukaan lempung. Kation-kation ini disebut kation terjerap. Reaksi antar kation dan lempung dapat digambarkan sebagai berikut:



Reaksi di atas merupakan reaksi kesetimbangan dan akan berjalan dari kiri ke kanan bergantung pada sifat ion  $\text{A}^+$  dan  $\text{B}^+$ , serta konsentrasi keduanya. Berikut contoh reaksi pertukaran tersebut secara sederhana



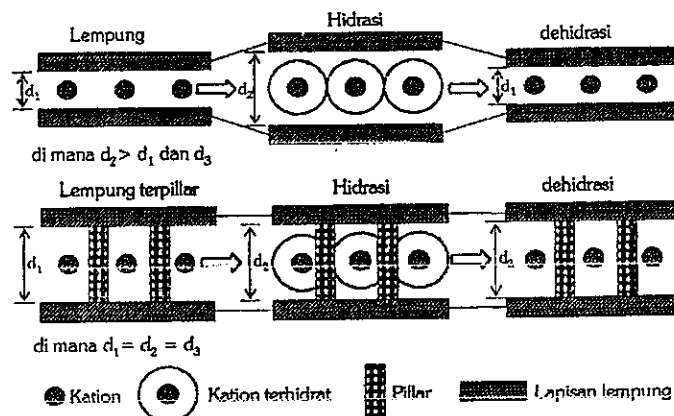
Pertukaran ion dikontrol oleh gaya elektrostatik yaitu gaya Coulomb, karena itu kemampuan penyerapan suatu ion akan tergantung pada muatan dan jari-jari ion yang terlibat dalam proses pertukaran. Ion-ion dengan valensi lebih besar akan terserap lebih kuat daripada ion-ion bervalensi rendah, dan bila ion-ion yang bertukaran mempunyai valensi yang sama, maka penukar ion akan menunjukkan selektifannya, namun hal ini terjadi bila dalam konsentrasi yang sebanding. Urutan kekuatan pertukaran untuk kation adalah sebagai berikut:  $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  (Rabo, 1973)

## 2.2 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 (Figueras, 1988).

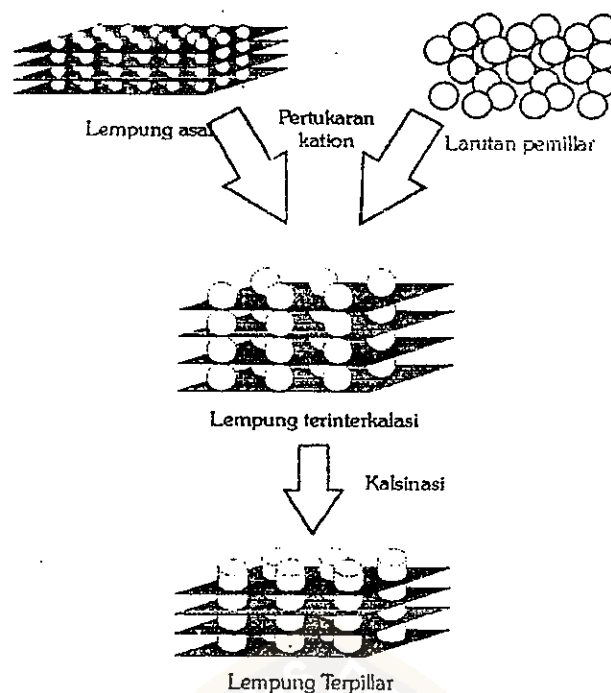
### 2.2.1 Prinsip Pilarisasi

Pembuatan lempung terpillar didasarkan pada fenomena mengembang yang merupakan sifat khusus dari smektit. 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 dari ukuran semula. Tetapi ketika didehidrasi pada suhu pertengahan 300-400 °C prosesnya reversibel dan kisi berkontraksi ke bentuk semula dan permukaan antar lapis tidak dapat digunakan untuk proses kimia. Untuk tetap menopang lapisan lempung ini ditemukan cara dengan menempatkan pilar stabil pada daerah antar lapis. Fenomena pengembangan ini diilustrasikan pada gambar 2.3 yang menggambarkan terjadinya hidrasi dan dehidrasi.



Gambar 2.3 Pengaruh hidrasi dan dehidrasi lempung terhadap *basal spacing* (Figueras, 1988)

Pada gambar 2.4 dijelaskan mekanisme sintesis lempung terpillar yang 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 dirubah menjadi kelompok oksida logam, menghasilkan struktur mikropori yang stabil dengan luas permukaan yang tinggi, kestabilan termal tinggi dan aktivitas katalitik (Joko, 2001).



