

KAJIAN AKTIVASI H₂SO₄ TERHADAP PROSES PEMILARAN Al₂O₃ PADA LEMPUNG ALAM PACITAN

(STUDY OF THE H₂SO₄ ACTIVATION TOWARD NATURAL CLAY INTERCALATION PROCESS WITH AL₂O₃)

Khoirina Dwi Nugrahaningtyas*, Dian M Widjonarko, and Daryani, Yunita Haryanti

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta

*email: khoirina@mipa.uns.ac.id

DOI : 10.20961/alchemy.v12i2.708

Received 12 March 2016, Accepted 12 March 2016, Published 01 September 2016

ABSTRAK

Penelitian tentang aktivasi dan pilarisasi lempung alam (bentonit) telah dilakukan. Lempung dikarakterisasi dengan APN, XRD, N₂ adsorpsi isoterm, FTIR, dan keasaman total diukur menggunakan metode adsorpsi ammonia. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivasi optimum terjadi pada konsentrasi H₂SO₄ sebesar 1,5 M dengan persentase montmorillonite optimum sebesar 91,34% dan nilai keasaman meningkat 193,96% dari nilai keasaman bentonit alam. Karakter fisik dan kimia setelah interkalasi juga menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kadar aluminium (57,54%), luas permukaan spesifik (150,59%), volume total pori (73,24 %) dan keasaman Total (203,50 %) dari bentonit alam. Rerata jejari pori mengalami penurunan 10,27 % setelah aktivasi dan penurunan 30,87 % setelah proses interkalasi.

Kata kunci: Aktivasi, interkalasi, lempung, pemilaran.

ABSTRACT

The research on the activation and pillarization natural clay (bentonite) has been performed. Clays were characterized by APN, XRD, N₂ adsorption isotherms, FTIR, and the total acidity was measured using ammonia adsorption methods. The results showed that the optimum activation occurs at concentrations of 1.5 M H₂SO₄ with montmorillonite optimum percentage of 91.34% and 193.96% of the increased acidity value of the value of bentonite natural acidity. Physical and chemical characters after intercalation also showed that increased levels of aluminum (57.54%), specific surface area (150.59%), total pore volume (73.24%) and total acidity (203.50%) of bentonite natural. The mean pore decreased 10.27% after activation and decreased 30.87% after the intercalation process.

Keywords : activation, clay, intercalation, pilarization.

PENDAHULUAN

Lempung merupakan mineral alam Indonesia yang cukup berlimpah, tetapi pemanfaatannya belum optimal. Manfaat lempung secara umum antara lain sebagai bahan dasar pembuatan keramik, genteng dan batubata, serta bahan pengisi pelapis kertas, cat dan karet. Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa lempung dapat dimanfaatkan sebagai penukar kation, katalis dan adsorben (Wijaya, *et al.*, 2002).

Lempung merupakan bahan alam yang mengandung banyak bahan anorganik, yang berisi kumpulan mineral-mineral. Sistem lempung terdiri dari dua bagian yang berlainan, yaitu (1) misel yang relatif besar dan tidak larut (lapisan alumina silikat); dan (2) kumpulan kation-kation yang tidak kuat terikat seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Lempung umumnya berwarna agak kecoklatan bersifat liat jika basah dan keras jika kering (Wijaya, *et al.*, 2002).

Berdasarkan kandungan mineralnya, lempung bentonit dapat dibedakan menjadi smektit (montmorillonit), kaolinit, haloisit, klorit dan ilit. Montmorillonit merupakan mineral yang mempunyai spesies silikat alumina terhidrat dengan sedikit tersubstitusi dan merupakan mineral utama (persentase tertinggi) penyusun lempung bentonit. Jenis mineral tersebut (Montmorillonit) adalah jenis lempung yang paling banyak dimanfaatkan. Hal tersebut karena montmorillonit mempunyai kemampuan untuk mengembang (*swelling*), memiliki kation-kation yang dapat ditukarkan (*exchangeable cation*) dan dapat diinterkalasi (*intercalated*) (Wijaya, *et al.*, 2002).

Modifikasi monmorilonit bermanfaat untuk meningkatkan sifat-sifat kimia fisik seperti *basal spacing*, luas permukaan spesifik, volume total pori, rerata jejari pori dan keasaman total. Modifikasi tersebut dapat dilakukan dengan cara aktivasi dilanjutkan pemiliran (interkalasi). Aktivasi akan membuka pori dengan melarutkan pengotor-pengotor organik dan anorganik dan menghomogenkan kation pada bentonit.

Pemiliran dapat dilakukan dengan reaksi interkalasi agen pemilar ke dalam antar lapis silikat lempung sehingga diperoleh senyawa lempung terpillar (*pillared clay*). Reaksi pemiliran dapat dilakukan dengan interkalasi senyawa kompleks kation polihidroksi (Al-, Cr-, Zr-, Ti-, dan Fe-polihidroksi) ke dalam antar lapis lempung. Selanjutnya lempung dikalsinasi untuk membentuk pilar-pilar oksida logam (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 dan Fe_2O_3).

Hutson, *et al.*, 1999, melakukan sintesis lempung terpillar Al_2O_3 dengan variasi pH dan temperatur kalsinasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada pH = 3,80 (perbandingan OH/Al = 2,2) dan temperatur kalsinasi mempunyai luas permukaan dan volume mikropori tertinggi. Adapun Wijaya, *et al.*, (2002) melakukan aktivasi Ca- dan Na-bentonit pada variasi

konsentrasi 1, 2, dan 3 M H₂SO₄. Hasil penelitian menunjukkan bahwa Ca-bentonit mengalami kerusakan struktur untuk konsentrasi H₂SO₄ diatas 1 M. Adapun Na-bentonit lebih stabil terhadap asam sulfat, sehingga struktur bentonit tetap dipertahankan pada saat konsentrasi H₂SO₄ sebesar 3 M.

