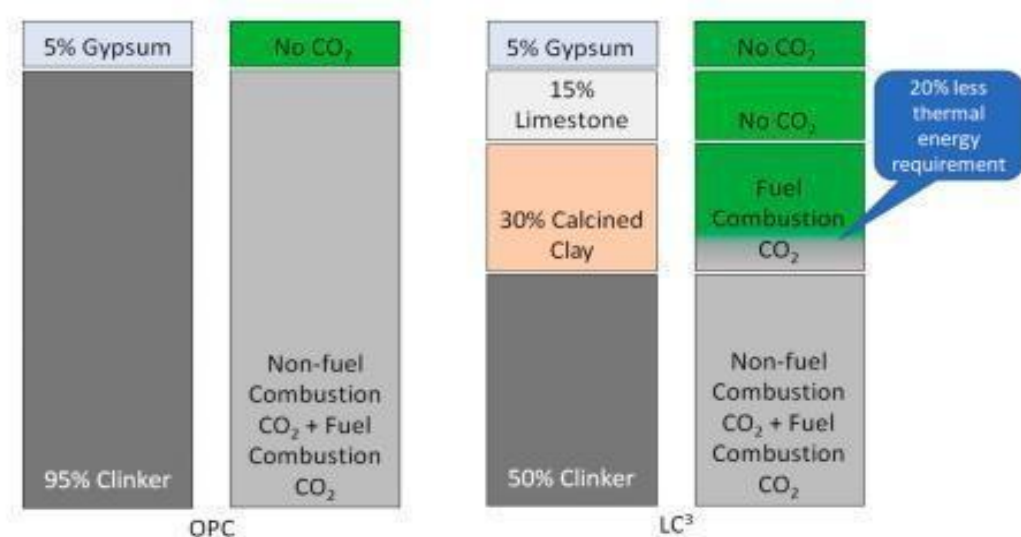
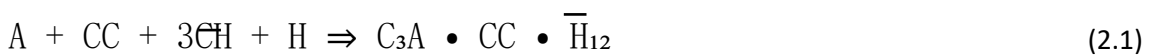


2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Limestone Calcined Clay Cement*

Limestone Calcined Clay Cement adalah jenis campuran semen yang terdiri dari klinker, *Calcined clays*, batu kapur, serta gypsum. Kombinasi *Calcined clay* serta limestone menjadi substitusi untuk klinker dengan berbagai proporsi dan gipsum untuk meningkatkan *workability* dari semen. Perkembangan dalam ilmu LC3 memungkinkan campuran semen yang lebih ramah lingkungan dengan penggunaan klinker yang lebih sedikit tanpa mempengaruhi kekuatan dan mutu beton secara negatif. Penambahan *Limestone* memicu dan membantu hidrasi klinker dengan menyediakan permukaan untuk hidrasi (sebagai filler) serta berkontribusi dalam reaksi hidrasi saat ada aluminat (Scrivener et al., 2019). Penambahan *Limestone* bersama dengan *Calcined clay* membuat campuran semen lebih ekonomis serta memungkinkan substitusi klinker yang lebih banyak dari 30% (Batas PPC30) hingga mencapai 50% substitusi klinker (LC3-50). Hal ini dikarenakan selain sifat *pozzolanic* dari *calcined clay*, dalam LC3 juga terjadi reaksi antara Aluminat dari *metakaolin* dengan *portlandite* serta *Calcium Carbonate* menghasilkan *carboaluminate* seperti pada Persamaan 2.1 (Antoni et al., 2012). Substitusi 15% dari klinker menjadi tanah liat yang kaya akan *pozzolan* setelah dikalsinasi menunjukkan tidak ada perubahan pada kekuatan semen (Kaminskas et al., 2018).

