

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Zeolit Alam

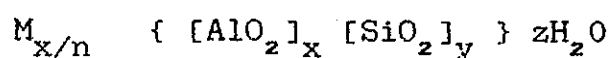
Menurut Barrer (1978) zeolit berasal dari kata "zein" yang berarti mendidih dan kata "lithos" yang berarti batuan. Pemberian nama didasarkan pada sifat mineralnya yang mudah mengembang bila dipanaskan.<sup>(9)</sup>

Zeolit pertama kali ditemukan oleh seorang ahli mineral dari Swedia yang bernama Baron Axel Cronsted pada tahun 1756. Menurut Barrer zeolit merupakan struktur kristal berongga yang terbentuk oleh jaringan alumina-silikat tetrahedral tiga dimensi dan mempunyai struktur yang relatif teratur dengan rongga yang didalamnya terisi oleh ion logam alkali/alkali tanah sebagai penyeimbang muatannya dan dikelilingi oleh molekul air.<sup>(9)</sup>

#### 2.2. Struktur Dan Komposisi Zeolit

Zeolit merupakan struktur kristal alumina-silika terhidrat dengan struktur tiga dimensi terbuka yang terbentuk oleh  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  dan  $(\text{AlO}_4)^{-5}$  tetrahedral yang dihubungkan oleh atom oksigen membentuk rongga-rongga yang saling berhubungan menjadi suatu sistem saluran (jaringan).<sup>(4)</sup>

Rumus umum dari komposisi zeolit adalah :



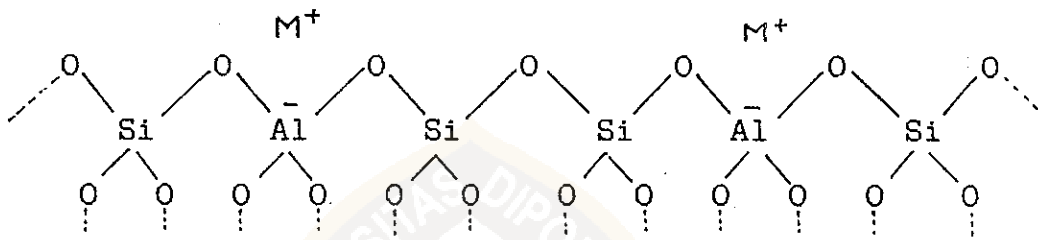
dimana :

M : kation dengan muatan n yang menetralkan muatan kerangkanya.

{ } : kerangka alumina-silika

z : jumlah molekul air yang terhidrat

Rumus diatas menunjukkan struktur satu unit sel dari zeolit dan bagian didalam kurung menunjukkan komposisi kerangkanya.<sup>(4)</sup> Sedangkan gambar struktur umum zeolit adalah :



Gb.1. Struktur Zeolit

Satuan bangun zeolit merupakan kerangka tetrahedral dari atom-atom oksigen berbentuk unit-unit kecil TO<sub>4</sub> ( T : Si atau Al ). Unit-unit TO<sub>4</sub> ini merupakan pembangun dasar struktur zeolit.<sup>(3)</sup>



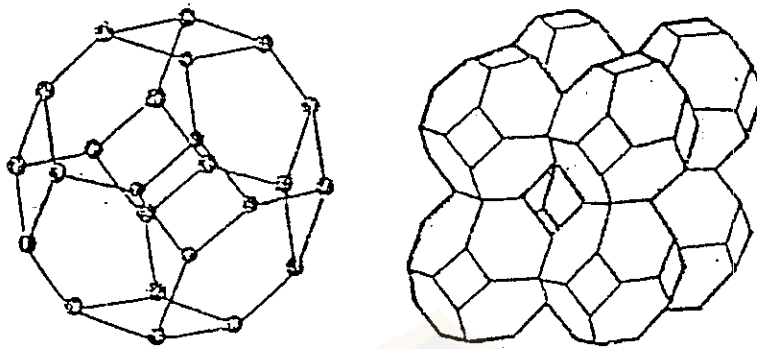
Gb.2. Unit Pembangun Sekunder

Unit-unit dasar ini biasanya mempunyai atom pusat  $\text{Si}^{4+}$ , namun dalam proses selanjutnya  $\text{Si}^{4+}$  ini akan digantikan oleh atom  $\text{Al}^{3+}$  melalui proses substitusi isomorfik, dan apabila hal tersebut terjadi maka akan terbentuk muatan negatif satu dalam struktur tetrahedral tersebut.<sup>(9)</sup> Dalam perkembangan selanjutnya diketahui bahwa muatan negatif satu kerangka alumina-silika ini akan dinetralkan oleh kation pengganti yang menempati rongga-rongga dalam kerangka tersebut.<sup>(9)</sup>

