

PILARISASI DAN KARAKTERISASI MONTMORILLONIT

Yulia Istinia, Karna Wijaya, Iqmal Tahir, dan Mudasir

Jurusan Kimia, FMIPA, UGM

Jl. Kaliurang, Bulak Sumur, Yogyakarta 55281

ABSTRAK

PILARISASI DAN KARAKTERISASI MONTMORILLONIT. Telah dilakukan pilarisasi montmorillonit dengan Cr_2O_3 dengan metode interkalasi dan karakterisasinya baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Sintesis lempung terpillar dilakukan melalui dua tahap yaitu tahap pembuatan *agent* pemilar berupa oligomer kation chrom dan pemiliran montmorillonit. Pembuatan oligomer dilakukan dengan melarutkan garam $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dalam air terdemineralisasi selama 36 jam dengan pemanasan pada suhu 95°C sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Pemiliran lempung dilakukan dengan melarutkan Na-montmorillonit ke dalam larutan campuran air terdemineralisasi dan aseton, selanjutnya mencampurkan suspensi tersebut ke dalam larutan oligomer sambil diaduk dengan pengaduk magnet pada suhu pemanasan 40°C selama 24 jam. Campuran disaring kemudian padatan yang diperoleh dikeringkan dan selanjutnya dikarakteristik menggunakan spektrofotometer inframerah, difraksi sinar-X, analisis adsorpsi gas dan analisis pengaktifan neutron. Analisis yang sama juga dilakukan pada Na-montmorillonit yang digunakan sebagai pembanding. Tahap selanjutnya adalah uji keasaman permukaan yang dilakukan secara kualitatif yaitu dengan metode spektrofotometer infra merah dan secara kuantitatif dengan metode gravimetri yaitu dengan mengadsorbisikan amoniak ke dalam montmorillonit terpillar Cr_2O_3 . Hasil penelitian menunjukkan bahwa pilarisasi Na-montmorillonit dengan Cr_2O_3 membentuk montmorillonit terpillar Cr_2O_3 dengan tinggi pilar sebesar $5,95\text{\AA}$. Pilarisasi juga mengakibatkan kenaikan luas permukaan spesifik dari $90,0587\text{ m}^2/\text{g}$ (Na-montmorillonit) menjadi $170,471\text{ m}^2/\text{g}$ (montmorillonit terpillar) dan volume total pori dari $60,9264 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ (Na-montmorillonit) menjadi $92,6631 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ (montmorillonit terpillar Cr_2O_3). Keasaman permukaan montmorillonit meningkat dari $0,6673\text{ mmol/g}$ (Na-Montmorillonit) menjadi $2,6965\text{ mmol/g}$ (montmorillonit terpillar Cr_2O_3).

Kata kunci : Lempung terpillar, montmorillonit, karakterisasi

ABSTRACT

PILLARIZATION AND CHARACTERIZATION OF MONTMORILLONITE. Pillarization of montmorillonite with Cr_2O_3 has been conducted by intercalation method and its characterization has been done. Pillarization was conducted in two steps. The first step was preparation of oligomer solution, by dispersing $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in demineralization water for 36 hours at 95°C . The second step was dispersion of Na-montmorillonite into solution of demineralization water and acetone and followed by dispersing the suspension of clay into oligomer solution for 24 hours at 40°C . The product was calcined at 200°C for 2 hours and then characterized by Infra Red Spectrophotometry, X-Ray Diffractometer, Gas Sorption Analysis and Neutron Activated Analysis Method. The same analysis was also performed for Na-montmorillonite as a reference. The next step was surface acidity determination measured qualitatively by Infra Red Spectrophotometry method and quantitatively by gravimetric method, that was performed by adsorbing ammonia into Cr_2O_3 -pillared clay. The experimental result exhibited that pillarization of Na-montmorillonite using Cr_2O_3 to form Cr_2O_3 -pillared montmorillonite caused an increasing of the interlayer of montmorillonite of 5.95\AA , resulted in an increasing of specific surface area of the montmorillonite from $90.0587\text{ m}^2/\text{g}$ (Na-montmorillonite) to $170.471\text{ m}^2/\text{g}$ (pillared montmorillonite), an increasing of total pore volume from $60.9264 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ (Na-montmorillonite) to $92.6631 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ (pillared montmorillonite) and an increasing surface acidity of montmorillonite from 0.6673 mmol/g (Na-montmorillonite) to 2.6965 mmol/g (pillared montmorillonite).

Key words : Pillared clay, montmorillonite, characterization

PENDAHULUAN

Indonesia adalah negara yang mempunyai potensi sumber daya mineral yang cukup besar dan berpeluang untuk dikembangkan. Salah satu mineral yang banyak terdapat di Indonesia adalah lempung

berupa tanah yang umumnya berwarna agak kecoklat-coklatan dan mudah dibentuk dalam keadaan basah serta mengeras dengan warna kemerah-merahan jika dibakar.

