

THE SYNTHESIS OF Cr_2O_3 -PILLARED MONTMORILLONITE (CrPM) AND ITS USAGE FOR HOST MATERIAL OF *p*-NITROANILINE

*Sintesis Lempung Terpillar Cr_2O_3 dan Pemanfaatannya sebagai Inang Senyawa *p*-nitroanilin*

Karna Wijaya, Iqmal Tahir, Ahmad Baikuni

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

The synthesis of Cr_2O_3 -pillared montmorillonite (CrPM) and its usage for host material of *p*-nitroaniline have been conducted. The Cr_2O_3 -pillared montmorillonite clays was prepared by a direct ion exchange method. First, the polyhydroxychromium as a pillaring spesies was intercalated into the interlayer region of the montmorillonite clays (purified clay in the monocation form), result in a montmorillonite-polyoxychromium intercalation compound. The precursors/pillaring spesies was not stable, hence it must be stabilized by calcination in order to transform the polyoxychromium via dehydration and dehydroxylation processes into Cr_2O_3 . This oxide constitutes the so-called pillar that prop the clay layers apart to a relatively large distance. The Cr_2O_3 -pillared clays as a host material was added into ethanol solution saturated with *p*-nitroaniline, and mixture was stirred for 24 h at room temperature. The Na-montmorillonite, Cr_2O_3 -pillared clay and *p*-nitroaniline- Cr_2O_3 -pillared clay (pNA-CrPM) were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Gas Sorption Analysis, Infrared Spectroscopy (FTIR) and Activated Neutron Analysis (ANA) methods.

The result of research showed that basal spacing (d_{001}) of Cr_2O_3 -pillared montmorillonite (CrPM) was 18,55 Å, meanwhile the basal spacing of the hydrated Na-montmorillonite was 14,43 Å. The specific surface area of the Cr_2O_3 -pillared montmorillonite was 174,308 m^2/g , whereas *p*-nitroaniline- Cr_2O_3 -pillared clay (pNA-CrPM) was 133,331641 m^2/g . This fact indicated that *p*-nitroaniline has been included into the pore of the Cr_2O_3 -pillared clay.

Keyword: montmorillonite, pillared-clay, ion exchange, intercalate.

PENDAHULUAN

Latar Belakang

Mineral lempung merupakan salah satu kekayaan alam Indonesia yang berlimpah dan belum dimanfaatkan secara optimal. Tanah lempung secara geologis adalah mineral alam dari keluaraga silikat yang berbentuk kristal dengan struktur berlapis (sering disebut dengan struktur dua dimensional), dan mempunyai ukuran partikel lebih kecil dari 2 μm , berwarna agak kecoklat-coklatan dan mudah dibentuk dalam keadaan basah, serta mengeras dengan warna kemerah-merahan jika dibakar. Diantara lapisannya terdapat kation-kation yang berfungsi menyetimbangkan muatan negatif yang ada pada bidang lapisannya. Berdasarkan pada kandungan mineralnya, tanah lempung dapat dibedakan menjadi smektit (montmorillonit), kaolinit, halosit, klorit, dan illit [1]. Diantara mineral lempung tersebut, montmorillonit adalah jenis yang paling banyak menarik perhatian, karena montmorillonit mempunyai kemampuan

untuk mengembang (*swelling*). Selain itu mineral ini mempunyai kapasitas penukar ion yang tinggi sehingga mampu untuk mengakomodasi kation dalam antarlapisnya dalam jumlah besar [2].

