

PENGARUH VARIASI JUMLAH ALUMINIUM PADA BENTONIT BERPILAR

Adel Fisli¹, Hery Haerudin², Jarnuzi Gunlazuardi³, Sumardjo¹ dan Sugik Sugiantoro¹

¹Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang 15314

²Pusat Penelitian Kimia (P2K) - LIPI
Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang 15314

³Jurusan Kimia FMIPA - UI
Kampus Baru UI, Depok 16424

ABSTRAK

PENGARUH VARIASI JUMLAH ALUMINIUM PADA BENTONIT BERPILAR. Telah dilakukan pilarisasi bentonit melalui proses pertukaran kation yang ada diantara lembaran bentonit dengan ion $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Ion $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ini dibuat menggunakan prekursor $AlCl_3$ setelah mengalami hidrolisis dengan hidroksida alkali. Jumlah ion aluminium divariasikan dengan rasio Al/Bentonit: 5 mmol/g, 10 mmol/g, dan 20 mmol/g. Bentonit yang telah dipilarisasi dengan aluminium dikalsinasi pada suhu 400°C dengan kecepatan kenaikan suhu 5°C/menit selama 6 jam. Hasil karakterisasi memperlihatkan secara keseluruhan terjadi peningkatan luas permukaan spesifik, peningkatan ruang basal dan peningkatan ketahanan termal. Luas permukaan tertinggi terjadi pada rasio Al/bent: 5 mmol/g (173,8 m²/g) dan diikuti dengan 20 mmol/g (165m²/g) dan 10 mmol/g (147m²/g). Ruang basal tertinggi juga terjadi pada rasio Al/bent: 5 mmol/g (18,59Å) dan diikuti dengan 20 mmol/g (18,39Å) dan 10 mmol/g (17,48Å). Disimpulkan bahwa bentonit telah dapat dipilarisasi dengan polikation aluminium dengan baik.

Kata kunci : Bentonit, liat terpillar, polikation aluminium

ABSTRACT

EFFECT OF VARIOUS ALUMINIUM ON PILLARED BENTONITE. The pillaring of bentonite has been done through cationic exchange process in interlayer of bentonite with $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ions. These ion were obtained from $AlCl_3$ prekursor trough hydrolysis with alkali hydroxides. The amount of aluminum ion was varied with ratio Al/Bentonite: 5 mmol/gram, 10 mmol/gram, and 20 mmol/gram of bentonite. The pillared bentonite was calcinated at 400 °C for 6 hour with temperature rate of 5 °C/min. The results of characterization showed the enhancement for space basal, specific surface area and thermal stable. The highest specific surface area was obtained for ratio Al/bent: 5 mmol/g (173,8 m²/g) and followed by 20 mmol/g (165m²/g) and 10 mmol/g (147m²/g). The highest space basal was also obtained for ratio Al/bent: 5 mmol/g (18,59Å) and followed by 20 mmol/g (18,39Å) and 10 mmol/g (17,48Å). It was concluded that bentonite has been pillared with aluminum polycation well.

Key words : Bentonite, pillared clay, aluminium polycation

PENDAHULUAN

Liat berpilar saat ini sedang giat-giatnya diteliti oleh para ahli. Pertama kali liat berpilar ini dikembangkan oleh Barrer dan Macleod [1] pada tahun 1950an, dimana dilakukan pemiliran terhadap mineral *montmorillonite* dengan $[N(CH_3)]^+$ dan $[N(C_2H_5)_4]^+$, secara tidak diduga diperoleh bahan dengan luas permukaan yang sangat tinggi dan berporos, bila dibanding dengan bahan awalnya. Tetapi kelemahan bahan ini mempunyai kestabilan termal dan hidrotermal yang rendah. Karena begitu menariknya bahan ini, sejak itu para ahli berlomba-lomba untuk mencari bahan pemilar alternatif lain untuk menutupi kelemahan ini. Hal ini tertuju pada bahan pemiliran polikation dan polihidroksi berbasis logam.