Gambar 2.4 Mekanisme sintesis lempung terpillar (Vansant & Coll, 1997)

Sifat-sifat dari lempung terpillar yang dihasilkan dipengaruhi oleh banyak faktor. Tahap-tahap pada preparasi seperti pencucian, pemeraman, dan pengeringan sangat 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 (Alberty, 1999).

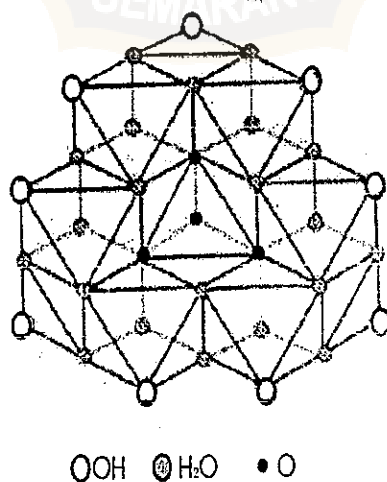
Secara umum, lempung terpillar mempunyai luas permukaan spesifik yang tinggi dan volume pori yang meningkat dibandingkan material induknya dengan distribusi ukuran pori berada pada daerah mikropori. Identitas dari spesies pilar, lempung induk dan kondisi preparasi mempunyai pengaruh penting terhadap

stabilitas termal, tekstur, sifat asam, luas permukaan dari lempung terpillar yang diperoleh (Ohtsuka, 1997).

### 2.2.2 Variasi spesies pemilar

Agen-agen pemilar yang digunakan dalam proses interkalasi bervariasi, pemilihan pemilar harus disesuaikan dengan tujuan penggunaan lempung terpillar. Sejauh ini polioksikation merupakan pilar yang paling umum digunakan. Polioksikation diperoleh melalui proses hidrolisis terkontrol garam-garam logam agar menghasilkan kompleks dengan sifat-sifat yang diinginkan untuk pilarisasi seperti muatan yang tinggi, sifat meruah dan stabil pada temperatur tinggi.

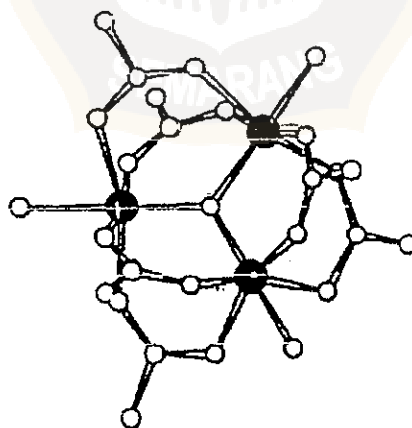
Umumnya spesies pemilar Al dibuat melalui hidrolisis garam  $Al^{3+}$  menggunakan NaOH. Spesies pemilar yang didapat adalah polimer  $Al^{3+}$  berupa  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  yang disingkat  $Al_{13}$  atau ion Keggin. Spesies polimer ini terdiri dari satu tetrahedron pusat  $AlO_4$  yang dikelilingi oleh 12 oktahedron alumina hidroksida seperti ditunjukkan pada gambar 2.5.



Gambar 2.5 Struktur ion Keggin  $Al_{13}$  (Vansant & Coll, 1997)

Selain  $Al_3$ , beberapa spesies lain mungkin ada dalam larutan pemilar, seperti monomer  $[Al(OH)_x(H_2O)_{6-x}]^{(3-x)+}$ , dimer  $[Al_2(OH)_x(H_2O)_{10-x}]^{(6-x)+}$  atau dalam bentuk polimer Al yang lebih tinggi (Vansant, 1998). Parameter penting yang menentukan komposisi larutan Al adalah suhu, konsentrasi aluminium, derajat hidrolisis OH/Al, pH dan waktu pemeraman (*aging time*). Pada  $OH/Al < 1$ , bentuk monomer dominan dalam larutan, ketika  $1,5 < OH/Al < 2,3$ ,  $Al_3$  menjadi spesies utama dalam larutan. Sementara pada  $OH/Al > 2,5$  terbentuk polimer Al (Vansant & Coll, 1997).