Hasil kajian lebih mendalam menunjukkan bahwa persentase tertinggi lempung terpillar TiO₂ diperoleh ketika aktivasi lempung dilakukan pada konsentrasi H₂SO₄ kurang dari 2 M. Hal tersebut diperkirakan karena H⁺ dari H₂SO₄ akan mengurangi keberadaan kation-kation Na⁺, K⁺, Ca²⁺, sedangkan pada konsentrasi lebih atau sama dengan 2 M akan menyebabkan larutnya Al, Fe, Mg dalam lapis oktahedral yang dapat merusak struktur montmorillonit (Kumar, *et al.*, 1995).

Berdasarkan penelitian tersebut, maka pada penelitian ini akan dilakukan aktivasi H₂SO₄ terhadap bentonit sebelum proses pilarisasi dengan AlCl₃.6H₂O untuk menentukan konsentrasi optimum aktivasi. Diharapkan dari penelitian ini dapat memberikan informasi penting tentang pengaruh aktivasi bentonit yang meliputi persentase montmorillonit, *basal spacing* dan keasaman total. Selain itu pilarisasi dengan Al₂O₃ pada bentonit teraktivasi asam dapat lebih meningkatkan sifat-sifat kimia fisiknya seperti *basal spacing*, luas permukaan spesifik, volume total pori, rerata jejari pori, kandungan unsur aluminium dan keasaman total.

METODE PENELITIAN

Identifikasi dan karakterisasi sampel bentonit alam

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini berasal Punung Pacitan. Lempung bentonit diidentifikasi dan dikarakterisasi dengan alat *X-Ray Diffractometer (XRD)* Merk Shimadzu Type 6000, *Fourier Transform Infra-red (FT-IR) Spectrophotometer* Merk Shimadzu Type FTIR-8201 pc, *Surface Area Analyzer (SAA) NOVA 1000* buatan Quantachrome, *Spectrometer Gamma (APN) jenis 92X* Spektrum Master dan gravimetri.

Sintesis montmorillonit terpillar Al₂O₃ yang diaktivasi H₂SO₄

Aktivasi dengan H₂SO₄

Lempung bentonit didispersikan ke dalam H₂SO₄ p.a (E-Merck) dengan variasi konsentrasi 1; 1,5; 2 dan 2,5 M sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam. Selanjutnya lempung bentonit disaring dan dicuci dengan air panas sampai terbebas dari ion sulfat. Residu lempung kemudian dikeringkan, digerus dan diayak lolos 150 mesh dan tidak lolos 250 mesh. Lempung bentonit hasil aktivasi selanjutnya diidentifikasi dan

dikarakterisasi dengan alat XRD untuk menentukan kandungan montmorillonit tertinggi yang kemudian dikarakterisasi dengan APN, SAA dan gravimetri

Interkalasi dan Pilarisasi

1). Preparasi larutan oligomer $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Larutan NaOH p.a (E-Merck) 4,4 M didispersikan perlahan-lahan ke dalam $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2M sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 25 jam pada temperatur ruang sehingga tidak terjadi endapan putih $\text{Al}(\text{OH})_3$. Larutan didiamkan selama 5 hari sampai terbentuk larutan oligomer $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ dengan diukur pHnya

2). Sintesis lempung terpillar Al_2O_3 yang diaktivasi H_2SO_4

Lempung bentonit teraktivasi H_2SO_4 didispersikan ke dalam 500 mL air bebas ion sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam. Selanjutnya suspensi dituang ke dalam larutan oligomer $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a (E-Merck) sampai perbandingan Al/g lempung 10 mmol. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet selama 12 jam, kemudian disaring dengan kertas saring whatman 42 dan dicuci dengan air bebas ion sampai terbebas dari klorida. Residu lempung yang bebas klorida dikeringkan, digerus dan diayak lolos 150 mesh dan tidak lolos 250 mesh, selanjutnya lempung dikalsinasi 400 °C selama 2 jam. Lempung terpillar- Al_2O_3 teraktivasi H_2SO_4 dikarakterisasi dengan XRD, APN, SAA dan gravimetri.

PEMBAHASAN

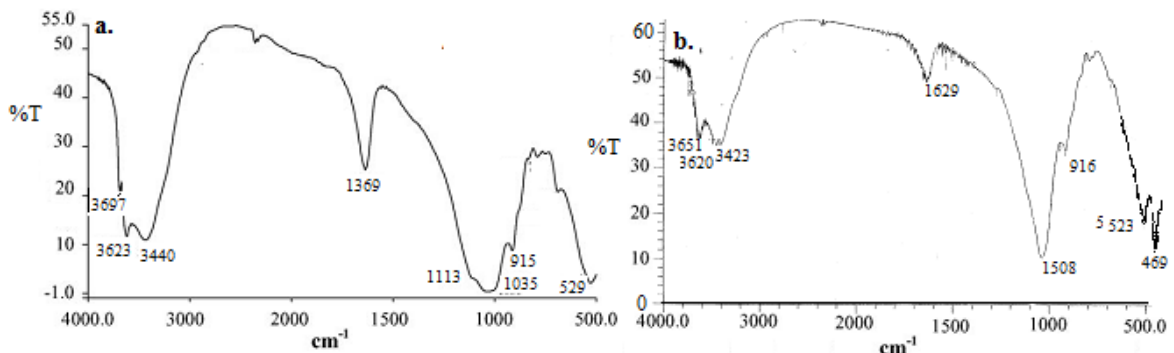
Identifikasi dan karakterisasi sampel bentonit alam

Kandungan unsur logam aluminium dalam bentonit alam dianalisis dengan Analisis Pengaktifan Neutron. Analisis ini digunakan untuk mengetahui adanya unsur aluminium dalam sampel bentonit alam. Dari Analisis ini diperoleh kandungan unsur aluminium sampel bentonit asal Pacitan sebesar 8,08 % (b/b).