Topologi zeolit dalam hal ini digambarkan sebagai Unit Pembangun Sekunder atau Secondary Building Unit (SBU). Dalam SBU-SBU tersebut Si dan atau Al menempati sudut struktur dan digambarkan membentuk jaringan yang melingkar. Sedangkan atom oksigen terdapat di tengah garis yang hanya dapat digambarkan secara tiga dimensi. Kristalinitas zeolit ditentukan oleh perbedaan bentuk dan ukurannya. Dalam hal ini dapat dibuat dalam jumlah yang lebih besar dengan jalan mengkombinasikan "blok-pembangun" (*Building Block*) yang membentuk rongga-rongga dan sistem saluran. Salah satu diantaranya adalah bentuk oktahedron terpotong yang lebih umum diketahui sebagai sangkar sodalit (*Sodalit Cage*) atau beta cage.

Tiap sangkar sodalit mengandung 24 ikatan tetrahedron. Ikatan sangkar selanjutnya akan membentuk suatu zeolit yang berbeda-beda. Sangkar sodalit yang terikat melalui cincin ganda lingkaran 4 akan membentuk zeolit A. Sedangkan zeolit X dan Y terbentuk melalui ikatan ganda

lingkar 6. Hasil pembentukan sangkar yang lebih besar yang mengandung 26 unit tetrahedral seperti pada kebanyakan faujasit disebut dengan Super cage yang berdiameter 12,7 amstrong. Tiap-tiap struktur zeolit mengandung saluran-saluran unik yang tersusun membentuk variasi jaringan satu, dua atau tiga dimensi.<sup>(3)</sup>



Gb.3. Sangkar Sodalit

Menurut kejadiannya secara garis besar terdapat tiga macam zeolit alam yaitu : zeolit yang berasal dari batuan vulkanik, dari batuan sedimentasi dan zeolit dari batuan metamorfosa yang karena proses pelapukan alam lebih lanjut membentuk mineral zeolit. Zeolit alam vulkanik biasanya mempunyai sifat kimia dan fisik yang kompleks dan porous, termasuk didalam kelompok ini adalah zeolit jenis philipsit, faujasit, mordenit dan chabasit. Sedangkan zeolit dari batuan sedimen mempunyai butiran yang lebih kecil dengan metamorfosis yang rendah. Termasuk didalam jenis ini adalah zeolit jenis Chlipnotilolit, analcim, erionit dan sebagian kecil chabasit. Zeolit alam yang berasal dari batuan metamorfis mempunyai perbedaan yang

nyata pada permukaan endapan zeolit dan mempunyai tingkat metamorfis tertentu.<sup>(9)</sup>

### 2.3. Metode Modifikasi Zeolit

Beberapa perlakuan diperlukan untuk mendapatkan zeolit dengan bentuk yang berbeda-beda atau komposisi Si/Al yang sesuai untuk penerap anion. Menurut Hamdan (1992) modifikasi zeolit dimaksudkan untuk mengubah struktur kerangka zeolit, kation pengganti, ukuran pori atau rongganya maupun perbandingan alumina-silikanya. Beberapa teknik modifikasi yang paling umum dipakai menurut Hamdan adalah proses dehidrasi, proses pertukaran ion, kalsinasi dan proses dealuminasi.<sup>(9)</sup>