Di negara beriklim tropis kemungkinan terbentuknya lempung dari batuan segar sangat besar. Lempung terbentuk karena adanya pelapukan mekanik dan kimia. Selain itu lempung juga terjadi karena adanya perubahan yang disebabkan oleh pengaruh air atau cairan panas yang berasal dari dalam bumi yang disebut alterasi hidrotermal. Tanah lempung dalam kehidupan kita sehari-hari juga dapat diketahui manfaatnya baik secara langsung maupun tak langsung. Tanah tersebut selain digunakan untuk bahan pembuat batu bata, kerajinan tembikar dan genteng juga dapat dipakai sebagai bahan pengisi dalam industri kertas, cat dan karet sebagai penukar ion, kation, katalis dan adsorben [1,2,3,4].

Secara geologis tanah lempung adalah mineral alam dari keluarga silikat yang berbentuk kristal dengan struktur berlapis (sering disebut pula dengan struktur dua dimensional). Berdasarkan kandungan mineralnya, tanah lempung dapat dibedakan menjadi *smektit* (montmorillonit), *kaolit*, *haloisit*, *klorit* dan *ilit*. Di antara mineral-mineral lempung tersebut, *smektit* atau montmorillonit adalah kelompok lempung yang paling banyak menarik perhatian, karena montmorillonit memiliki kemampuan untuk mengembang. Selain itu mineral ini juga mempunyai kapasitas penukar ion yang tinggi sehingga mampu mengakomodasikan kation dalam antarlapisnya dalam jumlah besar. Penelitian ini menggunakan tanah lempung jenis montmorillonit/*smektit* dengan pertimbangan fakta-fakta tersebut. Montmorillonit mempunyai nama dagang bentonit [5,6,7].

Bentonit dapat dibagi menjadi dua golongan yaitu golongan Na-bentonit dan golongan Ca-bentonit. Golongan Na-bentonit banyak mengandung ion Na^+ daripada ion Mg^{2+} dan Ca^{2+} , memiliki sifat dapat mengembang bila direndam air dan dalam suspensinya dapat menambah kekentalan sedangkan Ca-bentonit banyak mengandung ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} daripada ion Na^+ , memiliki sifat sedikit menyerap air dan bila didispersikan ke dalam air akan cepat mengendap [8,9,10,11].

Dalam dunia industri kebutuhan montmorillonit semakin lama semakin meningkat, selain itu untuk mendapatkan produk montmorillonit yang memiliki sifat-sifat menguntungkan dan kestabilan yang tinggi perlu dilakukan modifikasi peningkatan kemampuan kerja lempung. Tanpa modifikasi, kemampuan kerja lempung umumnya tidak begitu tinggi. Salah satu bentuk modifikasi lempung yaitu pemiliran atau pilarisasi. Pilarisasi dapat dilakukan dengan interkalasi senyawa kompleks kation logam polihidroksi (Al-, Cr-, Zr-, Ti- dan Fe-polihidroksi) ke dalam antarlapis silikat lempung yang diikuti dengan kalsinasi untuk membentuk pilar-pilar oksida logam seperti Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 dan Fe_2O_3 . Proses pemiliran ini dapat meningkatkan kestabilan termal dan daripada sebelum dipilarkan [11,12,13,14].

Penelitian ini bertujuan untuk membuat bahan baru yaitu montmorillonit terpillar Cr_2O_3 dengan bahan baku bentonit Indonesia serta karakterisasi bahan tersebut baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Informasi yang diperoleh dari penelitian ini diharapkan dapat dikembangkan pada penelitian-penelitian berikutnya, khususnya aspek aplikasi bahan tersebut dalam industri.

METODE PERCOBAAN

Bahan

Dalam penelitian ini dibutuhkan bahan-bahan sebagai berikut: lempung alam Na-montmorillonit yang diperoleh dari PT. Tunas Inti Makmur (yang mempunyai komposisi SiO_2 61,02%; Al_2O_3 15,21%; Fe_2O_3 4,89%; TiO_2 0,62%; MgO 1,94%; K_2O 0,46%; Na_2O 3,45%; LOI (*Lost on Ignition*) 10,31%, kristal NaCl (p.a.), air demineralisasi yang diperoleh dari PAU, kristal $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, aseton (p.a.), Na_2CO_3 *anhydrous*, kertas saring lembaran, kertas saring *Whatman* 42, larutan AgNO_3 , kertas pH dan larutan amoniak (25% V/V).

Alat

Peralatan gelas seperti erlenmeyer, gelas beker, pengaduk kaca, gelas arloji, gelas ukur, pipet, dan pipet gondok.

Peralatan untuk preparasi sampel seperti penggerus porselin, pengayak 270 *mesh*, pengaduk magnet, termometer 100°C, *stirer Corning Hot Plate* PC 351, *dyer, oven*, neraca analitis (Mettler-AT 200), sentrifus (model OSK 6474B), *Furnace* (Thermolyne Type 21100 Tube-Furnace) dan Desikator.

Peralatan karakterisasi seperti Difraktometer Sinar-X (Shimadzu PC 6000), Spektrofotometer Infra Merah (Shimadzu model FTIR 8201 PC), Spektrometer Gamma jenis 92x Spektrum Master dan *Gas Sorption Analyzer* NOVA 1000.

