

CHARACTERIZATION OF MODIFIED BENTONITE USING ALUMINUM POLYCATION

Karakterisasi Bentonit Termodifikasi dengan Polikation Aluminium

Hery Haerudin, Nino Rinaldi

Pusat Penelitian Kimia - LIPI, Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang, Banten

Adel Fisli

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

ABSTRACT

The modification of bentonite by pillarization using aluminum polycation type Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ has been carried out, by exchange of cation from interlayer with aluminum polycation. The amount of aluminum polycation, which was used for the pillaring of bentonite was varied, i.e. 5 mmol/gram, 10 mmol/gram, and 20 mmol/gram of bentonite. After drying, the pillared bentonite was calcined at 400 °C for 6 hour with temperature rate of 5 °C/min. The cationic exchange capacity (CEC) of starting bentonite was 98.3 meq/100 gram. The concentration ratio of Al/Si increased from 0.27 to 0.34 for pillared bentonite and of Ca/Si was decreased from 0.06 to 0.006 for pillared bentonite. The basal space for pillared bentonit increased significantly from 7.30 Å to about 18 Å. The measured specific surface area (by BET) of pillared bentonite was also increased significantly from 46 m²/g to about 162 m²/g. It was concluded that bentonite has been pillared by aluminum polication successfully.

Keywords: aluminum polycation, bentonite

PENDAHULUAN

Tanah liat adalah mineral paling umum dipermukaan bumi dan dapat digunakan sebagai adsorbent, katalis (termasuk sebagai penyangga katalis), penukar ion, reagent pehilangan warna, dan lain-lain, yang tergantung pada sifat-sifat spesifiknya [1]. Tanah liat ini termasuk pada kelompok *hydrous phyllosilicate*, hal ini ditunjukkan oleh kandungan unsur Si (dominan), Al, Mg, dan Fe. Apabila dilihat dari struktur bangunnya, liat ini berbentuk lembaran-lembaran. Setiap lembaran terdiri dari lapisan tetrahedral, yang disusun Si, dan mungkin ada sebagian unsur Al menggantikan posisi Si dan lapisan oktahedral yang disusun oleh unsur Al, Mg dan Fe. Berdasarkan jumlah lapisan penyusun lembaran dan kandungan unsur yang ada diantara lembaran menjadikan liat ini terbagi beberapa kelompok, di antaranya; kaolinit, halloysit, mica, montmorillonit dan chlorit [1,2].

Montmorillonit disebut juga mineral liat 2:1, artinya struktur bangun lembarannya terdiri dari 2 lapisan tetrahedral yang disusun unsur utama Si(O,OH) yang mengapit satu lapisan oktahedral yang disusun oleh unsur M(O,OH) (M= Al, Mg, Fe). Di antara lembaran montmorillonit terdapat

suatu ruang yang dapat mengembang dan diisi oleh molekul-molekul air dan kation-kation lain [1,2]. Kation-kation yang ada diantara lembaran ini dapat dipertukarkan dengan polikation yang berukuran besar. Pada pemanasan polikation besar ini akan membentuk oksida *cluster* yang akan membuka antar lembaran secara permanen menghasilkan ruang-ruang antara lembaran yang mempunyai sistem pori yang baik, sehingga menghasilkan suatu bahan yang dikenal dengan sebagai tanah liat terpillar. Sebagai hasil tsnsh liat terpillar akan diperoleh tekstur dan sifat-sifat asam basa yang cocok untuk bermacam-macam aplikasi katalitik, termasuk di dalamnya sebagai penyangga katalitik [1,3,4].

Banyak sekali polikation ukuran besar yang dapat digunakan sebagai pilar antara lembaran pada tanah liat, diantaranya; polihidroksi ion logam, sol oksida logam dan logam cluster. Untuk polihidroksi ion logam yang umum digunakan adalah; Al, Zr, Ti, Cr dan Fe. Dari sekian banyak polihidroksi ion logam, polioksikation aluminium jenis-Keggin, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, paling banyak dipelajari dan mudah untuk dibuat. Polioksikation aluminium jenis Keggin ini dapat meningkatkan ruang basa dari 0,8 – 0,9 nm menjadi 1,8 – 2,0 nm, meningkatkan struktur

mikropori yang mengandung sisi-sisi asam Lewis dan Brønsted dan meningkatkan kestabilan termal sampai suhu di atas 500 °C [1,4].

