

## BAB II

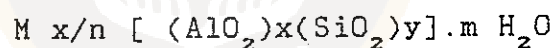
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Gambaran Umum Zeolit

Zeolit adalah suatu senyawa aluminosilikat dengan struktur kerangka yang terdiri dari jaringan tiga dimensi yang mempunyai rongga dan saluran-saluran, yang dibentuk oleh penggabungan dan pengulangan dari unit-unit tetrahedral  $AlO_4$  dan  $SiO_4$  yang dihubungkan oleh atom oksigen (Halimatun, H., 1992)

Tetrahedral  $AlO_4$  dan  $SiO_4$  ini secara bersama biasa ditulis dengan simbol  $TO_4$  dimana susunan tetrahedral ini akan membentuk rongga-rongga dalam zeolit yang saling berhubungan dan membentuk sistem saluran satu, dua dan tiga dimensi.

Rumus umum zeolit ditulis :



dengan  $M$  = ion logam alkali atau alkali tanah

$x, y, m$  = adalah bilangan tertentu

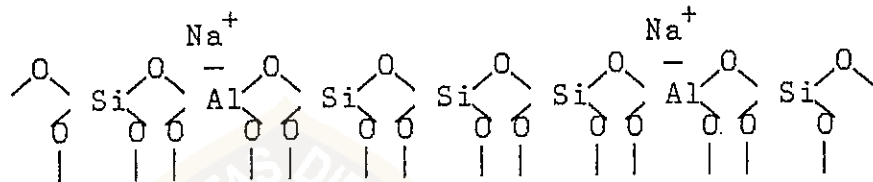
$n$  = muatan dari ion logam alkali/alkali tanah

rumus ini menunjukkan struktur satu unit sel dari zeolit dan bagian dalam tanda kurung menunjukkan komposisi kerangkanya. Perbandingan  $y/x$  dapat berkisar antara 1

sampai 5.

Kedudukan simbol T pada semua zeolit alam akan ditempati oleh atom silikon atau aluminium, dengan adanya aluminium yang bervalensi 3 dalam posisi tetrahedral maka untuk mempertahankan kenetralan muatan listrik dalam posisi tetrahedral ini diperlukan penambahan muatan positif yang biasanya diisi oleh ion alkali atau alkali tanah (Barrer, R.M., 1978).

Kerangka zeolit dapat digambarkan secara skematik seperti gambar 2.1.



Gambar 2.1. Kerangka Aluminosilikat pada Zeolit

Berbeda dengan feldspar yang mempunyai struktur yang rapat dan padat, struktur zeolit mempunyai kerangka yang cukup terbuka bagi molekul-molekul air dan kation-kation. Keterbukaan rongga ini menyebabkan molekul-molekul air dan kation-kation mudah bergerak dalam kristal zeolit. Molekul air yang terdapat di dalam rongga zeolit ini dapat dikeluarkan secara reversibel. Sedangkan kation alkali atau alkali tanah yang diperlukan untuk menetralkan muatan listrik dalam kerangka zeolit dapat digantikan oleh kation lain.

## 2.2. Endapan Zeolit di Alam

Mineral zeolit dalam batuan sedimen dapat dikelompokkan berdasarkan kejadiannya, komposisi mineral atau geologi asal. Berdasarkan kejadiannya, zeolit dibedakan dalam 6 kelas (Barrer, R.M., 1978).

- a. Endapan zeolit yang terjadi dari debu gunung berapi di dalam danau air asin yang tertutup. Kondisi prosesnya terjadi pada pH yang tinggi dan menghasilkan deposit zeolit yang murni. Misalnya endapan zeolit di Mexico dan Arizona. Umumnya dihasilkan zeolit clinoptilolite, philipsite, dan chabazite.
- b. Endapan zeolit yang terjadi dalam air tawar atau lingkungan air tanah terbuka dengan pH = 9,3. Biasanya terbentuk analcim. Bila mengandung logam alkali sedikit terbentuk philipsite, chabazite dan natrolit.
- c. Endapan zeolit yang terbentuk dalam air laut. Biasanya mengandung deposit yang sangat besar dan mineral yang terbentuk adalah clinoptilolite dan philipsite.
- d. Endapan zeolit terbentuk karena proses metamorfosa berderajat rendah disebabkan pengaruh penimbunan. Reaksi yang terjadi adalah pembentukan zeolit dari bahan aluminasilikat seperti feldspar dengan air hidrotermal atau hotspring (sumber air panas). Zeolit yang terbentuk adalah clinoptilolite, mordenit, analcim, heulandit, dan laumontite.
- e. Endapan zeolit yang terbentuk karena aktifasi

hidrotermal atau hot spring pada temperatur  $350^{\circ}\text{C}$ . Pembentukan zeolit dengan cara ini, ditemukan hampir di seluruh dunia. Pada daerah agak dingin, terbentuk jenis clinoptilolite dan mordenit, sedangkan pada daerah yang lebih panas terbentuk analcim, heulandite, laumontite, dan wairakatite.

- f. Endapan zeolit yang terbentuk dari gunung api di dalam tanah yang bersifat alkali. Misalnya, mineral analcim di Mexico. Bila terbentuk pada temperatur rendah deposit yang dihasilkan tidak terlalu besar.

