

## Pengaruh Temperatur Kalsinasi pada Modifikasi Lempung dengan Oksida Aluminium sebagai Pemilar

Wahyu Sri Kunto Nugroho<sup>a</sup>, Ahmad Suseno<sup>a\*</sup>, Priyono<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [suseno@live.undip.ac.id](mailto:suseno@live.undip.ac.id)

Article Info	Abstract
<p><b>Keywords:</b> Pillar clay, indirect pillar, calcination</p>	<p>Research on the effect of calcination temperature on clay modification with aluminum oxide as a pillar using indirect pillaration method has been conducted. The XRD result showed that the type of clay used is Ca-montmorillonite (Ca-MMT). Modification of montmorillonite using CTAB surfactant was successfully performed with an increase of <math>d_{001}</math> basal spacing value of 0.47 nm. Calcination temperature at modification of montmorillonite with aluminum oxide as a pillar above 350°C caused the <math>d_{001}</math> montmorillonite basal spacing to be damaged. The calcined <math>Al_2O_3</math>-MMT product using a temperature of 350°C has a <math>d_{001}</math> basal spacing of 1.28 nm.</p>
<p><b>Kata Kunci:</b> lempung terpillar, pilarisasi tak langsung, kalsinasi</p>	<p><b>Abstrak</b></p> <p>Telah dilakukan penelitian mengenai pengaruh temperatur kalsinasi pada modifikasi lempung dengan oksida aluminium sebagai pemilar menggunakan metode pilarisasi tak langsung. Hasil XRD menunjukkan bahwa jenis lempung yang digunakan adalah Ca-montmorilonit (Ca-MMT). Modifikasi montmorilonit menggunakan surfaktan CTAB berhasil dilakukan dengan peningkatan nilai basal spacing d001 sebesar 0,47 nm. Temperatur kalsinasi pada modifikasi montmorilonit dengan oksida aluminium sebagai pemilar di atas 350°C menyebabkan bidang d001 montmorilonit rusak. Produk <math>Al_2O_3</math>-MMT yang dikalsinasi menggunakan temperatur 350°C memiliki nilai basal spacing d001 sebesar 1,28 nm.</p>

### 1. Pendahuluan

Lempung telah menarik banyak perhatian di akhir-akhir tahun ini karena lempung memiliki struktur berlapis, berpori, luas permukaan yang besar, dan kapasitas pertukaran ion antarlapis tinggi, yang memberikan lempung memiliki potensial aplikasi diberbagai bidang seperti adsorben dan katalis. Lempung alam jika diaplikasikan secara langsung memiliki beberapa kekurangan seperti porositas dan kestabilan termal yang rendah [1]. Porositas dan kestabilan termal lempung dapat ditingkatkan dengan cara pilarisasi menggunakan oksida logam [2]. Pilarisasi lempung merupakan penambahan logam oksida penyangga permanen antarlapis lempung. Pilarisasi dilakukan dengan pertukaran kation antarlapis lempung dengan logam pemilar. Kemudian kalsinasi dilakukan untuk

pembentukan oksida logam sebagai pemilar yang permanen, sehingga terbentuk lempung terpillar [3].

Metode pilarisasi tak langsung menggunakan surfaktan yang tepat sebelum pemasukan logam pemilar dalam bentuk polioksokation akan menghasilkan struktur lempung terpillar lebih kristalin [1]. Penelitian mengenai variasi jenis surfaktan yang digunakan untuk pilarisasi lempung tak langsung, dan hasilnya yang diperoleh adalah surfaktan CTAB (*cetyltrimethylammonium bromide*) merupakan surfaktan yang dapat menghasilkan lempung terpillar terbaik pada pilarisasi lempung dengan metode pilarisasi tak langsung [4].

