

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zeolit

Zeolit merupakan mineral yang secara kimia termasuk golongan mineral silika dan dinyatakan sebagai alumina silikat terhidrasi. Zeolit merupakan hasil produk sekunder yang stabil pada kondisi permukaan, baik yang berasal dari proses sedimentasi, pelapukan maupun aktivitas hidrotermal (Tsitsivilli, 1992, Sutarti, 1994).

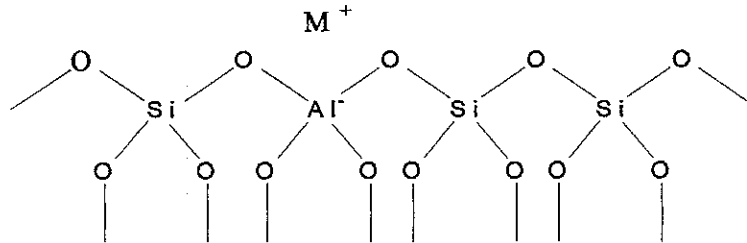
Zeolit alam yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari Wonosari Daerah Istimewa Yogyakarta. Adapun komposisi mineral zeolit alam tersebut disajikan dalam tabel 2.1.

Tabel 2.1 Komposisi mineral zeolit alam Wonosari (Imedai, 2002)

Jenis mineral	Kadar (%)
SiO ₂	62,18
Al ₂ O ₃	11,97
Fe ₂ O ₃	1,05
CaO	0,96
MgO	1,80
K ₂ O	1,60
Na ₂ O	0,29

Zeolit merupakan padatan kristal berongga dimana struktur kerangka zeolit tersusun dari jaringan tetrahedral alumina-silikat tiga dimensi. Rongga-

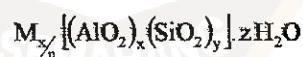
rongga pada zeolit terisi oleh ion logam alkali atau alkali tanah sebagai penyeimbang muatan. Struktur kerangka zeolit digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2.1 Struktur kerangka zeolit (Tsitsivilli, 1992)

Zeolit memiliki struktur 3 dimensi yang tersusun atas unit-unit tetrahedral SiO_4 dan AlO_4^- yang saling berhubungan dengan oksigen. Kerangka ini pada umumnya bersifat terbuka, terdapat rongga-rongga dan ruang kosong yang ditempati oleh molekul air dan kation M^+ sebagai penyeimbang muatan AlO_4^- yang dapat dipertukarkan (Bruce dkk., 1979, Tsitsivilli, 1992).

Zeolit terdiri atas tiga komponen yaitu kation yang dapat dipertukarkan, kerangka alumina-silikat dan air. Oleh karena itu secara umum zeolit dapat dinyatakan dengan rumus umum:



dimana M adalah kation alkali atau alkali tanah bervalensi n yang dapat dipertukarkan; $[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]$ merupakan kerangka alumina-silikat; dan $z\text{H}_2\text{O}$ adalah air zeolit (Bruce dkk., 1979).

Zeolit memiliki struktur berongga yang terisi oleh air dan kation yang dapat dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu, oleh sebab itu zeolit dapat

dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, adsorben dan katalis (Sutarti, 1994, Dyer, 1988). Sifat zeolit yang menyebabkan dimanfaatkan sebagai adsorben adalah adanya struktur berongga sehingga ion atau molekul yang teradsorpsi akan terdifusi ke dalam sisi rongga zeolit dan didistribusikan ke seluruh bagian intrakristalin yang menyebabkan ion atau molekul tersebut terperangkap di dalamnya (Ishizaki dkk., 1998).

