

Characterization of modified *Cengar* natural clay

Muhdarina¹, A.Wahab Mohammad², Syaiful Bahri³

¹ Faculty of Mathematics and Natural Science The University of Riau, Pekanbaru Indonesia,
muhdarina@yahoo.com

² Faculty of Engineering Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi Malaysia

³ Faculty of Engineering The University of Riau, Pekanbaru Indonesia

Abstract

Natural clay from Desa Cengar in Riau Province has been taken as an experimental focus. The natural clay which consist of kaolinite, muscovite and quartz were modified in chloride acid, acetic acid, and salts of ammonium chloride and ammonium acetic, exactly in 1 molar aqueous solution by mixing it there, respectively. The modified clay, then, were characterized the physicochemical is change of mineral identities, chemical composition, Si/Al ratio, exchangeable cation capacity and specific surface area. The modifying processes don't change their mineral content and Si/Al ratio, but some of Ca and Mg cations have been exposure from surfaces of natural clay, while the change of specific surface area of the modified clay have been varied. Ammonium chloride salt modifier with the highest decationization action and the other one, ammonium acetic salt have increased the specific surface area of natural clay.

Keywords: Cengar natural clay, physicochemical, modifying process, decationization.

Pendahuluan

Lempung adalah suatu polimer anorganik alam berupa hidrat aluminosilikat, membentuk struktur berlapis dengan ruang antar lapisan yang bersifat netral atau bermuatan listrik. Di dalam air, lempung membentuk suspensi dengan partikel-partikel halus berdiameter $\pm 2\mu\text{m}$. Penggunaan lempung telah mencakup berbagai bidang seperti katalis, adsorben, nanokomposit, sensor, elektroda, material anti bakteri, dipakai untuk penanganan limbah nuklir dan pestisida. Lempung dikenal memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, stabil secara kimia dan mekanik, dengan sifat dan struktur permukaan yang bervariasi dan memiliki kapasitas pertukaran ion yang tinggi. Sifat-sifat inilah yang membuat lempung dapat berperan sebagai adsorben yang unggul (Bhattacharyya and Gupta, 2006).

Di alam, lempung biasa terdapat dalam bentuk campuran atau tidak murni, oleh karena itu diperlukan serangkaian tahap sebelum digunakan. Banyak cara yang dapat dipilih seperti kimia, termal atau gabungannya, sesuai dengan bidang penggunaannya. Aktivasi kimia permukaan lempung dengan asam, basa, kation surfaktan atau kation polihidroksi (Vengris et al dalam Manohar et al, 2006) merupakan langkah untuk meningkatkan kapasitas serapannya. Aktivasi lempung yang tersusun oleh kaolinit dan kuarsa dengan larutan NaOH 2M dapat menghasilkan mineral baru sodium aluminosilikat, $[\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ pada *d-spacing* 6,3 Å. Fakta ini membuktikan telah terjadi penyeragaman kation di permukaan lempung akibat proses pertukaran kation Na^+ dari aktivator NaOH dengan kation penukar dari lempung alam (Muhdarina dan Erman, 1999). Pilarisasi dengan ion Keggin (Muhdarina dkk, 2000) pada lempung yang sama

menyebabkan pelebaran jarak kisi sebesar $2,95 \text{ \AA}$ yang merupakan pergeseran dari $7,24 \text{ \AA}$ (kaolinit) menjadi $10,19 \text{ \AA}$ (illit) dengan total kation 183 cmol/kg (total kation awal 123 cmol/kg). Missana dan Garcia-Gurtierrez (2006) melakukan pencucian bentonit alam dengan 1M NaClO_4 untuk mengeliminasi garam-garam terlarut sehingga diperoleh mineral homoionik Na-bentonit. Ternyata sorpsi ion-ion bivalensi Ca, Sr dan Co dalam sistem batch pada Na-bentonit ini mengikuti mekanisme pertukaran ion dan kompleksasi permukaan. Manohar et al (2006) menunjukkan adsorpsi maksimum Co^{2+} sebesar $99,8\%$ dan 87% dari konsentrasi awal 10 dan 25 mg/l pada pH 6 oleh bentonit alam yang dipilar dengan larutan Keggin. Proses adsorpsi berjalan sesuai dengan isoterm Freundlich dan bersifat endotermis.

