

BAB II

DASAR TEORI

2.1 Lempung

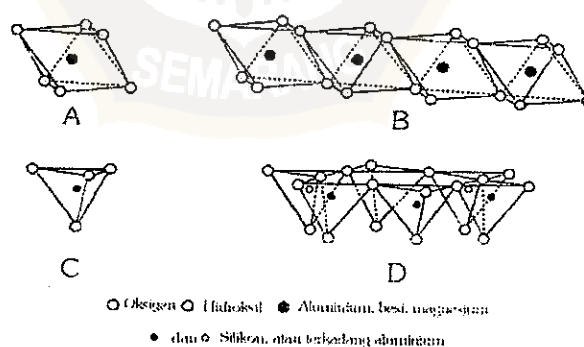
Lempung terdiri dari butir-butir yang sangat kecil dan menunjukkan sifat-sifat plastisitas dan kohesi. Kohesi menunjukkan kenyataan bahwa bagian-bagian itu melekat satu sama lainnya, sedangkan plastisitas adalah sifat yang memungkinkan bentuk bahan itu diubah-ubah tanpa perubahan isi atau tanpa kembali ke bentuk aslinya, dan tanpa terjadi retakan-retakan atau terpecah-pecah. Mineral lempung merupakan salah satu fraksi anorganik tanah dengan ukuran partikel kurang dari 2 mikrometer. Bersifat liat jika basah dan bersifat keras jika kering (Tan, 1982).

Struktur dasar lempung dibangun dari lembar silika tetrahedral dan alumina oktahedral. Lapisan silika dibangun melingkari suatu tetrahedral silika dengan tiap atom oksigen menerima satu valensi dari atom silikon. Untuk memenuhi persyaratan divalensinya atom oksigen dapat berpindah ke kation lain atau ke atom silikon dari tetrahedral yang terdekat. Dalam lembar silika-oksigen, atom silikon terkoordinasi dengan empat atom oksigen yang terletak pada empat sudut yang teratur dalam bentuk tetrahedral dengan atom silikon di tengahnya (Tan, 1982).

Mineral yang paling penting pada lempung yaitu yang mempunyai struktur lapis dan diklasifikasikan sebagai filosilikat. Filosilikat merupakan silikat berstruktur lapis kisi, yang terbentuk dari rangkaian lembar-lembar tetrahedral

silika dengan oktahedral aluminium melalui atom oksigen yang digunakan secara bersama-sama. Mineral-mineral lempung terutama terdiri dari silikat alumina, besi, atau magnesium. Beberapa di antaranya mengandung alkali 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 di antaranya mempunyai bentuk silinder memanjang atau struktur yang berserat. Mineral lempung berukuran kurang dari 2 mikrometer (Ohtsuka, 1997).

Lembaran heksagonal dibentuk dengan cara atom Al mengikat empat atom oksigen dan dua gugus hidroksida yang terletak di sekeliling Al, yaitu pada enam sudut oktahedral yang teratur. Dalam jaringan tetrahedral silika, satu oksigen dalam tiap tetrahedral tidak terimbangi secara listrik. Untuk memenuhi persyaratan divalensinya, oksigen dari tetrahedral dihubungkan dengan Al dalam koordinasi oktahedral. Melalui pengepakan lembar-lembar tetrahedral silika dan oktahedral aluminium, terbentuklah struktur lempung yang berlapis (Van Olphen, 1977). Struktur lempung digambarkan di dalam gambar 2.1



Gambar 2.1: Gugus oktahedral dan tetrahedral. A. gugus oktahedral B. jaringan oktahedral C. gugus tetrahedral D. jaringan tetrahedral (Gillot, 1987).

2.2 Klasifikasi Lempung

Lempung tersusun atas struktur silikat serta aluminium terhidrat di mana terkadang terdapat unsur lainnya seperti magnesium ataupun besi yang dapat menyebabkan terjadinya substitusi isomorfik dengan menggantikan unsur-unsur yang bervalensi lebih tinggi.

Berdasarkan jumlah lembar tetrahedral dan oktahedral dalam satu lapisan, dikenal tipe-tipe struktur berikut:

1. Kelompok kaolinit (tipe 1:1)

Mineral kaolinit adalah alumina silikat terhidrat dengan komposisi lembar-lembar oktahedral aluminium yang bertumpuk di atas lembar tetrahedral silika. Ikatan hidrogen antara atom H dari Al oktahedral (gugus hidroksi) dengan atom O dari rantai Si-O. Ikatan hidrogen memberikan sifat rigid terhadap struktur kaolinit. Kuat ikatan strukturnya menyebabkan partikel kaolinit tidak mudah dihancurkan sehingga kaolinit mempunyai plastisitas dan daya mengkerut dan mengembang yang sangat rendah. Biasanya nilai kapasitas tukar kationnya berkisar antara 1-10 mEk/100g. Contoh kelompok kaolinit adalah dikit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Tan, 1982).

