

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ORGANOLEMPUNG DARI BENTONIT INDONESIA

Arif Rahman^{1*)}, Yateman Arryanto², Sutarno²
Ariadne L. Juwono³, Seto Roseno⁴

¹Jurusan Kimia, Universitas Negeri Jakarta, Jl. Pemuda No 10 Jakarta, 13220

² Jurusan Kimia, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta 55281

³Jurusan Fisika, Universitas Indonesia, Depok,

⁴BPPT, Jl. MH Thamrin No 8 Jakarta

*) Email: archemist97@gmail.com

Abstrak

Sintesis organolempung dari bentonit alam Indonesia telah berhasil dilakukan. Bentonite alam yang digunakan untuk bahan dasar organolempung dipilih dari tiga sampel yang berasal deposit di Sukabumi, Pontianak, dan Pacitan. Spektroskopi FTIR, XRD dan SEM serta kuantifikasi kapasitas tukar kation (KTK) digunakan untuk menganalisis dan menentukan kualitas sampel yang diperiksa. Bentonite dari Pacitan dipilih karena memiliki kandungan montmorillonite tertinggi yakni 71% dan KTK sebesar 77 meq/100g. Selanjutnya, material bentonite terpilih digunakan untuk sintesis organolempung. Surfaktan kationik CTMABr digunakan sebagai pengubah muatan permukaan lempung untuk meningkatkan karakteristik hidrofobik permukaan lempung. Organolempung hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, TGA dan FTIR. Organolempung hasil sintesis menunjukkan spasi antarlapis sebesar 18 – 39 Å. Thermogram TGA menunjukkan bahwa organoclay hasil sintesis memiliki dua kali pelepasan massa CTMABr yang berkorelasi dengan posisi lokasi CTMABr pada dua lokasi yang berbeda. Data-data tersebut memberikan informasi keberhasilan sintesis organolempung berbahan dasar bentonit alam Indonesia menggunakan CTMABr sebagai pemodifikasi permukaan.

Abstract

Synthesis and Characterization Organoclay from Indonesian Bentonite

Synthesis organoclay from Indonesian natural bentonite from Indonesia has been carried out. Natural bentonite has been chosen from three samples from Sukabumi, Pontianak and Pacitan deposits. The FTIR, XRD, SEM spectroscopy and quantification of CEC (cation exchange capacity) techniques were employed to analyze the quality of these samples. Bentonite from Pacitan was chosen as the finest quality of bentonite, because it has the highest montmorillonite content i.e 71% and the highest CEC i.e 77 meq/100 g. Furthermore, the bentonite was used as material for organoclay synthesis. Cationic surfactant of CTMABr has been used as surface modifier to improve the hydrophobic properties of clay. The organoclay was then characterized by using XRD, TGA and FTIR. The organoclay has d-spacing of around 18-39 Å. TGA thermogram show that the organoclay has two differences of CTMA group dissociation temperature from the clay surface due to differences of CTMA group location. These data show that organoclay successfully synthesized from natural Indonesian bentonite and CTMABr as surface modifier.

Keywords: Organoclay, Natural Bentonite

1. Pendahuluan

Munculnya keunggulan organolempung sebagai sistem penguat pada material polimer nanokomposit terutama disebabkan oleh besarnya luas antarfasa (*interfacial area*) per unit volume atau berat fasa yang terdispersi¹. Hambatan utama dalam sintesis nanokomposit polimer-lempung adalah perbedaan

sifat alamiah permukaan lempung dan polimer. Permukaan lempung bersifat hidrofilik, sedangkan polimer bersifat hidrofobik. Perbedaan sifat ini selain menyebabkan ketidakcocokan, juga menghambat kemampuan dispersi lapisan silikat berukuran nano dari lempung pada matriks polimer².