Daerah Riau cukup potensial terdapatnya lempung alam, namun informasi tentang material ini belum banyak diketahui. Pengetahuan tentang karakter lempung alam merupakan suatu tahap awal untuk pengembangan potensial ini. Lempung alam yang menjadi topik pembicaraan disini adalah lempung Desa Cengar Kecamatan Lubuk Jambi Kabupaten Kuantan Singingi. Secara visual, material ini berbentuk bongkahan-bongkahan yang berwarna merah, kuning atau abu-abu, dan satu yang menarik, air yang mengalir melewatinya tidak berwarna atau jernih. Tulisan ini akan memaparkan sekilas tentang karakter yang dimiliki lempung alam asal Desa Cengar setelah lempung tersebut dimodifikasi.

Eksperimen

Lempung alam ditambahkan kedalam setiap 500 ml larutan 1 molar asam asetat, asam klorida, amonium asetat dan amonium klorida, diaduk selama 5 jam dengan kecepatan tetap pada suhu kamar. Suspensi disaring menggunakan pompa vakum dan pastinya dicuci beberapa kali dengan air suling kemudian dikeringkan pada suhu kamar. Masing-masing sampel diberi kode dengan INC-A (pemodifikasi asam asetat), INC-C (asam klorida), INC-AA (amonium asetat) dan INC-AC (amonium klorida) dengan INC-0 (blank).

Semua sampel dikarakterisasi menurut keperluannya. Jenis mineral ditentukan dengan metoda difraksi powder sinar X menggunakan radiasi $\text{Cu K}\alpha$ pada 40 kV dan 40 mA dilanjutkan dengan analisis komposisi mineral dengan fluoresensi sinar X. Kapasitas kation penular dilakukan di bawah keadaan statis berdasarkan jumlah kation yang dapat menggantikan kation NH_4^+ dari larutan 2M amonium klorida (Rozic et al, 2005). Kation-kation yang tertukar diukur secara spektrofotometri nyala dan kompleksometri. Luas permukaan spesifik lempung dihitung berdasarkan kemampuannya menjerap molekul metilen biru (Imamkhasani dkk, 1994). Setiap 10 ml larutan dengan konsentrasi $30\text{--}60 \text{ mg/l}$ ditambahkan kepada $0,1 \text{ mg}$ sampel dan adsorpsi dibiarkan berjalan selama waktu tertentu. Jumlah metilen biru yang tidak terjerap (mg/l) ditentukan secara spektrofotometri sinar tampak pada χ 662 nm . Luas permukaan dihitung menurut, $S = (X.N.a)/M$, dengan S (luas permukaan spesifik, m^2/g), X (jumlah metilen biru yang terjerap, mg/g), N (bilangan Avogadro), a ($197.10^{-20} \text{ m}^2/\text{mol}$, luas molekul metilen biru) dan M (berat molekul metilen biru).

Hasil dan Diskusi

Identitas mineral

Hasil analisis dengan XRD menunjukkan bahwa lempung alam mengandung mineral-mineral kaolinit, muscovit dan kuarsa dengan intensitas pada setiap d -spacing seperti disajikan pada Tabel 1. Fakta ini didukung oleh Anbri et al (2008), Hajjaji et al (2001), Grim (1968) dan www.mindat.org. Muscovit termasuk grup mineral mica tipe 2:1 yang tidak mengembang (*non swelling*) dan mengandung K^+ sebagai kation penular dengan formula $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH};\text{F})_2$ (Jiang et al, 2002 dan Grim, 1968). Kaolinit merupakan salah satu mineral yang paling dikenal dari grup kaolin tipe 1:1, tidak mengembang (*non swelling*), tidak memiliki kation penular dan mempunyai formula $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Murray, 2000, Miranda-Trevino and Coles, 2003, Buchanan and Oppenheim, 1968 dan Grim, 1968), sedangkan kuarsa mempunyai formula SiO_2 .

