

PREPARASI DAN KARAKTERISASI KOMPOSIT KROMIUM OKSIDA-MONTMORILLONIT

I M. Sutha Negara,¹⁾ Karna Wijaya,²⁾ dan Eko Sugiharto²⁾

¹⁾ *Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran*

²⁾ *Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta*

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini adalah preparasi montmorillonit dan komposit kromium oksida-montmorillonit melalui interkalasi oksida kromium ke dalam antarlapis silikat montmorillonit, dan mengkarakterisasi sifat-sifat fisiko kimianya. Hasil penelitian terhadap montmorillonit dan komposit kromium oksida-montmorillonit menunjukkan terjadinya peningkatan pada jarak dasar d_{001} , dari 14,11 Å pada montmorillonit menjadi 15,55 Å pada komposit kromium oksida-montmorillonit; luas permukaan spesifik dari 69,71 m²/g menjadi 240,40 m²/g; volume pori total dari 0,05 mL/g menjadi 0,128 mL/g; serta peningkatan kandungan kromium dari 0,007 % (w/w) menjadi 17,16 % (w/w).

Kata kunci : lempung monmorillonit, interkalasi, kromium oksida-montmorillonit

ABSTRACT

The objectives of this research were to prepare montmorillonite and of chromium oxide-montmorillonite composite by intercalation of oxide of chrom into the silicates interlayer of montmorillonite, and to characterize some of their physical and chemical properties. The characterization indicated that the basal spacing d_{001} was increased from 14,11 Å in montmorillonit to 15,55 Å in chromium oxide-montmorillonite; specific surface area was increased from 69,71 m²/g to 240,40 m²/g; total pore volume was also increased from 0,05 mL/g to 0,128 mL/g; and chrom content also increased from 0,007% (w/w) to 17,16 % (w/w).

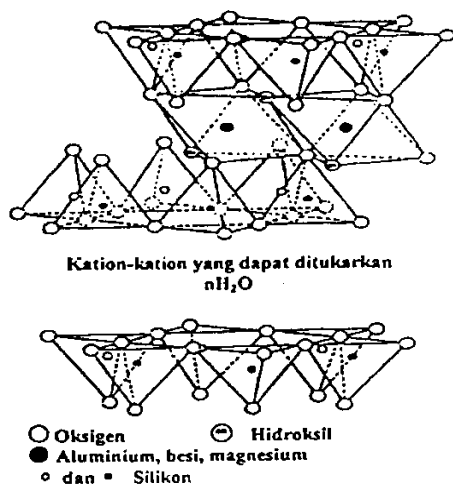
Keyword: montmorillonite clay, intercalation, chromium oxide-montmorillonite

PENDAHULUAN

Mineral lempung merupakan bahan alam yang relatif banyak terdapat di Indonesia (Riyanto, 1994). Lempung alam di Indonesia didominasi oleh lempung kelompok montmorillonit yang mudah menyerap air. Mineral ini memiliki luas permukaan yang besar dan kapasitas penukar kation yang baik (Wijaya, 1993). Dengan memanfaatkan sifat khas dari montmorillonit tersebut, maka antarlapis silikat lempung montmorillonit (Gambar 1) dapat disisipi (diinterkalasi) dengan suatu bahan yang

lain (misalnya: senyawa organik atau oksida-oksida logam) untuk memperoleh suatu bentuk komposit yang sifat fisik kimianya berbeda dibandingkan lempung sebelum dimodifikasi. Sifat-sifat fisik dan kimia tersebut merupakan bagian yang penting pada setiap karakterisasi lempung baik sebagai katalis, pendukung katalis, maupun adsorben.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari sifat-sifat fisikokimia komposit kromium oksida-montmorillonit (Wijaya, *et al.*, 2004)



Gambar 1. Struktur tiga dimensi dari montmorillonit (Ogawa, 1992; Wijaya, 1993)

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah: lempung bentonit (diperoleh dari PT. Tunas inti makmur, Semarang, ukuran lolos ayakan 200 mesh), akuabides dari, air bebas ion, kristal $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, aseton (p.a.), Na_2CO_3 *anhydrous*,

Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah: seperangkat peralatan gelas, dan alat refluks. Peralatan untuk preparasi sampel seperti penggerus porselin, corong *Buchner*, pompa vakum, pengayak, termometer $100^\circ C$, *stirrer Corning Hot Plate PC 351*, pH meter ORION (model 710A), *dryer, oven*, neraca analitis (etler-AT 200), sentrifus (model OSK 6474B), reaktor kalsinasi, Furnance (Thermolyne Type 21100 Tube-Furnance). Peralatan karakterisasi seperti Difraktometer sinar-X (Shimadzu PC 6000), spektrofotometer Inframerah (Shimadzu model FTIR 820 PC), spektrometer Gamma jenis 92x Spektrum Master dan gas sorption analyzer NOVA 1000

Cara Kerja

Sintesis komposit kromium oksida-montmorillonit dilakukan dengan mendispersikan bentonit (montmorillonit) ke dalam spesies pemilar larutan polioksokromiumium. Larutan pemilar dipreparasikan melalui hidrolisis larutan garam kromiumium. Dispersi bentonit ke dalam larutan pemilar menyebabkan terjadinya interkalasi polioksokromiumium ke dalam antarlapis montmorillonit. Hasil interkalasi tersebut selanjutnya dikalsinasi selama 2 jam pada temperatur $200^\circ C$ untuk mengubah interkalat menjadi bentuk oksidanya (Cr_2O_3).

Montmorillonit dan komposit kromium oksida - montmorillonit selanjutnya dikarakterisasi untuk mengetahui perubahan sifat fisik & kimianya. Jarak dasar d_{001} , ditentukan dengan *X-Rays Diffractometer (XRD)*; morfologi permukaan, dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*; luas permukaan spesifik, distribusi ukuran pori; volume pori total, dipelajari dengan *Gas Sorption Analyze*; serapan gugus fungsional, dipelajari dengan spektrofotometer FTIR; dan kandungan logam kromium, ditentukan dengan Analisis Pengaktifan Neutron (APN).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pereparasi Komposit Kromium oksida-Montmorillonit

Larutan yang mengandung oligomer kation polioksikromium sebagai agen pemilar ke dalam ruang antarlapis lempung montmorillonit dibuat melalui hidrolisis garam kromium (III) nitrat nano hidrat [$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] dengan menggunakan natrium karbonat (Na_2CO_3) dengan perbandingan $OH/Cr = 2,0$. Perbandingan $OH/Cr = 2$, ini digunakan karena secara empiris memungkinkan untuk terbentuknya spesies oligomer polioksikromium [$Cr_3(OH)_4(H_2O)_9$]⁵⁺ (Pinnavaia, *et al.*, 1985).

Suspensi lempung montmorillonit terbentuk melalui proses mengembangnya lempung di dalam air dan akan terdistribusi secara merata yang akan mempermudah terjadinya pertukaran kation terhidrat pada

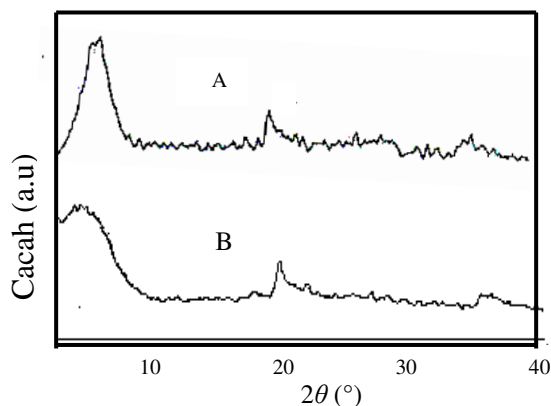
antarlapis lempung seperti: Na^+ , K^+ , atau Ca^+ oleh polioksokationkromium $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ (spesies pemilar). Proses kimia yang terlibat adalah pertukaran ion yang digambarkan sebagai kompetisi antara ion-ion tersebut dengan kation terhidrat yang berada pada antarlapis lempung montmorillonit. Selektivitas pertukaran ion Cr^{3+} akan lebih besar sebab konsentrasinya dalam larutan lebih banyak dan muatannya lebih besar dibandingkan kation terhidrat yang akan dipertukarkan. Selektivitas semakin tinggi untuk kation bermuatan lebih besar (Figueras, 1998).