Fungsionalisasi permukaan lempung menggunakan molekul organik semacam molekul surfaktan melalui pertukaran kation, mampu

mengubah sifat permukaan lempung menjadi hidrofobik³. Usaha-usaha untuk mensintesis organolempung dari bentonit telah menarik banyak peneliti pada beberapa tahun terakhir. Kooli *et al.*⁴ berhasil mensintesis organolempung berbahan baku bentonit dari Amerika Serikat yang diaktivasi asam, dengan d_{001} sekitar 40Å. Harga tersebut lebih besar dari organolempung komersial yang pada umumnya memiliki d_{001} sekitar 30Å⁵.

Keberhasilan tersebut memberikan informasi mengenai peluang untuk mengembangkan bentonit alam Indonesia sebagai sumber smektit dalam sintesis organolempung. Hal ini juga menjadi pemikiran awal untuk membuat nanokomposit berbasis lempung lokal yang dilakukan dalam penelitian ini. Penelitian sistematis untuk mensintesis nanokomposit polimer-lempung telah meningkat dengan pesat beberapa tahun belakangan ini, namun belum banyak dilakukan di tanah air. Padahal, potensi sumber daya alam Indonesia dalam penyediaan bahan mentah berupa bahan lempung sangat besar. Hal ini membuka peluang untuk suatu penelitian yang dalam mengenai pemanfaatan lempung dari Indonesia. Sebagai sumber smektit, lempung dapat dipilih dari beberapa wilayah yang menjadi deposit. Selanjutnya lempung tersebut dapat digunakan sebagai bahan organolempung untuk penerapan sebagai bahan pengisi nanokomposit.

2. Metode Penelitian

Sampel padatan lempung dari berbagai daerah di Indonesia dikeringkan dalam oven selama 48 jam pada temperatur 70°C. Lempung kering dihaluskan menggunakan *ball mill* terbuat dari bahan agat dan diayak hingga lolos saringan 200 mesh. Lempung ini siap untuk analisis KTK, FTIR dan XRD, sedangkan untuk analisis SEM. KTK dianalisis dengan menggunakan metode pertukaran ammonium. Sebanyak 1 g sampel lempung dimasukkan dalam tabung sentrifugal yang berisi 50 mL larutan ammonium asetat 3M, kemudian digojok selama 1 malam. Sampel kemudian disentrifuge dan padatan dipisahkan dari cairan. Untuk memastikan telah terjadi pertukaran ion ammonium dengan ion pada lempung, dapat dilakukan pencucian padatan dengan menggunakan larutan ammonium asetat. Untuk menghilangkan kelebihan ammonium pada padatan, dilakukan pencucian menggunakan aquades dan digojok selama semalam. Padatan kembali dipisahkan dari cairan dengan cara disentrifugasi. Penentuan kapasitas tukar kation menggunakan metode Kjeldahl.

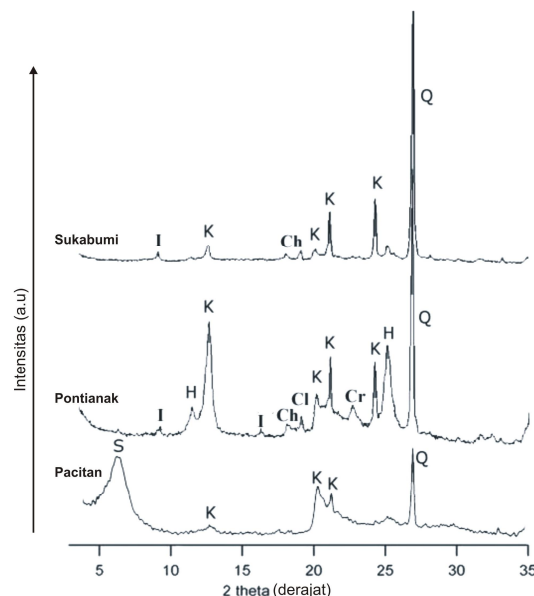
Untuk keperluan analisis FTIR dilakukan pencampuran 2 mg sampel dengan 200 mg KBr dan kemudian dibuat pelet. Pengukuran dilakukan pada bilangan gelombang 400 hingga 4000 cm^{-1} menggunakan spektrofotometer inframerah Shimadzu FTIR 8201. Pengukuran difraksi sinar-X (XRD) menggunakan difraktometer sinar-X Shimadzu XRD-6000 yang memiliki lampu $\text{Cu K}\alpha = 1,54\text{\AA}$, dioperasikan pada 40kV dengan slit divergensi dan