Cara Kerja

Preparasi Na-montmorillonit

Lempung alam dalam hal ini bentonit yang sudah tersedia dalam bentuk bubuk, sebelum digunakan dicuci terlebih dahulu dengan air demineralisasi yaitu dengan diaduk selama 24 jam baru kemudian disaring, dikeringkan, digerus dan kemudian diayak dengan pengayak berukuran 270 *mesh*. Agar kandungan Natrium pada montmorillonit tersebut menjadi lebih kaya dilakukan penjenjuran dengan menggunakan NaCl dengan cara mendispersikan lempung alam yang sudah dicuci tersebut ke dalam larutan NaCl 1 M dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam sambil dipanaskan pada suhu 70 – 80 °C. Sedimen yang

diperlukan dipisahkan dari larutannya dengan cara disaring. Sedimen yang didapatkan kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 100 °C selama 24 jam.

Bahan yang sudah dikeringkan itu kemudian dihaluskan dan disaring dengan pengayak berukuran 270 mesh, selanjutnya dijenuhkan dengan larutan NaCl jenuh dan diaduk selama 24 jam tanpa pemanasan. Sedimen dipisahkan dengan disaring dan dicuci dengan air terdemineralisasi untuk membersihkan ion chlorida yang mungkin terdapat pada permukaan lempung montmorillonit. Untuk mengetahui apakah pencucian telah berhasil membersihkan ion klorida dari permukaan lempung dilakukan uji AgNO₃. Jika tidak terbentuk endapan AgCl akibat penetesan AgNO₃ ke dalam filtrat berarti permukaan lempung telah bersih dari ion-ion klorida. Sedimen yang didapatkan dikeringkan dalam oven dengan suhu 100 °C selama 24 jam, digerus lalu diayak dengan pengayak 270 mesh. Na-montmorillonit yang diperoleh dikarakterisasi dengan metode spektrofotometer infra merah, difraksi sinar-X dan Analisis Pengaktifan Neutron (APN).

Sintesis Montmorillonit Terpillar Cr₂O₃

Langkah pertama adalah pembuatan *agent* pemilar yaitu pembuatan larutan yang mengandung oligomer kation polioksikromium (Cr-sol). Untuk setiap 1g Na-montmorillonit dipergunakan 50 mL air demineralisasi dan 8 g Cr(NO₃)₃·9H₂O dan 2,2 g Na₂CO₃ yang ditambahkan secara berangsur-angsur sambil diaduk dengan pengaduk magnet. pH yang terukur tidak lebih dari 4,2. Setelah itu suhu dinaikkan menjadi 95 °C. Pengadukan yang disertai pemanasan ini dilakukan selama 36 jam. Kemudian larutan tersebut didiamkan selama 24 jam.

Langkah kedua yaitu membuat suspensi lempung yaitu dengan melarutkan Na-montmorillonit ke dalam larutan campuran air demineralisasi dan aseton dengan perbandingan air demineralisasi : aseton = 3 : 4. Untuk 1g Na-montmorillonit digunakan 100 mL larutan campuran (60 mL air demineralisasi dan 40 mL aseton). Suspensi itu diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam pada suhu kamar.

Langkah ketiga yaitu proses pemiliran yaitu menambahkan suspensi montmorillonit ke dalam *agent* pemilar. Penambahan dilakukan secara berangsur-angsur sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Setelah penambahan selesai, suhu dinaikkan menjadi 40 °C. Temperatur dijaga agar tetap konstan selama 24 jam. Fraksi dipisahkan dan dicuci dengan air demineralisasi kurang lebih selama 12 kali. Proses pemisahan dan pencucian dilakukan dengan jalan disentrifus. Hasil yang didapat berupa pasta berwarna hijau. Pasta itu kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 100 °C lalu digerus dan diayak dengan pengayak berukuran 270 mesh.

Langkah keempat yaitu kalsinasi. Fraksi padatan yang dihasilkan pada langkah sebelumnya dikalsinasi

pada suhu 200 °C selama 2 jam. Selanjutnya disebut sebagai montmorillonit terpillar Cr₂O₃. Untuk mengetahui telah terjadi pemiliran atau belum, bahan, baik berupa lempung tanpa perlakuan maupun setelah perlakuan dianalisis dengan metode difraksi sinar-X, spektrofotometri inframerah, metode serapan gas nitrogen dan untuk mengetahui kandungan chrom-nya, bahan dianalisis dengan alat Analisis Pengaktifan Neutron (APN).