Unjuk kerja katalitik dan sorpsi lempung alam umumnya tidak begitu tinggi. Untuk meningkatkan unjuk kerjanya, maka biasanya lempung tersebut sebelum digunakan dimodifikasi terlebih dahulu. Salah satu cara memodifikasi lempung adalah dengan pilarisasi, yaitu menginterkalasikan suatu agen pemilar (*pillaring agent*) ke dalam antarlapis silikat lempung sehingga diperoleh senyawa lempung terpillar (*pillared clay compound*). Pemilaran akan meningkatkan sifat-sifat fisika-kimia yang meliputi *basal spacing* (d_{001}), luas permukaan spesifik, porositas dan keasaman permukaan, serta stabilitas lempung terutama stabilitas termalnya menjadi lebih tinggi. Sifat-sifat fisika-kimia tersebut merupakan syarat mutlak dalam peranannya sebagai katalis, pendukung katalis (*catalyst support*), sebagai adsorben, serta sebagai penyediaan bahan berpori dengan luas permukaan yang relatif

cukup tinggi. Semakin baik sifat-sifat fisik dan kimia yang dimilikinya maka lempung termodifikasi tersebut akan memiliki aktivitas katalitik yang semakin baik pula [3]. Lempung terpillar dapat disintesis dengan mengganti ion-ion Na^+ , K^+ , atau Ca^{2+} di dalam antarlapis lempung dengan oligokation yang besar dari logam-logam Al, Zr, Cr, Ti, dan Fe. Melalui kalsinasi, spesies pemilar akan teroksidasi sehingga terbentuk oksida logam yang akan menyangga dan membuka lembaran-lembaran lempung sehingga terbentuk pori-pori. Selain oksida logam, kation-kation organik dapat pula digunakan sebagai spesies pemilar. Sebagai contoh telah disintesis *pillared clay* (PILC) dengan luas permukaan yang besar dengan kation $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ dan $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ sebagai agen pemilar. Akan tetapi, material produk (PILC) yang terbentuk memiliki stabilitas termal dan hidrotermal yang rendah dan oleh karena itu penggunaannya sebagai adsorben dan katalis menjadi sangat terbatas [4,5].

Pemiliran dengan Cr-polioksikation terhidrolisis $[\text{Cr}(\text{OH})_{3-q}]^{q+}$, pertamakali dilakukan oleh Yamanaka dan Brindley [6]. Hasil penelitian mereka menunjukkan bahwa PILC yang terbentuk memiliki *basal spacing* (d_{001}) 16,8 Å dan *basal spacings* ini mengalami penurunan jika dipanaskan pada temperatur di atas 473 K. Tzou dan Pinnavaia berhasil mensintesis Cr_2O_3 -*Pillared Clay* yang lebih stabil, dengan *surface area* 350 m^2/g dan *basal spacing* (d_{001}) 11,7 Å setelah aktivasi panas pada temperatur 773 K. *Basal spacing* (d_{001}) dan *surface area* sangat tergantung pada kondisi hidrolisis dan kalsinasi [5,6].

Saat ini lempung terpillar sudah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi seperti pembuatan kolom kromatografi, penyaring molekular (*molecular sieves*), katalis, adsorben, penyimpan data optik (*optical data storage*), dan lain-lain. Selain berfungsi sebagai *host material* untuk spesies fotokromik, pori-pori lempung terpillar dapat pula dimanfaatkan sebagai pendukung material *non linear optic* (NLO), seperti *p-nitroanilin*. Senyawa organik *p-nitroanilin* dalam keadaan kristal tidak memperlihatkan gejala *Second Harmonic Generation* (SHG), akan tetapi setelah didispersikan ke dalam *matriks* mampu melipatduakan frekwensi sinar laser yang mengenainya, asalkan susunan dipolnya teratur [7].

Dalam penelitian ini, akan dilakukan pilarisasi terhadap ruang antarlapis silikat montmorillonit dengan *polyhydroxychromium* (Cr-polioksikation) yang diikuti dengan proses kalsinasi sehingga diperoleh bentuk oksidanya yaitu Cr_2O_3 (Cr_2O_3 -*pillared montmorillonite*). Tahap berikutnya adalah penentuan sifat-sifat fisika-kimia lempung terpillar seperti *basal spacing* (d_{001}), luas permukaan pori, isotherm adsorpsi, serta jumlah kandungan khrom. Sifat-sifat tersebut kemudian dibandingkan dengan lempung Na-montmorillonit. Untuk aplikasinya sebagai *host material*, senyawa organik yaitu *p-nitroanilin* didispersikan ke dalam Cr_2O_3 -*pillared montmorillonite*. Setelah didispersikan, diharapkan susunan molekul, terutama orientasi dipolnya menjadi sangat teratur. Masuknya *p-nitroanilin* dalam Cr_2O_3 -*pillared montmorillonite* teridentifikasi dengan adanya penurunan volume pori.