#### 2.3.1. Proses Dehidrasi

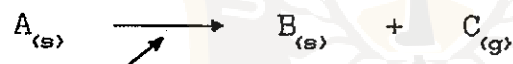
Dehidrasi adalah proses yang bertujuan untuk melepas molekul-molekul air dari kisi kristalnya sehingga membentuk suatu rongga dengan permukaan yang lebih besar dan tidak lagi terlindungi yang sangat berpengaruh terhadap proses adsorpsi. Pada umumnya struktur kerangka zeolit akan mengalami penyusutan namun tidak akan terjadi perubahan yang nyata pada kerangka dasarnya. Dalam hal ini diasumsikan seolah-olah molekul air mempunyai posisi yang spesifik tetapi tidak mempunyai fungsi struktur primer dan dapat dikeluarkan secara reversibel. Proses dehidrasi mempunyai fungsi utama melepas molekul air dari kerangka zeolit sehingga mempertinggi keaktifan zeolit.

### 2.3.2. Penukar Ion

Pertukaran ion dalam zeolit adalah proses dimana ion asli yang terdapat dalam intrakristalin dapat diganti dengan kation lain dari larutan. Secara garis besar pertukaran ion dalam zeolit tergantung pada muatan dan jari-jari kation yang terlibat didalam pertukaran tersebut, disamping pengaruh konsentrasi kation dalam larutan, temperatur dan sifat khas dari struktur zeolit itu sendiri.

### 2.3.3. Kalsinasi

Menurut Hamdan kalsinasi adalah perlakuan thermal dengan suhu pemanasan yang relatif lebih tinggi dibandingkan dengan pemanasan biasa yang hanya berkisar antara  $100^{\circ}\text{C}$ - $110^{\circ}\text{C}$ . Secara garis besar oleh Mikhail, reaksi kalsinasi zat padat dapat digambarkan sebagai berikut :



Diperkirakan dengan pemanasan yang tepat akan terjadi dekomposisi tiap kristal  $A_{(s)}$ , hingga akan menaikkan jumlah kristal  $B_{(s)}$ . Kristal B metastabil atau merupakan pseudo kristal A. Artinya keadaan atom/ion B tetap berada dalam posisi yang sama dengan A sehingga ruang/hole yang ditinggalkan oleh pelepasan gas C tetap ada dan berpengaruh terhadap proses adsorpsinya. Produk yang dihasilkan mempunyai luas permukaan yang besar. <sup>(10)</sup>

#### 2.3.4. Dealuminasi

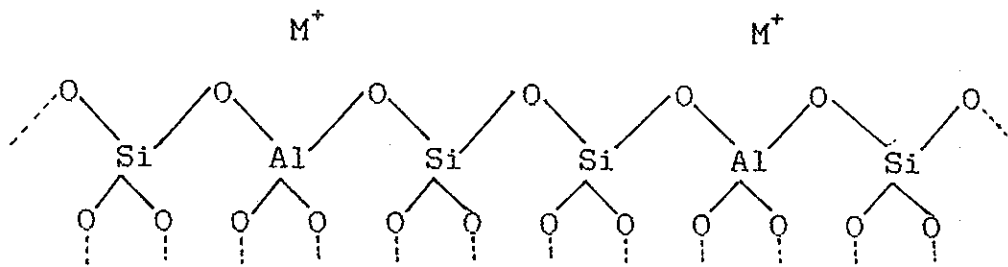
Dalam proses dealuminasi dipelajari terlebih dahulu bahwa dalam kenyataannya zeolit dapat berperan sebagai asam Bronsted dalam bentuk H-zeolit. Keasaman Bronsted pada zeolit akan menaikkan kandungan Aluminanya. Sedangkan untuk satu kepentingan tertentu diharapkan perbandingan Si/Al-nya besar sehingga diharuskan untuk mengurangi kandungan Al dengan proses dealuminasi. Namun pada dasarnya proses dealuminasi hanya "mengusir" tetrahedral Al dari kerangka zeolit tanpa melepas Al dari struktur zeolitnya. Salah satu teknik pembentukan zeolit kekurangan Al adalah perlakuan kalsinasi bentuk  $\text{NH}_4^-$  zeolit. Sisi kosong (*defect site*) yang ditinggalkan oleh Al ini akan diisi oleh Si dan bentuk ini mempunyai kestabilan yang tinggi.<sup>(9)</sup>