### 2.3. Adsorbsi

#### 2.3.1. Tinjauan Umum.

Gejala adsorbsi dapat diartikan sebagai suatu proses melekatnya molekul-molekul atau zat pada permukaan zat lain. Tinjauan dari gejala ini secara garis besarnya dibagi dalam dua golongan utama, yaitu adsorbsi gas dan adsorbsi larutan. Dalam hal ini gejala adsorbsi yang ditinjau adalah sistem cair-padat atau adsorbsi larutan.

Freundlich dan Langmuir memberikan gambaran tentang adsorbsi zat terlarut dari larutan oleh zat padat. Secara matematika Freundlich dan Langmuir menyatakan persamaan isoterm adsorbsi.

Persamaan isoterm adsorbsi Freundlich, adalah :

$$m = k \cdot c^{1/n}$$

persamaan ini merupakan dasar dari proses isoterm adsorpsi padat cair.

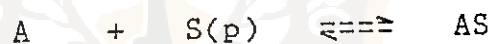
dimana  $m$  = jumlah gram adsorbat per gram adsorben

$c$  = konsentrasi pada saat kesetimbangan

$k$  &  $n$  = konstanta

Dengan mengalurkan  $m$  sebagai fungsi  $c$  dan memplotkan  $\log_{10} m$  versus  $\log_{10} c$ , maka harga  $n$  dan  $k$  dapat ditentukan dari slope dan intersep garisnya. Isoterm Freundlich ini tidak berlaku bila konsentrasi adsorbat terlalu tinggi, karena pada konsentrasi tinggi atau pekat grafik akan menunjukkan penyimpangan (Castellan, G.W., 1981)

Kita dapat menyatakan persamaan adsorpsi sebagai persamaan kimia. Bila adsorbat merupakan zat terlarut dalam larutan, maka pada kesetimbangan dapat dituliskan :



dimana  $A$  adalah molekul-molekul adsorbat,  $S$  adalah tempat kosong yang tersedia pada permukaan adsorben dan  $AS$  menyatakan jumlah molekul  $A$  yang teradsorpsi atau tempat pada permukaan adsorben yang ditempati. Konstanta kesetimbangan reaksi di atas dapat dituliskan :

$$K = \frac{X_{AS}}{X_s \cdot c}$$

dimana  $X_{As}$  ialah fraksi mol tempat pada permukaan yang ditempati,  $X_s$  adalah fraksi mol tempat kosong pada permukaan adsorben, dan  $c$  adalah konsentrasi adsorbat. Simbol  $\theta$  lebih banyak digunakan untuk  $X_{As}$ , sehingga  $X_s = (1-\theta)$  dan persamaan diatas ditulis menjadi :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K.c \quad \dots(1)$$

dimana persamaan ini merupakan persamaan isoterm adsorpsi Langmuir.  $K$  adalah konstanta untuk adsorpsi. Dengan mengeluarkan  $\theta$  dari persamaan (1), kita peroleh :

$$\theta = \frac{K.c}{1 + Kc} \quad \dots(2)$$

Banyaknya zat yang teradsorpsi,  $m$ , akan sebanding dengan  $\theta$  untuk tiap adsorben, sehingga  $m = b.\theta$ , dimana  $b$  adalah konstanta. Maka :

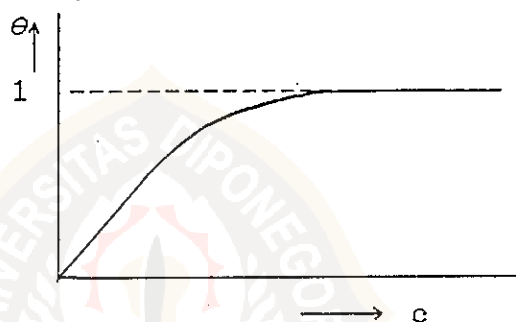
$$m = \frac{b.Kc}{1 + Kc} \quad \dots(3)$$

dari inversi persamaan (3), menghasilkan :

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKc} \quad \dots(4)$$

Isoterm adsorpsi Langmuir dalam bentuk persamaan (2) pada umumnya lebih berhasil untuk menginterpretasikan

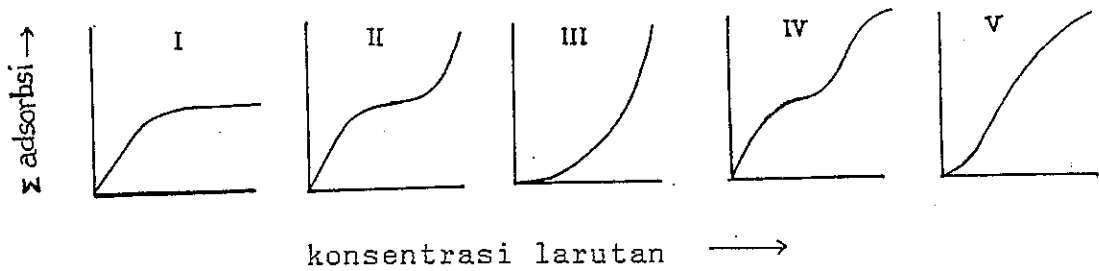
data daripada isotherm adsorpsi Freundlich jika hanya lapisan tunggal (monolayer) yang terbentuk. Plot  $\theta$  vs  $c$  ditunjukkan pada gambar 2.2. Pada konsentrasi rendah,  $Kc \ll 1$  dan  $\theta = Kc$ , sehingga  $\theta$  naik secara linier terhadap konsentrasi. Pada konsentrasi tinggi,  $Kc \gg 1$  sehingga  $\theta = 1$ . Permukaan adsorben hampir tertutup penuh dengan lapisan mono molekul pada konsentrasi tinggi, sehingga perubahan konsentrasi hanya akan menghasilkan perubahan yang sangat kecil terhadap jumlah adsorpsi (Castellan, G.W., 1981).