Temperatur kalsinasi pada pembentukan pilar oksida dapat mempengaruhi kualitas produk lempung

terpilar. Temperatur kalsinasi yang tepat dapat menghasilkan struktur lempung terpilar yang baik dimana temperatur kalsinasi yang terlalu tinggi akan menyebabkan rusaknya bidang  $d_{001}$  pada montmorilonit yang dapat teramati dengan hilangnya puncak pada sudut difraksi  $2\theta$  rendah hasil karakterisasi menggunakan XRD. Kalsinasi selain bertujuan untuk membentuk pilar oksida logam yang stabil, juga untuk mendekomposisi komponen prekursor (seperti surfaktan) yang digunakan dalam proses pilarisasi lempung [5].

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh temperatur kalsinasi terhadap *basal spacing* bidang  $d_{001}$  pada modifikasi lempung dengan oksida aluminium ( $Al_2O_3$ ) sebagai pemilar yang dilakukan menggunakan metode pilarisasi tak langsung, dan surfaktan yang digunakan adalah surfaktan CTAB, sedangkan lempung alam yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari Thailand.

## 2. Metode Penelitian

### Alat dan Bahan

Seperangkat alat gelas standar, timbangan digital Kern ALS 220-4N, oven ARISTON type F-16-EM-in-02, furnace Vulcan 3-130, *magnetic stirrer* Thermo Scientific Cimarex, hot plate, *Sentrifuge Refrigerate* Universal 320R. Instrumentasi untuk analisis adalah *Energy Disperse X-ray spectroscopy* (EDS) JEOL JSM-6510LA, *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD) Shimadzu Lab X Seri 6000. Lempung alam dari Thailand, akuades ( $H_2O$ ), NaCl (p.a. Merck), CTAB (p.a. Merck), NaOH (p.a. Merck),  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (p.a. Merck), dan  $AgNO_3$  (p.a. Merck).

### Preparasi Lempung

Lempung alam didispersikan dalam aquades dengan perbandingan massa lempung : aquades sama dengan 1 : 8; kemudian endapan kuarsa dipisahkan dengan dekantasi. Suspensi lempung yang terbentuk diendapkan dengan sentrifus, dan endapan yang diperoleh dikeringkan menggunakan oven dengan suhu  $80^\circ C$  selama 24 jam. Lempung kemudian digerus, dan diayak dengan ukuran 170 *mesh*. Lempung kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR, EDX, dan XRD.

### Aktivasi Lempung (Pembuatan Na-Lempung)

Lempung dengan ukuran 170 *mesh* dimasukkan ke dalam larutan NaCl 1 M dengan total volume akuades 10 kali dari rasio berat akuades (dengan berat jenis akuades 1 g/mL, maka untuk sampel lempung 50 g digunakan akuades sebanyak 500 mL). Setelah itu padatan lempung dicuci dengan akuades hangat hingga bebas ion klorida (ion klorida diuji dengan  $AgNO_3$ ). Endapan yang diperoleh dikeringkan menggunakan oven dengan temperatur  $80^\circ C$  selama 24 jam [1]. Lempung kemudian dianalisis kapasitas tukar kation (KTK) untuk menghitung jumlah surfaktan CTAB yang diperlukan.

### Modifikasi Lempung menggunakan Surfaktan CTAB

Surfaktan diinterkalasikan (disisipkan) dalam antarlapis lempung untuk memperlebar jarak antar layar

lapis lempung sebelum pemasukan polioksokation. Jumlah CTAB yang ditambahkan menggunakan rasio molar KTK : CTAB = 1 : 1,3. Rasio berat lempung : akuades = 1 : 20 (dengan berat jenis akuades 1 g/mL, maka untuk 25 g lempung digunakan 500 mL akuades). Surfaktan CTAB dicampur dengan lempung-Na, distirrer dengan temperatur ruang selama 8 jam. Suspensi lempung kemudian dipisahkan menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 5000 rpm selama 15 menit, dan dicuci dengan akuades sampai bebas bromida. Keberadaan ion  $Br^-$  diuji dengan  $AgNO_3$  1 M. Lempung bebas bromida kemudian dikeringkan menggunakan oven dengan temperatur  $80^\circ C$  selama 24 jam [6]. Sampel kemudian dianalisis FTIR, dan XRD.