Kalsinasi lempung montmorillonit hasil interkalasi dilakukan pada temperatur 200°C yang menyebabkan oligomer tersebut mengalami dehidrasi dan dehidroksilasi yaitu dari oligomer polioksikromiumium $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ membentuk 5H^+ dan oksida $1,5 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ dengan melepas $8,5 \text{ H}_2\text{O}$. Transformasi oligomer polioksikromiumium menjadi oksida Cr_2O_3 membentuk ikatan antara pilar dan lembaran tetrahedral dari lempung yang bersifat permanen serta berfungsi sebagai tiang yang membuka serta menyangga antarlapis montmorillonit. Reaksi secara umum adalah sebagai berikut: $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+} \longrightarrow 1,5 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 8,5 \text{ H}_2\text{O} + 5\text{H}^+$ (Vicente, dkk., 2001). Kalsinasi berlangsung selama 2 jam sambil dialiri gas N_2 dengan maksud membersihkan kotoran-kotoran anorganik dari lempung montmorillonit.

Karakterisasi Montmorillonit dan Komposit Kromium oksida-Montmorillonit

Refleksi spesifik montmorillonit pada pemanasan 200°C menunjukkan intensitas tertinggi pada daerah $2\theta = 6,25^\circ$ dengan *basal spacing* $d_{001} = 14,11 \text{ \AA}$, dan kemudian bergeser menjadi $2\theta = 5,68 \text{ \AA}$, dengan *basal spacing* $d_{001} = 15,55 \text{ \AA}$ untuk komposit kromium oksida-montmorillonit (Gambar 2). Meningkatnya *basal spacing* d_{001} , ini terjadi karena kemampuan *swelling* pada saat interkalasi. Lapisan-lapisan silikat pada montmorillonit dapat terbuka semakin lebar ketika kation-kation yang ada tertukar oleh spesies pemilar yang ukurannya lebih besar (Cool and Vansant, 1998). Jadi kation terhidrat pada permukaan antarlapis mineral montmorillonit ditukar dengan kation yang berukuran lebih besar, yakni Cr yang membentuk oksida kromium pada antar lapis silikat lempung, hal ini menunjukkan berhasilnya proses interkalasi.

Keberadaan spesies pemilar terkalsinasi akan meningkatkan jarak antar lapis yang menyebabkan peningkatan harga d_{001} . Ketinggian pilar yang terbentuk dapat ditentukan dengan menghitung selisih antara *basal spacing* d_{001} dari komposit kromium oksida-montmorillonit dengan ketebalan lapisan silikat $9,6 \text{ \AA}$ (Ohtsuka, 1997). Dalam penelitian ini didapatkan tinggi pilar sebesar $5,95 \text{ \AA}$.



Gambar 2. Difraktogram (A) montmorillonit kering, 200°C ,
(B) komposit kromium oksida-montmorillonit

Hasil analisis serapan gas nitrogen oleh montmorillonit dan komposit kromium oksida-montmorillonit disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis serapan gas nitrogen

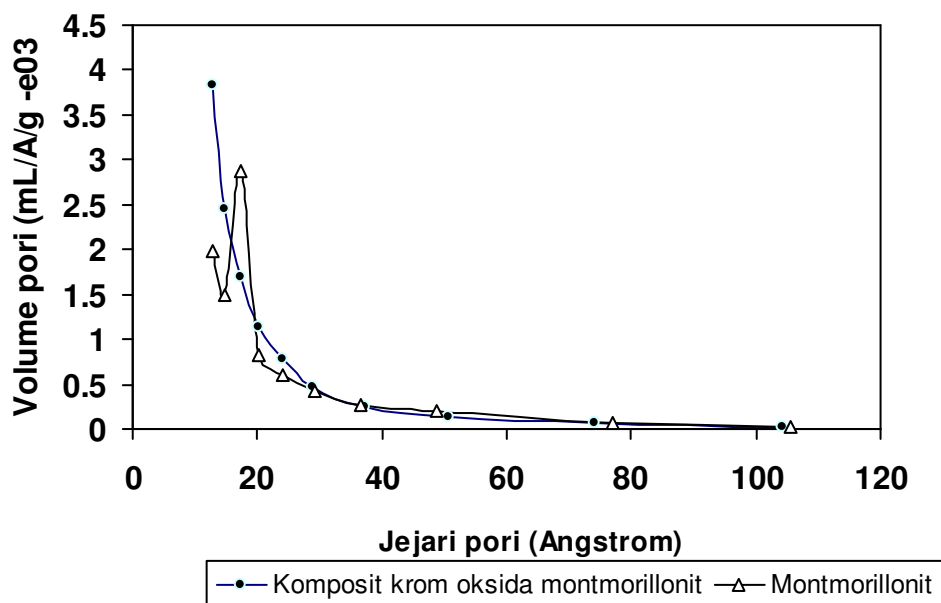
Data	Montmorillonit	Komposit Kromium Oksida-Montmorillonit
Luas permukaan spesifik	69,71 m ² /g	240,40 m ² /g
Volume pori total	0,05 mL/g	0,128 mL/g