Dari penelitian ini diharapkan dapat diperoleh suatu lempung alam termodifikasi dengan sifat-sifat kimia fisik yang unggul serta dapat digunakan sebagai inang yang lebih baik daripada Na montmorillonit untuk senyawa *p-nitroanilin*.

Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang permasalahan tersebut diatas, maka tujuan dari penelitian ini adalah :

Pilarisasi terhadap ruang antarlapis silikat montmorillonit dengan menginterkalasikan oligomer *polyhydroxychromium* yang kemudian dikalsinasi sehingga diperoleh bentuk oksidanya yaitu Cr_2O_3 (Cr_2O_3 -pillared montmorillonite).

Karakterisasi sifat-sifat fisika-kimia PILC seperti *basal spacing* (d_{001}), luas permukaan pori, isotherm adsorpsi, serta jumlah oksida Cr_2O_3 .

Aplikasi Cr_2O_3 -Pillared montmorillonite untuk inang senyawa non linear optik, yaitu memanfaatkan pori-pori Cr_2O_3 -pillared montmorillonite sebagai *host material* senyawa *p-nitroanilin*.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan Dan Alat

Bahan: Na-bentonit dari P.T. Tunas Inti Makmur Semarang, dengan komposisi SiO_2 61,02%, Al_2O_3 15,21%, Fe_2O_3 4,89%, TiO_2 0.62%, CaO 2,08%, MgO 1,94% K_2O 0,46%, Na_2O 3,45% LOI (*lost on ignition*) 10,31% (data dari P.T. Tunas Inti Makmur); bahan-bahan kimia dengan kualitas p.a buatan E.merck sebagai berikut $\text{Cr}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99.980%, Na_2CO_3 , AgNO_3 , NaCl , aseton 99.98%, etanol 99.80% dan *p-nitroanilin* 99,80%.; aseton kualitas teknis; akuades dan air bebas ion (*deionized water*).

Alat: pengaduk magnet; peralatan gelas; ayakan 250 *mesh*; neraca elektrik; oven vakum; thermometer; alat penggerus; lumpang; krus porselen; kertas saring Whatman-42; spektrofotometer inframerah-Shimadzu model FTIR-8201PC, alat difraksi sinar-X Shimadzu model X-RD 6000; Gas Sorption Analyzer NOVA 1000 dan spektrometer Gamma jenis 92x Spektrum Master.

Cara Penelitian

Penyiapan Sampel

Lempung bentonit diayak menggunakan ayakan berukuran 250 *mesh*, dicuci beberapa kali dengan akuades selanjutnya disaring dengan penyaring vakum dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 110-120° C. Lempung bentonit kering diperoleh dari proses tersebut di atas kemudian diayak menggunakan ayakan 250 *mesh*.

Preparasi Lempung Na- Montmorillonit

Usaha untuk meningkatkan kandungan natrium dalam montmorillonit hasil pencucian, dapat dilakukan dengan mendispersikan 20 gram montmorillonit ke dalam 350 mililiter larutan natrium klorida 1 M. Suspensi diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam pada suhu 70°C. Larutan natrium klorida tersebut setiap hari diganti dengan yang baru (*fresh*) selama 1 minggu. Sedimen dipisahkan dari suspensinya dengan cara dekantasi. Sedimen yang didapatkan dicuci dengan akuades dan dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C. Sedimen kering didispersikan lagi ke dalam larutan jenuh natrium klorida selama 24 jam. Sedimen dipisahkan dari suspensinya secara dekantasi. Sedimen dicuci dengan akuades untuk menghilangkan sisa ion klorida. Untuk mengetahui bahwa sudah tidak ada lagi sisa ion klorida pada permukaan lempung, cucian diuji dengan menggunakan larutan perak nitrat 1 M. Jika tes menunjukkan hasil negatif terhadap perak nitrat, artinya tidak terbentuk endapan putih AgCl , proses pencucian dihentikan. Bentonit yang sudah dicuci selanjutnya dikeringkan pada suhu 100°C. Bentonit kering ini kemudian diberi kode NaM.