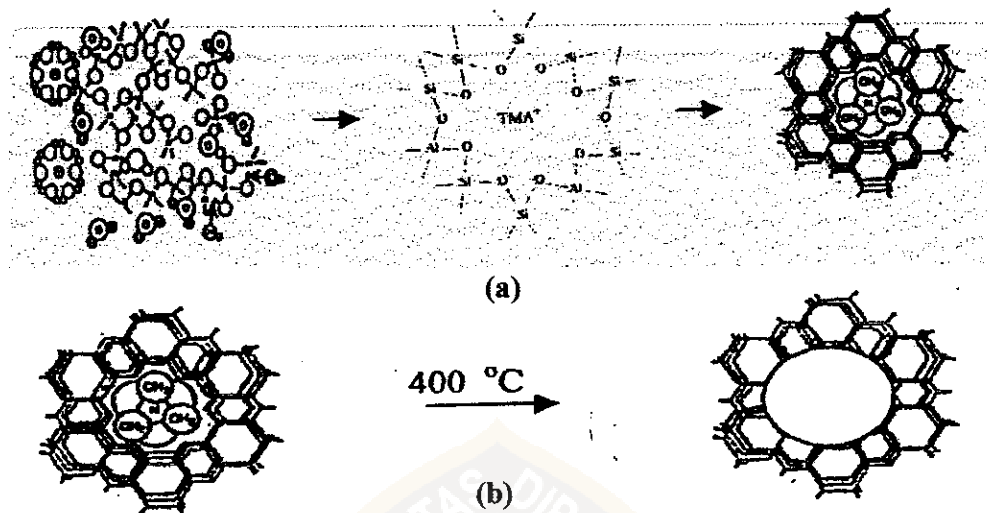
2.2 Modifikasi Zeolit

Suatu material berpori seperti zeolit dapat dilakukan modifikasi terhadap ukuran porinya. Perlakuan hidrotermal, kalsinasi, dan penggunaan molekul pengarah dapat menghasilkan ukuran pori tertentu.

2.2.1 Hidrotermal

Proses hidrotermal dalam pembentukan material berpori seperti zeolit dilakukan dengan pemanasan pada tekanan tinggi (dihasilkan oleh uap air yang tertahan) terhadap fasa gel yang merupakan campuran antara larutan molekul pengarah dengan larutan bahan utama pembentuk zeolit yaitu silika dan alumina dalam bentuk aktif. Pemanasan tersebut dilakukan pada temperatur melebihi titik didih air sehingga terbentuk uap air. Uap air tetap tertahan di dalam sistem atau disuplai secara terus menerus dari luar sistem menggunakan autoklaf khusus atau mempertahankan uap air menggunakan autoklaf tertutup. Jumlah uap air, temperatur hidrotermal dan waktu hidrotermal dapat diatur sehingga luas permukaan dan ukuran pori dapat diefektifkan (Vansant, 1990).

Mekanisme reaksi yang terjadi dalam hidrotermal adalah pembentukan inti kerangka zeolit dan akan menjadi pori setelah kalsinasi (Barrer, 1982, Ishizaki dkk., 1998) seperti pada gambar 2.2 (a) dan (b)



Gambar 2.2. Mekanisme reaksi (a) hidrotermal (b) kalsinasi (Wason, 1989)

Proses hidrotermal ditujukan untuk mengarahkan pori sesuai ukuran molekul pengarah. Pembentukan kerangka zeolit dengan bantuan molekul pengarah akan menghasilkan ukuran pori yang lebih besar (Ishizaki dkk., 1998). Ketika proses hidrotermal berlangsung, partikel-partikel kecil bergabung sehingga mengalami perubahan ukuran menjadi bertambah besar. Partikel-partikel berukuran kecil berkurang, sebagai gantinya muncul partikel berukuran besar. Peristiwa tersebut diakibatkan adanya sintering. Sintering adalah suatu proses pepadatan partikel dengan atau tanpa adanya fasa cair sebagai medium transport yang terjadi pada pemanasan dengan temperatur tinggi. Proses ini dipercepat oleh

adanya fasa cair yang berfungsi sebagai medium transportasi dari satu partikel ke partikel lain (Ribeiro dkk., 1984).