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 rendah. Sebagai hasil dari muatan yang rendah ini, banyak pilar Fe diinterkalasikan untuk menetralkan densitas kerapatan muatan negatif pada lapisan lempung. Pengisian daerah antarlapis dengan pemilar menunjukkan area permukaan yang agak rendah dan mikroporositas dari padatan (Tzou, *et al.*, 1988). Sebagai kation pemilar struktur Fe ditunjukkan pada gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur kation Fe (Vansant & Coll, 1997)



### 2.2.3 Interkalasi Kation Pemilar

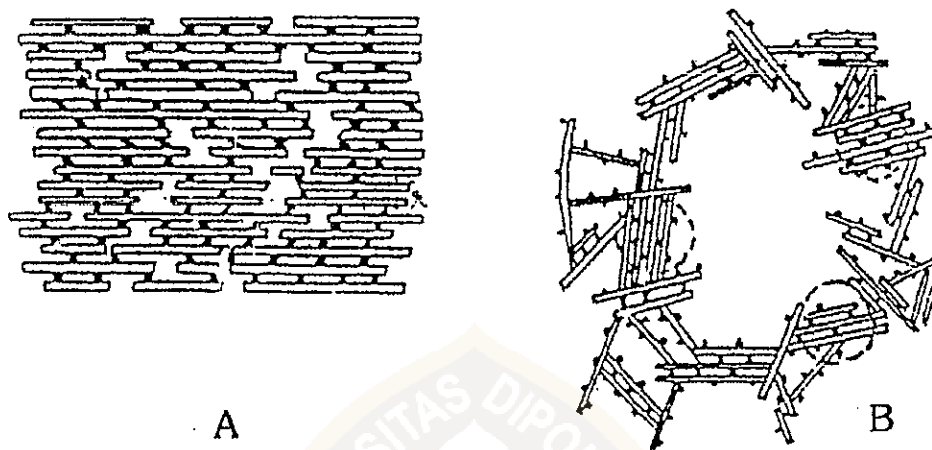
Interkalasi didefinisikan sebagai penyisipan spesies ke dalam ruang antar lapis suatu senyawa anorganik berstruktur lapis tanpa merusak struktur lapisan dan bersifat reversibel. Proses kimia yang terlibat disini adalah pertukaran ion dan dapat diprediksi bahwa faktor kimia dan fisika akan mempunyai pengaruh pada derajat pertukaran dan distribusi kation dalam partikel lempung. Faktor ini adalah konsentrasi, pH larutan, keberadaan kation lain. 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.

Interkalasi dapat menyebabkan kenaikan jarak antar lapis dari bahan induk yang bersifat rigid. Keberhasilan proses interkalasi dibuktikan oleh spektra XRD yang memperlihatkan kenaikan *basal spacing*. Bertambahnya *basal spacing* dipengaruhi oleh faktor sterik seperti penataan dan ukuran molekul terlarut yang berada pada pelarut yang terinterkalasi di daerah antar lapis lempung (Kwon, *et al.*, 2000). Dalam pelaksanaannya sintesis lempung terpillar, jumlah pemilar yang ditambahkan pada umumnya adalah berlebihan (Vansant & Coll, 1997).

### 2.2.4 Struktur Acak (Delamination)

Jika ukuran lempung kecil ( $<0,05 \mu\text{m}$ ) dan morfologi lapisan seperti bilah (*lath-like*), flokulasi lempung smektit oleh polioksokation dapat menyebabkan gumpalan acak (*delaminated aggregates*). Pada kondisi ini struktur rumah kartu (*house of card*) dapat terjadi. Hal ini berbeda dengan struktur berlapis (*face to face*)

yang dibentuk oleh lempung terpilir ketika ukuran lapisan cukup besar ( $\leq 0,2 \mu\text{m}$ ) dan mempunyai morfologi datar (*pancake-like*). Struktur skematik antara lempung terpilir dengan delaminasi digambarkan pada gambar 2.7.



Gambar 2.7 (A) Struktur lempung terpilir berlapis dan (B) Struktur lempung acak  
(Vansant & Coll, 1997)

Menurut Widihati (2001) struktur rumah kartu dapat terjadi mungkin disebabkan oleh beberapa faktor yaitu:

1. Peningkatan jarak antar lapis (*basal spacing*) setelah pemiliran sangat tinggi atau pergeseran puncak yang sangat kecil sehingga tidak terdeteksi.
2. Terjadi delaminasi struktur lapisan silikat karena interkalasi campuran kation kompleks besi, dimana delaminasi merupakan sifat yang unik dari struktur berlapis dan menyebabkan terbentuknya struktur rumah kartu.
3. Jika dihubungkan dengan luas permukaan yang dihasilkan setelah pemiliran, ternyata produk interkalasi yang terbentuk didominasi oleh struktur rumah kartu (*house of card*).

