

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Lempung

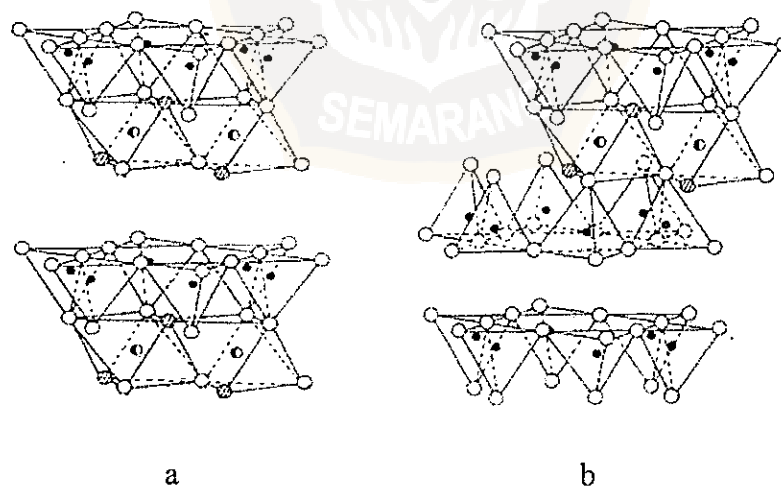
Lempung merupakan material yang mempunyai sifat plastis pada keadaan basah, ukuran butirnya sangat halus ($< 0,002$ mm) dan sebagian besar tersusun atas aluminium dan magnesium silikat. Berbeda dengan silikat lainnya, struktur lempung tidak berupa jaringan tiga dimensi dari rangkaian sederhana dari unit-unit silikon-oksigen, tetapi terbentuk dari lapisan yang berupa jaringan dua dimensi (Ohtsuka, 1997).

Lempung merupakan keluarga silika yang diklasifikasikan berdasarkan struktur dan komposisinya (Pinnavaia, 1983). Berdasarkan strukturnya, lempung dibagi menjadi tiga kategori yaitu lempung yang dapat dijumpai dalam bentuk kristalin (*crystalline minerals*), struktur tidak teratur (*amorphus*) dan campuran (*mixed layered*). Sedangkan berdasarkan komposisinya, mineral lempung dapat diklasifikasikan berdasarkan kation-kation oktahedralnya. Mineral lempung dikelompokkan sebagai $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ apabila kation-kation oktahedralnya Mg^{2+} . Apabila kation-kation oktahedralnya Al^{3+} , maka komposisi mineralnya adalah $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dan adanya substitusi isomorf seperti Fe^{2+} , Fe^{3+} dan Ca^{2+} , maka komposisi sesungguhnya dari mineral tersebut biasanya akan menyimpang dari komposisi dasarnya (Theng, 1974).

Terdapat dua blok bangunan fundamental untuk struktur mineral lempung. Salah satu di antaranya adalah satuan silika, dimana empat oksigen membentuk

puncak-puncak tetrahedral dan mengelilingi sebuah atom silikon (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).

Skema struktur umum dari mineral silika 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 (lihat Gambar 2.1a). 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, vermikulit dan golongan mika (lihat Gambar 2.1b) (Ohtsuka, 1997).



Gambar 2.1: a. Struktur 1 : 1 yang terdapat pada kaolinit dan
b. Struktur 2 : 1 yang terdapat pada smektit

Berdasarkan perbandingan antara struktur tetrahedral dan oktahedral tersebut, struktur berlapis lempung dikelompokkan menjadi tiga golongan (lihat Tabel 2.1).

Tabel 2.1: Klasifikasi mineral lempung (Theng, 1974)

| Tipe lapisan | Nama kelompok | Contoh mineral |
|--------------|---------------|---|
| 1 : 1 | Kaolinit | kaolinit, halosit, khrisot, lizardit, antogorit |
| 2 : 1 | Smektit | montmorillonit, beidilit, saponit, hektorit, saukovit |
| | Mika | muskovit, paragonit, boitit, flogopit, lilit |
| | Vermikulit | vermikulit |
| 2 : 2 | Khlorit | khlorit |

Di antara lempung filosilikat yang paling umum digunakan untuk pembuatan padatan antar lapis terpillar adalah kelompok lempung smektit (Ohtsuka, 1997). Smektit adalah silikat berlapisan 2 : 1 dengan muatan lapisan antara 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, 1999). Dari sudut pandang sifat dan identifikasi analitik, hal yang menjadi ciri utama dari smektit adalah bahwa air dan cairan organik dapat memasuki antar lapis sehingga *basal spacing* bervariasi. Pemasukan air diikuti oleh meningkatnya volume dan pengembangan (*swelling*) (Alberty, 1999).

