

## Sintesis Lempung Terpillar Polikation Alumunium Sebagai Adsorben Indigo Karmina

Ari Kurniawan<sup>a</sup>, Ahmad Suseno<sup>a</sup>, Adi Darmawan<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

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

### Article Info

Keywords:  
 Pillared clay,  
 adsorption, indigo  
 carmine

Kata kunci:  
 Lempung terpillar,  
 adsorpsi, indigo  
 karmina

### Abstract

Clay is plastic in wet conditions where there is an interlayer swelling, but there is no a permanent pore. This shortage can be overcome by converting the natural clay into a pillared clay. Clay pillarization was conducted by intercalation of Al polycation on natural clay followed by calcination. The synthesis results were characterized by an X-ray diffractometer. The indigo carmine adsorption was analyzed by a uv-vis spectrophotometer. X-ray diffraction results indicated that increasing of the Al/Clay ratio could improve the crystallinity of the pillared clay however it did not affect the basal spacing. Increased calcination temperature led to decrease the crystallinity and basal spacing of Aluminum-pillared clays. The largest basal spacing was produced by pillared clay calcined at 300°C which was 18.03 Å. The activity test on indigo carmine adsorbent showed that increased calcination temperature in Al-pillared clay synthesis resulted in decreased adsorption ability. Whereas the increase in the Al/Clay ratio increased the adsorption ability. The pillared clay with an Al/clay ratio of 2 and the calcination temperature of 300°C was able to adsorb indigo carmine of 88.99%.

### Abstrak

Lempung mempunyai sifat plastis pada keadaan basah, di mana terjadi pengembangan antarlapis namun tidak mempunyai pori yang permanen. Kekurangan tersebut dapat diatasi dengan mengubah lempung alam menjadi lempung terpillar. Pilarisasi lempung dilakukan dengan interkalasi polikation Al pada lempung alam yang dilanjutkan dengan kalsinasi. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X. Analisis indigo karmina hasil adsorpsi dilakukan menggunakan spektrofotometer uv-vis. Hasil difraksi sinar-x menunjukkan bahwa peningkatan rasio Al/lempung mampu meningkatkan kristalinitas lempung terpillar, tetapi tidak mempengaruhi ukuran basal spacing-nya. Peningkatan suhu kalsinasi menyebabkan penurunan kristalinitas dan basal spacing dari lempung terpillar Aluminium. Basal spacing yang terbesar dihasilkan oleh lempung terpillar yang kalsinasi pada suhu 300°C yaitu 18,03 Å. Uji aktifitas sebagai adsorben indigo karmina menunjukkan bahwa meningkatnya suhu kalsinasi pada sintesis lempung terpillar Al menyebabkan kemampuan adsorpsi menurun. Sedangkan dengan meningkatnya rasio Al/lempung meningkatkan kemampuan adsorpsi. Lempung terpillar dengan rasio Al/lempung = 2 dan suhu kalsinasi 300°C mampu mengadsorpsi indigo karmina sebesar 88,99%.

### 1. Pendahuluan

Lempung merupakan material yang berlimpah yang belum dimanfaatkan secara optimal. Secara morfologis

tanah lempung umumnya berwarna kecoklat-coklatan dan mudah dibentuk dalam keadaan basah serta mengeras dengan warna kemerah-merahan jika dibakar

[1]. Dalam kehidupan sehari-hari tanah lempung digunakan sebagai bahan pembuat batu bata, tembikar dan genteng. Lempung mempunyai sifat plastis pada keadaan basah, di mana pada saat kontak dengan air lempung menunjukkan pengembangan antarlapis yang menyebabkan volumenya meningkat menjadi dua kali lipat [2]. Lempung juga sangat bermanfaat untuk katalis, penukar ion dan adsorben, namun mempunyai kekurangan yaitu tidak mempunyai pori yang permanen dan kemampuan adsorpsi yang rendah [3].