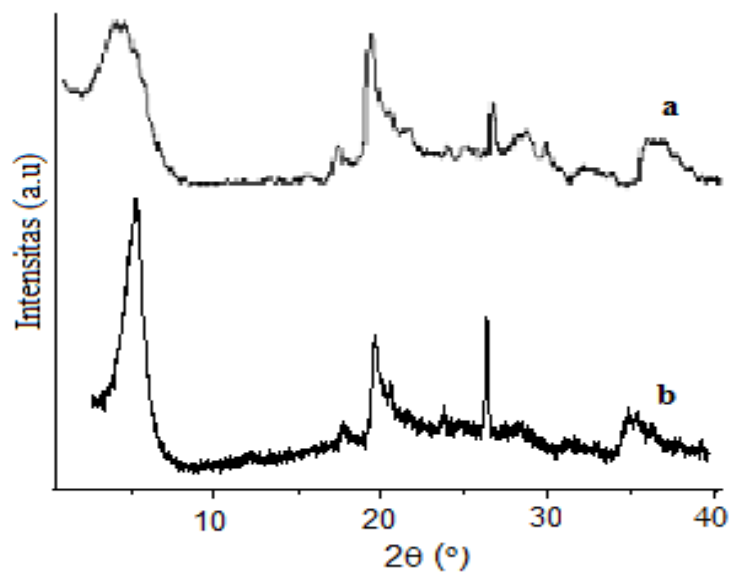
Analisis selanjutnya menggunakan FT-IR untuk memperoleh informasi mengenai keberadaan gugus-gugus fungsional utama di dalam struktur mineral bentonit. Spektra bentonit alam asal pacitan dapat dilihat pada Gambar 1.

Berdasarkan penelitian Tyagi *et al.* (2006), serapan pada Gambar 1 tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut: pita serapan pada bilangan gelombang sekitar $468,7 \text{ cm}^{-1}$ merupakan mode tekuk Si-O atau Al-O, pita serapan intensif pada bilangan gelombang $522,7 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan *bending vibration* Si-O, pita serapan pada bilangan gelombang $916,1 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan *AlAlOH bending*; $1035,7 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya *stretching* Si-

O pada bidang, 2 serapan pada bilangan gelombang 1508,2; 1541 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus hidroksi OH yang berikatan hidrogen. Pita serapan pada bilangan gelombang 1629,7 cm^{-1} dan 3423,4 cm^{-1} menunjukkan deformasi dan vibrasi gugus hidroksil dari molekul air. Puncak serapan pada bilangan gelombang 2933,5 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi CH_2 sebagai pengotor. Pita serapan pada bilangan gelombang 3620,1 dan 3651,0 cm^{-1} menunjukkan adanya OH *stretching*. Pita serapan pada bilangan gelombang 3735,9; 3753,2 dan 3855,4 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus silanol Si-O-H. Berdasarkan analisis spektra Gambar 1 dapat disimpulkan adanya kerangka alumina silikat terhidrat 2 D.



Gambar 1. Spektra FTIR a. Lempung awal (Tyagi *et al.*, 2006) dan b. Sampel Bentonit Awal.



Gambar 2. Difraktogram bentonit alam a. Standar Bentonit alam (Fatimah, *et al.*, 2008) dan b. Sampel Bentonit alam.

Proses identifikasi selanjutnya dilakukan terhadap *basal spacing*, 2θ dan kandungan montmorillonit dalam sampel bentonit menggunakan alat XRD. Difraktogram sampel bentonit awal disajikan pada Gambar 2. Montmorillonit merupakan mineral utama penyusun bentonit. Dari data difraktogram bentonit alam Gambar 2 terlihat pola puncak

difraksi dengan intensitas tertinggi pada $2\theta = 5,56^\circ$ dan $d_{001} = 15,89 \text{ \AA}$ yang merupakan puncak penciri montmorillonit. Pola difraksi tersebut mirip dengan hasil penelitian Fatimah *et al.* (2008) dan Norrfors *et al.*, (2015). Apabila dibandingkan dengan dua referensi tersebut, maka nampak adanya pergeseran basal spacing d_{001} ke arah basal spacing yang lebih besar. Hal tersebut diperkirakan karena adanya pengotor dalam antar layer dari monmorilonit. Perkiraan ini sesuai pula dengan hasil penelitian fatimah, dimana d_{001} dari sampel saponit maupun monmorilonit mengalami pergeseran kebasal spacing yang lebih besar karena adanya penyisipan aluminium diantara lapisan lempung. .

Analisa secara kuantitatif dilakukan dengan cara dengan membandingkan intensitas relatif (I/I_1) puncak-puncak difraksi mineral montmorillonit dengan intensitas relatif total sampel bentonit. Analisa ini bertujuan untuk mengetahui persentase masing-masing komposisi mineral penyusun dari sampel bentonit.

Tabel 1. Hasil analisa kuantitatif mineral montmorillonit dan mineral lain yang terdapat dalam sampel bentonit

No	Nama Mineral	Kandungan (% berat)
1	Montmorillonit	84,90
2	Kaolinit	4,39
3	Zeolit	9,49
4	Dolomit	1,22

Berdasarkan Tabel 1 penyusun utama sampel bentonit asal Pacitan adalah montmorillonit 84,90 % dengan campuran mineral lain seperti zeolit 9,49 %, kaolinit 4,39 % dan dolomit 1,22 %. Hasil analisis tersebut mendukung hasil analisis sebelumnya bahwa sampel mengandung kerangka alumina silikat yang bersesuaian dengan kerangka monmorilonit.

Karakterisasi luas permukaan spesifik dan porositas sampel bentonit alam dilakukan dengan alat *surface area analyzer* menggunakan metode perhitungan dari BET. Hasil karakterisasi disajikan selengkapnya pada Tabel 2.

Tabel 2. Karakter luas permukaan dan porositas sampel.

