

BAB II

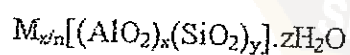
TINJAUAN PUSTAKA

Zeolit pertama kali ditemukan oleh Baron Axel Cronstedt pada tahun 1756 sebagai gabungan mineral-mineral⁽¹⁾. Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali/alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Ion-ion logam tersebut dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur zeolit dan dapat menyerap air secara reversibel⁽¹⁾.

2.1. Struktur Kristal Zeolit

Kerangka dasar struktur zeolit terdiri dari unit-unit tetrahedral $(AlO_4)^5-$ dan $(SiO_4)^4-$ yang saling berhubungan melalui atom oksigen (O) membentuk kerangka tiga dimensi⁽¹⁾.

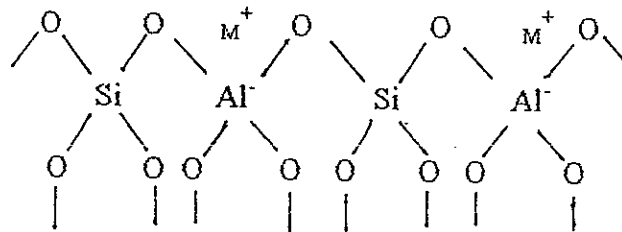
Rumus zeolit :



Dengan M adalah kation alkali/alkali tanah dengan valensi n, $[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$ adalah kerangka aluminosilikat bilangan struktur x dan y, dan z adalah jumlah molekul air⁽¹⁾.

Zeolit terdiri dari tiga komponen yaitu kation yang dipertukarkan, kerangka aluminosilikat dan fasa air. Ikatan ion Al-O-Si membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali merupakan sumber kation yang mudah dipertukarkan⁽²⁾.

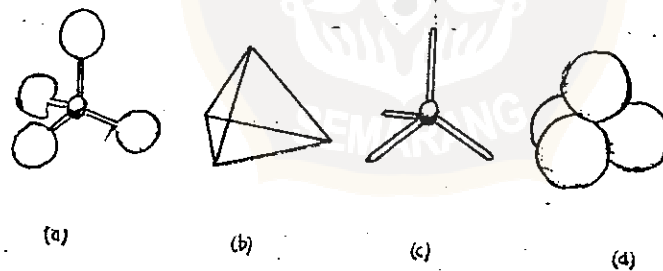
Struktur zeolit dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 1. Struktur Zeolit

Penggantian Si (IV) oleh Al (III) dalam struktur zeolit membuat ketidakseimbangan elektris dikarenakan tiap (AlO₄) mempunyai muatan negatif sehingga diperlukan muatan positif penyeimbang yang disediakan oleh kation-kation penukar yang menempati rongga-rongga dalam kerangka tersebut.⁽¹⁾

Struktur bangun dasar zeolit terdiri dari struktur bangun utama tetrahedra TO₄, dan bangunan sekunder yang ditunjukkan pada gambar dibawah ini.