Komposit kromium oksida-montmorillonit memiliki luas permukaan spesifik dan volume pori yang lebih besar dibandingkan dengan montmorillonit sebelum dimodifikasi (Tabel 1). Luas permukaan spesifik ini diperoleh berdasarkan penentuan kapasitas monolayer yang menunjukkan banyaknya

molekul yang dapat diadsorpsi pada permukaan material padatan. Dalam montmorillonit terpillar, peningkatan luas permukaan dengan metode adsorpsi gas N₂ biasanya digunakan sebagai kriteria kesuksesan proses pilarisasi (Michot *et al.*, 1998).

Volume total pori montmorillonit setelah dimodifikasi juga mengalami perubahan yang cukup berarti. Bertambahnya volume total pori ini merupakan kontribusi dari volume pori yang berukuran mikro dan meso seperti terlihat pada Gambar 3. Peningkatan volume mikropori adalah akibat proses pemiliran dengan kromium oksida. Pada Gambar 3 dapat diamati bahwa distribusi volume pori yang berukuran meso (radius pori > 20 Å) relatif sedikit dibandingkan distribusi volume mikropori. Volume total pori dari suatu adsorben dapat ditentukan dengan menghitung jumlah molekul N₂ yang diadsorpsi pada tekanan relatif yang mendekati tekanan uap jenuh (Lowell and Shield, 1984).

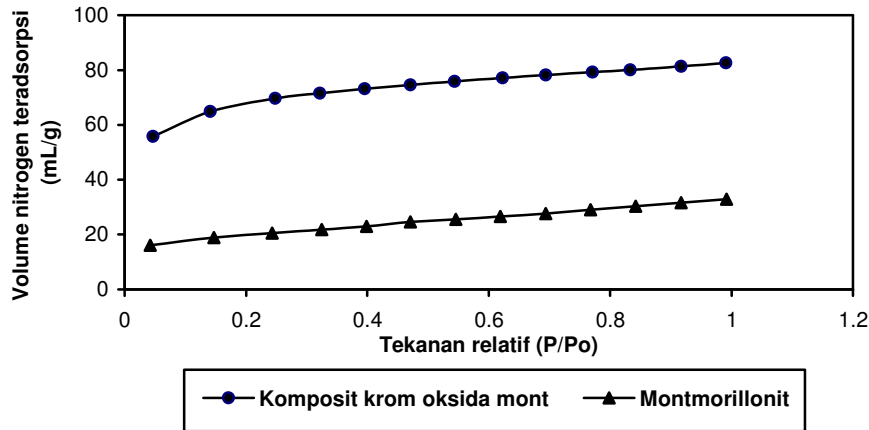
Distribusi ukuran pori montmorillonit dan komposit kromium oksida-montmorillonit dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Distribusi ukuran pori montmorilonit dan komposit kromium oksida-Montmorilonit

Luas permukaan yang semakin besar menyebabkan serapan gas nitrogen oleh komposit kromium oksida-montmorillonit juga semakin meningkat, dibandingkan dengan montmorillonit sebelum dimodifikasi, seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Kurva adsorpsi

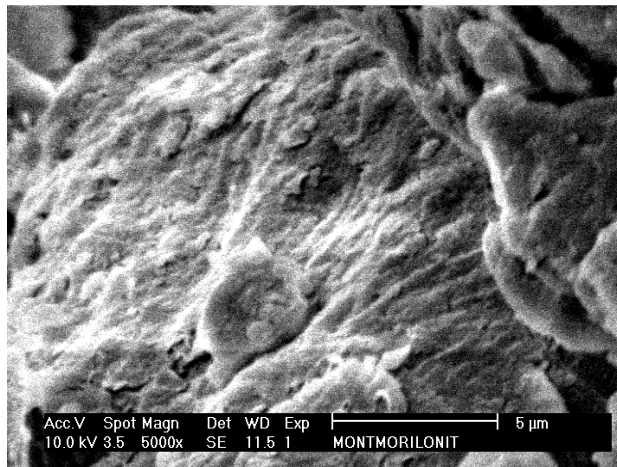
isotermal gas nitrogen cenderung mengikuti adsorpsi isotermal BET tipe I menurut klasifikasi Brunnauer. Isoterm adsorpsi tipe I biasanya mengindikasikan adsorpsi monolayer (penutupan satu lapis) atau adsorpsi beberapa lapis molekul khas pada padatan mikropori ((Masel, 1996).