pantulan 1°. Sampel padatan diletakan pada holder terbuat dari gelas. Pengambilan data pada daerah 2 θ dari 3° hingga 40° dengan laju pindai 5°/menit. Untuk memperkirakan kelimpahan mineral, digunakan metode Tributh dan Lagaly. Dimana kelimpahan dihitung dari intensitas khas untuk tiap mineral dibagi dengan keseluruhan intensitas khas untuk tiap mineral. Intensitas yang digunakan adalah intensitas terkoreksi, yakni intensitas khas dibagi dengan faktor koreksi⁶.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pemilihan Lempung

Analisis terhadap data difraksi sinar-X mampu memberikan informasi yang lengkap mengenai komposisi mineral penyusun sampel. Secara semikuantitatif, perkiraan kelimpahan mineral dilakukan dengan menggunakan metode Tributh dan Lagaly. Spektra difraktogram sinar-X untuk ketiga sampel disajikan pada gambar 1



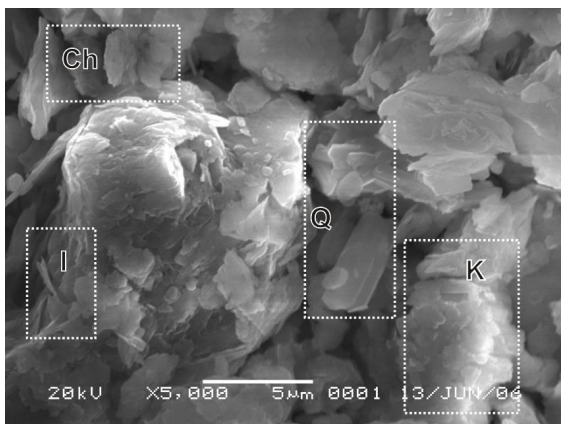
Gambar 1 Difraktogram sinar-X sampel lempung dari Sukabumi, Pontianak dan Pacitan. (I=illit, K=kaolinit, Ch=klorit, Q=kuarsa, Cl=lempung, H=halloysit, Cr=kristobalit, S=smektit)

Dari identifikasi yang telah dilakukan, sampel lempung dari Sukabumi menunjukkan kelimpahan mineral illit, kaolinit, klorit dan kuarsa, sementara sampel lempung yang berasal dari Pontianak mengandung illit, kaolinit, klorit, kuarsa, halloysit dan kristobalit. Data difraktogram XRD sampel lempung dari Pacitan memberikan informasi kelimpahan smektit (montmorillonit), kaolinit dan kuarsa. Untuk mengkonfirmasi hasil analisis kualitatif menggunakan difraksi sinar-X, pengamatan morfologi permukaan mineral menggunakan SEM

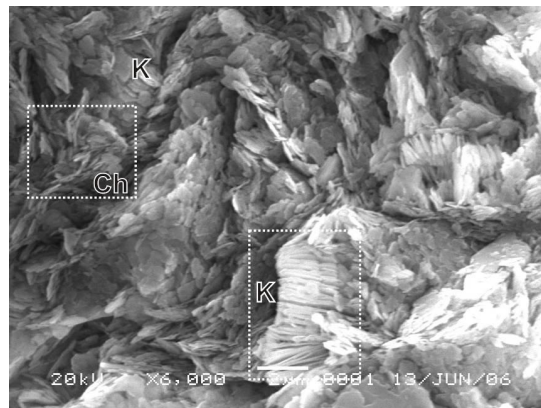
telah dilakukan. Gambar SEM lempung disajikan pada gambar 2, 3 dan 4.