Montmorillonit dan beidelit merupakan mineral smektit dioktahedral yang penting. Montmorillonit memiliki suatu muatan oktahedral yang meningkat karena substitusi Al oleh Mg pada lapisan oktahedral dan beidelit banyak mengandung aluminium. Kapasitas pertukaran kation antara 80 - 150 meq/100 g (Gillot, 1987).

2.2 Pertukaran Kation

Mineral lempung memiliki sifat anion dan kation serta mempertahankan keadaan ion-ion yang dapat dipertukarkan. Di dalam mineral lempung, reaksi pertukaran ion disebabkan oleh adanya substitusi pada lembaran silika atau alumina, dan ion yang dipertukarkan sebagian besar terletak pada permukaan bidang. Reaksi pertukaran ion bersifat stoikiometris dan berbeda dengan penyerapan. Perbedaan ini sulit untuk diaplikasikan karena pertukaran ion biasanya diikuti dengan penyerapan (sorpsi) dan desorpsi (Murtado, 1994).

Pertukaran kation merupakan pertukaran antara suatu kation dalam larutan dengan kation lain pada suatu permukaan. Efisiensi pertukaran kation dalam mineral lempung ditentukan oleh beberapa faktor berikut:

1. Valensi ion

Kation bervalensi tiga terpegang lebih kuat oleh lempung daripada kation bervalensi dua dan yang bervalensi dua terpegang lebih kuat dari yang bervalensi satu.

2. Kepekatan ion atau hukum aksi massa

Semakin tinggi kepekatan suatu kation dalam tanah semakin efisiensi perpindahannya.

3. Aktivitas ion

Keadaan ini ditentukan oleh hidrasi ionnya. Semakin besar ukuran ion semakin rendah aktivitas pergerakannya. Urutan aktivitas ion yang berhidrasi menurut seri Ostwald sebagai berikut: $\text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Rb}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

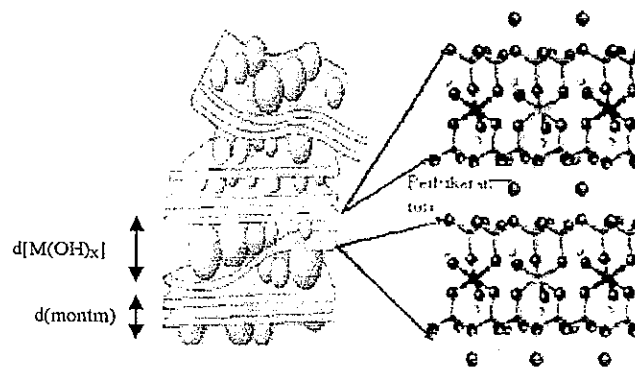
4. Jenis mineral lempung

Untuk montmorillonit, kemudahan tukar kation yaitu: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Menurut urutan kemampuan melakukan pertukaran kation, maka kation Na^+ memiliki kemampuan menukar yang paling rendah dibandingkan kation lain. Namun dengan membuat larutan NaCl jenuh, dimungkinkan adanya pertukaran kation valensi rendah. Produk pertukaran kation ini disebut Na-montmorillonit (Tan, 1991).

2.3 Lempung Terpillar

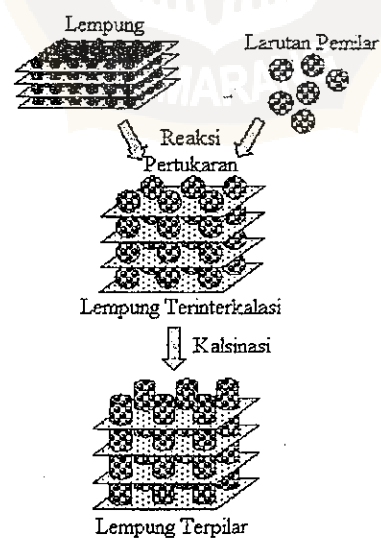
Lempung antarlapis terpillar (*Pillared Interlayer Clay PILC*) atau lempung terpillar merupakan material berpori yang mempunyai luas permukaan tinggi dan merupakan material dua dimensi yang telah banyak digunakan untuk berbagai macam aplikasi, di antaranya digunakan sebagai katalis dan adsorben pada pemisahan gas (Figuera, 1988).