Sintesis Lempung Terpillar Cr_2O_3 (Cr_2O_3 - Pillared Montmorillonite)

Langkah pertama, Na-montmorillonit disuspensikan dengan melarutkan 1gram Na-montmorillonit kering (bebas air) ke dalam 100 ml air bebas ion (*deionized water*). Suspensi tersebut kemudian di aduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam, pada temperatur ruangan [8].

Langkah kedua, pembuatan larutan yang mengandung oligomer kation *polyoxochromium* (Cr-sol), yaitu 500 ml larutan 0,1M $\text{Cr}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dihidrolisis dengan 5,5 gram Na_2CO_3 *anhydrous*, (rasio konsentrasi OH/Al = 2,0), ditambahkan secara berangsur-angsur dan diikuti dengan pengadukan selama 6-8 jam (pH

yang terukur tidak lebih tinggi dari 4,0–4,2). Kemudian temperatur larutan tersebut dinaikkan atau dipanaskan pada 95°C dan diaduk selama 36 jam (sol yang akan dihasilkan akan bewarna hijau gelap). Setelah itu Cr-sol harus didinginkan pada temperatur ruangan [5].

Langkah ketiga, interkalasi *polyoxychromium* ke dalam antarlapis Na-montmorillonit (50 mmol Cr/meq Na-montmorillonit) yaitu dengan cara menuangkan suspensi Na-montmorillonit ke dalam larutan Cr-sol secara berangsur-angsur, dengan kecepatan penambahan 1ml/1menit. Setelah semua suspensi ditambahkan, temperatur reaksi dinaikkan menjadi 40°C dan temperaturnya dijaga agar tetap konstan selama 20 jam. Fraksi padatan dipisahkan dan dicuci dengan air bebas ion sebanyak ± 7 kali (produk yang dipisahkan akan berbentuk pasta bewarna hijau).

Langkah keempat, kalsinasi fraksi padatan kering untuk mendapatkan oksida Cr_2O_3 sebagai pillar. Kalsinasi dilakukan dengan cara memanaskan padatan pada suhu 200°C sambil dialiri gas N_2 selama 8 jam.

Interkalasi p-nitroanilin ke dalam Cr-Pillared Montmorillonite.

Interkalasi p-nitroanilin ke dalam Cr_2O_3 -pillared montmorillonite dilakukan dengan mendispersikan 1g Cr_2O_3 -pillared montmorillonite ke dalam 2,5 ml larutan jenuh p-nitroanilin dalam etanol (5 g pNA dan 2.5 ml etanol) selanjutnya diberi arus listrik searah dengan tegangan sebesar 12 V dan diaduk selama 24 jam pada temperatur ruangan. Setelah itu disaring dan dicuci dengan campuran air bebas ion dan aseton (1:1) kemudian dikeringkan dalam desikator atau diangin-anginkan.

Karakterisasi: Difraksi Sinar-X (Metode Bubuk)

Masing-masing Na-montmorillonit dan Cr_2O_3 -Pillared montmorillonite sebanyak 1 gram dimasukkan ke dalam tempat sampel (*sample holder*), kemudian dibuat difraktogramnya yang dimulai pada sudut $2\theta = 2.50^\circ - 40,00^\circ$.

Radiasi : Cu (1,54060 Å)
Tegangan : 40 KV
Arus : 30 mA
Sudut awal : 2.500°
Sudut akhir : $40,000^\circ$
Waktu tiap pengukuran : 0,200 S

Karakterisasi: Analisis dengan spektrofotometer inframerah

Analisis spektroskopi inframerah dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer inframerah (IR) merk Shimadzu model FTIR-8201PC dan metode yang dipakai adalah metode *pellet* KBr. Analisis dilakukan pada bilangan gelombang $300-4000 \text{ cm}^{-1}$.