Hasil penelitian-penelitian sebelumnya [3-5], menunjukkan bahwa kekurangan tersebut dapat diatasi dengan mengubah struktur lempung menjadi struktur berpori. Dengan proses pertukaran kation antar lapisan lempung atau dengan penyisipan lapisan lempung oleh gugus meruah dan dilanjutkan dengan kalsinasi akan terbentuk tiang-tiang penyangga lapisan yang bersifat permanen yang menghasilkan suatu sistem pori. Lempung yang mempunyai sistem pori tersebut dinamakan dengan *lempung terpillar*. Ukuran pori lempung terpillar bervariasi sekitar 15-35 Å yang tergantung pada senyawa yang digunakan sebagai pemilar. Lempung terpillar yang dihasilkan banyak mempunyai keunggulan diantaranya ukuran pori yang besar, kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi dibanding lempung asal, stabilitas termal tinggi, dan luas permukaan yang besar [3].

Berdasarkan penelitian [3] diketahui bahwa lempung terpillar Al memperlihatkan ukuran pori yang relatif seragam, hidrolisisnya mudah dikendalikan, dan ukuran pilarnya tidak terlalu peka oleh perubahan keadaan hidrolisis. Lempung terpillar Al mempunyai stabilitas termal yang cukup tinggi mencapai suhu 700°C [6]. Jarak antar lapis yang dihasilkan berkisar antara 12-18 Å yang dipengaruhi oleh kondisi sintesisnya [5].

Lempung alam Banyumas selama ini penggunaannya hanya sebatas sebagai bahan baku pembuatan genteng dan keramik. Dengan mengubah struktur lempung menjadi struktur berpori, maka akan dihasilkan material baru yang dapat digunakan sebagai adsorben molekul zat warna yang berukuran besar. Rasio Al/lempung dan suhu kalsinasi merupakan dua di antara sekian banyak variabel yang mempengaruhi sifat lempung terpillar yang akan dihasilkan. Berdasarkan fenomena tersebut maka pada penelitian ini dipelajari metode pembuatan lempung terpillar dengan proses interkalasi polimer aluminium pada lempung alam Banyumas untuk adsorpsi pewarna indigo karmine. Adapun variabel kajian adalah metode pembuatan lempung terpillar khususnya perbandingan relatif konsentrasi aluminium dengan berat lempung dan efektifitas adsorpsinya terhadap zat warna indigo karmine. Diharapkan dengan melakukan variasi rasio konsentrasi Al/berat lempung dapat diperoleh komposisi yang paling optimal untuk menghasilkan *basal spacing* yang relatif besar, serta pengaruh ukuran *basal spacing* dan kristalinitas lempung terpillar yang dihasilkan terhadap kemampuannya mengadsorpsi indigo karmine, sehingga lempung terpillar Al yang

dihasilkan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben senyawa dengan molekul berukuran besar.

## 2. Metodologi Penelitian

Sampel yang digunakan adalah lempung alam yang berasal dari Banyumas yang biasa digunakan sebagai bahan baku pembuatan genteng dan keramik.

Bahan yang digunakan yaitu, kristal aluminium klorida heksahidrat  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan kristal natrium hidroksida (NaOH) untuk pembuatan larutan pemilar, aquades, larutan  $\text{AgNO}_3$  untuk uji bebas klorida, dan indigo karmine untuk uji adsorpsi. Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, *Magnetic stirrer*, *Oven*, *Furnace*, Spektrofotometer UV/VIS *specronic 120 Shimadzu*, difraktometer sinar-X *XRD-6000 Shimadzu*.

### Preparasi Lempung

Lempung alam disuspensikan ke dalam air kemudian dibiarkan selama 5 menit. Suspensi yang terbentuk didekantasi dan diambil filtratnya. Hal ini diulang-ulang dengan waktu pendiaman 10 dan 15 menit hingga dihasilkan suatu lempung alam yang bebas dari pengotor. Lempung kemudian dikeringkan pada suhu 70°C selama 1 malam. Setelah kering, lempung digerus dan disaring dengan ukuran 200 mesh.