Pembuatan lempung terpillar didasarkan pada fenomena mengembang yang merupakan sifat khusus dari smektit (Gambar 2.2). 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 prosesnya reversibel dan kisi berkontraksi ke bentuk semula (Figuera, 1988).



Gambar 2.2: Proses pengembangan lempung

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 intrinsik (Gillot, 1987) (Gambar 2.3).



Gambar 2.3: Proses pilarisasi lempung

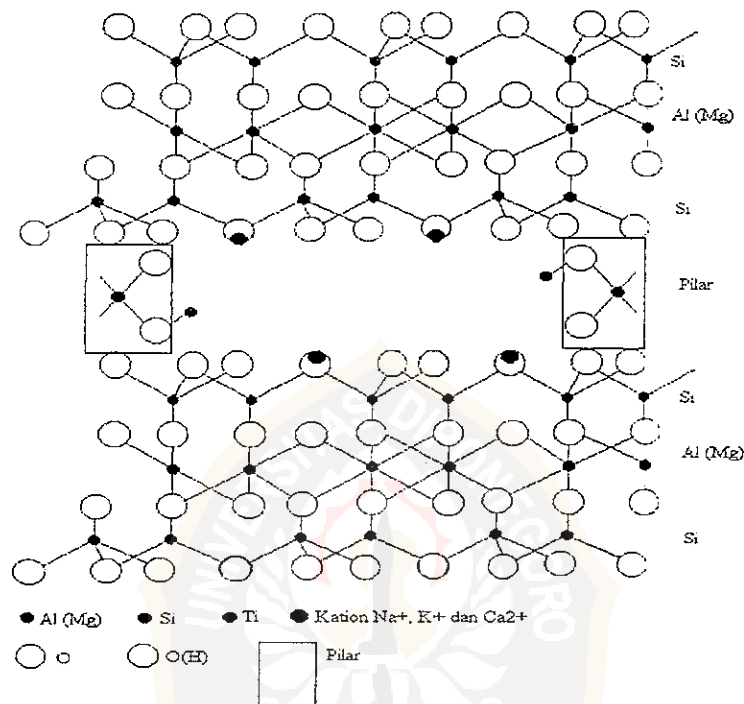
Sifat-sifat dari lempung terpillar yang dihasilkan dipengaruhi oleh banyak faktor. Tahap-tahap pada preparasi seperti pencucian, pemeraman, dan pengeringan mempengaruhi sifat dari lempung yang dihasilkan. Larutan garam aluminium terhidrolisis umumnya diperam pada temperatur yang meningkat untuk menghasilkan lempung terpillar dengan stabilitas termal yang tinggi. Pengeringan beku biasa dilakukan untuk menghasilkan lempung terpillar dengan distribusi pori yang luas (Figuera, 1988).

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 Lempung Terpillar TiO_2

Pemiliran antarlapis silikat lempung dengan TiO_2 pada dasarnya merupakan interkalasi agen pemilar senyawa kompleks Ti (kation polihidroksi) ke dalam antarlapis silikat lempung melalui mekanisme pertukaran kation antara kation polihidroksi dengan kation-kation Na^+ , K^+ , dan Ca^{2+} yang ada pada lempung. Kation-kation Na^+ , K^+ , dan Ca^{2+} yang ditukarkan oleh kation Ti-polihidroksi di antara antarlapis silikat lempung selanjutnya dikalsinasi untuk membentuk pilar atau tiang oksida logam, TiO_2 (Sterte, 1986). Terbentuknya tiang atau pilar oleh molekul TiO_2 menjadikan antarlapis silikat akan terekspansi atau

terhalangi oleh adanya molekul tersebut karena molekul yang terbentuk mempunyai ukuran relatif besar dari molekul aslinya. Pemiliran antarlapis silikat lempung dengan TiO_2 ditunjukkan seperti gambar berikut (Cheng dan Yang, 1995).



Gambar 2.4: Pemiliran antarlapis silikat lempung dengan TiO_2

Perubahan struktur dan jarak antarlapis silikat lempung akibat masuknya agen pemilar kation Ti-polihidroksi akan menyebabkan perubahan sifat fisika dan kimianya seperti *basal spacing* (d_{001}), luas permukaan spesifik, volume total pori, rerata jejari pori, distribusi ukuran pori, isotherm adsorpsi, serta keasaman permukaan lempung. Sifat-sifat fisik dan kimia tersebut merupakan bagian yang penting pada setiap karakterisasi lempung baik sebagai katalis, pendukung katalis, maupun sebagai adsorben (Cheng dan Yang, 1995).