Sampai saat ini, dari artikel yang dikumpulkan oleh A. Vaccari [2], baik dalam literatur terbuka maupun literatur paten telah banyak dilaporkan penggunaan polikation berbasis logam sebagai bahan pemilar, diantaranya; Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti dan baru-baru ini Cu dan Ga. Yang lebih menarik lagi, dengan ditemukannya berbagai polikation berbasis logam ini menjadikan masing-masing bahan ini mempunyai sifat-sifat kimia dan fisika yang berbeda-beda sehingga memperluas potensi penggunaan bahan ini untuk berbagai keperluan, diantaranya; bermacam-macam aplikasi katalis termasuk di dalamnya sebagai penyangga katalis dan bahan penyerap (pemurnian gas,

pemurnian bahan kimia, penyerapan limbah industri dan limbah nuklir [2,3,4].

Bentonit berpilar adalah bentonit yang telah mengalami pertukaran kation yang ada diantara lembarannya dengan polikation polikation lain yang mempunyai muatan dan ukuran yang lebih besar. Setelah mengalami pemanasan, polikation ini berubah menjadi bentuk oksidanya dan tetap berada diantara lembar bentonit, sehingga membuka secara permanen antar-lembaran membentuk ruang-ruang berdimensi *molecular* seperti zeolit [5]. Sebagai hasil pemiliran, bahan ini terjadi peningkatan luas permukaan, terbentuknya sistem pori, meningkatkan sisi-sisi permukaan asam *Lewis* dan *Brønsted* serta peningkatan ketahanan termal bila dibanding dengan bahan asalnya [6,7].

Dari sekian banyak bahan pemilar liat, polikation aluminium jenis *Keggin* paling banyak dilaporkan didalam literatur. Polikation aluminium jenis *Keggin* adalah polikation berbentuk tandan (*cluster*) yang terdiri dari inti Al_3 dengan muatan 7^+ dengan rumus molekul $[Al_3O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [8]. Pemilihan polikation ini ada beberapa alasan, yaitu; lebih mudah dibuat secara reproduksi, meningkatkan ruang basal 18-20 Å, membangkitkan struktur pori yang mengandung sisi-sisi asam *Lewis* dan *Brønsted* dan kestabilan termal yang lebih tinggi [5-7]. Banyak variasi antara jumlah rasio Al/liat yang digunakan untuk mempilarisasi bentonit, tetapi kebanyakan dalam rentang rasio 5 mmol/gram sampai dengan 20 mmol/gram [5-7].

Tujuan penelitian ini membuat suatu bahan liat berpilar dengan polikation aluminium dan mempelajari variasi jumlah rasio Al/liat (5 mmol/gram, 10 mmol/gram dan 20 mmol/gram) yang diberikan. Karakterisasi bahan ini meliputi penentuan luas permukaan spesifik, uji ketahanan termal, difraksi sinar-x dan penentuan komposisi unsur.

METODE PERCOBAAN

Bahan

Bentonit yang digunakan dalam penelitian ini adalah Ca-Bentonite dari Sigma (*Aldrich*), sedangkan bahan-bahan kimia yang digunakan adalah $AlCl_3$ (*Merck*, Germany), NaOH (*Merck*, Germany), $AgNO_3$ (*Merck*, Germany), HCl 32% (*Merck*, Germany). Alat: Alat-alat yang digunakan didalam penelitian ini adalah Quantasorb, Quanta Chrome, X-ray Diffractometer XD-610 Shimadzu, STA Setaram TAG 24 S, SEM 515/EDAX PV 9900 Philips, Sentrifugasi Model J2-21M/E Centrifuge Backman, pH meter, *Magnetic Stirrer/Hotplate* SM26 Stuart Scientific.