### Pembuatan Larutan Pemilar

Variasi konsentrasi Al dibuat berdasarkan berat lempung, di mana berat lempung dikonstantkan sebesar 10 gram. Larutan pemilar polikation aluminium ( $\text{Al}_3$ ) dibuat dengan menambahkan sedikit demi sedikit larutan NaOH pada larutan  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kemudian di tambah aquades sampai volume 500 mL sehingga diperoleh perbandingan molar ( $\text{OH}/\text{Al}$ ) = 2. Larutan pemilar lalu didiamkan pada suhu 70°C selama 5 hari. Kemudian didiamkan hingga suhu kamar.

Tabel 1. Perbandingan mol larutan pemilar

Sampel	Al/lempung	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	NaOH (mmol)
A	0,5	5	10
B	2	20	40
C	4	40	80

### Pembuatan Lempung Terpillar Aluminium

Lima ratus mililiter larutan pemilar yang telah dibuat kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit pada suspensi 10 gram lempung dalam 500 mL akuades (2%) dan diaduk selama selama 24 jam. Sebelumnya lempung telah disuspensi selama 3 jam. Suspensi dimasukkan ke dalam penyaring dan dicuci dengan dialisis menggunakan aquades hingga ion klorida hilang dengan uji menggunakan larutan  $\text{AgNO}_3$ . Padatan yang didapat dikeringkan pada suhu 75°C kemudian masing-masing dikalsinasi pada suhu 300, 450 dan 600°C selama 2 jam dengan kecepatan pemanasan 2°C/menit.

### Karakterisasi Lempung Terpillar

Lempung terpillar dikarakterisasi menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*) untuk mengetahui *basal spacing* dan kristalinitasnya.

#### Uji Adsorpsi Terhadap Indigo Karmina

Sepuluh mililiter larutan indigo 30 ppm dicampur dengan 200 mg lempung terpillar Al (adsorben), dan diaduk selama 30 menit. Jumlah indigo yang teradsorpsi dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-VIS pada  $\lambda = 610$  nm dan ditentukan menggunakan kurva standar.

### 3. Hasil dan Pembahasan

Pada bab ini akan dibahas mengenai sintesis lempung terpillar aluminium, pengaruh variasi suhu kalsinasi dan rasio [Al]/lempung terhadap *basal spacing* dan kristalinitas lempung terpillar yang dihasilkan. Karakterisasi dilakukan menggunakan difraktometer sinar x. Uji aktifitas adsorpsi lempung terpillar hasil sintesis dilakukan terhadap larutan indigo karmina. Analisis indigo karmina hasil adsorpsi dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-VIS.

Difraktogram yang dihasilkan pada daerah  $2\theta$  dibawah  $10^\circ$  menunjukkan ukuran *basal spacing*, kristalinitas, distribusi pilar dan ukuran pori di antar lapis lempung.

#### Sintesis Lempung Terpillar Aluminium

Sintesis lempung terpillar aluminium terdiri dari 4 tahap. Pertama, pemurnian lempung alam yang akan dipilarisasi, kedua pembuatan larutan pemilar, ketiga, pilarisasi lempung dengan interkalasi polikation Al, keempat, kalsinasi untuk membentuk lempung terpillar yang stabil.

Pemurnian dilakukan untuk menghilangkan partikel lain yang terdapat pada lempung seperti pasir, bebatuan dan logam-logam (Fe, Mg). Karena adanya partikel lain dalam lempung akan mempengaruhi proses interkalasi larutan pemilar pada lempung. Proses pemurnian dilakukan dengan memanfaatkan perbedaan berat jenis lempung dengan partikel pengotor, di mana partikel pengotor mempunyai berat jenis lebih besar dibandingkan dengan partikel lempung. Partikel pengotor akan mengendap lebih cepat dari pada partikel-partikel lempung, sehingga partikel pengotor dapat dipisahkan dari lempung.