Tujuan penelitian ini adalah memodifikasi bentonit dengan melakukan pemiliran menggunakan polikation aluminium serta mengkaraktisasinya. Karakterisasi bentonit terpilir aluminium ini meliputi; penentuan kapasitas penukaran kation (*cationic exchange capacity* = CEC), penentuan luas permukaan spesifik (BET), penentu jarak ruang basal dengan XRD, perbandingan kandungan unsur Al/Si dan Ca/Si.

METODOLOGI PENELITIAN

Pemiliran Bentonit

Sebelum dilakukan pilarisasi bentonit dibuat larutan polikation dengan cara menambahkan larutan NaOH 0,2 M ke dalam larutan AlCl_3 0,1M dengan kecepatan 1 mL/menit disertai pengadukan pada suhu kamar. Penambahan larutan NaOH dihentikan setelah pH larutan menunjukkan 4,1 dan selanjutnya dibiarkan selama 24 dalam keadaan diaduk pada suhu kamar. Pilarisasi dilakukan dengan penambahan larutan polikation Al sedikit demi sedikit ke dalam suspensi Ca-Bentonit (1%) disertai pengadukan. Setelah penambahan larutan polikation pH larutan diatur pada 3,8 dengan penambahan HCl 0,1 M. Larutan tetap diaduk semalaman pada suhu kamar. Suspensi Bentonit-polikation Al ini selanjutnya disentrifugasi dengan kecepatan 10.000 rpm selama 30 menit pada suhu kamar. Endapan bentonit-polikation Al dicuci dengan air hangat suhu 60 °C sampai larutan hasil cucian menunjukkan reaksi negatif (tidak terbentuk endapan putih) dengan pereaksi AgNO_3 0,1M. Padatan Bentonit-polikation Al dikeringkan dalam oven semalaman pada suhu 80 °C dan selanjutnya dikalsinasi pada suhu 400 °C dengan kecepatan kenaikan suhu 5 °C/menit selama 6 jam. Padatan digerus dengan pelan sehingga membentuk bubuk.

Penentuan kapasitas penukar kation (cationic exchange capacity=CEC)

Ca-bentonit ditimbang 0,1 gram dilarutkan dalam 20 mL air demineralisasi sambil larutan diaduk dengan pengaduk magnet. Setelah bentonit larut dengan merata diatur pH larutan 2-3,8 dengan penambahan H_2SO_4 0,1 M. 20 mL larutan metilen biru (*methylene blue* = MB) 0,005 M dimasukkan ke dalam suspensi bentonit sedikit demi sedikit sambil diaduk dan selanjutnya volume suspensi dijadikan 60 ml dengan air

demineralisasi. Suspensi tetap diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam dan kemudian dibiarkan selama 3 hari dalam suasana gelap. Larutan dipisahkan dari padatan dengan cara sentrifugasi pada kecepatan 10000 rpm selama 30 menit. Larutan yang diperoleh diukur dengan alat UV-Vis U-2000 Spectrophotometer, Hitachi pada panjang gelombang 661 nm. Jumlah metilen blue yang terserap yang merupakan harga kapasitas penukar kation (CEC) adalah selisih dari metilen blue yang dimasukkan dengan yang terukur dengan alat spektrofotometer UV-Vis.

Karakterisasi

Pengukuran rasio konsentrasi Al/Si dan Ca/Si terhadap sampel bentonit dan bentonit terpilir dilakukan dengan alat Energy Dispersi X-ray (EDX). Pengukuran pola difraksi pada 2θ antara 2-10 derajat dengan alat *X-ray Diffractometer XD-610*, Shimadzu. Pengukuran luas permukaan spesifik (BET) ditentukan dari isothermal desorpsi nitrogen setelah sampel didinginkan pada suhu nitrogen cair (77 K) dengan alat Quantasorb, Quanta Chrome. Sebelum pengukuran desorpsi nitrogen, sampel terlebih dahulu dilakukan *degassing* pada suhu 210 °C dengan gas He.