### Pembuatan Larutan Pemilar Alumina (Polioksokation $Al_{13}$ )

Polioksokation aluminium  $Al_{13}$  dibuat dengan penambahan pelan-pelan [1] larutan NaOH ke dalam larutan  $AlCl_3$  dibawah kondisi pengadukan cepat, hingga perbandingan rasio mol OH-/Al sama dengan 2,2 [7]. Larutan ini digunakan untuk interkalasi tanpa pendiaman terlebih dahulu.

### Pembuatan Lempung terpilar Aluminium

Larutan  $Al_{13}$  ditambahkan kedalam suspensi lempung CTAB (pH = 4,1) dengan rasio mol Al dengan lempung adalah 5 mmol/g lempung. Larutan didiamkan pada temperatur ruang selama 24 jam, dicuci dan dinetralkan sampai bebas  $Cl^-$ , dan konduktansi dari filtrat kurang dari  $1 \mu S$ . Setelah itu dikalsinasi selama 4 jam dengan variasi temperatur ( $350^\circ C$ ,  $450^\circ C$ ,  $550^\circ C$ ,  $650^\circ C$  dan  $750^\circ C$ ). Sampel kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui nilai *basal spacing*  $d_{001}$  lempung terpilar.

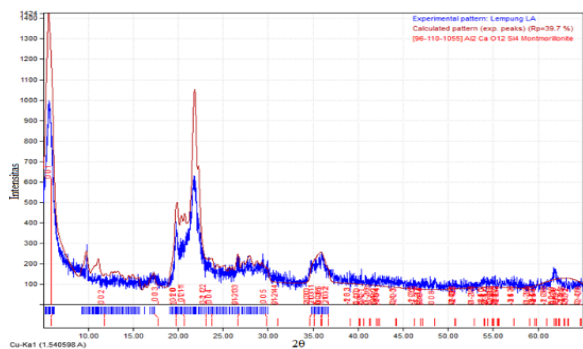
## 3. Hasil Dan Pembahasan

### Hasil Karakterisasi EDS Lempung Alam

Lempung alam sebelum diaktivasi menggunakan larutan NaCl dilakukan karakterisasi EDS untuk mengetahui komposisi lempung alam. Hasil EDS diperoleh informasi komposisi unsur dalam lempung adalah 0,19% Mg; 0,66% K; 1,99% Fe; 2,12% Ca; 4,53% Al; 36% C; dan 52,75% Si. Sedangkan komposisi logam oksidanya adalah 1,40%  $K_2O$ ; 1,55% MgO; 2,66% CaO; 3,20% FeO; 9,76% C; 10,36%  $Al_2O_3$ ; dan 71,06%  $SiO_2$ . Hasil karakterisasi EDS ini menunjukkan bahwa komposisi lempung didominasi oleh  $SiO_2$ , dan  $Al_2O_3$ .

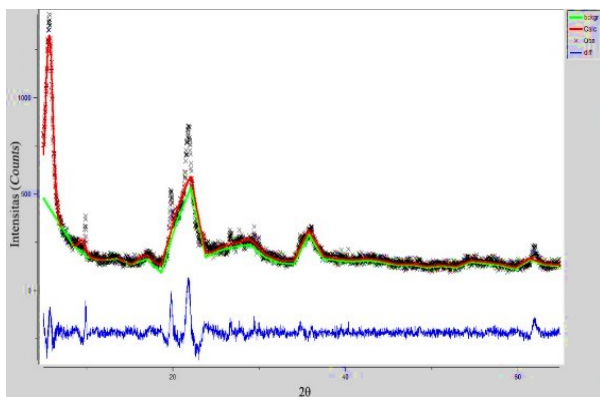
### Karakterisasi XRD Lempung Alam

Hasil karakterisasi XRD lempung alam diolah menggunakan *software* Match! untuk mengidentifikasi jenis kristal dengan membandingkan dengan *database* difraksi kristal yang ada dalam *software*. Hasil XRD lempung alam yang telah diolah menggunakan *software* Match! dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Difraktogram XRD lempung alam