Larutan pemilar dibuat dengan menghidrolisis  $\text{AlCl}_3$  menggunakan NaOH untuk menghasilkan ion Keggin  $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ . Al digunakan sebagai larutan pemilar karena lempung terpillar Al mempunyai ukuran pori yang relatif seragam, hidrolisisnya mudah dikendalikan, dan ukuran pilarnya tidak terlalu peka oleh perubahan keadaan hidrolisis [3].

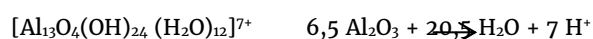
Perbandingan OH/Al langsung berhubungan dengan pH larutan, di mana keasaman merupakan faktor yang penting untuk mengendalikan muatan polikation Al. Pada penelitian ini digunakan OH/Al = 2, karena menurut [7] pada range OH/Al 1,5-2,3 garam aluminium lebih banyak berada dalam bentuk ion

Keggin. Pembuatan larutan dilakukan pada suhu  $70^\circ\text{C}$  selama 5 hari. Hal tersebut dilakukan karena pemanasan akan meningkatkan derajat polimerisasi yang disebabkan oleh peningkatan kecepatan hidrolisisnya [5].

Proses interkalasi dilakukan dengan penambahan larutan pemilar pada suspensi lempung. Dalam proses ini terjadi pertukaran ion antara kation-kation penyeimbang antar lapis seperti  $\text{Na}^+$  dan polikation aluminium yang terdapat dalam larutan pemilar. Dua persen suspensi lempung dalam air digunakan untuk mengembangkan lempung, yang akan mempermudah interkalasi. Interkalasi dilakukan dengan pengadukan menggunakan stirer selama 24 jam yang juga membantu proses interkalasi polikation aluminium ke dalam antar lapis lempung. Setelah proses interkalasi dihasilkan suspensi lempung yang lebih mengembang dibandingkan sebelum proses interkalasi.

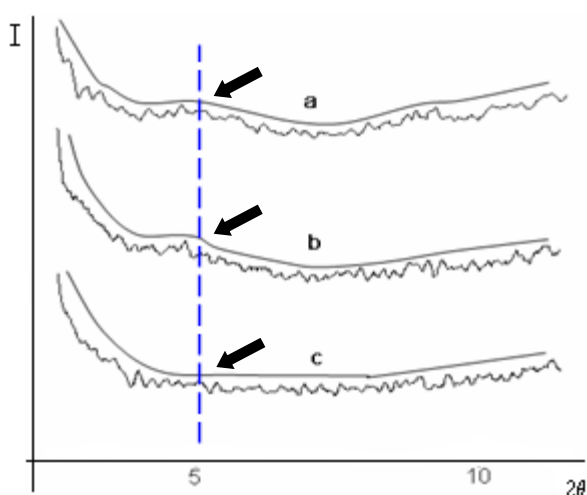
Suspensi lempung yang telah diinterkalasi dipisahkan dan dicuci menggunakan aquades untuk menghilangkan larutan pemilar yang berlebih dan ion  $\text{Cl}^-$ . Menurut Cool dan Vansant [5] pencucian suspensi lempung terinterkalasi meningkatkan kualitas lempung terpillar yang dibuat. Pencucian juga meningkatkan distribusi pilar yang seragam, menghasilkan jarak antar lapis yang lebih besar dibandingkan tanpa pencucian. Tidak terdapatnya ion  $\text{Cl}^-$  dalam suspensi dapat ditentukan dengan penambahan  $\text{AgNO}_3$  pada filtrat. Apabila sudah tidak terbentuk lagi endapan putih yang menunjukkan endapan  $\text{AgCl}$ , maka ion  $\text{Cl}^-$  sudah tidak terdapat dalam suspensi.