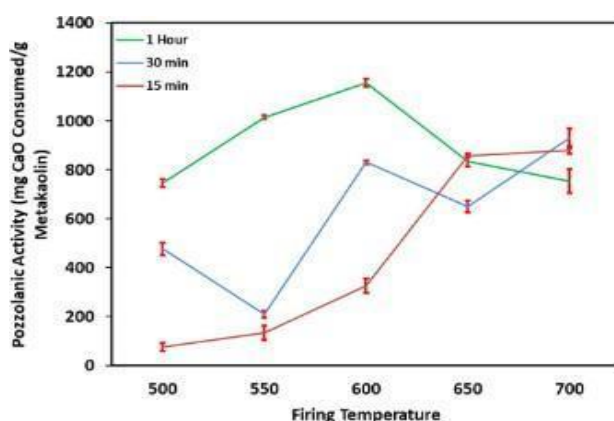


Gambar 2.1. Komposisi OPC, LC3-65, dan LC3-50

Sumber: Sharma et al. (2021). *Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review*. Cement and Concrete Research 149, p. 2.

Tanah liat yang digunakan dalam LC3 umumnya menggunakan tanah liat yang mengandung setidaknya 40% kaolin dan pada LC3-50 (50% Klinker) mampu menghasilkan kekuatan yang serupa dengan OPC pada umur 7 hari (Scrivener et al., 2019).

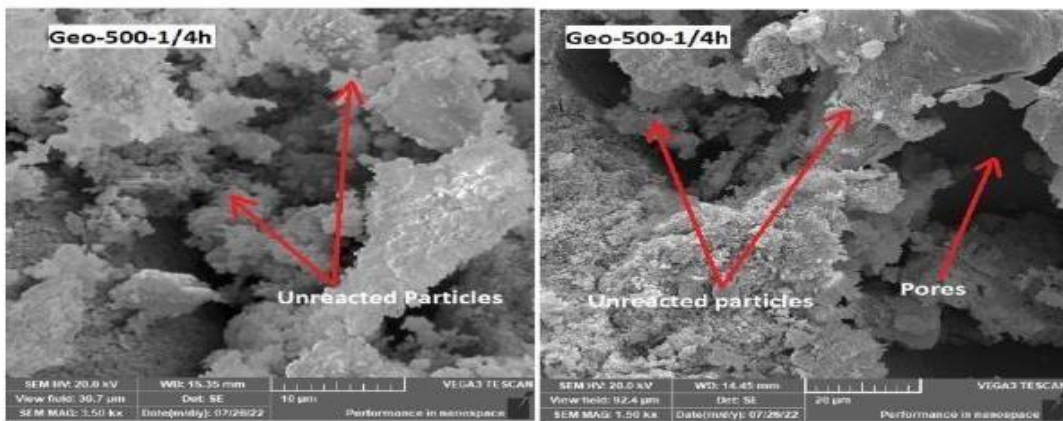
Sebuah penelitian oleh Khaled et al. (2023) mempelajari pengaruh suhu kalsinasi (500-700°C) serta durasi (15, 30, dan 60 menit) terhadap reaktivitas kaolin. Gambar 2.2 yang didapat dari hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa spesimen menghasilkan sifat *pozzolanic* yang tertinggi ketika dikalsinasi pada suhu 600°C selama 1 jam. Pada durasi 15 dan 30 belum cukup untuk menghasilkan *pozzolan* yang optimal.



Gambar 2.2. Grafik Aktivitas *pozzolanic* material terhadap suhu dan durasi kalsinasi

