

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Struktur Kristal dan Kimia Zeolit

Zeolit adalah kristal alumino silikat terhidrasi dengan kationnya dari alkali dan alkali tanah : seperti kalium, kalsium, magnesium, stronsium, dan barium. Kerangka struktur zeolit terdiri dari jaringan tetrahedra AlO_4 dan SiO_4 yang bergabung satu dengan lainnya melalui atom-atom O secara merata dan tidak terbatas membentuk tetrahedra yang mengandung saluran dan rongga. Molekul-molekul yang terserap dapat ditahan di dalam rongga dan salurannya. Lebih lanjut zeolit ditandai karena kemampuannya melepas dan menyerap air secara reversibel tanpa mengalami perubahan struktur yang berarti.⁽¹⁾

Meskipun telah lebih dari 30 jenis mineral zeolit yang telah ditemukan, namun hanya tujuh jenis saja yang dapat dimanfaatkan secara komersial. Hal ini disebabkan karena cadangan serta kemurnian yang tersedia cukup besar. Ketujuh jenis zeolit itu adalah : klinoptilolit, mordenit, erionit, analcin, ferrierit, kabazit, dan philipsit.⁽⁴⁾

Formula umum zeolit adalah :



dimana : M : kation dengan valensi n
 w : jumlah molekul air
 a,b : banyaknya struktur dalam kurung

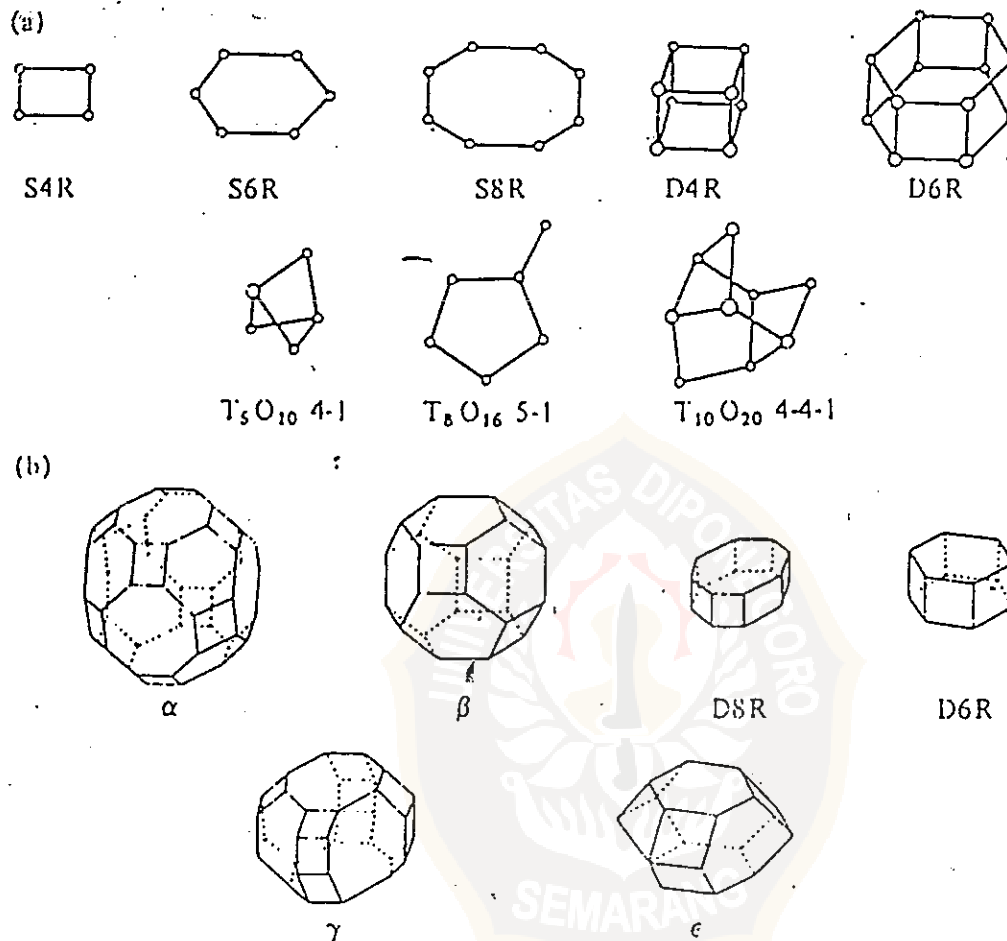
Jumlah (a+b) menunjukkan total tetrahedra dalam sel satuan, sedangkan nilai perbandingan b/a biasanya berkisar 1 - 5.