2.2.2 Kalsinasi

Kalsinasi adalah perlakuan pemanasan yang dilakukan pada temperatur tinggi di dalam tanur dengan tujuan mendekomposisi molekul pengarah yang masih tertinggal pada material hasil hidrotermal sekaligus pematapan kerangka padatan kristal. Setelah molekul pengarah terdekomposisi akan diperoleh padatan kristal berpori dengan kerangka yang terbuka dan berongga sesuai dengan ukuran molekul pengarah (Ribeiro dkk., 1984). Mekanisme dekomposisi molekul pengarah melalui kalsinasi disajikan pada gambar 2.2 (b).

Secara umum, reaksi kalsinasi zat padat dapat digambarkan sebagai berikut:



Diperkirakan dengan pemanasan yang tepat akan terjadi dekomposisi tiap kristal A sehingga menaikkan jumlah kristal B. Kristal B metastabil atau merupakan pseudokristal A, artinya keadaan atom atau ion B tetap berada dalam posisi sama dengan A sehingga ruang yang ditinggalkan oleh pelepasan gas C tetap ada dan berpengaruh terhadap proses adsorpsinya. Proses kalsinasi diharapkan terjadi proses transisi fasa yang akan mengubah tata struktur zeolit (Rabo, 1976).

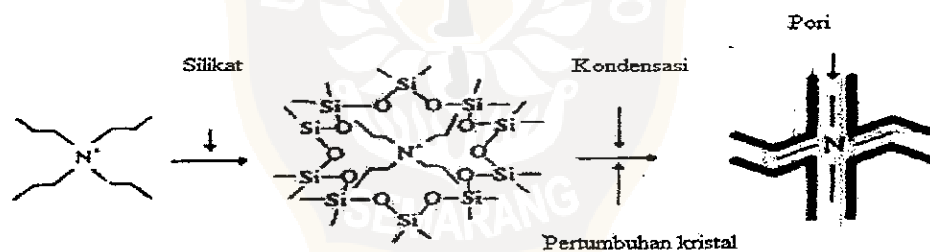
2.2.3 Modifikasi Pori Menggunakan Surfaktan sebagai Molekul Pengarah

Surfaktan adalah zat aktif permukaan yang pada konsentrasi rendah dalam suatu sistem, mempunyai sifat teradsorpsi pada permukaan. Surfaktan ada tiga

macam yaitu: anionik, non ionik dan kationik. Surfaktan sebagai molekul pengarah dapat digunakan untuk mengontrol ukuran pori dalam sintesis zeolit dengan perlakuan hidrotermal. Dekomposisi surfaktan setelah proses hidrotermal dilakukan melalui kalsinasi (Ishizaki dkk., 1998).

Luas permukaan dan distribusi pori tergantung dari muatan surfaktan yang ditambahkan. Surfaktan nonionik akan meningkatkan luas permukaan karena pembentukan mesopori yang tinggi, surfaktan anionik akan menurunkan luas permukaan karena penurunan volume mesopori. Penambahan surfaktan kationik pada konsentrasi rendah akan menurunkan luas permukaan, tetapi pada konsentrasi tinggi akan meningkatkan luas permukaan (Rossen, 1976).

Berbagai jenis garam amonium dan surfaktan telah digunakan untuk mengontrol distribusi ukuran pori pada sintesis material berpori. Mekanisme pembentukan padatan berpori dari silika gel dengan molekul pengarah TPA (Tetrapropilammonium) dijelaskan pada gambar 2.3 (Feijen dkk., 1994).