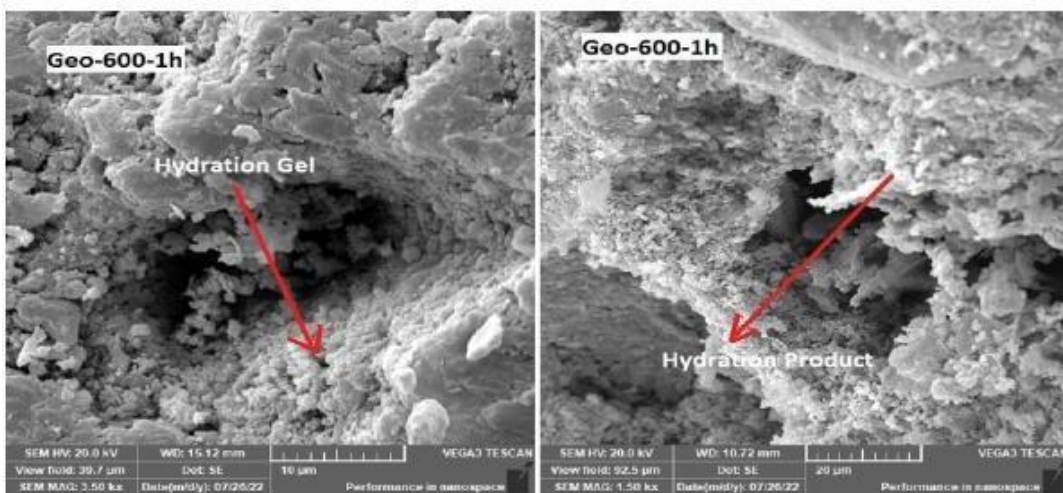
Sumber: Khaled et al. (2023). *Optimization of kaolin into Metakaolin: Calcination Conditions, mix design and curing temperature to develop alkali activated binder*. Ain Shams Engineering Journal, p. 5.

Kalsinasi di atas suhu 600°C khususnya pada durasi 60 menit mengakibatkan penurunan sifat *pozzolan* pada specimen. Ditemukan bahwa suhu 600°C selama 60 menit seperti pada Gambar 2.4 memberikan hasil kalsinasi yang paling optimal dan memberikan kondisi terbaik untuk merubah *crystalline* kaolin menjadi *amorphous* kaolin (kaolin menjadi metakaolin) yang reaktif dilihat dari banyaknya produk hidrasi yang dihasilkan. Pada suhu 500°C seperti pada Gambar 2.3, perubahan pada *crystalline* kaolin belum terjadi dan masih banyak partikel yang belum bereaksi. Pada suhu 700°C seperti pada Gambar 2.5, kaolin yang *amorphous* mulai mengalami perubahan menjadi *recrystallized metakaolin* yang tidak reaktif dapat dilihat dari berkurangnya produk hidrasi dan banyaknya partikel yang tidak bereaksi.



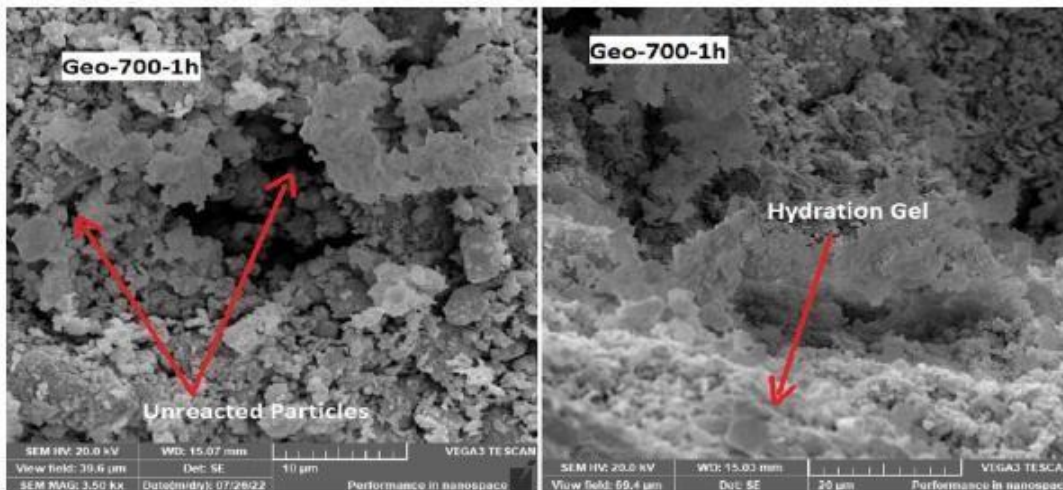
Gambar 2.3. Mikrostruktur specimen 500°C

Sumber: Khaled et al. (2023). *Optimization of kaolin into Metakaolin: Calcination Conditions, mix design and curing temperature to develop alkali activated binder*. Ain Shams Engineering Journal, p. 9.