Penentuan Keasaman Permukaan

Montmorillonit terpillar Cr₂O₃ sebanyak 0,1 g yang telah dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C dimasukkan ke dalam krus porselin, selanjutnya dimasukkan ke dalam desikator yang didalamnya diberi uap amoniak (NH₃). Desikator ditutup dan dibiarkan kontak dengan uap amoniak selama 24 jam, kemudian desikator dibuka dan amoniak yang ada dalam krus porselin dibiarkan menguap di udara selama 4 jam, selanjutnya lempung ditimbang dengan teliti. Berat amoniak yang teradsorpsi dapat dihitung dari selisih berat sebelum dan setelah mengadsorpsi amoniak. Untuk menghitung keasaman lempung digunakan rumus sebagai berikut:

$$K_{al} = \frac{W_2 \times 1000}{M_b \times W_1}$$

Dimana :

K_{al} = keasaman lempung (mmol/gram)

W₁ = berat lempung (gram)

W₂ = berat basa yang teradsorpsi (gram)

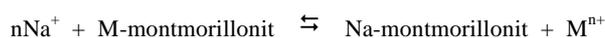
M_b = berat molekul basa (amoniak = 17,03 gram/mol)

Selanjutnya lempung dianalisis dengan metode spektrofotometer infra merah untuk mengetahui amoniak sudah benar-benar teradsorpsi pada montmorillonit terpillar Cr₂O₃.

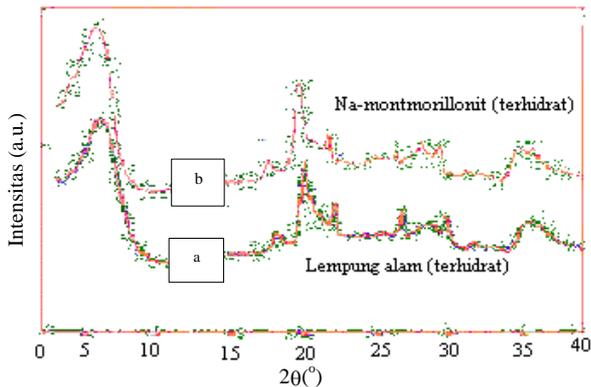
HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi Lempung Na-montmorillonit

Proses penjenuhan bertujuan untuk membuat Na-montmorillonit yang bersifat mudah mengembang. Proses penjenuhan dilakukan dalam dua tahap yaitu dengan larutan NaCl 1M dan larutan NaCl jenuh. Tahap



pertama dimaksudkan untuk mengawali terjadinya reaksi pertukaran kation-kation selain Na⁺ (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ dan sebagainya) yaitu untuk membuka dan mengaktifkan ruang antar lapis montmorillonit. Dengan terjadinya reaksi pertukaran kation-kation tersebut diharapkan sebagian besar kation-kation selain Na⁺ dapat tergantikan oleh kation Na⁺. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



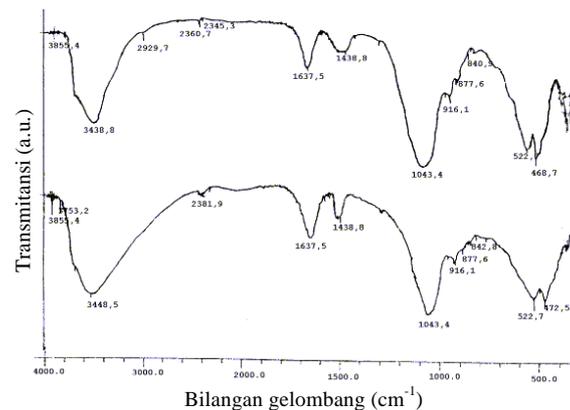
Gambar 1. Difraktogram lempung alam terhidrat (a) dan Na-montmorillonit terhidrat (b).

Kation-kation dalam lempung yang mempunyai valensi lebih dari Na^+ akan sulit tergantikan oleh Na^+ , untuk itu digunakan konsentrasi larutan NaCl yang jenuh yang merupakan proses penjenuhan tahap kedua. Penjenuhan pertama dilakukan pada suhu $70\text{--}80^\circ\text{C}$ selama 24 jam sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Proses penjenuhan kedua dilakukan pada suhu kamar yang juga dilakukan pengadukan selama 24 jam dengan pengaduk magnet. Produk kering yang dihasilkan disebut Na-montmorillonit. Untuk mengetahui apakah terjadi perbedaan antara sebelum dan sesudah dijenuhkan, dilakukan analisis difraksi sinar-X yang menghasilkan difraktogram pada Gambar 1.

Dari hasil analisis dapat diketahui bahwa jarak antar lapis (d_{100}) Na-montmorillonit sebesar $15,17 \text{ \AA}$ yang setara dengan harga $2\theta = 5,82^\circ$. Harga 2θ ini merupakan salah satu petunjuk adanya mineral montmorillonit sebagai mineral penyusun utama dalam lempung Na-montmorillonit terhidrat yang dianalisis. Mineral montmorillonit dalam lempung juga dicirikan oleh adanya puncak pada sudut $2\theta = 19,88^\circ$ yang setara dengan jarak antar lapis sebesar $4,46 \text{ \AA}$. Jika dibandingkan dengan lempung alam sebelum dijenuhkan, pada analisis difraksi sinar-X ini, yang diberikan pada Gambar 1, memberikan sedikit perbedaan yaitu terjadi perubahan pada jarak antar lapis (d_{100}) lempung alam. Pada lempung alam mempunyai jarak antar lapis = $14,90 \text{ \AA}$ yang setara dengan harga $2\theta = 5,93^\circ$ dan $4,45 \text{ \AA}$ yang setara dengan harga $2\theta = 19,92^\circ$.