Analisis terhadap gambar SEM yang disajikan pada gambar 2, dan 3 menunjukkan morfologi khas kaolin untuk sampel lempung dari Sukabumi dan Pontianak. Dengan pengamatan seksama, morfologi mineral klorit, kuarsa dan illit teramati untuk sampel dari Sukabumi, sedangkan sampel dari Pontianak juga menunjukkan morfologi mineral klorit. Gambar SEM sampel lempung dari Pacitan sebagaimana ditunjukkan pada gambar 4 menunjukkan morfologi lembaran tipis yang membentuk semacam sarang lebah. Morfologi tersebut menunjukkan kelimpahan mineral montmorillonit. Pengamatan terhadap mineral lain dengan kelimpahan yang lebih rendah semacam illit, halloysit dan kristobalit tidak selalu berhasil teramati. Hal ini disebabkan oleh kendala pencarian morfologi permukaan khas pada sampel yang diperiksa.

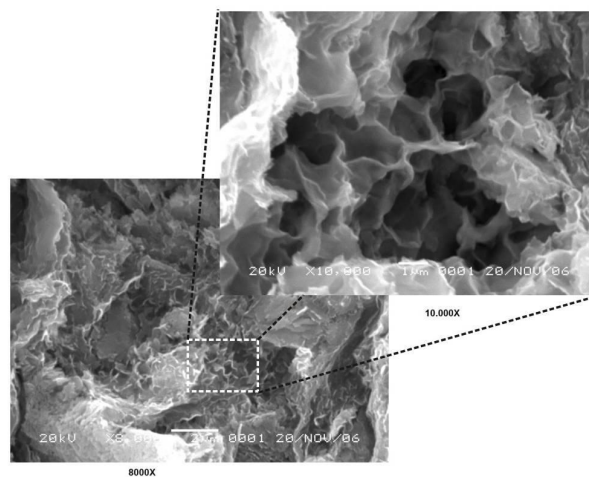
Namun demikian, secara jelas dugaan komposisi mineral penyusun utama lempung telah terkonfirmasi oleh analisis foto SEM. Hal ini juga sejalan dengan Murray⁷ yang menggunakan SEM untuk mengkaji morfologi berbagai jenis mineral lempung. Untuk memperkirakan komposisi mineral secara semikuantitatif dilakukan perhitungan menggunakan metode Tributh dan Lagaly dengan memanfaatkan data intensitas difraksi XRD, yang hasilnya disajikan pada tabel 1.



Gambar 2 Foto SEM sampel lempung dari Sukabumi menunjukkan keberadaan mineral Kaolin (K), klorit (Ch) Illit (I) dan Kuarsa (Q).



Gambar 3 Foto SEM sampel lempung dari Pontianak menunjukkan mineral kaolin (K), dan klorit (Ch).



Gambar 4 Foto SEM sampel lempung dari Pacitan. Menunjukkan morfologi montmorillonit.

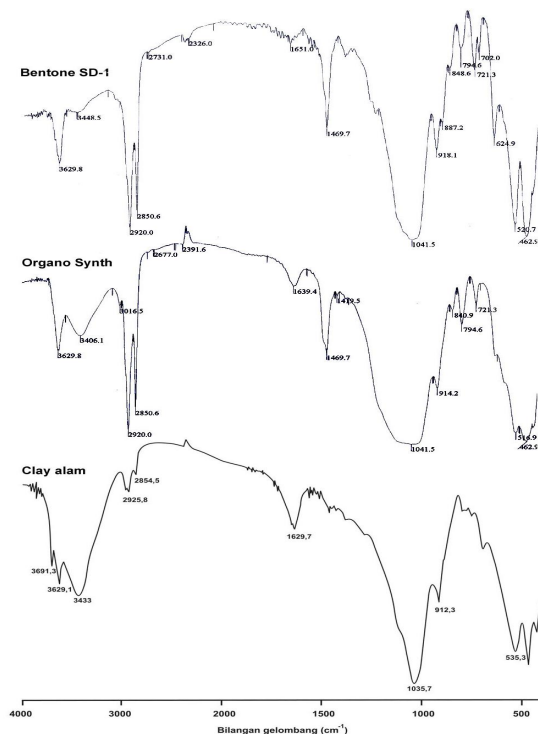
Tabel 1 Komposisi kelimpahan mineral pada sampel berasal dari Sukabumi, Pontianak dan Pacitan dihitung berdasar data XRD menggunakan metode Tributh dan Lagaly⁶.