Gambar 2.2. Isotherm adsorpsi Langmuir

Penurunan-penurunan ini adalah merupakan pendekatan awal untuk menyatakan secara teoritis isotherm-isotherm adsorpsi dari larutan, tetapi secara eksperimen sulit digunakan.

Dalam praktek terdapat pelbagai jenis isotherm adsorpsi seperti tergambar pada gambar 2.3. yang menunjukkan bahwa tidak senantiasa adsorpsi itu bersifat monomolekul (Johannes, H., 1973)



Gambar 2.3. Jenis isotherm adsorpsi

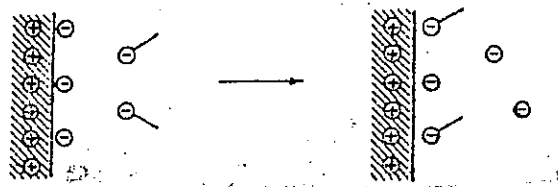
Isoterm adsorpsi tipe I adalah sesuai dengan teori adsorpsi monomolekul Langmuir. Bagian pertama isoterm adsorpsi tipe II & IV dapat ditafsirkan terjadi oleh adsorpsi monomolekul dan ordinat titik-titik beloknya dapat ditafsirkan sebagai kapasitas monomolekul. Bagian-bagian lanjutannya dapat ditafsirkan sebagai terjadi oleh adsorpsi multi-molekul.

### 2.3.2. Mekanisme Adsorpsi.

Mekanisme-mekanisme yang biasanya terjadi pada peristiwa adsorpsi, meliputi :

#### 1. Pertukaran ion

Melibatkan penggantian counter ion-counter ion dari fasa penukar dengan ion-ion lain yang muatannya sama.

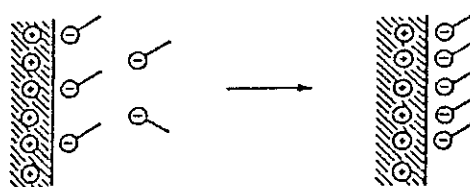


Gambar 2.4. Pertukaran Ion



## 2. Pasangan ion

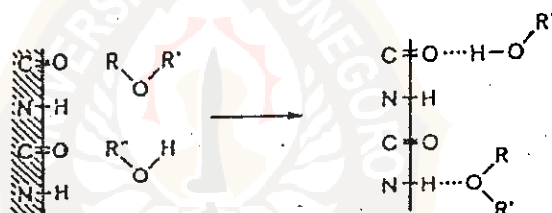
Adsorpsi ion-ion dalam larutan (yang memiliki muatan sama dengan counter ion dari adsorben) pada bagian fasa penukar yang masih kosong.



Gambar 2.5. Pasangan ion

## 3. Ikatan hidrogen

Adsorpsi yang terjadi karena pembentukan ikatan hidrogen antara adsorbat dan adsorben.



Gambar 2.6. Ikatan Hidrogen

## 4. Adsorpsi oleh polarisasi elektro $\pi$

Terjadi bila adsorbat mengandung inti aromatik yang kaya elektron dan adsorben padat mempunyai bagian positif yang kuat. Tarik-menarik antara inti aromatik yang kaya elektron dari adsorbat, dengan bagian positif pada adsorben ini akan menghasilkan adsorpsi.

## 5. Adsorpsi karena gaya dispersi (terjadi via London)

Disini, gaya dispersi Van der Waals yang bekerja antara

adsorben dan molekul-molekul adsorbat. Adsorpsi oleh mekanisme ini biasanya bertambah dengan naiknya berat molekul adsorbat, dan penting bukan hanya sebagai suatu mekanisme yang bebas atau dapat berdiri sendiri, tetapi juga sebagai mekanisme tambahan pada tipe-tipe lainnya. (Milton, J. Rosen, 1978).

#### 2.4. Pertukaran Ion pada Zeolit

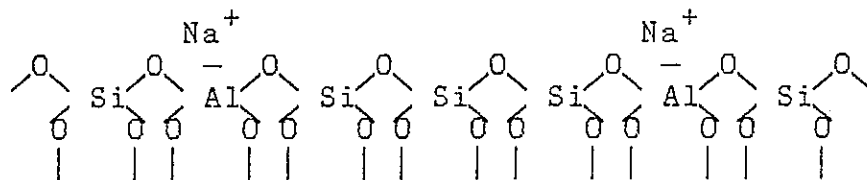
Dari penelusuran literatur-literatur yang berkenaan dengan penggunaan zeolit sampai saat ini belum ditemukan suatu teori yang menjelaskan pertukaran ion pada zeolit ini dengan jelas dan memuaskan. Kebanyakan hal-hal yang menjelaskan pertukaran ion ini masih merupakan penggunaan prinsip-prinsip pertukaran ion pada resin biasa.