HASIL DAN DISKUSI

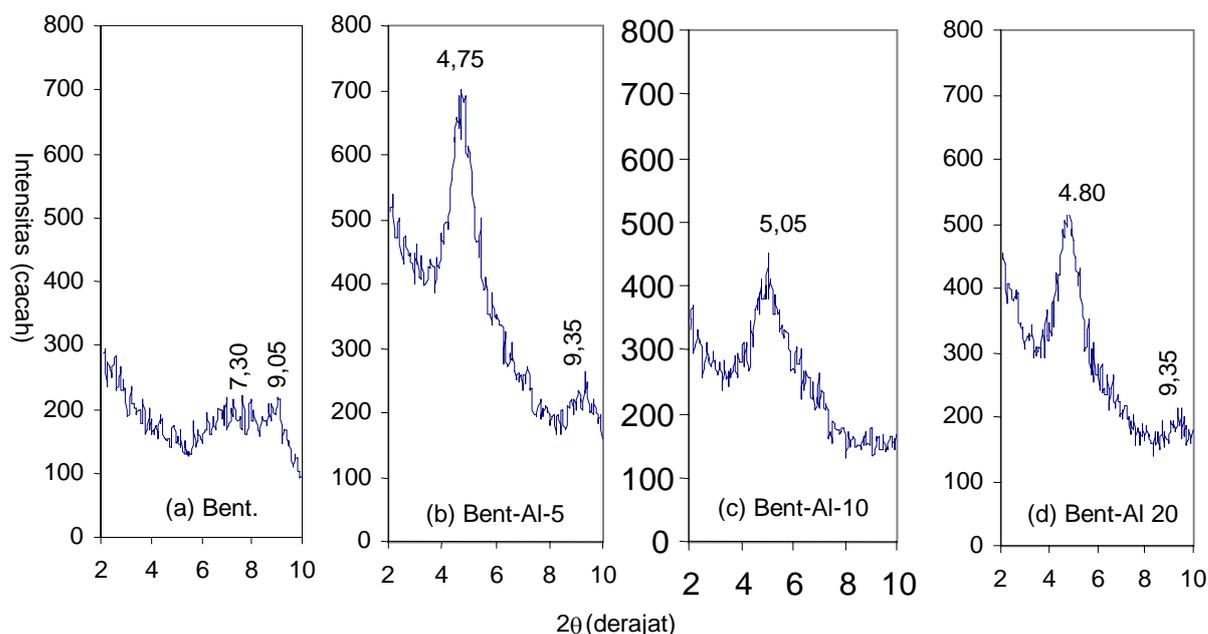
Pembuatan bentonit terpilir dengan menggunakan polikation $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ atau yang dikenal dengan polikation aluminium tipe Keggin sebagai pemilir dilakukan dengan pencampuran larutan NaOH ke dalam larutan AlCl_3 dengan perbandingan mol $\text{OH}/\text{Al}^{+3} = 2,2$ yang ditunjukkan dengan pH larutan = 4,1. Hutson [4] melaporkan bahwa pada perbandingan mol $\text{OH}/\text{Al}^{+3} = 2,2$ diperoleh volume mikropori yang paling besar.

Zat organik seperti metilen blue mempunyai afinitas serapan lebih kuat dari pada kation-kation Na^+ , Ca^{+2} , K^+ terhadap bentonit, sehingga metilen blue ini dapat digunakan untuk menentukan kapasitas penukar kation. Yang perlu diperhatikan di dalam penentuan CEC ini adalah jumlah MB yang dimasukkan ke dalam suspensi jumlahnya harus sedikit di atas nilai CEC nya, jika jumlah MB terlalu banyak akan menutupi penetrasi MB ke dalam pori yang lebih dalam oleh MB yang terserap pada permukaan [5]. Jumlah metilen blue sisa yang tidak terserap oleh bentonit di dalam larutan diukur dengan alat spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 661 nm. Hasil pengukuran kapasitas penukar

kation pada bentonit tanpa modifikasi adalah 97,2 meq/100 gram.