Sampel	Komposisi mineral (% berat)						
	Smektit	Illit	Kaolinit	Klorit	Kuarsa	Halloysit	Kristobalit
Sukabumi	-	11,69	61,69	12,24	14,38	-	-
Pontianak	-	3,98	59,03	4,99	4,70	24,68	2,62
Pacitan	71,00	-	24,32	-	4,68	-	-

Tabel 1 memberikan informasi komposisi mineral penyusun setiap sampel yang diperiksa. Mineral kaolin merupakan komponen dengan kelimpahan terbesar untuk sampel lempung dari Sukabumi maupun Pontianak. Sampel lempung dari Sukabumi memiliki kandungan illit dan klorit yang lebih tinggi dari sampel Pontianak. Sedangkan sampel lempung dari Pacitan menunjukkan kelimpahan mineral montmorillonit sekitar 71%. Kelimpahan montmorillonit sebesar ini memberikan peluang untuk dimanfaatkan sebagai bahan dasar organolempung.

3.2 Sintesis dan Karakterisasi Organolempung

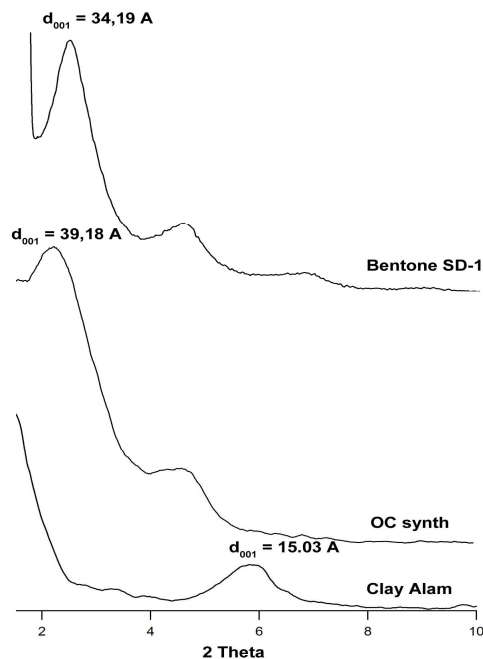
Organolempung hasil sintesis dianalisis dengan menggunakan spektroskopi FTIR, XRD dan TGA. Spektra FTIR pada gambar 5 menunjukkan puncak-puncak serapan yang khas untuk bilangan gelombang 702 hingga 840 cm^{-1} , 1469,7 cm^{-1} , 2850 dan 2920 cm^{-1} , serta 3929 cm^{-1} . Puncak-puncak serapan yang berbeda ditunjukkan oleh spektra FTIR organolempung dan lempung alam. Sementara itu, puncak serapan dengan kemiripan yang tinggi ditunjukkan oleh spektra FTIR organolempung hasil sintesis dengan organolempung bentone SD-1. Serapan pada bilangan gelombang gelombang 702 hingga 840 cm^{-1} , 1469,7 cm^{-1} , 2850 dan 2920 cm^{-1} merupakan serapan khas untuk gugus alifatik yang berasal dari senyawa alkana⁸.



Gambar 5 Spektra FTIR organolempung bentone SD-1, organolempung hasil sintesis (*organo synth*), dan lempung alam

Analisis terhadap spektra FTIR organolempung baik untuk hasil sintesis maupun

bentone SD-1 menunjukkan puncak-puncak serapan yang mirip, hal ini mengindikasikan kemiripan yang tinggi untuk senyawa organik yang digunakan dalam sintesis organolempung. Orientasi dan morfologi organolempung ditunjukkan oleh spektra XRD pada gambar 6.