#### 2.4. Pertukaran Ion Pada Zeolit

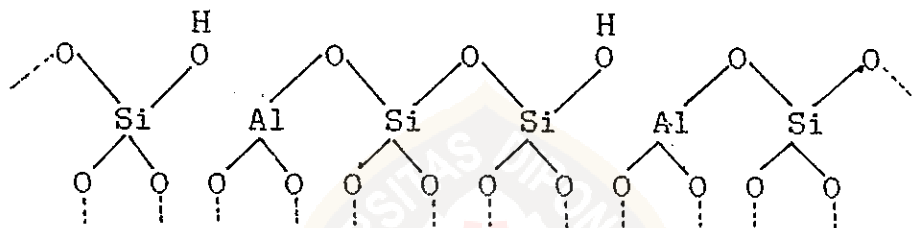
Gugus aktif zeolit melibatkan beberapa faktor yang berbeda, antara lain : logam penyeimbang muatan, gugus hidroksil maupun gugus lain yang terikat didalamnya.

Gugus aktif berbeda akan berpengaruh terhadap fungsi zeolit sebagai penukar ion. Gugus aktif penukar kation dimiliki oleh zeolit mempunyai kation dalam rongga sebagai penyeimbang muatan yang dapat dipertukarkan dengan kation lain bila suatu larutan elektrolit dilewatkan dalam padatan zeolit.

Struktur zeolit sebagai penukar anion



Apabila zeolit berperan sebagai penukar anion maka gugus yang sangat berperan adalah gugus hidroksil sebagai anion yang mudah untuk dipertukarkan (*leaving group*).<sup>(12)</sup>



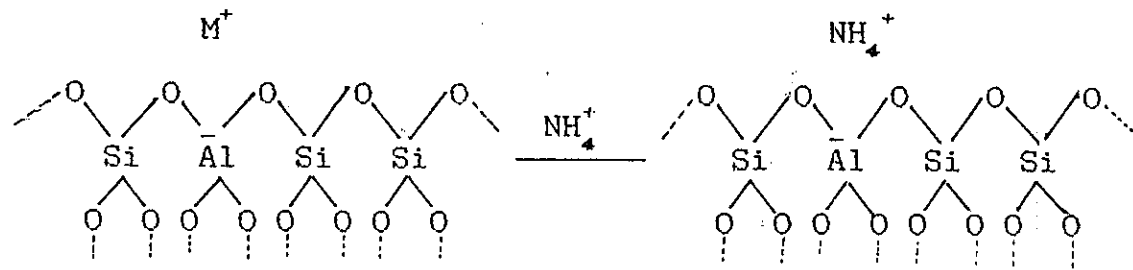
### 2.5.1. Pembentukan Gugus Hidroksil Pada Zeolit

Gugus hidroksil pada kerangka zeolit memegang peranan yang sangat penting dalam pertukaran anion. Berbagai metode dapat dilakukan untuk membentuk gugus hidroksil pada zeolit, antara lain :

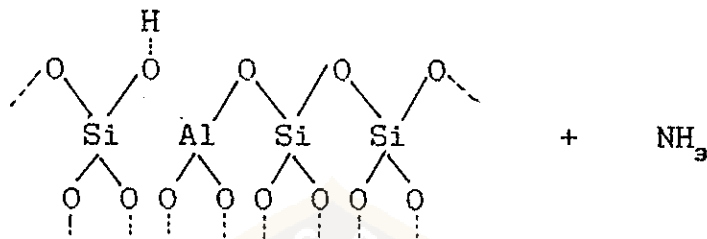
a. Melalui pertukaran ion amonium yang diikuti dengan dekomposisi thermal.<sup>(12)</sup>

Mula-mula terjadi dekationisasi M-zeolit menjadi  $NH_4^+$  Zeolit, kemudian dengan adanya perlakuan panas  $NH_4^+$ -zeolit akan membentuk gugus hidroksil pada kerangkanya.<sup>(12)</sup>