Proses kalsinasi merubah polikation aluminium menjadi pilar alumina oksida yang kaku. Proses pemanasan penting agar diperoleh lempung terpillar dengan mikropori yang permanen. Selama kalsinasi terjadi reaksi dehidrasi dan dehidroksilasi polikation untuk menghasilkan oksida netral. Seperti diperlihatkan oleh reaksi di bawah ini [5].



Kalsinasi dilakukan pada suhu  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  dan  $600^\circ\text{C}$  untuk mengetahui pengaruh suhu kalsinasi pada lempung terpillar yang dihasilkan. Proses kalsinasi dilakukan selama 2 jam karena dianggap bahwa dalam waktu tersebut kalsinasi berlangsung sempurna. Dan kecepatan pemanasan  $2^\circ/\text{menit}$  untuk memberikan kesempatan pada masing-masing tahap dalam proses kalsinasi berlangsung dengan sempurna.

4.1. Pengaruh variasi rasio Al/lempung

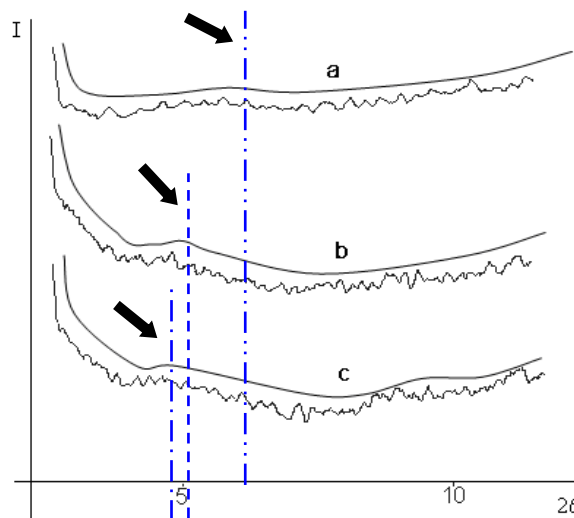


Gambar 1 Difraktogram lempung terpillar Al yang dikalsinasi pada 450°C dengan perbedaan rasio Al/Lempung. (a) 4, (b) 2, (c) 0,5.

Lempung terpillar yang diperoleh berbentuk serbuk berwarna coklat muda (sampel B, T 300°C) dan coklat kemerahan (sampel A, B dan C T = 450°C dan sampel B, T = 600°C). Berdasarkan Gambar 1 tidak terjadi pergeseran 2θ ( $d_{001} = 17,65$ ), yang menunjukkan bahwa ukuran basal spacing tidak dipengaruhi oleh konsentrasi larutan pemilarnya. Hal ini menandakan bahwa ukuran pilar oksida yang terbentuk tidak dipengaruhi oleh konsentrasi larutan pemilar melainkan oleh jenis larutan pemilarnya.

Adanya peningkatan intensitas difraktogram dengan semakin besar rasio Al/lempung, menunjukkan kristalinitas lempung yang meningkat, yang memperlihatkan distribusi ukuran pori yang lebih sempit dengan pilar yang ukurannya seragam [3]. Hal ini disebabkan pada konsentrasi Al yang tinggi, peluang polikation aluminium untuk masuk ke daerah antar lapis semakin besar, di mana ion keggin menyesuaikan muatannya terhadap distribusi muatan di antar lapis, sehingga jumlah pilar yang terbentuk semakin banyak yang berakibat makin kuat atau stabilnya lempung terpillar tersebut [1]. Hal tersebut sesuai dengan yang dilaporkan Figueras [4] yang menyatakan bahwa konsentrasi mempengaruhi tingkat pertukaran dan distribusi kation di antar lapis lempung. Puncak-puncak yang sangat lebar yang diperlihatkan pada difraktogram menunjukkan adanya pori-pori yang besar yang ukurannya tidak seragam [3].