##### 2.4.1. Gugus Aktif pada Zeolit.

Dari bahasan ahli-ahli zeolit masih ditemukan beberapa hal yang cukup rumit tentang sifat dari gugus aktif zeolit ini yang melibatkan beberapa fasa yang berbeda antara lain logam-logam, oksida, kompleks atau ketidakmurnian lainnya.

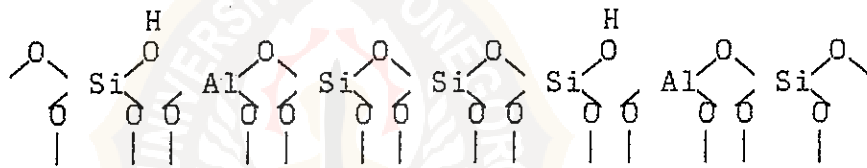
Untuk menerapkan suatu reaksi pertukaran ion dalam zeolit tentu akan melibatkan gugus aktif baik gugus aktif asam maupun gugus aktif basa dalam kerangka zeolit, dimana gugus aktif asam untuk penukar kation dan gugus aktif basa untuk penukar anion.

Gugus aktif penukar kation dimiliki oleh zeolit yaitu kation yang berada dalam rongga zeolit itu sendiri dapat dipertukarkan dengan kation lain apabila zeolit tersebut ditempatkan dalam larutan elektrolit.



$\text{Na}^+$  = Kation yang dapat dipertukarkan

Dalam hal penukar anion maka kedudukan hidroksil pada zeolit yang mungkin memegang peranan.



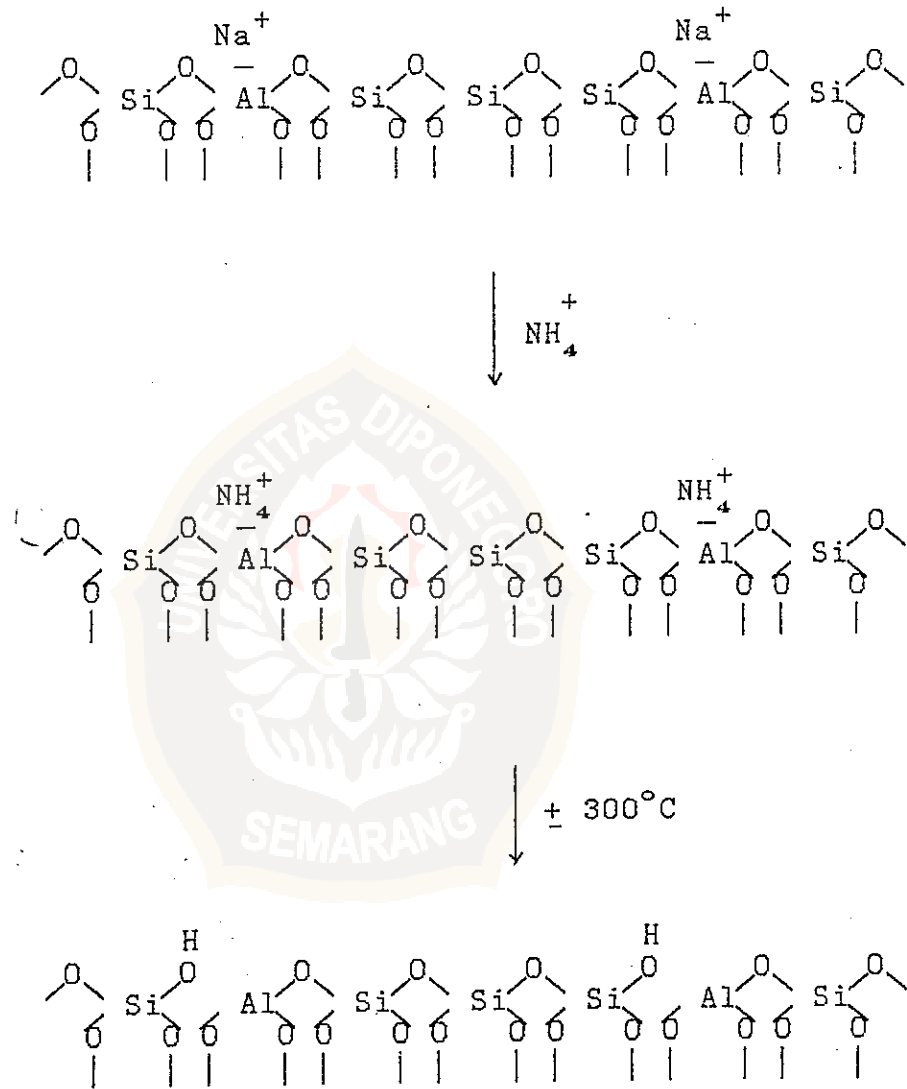
#### 2.4.2. Pembentukan Gugus Hidroksil pada Zeolit.