Gambar 2.3 Mekanisme pembentukan pori material silika menggunakan molekul pengarah TPA

2.3 Spektra Inframerah Zeolit

Bila sinar inframerah dilewatkan melalui cuplikan, maka sejumlah frekuensi diserap sedang frekuensi yang lain diteruskan/ditransmisikan tanpa

diserap. Intensitas pita dinyatakan dengan transmitans (T) atau absorbans (A). Transmitans ialah nisbah antara kuat sinar yang dikirimkan oleh sebuah cuplikan dan kuat sinar yang diterima oleh cuplikan tersebut. Absorbans ialah logaritma kebalikan transmitans: $A = \log (1/T)$. Jika kita menggambar antara persen transmitansi lawan frekuensi maka akan dihasilkan suatu spektrum inframerah (Sastrohamidjojo, 2001 dan Silvesterstein, dkk., 1986).

Terdapat dua macam getaran dengan molekul, yaitu getaran ulur dan getaran tekuk. Getaran ulur adalah suatu getaran berirama di sepanjang sumbu ikatan sehingga jarak antaratom bertambah atau berkurang. Getaran tekuk dapat terjadi karena nisbah sudut-sudut ikatan antar ikatan pada sebuah atom (Silvesterstein, dkk., 1986).

Spektroskopi inframerah jauh telah diaplikasikan untuk penentuan struktur zeolit. Interpretasi awal menyatakan inframerah mempunyai spesifikasi untuk menentukan struktur tipe dan golongan, serta struktur subunit seperti cincin ganda dan besarnya ukuran pori. Hal ini memberikan acuan bahwa struktur utama yang terdapat dalam zeolit dapat dideteksi dari pola vibrasi inframerah (Flaningen & Khatami, 1971 dan Karge, 2001).

2.4 Difraksi Sinar-X

Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang antara 0,1-1 nm, dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron energi tinggi. Elektron mengalami perlambatan saat masuk ke dalam logam dan menghasilkan radiasi dengan jarak panjang gelombang kontinu yang disebut Breustrahlung.

Pada gelombang kontinu ini, tertumpuk beberapa puncak tajam berintensitas tinggi berasal dari interaksi antara elektron datang dengan elektron pada kulit dalam atom. Tumbukan ini mengeluarkan elektron, dan elektron dengan energi tinggi masuk ke tempat kosong dengan memancarkan kelebihan energinya sebagai foton sinar-X (Atkins, 1997).

Difraksi sinar-X ini dapat digunakan untuk identifikasi mineral logam, struktur kristal, kemurnian fase, kristalinitas dan ukuran partikel. Pada analisis, teknik difraksi hanya dapat membaca struktur. Pola difraksi adalah hubungan atau plot intensitas yang memiliki fungsi 2θ , dimana θ adalah sudut difraksi pada kondisi Bragg. Sinar jatuh pada lapisan zeolit menghasilkan spektrum pada detektor. Detektor yang menerima sinar-X dari sampel berputar pada radius konstan. Permukaan detektor tegak lurus terhadap arah sinar-X tepat dengan sudut Bragg (Fransen, 2002). Ketika sinar-X monokromatik mengenai bidang kristal yang saling berdekatan, sinar-X yang dihamburkan akan meninggalkan kristal dengan panjang gelombang kira-kira sama dengan jarak antar atom. Jika beberapa syarat geometrik dipenuhi, sinar-X dihamburkan dari bidang kristal bercampur secara konstruktif menghasilkan sinar terdifraksi. Kondisi ini didefinisikan oleh persamaan Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

dengan

n: bilangan bulat λ : panjang gelombang sinar-X yang digunakan

θ : sudut difraksi d: jarak antarbidang kristal

Kondisi Bragg dipenuhi untuk perbedaan jarak d pada polikristalin dengan memvariasi sudut θ . Difraktometer mengukur sudut 2θ , sudut antara sinar datang dan sinar terdifraksi. Pengeplotan posisi sudut dan intensitas yang dihasilkan puncak difraksi menghasilkan pola yang disebut difraktogram, yang khas (sidik jari) dari bentuk yang ada di dalam sampel (Winteh, 2002).

Zeolit murni dalam kristal padat memiliki bentuk atau pola karakteristik difraksi sinar-X yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi zeolit serta kemurniannya (Hamdan, 1992, dan McCusker, 2001).