Karakterisasi: Analisis dengan Gas Sorption Analyzer

Beberapa gram sample Na-montmorillonit dan Cr_2O_3 -pillared Montmorillonite (CrPM, dan CrPM-pNA) ditempatkan dalam tabung sampel, kemudian sampel dipanaskan dan dilakukan proses *degassing* pada temperatur 150°C selama satu jam. Tahap selanjutnya sampel didinginkan dengan nitrogen sampai akhirnya lapis tunggal molekul nitrogen terbentuk pada permukaan sampel. Volume gas yang teradsorpsi pada temperatur nitrogen cair (77,40 K) dapat ditentukan. Dengan terukurnya perubahan tekanan dan volume gas yang teradsorpsi oleh sampel maka dapat ditentukan luas permukaan spesifik, rerata jari pori, volume total pori, distribusi ukuran pori, dan isotherm adsorpsi untuk masing-masing sampel.

Karakterisasi: Metode Analisis Pengaktifan Neutron (APN)

Masing-masing Na-montmorillonit dan Cr_2O_3 -Pillared montmorillonite sebanyak 0,1 gram dan *Standar Reference Material* (SRM) 2074 dimasukkan ke dalam tempat sampel kemudian diiradiasi selama 2 menit dengan daya 100 KW. Setelah itu didinginkan selama 5 menit (sebagai waktu tunda). Selanjutnya sampel dan SRM dicacah dengan alat spektrometer Gamma jenis 92x spektrum Master [9].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Spektroskopi Inframerah merupakan metoda analisis yang sangat mudah dan cepat untuk mengkaji perubahan struktur lempung terpillar dan senyawa organik yang terinterkalasi didalamnya. Spektra inframerah lempung Na-Montmorillonit (NaM) dan lempung Cr_2O_3 -Pillared Montmorillonite (CrPM) serta Cr_2O_3 -Pillared montmorillonite terinterkalasi p-nitroanilin (pNA-CrPM) diperlihatkan oleh gambar-2 dan gambar-3.

Spektra FTIR yang tercantum pada gambar-2 memperlihatkan puncak-puncak serapan gugus-gugus fungsional dari lempung NaM. Puncak-puncak tersebut muncul pada bilangan gelombang $470,6 \text{ cm}^{-1}$, $522,7 \text{ cm}^{-1}$, $1039,6 \text{ cm}^{-1}$, $1637,5 \text{ cm}^{-1}$

% Transmittasi

Gambar-2 Spektra FTIR dari lempung Na-montmorillonit (NaM), Cr₂O₃-pillared montmorillonite (CrPM).

% Transmittasi

Gambar-3 Spektra FTIR dari lempung Cr₂O₃-pillared montmorillonite terinterkalasi *p*-nitroanilin (pNA-CrPM), Cr₂O₃-pillared montmorillonite (CrPM), kristal *p*-nitroanilin (pNA).

Intensitas (sembarang satuan)

2 θ Gambar-4 Difraktogram dari lempung Na-montmorillonit (NaM), Cr₂O₃-pillared montmorillonite (CrPM).

dan 3440,8 cm⁻¹. Puncak serapan 470,6 cm⁻¹ memberikan gambaran tentang vibrasi tekuk ikatan Si-O dari lapisan silika dan pita serapan 522,7 cm⁻¹ merupakan vibrasi regangan dari Mg-O, sedangkan pita serapan 1039,6 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi regangan asimetris ikatan O-Si-O dalam TO₄. Pita serapan pada 3440,8 cm⁻¹ memperlihatkan adanya vibrasi regangan ikatan O-H pada gugus hidroksil dalam kerangka silika alumina dan pada pita serapan 1637,5 cm⁻¹ terdeteksi sebagai vibrasi tekuk dari air terhidrat [10].

Pita serapan CrPM yang ditunjukkan pada gambar-2 memperlihatkan adanya pergeseran bilangan gelombang dari pita-pita serapan gugus-gugus fungsional NaM.