Tabel 1. Identitas dan intensitas kandungan mineral pada lempung alam dan lempung termodifikasi

Mineral	<i>d-spacing</i> , Å	INC-O	INC-A	INC-C	INC-AA	INC-AC
		Intensitas, Cps				
Kaolinit	7.13	95.9	113	103	130	130
	4.25**	231	335	297	269	251
	3.57	117	98.5	139	117	147
Muscovit	9.99	46.2	39.4	72	56.4	63.6
	4.49	56.8	78.8	99	78.1	67.6
	3.34*	853	1163	1125	946	867
	2.46*	135	168	162	113	123
Kuarsa	2.28	121	108	139	82.4	103
	2.12	85.3	153	153	69.4	83.5
	1.81	227	172	184	134	167

* dan **: terdapat juga kuarsa (Anbri et al, 2008 dan Hajjaji et al, 2001)

Di dalam tabel 1 tampak tidak ada perubahan jenis mineral setelah lempung alam diberi perlakuan dengan ke 4 jenis pemodifikasi, namun intensitas beberapa *d-spacing* umumnya meningkat. Peningkatan intensitas ini mempertegas adanya mineral di dalam lempung. Secara umum intensitas kaolinit meningkat pada lempung termodifikasi, dan yang cukup signifikan adalah pada lempung INC-AA (lempung-amonium asetat) dan INC-AC (lempung-amonium klorida). Peningkatan intensitas juga terjadi pada muscovit, tetapi INC-C (lempung-asam klorida) lebih dominan. Sementara itu intensitas kuarsa terlihat menurun pada INC-AA dan INC-AC. Penurunan intensitas kuarsa ini berhubungan dengan peningkatan intensitas kaolinit dan muscovit.

Tabel 2. Kandungan oksida logam pada lempung alam dan lempung termodifikasi

Oksida, %	INC-O	INC-A	INC-C	INC-AA	INC-AC
SiO ₂	77.92	80.93	80.42	79.77	80.69
Al ₂ O ₃	14.73	14.73	14.97	14.5	14.58
TiO ₂	0.7	0.69	0.7	0.69	0.67
Fe ₂ O ₃	1.01	1.01	0.89	1.0	0.94
MnO	0.01	0.01	0.0	0.0	0.0
MgO	0.92	0.86	0.79	0.53	0.61
CaO	0.09	0.09	0.07	0.01	0.03
Na ₂ O	1.69	0.61	0.61	0.29	0.28
K ₂ O	2.39	2.32	2.27	2.19	2.22
P ₂ O ₅	0.14	0.11	0.07	0.12	0.01

Komposisi kimia

Kandungan oksida logam pada lempung alam dan lempung termodifikasi tercantum di dalam Tabel 2 di atas. Terlihat oksida-oksida logam alkali dan alkali tanah berkurang dengan jumlah yang bervariasi setelah proses modifikasi, sedangkan oksida-oksida silika dan alumina relatif tetap. Pengurangan oksida logam alkali dan alkali tanah disebabkan oleh dekationisasi, masing-masing sebanyak 64 – 83%, (Na⁺), 22-89%, (Ca²⁺), 14- 42% (Mg²⁺) dan 3-8% (K⁺) dengan penurunan yang cukup besar terjadi pada INC-AA dan INC-AC. Kedua lempung yang disebutkan

ini telah dimodifikasi dengan garam yang mengandung kation amonium, sehingga kation-kation dari lempung dapat mengalami pertukaran dengan kation amonium ini. Kation K merupakan kation yang mengalami penyusutan paling kecil. Menurut Fischer et al (1998), permukaan muscovit mengandung satu muatan per 48 Å. Ini berarti kation K terikat jauh di celah antar lapisan di dalam muscovit sehingga lebih sukar diserang oleh bahan pemodifikasi. Rozic et al (2005) pula mendapatkan dekationisasi K⁺ adalah paling kecil dengan agen larutan ammonia. Sementara ketiga logam alkali dan alkali tanah yang lain berada sebagai kation di permukaan lempung alam sehingga mudah diganggu oleh proses modifikasi.

Rasio Si/Al

Semua lempung memberikan rasio Si/Al yang sama sebelum dan sesudah modifikasi (Tabel 3). Keadaan ini sesuai dengan hasil yang diberikan oleh data XRD. Rasio Si/Al menggambarkan tingkat kekristalan suatu material, semakin tinggi rasio Si/Al maka kekristalan material tersebut semakin rendah. Dengan demikian semua lempung percobaan ini memiliki kekristalan yang rendah yang disebabkan karena lempung belum murni.