Karakter	Bentonit alam*	Bentonit alam sampel
Luas permukaan spesifik (m^2/g)	29,99	78,60
Volume total pori (cm^3/g)	0,001	0,07
Rerata jejari pori (\AA)	7,8	18,6

*(Okoye & Obi, 2011)

Hasil analisis isoterm serapan gas terlihat bahwa pada bentonit alam mempunyai luas permukaan spesifik yang jauh lebih besar dibandingkan bentonit alam yang

digunakan dalam penelitian Okoye dan Obi, (2011). Berdasarkan Augustine (1995), padatan dengan luas permukaan spesifik yang sedang berkisar antara 50-100 m²/g sehingga sampel bentonit alam tersebut mempunyai luas permukaan yang sedang. Luas permukaan yang sedang tersebut sangat bermanfaat untuk berbagai keperluan, misalnya adsorben maupun katalis. Volume total pori sampel bentonit alam maupun rerata jejari pori yang juga cukup besar juga semakin mendukung kemanfaatan sampel bentonit alam tersebut.

Dalam pemanfaatan suatu material sebagai katalis perlu dianalisis sisi aktif katalitiknya. Salah satu sisi aktif katalitik adalah sifat keasaman dari sampel. Oleh karena itu, karakterisasi selanjutnya dilakukan terhadap sifat keasaman sampel.

Karakterisasi keasaman pada bentonit alam diuji dengan metode serapan uap gas amonia dan diperoleh keasaman sebesar 2,349 mmol/g. Besarnya harga keasaman total bentonit alam menunjukkan bahwa telah ada situs aktif pada bentonit, bisa dipermukaan maupun pada antar lapis bentonit.

Berdasarkan fungsinya sebagai adsorben dan katalis maka perlu modifikasi agar sifat-sifat kimia fisik tersebut lebih baik yaitu luas permukaan spesifik yang besar, volume total pori yang besar, rerata jejari pori yang kecil, kandungan montmorillonit yang meningkat dan keasaman total yang besar. Modifikasi dapat dilakukan dengan pemiliran bentonit dengan logam polihidroksi anorganik. Aktivasi bentonit sebelum pemiliran dapat lebih meningkatkan sifat-sifat kimia fisika montmorillonit terpillar Al₂O₃ teraktivasi H₂SO₄.

Karakterisasi kimia dan fisika lempung terpillar-Al₂O₃ teraktivasi H₂SO₄.

Karakterisasi sampel pertama kali adalah karakterisasi terhadap kandungan aluminium sampel menggunakan alat analisis pengaktifan neutron (APN). Data hasil analisis disajikan selengkapnya pada Tabel 3.

Tabel 3. Analisis persentase relatif kandungan unsur Al dalam sampel.

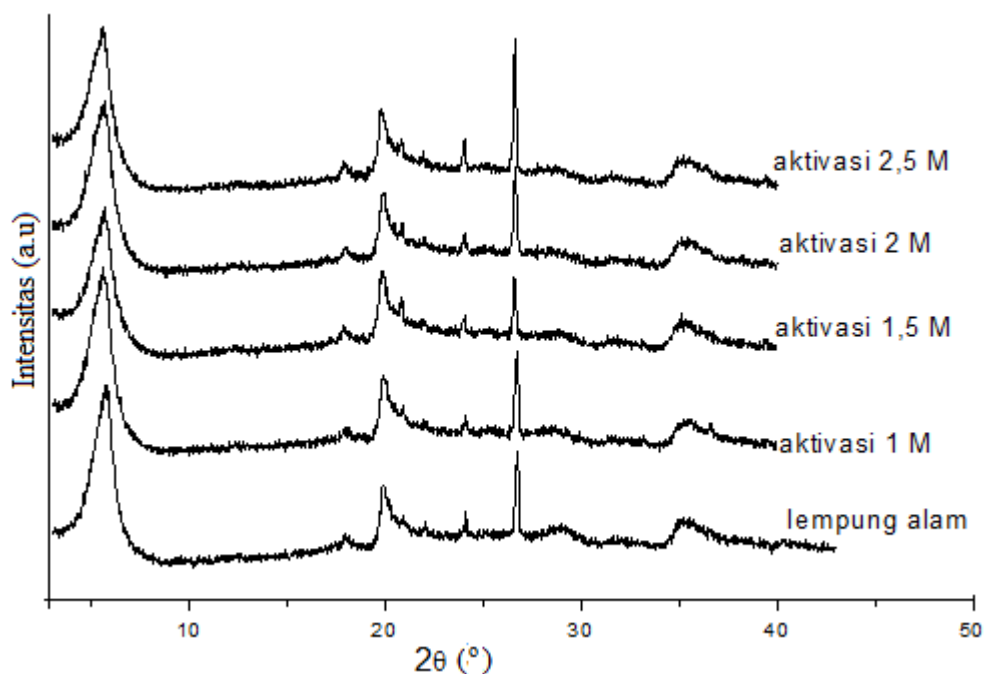
Sampel	Kandungan % (b/b)
Bentonit alam	8,083
Bentonit teraktivasi H ₂ SO ₄	8,707
Montmorillonit terpillar Al ₂ O ₃ teraktivasi H ₂ SO ₄	12,734

Pada Tabel 3 terlihat peningkatan persentase relatif unsur aluminium pada bentonit teraktivasi H₂SO₄ 1,5 M daripada kandungan aluminium pada bentonit alam sebesar 7,72 %. Kenaikan persentase ini karena proses aktivasi dengan H₂SO₄ 1,5 M. Aktivasi dengan H₂SO₄ 1,5 M dapat membuka pori yaitu dengan melarutkan kation-kation dalam antar lapis bentonit yang berfungsi sebagai kation penyeimbang seperti Na⁺, K⁺, Ca⁺, Fe²⁺

tetapi tidak sampai melarutkan Al, Fe, Mg dalam kerangka oktahedral. Tidak larutnya Al dalam kerangka bentonit pada aktivasi H₂SO₄ 1,5 M dan terlarutnya kation penyeimbang dalam antar lapis bentonit menyebabkan persentase relatif dari aluminium meningkat.