Struktur mikropori dari tanah liat terpoliarisasi dikarakterisasi dengan jarak antara lembaran dan jarak antara pemiliran oksida [6]. Jarak antara lembaran dapat ditentukan dengan XRD pada refleksi d^{001} dan biasanya pada $2\theta < 10$. Pola difraksi XRD pada 2θ antara 2 – 10 derajat terhadap sampel bentonit dan bentonit terpoliar dengan variasi jumlah Al dapat dilihat pada Gambar 1. Pola difraksi sampel bentonit belum termodifikasi pada kalsinasi 400 °C (1.a) terlihat adanya reflektan $d_{(001)}$ pada 2θ adalah $7,30A^\circ$ dan $9,05^\circ$. Puncak-puncak ini agak melebar dan relatif rendah ini diakibatkan tidak homogenya ruang basal yang pada bentonit tidak terpoliar sehingga terjadi kesalahan pengukuran yang besar oleh alat. Setelah dilakukan pemiliran bentonit dengan polikation Al, terjadi pergeseran kearah 2θ yang lebih kecil, yaitu; $4,75^\circ$, $5,05^\circ$ dan $4,80^\circ$ masing-masingnya terhadap sampel (b). Bent-Al 5, (c). Bent-Al 10, dan (d) Bent-Al 20. Kalau

dikonversikan ke dalam $d(001)$ maka untuk (a) Bent = $7,30A^\circ$, (b) Bent-Al 5 = $18,59A^\circ$, (c) Bent-Al 10 = $17,48 A^\circ$, dan (d) Bent-Al 20 = $18,39 A^\circ$. Pergeseran ini menunjukkan adanya pertukaran ion-ion Ca^{+2} yang ada diantara lembaran dengan polikation aluminium. Ukuran molekul polikation Al yang lebih besar yang ada diantara lembaran akan mengangkat jarak antara lembaran sebagai pilar. Peningkatan jarak basal ini sebanding dengan ukuran polikation aluminium tipe Keggin yaitu $9-11 A^\circ$ yang dimasukkan ke dalam antar lembaran [7]. Bentuk puncak reflektan terhadap bentonit terpoliar ini runcing dan intensitasnya relatif tinggi, hal ini menunjukkan peningkatan homogenitas dari bentuk/jarak ruang basal yang dipunyai oleh bentonit terpoliar. Untuk sampel yang jumlah Al divariasikan tidak memperlihatkan perbedaan yang signifikan meskipun urutan intensitasnya Bent-Al5> Bent-Al 20>Bent-10 dan urutan yang sama terhadap pergeseran ruang basalnya, Bent-Al 5>Bent-Al20> Bent-10.



Gambar 1 Pola difraksi sinar-x terhadap sampel bentonit dan bentonit terpoliar Al pada 2θ 2-10°. d_{001} pada (a) = $7,30A^\circ$, (b)= $18,587A^\circ$, (c) = $17,48A^\circ$, (d) = $18,39 A^\circ$

Tabel 1 Hasil ratio konsentrasi Al/Si dan Ca/Si terhadap bentonit dan bentonit terpoliar Al dengan metoda EDX

Ratio konsentrasi	Bent	Bent-Al 5	Bent-Al 10	Bent-Al 20
Al/Si	0,27	0,34	0,39	0,37
Ca/Si	0,060	0,006	0,006	0,007

Tabel 2 Hasil pengukuran luas permukaan spesefik dengan metoda BET terhadap sampel bentonit dan bentonit terpillar

	Ca-Bent	Bent-Al 5	Bent-Al 10	Bent-Al 20
Luas permukaan spesefik (m ² /gram)	46,0	170,9	147,6	165,6