Berdasarkan jenisnya, zeolit dapat digolongkan ke dalam mineral tektosilikat yang terdiri dari 3 dimensi tetrahedra SiO_4^{4-} dengan keempat ion oksigennya terbagi merata terhadap tetrahedra yang terdekat. Pori-pori yang seragam memungkinkan zeolit dapat berfungsi sebagai penyaring molekul. Struktur silika zeolit dibangun dari tetrahedra (Si, Al) O_4 . Muatan negatif dari kerangka disetimbangkan oleh ion logam alkali atau alkali tanah yang terdapat di luar tetrahedra. Jumlah kation pada masing-masing zeolit berbeda. Klinoptilolit, kandungan kation yang terbanyak adalah Na dan K, sedangkan pada mordenit adalah kation Na dan Ca. ^(4.7.8)

Struktur zeolit dapat dibagi menjadi tiga (3) bagian :

1. Kerangka aluminosilikat
2. Inter koneksi ruang kosong pada kerangka yang mengandung kation M dan
3. Molekul air yang berada sebagai fasa yang terkurung (occluded phase).

Zeolit dikelompokkan dalam satuan bangun dasar (fundamental building unit). Satuan-satuan itu termasuk satuan bangun utama tetrahedra TO_4 , dan bangun sekunder

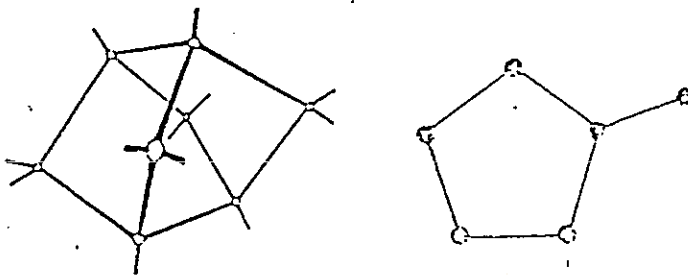


Gambar 1. (a) satuan bangun sekunder struktur zeolit menurut Meier (1968); (b) bentuk - bentuk polihedra pada kerangka zeolit.⁽⁴⁾

terdiri dari tetrahedra cincin tunggal 4, 5, 6, 8, 10, 12 dan tetrahedra cincin ganda 4, 6, dan 8, dan polihedra

simetri. Beberapa bentuk satuan bangun sekunder dan polihedra simetri ditunjukkan pada gambar 1.⁽⁴⁾

Berdasarkan pengelompokan Breck, mordenit termasuk pada kelompok 6 yaitu kompleks 5-1, tetrahedra T_8O_{16} dan memiliki cincin 5, seperti ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 2. Beberapa bentuk konfigurasi tetrahedra T_8O_{16}

Kation zeolit yang tidak terletak pada kerangka struktur, umumnya digunakan untuk menyeimbangkan muatan pada kerangka struktur, sebagai contoh bila Al^{3+} disubstitusi pada tetrahedra Si^{4+} maka kerangka muatan memiliki komposisi $[(Al_x Si_{1-x})O_2]^{y-}$ masing-masing muatan elektrostatis akan diseimbangkan oleh ion-ion positif.⁽⁴⁾

$(SiO_2)_n$ disubstitusi menjadi $Na_x (AlO_2)_x (SiO_2)$

Kation penyeimbang muatan bisa menjalani pertukaran ion bila mengalami perlakuan dengan larutan garam. Komponen lain yang berada di luar struktur rangka adalah air yang mengisi rongga-rongga dalam saluran yang dapat dilepaskan melalui pemanasan. Pada beberapa jenis zeolit,

proses pemanasan atau dehidrasi mengalami perubahan struktur yang irreversibel dan juga pada letak ion.