Berdasarkan pengolahan menggunakan *software Match!* jenis lempung dalam penelitian ini adalah Ca-montmorilonit. Data XRD ini juga diolah menggunakan *software GSAS* untuk verifikasi jenis dan struktur fasa lempung dalam penelitian ini dengan mencocokkan data difraksi hasil karakterisasi dengan difraksi fasa yang diusulkan. Struktur fasa yang diusulkan didapat dari pengolahan data XRD menggunakan *software Match!* untuk memperoleh data COD (*Crystallography Open Database*). Fasa yang diusulkan adalah Ca-montmorilonit ( $Al_2CaO_{12}Si_4$ ). Grafik kesesuaian antara fasa yang diusulkan dengan fasa sampel hasil pengolahan menggunakan *software GSAS* dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Grafik kesesuaian antara fasa yang diusulkan dengan fasa sampel

Hasil data pengolahan menggunakan *software GSAS* yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1: Hasil GSAS untuk lempung alam

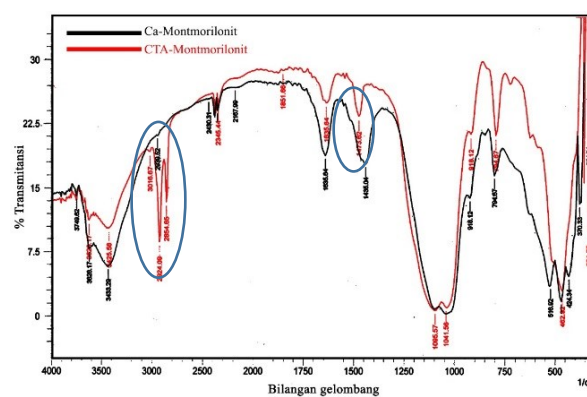
Material lempung alam	
wRp (%)	11,85 %
Rp (%)	8,80 %
Chi-squared ( $\chi^2$ )	3,08
Ca-montmorilonit	$Al_2CaO_{12}Si_4$
Parameter kisi	a = 0,52 nm; b = 0,90 nm; c = 1,50 nm $\alpha = 90,00^\circ$ $\beta = 90,00^\circ$ $\gamma = 90,00^\circ$
Densitas	1,80 g/cm <sup>3</sup>

Hasil pada tabel 1 diatas menunjukkan bahwa data dapat diterima, artinya terdapat kesesuaian fasa yang

diusulkan dengan fasa dalam sampel hasil karakterisasi XRD. Pada gambar IV.5 diatas data observasi (analisis XRD) ditunjukkan oleh kurva warna hitam sedangkan kurva teoritis hasil perhitungan GSAS ditunjukkan oleh kurva warna merah. Kurva berwarna biru merupakan kurva residu yaitu selisih antara kurva hasil observasi dan kurva teoritis. Adanya puncak pada kurva biru menunjukkan adanya fasa kristal yang belum dimasukkan dalam proses *refinement*. Berdasarkan pengolahan data XRD tersebut maka jenis lempung yang digunakan dalam penelitian ini adalah Ca-montmorilonit (Ca-MMT).

### Hasil Karakterisasi FTIR Ca-MMT dibandingkan dengan CTA-MMT

Perbandingan spektra FTIR hasil karakterisasi Ca-montmorilonit (Ca-MMT) dan CTA-montmorilonit (CTA-MMT) dapat dilihat pada gambar 3.