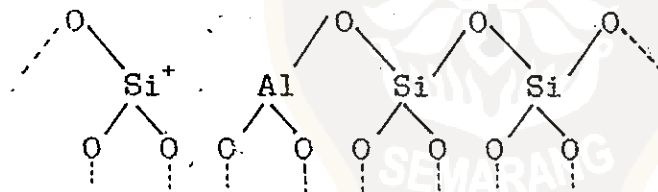




pemanasan  
> 300°C

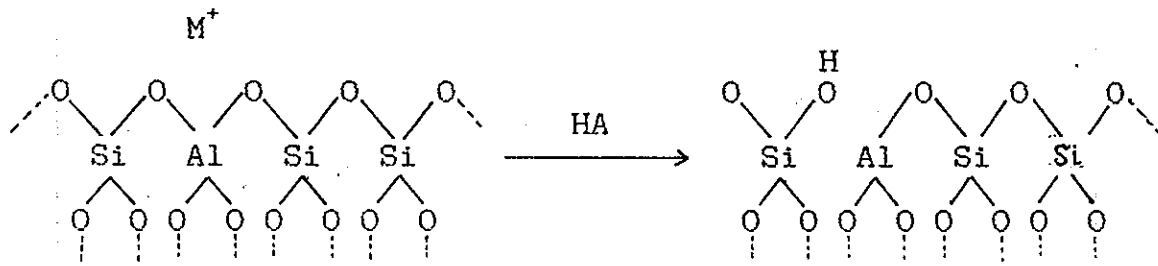


Bila pemanasan dilanjutkan hingga temperatur 700°C, maka struktur akan berubah menjadi<sup>(19)</sup>



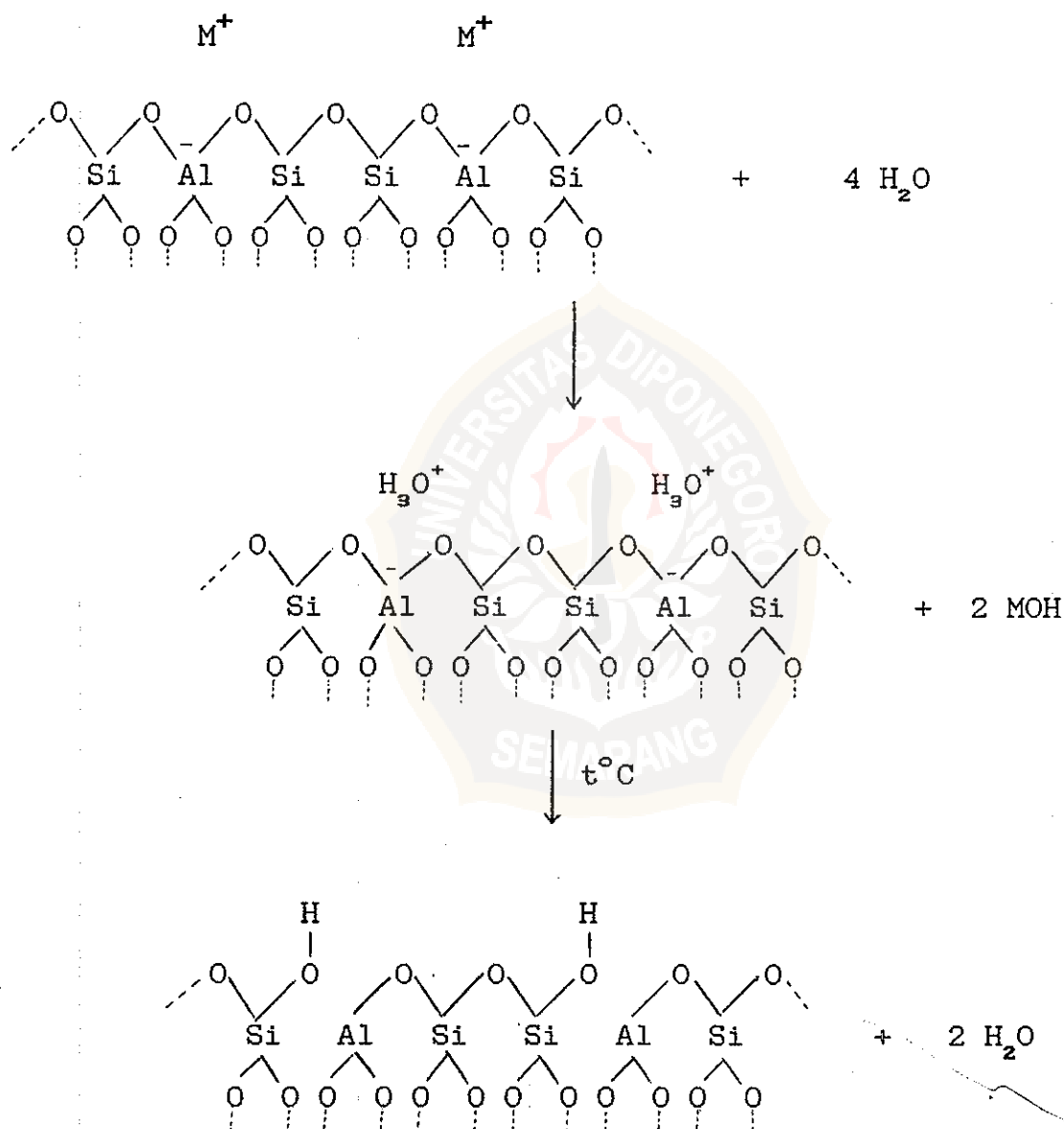
b. Melalui perlakuan asam.<sup>(12)</sup>