2. Kelompok klorit (tipe 2:2)

Klorit adalah silikat magnesium dan aluminium terhidrasi yang berhubungan dengan mineral mika dalam hal kenampakannya. Lembaran oktahedral, yang terdiri dari $\text{Mg}(\text{OH})_2$ diapit di antara dua lembar tetrahedral silika. Lembar $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sebelumnya disebut lembar *brusit*. Ruang antar misel juga ditempati oleh lembar *brusit*, sehingga muncul istilah lempung lapis 2:2. Klorit

mempunyai muatan yang sangat kecil, dan nilai kapasitas tukar kation sangat kecil. Contoh kelompok klorit adalah korensit (Tan, 1982).

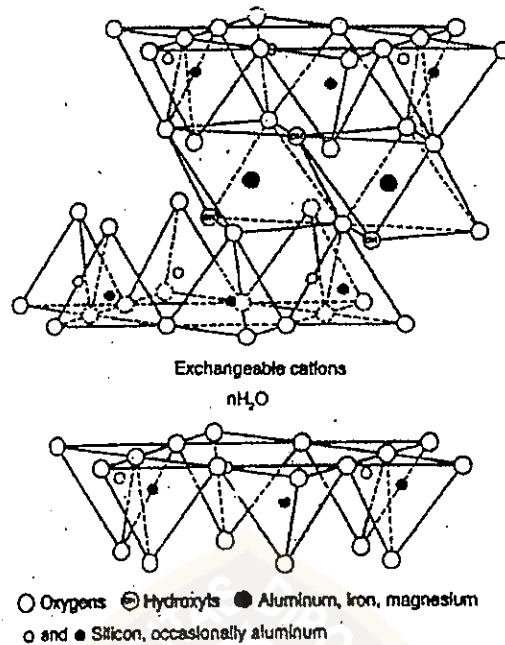
2. Kelompok smektit (tipe 2:1 mengembang)

Mineral ini terdiri dari lembar silikat tetrahedral dan lembar alumina oktahedral, di mana dua lembar tetrahedral silikat akan mengapit satu lembar oktahedral alumina. Terjadinya substitusi isomorfis akan menghasilkan muatan negatif (Fonth, 1988). Muatan negatif ini diseimbangkan oleh kation antar lapis serta molekul air yang dapat bergerak masuk maupun keluar dalam ruang antar lapis. Akibat mudahnya terjadi pertukaran kation dalam sistem terhidrat sehingga lempung ini bersifat dapat mengembang. Contoh kelompok smektit adalah montmorillonit ($\text{Na}_x(\text{Al}_{x-2}\text{Mg}_x(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \text{mH}_2\text{O})$), beidilit ($\text{M}_x\text{Al}_2(\text{Al}_2\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \text{mH}_2\text{O}$), saponit ($\text{Ca}_{x/2}\text{Mg}_3(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \text{mH}_2\text{O}$) (Tan, 1982).

2.3 Lempung Montmorillonit

Di antara lempung filosilikat yang paling umum digunakan untuk pembuatan padatan antar lapis terpillar adalah kelompok montmorillonit (Ohtsuka, 1997). Montmorillonit banyak menarik perhatian karena mempunyai kemampuan untuk mengembang (*swelling*), memiliki kation-kation yang dapat dipertukarkan (*exchangeable cations*), dan dapat diinterkalasi. Lempung montmorillonit memiliki ciri-ciri putih kekuningan, hijau muda, merah muda bahkan sampai kecoklatan, bila diraba terasa licin dan lunak seperti sabun. Montmorillonit termasuk dalam

kelompok smektit, dengan rumus molekul $\text{Na}_x(\text{Al}_{(x-2)}\text{Mg}_x(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Pinnavaia, 1983). Struktur montmorillonit digambarkan seperti dibawah ini:



Gambar 2.2: Struktur montmorillonit

Pada montmorillonit masing-masing unit dihubungkan dengan unit lain oleh ikatan yang lemah (oksigen ke oksigen) sehingga mudah mengembang bila basah dan mengerut bila kering, ini karena air (dan kation-kation) dapat masuk pada ruang-ruang antar unit tersebut (Hardjowigeno, 1987).