Gambar 2.4. Mikrostruktur specimen 600°C

Sumber: Khaled et al. (2023). *Optimization of kaolin into Metakaolin: Calcination Conditions, mix design and curing temperature to develop alkali activated binder*. Ain Shams Engineering Journal, p. 10.

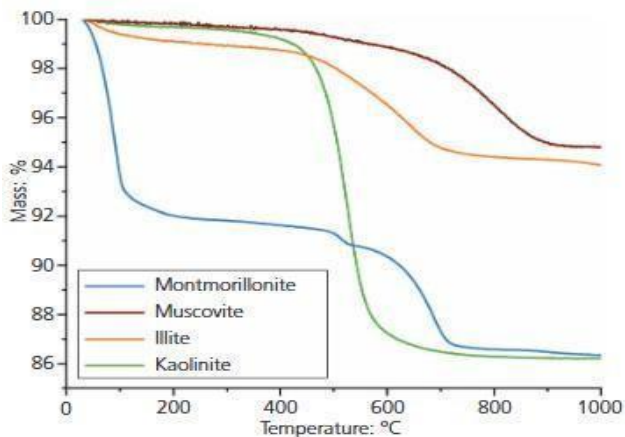


Gambar 2.5. Mikrostruktur specimen 700°C

Sumber: Khaled et al. (2023). *Optimization of kaolin into Metakaolin: Calcination Conditions, mix design and curing temperature to develop alkali activated binder*. Ain Shams Engineering Journal, p. 10.

2.2 Low Grade Clay

Tanah liat seringkali mengandung mineral seperti *kaolinite*, *illite*, serta *montmorillonite*. Kandungan mineral pada tanah liat sangat mempengaruhi pada performa *Calcined clay* yang dihasilkan khususnya dalam sifat *pozzolanic*-nya. Tanah liat berkaolin khususnya mampu menjadi SCM yang efektif setelah melalui proses kalsinasi (Scrivener et al., 2018). Komposisi mineral yang terkandung dalam tanah liat sangat bervariasi dan tiap lokasi memiliki tanah liat yang unik sehingga perlu untuk mengetahui kandungan dalam tanah liat yang akan digunakan khususnya dalam pembuatan LC3. Proses *Thermogravimetric analysis (TGA)* dapat digunakan untuk mengidentifikasi kandungan mineral dalam tanah liat. Mineral seperti *Kaolinite*, *illite*, *montmorillonite*, dan *muscovite* yang terkandung dalam tanah liat mengalami dehidroksilasi pada suhu yang berbeda-beda seperti pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Grafik hasil TGA tanah liat dengan kandungan *kaolinite*, *illite*, *montmorillonite*, dan *muscovite*

Sumber: Scrivener et al. (2019). *Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3)*. Themed issue: green materials fordurable infrastructure, p. 28.

Persamaan 2.2 dapat digunakan untuk mencari kandungan kaolin dalam sampel tanah liat dengan melihat penurunan massa yang terjadi ($wt\%_{kaol-OH}$) dalam proses dehidroksilasi kaolin (terjadi pada suhu 400-650°C) dengan $M_{kaolinite}$ ($Al_2(OH)_4Si_2O_5$) sebagai massa molekular kaolin dan M_{water} (H_2O) sebagai massa molekular air serta $wt\%_{kaolinite}$ sebagai kandungan kaolin.

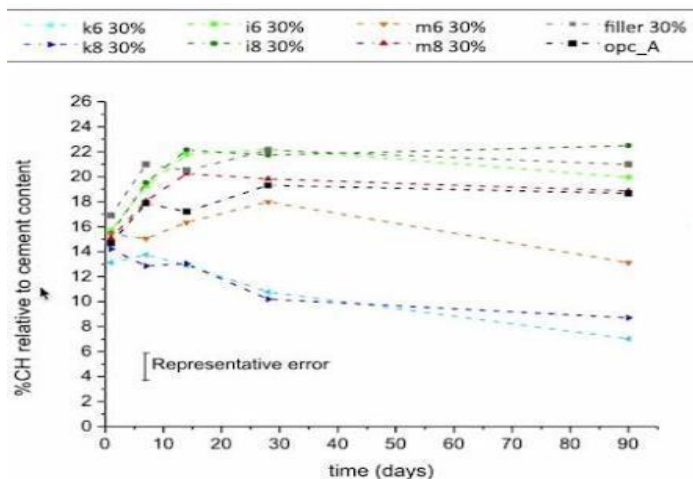
$$wt\%_{kaolinite} = wt\%_{kaol-OH} \frac{M_{kaolinite}}{2M_{water}} \quad (2.2)$$