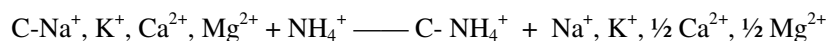
Tabel 3. Rasio Si/AL lempung alam dan lempung termodifikasi

Sampel	INC-O	INC-A	INC-C	INC-AA	INC-AC
SiO ₂ , %	77.92	80.93	80.42	79.77	80.69
Al ₂ O ₃ , %	14.73	14.73	14.97	14.5	14.58
Si/Al	5 : 1	5 : 1	5 : 1	5 : 1	5 : 1

Kapasitas kation penukar

Pada Tabel 4 di bawah nampak kation K⁺ dan Na⁺ relatif tidak berkurang akibat modifikasi, sedangkan Ca²⁺, Mg²⁺ berkurang secara signifikan. Kemampuan kation-kation mengalami pertukaran menurut urutan: Mg²⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺. Sesuai dengan hasil XRD, kation Ca²⁺ dan Mg²⁺ bukan kation-kation interkisi di dalam lempung, tetapi hanya sebagai kation pengotor di permukaan. Hasil yang berbeda di dalam laporan Rozic et al (2005) menyebutkan urutan kemampuan pertukaran kation pada zeolit, yang sebagian besar mengandung mineral clinoptilolit, adalah Na⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺.

Secara umum dapat dinyatakan bahwa pemodifikasi yang mengandung kation amonium lebih mempengaruhi posisi kation-kation di dalam lempung dari pada pemodifikasi yang lain. Hasil ini sesuai pula dengan kenyataan dari pengukuran oksida logam. Adapun urutan kemampuan dekationisasi oleh pemodifikasi tersebut adalah INC-AC > INC-AA > INC-A > INC-C. Menurut Rozic et al (2005), modifikasi dengan kation NH₄⁺ menyebabkan dekationisasi dan penggantian kation-kation yang terikat pada lempung dengan kation amonium NH₄⁺ di dalam air sesuai dengan formula berikut:



dengan C adalah lempung, NH₄⁺ sebagai kation pengganti dan Na⁺, K⁺, ½ Ca²⁺, ½ Mg²⁺ merupakan kation-kation yang mengadakan pertukaran dan dinyatakan sebagai kapasitas kation penukar (*exchangeable cation capacity*).

Tabel 4. Kapasitas kation penukar (KKP) lempung alam dan lempung termodifikasi

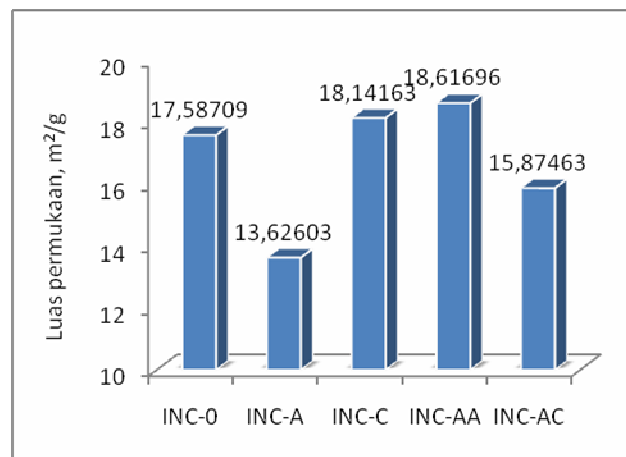
Kation, meq/100g	INC-O	INC-A	INC-C	INC-AA	INC-AC
K ⁺	2.73	2.54	2.62	2.66	2.66
Na ⁺	26.66	26.31	25.62	25.96	25.27
½ Mg ²⁺	10.70	3.33	8.99	3.96	7.08

$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	5.67	3.20	3.76	2.94	1.65
KKP, meq/100g	45.76	35.38	40.99	35.52	36.66

Selain itu juga menurut Rozic et al (2005), pemodifikasi amonium klorida, NH_4Cl dapat memberikan kedua-dua kation NH_4^+ dan H^+ sekaligus kepada lempung. Dengan alasan inilah maka dekationisasi oleh INC-AC paling banyak di antara semua lempung. Merujuk kepada jumlah kation logam yang tinggal di permukaan lempung termodifikasi dan materi pemodifikasi kation ammonium yang ada, maka di dalam lempung termodifikasi INC-AA terdapat kation-kation Na^+ , K^+ dan NH_4^+ sedangkan pada INC-AC mempunyai kation-kation Na^+ , K^+ , NH_4^+ dan H^+ .