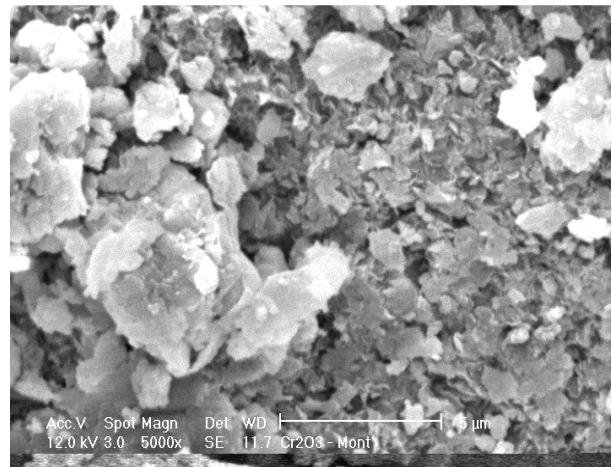
Gambar 4. Isotermal gas N₂ oleh montmorillonit dan komposit kromium oksida-montmorillonit

Karakterisasi morfologi permukaan dengan SEM memperlihatkan struktur permukaan yang berbeda antara montmorillonit dengan komposit kromium oksida-montmorillonit (Gambar 5), lapisannya tidak

terlihat dengan jelas, yang terlihat adalah gumpalan-gumpalan berwarna putih, yang kemungkinan merupakan lapisan oksida kromium eksternal.



(a)

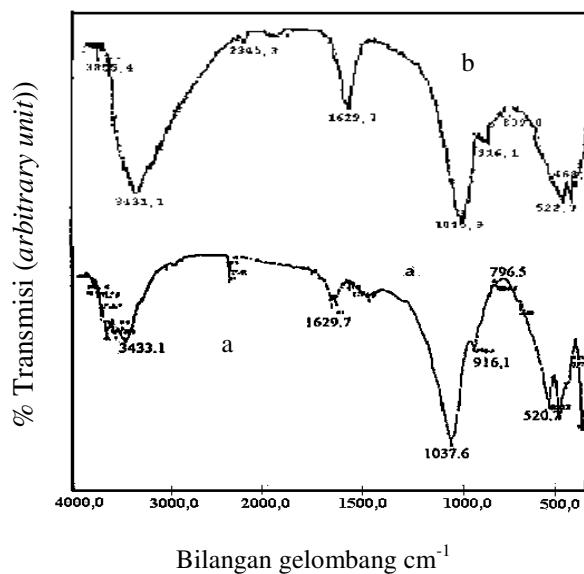


(b)

Gambar 5. Morfologi permukaan (dengan perbesaran 5000x) dari sampel : (a) Lempung montmorillonit (b) Cr₂O₃-montmorillonit

Montmorillonit terpillar biasanya menunjukkan adanya kompleksitas struktur dan heterogenitas permukaan yang terjadi akibat pembentukan oksida kromium. Kompleksitas struktur antara lain disebabkan oleh adanya distribusi densitas muatan dan deformasi lapisan-lapisan inang, sementara struktur mikro dari montmorillonit terpillar juga dipengaruhi oleh metode preparasi, proses interkalasi, hingga metode pengeringan (*drying*). Montmorillonit

terpillar yang telah diaktivasi melalui proses pilarisasi dan dikalsinasi pada temperatur 350°C memiliki sejumlah ruang antar lapis pada permukaannya. Ruang antar lapis dalam montmorillonit terpillar dapat bersifat mikropori maupun mesopori. Jarak yang kecil antara lapisan-lapisan tersebut dapat mempengaruhi pengaturan molekul-molekul pengisi ruang antar lapis (Bergaya, 1995).