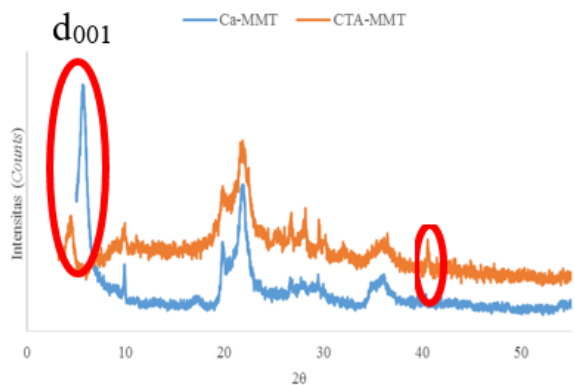


Gambar 3 Perbandingan spektra FTIR Ca-montmorilonit (Ca-MMT) dan CTA-montmorilonit (CTA-MMT)

Pada gambar 3 diatas terlihat bahwa muncul *peak* baru pada bilangan gelombang 2924,09 cm<sup>-1</sup> dan 2854,65 cm<sup>-1</sup> menunjukkan keberadaan vibrasi ulur asimetris dan simetris dari CH<sub>2</sub> surfaktan CTAB [8]. Puncak pada bilangan gelombang 1473,62 cm<sup>-1</sup> yang menyatakan vibrasi tekuk gugus N-R surfaktan CTAB dimana puncak tersebut tidak terdapat pada spektra FTIR Ca-Mont . Puncak tajam pada bilangan gelombang 794,67 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan keberadaan vibrasi ulur Si-O [9] dan 918,12 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan vibrasi ulur Si-O pada lapisan silika tetrahedral [10]. Puncak 462,92 cm<sup>-1</sup> menunjukkan vibrasi tekuk asimetri Si-O milik kuarsa, dan puncak pada bilangan gelombang 3626,17 cm<sup>-1</sup> dan 3425,58 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya ikatan hidroksil.

### Hasil Karakterisasi CTA-MMT Menggunakan XRD

Hasil difraktogram XRD hasil karakterisasi Ca-MMT (lempung alam) dibanding dengan CTA-MMT dapat dilihat pada gambar 4.

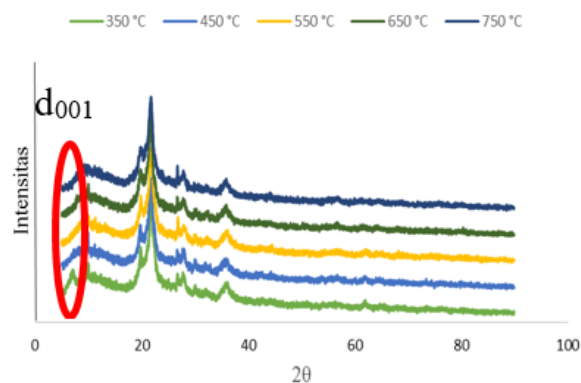


Gambar 4. Difraktogram XRD Ca-MMT dan CTA-MMT

Pergeseran sudut difraksi bidang  $d_{001}$  yang terjadi dari Ca-MMT menjadi CTA-MMT adalah  $5,75^\circ$  menjadi  $4,40^\circ$  yang menunjukkan adanya peningkatan *basal spacing*  $d_{001}$  sebesar  $0,47$  nm dari  $1,54$  nm menjadi  $2,01$  nm. Adanya puncak baru pada sudut difraksi  $2\theta$  sebesar  $40,88^\circ$  akibat adanya ion  $CTA^+$  dalam antarlapis montmorilonit. Berdasarkan nilai *basal spacing*  $d_{001}$  yang terukur dari hasil karakterisasi XRD, bentuk penyusunan surfaktan  $CTA^+$  yang masuk adalah *lateral-monolayer* dan *lateral-bilayer* [6]. Berdasarkan hasil karakterisasi menggunakan FTIR dan XRD ini menunjukkan bahwa ion  $CTA^+$  berhasil masuk dalam antarlapis lempung dan menggantikan ion  $Na^+$ .