Cara Kerja

Prosedur pembuatan bentonit berpilar ini mengacu pada literatur [5]. Larutan polikation aluminium 25 mmol, 50 mmol dan 100 mmol dibuat dengan cara

penambahan secara lambat (1 mL/menit) larutan 0,2 M NaOH ke dalam 250 mL, 500mL dan 1000mL larutan $AlCl_3$ 0,1M untuk masing-masingnya secara berurutan yang disertai dengan pengadukan cepat pada suhu kamar. Penambahan NaOH dihentikan setelah rasio mol OH^-/Al^{+3} mencapai 2,2 yang ditunjukkan dengan pH campuran 4,1. Setelah itu larutan campuran tetap diaduk selama 24 jam pada suhu kamar.

5 g bentonit dimasukkan ke dalam 500 mL air sehingga terbentuk suspensi 1% bentonit. Suspensi ini diaduk beberapa jam pada suhu kamar sampai bentonit sempurna larut. Masing-masing larutan polikation aluminium yang telah dibuat dimasukkan ke dalam suspensi bentonit sehingga masing-masing pencampuran diperoleh dengan rasio Al/g liat; 5 mmol/g, 10 mmol/g dan 20 mmol/g. Setelah pecampuran, pH suspensi diatur dengan segera menjadi 3,8 dengan penambahan HCl 0,1M. Selanjutnya campuran diaduk selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah itu, campuran disentrifugasi dan padatnya dicuci dengan air demineralisasi sampai filtratnya reaksi negatif dengan pereaksi $AgNO_3$ 0,1 M. Padatan selanjutnya dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 6 jam dengan kecepatan kenaikan suhu 5°/menit.

Bentonit yang telah dipilarisasi ini dikarakterisasi dengan pengukuran luas permukaan spesifik (BET) dengan alat Quantasorb, pengukuran difraksi sinar-x dengan alat X-ray Difraktometer dengan sumber $CuK\alpha$ dengan $\lambda = 1,5$ nm pada sudut 2θ antara 2°-80°, analisis termal dengan alat STA Setaram TAG 24 S dan komposisi kimia dengan alat EDX.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada proses pemiliran terjadi pertukaran kation yang ada diantara lembar bentonit dengan polikation aluminium yang mempunyai ukuran yang lebih besar. Akibat adanya polikation aluminium di antara lembar bentonit akan mengangkat ruang-ruang antar lembarannya. Untuk mengetahui adanya perubahan jarak antar-lembaran ini dilakukan penentuan ruang basal (jarak antar lembarannya) melalui pengukuran difraksi sinar-x pada jarak kisi indeks *miller* d_{001} yang muncul pada puncak refleksi 2θ antara 2°-10° [9]. Hasil penelitian ini, Gambar 1a difraktogram hasil pengukuran XRD pada bentonit belum mengalami pemiliran terlihat puncak pada 9,05° (jarak ruang basal = 9,75 Å). Setelah bentonit dipilarisasi (Gambar 1b, Gambar 1c dan Gambar 1d) terlihat dengan jelas terjadi pergeseran puncak ke arah 2θ yang lebih rendah untuk ke semua sampel, yaitu; 4,75° (Al/bent 5 mmol/g); 5,05° (Al/bent 10 mmol/g); dan 4,80° (Al/bent 20 mmol/g). Pergeseran ini menunjukkan adanya perubahan jarak ruang basal bentonit ke arah yang lebih besar akibat dari pemiliran. Besar perubahan jarak ruang basal ini pada sampel