Mordenit adalah satu dari sekian banyak mineral zeolit yang tersebar luas di alam. Dalam agregat mordenit biasanya disertai oleh kalsedon, kuarsa dan kristobalit. Sebagian besar mordenit berada sebagai sedimen dalam laut dan danau. Kandungan mordenit dalam zeolit kadang-kadang mencapai 70% atau lebih. Kation pengganti diwakili oleh Ca dan Na dalam rasio yang berbeda, K dan Mg ada dalam jumlah kecil. (2,4)

Mordenit berkemampuan untuk mengabsorpsi molekul benzena yang besar. Mordenit dibagi menjadi pori besar dan pori kecil bergantung dari komposisi kimia dari campuran dan temperaturnya. Pori yang besar dari mordenit dicapai pada temperatur yang ledih rendah dari 140°C . Semua mordenit alam memiliki pori yang lebih kecil. Pori mordenit yang kecil, akan berubah setelah perlakuan asam dan akan didapat pori yang lebih besar. Kenyataan ini disebabkan dengan bertambahnya pori yang tersedia dalam bentuk ikatan hidrogen. (4)

Mordenit dapat mengalami dealuminasi dengan perlakuan asam. Pemanasan pada temperatur tinggi menyebabkan hidrolisis pada Al-O tetrahedra dan terjadi dealuminasi. Perlakuan yang bervariasi dengan asam kuat dapat menghasilkan dealuminasi secara lengkap pada mordenit sintesis. Setelah perlakuan dengan HCl 1,5 N sebanyak lima

kali pada 96-97°C selama 90 menit aluminium berkurang sebanyak 90%.⁽⁴⁾

Dealuminasi menyebabkan perubahan parameter kisi dan jarak T-O, di lain pihak perlakuan asam dan dehidrasi menyebabkan atom Si akan menempati lokasi Al.

Dealuminasi menyebabkan pergeseran spektra infra merah karena vibrasi Al-O pada 1055 cm⁻¹ untuk zeolit awal dan pada 1027 dan 1095 cm⁻¹ setelah pendidihan dalam HCl 9,4N selama 18 jam.⁽⁴⁾

2.2. Dealuminasi Zeolit

Telah diketahui bahwa katalis yang memiliki perbandingan Si/Al yang tinggi yaitu berkisar 10 sampai 100 atau lebih akan memiliki keaktifan yang tinggi yang sangat cocok digunakan pada reaksi konversi senyawa hidrokarbon. Cara yang telah umum digunakan adalah dealuminasi. Telah banyak penelitian yang dilakukan untuk menentukan dan mempelajari dealuminasi zeolit, salah satu cara dealuminasi adalah perlakuan dengan asam yang menyebabkan lepasnya atom-atom Al dari kerangkanya. Diketahui bahwa untuk mendapatkan tipe asam Bronsted, zeolit dimodifikasi sehingga diperoleh zeolit dalam bentuk H-zeolit.⁽³⁾

Keasaman Bronsted akan meningkat dengan meningkatnya kandungan atom Al dalam kerangka. Namun hal ini mengakibatkan zeolit katalis yang memiliki atom Al tinggi

tidak tahan terhadap temperatur tinggi, sementara itu dalam pemakaiannya katalis dioperasikan pada suhu tinggi. Oleh karena itu perlu optimasi jumlah atom Al dalam kerangka agar diperoleh zeolit yang stabil terhadap temperatur tinggi tetapi memiliki keasaman yang tinggi agar diperoleh zeolit katalis yang memiliki performansi yang baik, selain itu perlu juga diperhatikan agar zeolit yang didealuminasi masih tetap memiliki struktur kristal. Untuk keperluan ini mordenit merupakan jenis zeolit yang sangat tepat mengingat ketahanannya terhadap asam.^(3,5)