### 2.3 Minyak Kelapa Sawit

Salah satu tanaman dari golongan *palm* yang dapat menghasilkan minyak adalah kelapa sawit (*Elaeis guinensis*). Minyak kelapa sawit dapat dihasilkan dari inti kelapa sawit yang dinamakan minyak inti kelapa sawit (*palm kernel oil*) dan sebagai hasil samping adalah bungkil inti kelapa sawit (*palm kernel meal* dan *pellet*).

Kelapa sawit mengandung kurang lebih 80% *perikarp* dan 20% yang dilapisi kulit tipis, kadar minyak dalam *perikarp* sekitar 34-40%. Minyak kelapa sawit adalah minyak semi padat yang mempunyai komposisi yang tetap. Kandungan karoten dapat mencapai 1000 ppm atau lebih, kandungan tokoferol bervariasi dan dipengaruhi oleh penanganan selama produksi.

Sifat fisika-kimia minyak kelapa sawit meliputi bau, warna, kelarutan, titik cair, titik didih titik pelunakan, bobot jenis, indeks bias, titik kekeruhan (*turbidity points*), titik asap, titik nyala dan titik api (Ketaren, 1986).

### 2.4 Pemucatan (*Bleaching*)

Pemucatan adalah suatu tahap proses pemurnian untuk menghilangkan zat-zat warna yang tidak dikehendaki dalam minyak. Pemucatan ini dilakukan dengan mencampur minyak dengan sejumlah adsorben seperti tanah serap (*fuller earth*), lempung aktif (*activated clay*) dan arang aktif atau dapat juga menggunakan bahan kimia.

Zat warna dalam minyak akan diserap oleh permukaan adsorben yang juga menyerap suspensi koloid (*gum* dan *resin*) serta hasil degradasi minyak, misalnya

peroksida. Pigmen karotenoid akan rusak oleh panas pada pemucatan, tetapi panas tersebut dapat menginduksi pembentukan warna merah dengan cara oksidasi tokoferol menjadi khroman 5,6-kuinon (Ketaren, 1986).

## 2.5 Adsorpsi

Adsorpsi adalah suatu fenomena yang terjadi pada permukaan karena terdapat gaya-gaya yang tidak seimbang pada batas antar permukaan sehingga menyebabkan perubahan jumlah molekul (atom, ion) (Oscik, 1982).

Berdasarkan besarnya interaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibedakan menjadi dua macam yaitu adsorpsi fisik (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*). Jika interaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat melibatkan gaya-gaya antar molekul, yaitu ikatan hidrogen maupun ikatan van der Waals dikenal sebagai adsorpsi fisik (Oscik, 1982). Adsorpsi ini bersifat reversible, antara molekul adsorben dan adsorbat tidak terjadi reaksi, berlangsung pada suhu rendah dan tidak memerlukan energi aktivasi, sedangkan adsorpsi kimia melibatkan pembentukan ikatan kimia. Adsorpsi kimia 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 (Cullty, 1959).

Adapun 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, 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.

## 2.6 Difraksi Sinar-X

Pilarisasi lempung merupakan suatu metode untuk menghasilkan suatu material berpori. Pembentukan pilar pada lempung terpillar dapat diidentifikasi dengan perubahan jarak antar bidang (*basal spacing*) dan struktur kisi kristalnya.

Dengan demikian difraksi sinar-x dapat digunakan untuk menganalisis perubahan-perubahan tersebut sebelum dan setelah pilarisasi lempung. Analisis difraksi sinar-x merupakan metode yang tidak merusak bahan, yang berarti bahan tersebut masih dapat digunakan untuk analisis lagi.

Dasar penggunaan sinar-x dalam penelitian lempung terpillar adalah susunan atom-atom dalam bidang kristal setiap jenis mineral mempunyai susunan atom yang spesifik. Sinar-x dapat terdifraksi oleh atom-atom dalam suatu kristal yang menghasilkan pola-pola difraksi yang khas. Pola difraksi ini digunakan untuk identifikasi spesies mineral (Bowles, 1991).

Pola difraksi adalah plot dari intensitas sinar terdifraksi yang mewakili indeks miller sebagai fungsi  $2\theta$ , dimana  $\theta$  adalah sudut difraksi yang mewakili persamaan Braggs (Figuera.F., 1988):

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots (3)$$

- Keterangan :
- d : jarak antar atom pada kisi kristal
  - $\theta$  : sudut difraksi
  - $\lambda$  : panjang gelombang sinar-x
  - n : tingkat difraksi