Gugus hidroksil yang diperkirakan sebagai gugus aktif dalam kerangka zeolit untuk penukar anion dapat diperoleh melalui beberapa cara :

- a. Melalui pertukaran dengan ion amonium, kemudian diikuti dengan dekomposisi termal

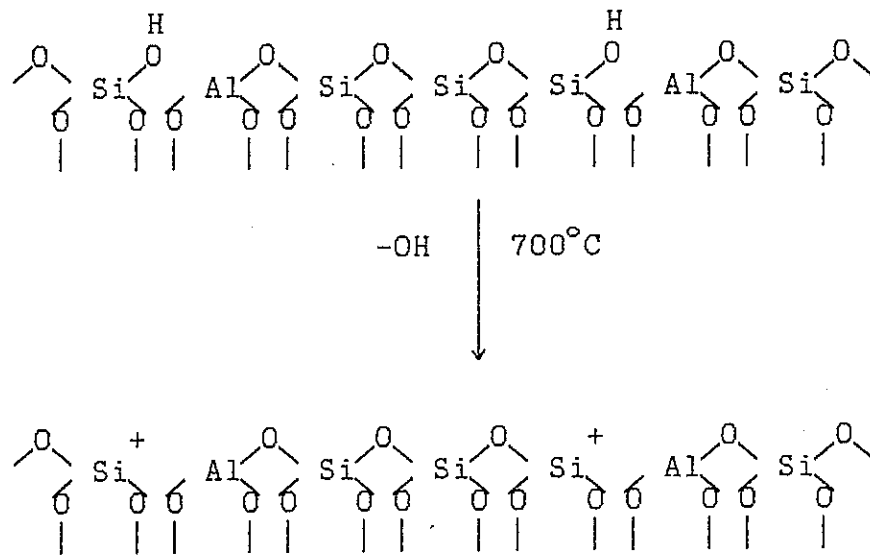
Mula-mula proses dekationisasi diketahui ketika  $\text{NH}_4$ -zeolit dipanaskan di udara atau keadaan vakum.

Szymanski dan Rabo yang melakukan studi dengan spektrofotometer infra merah mendapatkan bahwa gugus hidroksil akan terbentuk pada permukaan zeolit akibat pemanasan  $\text{NH}_4$ -zeolit. Jumlah gugus hidroksil diperoleh maksimum pada pemanasan sekitar  $300^\circ\text{C}$ .



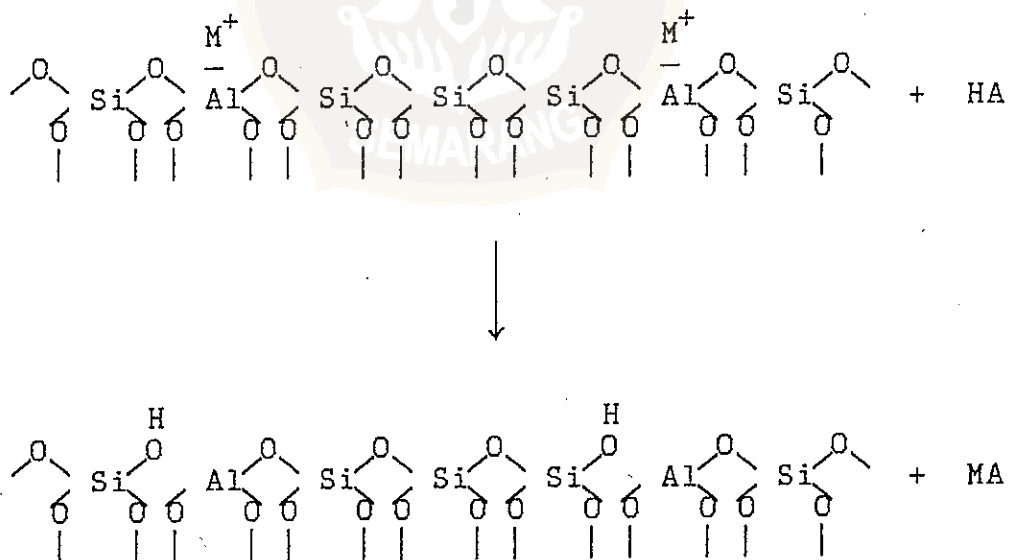
Yang kemudian makin berkurang hingga tinggal beberapa gugus hidroksil saja bila pemanasan dilanjutkan hingga

700°C (Rabo, J.A., 1976)