Gambar 6. Spektra infra merah dari sampel (a) montmorillonit (b) komposit kromium oksida-montmorillonit

Karakterisasi serapan gugus fungsional (Gambar 6) menunjukkan bahwa montmorillonit (a) dan komposit kromium oksida-montmorillonit (b) mempunyai spektra yang tidak jauh berbeda. Nampak adanya sedikit perbedaan dari spektra infra merah tersebut yaitu hilangnya puncak refleksi dari montmorillonit pada daerah sekitar 1600 cm⁻¹ - 1400 cm⁻¹, dan juga terjadi pergeseran bilangan gelombang pada beberapa puncak spektra seperti pada rentangan Si-O-Si dan dari 1037,6 cm⁻¹ pada montmorillonit menjadi 1045,3 cm⁻¹ pada komposit kromium oksida-montmorillonit. Pergeseran bilangan gelombang tersebut disebabkan oleh gangguan vibrasi gugus, Si-O,

karena terbentuknya oksida krom di dalam antar lapis montmorillonit.

Analisis kandungan logam kromium memperlihatkan terjadi peningkatan kandungan kromium dari 0,007 % (b/b) dalam montmorillonit menjadi 17,16 % untuk komposit kromium oksida-montmorillonit. Terjadinya peningkatan jumlah kromium mengindikasikan berhasilnya proses pertukaran ion antara kation Cr polihidroksi dengan kation terhidrat pada antarlapis silikat lempung dan berhasilnya proses transformasi bentuk hidroksida menjadi bentuk oksidanya yang stabil karena pengaruh kondisi kalsinasi yang cukup baik.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa komposit kromium oksida-montmorillonit (Cr_2O_3 -montmorillonit) dapat disintesis dengan menginterkalasikan spesies oligomer yang kemudian diikuti dengan kalsinasi pada temperatur 200°C untuk mengubah spesies oligomer menjadi bentuk oksida.

Saran

Saran yang dapat disampaikan berkaitan dengan penelitian ini adalah perlu dikaji lebih lanjut kondisi optimal sintesis komposit kromium oksida-montmorillonit (Cr_2O_3 -montmorillonit) dan perlu juga dilakukan metode analisis yang lain seperti misalnya karakterisasi TEM (*Transmisi Electron Microscopy*) untuk mengetahui kondisi pori di dalam antarlapis lempung montmorillonit dan komposit kromium oksida-montmorillonit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah memberikan dana penelitian ini dan semua pihak yang telah membantu dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Bergaya, F., 1995, The Meaning of Surface Area And Porosity Measurement of Clays and Pillared Clays, *J. Porous Mater.*, 2 : 91-96
- Cool, P. and Vansant, E. F., 1998, Pillared Clays : Preparation, Characterization and Applications, *Catal. Rev., Sci. Eng.*, 3 : 265-285
- Figueras, F., 1988, Pillared Clays as Catalyst, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30 (3) : 457-499
- Lowell, S. and Shild, J. E., 1984, *Powder Surface Area and Porosity*, 2nd ed, London
- Masel, R. I., 1996, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, First Edition, John Wiley and Sons Inc., Illionis
- Michot, L. J., Villeras, F., Lambert, J. F., Bergaoui, L., Grillet, Y., and Robert, J. L., 1998, Surface Heterogeneity in Micropores of Pillared Clays : The Limits of Classical Pore-Filling Mechanisms, *J. Phys. Chem. B.*, 102 : 3466-3476
- Ohtsuka, K., 1997, *Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids*, Reviews, Chem Mater., 9 : 2039-2050
- Pinnavaia, T. J., Tzou, M. S., and Landau, S. D., 1985, New Chromia Pillared Clay Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 107 : 4783-4784
- Riyanto, A., 1994, *Bahan Galian Industri Bentonit*, Direktorat Jendral Pertambangan Umum, Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral, Bandung
- Tan, K. H., 1982, *Dasar-Dasar Kimia Tanah*, Edisi Pertama, a.b. Goenadi, D. H., Gadjah Mada University Press, Yogyakarta
- Vicente, M. A., Banares-Munoz, M. A., Gandia L. M., and Gil A., 2001, *On the Structural Change of a Saponite Intercalated With Various Poycation Upon Thermal Treatment*, Applied Catalys A : General, 217 : 191-204
- Wijaya, K., 1993, The Preparation of Pillared Saponite-Salicydeneaniline Intercalation Compounds and Their Photo-Functional Properties, *Thesis*, Waseda University, Tokyo
- Wijaya, K., Mudasir, and Sugiharto, E., 2004, Preparation and Characterization of Tetramethylammonium-and Al_2O_3 -Montmorillonites Using Natural Bentonit as a Base Material, Regional Conference For Young Chemists, Penang