Gugus hidroksil dapat terbentuk dengan perlakuan asam. karena sifat zeolit yang rentan terhadap asam



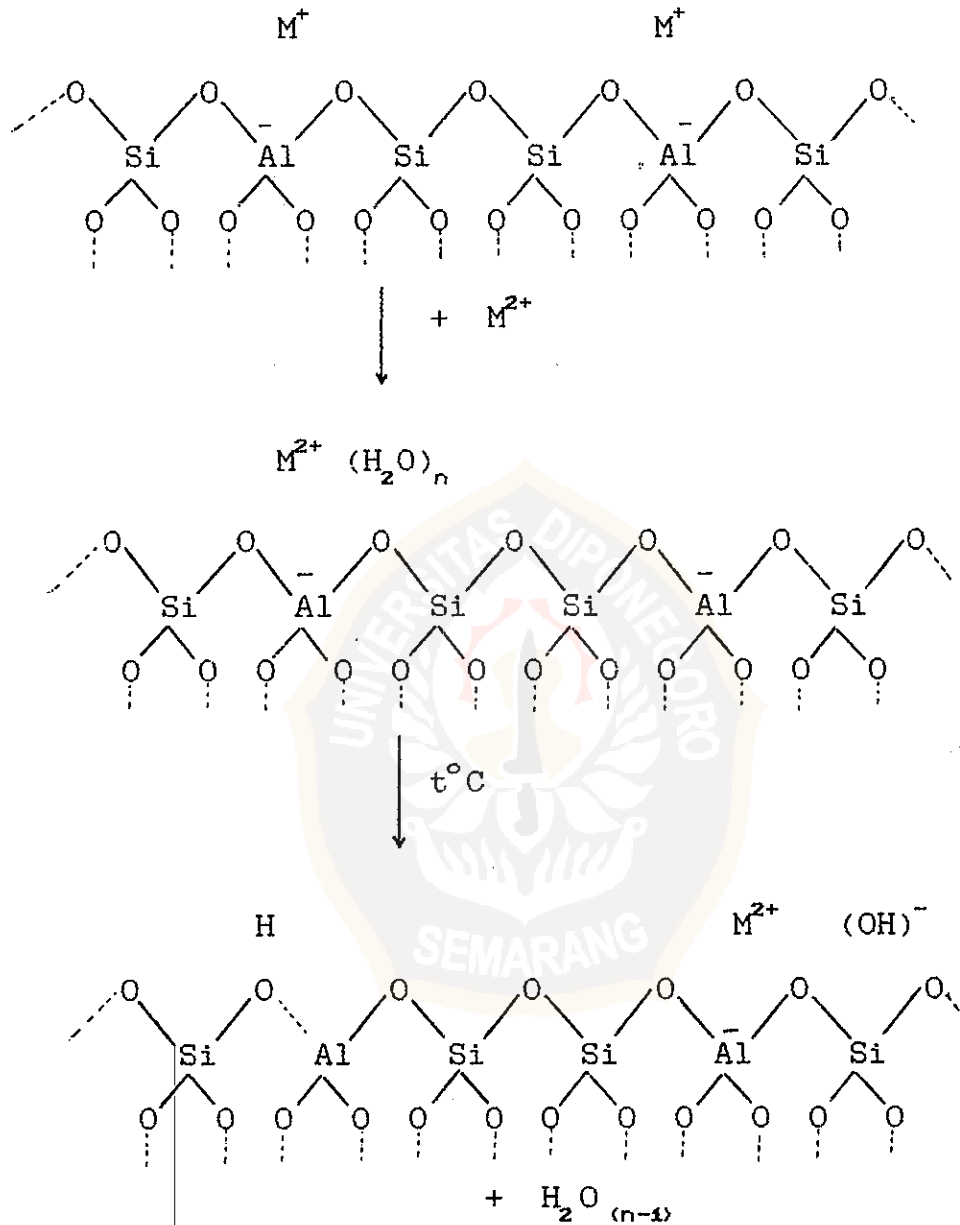
c. Melalui perlakuan dengan air.<sup>(9)</sup>