Pita yang melebar disekitar 3440 cm⁻¹ pada NaM merupakan vibrasi air terhidrat. Intensitas dan bilangan gelombang serapan tersebut menurun karena pilarisasi. Penurunan ini diakibatkan oleh lepasnya air terhidrat dari lempung.

Gambar-3 memperlihatkan pita serapan senyawa komposit pNA-CrPM, pita serapan CrPM dan kristal pNA murni. Bilangan gelombang 3359,5 cm⁻¹ pada kristal pNA yang merupakan vibrasi simetris NH₂, mengalami perubahan bilangan gelombang menjadi 3448,5 cm⁻¹ pada senyawa pNA-CrPM, yang mengindikasikan terjadinya interaksi non kovalen antara gugus amino dan/atau nitro dan lembaran alumina-silika [11,12,13].

Pada umumnya mineral lempung menunjukkan refleksi $d(001)$ (*basal spacing*) pada kisaran sudut 2θ antara 2°

dan 10°. Mineral lempung diidentifikasi oleh refleksi bidang (001). Intensitas tertinggi dari mineral lempung diperoleh dari bidang tersebut.

Difraktogram lempung Na-Montmorillonit kering (NaM) pada gambar-4 menunjukkan hasil dengan beberapa kategori yaitu, mineral penyusun utama montmorillonit yang ditunjukkan oleh harga $2\theta = 6,86^\circ$ ($d = 12,88 \text{ \AA}$), $2\theta = 19,99^\circ$ ($d = 4,44 \text{ \AA}$). Harga-harga tersebut merupakan puncak-puncak difraktogram yang karakteristik untuk montmorillonit. Intensitas tajam dapat dilihat pada daerah antara 20° sampai 30° yaitu pada $2\theta = 21,88^\circ$ ($d = 4,06 \text{ \AA}$) yang menunjukkan adanya kristobalit, $2\theta = 28,08^\circ$ ($d = 3,16 \text{ \AA}$) menunjukkan adanya SiO₂, $2\theta = 31,48^\circ$ ($d = 2,84 \text{ \AA}$) menunjukkan adanya NaCl dan CaCO₃, serta $2\theta = 35,10^\circ$ ($d = 2,55 \text{ \AA}$) menunjukkan adanya SiO₂ dan CaCO₃. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa lempung yang digunakan adalah lempung montmorillonit.

Pergeseran jarak antarlapis alumina-silika akibat pemiliran ditentukan dengan menghitung selisih antara *basal spacing* (d_{001}) dari lempung CrPM dengan tebal lapis alumina silika sebesar $\approx 9,6 \text{ \AA}$ [3].

Hasil analisis XRD tersebut juga menunjukkan bahwa lempung Cr₂O₃-Pillared montmorillonite memiliki *basal spacing* ($d_{001} = 18,55 \text{ \AA}$) yang lebih besar dari *basal spacing* lempung Na-Montmorillonit ($d_{001} = 14,43 \text{ \AA}$). Hal ini menunjukkan keberadaan dari Cr₂O₃ yang rigid dalam antarlapis lempung.

Terbentuknya pilar tersebut menyebabkan terjadinya perubahan sifat-sifat fisik dan kimianya.

Proses pemiliran lempung montmorillonit dengan oksida Cr_2O_3 juga menyebabkan terjadinya peningkatan luas permukaan spesifik yang cukup tinggi dari senyawa tersebut (tabel 1), khususnya bila dibandingkan dengan luas permukaan spesifik Na-montmorillonit. Setelah

senyawa organik *p*-nitroanilin diinklusi ke dalam pori-pori CrPM (*p*NA-CrPM), luas permukaan spesifik yang sebelumnya cukup besar, akan mengalami penurunan yang cukup signifikan akibat adanya molekul-molekul senyawa *p*-nitroanilin yang memenuhi pori-pori CrPM.

Peningkatan luas permukaan akibat pilarisasi diikuti pula oleh kenaikan volume pori (gambar-5.a dan tabel 1).