Pengaruh Variasi Suhu Kalsinasi



Gambar 2 Difraktogram sampel B dengan perbedaan temperatur kalsinasi. (a) 600°C, (b) 450°C, (c) 300°C

Berdasarkan Gambar 2 dapat diketahui terjadi pergeseran 2θ ke kanan dengan peningkatan suhu kalsinasi yang menunjukkan penurunan basal spacing. Hal ini menandakan adanya perubahan ukuran pilar alumina oksida yang disebabkan oleh terjadinya dekomposisi pilar pada keadaan suhu yang semakin meningkat. Kemungkinan lain yakni terjadi kerusakan pilar alumina oksida akibat kenaikan suhu. Hal ini didukung oleh penelitian [6, 8] yang juga menghasilkan difraktogram yang menurun dengan kenaikan suhu yang menunjukkan bahwa pilar Al menurun dengan kenaikan suhu.

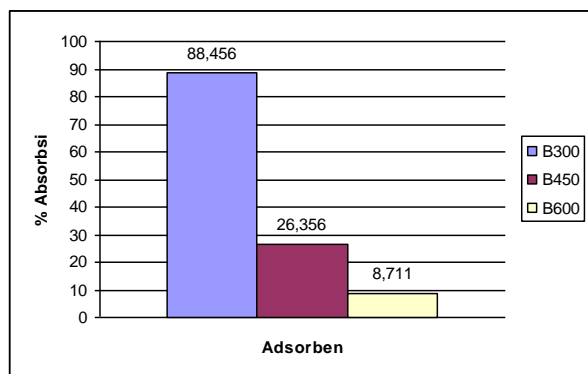
Difraktogram di atas juga memperlihatkan intensitas yang menurun dengan peningkatan suhu kalsinasi. Hal tersebut menunjukkan penurunan kristalinitas lempung terpillar yang menandakan distribusi pilar antar lapis semakin kecil. Fenomena di atas terjadi karena banyaknya pilar-pilar yang runtuh pada suhu yang tinggi.

Tabel 1 Basal spacing lempung,  $d_{001}$  (Å) dengan variasi suhu kalsinasi.

T (°C)	$d_{001}$ (Å)
300	18,03
450	17,65
600	15,41

Uji Adsorpsi Lempung Terpillar terhadap Indigo Karmina

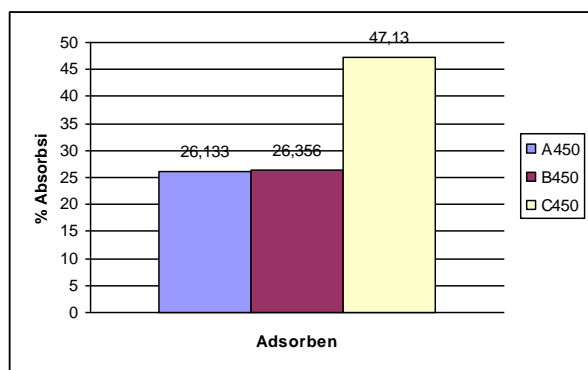
Untuk menentukan efektifitas adsorpsi dari lempung terpillar-Al yang dihasilkan, lempung tersebut digunakan untuk mengadsorpsi larutan indigo karmina. Hasil dari adsorpsi disajikan pada Gambar 3. dan Gambar 4.



Gambar 3. Grafik absorpsi pewarna indigo karmina oleh lempung terpillar Al dengan perbedaan suhu kalsinasi.

Proses pengadsorpsian indigo karmina oleh lempung terpillar terjadi pada permukaan lempung terpillar yang sangat dipengaruhi oleh luas permukaan dan ukuran porinya. Semakin besar luas permukaan dan ukuran pori maka semakin besar kemampuan adsorpsinya.