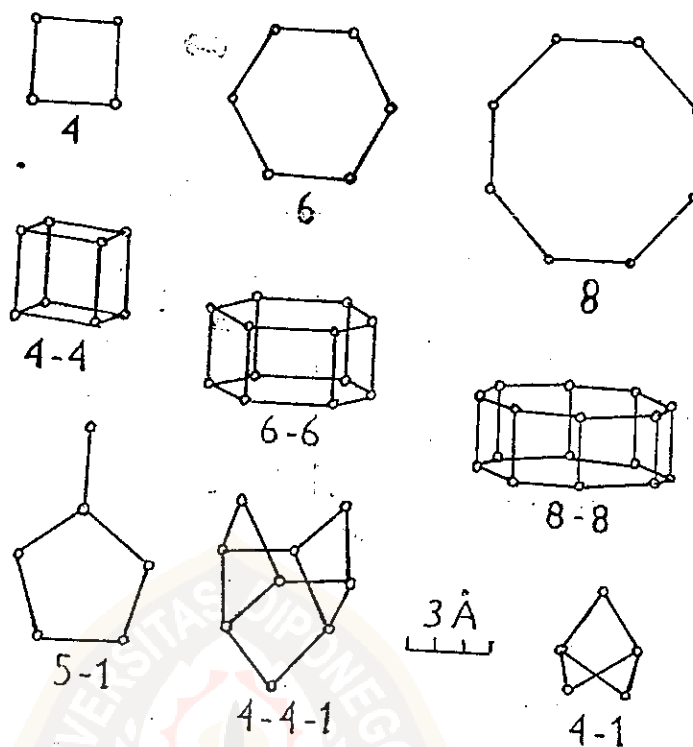
Gambar 2. Kerangka dasar tetrahedra

a. model bola tongkat

c. model kerangka

b. model padatan

d. model kelompok bola



Gambar 3. Unit bangunan sekunder dari struktur zeolit.⁽⁴⁾

Keterangan : gambar 4,5,8 adalah struktur unit bercincin tunggal, 4-4, 6-6, 8-8 adalah bercincin ganda dan 4-1, 5-1, 4-4-1 adalah kompleks.

2.2. Sifat Kimia Zeolit

Zeolit mempunyai struktur berongga yang diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori yang tertentu. Oleh sebab itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, penyerap bahan dan katalisator.

Sifat zeolit meliputi :

a. Dehidrasi

Sifat dehidrasi dari zeolit akan berpengaruh terhadap sifat adsorpsinya. Zeolit dapat melepaskan molekul air dari dalam rongga permukaan yang menyebabkan medan listrik meluas ke dalam rongga utama dan efektif berinteraksi dengan molekul yang akan diadsorpsi. Jumlah molekul air sesuai dengan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan.

b. Adsorpsi

Dalam keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air bebas yang berada disekitar kation. Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu 300 -- 400⁰C maka air akan keluar sehingga zeolit dapat berfungsi sebagai penyerap gas/cairan, selain mampu menyerap gas atau zat, zeolit juga mampu memisahkan molekul zat berdasarkan ukuran molekul dan kepolarannya.

c. Penukar ion

Ion-ion pada rongga atau kerangka berguna untuk menjaga kenetralan zeolit. Ion-ion dapat bergerak bebas sehingga pertukaran ion yang terjadi tergantung dari ukuran dan muatan maupun jenis zeolitnya. Sifat sebagai penukar ion dari zeolit tergantung dari sifat kation, suhu, dan jenis kation. Penukaran kation dapat menyebabkan perubahan beberapa sifat zeolit seperti stabilitas terhadap panas, sifat adsorpsi dan aktifitas katalitis.

d. Katalis

Ciri dari zeolit yang menentukan sifat khusus mineral ini adalah adanya ruang kosong yang akan membentuk saluran di dalam strukturnya. Bila zeolit digunakan pada proses penyerapan atau katalitis maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas diantara kristal. Zeolit merupakan katalisator yang baik karena mempunyai pori-pori yang besar dengan permukaan yang luas.

e. Penyaring/pemisah

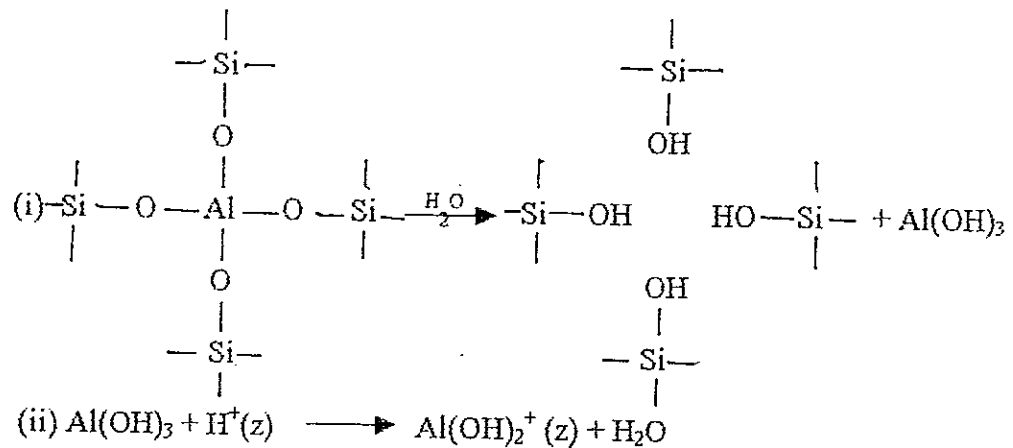
Zeolit dapat memisahkan molekul gas/zat lain dari suatu campuran tertentu karena mempunyai ruang hampa yang cukup besar dengan garis tengah yang bermacam-macam (berkisar 2-8 Å). Volume dan ukuran garis tengah ruang hampa dalam kisi-kisi kristal ini menjadi dasar kemampuan zeolit untuk bertindak sebagai penyaring molekul. Molekul yang berukuran lebih kecil dapat masuk ke dalam pori sedangkan yang berukuran lebih besar dari pori akan tertahan/ditolak².