Lempung Na-montmorillonit memiliki refleksi intensitas yang relatif lebih ramping pada puncaknya bila dibandingkan dengan lempung alam. Akan lebih jelas dilihat pada Gambar 1. Hal ini menunjukkan kristalinitas lempung Na-montmorillonit lebih seragam (homokation Na^+) dibanding dengan lempung alam yang relatif masih heterokation. Refleksi intensitas difraksi sinar-X mengindikasikan tentang konsentrasi, kesempurnaan kristal dan kerapatan susunan atom dalam kristal. Semakin ramping refleksi intensitas suatu material maka sifat kekristalannya akan semakin baik dengan susunan atom semakin rapat.

Hasil analisis dengan FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 2, menunjukkan bahwa baik lempung Na-montmorillonit maupun lempung alam masing-masing menunjukkan vibrasi karakteristik yang dimiliki oleh montmorillonit yaitu bilangan 1041 cm^{-1} merupakan vibrasi serapan Si-O-Si (*stretching*), bilangan gelombang $918,1 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi Al-O, bilangan gelombang $798,55 \text{ cm}^{-1}$ dan $794,6 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi OH (regangan) yang terikat Fe^{3+} dan Al^{3+} . Penjenuhan dengan NaCl hanya mengakibatkan pergeseran bilangan gelombang vibrasi OH (regang) dari $3448,5 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3438,8 \text{ cm}^{-1}$. Penurunan bilangan gelombang vibrasi OH (regang) pada Na-montmorillonit disebabkan karena melemahnya kekuatan ikatan OH sebagai akibat jumlah Na yang semakin banyak dimana kation Na^+ mempunyai kemampuan mengikat gugus OH lebih lemah dibandingkan Ca^{2+} yang juga terkandung dalam lempung montmorillonit. Hal ini juga didukung oleh penelitian yang dilakukan Xu [10] yang menyatakan bahwa posisi dan adsorptivitas struktur O-H dipengaruhi oleh kandungan H_2O dan jenis kation yang ditukarkan. Penurunan frekuensi ikatan disebabkan oleh dehidrasi yang berpengaruh terhadap vibrasi O-H sehingga terjadi pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil [11].



Gambar 2. Spektrum FTIR lempung alam terhidrat dan Na-montmorillonit terhidrat

Analisis selanjutnya dengan metode APN yaitu untuk mengetahui kandungan Na pada lempung alam dan lempung Na-montmorillonit. Pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa setelah penjenuhan dengan larutan NaCl , terjadi peningkatan jumlah kandungan Na walaupun sangat kecil perubahannya.

Tabel 1. Kandungan Na dalam lempung alam dan Na-montmorillonit

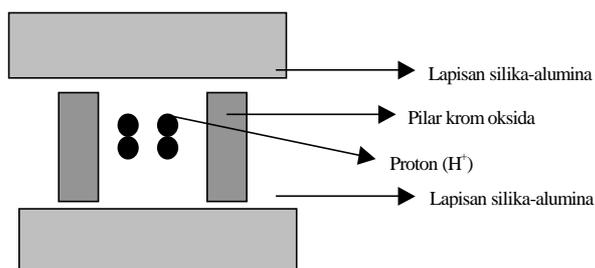
Jenis Sampel	Kandungan Na (%b/b)
Lempung alam	2,56
Na-montmorillonit	6,75

Interkalasi dan Pilarisasi Lempung Na-Montmorillonit

Proses pembuatan lempung terpillar Cr_2O_3 -montmorillonit melalui beberapa tahapan yaitu tahap pembuatan oligomer, tahap pembuatan suspensi, tahap interkalasi dan tahap kalsinasi. Tahap pembuatan oligomer yaitu tahap pembuatan polioksokation kromium sebagai *agent* pemilar ke dalam ruang antar lapis lempung Na-montmorillonit. Oligomer ini dibuat melalui hidrolisis garam krom (III) nitrat nano hidrat $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ dengan menggunakan *agent* penghidrolisis natrium karbonat (Na_2CO_3). Tahap pembuatan suspensi lempung yaitu dengan melarutkan lempung Na-montmorillonit ke dalam larutan campuran dari aseton dan air bebas mineral. Aseton ini berfungsi untuk mengurangi tingkat kepolaran air dan kepolaran permukaan lempung yang akan memisahkan antar partikel lempung menjadi suspensi yang lebih sempurna dengan adanya proses pengadukan.