Peningkatan persentase relatif unsur aluminium pada montmorillonit terpillar Al₂O₃ seperti tersaji pada Tabel 3 adalah sebesar 57,54 % dari kandungan aluminium pada bentonit alam. Peningkatan persentase ini disebabkan karena adanya interkalasi oligomer ion Keggin [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ ke dalam antar lapis montmorillonit yang menggantikan kation-kation H⁺ hasil aktivasi. Aktivasi menggunakan H₂SO₄ dengan konsentrasi sebesar 1,5 M tersebut meningkatkan kandungan montmorillonit dalam bentonit, sehingga dapat mengoptimalkan spesies ion Keggin yang terinterkalasi dalam antar lapis montmorillonit. Peningkatan persentase relatif aluminium pada montmorillonit terpillar Al₂O₃ mengindikasikan bahwa telah terjadi interkalasi spesies ion Keggin [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ dalam antar lapis montmorillonit.

Karakterisasi dilakukan dengan alat XRD untuk mengetahui kristalinitas lempung setelah aktivasi dan memastikan bahwa struktur lempung tidak mengalami kerusakan dan kandungan montmorillonit dalam lempung bentonit meningkat. Hasil analisis XRD tersaji selengkapnya pada Gambar 3.



Gambar 3. Difraktogram Lempung bentonit teraktivasi H₂SO₄.

Berdasarkan Gambar 3 terlihat bahwa perlakuan aktivasi asam dapat menyebabkan perubahan tinggi puncak-puncak intensitas. Difraktogram sampel hasil aktivasi dengan

H₂SO₄ sebesar 1 dan 1,5 M mengalami peningkatan intensitas pada daerah $2\theta = 5-6^\circ$ dari lempung bentonit awal. Puncak-puncak pada $2\theta = 5-6^\circ$ merupakan puncak penciri montmorillonit, sehingga dengan semakin tingginya intensitas puncak penciri montmorillonit, maka dapat diperkirakan bahwa aktivasi 1 dan 1,5 M dapat melarutkan pengotor organik dan anorganik pada permukaan bentonit sehingga pori-pori bentonit lebih terbuka seperti hasil penelitian Bieseki *et al.*, (2013). Permukaan bentonit yang semakin bersih menyebabkan sampel semakin bersih, sehingga puncak-puncak yang dihasilkan lebih ramping. Hal ini berarti dengan aktivasi H₂SO₄ 1,5 M dapat meningkatkan kandungan montmorillonit. Data difraktogram ini juga didukung dengan perhitungan persentase kandungan montmorillonit yang meningkat pada konsentrasi H₂SO₄ 1,5 M seperti yang disajikan pada Tabel 4.

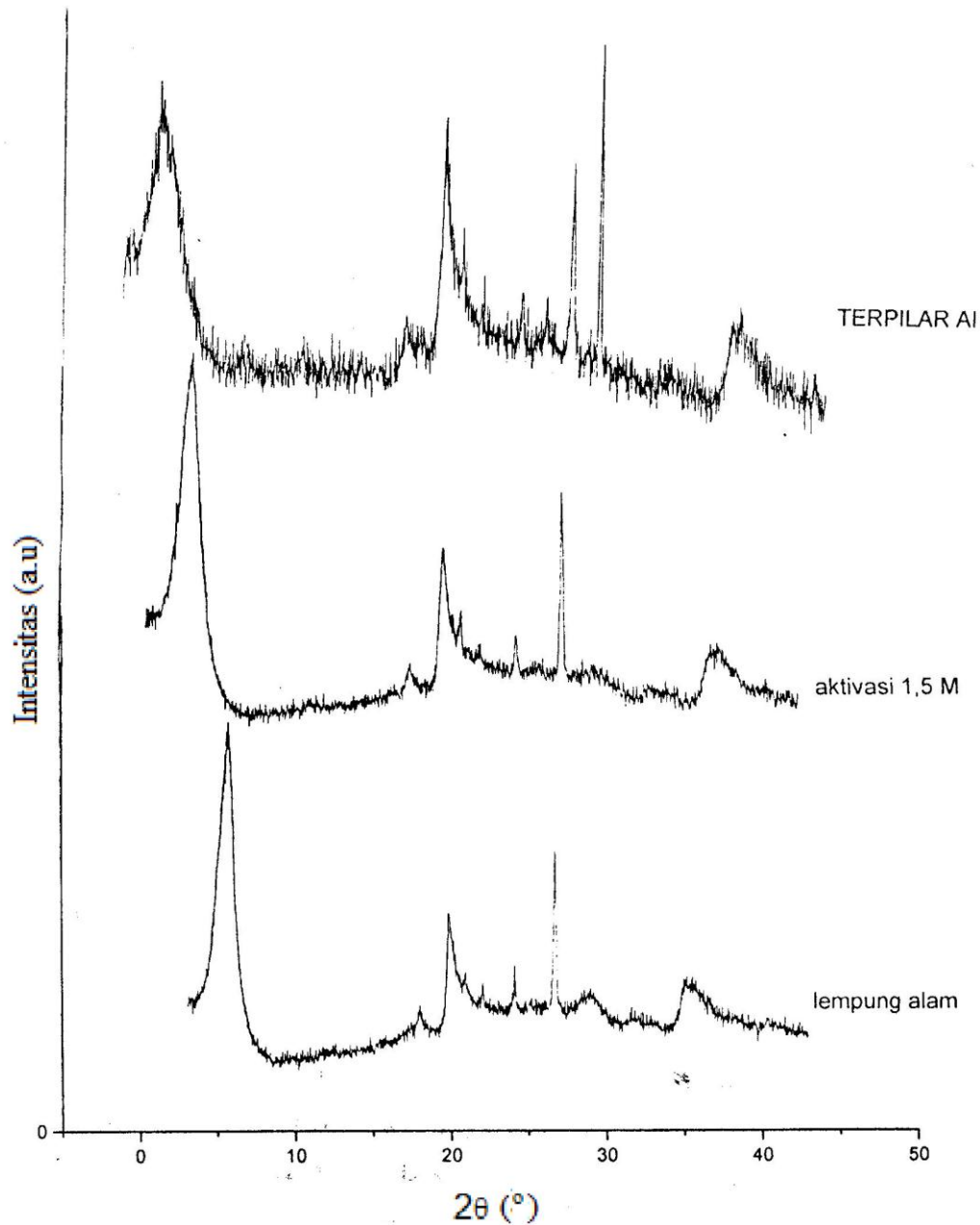
Tabel 4. Kandungan mineral montmorillonit setelah aktivasi H₂SO₄ pada berbagai konsentrasi.