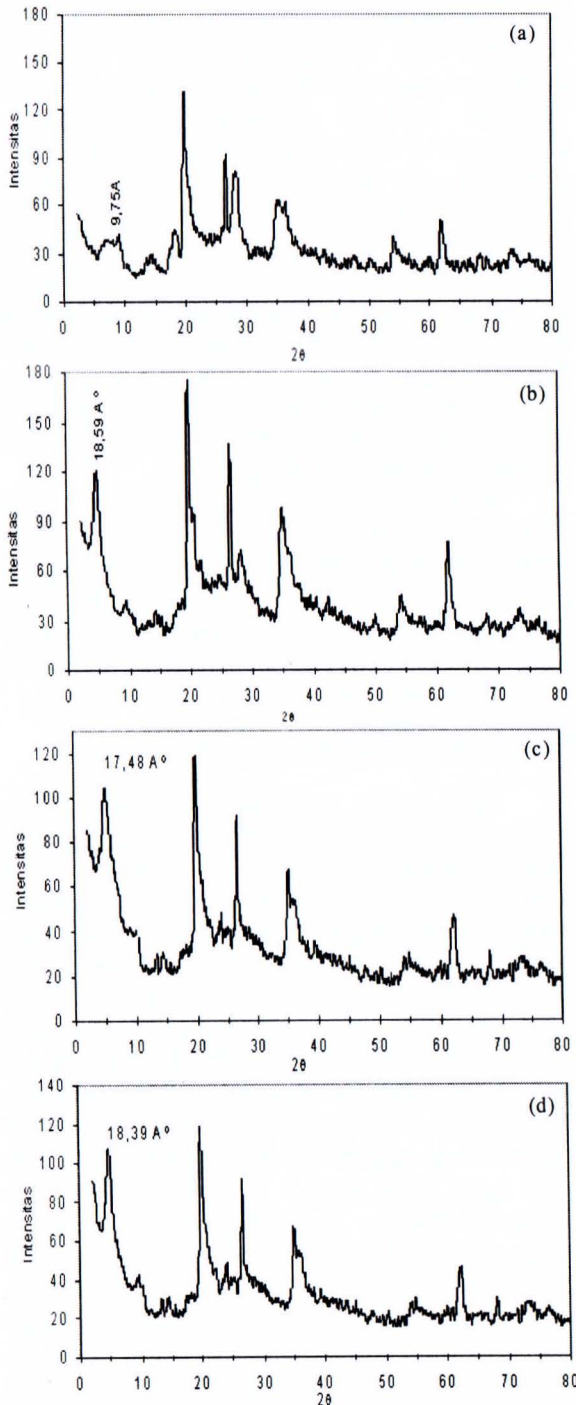
adalah; 18,59Å (Al/bent 5 mmol/g); 17,48Å (Al/bent 10 mmol/g); dan 18,39 Å (Al/bent 20 mmol/g).

Perubahan jarak ruang basal bentonit akibat dari dipilarisasi sangat tergantung pada ukuran bahan pemilar dan metoda pembuatannya. Ukuran polikation aluminium jenis *Keggin* $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ yang telah dikeringkan sekitar 9,7Å [10]. Apabila ukuran polikation ini dijumlahkan dengan jarak ruang basal bentonit yang belum mengalami pemiliran, maka secara teoritis hasilnya

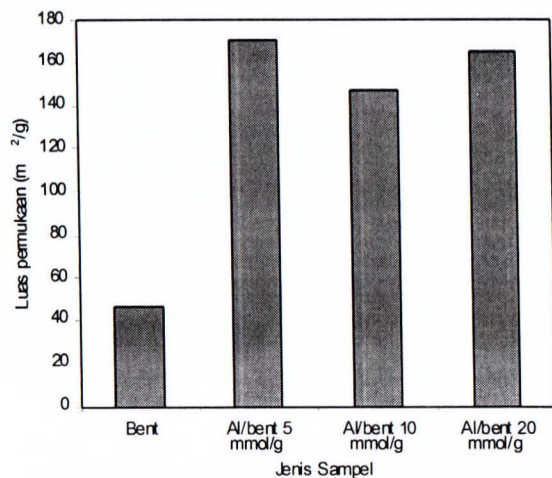
menjadi 18,55Å. Sementara hasil penelitian ini diperoleh dalam rentang 17,48Å sampai dengan 18,59Å. Hasil ini memperlihatkan telah masuknya polikation aluminium jenis *Keggin* diantara-lembaran bentonit. Dari variasi rasio Al/bentonit yang diberikan, rasio Al/bent 5 mmol/g memperlihatkan jarak ruang basal paling tinggi dan diikuti dengan rasio Al/bent 20 mmol/g dan selanjutnya Al/bent 10 mmol/g.