**Hasil Karakterisasi  $Al_2O_3$ -Montmorilonit ( $Al_2O_3$ -MMT) Hasil Variasi Temperatur Kalsinasi Menggunakan XRD**

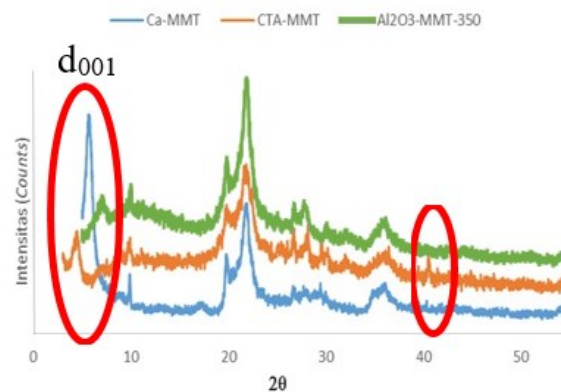
Hasil karakterisasi XRD  $Al_2O_3$ -MMT dengan variasi temperatur kalsinasi dapat dilihat pada gambar 5.



Gambar 5. Difraktogram  $Al_2O_3$ -MMT dengan variasi temperatur kalsinasi

Hilangnya puncak difraktogram pada sudut difraksi  $2\theta$  rendah yang merupakan puncak dari bidang  $d_{001}$  pada  $Al_2O_3$ -MMT-450,  $Al_2O_3$ -MMT-550,  $Al_2O_3$ -MMT-650, dan  $Al_2O_3$ -MMT-750 menunjukkan bahwa struktur montmorilonit telah rusak (*collapse*). Rusaknya struktur montmorilonit ini diakibatkan karena temperatur kalsinasi yang diberikan terlalu tinggi. Berdasarkan hal tersebut maka modifikasi montmorilonit alam menggunakan oksida aluminium sebagai pemilar sebaiknya tidak dilakukan kalsinasi dengan temperatur lebih dari  $350^\circ C$ .

Difraktogram XRD Ca-MMT, CTA-MMT, dan  $Al_2O_3$ -MMT-350 kemudian dilakukan perbandingan dan terlihat perbedaan sudut difraksi  $2\theta$  bidang  $d_{001}$  dari Ca-MMT, CTA-MMT, dan  $Al_2O_3$ -MMT-350 yang menyatakan bedanya nilai *basal spacing*  $d_{001}$  Ca-MMT, CTA-MMT, dan  $Al_2O_3$ -MMT-350. Perbandingan tersebut diatas menunjukkan hilangnya puncak pada sudut difraksi  $2\theta$  sebesar  $40,88^\circ$  dari difraktogram  $Al_2O_3$ -MMT-350 yang mengindikasikan bahwa struktur ion  $CTA^+$  telah terdekomposisi akibat perlakuan kalsinasi yang diberikan. Hasil difraktogram XRD perbandingan dari Ca-MMT, CTA-MMT, dan  $Al_2O_3$ -MMT-350 dapat dilihat pada gambar 6.



Gambar 6 Perbandingan difraktogram Ca-MMT, CTA-MMT, dan  $Al_2O_3$ -MMT-350

Perbedaan nilai *basal spacing*  $d_{001}$  dan jarak antarlapis lempung ( $\Delta d$ ) Ca-MMT, CTA-MMT, dan  $Al_2O_3$ -MMT-350 dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2: Nilai sudut difraksi  $2\theta$  dan nilai *basal spacing*  $d_{001}$  montmorilonit

MMT	$2\theta$	$d$ (nm)	$\Delta d$ ( $d-0,96$ nm)
Ca-MMT	$5,75^\circ$	1,54	0,58
CTA-MMT	$4,40^\circ$	2,01	1,05
$Al_2O_3$ -MMT	$6,88^\circ$	1,28	0,32