Gambar 6 Spektra XRD organolempung bentone SD-1, organolempung hasil sintesis (*OC synth*), dan lempung alam (*clay alam*)

Puncak-puncak spektra XRD untuk organolempung hasil sintesis dan bentone SD-1 menunjukkan karakteristik intensitas serapan yang berbeda dengan lempung alam. Bentone SD-1 menunjukkan dua puncak serapan kuat dan satu serapan lemah, sedangkan organolempung hasil sintesis menunjukkan dua puncak serapan kuat dan untuk lempung alam hanya menunjukkan satu serapan kuat. Perbedaan yang paling khas untuk spektra XRD organolempung dengan lempung alam adalah tidak munculnya intensitas serapan di daerah 2θ sekitar $5,8^\circ$ untuk organolempung, dimana puncak ini menunjukkan jarak antar lapis pada lempung. Tidak munculnya puncak serapan di daerah ini pada organolempung mengindikasikan peningkatan jarak antar lapis akibat interkalasi molekul organik. Jarak antar lapis mula-mula pada lempung alam adalah 15,03 Å, akibat masuknya surfaktan pada antar lapis lempung maka jarak antar lapisnya menjadi 39,18 Å untuk organolempung hasil sintesis dan 34,19 Å untuk bentone SD-1.

Besarnya jarak antar lapis lempung secara tidak langsung juga menunjukkan orientasi molekul organik pada antar lapis. LeBaron *et al.*⁹, menunjukkan hasil eksperimen untuk lapisan surfaktan dalam bentuk lapisan tunggal, ganda dan

pseudo-tiga berturut-turut memiliki jarak antar lapis sebesar 13,2; 18,0; dan 22,7 Å, sedangkan untuk struktur lereng parafin, jarak antar lapisnya lebih tinggi. Gambar 6 menunjukkan jarak antar lapis untuk organolempung hasil sintesis dan bentone SD-1 lebih besar dari 22,7 Å, sehingga dapat disimpulkan bahwa orientasi surfaktan pada organolempung hasil sintesis adalah berstruktur lereng parafin. Jarak antar lapis organolempung hasil sintesis yang lebih besar dari bentone SD-1 mengindikasikan orientasi surfaktan yang lebih tegak dan diduga mendekati vertikal. Untuk mengamati kemampuan surfaktan untuk mempertahankan jarak antar lapis lempung, digunakan metode analisis termogravimetri. Thermogram TGA disajikan pada gambar 7.

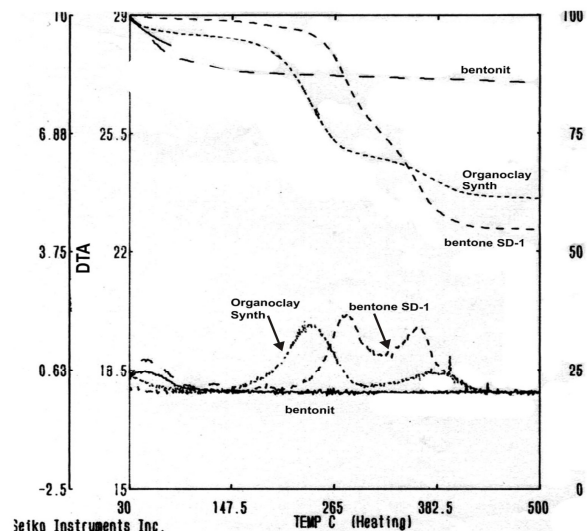
Gambar 7 menunjukkan perilaku perbedaan stabilitas termal untuk masing-masing sampel lempung yang diamati. Penurunan kurva menunjukkan pengurangan berat akibat hilangnya massa selama perlakuan termal. Pengurangan massa total terbesar setelah dipanaskan hingga 500°C adalah pada organolempung SD-1. Hal ini mengindikasikan besarnya komponen organik yang hilang selama pemanasan yakni hilang sekitar 45% berat. Organolempung hasil sintesis menempati urutan kedua dengan massa yang hilang sekitar 40% dari berat mula-mula. Pola hilangnya massa organolempung berbeda dengan lempung alam. Organolempung hasil sintesis memiliki tiga kali penghilangan massa, sedangkan lempung alam dan lempung teraktivasi alam hanya sekali. Hilangnya massa pada temperatur sekitar 100°C untuk sampel lempung alam, lempung teraktivasi asam dan organolempung hasil sintesis diduga merupakan kontribusi dari keberadaan fraksi yang dapat hilang karena pengaruh interaksi antara gas nitrogen sebagai pembawa dan temperatur¹⁰ diduga dalam sampel yang diamati adalah hilangnya air dari lempung bentonit. Dua kali kehilangan berat pada temperatur di atas 200°C adalah berasal dari hilangnya molekul organik yang berinteraksi dengan lempung.