Tahap interkalasi yaitu tahap dimana oligomer yang dibuat akan menggantikan posisi kation-kation yang terdapat dalam ruang antar lapis lempung terutama Na^+ . Ini dapat terjadi karena ikatan yang ada pada antar lapisan lempung Na-montmorillonit relatif lemah. Muatan negatif yang terdapat pada lapisan lempung akan menjadi gaya pendorong (*driving force*) interaksi elektrostatis antar polioksokation kromium dengan lapisan lempung Na-montmorillonit. Adanya molekul-molekul air yang menghidrasi Na^+ di dalam ruang antar lapis lempung montmorillonit akan mampu mempertahankan lapisan-lapisan lempung tersebut agar tetap terpisah sehingga dapat menurunkan medan listrik antar permukaan lempung dan kation Na^+ yang dipertukarkan [12]. Dengan keadaan demikian akan semakin mudah bagi polioksokation kromium untuk mengganti kation Na^+ . Ukuran polioksokation kromium relatif lebih besar dibandingkan kation Na^+ sehingga diharapkan jarak antar lapis lempung menjadi lebih besar setelah proses pemiliran.

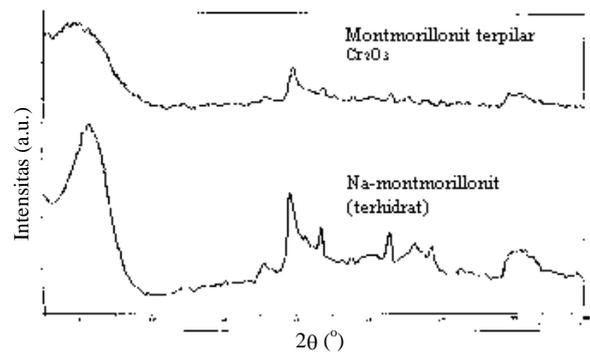
Tahap selanjutnya adalah tahap kalsinasi yaitu dengan memanaskan lempung pada suhu $200\text{ }^\circ\text{C}$ yang merupakan proses terbentuknya pilar-pilar oksida logam Cr_2O_3 yang memisahkan lapisan silikat lempung Na-montmorillonit seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3. Pada perlakuan kalsinasi ini akan terjadi reaksi dehidrasi dan dehidroksilasi sehingga polioksokation



Gambar 3. Pilar krom dalam ruang antarlapis lempung

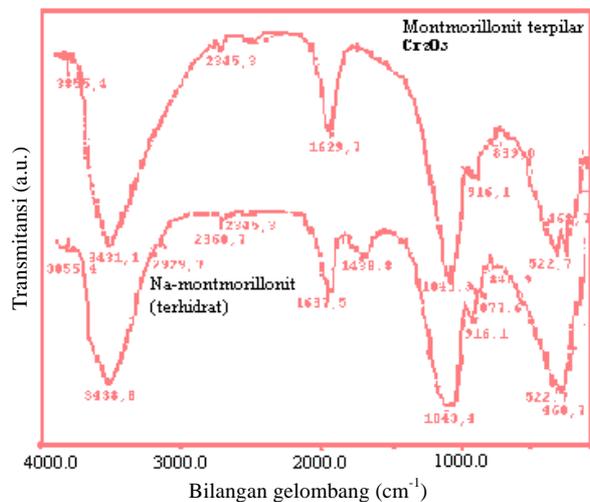
kromium akan berubah menjadi krom oksida stabil yang nantinya akan berperan sebagai pilar atau tiang yang akan menjaga terpisahnya lapisan-lapisan silikat antarlapis lempung. Di samping itu, juga akan terjadi pelepasan proton (H^+) yang akan menetralkan muatan lempung.

Untuk mengetahui apakah pemiliran terjadi pada lempung Na-montmorillonit dilakukan karakterisasi dengan analisis difraksi sinar-X (XRD), spektrofotometer infra merah, analisis isoterm BET dan analisis pengaktifan neutron.



Gambar 4. Difraktogram Na-montmorillonit terhidrat dan montmorillonit terpillar Cr_2O_3

Hasil pada analisis XRD, didapatkan informasi bahwa terjadi pergeseran *basal spacing* d_{001} ke arah kiri yang terdapat pada difraktogram montmorillonit terpillar Cr_2O_3 bila dibandingkan pada difraktogram lempung Na-montmorillonit (terhidrat) yaitu dari $15,17\text{ \AA}$ yang setara dengan harga $2\theta = 5,82^\circ$ menjadi $15,55\text{ \AA}$ yang setara dengan harga $2\theta = 5,68^\circ$, seperti yang tersaji pada Gambar 4. Ketinggian pilar yang terbentuk dapat ditentukan dengan menghitung selisih antara *basal spacing* d_{001} dari montmorillonit terpillar Cr_2O_3 dengan ketebalan lapisan silikat $9,6\text{ \AA}$. Dalam penelitian ini didapatkan tinggi pilar sebesar $5,95\text{ \AA}$ ($15,55\text{ \AA} - 9,6\text{ \AA}$).



Gambar 5. Spektrum FTIR pada Na-montmorillonit (terhidrat) dan montmorillonit terpillar Cr_2O_3 .

Terbentuknya pilar menyebabkan terjadinya perubahan sifat-sifat fisik maupun kimia seperti luas permukaan spesifik, porositas dan keasaman permukaan.