Tabel 1 Hasil pengukuran luas permukaan spesifik dan porositas dari Na-montmorillonit serta Cr_2O_3 -pillared montmorillonite tanpa dan setelah terinklusi senyawa *p*-NA.

Jenis Sampel	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Rerata Jejari Pori (Å)	Volume Total Pori (cm^3/g)
NaM	81,344034	14,028438	0,0570
CrPM	174,933251	11,798744	0.1031
<i>p</i> NA-CrPM	133,331641	12,987463	0,0865

Gambar-5 Distribusi ukuran pori dari lempung NaM dan CrPM (a), lempung CrPM dan *p*NA-CrPM (b)

Gambar-6 Isoterm adsorpsi N_2 dari lempung NaM dan CrPM (a), lempung CrPM dan pNA-CrPM(b).

Gambar-7 Skema pembentukan p-nitroanilin-PILC

Tabel 2 Hasil pengukuran kandungan Cr dengan metoda APN dari Na-montmorillonit dan Cr_2O_3 -Pillared montmorillonite.

Jenis Sampel	Kandungan Na (gram /100 gram lempung)	Kandungan Cr (gram /100 gram lempung)
NaM	1,000979	0,0096
CrPM	0,1785	21,0961

Hal tersebut disebabkan pada struktur lempung Cr_2O_3 -pillared Montmorillonite telah terbentuk suatu jaringan mikropori, sedangkan untuk CrPM setelah diinklusikan senyawa pNA (pNA-CrPM), volume porinya mengalami penurunan akibat dari masuknya molekul-molekul *p-nitroanilin* ke dalam mikropori CrPM (gambar-5.b dan tabel 1).

Isoterm adsorpsi N_2 dari lempung Na-Montmorillonit dan lempung Cr_2O_3 -Pillared montmorillonite dengan tekanan yang sangat rendah (gambar-6), sesuai pada tipe I dalam klasifikasi Brunauer, Deming, Deming, dan Teller (BDDT) [4,8] yang merupakan isotherm langmuir dengan penutupan satu lapis (*monolayer coverage*) atau beberapa lapis molekul yang khas pada padatan mikropori [13]. Fakta ini menunjukkan bahwa lempung Cr_2O_3 -Pillared Montmorillonite mengandung mikropori dengan beberapa mesopori [4,8]. Tinggi derajat mikropori akan menunjukkan bahwa material terdiri dari sejumlah besar pori dengan diameter $<20 \text{ \AA}$, yang mempunyai hubungan dengan ruang antarlapis yang teramati oleh XRD.

Berdasarkan gambar-6a tersebut dapat dipikirkan bahwa kemampuan adsorpsi lempung CrPM relatif jauh lebih tinggi dibandingkan dengan NaM. Hal ini mengindikasikan telah terbentuknya struktur mikropori baru akibat dari pemiliran dengan Cr_2O_3 , sedangkan pada interkalasi pNA ke dalam CrPM (gambar-6b), isotherm adsorpsi N_2 mengalami penurunan akibat mikropori terisi oleh molekul-molekul pNA yang menghambat masuknya gas N_2 atau dengan kata lain terjadi penurunan jumlah mikropori yang digunakan untuk mengadsorpsi gas N_2 . Hal ini mengindikasikan bahwa pNA sebagai spesies tamu (*guest*) telah terinklusi ke dalam mikropori lempung terpillar Cr_2O_3 .

Jumlah Cr yang terkandung di dalam lempung terpillar Cr_2O_3 adalah sebanding dengan jumlah kandungan Cr dalam CrPM dikurangi dengan kandungan Cr pada NaM. Tabel 2 memperlihatkan bahwa lempung CrPM mempunyai kandungan Cr yang lebih tinggi daripada kandungan chrom di dalam NaM. Fakta ini memperkuat fakta-fakta sebelumnya yang menyatakan bahwa pilarisasi telah berhasil.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

Hasil karakterisasi mineral lempung dengan difraksi sinar-X serta data sekunder

dari PT. Tunas Inti Makmur menunjukkan bahwa bentonit terdiri dari mineral lempung berupa montmorilonit yang tercampur dengan kristobalit, dengan *basal spacing* lempung Na-Montmorillonit sebesar $14,43 \text{ \AA}$. Hasil karakterisasi dengan metode difraksi sinar-X menunjukkan bahwa pilar oksida Cr_2O_3 telah terbentuk. Cr_2O_3 -Pillared montmorillonite (CrPM) mempunyai *basal spacing* sebesar (d_{001}) $18,55 \text{ \AA}$.