4. Kesimpulan

Pembuatan organolempung menggunakan bentonit alam dari Indonesia telah berhasil dilakukan. Besarnya d_{001} dari organolempung hasil sintesis menunjukkan keberhasilan interkalasi molekul surfaktan pada daerah antar lapis montmorillonit. Molekul surfaktan bukan hanya memasuki ruang antar lapis montmorillonit, namun juga terdispersi diluar ruang antar lapis.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih yang kepada Bagus Suhartono untuk Nuning Salihah, S.Si, dan Masmui, M.Si., untuk bantuan teknis dan bahan.



Gambar 7 Thermogram TGA bentone SD-1, organolempung hasil sintesis (*organoclay synth*), dan bentonit.

Pola penghilangan massa yang mirip antara organolempung hasil sintesis dan bentone SD-1 menunjukkan pola interaksi yang mirip akibat interaksi antara molekul organik pada permukaan lempung dan pada antar lapis lempung. Molekul organik yang berada pada permukaan organolempung hasil sintesis lebih mudah dilepaskan yakni pada temperatur sekitar 180°C sedangkan untuk bentone SD-1 pada temperatur sekitar 220°C diduga akibat keberadaan molekul air pada organolempung hasil sintesis yang mempercepat proses pelepasan senyawa dari permukaan lempung. Secara umum, dari hasil analisis data TGA dapat disimpulkan bahwa molekul organik yang diberikan pada lempung terdistribusi menjadi dua bagian. Bagian permukaan dan bagian antar lapis lempung, yang keduanya memiliki stabilitas termal yang berbeda.

Daftar Acuan

- [1]. Babaienejad, M., and Bagheri, R., 2015, Role of nanoclay distribution on morphology and mechanical behavior of rubber-modified polyolefins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41993
- [2]. Stoeffler, K., Lafleur, P., and Denault, J., 2008, Effect of Intercalating Agents on Clay Dispersion and Thermal Properties in Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 1449-1466
- [3]. Johansson, C., and Clegg, F., 2015, Effect of clay type on dispersion and barrier properties of hydrophobically modified poly(vinylalcohol)-bentonite nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42229

- [4].Kooli, F., Khimyak, Y.Z., Alshahateet, S.F., and Chen, F., 2005, Effect of the Acid Activation Levels of Montmorillonite Clay on the Cetyltrimethylammonium Cations Adsorption, *Langmuir*, 21, 8717-8723
- [5]. Mansoori, Y., Akhtarparast, A., Zamanlo, M.R., Imanzadeh, G., and Masooleh, T.M., 2011, Polymer–Montmorillonite Nanocomposites: Chemical Grafting of Polyvinyl Acetate onto Cloisite 20A, *Polymer Composites*, 1225-1234
- [6].Ammann, Lars, 2003, Cation Exchange and Adsorption on Clays and Clay Minerals, *Dissertation*, Kiels University.
- [7].Murray, H.H., 2007, *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, Elsevier, Amsterdam, pp. 111-130
- [8].Silverstein, R.M., Webster, F.X., and Kiemle, D.J., 2005, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, pp 72-110
- [9].LeBaron, P., Wang, Z. and Pinnavaia, T., 1999, Polymer-layered Silicate Nano-composite: An Overview, *Appl. Clay Sci.*, 15, 11-29.
- [10].Hatakeyama, T., and Quinn, F.X., 1999, *Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York.