Montmorillonit umumnya berupa butiran sangat halus, sedangkan lapisan penyusunnya tidak terikat dengan kuat. Dalam kontaknya dengan air, montmorillonit menunjukkan pengembangan antar lapis yang menyebabkan volumenya menjadi dua kali lipat (Tan, 1982).

Beberapa kemungkinan mekanisme interaksi antara montmorillonit dengan air sebagai berikut:

1. Hidrasi kation-kation yang dapat bertukar

Jika kation-kation tertarik oleh suatu muatan negatif pada permukaan lempung, maka air hidratnya juga akan tertarik.

2. Melalui tarikan osmosis

Semakin dekat dengan muatan negatif pada permukaan lempung, konsentrasi kation semakin tinggi. Dengan adanya kenaikan konsentrasi kation dan terbatasnya difusi ion di sekitar permukaan, maka sebagai hasil dari tarikan-menarik elektrostatik, air cenderung berdifusi ke arah permukaan untuk menyeimbangkan konsentrasi.

3. Melalui ikatan hidrogen

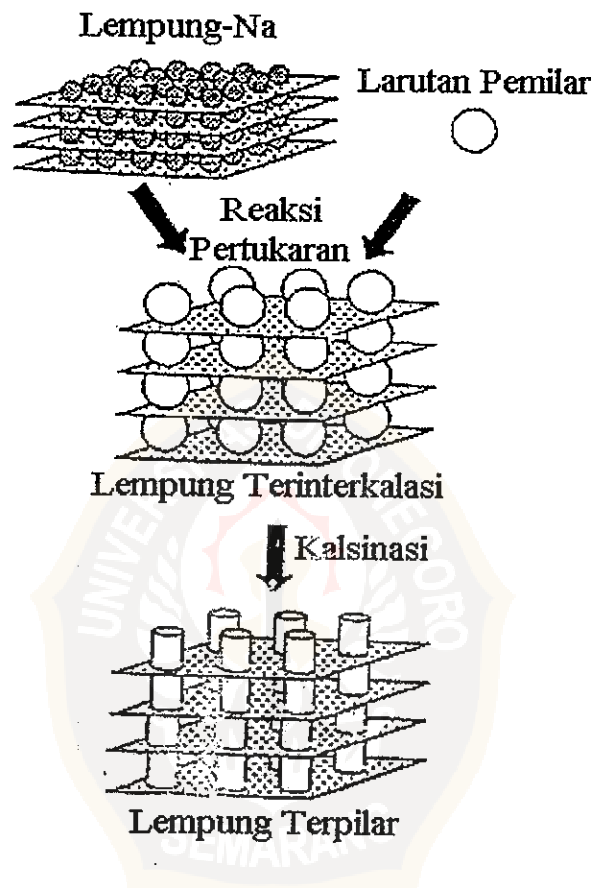
Dengan adanya lapisan oksigen dari tanah lempung, maka ikatan hidrogen mudah terjadi yaitu melalui tarikan antara oksigen dengan kutub negatif dari hidroksil dengan kutub positif dari ion-ion air (Van Olphen, 1977).

2.4 Lempung Terpillar

Prinsip pemiliran diperkenalkan oleh Barrer dan Mc Lead tahun 1973. menunjukkan bahwa porositas permanen dalam montmorilonit diperoleh dengan mengganti ion-ion dan logam alkali antar lapis dengan ion tetraalkilammonium. Lempung antar lapis terpillar merupakan lempung yang kation-kationnya telah dipertukarkan dengan kation yang berukuran lebih besar dan kation tersebut berfungsi sebagai pilar (Kusumastuti, 2003).

Proses pilarisasi terdiri dari 2 tahap yaitu pertama, kation kecil interlamellar diganti dengan ion lain yang besar seperti alkilammonium, kation logam polihidroksi, atau partikel-partikel koloid bermuatan positif. Tahap kedua,

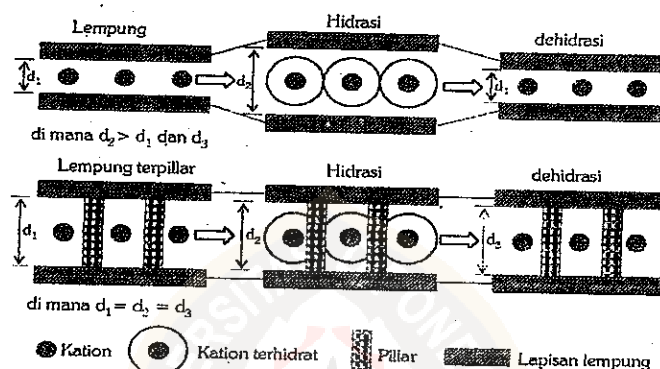
kalsinasi yang mengubah prekursor polioksikation anorganik menjadi kaku, pilar oksida logam yang stabil, kaku, dan lapisan-lapisan lempung menjadi rapat dengan luas permukaan yang besar seperti dijelaskan dalam gambar 2.3 (Han dkk, 1997).