Perubahan lain yang terjadi setelah bentonit ini dipilarisasi adalah bentuk puncak pada 9,05° dalam bentonit belum berpilar (bent) intensitasnya rendah dan melebar. Hal ini dikarenakan tidak homogenya jarak ruang basalnya. Setelah dilakukan pemiliran intensitasnya berubah menjadi lebih tinggi dan lebih ramping. Hal ini menunjukkan adanya peningkatan kehomogenan jarak ruang basalnya. Tetapi untuk semua variasi sampel Al/bent 5 mmol/g, Al/bent 10 mmol/g dan Al/bent 20 mmol/g yang telah dipilarisasi masih terlihat puncak pada 9,35°, hal ini mungkin disebabkan masih ada sebagian fraksi bentonit yang belum berpilar.

Luas permukaan spesifik bentonit juga meningkat setelah mengalami pemiliran. Pada dalam Gambar 2, bentonit awal mempunyai luas permukaan spesifik sebesar 46,0 m²/g, dan setelah mengalami pemiliran terjadi peningkatan menjadi 173,8 m²/g (peningkatan 290%) (Al/bent 5 mmol/g). Sedangkan sampel lainnya 147,6 m²/g (220%) (Al/bent 10 mmol/g) dan 165 m²/g (259%) (Al/bent 20 mmol/g). Pemiliran *Na-montmorillonite* dengan polikation aluminium mengalami peningkatan luas permukaan dari 27,43 m²/g mejadi 169,56 m²/g (peningkatan 510%) [11]. Sementara itu dalam literatur lain, terjadinya peningkatan luas permukaan bentonit berpilar sebesar 127 m²/g menjadi 380m²/g (peningkatan 199%) [3]. Artinya peningkatan luas permukaan setelah bentonit dipilarisasi sangat tergantung pada jenis bentonit yang digunakan dan metode pembuatannya.