Konsentrasi H ₂ SO ₄ (M)	Kandungan monmorilonit (% berat)
0	84,90
1	89,83
1,5	91,34
2	90,45
22,5	89,28

Adapun pada konsentrasi aktivator H₂SO₄ sebesar 2 dan 2,5 M terlihat puncak-puncak intensitas difraktogram pada $2\theta : 5-6^\circ$ yang relatif tinggi dan intensitas difraktogram pada 2θ sekitar 20 dan 26° yang lebih ramping. Rampingnya puncak-puncak intensitas pada 2θ sekitar 20 dan 26° dimungkinkan karena telah terlarutnya Al, Fe, dan Mg pada lembaran oktahedral lempung (Bieseki, *et al.*, 2013). Larutnya mineral-mineral tersebut menyebabkan perubahan struktur oktahedral menjadi tetrahedral (Kumar *et al.*, 1995). Perubahan ini juga dapat menyebabkan penurunan sifat kristalinitas montmorillonit yang dapat dilihat dari difraktogram pada penciri montmorillonit pada $2\theta = 5-6^\circ$ yang mengalami penurunan tinggi puncak refleksi intensitas difraksi. Mineral Al, Fe, dan Mg pada lapisan oktahedral dapat larut pada konsentrasi H₂SO₄ sebesar 2 M atau lebih. Larutnya mineral-mineral tersebut ditandai dengan runtuh atau melebarnya bidang refleksi d_{001} (Bieseki *et al.*, 2013; Kumar *et al.*, 1995).

Terlarutnya Al, Fe, Mg pada lapisan oktahedral dapat meningkatkan kandungan silika bebas pada antar lapis lempung montmorillonit. Hal ini dapat ditunjukkan dengan rampingnya difraktogram pada puncak refleksi intensitas difraksi pada 2θ sekitar 20 dan 26° yang merupakan puncak refleksi intensitas difraksi dari silika bebas. Semakin tinggi konsentrasi aktivasi H₂SO₄ yang digunakan (konsentrasi H₂SO₄ lebih atau sama dengan 2

M) maka semakin tinggi pula konsentrasi silika bebasnya. Semakin banyak Al, Fe, Mg yang terlarut maka semakin banyak silika yang distabilkan oleh adanya atom O sehingga SiO_2 yang terbentuk lebih banyak.



Gambar 4. Difraktogram (a) bentonit alam, (b) bentonit teraktivasi H_2SO_4 1,5 M dan (c) Montmoillonit terpillar Al_2O_3 teraktivasi H_2SO_4 1,5 M.

Puncak-puncak refleksi difraksi XRD pada konsentrasi H_2SO_4 sebesar 2 dan 2,5 M mempunyai kristalinitas yang lebih rendah dari puncak-puncak refleksi pada konsentrasi H_2SO_4 sebesar 1 dan 1,5 M. Hal ini didukung oleh perhitungan persentase kandungan montmorillonit setelah aktivasi seperti yang tersaji pada Tabel 4 menunjukkan bahwa pada konsentrasi 2 dan 2,5 M menghasilkan persentase kandungan montmorillonit sebesar

90,45 % dan 89,28 %. Persentase ini lebih rendah dari aktivasi konsentrasi 1,5 M 91,34 %. Karena persentase yang lebih rendah tersebut mengindikasikan bahwa aktivasi pada konsentrasi 2 dan 2,5 M telah merusak struktur montmorillonit dengan menurunkan kandungan montmorillonit sampai lebih rendah dari aktivasi 1,5 M.

Berdasarkan difraktogram dan persentase kandungan montmorillonit dengan aktivasi H₂SO₄ pada berbagai konsentrasi diatas maka dapat disimpulkan bahwa aktivasi H₂SO₄ pada konsentrasi 1,5 M merupakan konsentrasi aktivasi terbaik karena lebih meningkatkan kandungan montmorillonit daripada konsentrasi H₂SO₄ lain yang digunakan. Oleh karena itu, pada proses pemiliran dipilih monmorilonit yang teraktivasi H₂SO₄ sebesar 1,5 M.

Keberhasilan proses pilarisasi logam polioksokation [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ dalam antar lapis montmorillonit dapat diketahui dari puncak-puncak refleksi intensitas difraksi pada difraktogram XRD pada Gambar 4. Adanya pergeseran 2θ dari bidang 001 ke arah kiri mengindikasikan telah terjadinya peningkatan *basal spacing* d₀₀₁ (pemiliran). Data difraktogram montmorillonit terpillar Al₂O₃ teraktivasi H₂SO₄ 1,5 M mengalami peningkatan jarak antar lapis (d₀₀₁) bila dibandingkan dengan difraktogram bentonit teraktivasi H₂SO₄ 1,5 M dan difraktogram bentonit awal yaitu dari 15,8921 Å (2θ = 5,5565°) dan 16,03251 Å (2θ = 5,5078°) menjadi 18,62765 Å (2θ = 4,7400°). Hasil penelitian tersebut sesuai dengan hasil penelitian dari Fatimah *et al.* (2008) dan Okoye and Obi (2011), dimana pemiliran menyebabkan bertambahnya jarak antar layer monmorilonit. Data perubahan sudut difraksi maupun basal spacing dari setiap perlakuan disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Data 2θ dan basal spacing (d₀₀₁) sampel.