Nilai *basal spacing* pada  $Al_2O_3$ -MMT-350 tidak sesuai harapan karena memiliki nilai *basal spacing* yang lebih kecil dibandingkan dengan Ca-MMT dan CTA-MMT. Kecilnya nilai *basal spacing*  $Al_2O_3$ -MMT-350 kemungkinan disebabkan karena pilar  $Al_2O_3$  yang terbentuk cenderung mengikat kedua lapisan montmorilonit secara kuat, sehingga jarak antarlapisnya juga semakin kecil. Ikatan yang kuat ini kemungkinan disebabkan karena konsentrasi larutan pemilar  $Al_3$  terlalu tinggi dan tidak memperhatikan nilai KTK dari CTA-MMT sehingga semakin banyak spesi Al yang berlebih didalam antarlapis montmorilonit dan menyebabkan semakin kuatnya berikatan dengan kedua lapisan montmorilonit yang memiliki muatan total negatif.

**4. Kesimpulan**

Modifikasi lempung dengan oksida aluminium ( $Al_2O_3$ -MMT) menggunakan metode pilarisasi tak langsung telah berhasil dilakukan dengan temperatur

kalsinasi 350°C dengan nilai memiliki *basal spacing*  $d_{001}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MMT sebesar 1,28 nm. Temperatur kalsinasi diatas 350°C pada pembentukan pilar oksida aluminium dan dekomposisi surfaktan CTAB dapat menyebabkan rusaknya bidang  $d_{001}$  montmorillonit.

## 5. Daftar Pustaka

- [1] E. Dvininov, E. Popovici, R. Pode, L. Coheci, P. Barvinschi, V. Nica, Synthesis and characterization of  $\text{TiO}_2$ -pillared Romanian clay and their application for azoic dyes photodegradation, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1, (2009) 1050-1056 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.105>
- [2] CB Molina, JA Casas, AH Pizarro, JJ Rodriguez, Pillared clays as green chemistry catalysts: application to wastewater treatment, *Clay: Types, Properties and Uses*, (2011) 435-474
- [3] IP Okoye, C Obi, Synthesis and characterization of Al-pillared bentonite clay minerals, *Research Journal of Applied Sciences*, 6, 7, (2011) 447-450
- [4] Qi-ying Wang, Zi-li Liu, Han-bo Zou, Zhao-hui Zhao, Xing-chuan Wei, Effect of surfactant modification on the desulfurization performance of Zn/Ti-PILCs adsorbent, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39, 3, (2011) 203-206 [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60018-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60018-2)
- [5] Fatma Tomul, Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites, *Chemical Engineering Journal*, 185-186, (2012) 380-390 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.094>
- [6] You-Qun Wang, Zhi-bin Zhang, Qin Li, Yun-Hai Liu, Adsorption of thorium from aqueous solution by HDTMA<sup>+</sup>-pillared bentonite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293, 2, (2012) 519-528 <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-012-1793-z>
- [7] Is Fatimah, Narsito Narsito, Karna Wijaya, Controlling Factor In Alumina Pillared Saponite and Alumina Pillared Montmorillonite Synthesis, *Indonesian Journal of Chemistry*, 9, 1, (2010) 5-12 <http://dx.doi.org/10.22146/ijc.453>
- [8] Mashael Alshabanat, Amal Al-Arrash, Waffa Mekhamer, Polystyrene/montmorillonite nanocomposites: study of the morphology and effects of sonication time on thermal stability, *Journal of Nanomaterials*, 2013, (2013) 9 <http://dx.doi.org/10.1155/2013/650725>
- [9] Norman Colthup, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Elsevier, 2012.
- [10] Daimei Chen, Jian Chen, Xinlong Luan, Haipeng Ji, Zhiguo Xia, Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, *Chemical Engineering Journal*, 171, 3, (2011) 1150-1158 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.013>