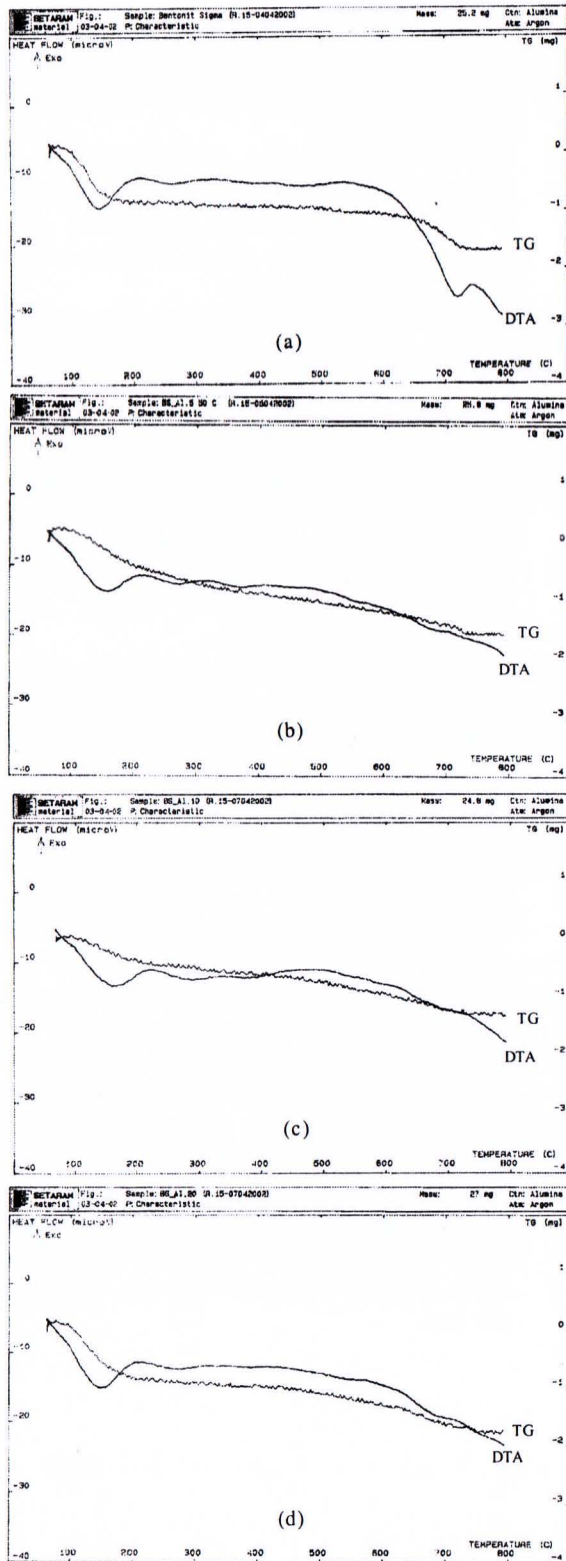


Gambar 1. Hasil pengukuran difraksi sinar x terhadap sample bentonit dan bentonit berpilar (a) Bent, (b) Al/bent 5 mmol/g, (c) Al/bent 10 mmol/g dan (d) Al/bent 20 mmol/g



Gambar 2. Hasil pengukuran luas permukaan sepesifik dengan metoda BET terhadap sampel bentonit dan bentonit berpilar

Analisis termal DTA/TG pada sampel bentonit dan bentonit berpilar dapat dilihat pada Gambar 3. Pada bentonit awal (tanpa pilar) (Gambar 3a) pada kurva DTA memperlihatkan 2 puncak endotermis, yaitu; suhu sekitar

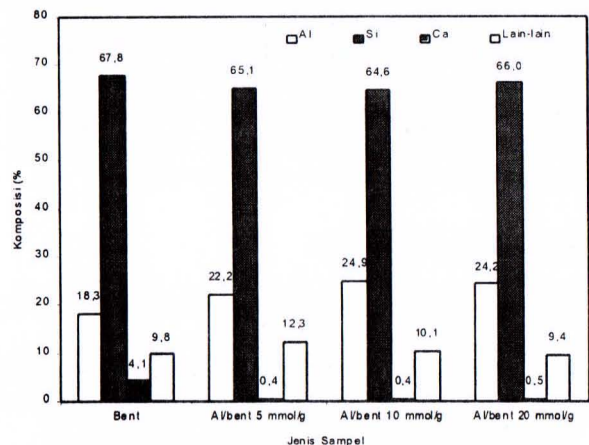


Gambar 3. Hasil pengukuran DTA dan DTG terhadap sampel bentonit dan bentonit terpillarisasi aluminium (a) bent, (b) Al/bent 5 mmol/g, (c) Al/bent 10 mmol/g, (d) Al/bent 20 mmol/g

144°C dan 718°C yang diikuti dengan penurunan berat pada kurva TG pada suhu yang sama. Puncak endotermis suhu sekitar 144°C diakibatkan oleh pelepasan molekul-molekul air yang terikat secara fisika pada permukaan lembaran bentonit. Adanya penguapan air ini, diperjelas dengan turunnya kurva TG pada suhu yang sama yang menandakan kehilangan berat.