Berdasarkan rasio Si/Al zeolit dapat digolongkan sebagai berikut :

a. Zeolit silika rendah (Low Silica)

Zeolit ini dapat dikatakan hampir jenuh oleh Al dalam kerangka komposisi dengan perbandingan molar Si/Al mendekati satu. Bentuk kerangka molekul merupakan tetrahedral aluminosilikat, banyak mengandung penukar kation. Kedua sifat ini menimbulkan permukaan yang sangat heterogen yang dapat diketahui melalui pori-pori material. Permukaannya sangat selektif untuk air, polar, berguna untuk pengeringan, pemurnian. Volume dari porinya sekitar $0,5 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

b. Zeolit menengah (Intermediate Zeolite)

Zeolit jenis ini lebih tahan terhadap panas maupun asam daripada silika rendah. Perbandingan Si/Al = 5. Permukaan dari intermediate silika ini masih heterogen dan

sangat selektif untuk air, dan molekul polar lainnya.

Contohnya : mordenit, erionit, chabasit, klinoptilolit

c. Zeolit silika tinggi (High Silica Zeolite)

Komposisinya berupa molekul penyaring dengan rasio Si/Al = 10-100 dan permukaannya mempunyai karakteristik lebih homogen. Zeolit jenis ini sangat kuat untuk menyerap molekul-molekul organik yang rendah kepolarannya dan hanya sedikit bereaksi dengan air dan molekul yang kepolarannya tinggi.⁽⁵⁾

2.3. Karakterisasi Zeolit

2.3.1. Difraksi Sinar X Bubuk (Powder X-ray diffraction)

Difraksi Sinar X Bubuk merupakan suatu metode penting untuk mengkarakterisasi zeolit secara kualitatif dan kuantitatif. Teknik yang biasa digunakan antara lain bertujuan untuk mengidentifikasi zeolit dimana suatu pola difraksi zeolit dapat dianggap sebagai sidik jari, tersedia juga informasi mengenai kemurnian fasa, kristalinitas, perubahan parameter kisi atau struktur yang dapat memungkinkan untuk menilai beberapa efek.⁽³⁾

Pola difraksi adalah hubungan atau plot intensitas difraksi yang memiliki hubungan parameter kisi atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ , dimana θ adalah sudut difraksi pada kondisi Bragg.^(6, 10)

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

d adalah jarak antar atom pada kisi kristal dan λ adalah panjang gelombang sinar X.

Sinar X adalah gelombang elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang antara $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$. Karena harga panjang gelombang ini sama dengan jarak antara bidang dalam kristal, maka sinar X ini banyak digunakan untuk mempelajari struktur kristal bahan yaitu dengan teknik difraksi sinar X.⁽⁶⁾