Luas permukaan spesifik sampel NaM adalah $81,344 \text{ m}^2/\text{g}$; CrPM adalah $174,933 \text{ m}^2/\text{g}$ dan pNA-CrPM adalah $133,332 \text{ m}^2/\text{g}$.

Rerata jari pori dan volume total sampel lempung adalah $14,028 \text{ \AA}$ dan $0,0570 \text{ cm}^3/\text{g}$ untuk NaM; $11,799 \text{ \AA}$ dan $0,1031 \text{ cm}^3/\text{g}$ untuk CrPM; $12,99 \text{ \AA}$ dan $0,0865 \text{ cm}^3/\text{g}$ untuk pNA-CrPM.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada DIKTI atas bantuan dana penelitian kepada penulis melalui Proyek Hibah Bersaing X tahun 2002.

DAFTAR PUSTAKA

1. Tan, K. H., 1982, *Dasar Kimia Tanah*, edisi pertama, Gajah Mada University Press, Yogyakarta, 93-192.
2. Wijaya, K., 2000, *Lempung Terpillar (Pillared Clay) sebagai Material Multiguna*, Jurnal Ilmu Kimia, FMIPA UIII, Yogyakarta, 1, No 2, Hal 1-10.
3. Leonard, V.I., 1995, *Material Chemistry an Emerging Discipline*, ACS, Washington.
4. Baksh, M.S., Kikides, E.S., Yang, R.T., 1992, *Characterization by physisorption of a New Class of Microporous Adsorbent : Pillared Clays*, Ind. Eng. Chem. Res, 31, 2181-2189.
5. Pinnavaia, T.J., M.-S. Tzou., S.D. Landau., 1985, *New Chromia Pillared Clays Catalyst*, J. Am. Chem. Soc., Vol.107, No.16, 4783-4785.
6. G.W. Brindley., S. Yamanaka., 1979, *A Study of Hydroxy-chromium Montmorillonites and the form of the Hydroxy-chromium Polymers*, American Mineralogist, Vol. 64, pp. 830-835.
7. Ogawa, M., 1992, *Preparation of Clay-Organic Intercalation Compound by Solid-solid Reaction and their Application to Photo-functional Material*, Dissertation, Wasseda University, Tokyo.
8. M. Sychev., T. Shubina., M. Rozwadowski., A.P.B. Sommen., V.H.J. De Berr., R.A. Van Santen., 2000,

- Characterization of microporosity of chromia-and Titania- pillared*
9. Susetyo, W., 1998, *Spektrometer Gamma dan Penerapannya dalam Analisis Pengaktifan Neutron*, Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
 10. Cho, Y.-G., Ko, A.-N., 2000, *Kinetic of 2-propanol Dehydration Over Montmorillonite Clays and Pillared Montmorillonites*, J. Chin. Chem.Soc, Vol. 47, No. 6, 1205-1210.
 11. R.Takenawa, Komori, Y., Hayashi, S., Kawamata, J., Kuroda, K., 2001, *Intercalation of Nitroanilines into Kaolin and Second Harmonic Generation*, Chem. Mater, Vol.13, No. 10, pp 3741-3746.
 12. Lowell, S., Shield, J.E., 1984, *Powder Surface Area and Porosity*, 2nd., New York.
 13. Bronholdt, K., J.M. Corker., Evan. J., 1991, *EXAFS Study of the Formation of Chromia Pillared Clay Catalysts*, Inorg. Chem, Vol. 30, No. 1, pp 2-4.