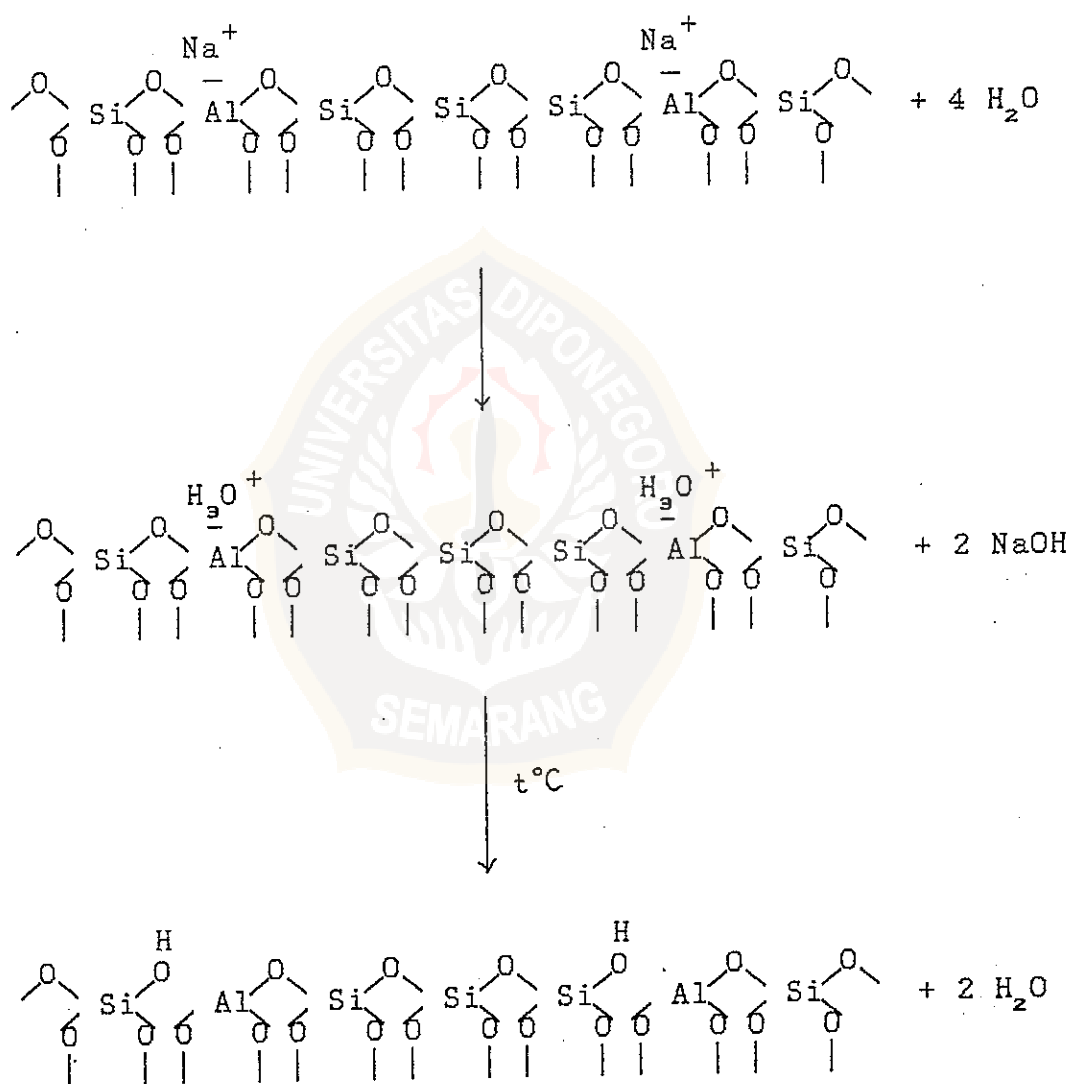
b. Melalui perlakuan oleh larutan asam

Gugus hidroksil dapat terbentuk bila zeolit diperlakukan dengan asam, karena sifat zeolit mudah rentan terutama jika diserang oleh asam (Rabo, J.A., 1976).



## c. Melalui pencucian dengan air

Dalam zeolit terdapat kation-kation dari golongan IA, sehingga dapat dipandang sebagai garam dari basa kuat dengan zeolit sebagai asam. Karena itu jika zeolit dikocok dengan air maka zeolit akan terhidrolisa dan pH perlahan-lahan akan naik mencapai 9,3.