Sampel	2θ(°)	d(Å)
Bentonit alam	5,5565	15,89210
Bentonit teraktivasi H ₂ SO ₄	5,5078	16,03251
Montmorillonit terpillar Al ₂ O ₃ teraktivasi H ₂ SO ₄	4,7400	18,62765

Pembuktian lebih lanjut terhadap keberhasilan pemiliran dilakukan terhadap porisitas sampel. Hasil penelitian sebelumnya ((Fatimah *et al.*, 2008; Okoye and Obi, 2011), menunjukkan bahwa proses pemiliran menyebabkan luas permukaan yang lebih besar. Luas permukaan merupakan faktor yang penting dalam proses adsorpsi maupun katalisis. Banyak sedikitnya adsorbat maupun reaktan yang dapat terserap oleh adsorben maupun katalis sangat tergantung dari luas permukaan adsorben. Pengukuran luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori sampel dilakukan dengan alat SAA disajikan pada Tabel 6.

Adanya kenaikan luas permukaan spesifik dan volume pori total setelah aktivasi disebabkan karena membukanya pori bentonit alam karena larutnya pengotor-pengotor yang menempel pada pori. Terbukanya pori-pori bentonit tersebut menyebabkan luas permukaan spesifik dan volume total pori menjadi meningkat. Besarnya peningkatan persentase bentonit teraktivasi H_2SO_4 1,5 M mengindikasikan bahwa proses aktivasi dengan menggunakan H_2SO_4 1,5 M efektif membuka pori bentonit.

Tabel 6. Data Hasil Analisis Luas permukaan spesifik volume total pori, rerata jejari pori dengan alat SAA.

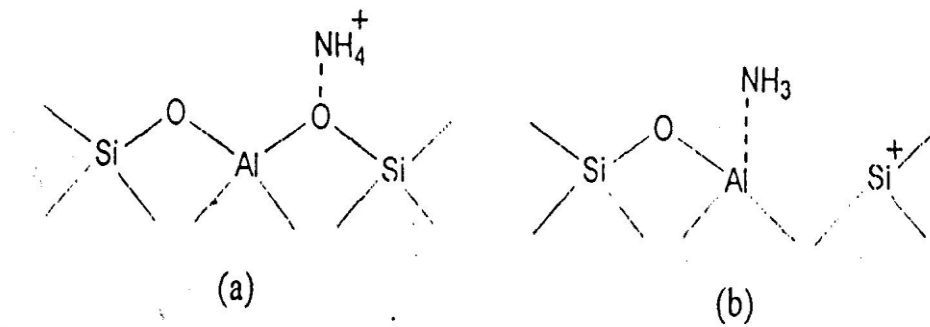
Sampel	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Volume total pori (cc/g)	Rerata jejari pori (\AA)
Bentonit alam	78,6	0,073	18,6
Bentonit teraktivasi H_2SO_4	157,6	0,132	16,7
Montmorillonit terpillar Al_2O_3 teraktivasi H_2SO_4	197	0,127	12,9

Rerata jejari pori setelah proses aktivasi H_2SO_4 1,5 M mengalami penurunan sebesar 10,2895 %. Penurunan rerata jejari pori ini dimungkinkan karena proses aktivasi dapat membuka pori bentonit, sehingga semakin banyak jumlah pori-pori yang nampak. Selain itu, proses aktivasi menyebabkan terjadinya penggantian kation-kation penyeimbang yang biasanya ada dalam bentonit seperti Na^+ , Ca^{2+} , K^+ dengan kation H^+ dari H_2SO_4 sehingga pori bertambah tetapi ukurannya lebih kecil daripada bentonit alam (Fatimah *et al.*, 2008; Kumar *et al.*, 1995; Tyagi *et al.*, 2006).

Luas permukaan spesifik montmorillonit terpillar Al_2O_3 mengalami peningkatan bila dibandingkan dengan luas permukaan spesifik setelah teraktivasi. Hal tersebut dimungkinkan karena pilarisasi dan terbentuknya struktur rumah kartu. Proses pilarisasi menyebabkan timbulnya pori baru dengan ukuran mikropori sedangkan struktur rumah kartu menyebabkan adanya pori dengan ukuran mesopori.

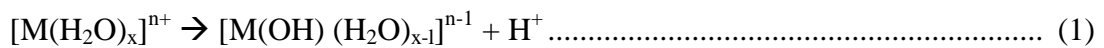
Namun begitu, volume total pori montmorillonit terpillar Al_2O_3 yang lebih kecil daripada bentonit alam dan bentonit teraktivasi H_2SO_4 . Penurunan volume total pori ini disebabkan karena keberadaan kation Al^{3+} dalam ruang antar lapis montmorillonit, pilarisasi tidak seragam dalam antar lapis montmorillonit dan ada kation yang menutupi pori. Penurunan volume total pori ini mengindikasikan terjadinya perubahan ukuran pori yang lebih besar menjadi pori yang lebih kecil. Perkiraan tersebut didukung pula dengan ukuran rerata jejari pori montmorillonit terpillar Al_2O_3 yang juga lebih kecil daripada bentonit alam maupun bentonit teraktivasi H_2SO_4 .

Karakterisasi sampel selanjutnya adalah terhadap karakter keasaman sampel dengan metode gravimetri. Metode gravimetri tersebut mengadopsi karakterisasi sifat keasaman dari Zeolit(Satterfield, 1991). Dalam metode gravimetri tersebut, terjadi pada adsorpsi amonia melalui transfer proton dari situs asam Bronsted membentuk NH_4^+ atau melalui transfer pasangan elektron dari molekul adsorbat ke situs asam Lewis seperti terlihat pada Gambar 5. Data hasil analisis keasaman disajikan pada tabel 7.



Gambar 5. Reaksi penyerapan NH_3 oleh bentonit: (a) Adsorpsi NH_3 oleh situs asam Bronsted bentonit, (b) adsorpsi NH_3 oleh situs asam Lewis bentonit.