Hasil karakterisasi dari analisis spektrofotometer infra merah menunjukkan bahwa pada montmorillonit terpillar Cr_2O_3 mempunyai spektrum yang hampir sama dengan lempung Na-montmorillonit. Dengan demikian dapat dikatakan kalau analisis menggunakan spektrofotometer inframerah sukar dilakukan untuk mengetahui telah terbentuk pilar atau belum. Perbandingan spektrum FTIR pada lempung Na-montmorillonit dengan montmorillonit terpillar Cr_2O_3 dapat dilihat pada Gambar 5.

Karakteristik selanjutnya analisis isoterm BET yaitu untuk mengetahui luas permukaan spesifik dan volume total pori. Pada Tabel 2 ditunjukkan hasil pengukuran *gas sorption analyzer* pada lempung Na-montmorillonit dan montmorillonit terpillar Cr_2O_3 . Terlihat terjadi peningkatan baik luas permukaan spesifik maupun volume total pori pada montmorillonit terpillar Cr_2O_3 dibandingkan lempung Na-montmorillonit. Hal ini disebabkan oleh telah terbentuknya struktur jaringan mikropori baru akibat pilarisasi.

Tabel 2. Hasil pengukuran luas permukaan spesifik dan volume total pori pada lempung Na-montmorillonit dan montmorillonit terpillar Cr_2O_3 .

Jenis sampel	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Volume total pori ($10^{-3} cm^3/g$)
Na-montmorillonit	90,0586	60,9263
Montmorillonit terpillar Cr_2O_3	170,4708	92,6631

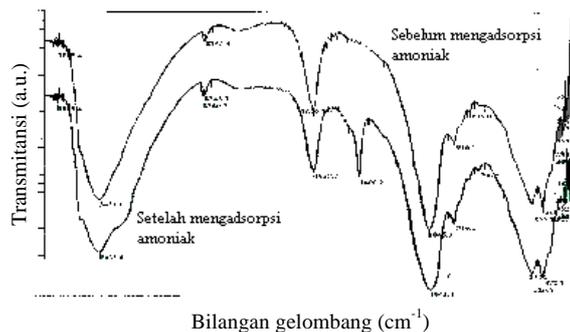
Karakterisasi terakhir yaitu APN untuk mengetahui kandungan Cr pada montmorillonit terpillar Cr_2O_3 . Tabel 3 memperlihatkan bahwa terjadi peningkatan kandungan Cr pada montmorillonit terpillar Cr_2O_3 bila dibandingkan dengan lempung Na-montmorillonit.

Tabel 3. Kandungan Cr pada lempung Na-montmorillonit dan montmorillonit terpillar Cr_2O_3

Nama sampel	Kandungan Cr (%b/b)
Na-montmorillonit	0,0096
Montmorillonit terpillar Cr_2O_3	21,0961

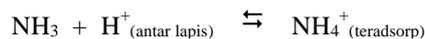
Keasaman Permukaan Padatan Montmorillonit Terpillar Cr_2O_3

Pada penelitian ini, pengukuran keasaman dari montmorillonit terpillar Cr_2O_3 dilakukan baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Cara kualitatif dilakukan dengan menggunakan metode spektrofotometer infra merah (FTIR) sedangkan cara kuantitatif dilakukan dengan menggunakan metode gravimetri dengan adsorpsi amoniak.



Gambar 6. Spektrum FTIR montmorillonit terpillar Cr_2O_3 sebelum dan setelah mengadsorpsi amoniak.

Dari spektrum FTIR pada Gambar 6 menunjukkan bahwa tidak ditemukan pita serapan pada panjang gelombang $1541,0 cm^{-1}$ pada montmorillonit terpillar Cr_2O_3 , yang merupakan ciri dari situs asam lewis (asam Lewis asimetri). Ini mungkin dikarenakan intensitasnya yang terlalu kecil sehingga tidak terdeteksi oleh alat. Ini berarti proton yang terdapat dalam antarlapis lempung cenderung bersifat asam *Bronsted* yang dapat ditunjukkan pada spektrum FTIR pada Gambar 6 dimana muncul pita serapan pada panjang gelombang $1400,2 cm^{-1}$ dan $1629,7 cm^{-1}$ yang merupakan vibrasi tekuk dari NH_4^+ yang terkemisorpsi pada situs asam *Bronsted*. Adanya situs asam *Bronsted* tersebut menandakan bahwa telah ada H^+ yang terperangkap dalam lempung sebagai kation yang berfungsi untuk menstabilkan muatan negatif alumina silikat. Dengan adanya basa NH_3 yang teradsorpsi pada lempung maka akan terjadi reaksi membentuk NH_4^+ (ion amonium). Reaksi yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut:



Seperti telah disebutkan di atas bahwa hasil dari penentuan keasaman permukaan dengan metode gravimetri tidaklah bersifat mutlak karena banyak hal yang dapat mempengaruhi hasil dari pengukuran. Adsorpsi amoniak pada penelitian ini dilakukan pada suhu kamar dan diperoleh hasil rerata sebesar $2,6965 mmol/g$.