Dari Gambar 4 diketahui bahwa sampel dengan perbedaan suhu kalsinasi, yang paling efektif mengadsorpsi yaitu sampel yang dikalsinasi pada suhu 300°C yang mencapai 88,45%. Hal ini terjadi karena lempung terpillar yang dikalsinasi pada suhu 300°C mempunyai ukuran *basal spacing* dan distribusi pilar yang lebih besar dibandingkan lempung terpillar yang dikalsinasi pada suhu 450°C dan 600°C. Dengan semakin besarnya distribusi pilar di antar lapis lempung terpillar menyebabkan lebih banyak indigo karmina yang dapat teradsorpsi oleh lempung. Lempung terpillar dengan kalsinasi pada suhu tinggi, terdapat pilar-pilar Al yang runtuh karena tidak stabil. Hal tersebut akan mengurangi pilar Al, sehingga indigo karmina yang teradsorpsi berkurang.



Gambar 4. Grafik absorpsi perwarna indigo karmina oleh lempung terpillar Al dengan perbedaan konsentrasi pemilar pada suhu 450°C. (A) 0,5, (B) 2, (C) 4

Dari Gambar 4 diketahui bahwa untuk lempung terpillar dengan perbedaan konsentrasi pemilar, yang paling efektif mengadsorpsi indigo karmina yaitu sampel C450, yang mempunyai rasio Al/lempung paling besar yakni 4 yang mencapai 47,13%. Hal ini terjadi karena pada lempung terpillar dengan rasio Al/lempung lebih besar, konsentrasi pemilar yang masuk lebih

banyak, sehingga dimungkinkan pilar  $Al_2O_3$  yang dihasilkan lebih banyak, hal ini akan menyebabkan indigo karmina lebih banyak teradsorpsi. Hal tersebut terjadi karena menurut Cool dan Vansant [5] adsorpsi adsorbat pada lempung terpillar Al merupakan interaksi antara molekul adsorbat dan spesies  $Al_2O_3$ .

#### 4. Kesimpulan

Sintesis lempung terpillar Al menggunakan pemilar polikation aluminium telah membentuk lempung terpillar  $Al_2O_3$ . Semakin besar suhu kalsinasi, maka *basal spacing* dan kristalinitas yang dihasilkan semakin rendah. Rasio Al/lempung tidak mempengaruhi *basal spacing* tetapi mempertinggi kristalinitasnya. Lempung terpillar Al dapat digunakan sebagai adsorben indigo karmina

#### 5. Daftar Pustaka

- [1] Thomas J. Pinnavaia, *Intercalated Clay Catalysts, Science*, 220, 4595, (1983) 365-371 [10.1126/science.220.4595.365](https://doi.org/10.1126/science.220.4595.365)
- [2] Kim Howard Tan, *Principles of Soil Chemistry*, M. Dekker, 1993.
- [3] N. Maes, I. Heylen, P. Cool, E. F. Vansant, The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity, *Applied Clay Science*, 12, 1, (1997) 43-60 [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(96\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(96)00036-1)
- [4] F. Figueras, Pillared Clays as Catalysts, *Catalysis Reviews*, 30, 3, (1988) 457-499 [10.1080/01614948808080811](https://doi.org/10.1080/01614948808080811)
- [5] P. Cool, E. F. Vansant, Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications, in: *Synthesis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998, pp. 265-288.
- [6] M. J. Hernando, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito, F. González, Differences in Structural, Textural, and Catalytic Properties of Montmorillonite Pillared with  $(GaAl_2)$  and  $(AlAl_2)$  Polyoxycations, *Chemistry of Materials*, 8, 1, (1996) 76-82 [10.1021/cm950225m](https://doi.org/10.1021/cm950225m)
- [7] Kunio Ohtsuka, Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids, *Chemistry of Materials*, 9, 10, (1997) 2039-2050 [10.1021/cm9605227](https://doi.org/10.1021/cm9605227)
- [8] S. Moreno, E. Gutierrez, A. Alvarez, N. G. Papayannakos, G. Poncelet, Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties, *Applied Catalysis A: General*, 165, 1, (1997) 103-114 [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00194-4)