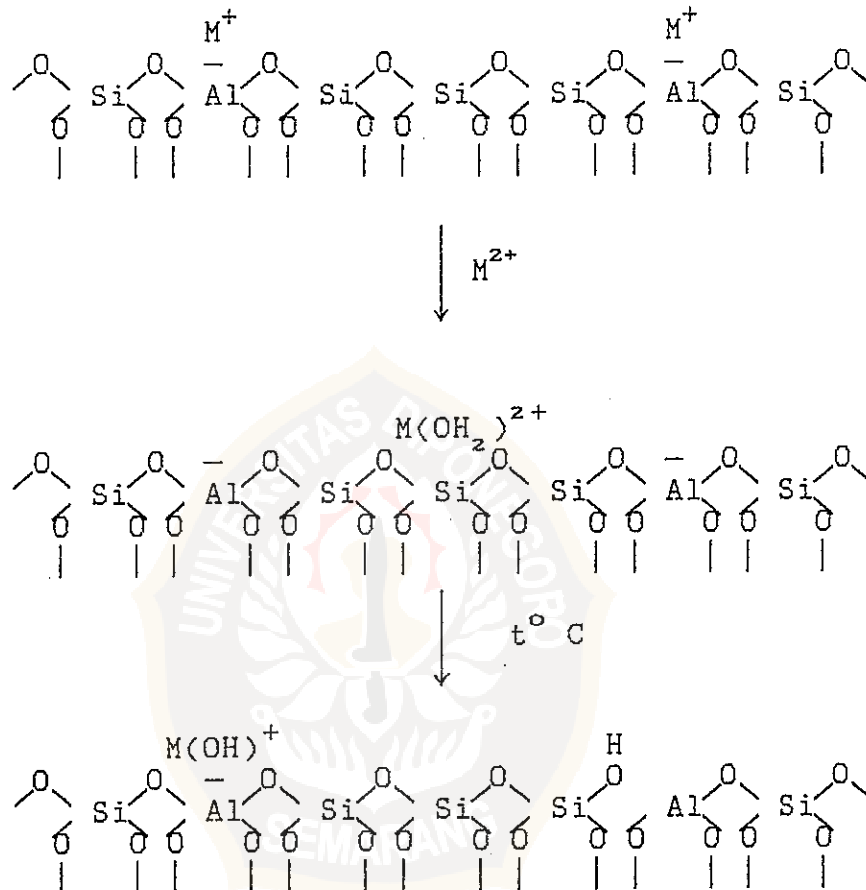


Reaksi tersebut telah dibuktikan melalui pengukuran

spektrum inframerahnya (Barrer, R.M., 1978)

d. Melalui pertukaran kation polivalen

Gugus hidroksil dapat terjadi akibat disosiasi air yang umumnya terdapat pada zeolit yang mengandung kation polivalen (Rabo, J.A., 1976).

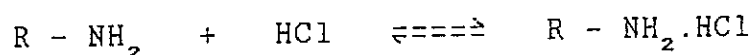


2.4.3. Adsorpsi atau Pertukaran pada Resin Penukar Anion.

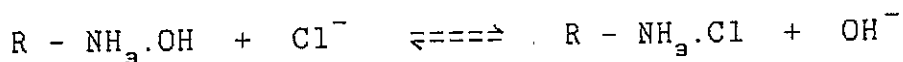
Mula-mula banyak peneliti beranggapan bahwa perilaku utama yang ditunjukkan oleh resin penukar anion adalah sebagai proses adsorpsi, namun hasil-hasil penelitian

sekarang ini cenderung mendukung perilaku tersebut sebagai proses pertukaran. Bukti terbaik yang mungkin, dari mekanisme pertukaran adalah perubahan pH dari larutan garam sebelum dikontakkan dengan resin penukar anion dan larutan yang dihasilkan dari proses pertukaran.

Bila mekanismenya berupa adsorpsi, reaksinya dapat dijelaskan sebagai berikut :



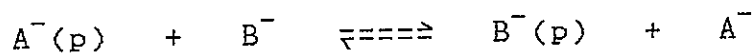
Tapi jika reaksinya pertukaran :



adanya penambahan NaCl atau KCl akan menggeser kesetimbangan ke kanan dan menaikkan harga pH menjadi sekitar 2 (Nachod, F.C., 1949).

#### 2.4.4. Dasar Reaksi Pertukaran Anion.

Afinitas suatu ion tunggal dari grup penukar pada resin tidak dapat diukur, tetapi afinitas relatif pada resin untuk dua ion yang saling berkompetisi untuk menempati posisi pertukaran yang sama dapat ditentukan. Sehingga pada pertukaran dua anion monovalen seperti (Salmon, J.E., 1959) :



maka afinitas relatif dua ion untuk fasa penukar dinyatakan oleh hubungan :



$$\frac{B_p}{A_p} = K \frac{B_s \cdot \gamma^B}{A_s \cdot \gamma^A} \dots\dots(1)$$

Dimana  $B_p$  dan  $A_p$  adalah konsentrasi anion B dan A dalam penukar,  $B_s$  dan  $A_s$  adalah konsentrasi kedua anion dalam larutan,  $\gamma^B$  dan  $\gamma^A$  merupakan koefisien aktifitas, dan  $K =$  koefisien afinitas relatif dari dua ion. Jika larutannya encer, maka persamaan (1) menjadi :

$$\frac{B_p}{A_p} = K \frac{B_s}{A_s} \dots\dots(2)$$

Bila  $K > 1$ , berarti penukar mempunyai afinitas yang lebih besar untuk ion B daripada ion A. Bila  $K < 1$ , maka afinitas untuk ion A lebih besar dari ion B (Salmon, J.E., 1959).

Persamaan (2) dapat juga dituliskan dalam bentuk :

$$\frac{X_p^B}{1 - X_p^B} = K \cdot \frac{X_s^B}{1 - X_s^B} \dots\dots(3)$$

dimana  $X_p^B$  dan  $X_s^B$  adalah fraksi ekuivalen ion B dalam penukar dan dalam larutan, yakni :

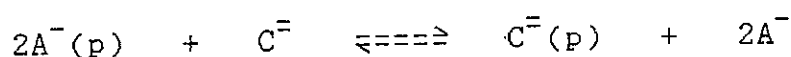
$$X_p^B = \frac{B_p}{A_p + B_p}$$

dan

$$X_s^B = \frac{B_s}{A_s + B_s}$$

Bila  $K = 1$ , maka  $X_P^B$  akan selalu sama dengan  $X_S^B$ , bila  $K > 1$  maka  $X_P^B$  selalu lebih besar dari  $X_S^B$ , dan bila  $K < 1$ , maka  $X_P^B$  selalu lebih kecil dari  $X_S^B$ .