Sumber: Scrivener et al. (2019). *Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3)*. Themed issue: green materials fordurable infrastructure, p. 28.

Tanah liat berkaolin telah banyak digunakan dalam berbagai industri. Tanah liat berkaolin atau yang biasa disebut dengan *Kaolin Clay* dapat ditemukan mulai dari dalam pembuatan produk-produk *porcelain* hingga dalam industri kosmetik. *Kaolin Clay* dalam kondisi aslinya merupakan senyawa yang *inert* atau tidak bereaksi dengan elemen lain. Proses kalsinasi mampu merubah kereaktifan *Kaolin Clay* menjadi senyawa yang *pozzolanic* dan produk inilah bersama dengan batu kapur yang kemudian dimanfaatkan sebagai pengganti *Clinker* dalam *Limestone Calcined Clay Cement* (Scrivener et al., 2018). Tanah liat dengan kandungan kaolin tinggi memiliki *demand* yang tinggi sehingga ketersediaannya lebih terbatas dan memiliki harga yang relatif tinggi untuk digunakan sebagai bahan semen sedangkan *Low Grade Clay* dengan kandungan Kaolin rendah tersedia dalam jumlah yang banyak terutama sebagai produk sisa dalam pertambangan tanah liat. *Low Grade Clay* dapat ditemukan di banyak lokasi di dunia dan tersedia

secara melimpah (Ayati et al., 2022).

Mineral seperti *montmorillonite*, *illite*, *kaolinite*, dan *muscovite* menunjukkan sifat *pozzolanic* bahkan dalam wujud mentahnya namun, metakaolin yang merupakan hasil kalsinasi kaolin menunjukkan sifat *pozzolanic* yang terbesar (Jaskulski et al., 2020). Sebuah penelitian menunjukkan bahwa mineral lain seperti *montmorillonite* juga menunjukkan peningkatan sifat *pozzolanic* yang semakin besar setelah melalui proses kalsinasi (He et al., 1995). Gambar 2.7 menggambarkan reaktivitas berbagai jenis tanah liat dan menunjukkan seberapa banyak CH (Calsium Hidroksida) yang bereaksi dengan *pozzolan* (semakin rendah CH yang tersisa, semakin reaktif tanah liat tersebut), hasil ini menunjukkan bahwa meskipun kaolin merupakan mineral yang sangat berguna dalam menghasilkan SCM dari *Calcined clay*, mineral ini bukan satu- satunya mineral dalam tanah liat yang mampu menghasilkan *pozzolan* (EPFL, 2018). Berdasarkan hasil tersebut tanah liat dengan komposisi berkandungan kaolin yang rendah tetap dapat dimanfaatkan sebagai SCM selama memiliki mineral lain yang dapat bersifat *pozzolanic*.



Gambar 2.7. Grafik calcium hidroksida yang bereaksi dengan berbagai *pozzolan*

Sumber: EPFL, 2018.

2.3 Penelitian yang Telah Dilakukan

Kandungan kaolin dalam clay membedakan kualitas *clay*. *Clay* dengan kandungan kaolin tinggi (>40%) sering dikategorikan sebagai *high grade clay*, sedangkan *clay* dengan kandungan kaolin rendah (<40%) dikategorikan sebagai *low grade clay* dan menjadi *waste product* atau produk sisa dalam hasil pertambangan tanah liat. Penggunaan *Calcined Clay* sebagai Pozzolan mampu menurunkan penggunaan Klinker menjadi 65-75% saja sedangkan penggunaan kombinasi *calcined clay* dengan *limestone* mampu menurunkan penggunaan Klinker hingga

sekitar 50% dan menghasilkan hasil akhir dengan sifat mekanis yang sama dan peningkatan pada beberapa aspek durabilitas serta dengan biaya dan dampak terhadap lingkungan yang lebih rendah (Scrivener et al., 2018).