Gambar 2.3: Prinsip pilarisasi

Pembuatan lempung terpilar didasarkan pada fenomena mengembang yang merupakan sifat khusus dari smektit. Pengembangan terjadi karena lapisan paralel pada struktur ini terikat satu sama lain oleh gaya elektrostatis, sehingga dapat diperbesar dengan pemasukan spesies polar diantara lapisan. Pengembangan adalah suatu proses yang mirip dengan apa yang terjadi pada hidrasi kation

interlamellar. Kation terhidrat menjadi lebih besar volumenya. Ketika didehidrasi pada suhu 300-400°C kisi berkontraksi ke bentuk semula dan permukaan antar lapis tidak lagi dapat digunakan untuk proses kimia. Untuk mencegah hal ini, ditemukan cara untuk tetap menopang lapisan lempung dengan menempatkan pilar stabil pada daerah antar lapis dan dengan ini pula diperoleh volume yang tinggi. Lempung antar lapis terpillar menjaga porositas pada proses hidrasi dan dehidrasi (Figueras, 1998).



Gambar 2.4: Perilaku hidrasi dehidrasi terhadap *basal spacing* pada lempung dan lempung terpillar (Figueras, 1998)

2.5 Interkalasi Spesies Pemilar

Interkalasi didefinisikan sebagai penyisipan suatu spesies ke dalam ruang antar lapis suatu senyawa anorganik berstruktur lapis (Kusumastuti, 1987). Kation yang terinterkalasi seperti polioksikation anorganik (Al, Cr, Zr) dapat digunakan karena mencegah kerusakan struktur (*collapse*) diantar lapisnya (Hernando dkk, 1996). Larutan polioksikation diperoleh dengan menghidrolisis garam-garam dari logam tertentu untuk menghasilkan larutan pemilar yang meruah, bermuatan

tinggi, dan stabil pada temperatur tinggi. Jenis-jenis agen pemilar lempung disajikan dalam tabel 2.1 (Vansant dan Cool, 1998).

Tabel 2.1: Jenis-jenis agen pemilar lempung (Vansant dan Cool, 1998)

Jenis Pilar	Contoh
Kation organik	Alkilammonium, dialkil ammonium Co(en)_3^{3+} , $\text{M}(2,2\text{-bipiridin})$ kompleks, Si(acac)_3^{3+}
Kation organologam	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{CH}_3\text{COOH}^+$
Komplek <i>cluster</i> logam	$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$, $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$, $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8+}$, SiO_2
Polioksikation	$(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}^{4+}$
Sol oksida	TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol, $\text{SiAl}_4(\text{OH})_8$
Gabungan oksida logam	Al/Fe , Fe/Cr , Fe/Zr , La/Al , Cr/Al , LiNiO_x

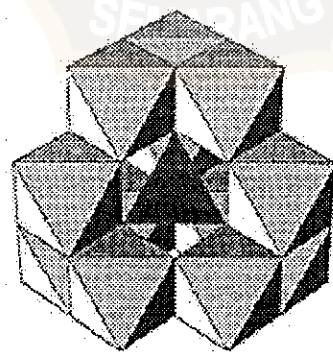
Pada pilar Al, umumnya banyak spesies ionik yang ada dalam larutan yang diantaranya adalah Al_3^{7+} , Al^{3+} , Al^{4+} , dan H^+ , sehingga proses pertukaran haruslah diterangkan sebagai suatu kompetisi antara ion-ion dan kation asal dalam lempung. Selektivitas pertukaran kation pada silikat tergantung pada muatan dan ukuran kation. Selektivitas meningkat untuk kation bermuatan besar dan laju pertukaran berkurang untuk spesies yang lebih meruah, sehingga dapat diperkirakan bahwa pada kation Al_3^{7+} akan dipertukarkan secara khusus (Figueras, 1998).