2.5 Luas Permukaan

Metode penentuan luas permukaan suatu padatan didasarkan pada adsorpsi gas. Adsorpsi gas terjadi karena ada interaksi gaya-gaya pada permukaan padatan dengan molekul-molekul gas. Metode umum yang digunakan untuk menentukan luas permukaan didasarkan pada adsorpsi lapis tunggal (monolayer). Langmuir menurunkan persamaan dengan menyamakan kecepatan adsorpsi dan kecepatan desorpsi. Teori yang lebih umum digunakan adalah teori Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Lowell & Shield, 1984).

Berdasarkan teori BET, luas permukaan zat padat berpori dapat dihitung dengan menggunakan isoterm adsorpsi. Metode ini sesuai untuk mengukur luas permukaan pori material meso dan mikro semacam zeolit. Persamaan BET dalam interpretasi adsorpsi isotermis pada tahun 1983 diterima sebagai metode yang umum untuk menentukan luas permukaan dari data adsorpsi, dengan persamaan isoterm adsorpsi sebagai berikut:

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P^0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m \times C} + \frac{C - 1}{W_m \times C} \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (2.1)$$

dengan

W_m : berat gas yang teradsorpsi pada monolayer

W : berat gas yang teradsorpsi

P : tekanan gas adsorbat pada suhu T

P^0 : tekanan uap jenuh adsorbat

C : konstanta BET

Teori BET menyebutkan bahwa permukaan tidak tertutup secara sempurna selama tekanan uap jenuh belum tercapai. Teori BET pada keadaan awal atau tekanan rendah cocok digunakan untuk menghitung luas permukaan. Untuk gas nitrogen pada suhu 77 K, teori BET berlaku pada tekanan relatif ($\frac{P}{P^0}$) dari 0,05 sampai 0,35 (Lowell & Shield, 1984). Kemudian luas permukaan S_{BET} (m^2/g) dapat diketahui dari persamaan:

$$S_{BET} = \frac{W_m \times \bar{N} \times \omega}{\bar{M}} \quad (2.2)$$

dengan \bar{N} adalah bilangan Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ molekul/mol); ω merupakan luas permukaan molekul teradsorpsi ($16,2 \times 10^{-20}$ m^2 untuk gas N_2); dan \bar{M} adalah berat molekul adsorbat ($N_2 = 28,0314$ g/mol) (Lowell & Shield, 1984).

2.6 Analisis Pori Menggunakan Metode Adsorpsi Gas

Metode adsorpsi gas untuk menentukan ukuran pori dan distribusi pori didasarkan oleh persamaan Kelvin yang menghubungkan tekanan dengan ukuran pori. Dengan asumsi bahwa pada pori yang lebih kecil akan terisi adsorbat pada perbandingan tekanan yang lebih rendah. Kelvin menurunkan persamaan sebagai berikut:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma\bar{V}}{rRT} \cos\theta \quad (2.3)$$

dengan P adalah tekanan cairan yang teradsorpsi pada jari-jari r dan P_0 merupakan tekanan uap jenuh adsorbat pada suhu kamar. \bar{V} dan γ adalah volume molar cairan dan tegangan permukaan serta θ adalah sudut kontak cairan dengan dinding pori (Lowell & Shield, 1984).

Volume pori total adalah volume gas yang diadsorpsi pada tekanan jenuhnya. Dengan asumsi bahwa tidak ada permukaan di luar dinding pori maka jari-jari rata-rata dapat dihitung menggunakan geometri silinder (Lowell & Shield, 1984). Perhitungannya dimulai dari rasio volume pori total dan luas permukaan BET, diperoleh persamaan:

$$\frac{\bar{r}_p}{2} = \frac{V_p}{S_{BET}} \quad (2.4)$$

dengan \bar{r}_p merupakan jari-jari rata-rata, V_p adalah volume pori total dan S_{BET} merupakan luas permukaan (Lowell & Shield, 1984).