Sebuah penelitian terhadap *low grade clay* dengan kandungan kaolin <20% yang diperoleh dari berbagai lokasi di Inggris yang dilakukan oleh Ayati et al. pada 2022 untuk melihat potensi *low grade clay* sebagai SCM untuk menggantikan klinker. Tanah liat tersebut dikalsinasi pada suhu 750, 800, 850, dan 900 derajat Celcius. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa beberapa sampel terutama tanah liat dengan kandungan *illite* dan *smectite* yang tinggi mampu menghasilkan SCM dengan sifat *pozzolanic* yang lebih tinggi dibandingkan dengan SCM lain seperti *Pulverized Fly Ash* (PFA). Mortar yang dihasilkan mampu mencapai kekuatan tekan sekitar 90% dari 100% *Portland Cement mortar* pada 28 hari (Ayati et al., 2022).

Tabel 2.1.

Kandungan mineral dalam berbagai sampel tanah liat di Inggris

Table 1

List of clay sources and their geological formation: mineralogical composition and amorphous content of clays (as received), PFA and PC (CEM I) used in this study were measured by XRD Rietveld refinement with an internal standard (I: illite, S: smectite, I/S: interstratified illite/smectite, K: kaolinite, Ch: chlorite, Q: quartz, C: calcite, H: Hematite, M: Mullite P: pyrite, G: gypsum).

Sample	Geological Formation	Mineralogy											TiO ₂	Amorphous
		I	S	I/S	K	Ch	Q	C	H	M	P	G		
KIM	Kimmeridge Clay	—	—	45.0	5.8	7.0	22.4	5.8	—	—	1.3	—	—	12.7
KEL	Kellaways Clay	—	—	36.5	15.8	0.6	24.9	7.0	—	—	1.0	—	—	13.9
OXF	Oxford Clay	—	—	45.1	12.5	2.7	20.3	5.1	—	—	1.6	—	—	12.8
AMP	Amphill Clay	—	—	31.3	18.4	5.5	20.0	11.4	0.7	—	1.5	—	—	11.0
GLT	Gault Clay	11.7	30.5	—	8.9	—	20.3	7.1	—	—	3.0	—	—	18.4
LOX	Lower Oxford Clay	5.7	22.2	—	6.0	—	40.1	—	—	—	—	1.2	3.3 ^R	21.5
CMS	Coal Measure Shale	26.4 ^{Ph}	—	—	19.0	4.5	43.6	—	3.3	—	—	—	1.1 ^{An}	0.1
ALL	Alluvial Clay	19.9 ^{Ph}	—	—	3.7	11.8	32.8	—	—	—	—	—	5.2 ^R	26.5
PFA							11.5			13.1				75.4
PC		C ₂ S	C ₃ S	C ₂ A	C ₄ AF	Anhydrite								
		63.0	13.4	8.4	10.7	2.6								

^{Ph} Phlogopite was identified as the dominant mica.

^R Rutile polymorph of TiO₂.

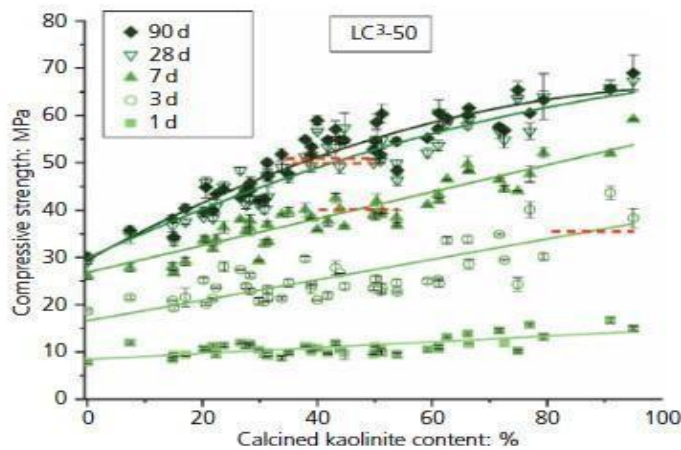
^{An} Anatase polymorph of TiO₂.