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



d. Melalui pertukaran kation polivalen <sup>(12)</sup>

Dalam metode ini gugus hidroksil terjadi akibat proses disosiasi air, dimana hal tersebut biasanya terjadi pada zeolit yang mengandung kation polivalen.



## 2.5. Penyerapan (Adsorpsi)

Adsorpsi adalah proses penyerapan suatu zat pada permukaan zat yang lain. Zat yang terserap disebut dengan adsorbat dan zat penyerap disebut dengan adsorben. Peristiwa adsorpsi terjadi karena adanya gaya tarik-menarik molekul di permukaan adsorben. Proses penyerapan ini bersifat selektif.

Sesuai dengan hipotesa isotherm Langmuir menyatakan bahwa tempat adsorpsi selalu tertentu atau molekul-molekul zat teradsorpsinya terjadi pada tempat-tempat tertentu yang aktif, sehingga adsorpsinya hanya setebal satu molekul, sedangkan jumlah molekul teradsorpsi maksimum tak dapat lebih dari jumlah tempat yang tersedia. Oleh karena itu maka teori isotherm Langmuir biasa disebut dengan teori lapisan tunggal (monolayer) dan laju adsorpsinya sama dengan laju desorpsinya. Hipotesa Isotherm Langmuir berlaku dengan asumsi bahwa tidak ada interaksi molekul sejenis serta permukaan adsorben dianggap seragam.

Dengan pendekatan yang telah kita uraikan diatas dapat kita asumsikan mekanisme adsorpsinya, dimana :

$S_0$  : fraksi adsorben yang kosong

$S_1$  : fraksi adsorben yang tertutup oleh adsorbat atau jumlah adsorbat yang teradsorpsi

atau

$S_0$  :  $1 - S_1$

Karena adanya pengaruh tekanan maka laju adsorpsi sebanding dengan fraksi yang kosong dikalikan dengan tekanan

$$dS_0/dt : K_1 \cdot S_0 \cdot P$$

sedangkan laju desorpsi sebanding dengan permukaan yang tertutup

$$dS_1/dt : K_2 \cdot S_1$$

Dengan asumsi bahwa laju adsorpsi sama dengan laju desorpsi, maka akan diperoleh persamaan

$$K_1 \cdot S_0 \cdot P = K_2 \cdot S_1$$

$$K_1 \cdot (1 - S_1) \cdot P = K_2 \cdot S_1$$

$$S_1 : \frac{K_1 \cdot P}{K_2 + K_1 \cdot P} \quad (1)$$

misalkan

$$K_1/K_2 : b$$

$$Y : K_1 S$$

$$a : K \cdot b$$

maka

$$S_1 : \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (2)$$

$$Y : \frac{a \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (3)$$

dari penurunan persamaan-persamaan diatas diperoleh :

$$\frac{P}{Y} : \frac{1}{a} + \frac{b}{a} P \quad (4)$$

dimana

$K_1$  : tetapan laju adsorpsi

$K_2$  : tetapan laju desorpsi

$K$  : tetapan laju penyerapan

$Y$  : jumlah gas yang teradsorpsi per unit luas per unit massa

$P$  : tekanan kesetimbangan