Untuk melihat perbandingan komposisi unsur Al/Si dan Ca/Si dilakukan pengukuran dengan EDX. Hasil pengukuran EDX terhadap ratio konsentrasi Al/Si dan Ca/Si dapat dilihat pada Tabel 1. Pada bentonit tidak terpillar ratio konsentrasi Al/Si adalah 0,27 dan perbandingan konsentrasi Ca/Si adalah 0,06. Setelah bentonit dipilarisasi dengan polikation aluminium maka terjadi perubahan perbandingan konsentrasi yang cukup signifikan, yaitu; perbandingan Al/Si terjadi peningkatan dari bentonit tidak dimodifikasi = 0,27 menjadi 0,34 untuk Bent-Al 5, 0,39 untuk Bent-Al 10 dan 0,37 untuk Bent-Al 20. Untuk ratio konsentrasi Ca/Si untuk bentonit tidak terpillar = 0,06, setelah bentonit dipilarisasi terjadi penurunan secara dratis menjadi 0,006 untuk Bent-Al 5, 0,006 untuk Bent-Al 10 dan 0,007 untuk Bent-Al 20. Dari data ratio konsentrasi ini memperlihatkan bahwa telah terjadi pertukaran posisi kation Ca yang mengisi antara lembaran bentonit dengan polikation Al.

Hasil pengukuran luas permukaan spesifik dengan menggunakan metoda BET terhadap sampel bentonit dan bentonit terpillar dapat dilihat pada Tabel 2. Hasil pengukuran luas permukaan spesifik terhadap sampel Ca-Bentonit alami diperoleh 46,0 m²/gram, setelah dilakukan pemiliran dengan polikation aluminium terjadi peningkatan luas permukaan spesifik yang berbeda cukup signifikan bila dibandingkan dengan bentonit yang tidak terpillar, yaitu; 170,9 m²/gram, 147,6 m²/gram dan 165,6 m²/gram terhadap masing-masing sampel Bent-Al 5, Bent-Al 10 dan Bent-Al 20. Peningkatan luas permukaan ini, masuk dalam jangkauan luas permukaan yang dilaporkan oleh A. Dyer, et.al. bahwa pemiliran akan meningkatkan luas permukaan spesifik antara 150 dan 350 m²/g dengan diameter pori 7-9 Å [2]. Hasil ini memperlihatkan dengan jelas bahwa peningkatan luas permukaan spesifik diakibatkan oleh pembentukan struktur mikropori di antara ruang lembaran bentonit.

KESIMPULAN

Pemiliran Ca-bentonit dengan polikation Aluminium jenis Keggin $[[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ membangkitkan struktur mikropori, yang mempunyai ruang basal sekitar 18 Å, luas permukaan spesifik dengan metoda BET sekitar 162 m²/gram.

Pemiliran terjadi dengan baik didukung oleh terjadinya peningkatan perbandingan konsentrasi Al/Si dan penurunan konsentrasi Ca/Si akibat dari pertukaran kation. CEC Ca-bentonit yang digunakan adalah 98,3 meq/100 gram bentonit.

DAFTAR PUSTAKA

1. Vaccari, A., *Catal. Today*, 41, 53-71, 1998.
2. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed. Vol.6, John Wiley & Sons, New Yor, 1993.
3. Gandia, L.M., Vicente, M.A. and Gil, A., *Appl. Catal. A: General*, 196, 281-292, 2000.
4. Hutson, N.D., Hoekstra, M.J. and Yang, R.T., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 28, 447-459, 1999.
5. Rytwo, G., Serban, C., Nir, R. and Margulies, L., *Clays and Clay Mineral*, 29, 551-555, 1991.
6. Gil, A., Vicente M.A. and Gandia, L.M., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 34, 115-125, 2000
7. Canizares, P., Valverde, J.L., Sun kou, M.R. and Molina, C.B., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 29, 267-281, 1999.
8. Dyer, A., Gallordo, T. and Roberts, C.W., *Preparation and properties of Clays Pillered with Zirconium and their use in HPLC Separations*, (Zeolites: Facts, Figures, Future, edited by P.A. Jacobs and R.A. Vab Santes), pp 389-398, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.