Sumber: Ayati et al. (2022). *Low-carbon cements: Potential for low-grade calcined clays to form supplementary cementitious materials*. Cleaner Materials, p. 2.

Berdasarkan Tabel 2.1, tanah liat pada sampel KIM, KEL, OXF, dan AMP mengandung mineral kaolin dan *chlorite* yang rendah (di bawah 20%) namun memiliki kandungan mineral *Illite/smectite* yang tinggi. Penelitian ini menunjukkan bahwa meskipun memiliki kandungan *chlorite* dan kaolin yang rendah, komposisi mineral tersebut mampu menghasilkan aktifitas *pozzolanic* yang tinggi karena sebagian mineral tanah liat yang ada berubah menjadi fase *amorphous* yang reaktif ketika dikenakan pada suhu tinggi seperti pada proses kalsinasi (Ayati et al., 2019). Proses kalsinasi juga membentuk aluminosilikat amorf yang bereaksi dalam

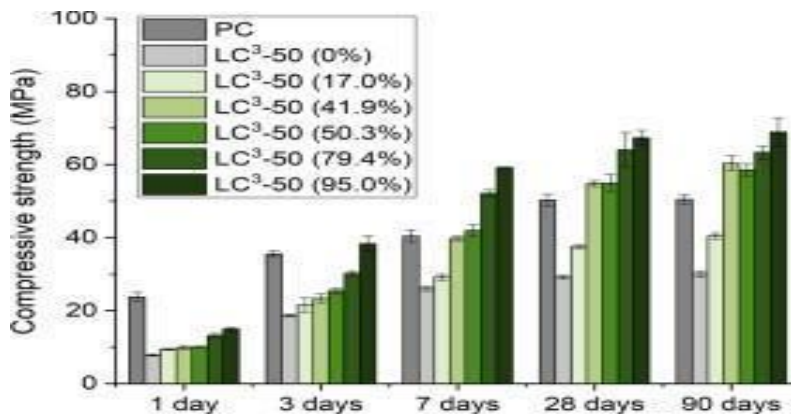
proses hidrasi PC untuk menghasilkan C-S-H (*Calcium silicate hydrate*) yang merupakan salah satu komponen utama dalam proses hidrasi semen (Tironi et al., 2013).

Hasil pengujian performa LC3-50 dengan berbagai tingkat kandungan kaolin menunjukkan bahwa LC3 yang mengandung setidaknya 40% kandungan kaolin mampu mencapai kekuatan OPC pada umur 28 hari sedangkan sampel dengan kandungan kaolin yang tinggi (<90%) mampu menyamai kekuatan OPC hanya dalam 3 hari namun tidak mengalami peningkatan kekuatan yang signifikan setelah usia 1 bulan.



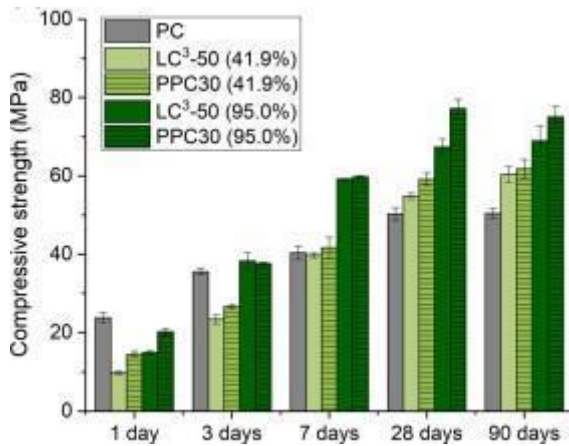
Gambar 2.8. Grafik kuat tekan LC3-50 dengan berbagai tingkat kandungan kaolin pada usia 1-90 hari

Sumber: Scrivener et al. (2019). *Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3)*. Cement and Concrete Research, p. 50.