2.6 Pilar aluminium dan zirkonium

Interkalasi oleh hidrokation aluminium telah dipelajari secara detail. Berdasarkan uji dengan x-ray terlihat adanya spesies $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Spesies polimer ini terdiri dari 12 oktahedral Al dan tetrahedral berpusat Al,

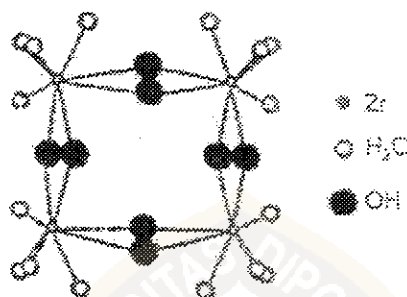
seperti dalam gambar 2.5. Proses kimia yang terlibat di sini adalah pertukaran ion dan dapat diprediksi bahwa faktor kimia dan fisika akan mempunyai pengaruh pada derajat pertukaran dan distribusi kation dalam partikel lempung (Figueras, 1998).

Di antara semua lempung terpillar, hanya lempung terpillar aluminium yang menunjukkan distribusi pori yang rapat. Hidrolisis aluminium paling mudah dikontrol dan dimensi pilar tidak terlalu sensitif terhadap perbedaan kondisi hidrolisis. Jarak bebas antar lapis (*interlayer free spacing=IFS*) yang diperoleh berkisar antara 7-10 Å. Umumnya spesies pemilar aluminium dibuat dengan cara hidrolisis garam Al^{3+} dengan 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. Strukturnya digambarkan sebagai *prolate spheroid* yang terdiri dari satu tetrahedral pusat AlO_4 yang dikelilingi oleh 12 oktahedral alumina hidroksida. Tiga oktahedral yang memakai sisi bersama (*edge-sharing octahedral*) memiliki sudut bebas yang ditempati oleh oksigen, gugus hidroksi jembatan atau molekul air jembatan. Tiap ion Al^{3+} oktahedral berada pada jarak yang sama dengan tetangganya.



Gambar 2.5: Struktur $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Ohtsuka, 1997)

Tetramer zirkonium dapat berpolimerisasi membentuk lapisan yang terikat secara bersama membentuk suatu pilar polimer tiga dimensi. Tinggi pilar ini ditentukan oleh jumlah lapisan yang ada, tergantung pada kondisi hidrolisis. Pengontrolan yang hati-hati dari reaksi polimerisasi akan menghasilkan lempung terpillar dengan *basal spacing* yang berbeda tetapi umumnya diperoleh distribusi ukuran pori (*pore size distribution=PSB*) yang lebar (Vansant dan Cool, 1998). Struktur zirkonium disajikan dalam gambar 2.6.



Gambar 2.6: Struktur polimer zirkonium (Vansant dan Cool, 1998)

Lempung terpillar zirkonium menarik perhatian karena stabil pada suhu tinggi, memiliki luas permukaan tinggi, dan jarak antar lapis 10 Å. Pada larutan berair dan suhu kamar membentuk kation tetramerik $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ dan pembentukan interkalasi tetramer zirkonium dilaporkan sebagai reaksi smektit dengan larutan oksiklorida zirkonium pada suhu kamar. Penambahan basa ke larutan oksiklorida zirkonium atau pemanasan atau pemeraman menyebabkan polimerisasi hidrolitik dari tetramer zirkonium (Vansant dan Cool, 1998).

2.7 Kalsinasi

Proses kalsinasi mengubah polioksikation Al dan Zr menjadi pilar alumina oksida kaku (Vansant dan Cool, 1998). Proses pemanasan ini diperlukan untuk mendapatkan lempung terpillar stabil dengan mikroporositas permanen yang tidak mengalami pengembangan (*swelling*) dan hidrolisis. Kalsinasi, dehidrasi dan reaksi dehidroksilasi pilar menyebabkan *precursor* pilar berubah menjadi partikel oksida netral. Keseimbangan elektrik diperoleh dengan cara membebaskan proton.



Proton yang dibebaskan akan berpindah ke posisi oktahedral kosong pada lempung dioktahedral. Beberapa masalah muncul karena banyaknya CEC (*Capacity Exchange Cation*) yang hilang. Sementara pada trioktahedral hektorit dan laponit masalah migrasi proton dapat dihindari. Proton tetap berada pada daerah antar lapis lempung terpillar dan masih memungkinkan untuk pertukaran ion selanjutnya (Vansant dan Cool, 1998).