Semakin tinggi konsentrasi H_2SO_4 yang dipergunakan dalam aktivasi maka semakin tinggi pula keasaman permukaan. Peningkatan keasaman tersebut karena adanya kation H^+ yang menempati situs tukar kation dipermukaan atau adanya disosiasi air terhidrasi seperti persamaan 1 (Kumar *et al.*, 1995).



Sebagaimana piridin, ammonia merupakan basa lemah, sehingga adsorpsi di permukaan monmorilonit melalui interaksi asam-basa. Ammonia teradsorpsi pada situs asam Bronsted yang dihasilkan oleh pertukaran kation interlamelar dengan proton. Disamping itu sebagian diserap pada situs asam Lewis dari Al^{3+} lapisan oktahedral telah terjadi pertukaran kation oleh H^+ baik substitusi tetrahedral maupun substitusi oktahedral dipermukaan. Peningkatan keasaman juga dapat terjadi karena adanya disosiasi air terhidrasi dan dari ikatan Al(IV)-O-Mg dimana Al(IV) adalah Al yang terkoordinasi oktahedral dan Mg adalah atom yang mensubstitusi Al pada lapisan oktahedral tersebut. Selain itu sumber situs asam lain adalah akibat efek kalsinasi oligomer kationik yang menyebabkan terbentuknya pilar-pilar oksida logam dan pelepasan proton. Ammonia juga berinteraksi dengan monmorilonit melalui ikatan hidrogen membentuk ion ammonium. Data hasil uji keasaman selengkapnya disajikan pada Tabel 7.

Tabel 7. Data keasaman total sampel bentonit.

Sampel	Keasaman total(mmol/g)
Bentonit alam	2,60
Bentonit teraktivasi H ₂ SO ₄ 1 M	4,95
Bentonit teraktivasi H ₂ SO ₄ 1,5 M	7,63
Bentonit teraktivasi H ₂ SO ₄ 2 M	4,11
Bentonit teraktivasi H ₂ SO ₄ 2,5 M	3,77
Montmorillonit terpillar Al ₂ O ₃ teraktivasi H ₂ SO ₄ 1,5 M	7,88

Pada konsentrasi aktivasi H₂SO₄ 2 dan 2,5 M mempunyai keasaman permukaan yang mengalami penurunan. Penurunan keasaman tersebut diperkirakan karena terlarutnya salah satu dari pasangan atom aluminium yang terkoordinasi secara oktahedral bersama dengan dua kelompok hidroksil. Akibatnya, atom aluminium sisa mengalami koordinasi sebagaimana tetrahedral dengan empat atom oksigen yang tersisa. Aluminium ini, yang bermuatan negatif, menjadi terprotonasi (Kumar *et al.*, 1995). Keasaman maksimal yang teramati pada sampel montmorillonit teraktivasi 1,5 M H₂SO₄ juga selaras dengan penjelasan ini.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, diperoleh bahwa sampel bentonit alam tersusun dari mineral montmorillonit (84,899%), zeolit (9,487%), kaolinit (4,393%) dan dolomit (1,22%). Proses aktivasi dengan H₂SO₄ dengan variasi konsentrasi 1; 1,5; 2 dan 2,5 M tidak berpengaruh signifikan terhadap pergeseran *basal spacing*, namun pada konsentrasi H₂SO₄ 1,5 M diperoleh kandungan montmorillonit tertinggi yaitu 91,34 %. Disamping itu, proses aktivasi H₂SO₄ dapat meningkatkan keasaman total.

Proses pilarisasi dengan AlCl₃.6H₂O dapat menyebabkan kenaikan *basal spacing* pergeseran 2θ ke arah kiri dan meningkatkan karakter fisika kimia yaitu kandungan unsur aluminium sebesar 57,54 %, luas permukaan spesifik sebesar 150,58 %, volume total pori sebesar 73,24 %, keasaman total 203,50 % dan penurunan rerata jejari pori sebesar 30,868 % dibanding bentonit alam.

DAFTAR PUSTAKA

- Bieseki, L., Bertell, F., Treichel, H., Penha, F. G., and Pergher, S. B. C., 2013. Acid Treatments Of Montmorillonite-Rich Clay For Fe Removal Using A Factorial Design Method. *Materials Research* 16 (5), 1122–1127. DOI: 10.1590/S1516-14392013005000114
- Fatimah, I., Wang, S., Wijaya, K., and Narsito, 2008. A Comparative Study on Aluminium Pillared Smectite Synthesis from Synthetic Saponite and Indonesian

- Montmorillonite. *Asean Journal of Chemical and Engineering* 69 (1), 70–78.
- Hutson, N. D., Hoekstra, M. J., and Yang, R. T., 1999. Control of Microporosity of Al₂O₃-Pillared Clays: Effect of Ph, Calcination Temperature and Clay Cation Exchange Capacity. *Microporous and Mesoporous Materials* 28 (3), 447–459.
- Kumar, P., Jasra, R. V, and Bhat, T. S. G., 1995. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (4) 1440–1448.
- Norrfors, K. K., Bouby, M., Heck, S., Finck, N., Marsac, R., Schafer, T., Geckeis, H., and Wold, S., 2015. Montmorillonite Colloids: I. Characterization and Stability Of Dispersions With Different Size Fractions. *Applied Clay Science* 114, 179–189.
- Okoye, I. P., and Obi, C., 2011, Synthesis and Characterization Of Titanium Pillared Bentonite Clay Mineral. *Research Journal of Applied Sciences* 6 (7), 443–446.
- Satterfield, C. N., 1991. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2nd ed., New York. McGraw-Hill.
- Tyagi, B., Chudasama, C. D., and Jasra, R. V., 2006. Determination of Structural Modification in Acid Activated Montmorillonite Clay by FT-IR Spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 64 (2) 273–278.
- Wijaya, K., Pratiwi, A.S., Sudiono, S., and Nurahmi, E., 2002. Study of Thermal and Acid Stability of Bentonite Clay. *Indonesian Journal of Chemistry* 2 (1) 22–29.