Gambar 2.9. Grafik kuat tekan LC3-50 dengan berbagai tingkat kandungan kaolin

Sumber: Scrivener et al. (2018). *Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport*. Materials and Structures, p. 6.



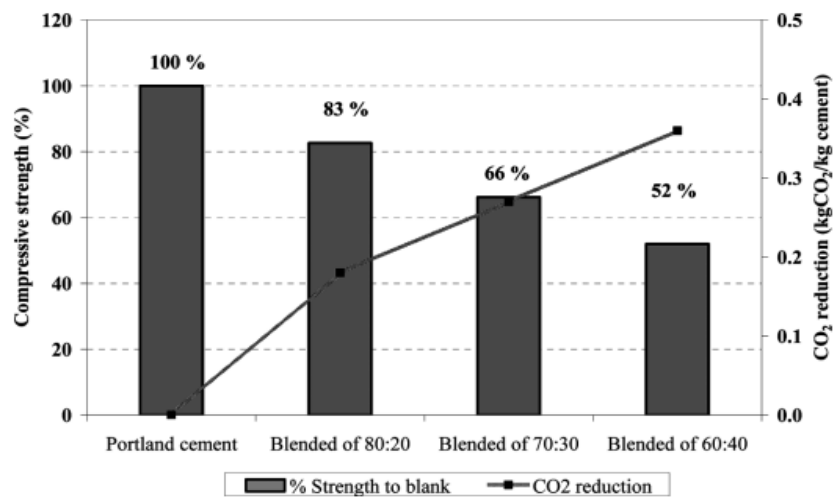
Gambar 2.10. Grafik perbandingan kuat tekan LC3 dan PPC30

Sumber: Scrivener et al. (2018). *Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport*. Materials and Structures, p. 6.

Sampel PPC30 dan LC3-50 dengan kandungan kaolin 95% menunjukkan kekuatan yang serupa dengan sampel kontrol OPC pada usia 3 hari dan peningkatan kekuatan yang signifikan pada usia 7 hari ke atas sedangkan sampel dengan kandungan kaolin 42% mampu menyamai OPC pada usia 7 hari dan menunjukkan peningkatan kekuatan pada usia 28 dan 90 hari.

2.4 Potensi Trass dan Ternary Blend

Selain tanah liat berkaolin, trass juga adalah salah satu SCM yang tersedia secara melimpah di Indonesia. Trass memiliki kandungan silika yang lebih tinggi dan kandungan alumina yang lebih rendah dibandingkan metakaolin dan *fly ash* (Manaf & Indrawati, 2011). Penelitian Manaf & Indrawati menunjukkan bahwa pada *binary blend Portland Cement* dan trass dengan 30% dan 40% substitusi klinker dengan trass mampu menghasilkan kuat tekan akhir sebesar 66% dan 52% dari kuat tekan 100% *Portland cement* seperti yang digambarkan pada Gambar 2.11. Manaf & Indrawati menyarankan penelitian yang lebih lanjut tentang *ternary blended cement* untuk meningkatkan kekuatan pada tingkat substitusi klinker yang lebih tinggi dari 20%. *Ternary blended cement* berpotensi dalam meningkatkan performa campuran semen dengan trass. Sebuah penelitian oleh Menendez et al. pada 2001 membandingkan *binary* dan *ternary blend* pada *blast-furnace slag* dan *Portland cement*. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa *ternary blend* dari *slag*, *Limestone*, dan *Portland cement* mampu menghasilkan kekuatan yang lebih tinggi dibandingkan *binary blend* dari *slag* dan *Portland cement* dengan tingkat substitusi semen yang sama (Menendez et al., 2001).



Gambar 2.11. Grafik perbandingan kuat tekan *Portland cement* dengan berbagai tingkat substitusi *trass*

Sumber: Manaf, A., & Indrawati, V. (2011). *Portland-Blended Cement with Reduced CO2 using Trass Pozzolan*. Journal of the Korean Chemical Society, p. 494.