Luas permukaan spesifik

Pada Gambar 1 ditunjukkan harga luas permukaan lempung percobaan. Penurunan luas permukaan spesifik yang cukup signifikan terjadi pada INC-A dan INC-AC, sedang 2 lempung modifikasi yang lain (INC-C dan INC-AA) menunjukkan sedikit peningkatan luas permukaan spesifik. Luas permukaan spesifik lempung alam dan lempung termodifikasi ini berkisar antara 13-19 m^2/g . Menurut Grim (1968), luas permukaan spesifik mineral kaolinit berada dalam batas nilai ini.



Gambar 1. Luas permukaan lempung alam dan lempung terimmobilisasi

Kesimpulan

Karakterisasi terhadap lempung termodifikasi mendapatkan hasil sebagai berikut:

1. Lempung termodifikasi mempunyai jenis mineral (kaolinit, muscovite dan kuarsa) yang sama dengan induknya, lempung alam, yang berbeda hanya intensitas dari *d-spacing*nya.
2. Oksida-oksida logam Na, Ca dan Mg mengalami penurunan yang cukup signifikan setelah lempung dimodifikasi
3. Rasio Si/Al lempung termodifikasi tidak berbeda dengan lempung alam
4. Kapasitas kation penular (KKP) lempung termodifikasi lebih kecil dari pada lempung alam. Penurunan yang signifikan terjadi pada kation Ca dan Mg

5. Luas permukaan spesifik lempung berkisar pada 13-19 m²/g dengan peningkatan luas permukaan terjadi pada lempung INC-AA dan INC-C
6. Pemoifikasi ammonium asetat dan ammonium klorida cukup berpengaruh terhadap karakter lempung.

Pustaka

- Anbri, Y. Tijani, N. Coronas, J. Mateo, E. Menéndez, M. and Bentama, J. 2008. "Clay plane membranes: development and characterization". *Desalinatio*. 221: 419-424
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S. 2006. "Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution" *Separation and Purification Technology*. 50: 388-397
- Buchanan, A. S. and Oppenheim, R. C. 1968. "The Surface chemistry of kaolinite I. Surface leaching". *Aust. J. Chem.* 21: 2367-71
- Fischer, D. Caseri, W. R and Hahner, G. 1998. "Orientation and Electronic Structure of Ion Exchanged Dye Molecules on Mica: An X-Ray Absorption Study", *Journal of Colloid And Interface Science*. 198: 337-346
- Grims, R.E. 1968. *Clay Mineralogy*. 2nd ed. McGraw-Hill Book Company. New York
- Hajjaji, M. Kacim, S. Alami, A. El Bouadili, A. and El Mountassir, M. 2001. "Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue". *Applied Clay Science*. 20: 1-12
- Imamkhasani, S. Refilda dan Buchari. 1994. "Ujimitu karbon aktif dan penerapannya dalam adsorpsi senyawa fenol". *Warta Kimia Analitik*. 11: 16-18
- Jiang, J-Q. Cooper, C. and Ouki, S. 2002. "Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparation, characterization and phenol adsorption". *Chemosphere*. 47: 711-716
- Manohar, D.M. Noeline, B.F and Anirudhan, T.S. 2006. "Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase". *Applied Clay Science*. 31:194-206
- Miranda-Trevino, J.C. and Coles, C.A. 2003. "Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH". *Applied Clay Science*. 23 : 133- 139
- Missana, T. and Garcia-Gurtierrez, M. 2006. "Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite". *Physics and Chemistry of the Earth xxx: xxx-xxx* (article in press)
- Muhdarina dan Erman. 1999. "Modifikasi struktur dan karakter lempung alam". disajikan pada Seminar Hasil Penelitian Universitas Riau
- Muhdarina. Linggawati, A. Verawaty dan Mardanus. 2000. "Jarak kisi, rasio Si/Al dan kationation penukar padatan lempung alumina terpillar". *Jurnal Natur Indonesia*. III (1): 27-31
- Murray, H.H. 2000. "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview". *Applied Clay Science*. 17: 207-221
- Rozic, M. Cerjan-Stefanovi, S. Kurajica, S. Maefat, M.R, Margeta. K and Farkas, A. 2005, Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff, *Journal of Colloid and Interface*, 284: 48-56

www.mindat.org