Sedangkan puncak endotermis lain pada suhu sekitar 718°C menunjukkan perubahan struktur bentonit menjadi runtuh (rusak). Runtuhnya (rusak) struktur bentonit ini diikuti penurunan berat (terlihat pada kurva TG) yang menunjukkan terjadi dehidrasi dari gugus hidroksil yang terikat pada lembaran bentonit [12]. Lain halnya pada sampel bentonit berpilar (Gambar 3b, Gambar 3c dan Gambar 3d), meskipun puncak endotermis pada suhu 144°C tetap masih ada tetapi puncak endotermis pada suhu sekitar 718°C tidak terlihat lagi. Ini menunjukkan bahwa sampai suhu 800°C struktur bentonit berpilar masih dapat dipertahankan (tidak terjadi perubahan struktur lembaran).

Kurva TG dalam rentang suhu 150°C sampai dengan 800°C untuk sampel bentonit berpilar (Gambar 3b, Gambar 3c, dan Gambar 3d) terjadi penurunan secara perlahan-lahan, artinya menunjukan bahwa terjadi pengurangan berat secara perlahan-lahan pada rentang suhu yang diberikan. Hal ini sesuai yang dijelaskan oleh Canizares [12] bahwa pada bentonit berpilar 50% air terserap pada permukaan lembarannya dan akan hilang pada suhu di bawah 150°C. Sisanya, air terserap di dalam struktur mikropori lembaran bentonit dan di dalam bahan pemilar. Air yang terserap di dalam sistem mikropori ini akan hilang secara perlahan-lahan pada suhu antara 150°C – 500°C. Air yang berada di dalam sistem mikropori yang dangkal akan lebih dahulu menguap dan kemudian dilanjutkan dengan air yang berada didalam sistem pori yang lebih dalam. Sedangkan air yang terikat pada gugus hidroksil akan menguap pada suhu 500°C – 700°C. Terputusnya gugus hidroksil akan terjadi pada suhu 700°C sampai dengan 900°C tetapi struktur lembaran masih tetap dapat dipertahankan meskipun kehilangan gugus hidroksil.



Gambar 4. Hasil pengukuran komposisi unsur sampel bentonit dan bentonit berpilar dengan EDX.

Hasil pengukuran komposisi unsur terhadap sampel bentonit dan bentonit berpilar dengan metode EDX dapat dilihat pada Gambar 4. Analisis komposisi unsur yang dibahas hanya unsur Al dan Ca karena unsur-unsur inilah yang mengalami pertukaran ion selama proses pilarisasi terjadi. Pada sampel bentonit (bent), komposisi unsur Al 18,3% dan Ca 4,1%, dan setelah mengalami pilarisasi terjadi peningkatan komposisi unsur Al menjadi 22,2% (Al/bent 5 mmol/g), 24,9% (Al/bent 10 mmol/g) dan 24,2% (Al/bent 20 mmol/g). Tetapi untuk unsur Ca justru terjadi sebaliknya, dimana terjadi penurunan komposisinya menjadi 0,4% (Al/bent 5 mmol/g), 0,4% (Al/bent 10 mmol/g) dan 0,5% (Al/bent 20 mmol/g). Data ini memperlihatkan bahwa selama proses pilarisasi telah terjadi pertukaran ion Ca^{+2} yang ada diantara lembaran bentonit dengan polikation aluminium dengan baik. Dari variasi rasio polikation aluminium yang diberikan terlihat bahwa Al/bent 10 mmol/g mempunyai penambahan komposisi aluminium yang paling tinggi sebesar 6,6% dan kemudian diikuti dengan Al/bent 20 mmol/g (5,9%) dan Al/bent 5 mmol/g (3,9%). Seberapa besar pertukaran kation Ca^{+2} dengan polikation aluminium sangat tergantung oleh CEC (*cationic exchange capacity*) yang dimiliki masing-masing bentonit. Data ini menjelaskan bahwa proses pertukaran kation terjadi secara maksimal pada rasio Al/bent 10 mmol/g. Penjelasan ini didukung oleh data dari Al/bent 20 mmol/g dimana tidak terjadi penambahan jumlah Al dengan meningkatnya konsentrasi polikation yang diberikan.