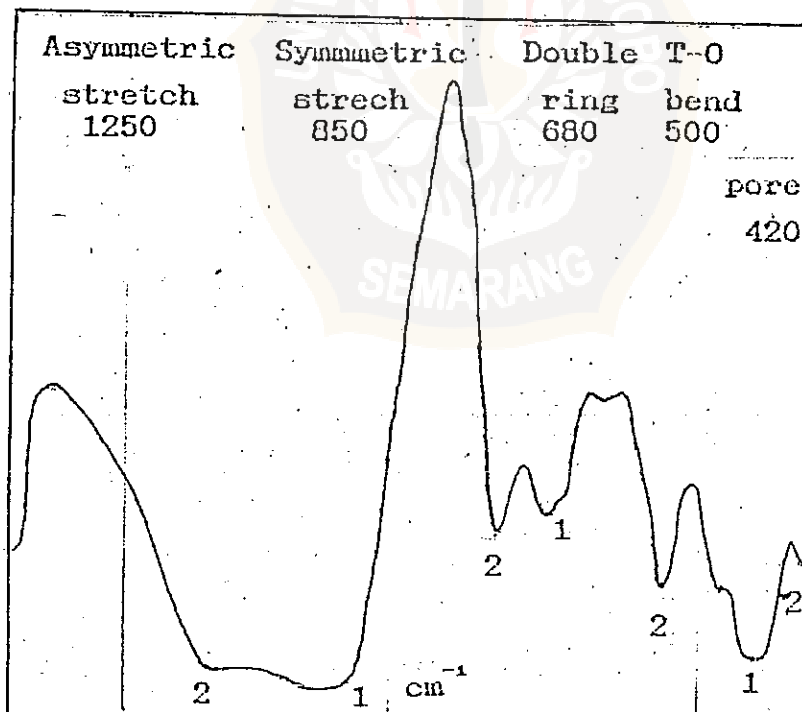
Perubahan jarak pada framework mempengaruhi posisi pada puncak dalam difraktogram. Sebagai contoh, penggantian ikatan Al-O (panjang $1,69 \text{ \AA}$) oleh ikatan yang lebih pendek Si-O (panjang $1,61 \text{ \AA}$) menyebabkan pengkerutan atau berkontraksinya unit sel. Perubahan jarak ditentukan oleh perubahan puncak difraksi terhadap nilai 2θ . Pada zeolit, intensitas pada puncak sudut rendah tergantung pada antar kristal yang ditempati air. Kemurnian kristal zeolit akan menghasilkan sebuah difraktogram dengan intensitas puncak yang sangat tinggi.⁽³⁾

Zeolit merupakan mineral yang secara alamiah mikrokristalin dan berguna dalam difraksi sinar x jika bubuk adalah kristal. Zeolit yang diperlakukan berulang-ulang secara termal dan secara kimia, akan mengalami penurunan produk yang sebagian amorf, sehingga atom Si dan Al dalam zeolit terdistribusi acak dan lokasi secara pasti dalam framework sulit ditentukan. Penentuan secara kualitatif guna menetapkan kisi kristal dilakukan

dengan membandingkan secara relatif peak sampel dan peak dalam pola.⁽³⁾

2.3.2. Spektra IR Zeolit

Spektra infra merah khususnya tipe Transformasi Fourier (FTIR) merupakan salah satu metode yang cukup penting untuk mengkarakterisasi struktur rangka zeolit. Spektra khusus zeolit terdapat pada daerah infra merah sedang yaitu $400-1800\text{ cm}^{-1}$. Flanigen, Khatami dan Symanski mengklasifikasikan spektrum vibrasi infra merah sedang zeolit menjadi dua jenis vibrasi, yaitu vibrasi internal yang berhubungan dengan komposisi dari rangka dan vibrasi eksternal yang berhubungan dengan posisi simetri tetrahedral dalam polihedra.



Gambar 3. Spektra IR Zeolit⁽³⁾

Karena zeolit memiliki spektra yang spesifik, maka ia dapat dijadikan alat untuk mengidentifikasi sifat-sifat zeolit. Secara umum zeolit memiliki model spektrum yang spesifik seperti terlihat pada gambar 3.

Dari beberapa pita serapan yang terdapat pada gambar 3 terdapat dua pita spektra yang berlaku untuk semua kelompok zeolit, yaitu pada daerah $950 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ dan $420 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Kedua daerah tersebut menunjukkan adanya rentangan simetri ikatan T-O. Semua daerah yang dipengaruhi oleh vibrasi internal akan sensitif terhadap struktur dan kerangka. Dengan bertambahnya kandungan atom Si, maka intensitas pada frekuensi 585 cm^{-1} akan menurun dan bergeser ke arah frekuensi yang lebih tinggi.⁽³⁾