Jika anion B diubah menjadi bentuk divalen, maka persamaan di atas harus diubah. Dengan cara mengikuti contoh yang spesifik :



maka afinitas relatifnya dinyatakan dalam persamaan :

$$\frac{C_p}{(A_p)^2} = K \cdot \frac{C_s}{(A_s)^2} \quad \dots\dots(4)$$

dimana  $C_p$  dan  $A_p$  adalah konsentrasi ion dalam penukar, dan  $C_s$  dan  $A_s$  adalah konsentrasi ion dalam larutan. Berbeda dengan proses pertukaran ion yang hanya melibatkan ion-ion monovalen, dimana kesetimbangannya kecil sekali dipengaruhi oleh kekuatan ionik total dalam larutan, maka pada proses pertukaran dimana ion mono- dan bi- valen terlibat, pengaruh kekuatan ionik total dalam larutan cukup nyata. Sehingga persamaan (4) dituliskan dalam bentuk :

$$\frac{X_P^C}{(1 - X_P^C)^2} = K \frac{C_p}{C_s} \frac{X_S^C}{(1 - X_S^C)^2} \quad \dots\dots(5)$$

dimana  $X_P^C$  dan  $X_S^C$  adalah fraksi ekuivalen ion C dalam fasa penukar dan dalam larutan,  $C_p$  dan  $C_s$  adalah konsentrasi total ion yang dipertukarkan dalam penukar dan dalam

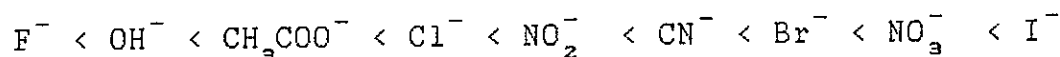
larutan. Berbeda dengan persamaan (3), persamaan (5) ini melibatkan faktor  $C_p/C_s$  dan selektifitas efektif penukar ditentukan oleh harga  $K$ . ( $C_p/C_s$ ). Karena  $C_p$  ditentukan oleh kapasitas pertukaran (dalam g-ekiv/lt) yang sudah tertentu yang ketersediaannya tergantung untuk setiap resin/penukar, maka  $C_p$  tidak akan mempengaruhi perubahan konsentrasi larutan eksternal. Sebaliknya harga  $C_s$  tergantung pada konsentrasi total ion dalam larutan. Ini berarti bahwa harga  $X_p^C$  tidak hanya tergantung pada  $K$  dan  $X_s^C$  tapi juga pada  $C_s$ , dan selektivitas efektif fasa penukar untuk ion divalen akan berbanding terbalik dengan konsentrasi larutan, dengan kata lain adsorpsi relatif ion divalen akan semakin besar dalam larutan encer. Hal ini dikenal sebagai efek konsentrasi-valensi (Salmon, J.E., 1959).

#### 2.4.5. Urutan Afinitas Pertukaran Anion.

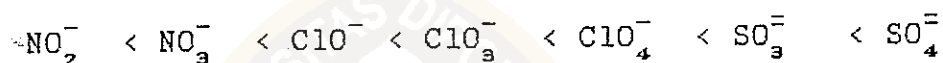
Afinitas atau selektifitas pertukaran ion merupakan phenomena yang sangat kompleks, terutama penentuan urutan derajat afinitas resin untuk anion. Namun oleh Chu dan kawan-kawan, dinyatakan bahwa anion makin kuat di adsorpsi bila ionnya semakin besar dan sifat basanya makin lemah. Mereka mengkaitkan perbedaan sorpsi antara anion-anion tersebut dengan interaksi ion dengan air di luar fasa resin. Selektifitas merupakan gangguan terhadap ikatan hidrogen struktur air. Semakin besar ion, akan makin 'mengganggu' struktur air, dan akan menaikkan energi

bebas sistem dan menyebabkan ion tersebut kian tak stabil sehingga ion makin mudah dipindahkan dari larutan ke dalam resin ( lebih kuat diadsorbsi) (Rieman, W., 1970).

Urutan kekuatan adsorbsi pada resin penukar anion adalah :



Pada larutan encer menunjukkan ion dengan valensi lebih tinggi akan diadsorbsi lebih kuat. Ini dapat dilihat pada urutan selektifitas antara anion-anion oksida (Sybil, P.P., 1983) :



### 2.5. Zeolit Bayah

Zeolit Bayah ini berasal dari kecamatan Bayah, Kabupaten Banten, Propinsi Jawa Barat. Pusat Pengembangan Teknologi Mineral di Bandung telah melakukan penelitian-penelitian tentang zeolit ini.

Komar Priatna dan kawan-kawan telah melakukan analisa dan penelitian dari zeolit Bayah ini baik analisa kimia, pemeriksaan mineralogi maupun kristalinitas zeolit ini, yang hasilnya seperti tercantum dalam tabel-tabel berikut.

Tabel I. Hasil Analisa Kimia Zeolit Bayah

Unsur	Prosentase
SiO <sub>2</sub>	61,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,79
TiO <sub>2</sub>	0,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,23
CaO	1,43
MgO	0,42
Na <sub>2</sub> O	2,35
K <sub>2</sub> O	3,93
Ig Loss	13,35

Sumber : PPTM, Bandung

Tabel II. Komposisi Mineral pada Zeolit Bayah

Mineral	Prosentase
Mordenit	38,30
Clinoptilolite	12,10
Plagiokas	2,40
Kwarsa	3,90
Felspar	3,10
Glass dan mika	19,81
Oksida besi	1,30

Sumber : PPTM, Bandung