KESIMPULAN

Pilarisasi bentonit dengan polikation aluminium jenis Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ menyebabkan terjadi peningkatan luas permukaannya dari 46,0 m²/g menjadi 147,6 cm²/g sampai dengan 170 cm²/g, peningkatan ketahanan mencapai > 800°C, dan peningkatan ruang basal dari 9,75Å mencapai 17,48Å sampai dengan 18,59Å. Dari variasi konsentrasi yang diberikan, rasio Al/bentonit 5 mmol/g menghasilkan luas permukaan spesifik dan jarak ruang basal yang paling besar. Sedangkan pertukaran kation maksimum terjadi pada rasio Al/bentonit 10 mmol/g pada bentonit yang diberikan. Hasil karakterisasi secara keseluruhan menunjukkan bahwa bentonit telah dapat dipilarisasi dengan polikation aluminium dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. R.M. BARERRER, D.M. MACLEON., *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 1290
- [2]. A. VACCARI., Preparation and Catalytic Properties of cationic and anionic clays., *catalysis Today*, **41** (1998) 53-71.
- [3]. F. FIGUERAS, Pillared Clay as Catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30** (1988)

- [4]. A.DYER, N.U. JAMES, N.J. TERRILL, Uptake of Cesium and Strontium Radioisotopes onto Pillared Clays, *J. Radioanal. and Nuclear Chem.*, **240** (1999) 589-592.
- [5]. L.M. GANDIA, M.A. VICENTE, A. GIL., Preparation and Characterization of Manganese Oxide Catalysts Supported on lumina and Zirconia-Pillared Clays, *Appl. Catal. A: General*, **196** (2000) 281-292.
- [6]. S.M. THOMAS AND M.L. OCCELLI, Effects of Synthesis Conditions on The Thermal Stability of A Texas Montmorillonite Ex[anded with $[\text{Al}_{13}\text{O}_2(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ cations, *Clays and Clay Minerals*, **48** (2000) 304-308.
- [7]. N.D. HUTSON, M.J. HOEKSTRA, R.T. YANG, Control of Microporosity of Al_2O_3 Pillared Clays: effect of pH, Calcination Temperature and Clay Cation Exchange Capacity, micropor. *Mesopor. Mater.*, **28** (1999), 447-459.
- [8]. CAPKOVA P., R.A.J. DRIESSEN, M. SCHENK, Z. WEISS, Z. KLIKA, Molecular Simulations of Monthmorillonite Intercalated with Aluminum Complex Cations. Part I: Intercalation with $[\text{Al}_{13}\text{O}_2(\text{OH})_{24+x}(\text{H}_2\text{O})_{12-x}]^{7+x}$, *Clays Clay Minerals*, **46** (1998), 232-239.
- [9]. J.S. NKOMA, G. EKOSSE, x-ray Diffraction Study of Layered Silicates Kolinite, Illite and Monthmorillonite, *Internal Report, IC/IR/98/8*, IAEA (1998).
- [10]. M.L. OCCELLI, J.A. BERTAND, S.A.C. GOULD, J.M. DOMIQUEZ, Physicochemical Characterization of a Texas Montmorillonite Pillared with Plyoxocations of Aluminum Part I: The Microporous Structure, *Microporous and Mesoporous Material* **34** (2000) 195-206.
- [11]. NARAYANAN S., K. DESHPANDE, Alumina Pillared Mothmorillonite: Characterization and Catalysis of toluene Benzylolation and Aniline Ethylation, *Appl. Catal A: General*, **193** (2000), 17-27.
- [12]. CAÑIZARESP., J. L. VALVERDE, M.R. SUNKOU, C. B. MOLINA, Synthesis and Characterization of PILCs with single and Mixed Oxide Pillars Prepared from Two Different Bentonites. A Comparative Study, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29** (1999), 267 - 281.