Tabel 4. Hasil pengukuran keasaman lempung Na-montmorillonit terhidrat dan montmorillonit terpillar Cr_2O_3 secara gravimetri dengan adsorpsi amoniak.

Jenis sampel	Keasaman permukaan (mmol/g)
Na-montmorillonit terhidrat	0,6673
Montmorillonit terpillar Cr_2O_3	2,6965

Ketidakmutlakan harga keasaman yang didapat dari pengukuran secara gravimetri didukung oleh data penelitian sebelumnya [11,14] yang juga melakukan

pengukuran keasaman permukaan pada lempung Na-montmorillonit. Penelitian sebelumnya [14] didapatkan hasil bahwa lempung Na-montmorillonit mempunyai keasaman permukaan sebesar 0,5096 mmol/g [14], dan 1,6923 mmol/g [11]. Jika dibandingkan dengan lempung Na-montmorillonit, lempung terpillar Cr_2O_3 mengalami kenaikan nilai dari keasaman permukaan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4. Keasaman permukaan pada lempung terpillar diduga berasal dari ion H^+ yang menempati situs pertukaran pada permukaan antar lapis atau karena disosiasi air yang menghidratkan kation Cr^{3+} dan juga dapat berasal dari ikatan Al (VI)-O-M. Al(IV) adalah Al yang terkoordinasi oktahedral dan Mg adalah atom mensubstitusi Al pada lapisan oktahedral tersebut. Sumber situs asam lainnya adalah akibat efek pemanasan atau kalsinasi oligomer kationik yang menyebabkan terbentuknya pilar-pilar oksida logam dan pelepasan proton. Dengan metode gravimetri ini keasaman yang diperoleh merupakan gabungan dari keasaman *Bronsted* dan keasaman *Lewis*.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil karakterisasi dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Pilarisasi montmorillonit dengan oksida krom telah berhasil dengan cukup memuaskan.
2. Luas permukaan spesifik dan volume total pori montmorillonit terpillar Cr_2O_3 secara nyata lebih besar daripada Na-montmorillonit
3. Keasaman permukaan dari montmorillonit terpillar Cr_2O_3 relatif lebih besar daripada Na-montmorillonit.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dapat terlaksana berkat bantuan Dana Penelitian Hibah Bersaing X Tahun 2002, dari Direktorat Jenderal pendidikan Tinggi, DIKNAS, Republik Indonesia

DAFTAR ACUAN

- [1]. K.H.TAN, *Dasar-dasar Kimia Tanah*, Penerjemah Goenadi, D.H., Penyunting Radjaguguk, B., Cet. 5, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta (1982)
- [2]. M.S. BAKSH, E.S. KIKKIDES, and R.T. YANG, *Catalysis Science and Technology*, **5**, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York (1992)
- [3]. R.T. YANG, J.P. CHEM, E.S. KIKKINIDES and L.S. CHENG, *Ind.Eng.Che.,Res.*, **31**(1992) 1440-1445
- [4]. K. WIJAYA, *Eksakta*, **1** (2) (2000) 1-10
- [5]. H. VAN-OLPHEN, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry for Clay Technologist, Geologist, and Soil Scientist*, 2nd Ed., A Wiley-Interscience-Publication, Ontario (1977)

- [6]. T.J. PINNAVAIA, *Science*, **220**, (1983) 3365
- [7]. R. MOKAYA, and W.I. JONES, *J. Catal.* **153**, (1995) 76-85
- [8]. D.NURMANTIAS, *Sintesis Lempung Terpillar Al_2O_3 dan Pemanfaatannya Sebagai Inang Senyawa P-Nitroanilin*, Skripsi, FMIPA, UGM, Yogyakarta (2002)
- [9]. A.R. WEST, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley & Sons, New York, (1984)
- [10]. W. XU, C.T. JOHNSTON, P. PARKER and S.F. AGNEW, Infrared Study of Water Sorption in Li-, Ca-, and Mg-Exchanged (Swy-1 dan Saz-1) Montmorillonite, *Clays and Clay Miner.*, **28** (1) (2000) 120-131
- [11]. I.N. SIMPEN, *Preparasi dan Karakterisasi Lempung Montmorillonit Teraktivasi Asam Terpillar TiO_2* , Tesis, FMIPA UGM, Yogyakarta (2001)
- [12]. B. YULIANTO, *Sintesis Lempung Terpillar dan Uji Stabilitasnya terhadap Pengaruh Panas*, Skripsi, FMIPA, UGM, Yogyakarta (2001)
- [13]. M. BAIKUNI, *Pilarisasi Montmorillonit Alam dengan Cr_2O_3 dan Pemanfaatannya Sebagai Inang Senyawa p-Nitroanilin*, Skripsi, FMIPA, UGM, Yogyakarta (2002)
- [14]. I.A.G. WIDIHATI, *Sintesis Lempung Montmorillonit Terpillar Fe_2O_3 dan Kajian Sifat-Sifat Kimia Fisiknya*, Thesis, FMIPA UGM, Yogyakarta (2002)