2.3. Dealuminasi Zeolit

Dealuminasi merupakan salah satu metode modifikasi zeolit melalui pengurangan aluminium dari kerangka zeolit. Berdasarkan perlakuannya ada tiga cara dealuminasi, yaitu :

1. Metode uap air

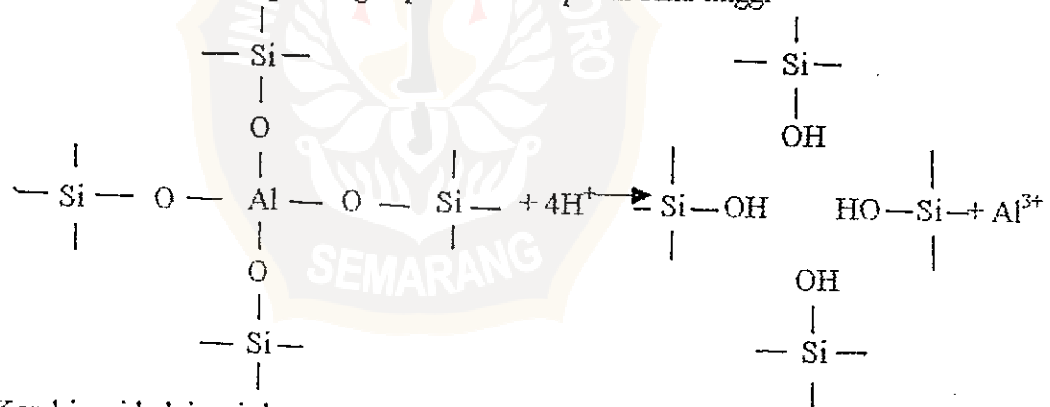
Metode ini disebut juga kalsinasi. Proses ini terdiri dari hidrolisa ikatan Si-O-Al pada suhu tinggi.



2. Perlakuan dengan asam

Pada cara ini, dealuminasi dapat dilakukan dengan :

- reaksi zeolit dengan reagen yang cocok pada fasa cair
- reaksi zeolit dengan reagen pada fasa uap dan suhu tinggi



3. Kombinasi kalsinasi dan asam

Mekanisme yang terjadi adalah gabungan dari nomor 1 dan 2. Peristiwa pertama atom aluminium terlepas dari kerangka dan masuk ke dalam rongga zeolit. Selanjutnya pada perlakuan kimia akan melarutkan aluminium yang terdapat pada rongga

Berdasarkan rasio Si/Al zeolit dapat digolongkan sebagai berikut :

a. Zeolit silika rendah

Zeolit ini hampir jenuh oleh aluminium dalam kerangkanya dengan perbandingan Si/Al mendekati satu. Bentuk kerangka molekul merupakan tetrahedra aluminosilikat. Banyak mengandung penukar kation. Kedua sifat ini menimbulkan permukaan yang sangat heterogen. Permukaannya sangat selektif untuk air, senyawa polar dan berguna untuk pengeringan, pemurnian. Volume pori-pori dapat mencapai $0,5 \text{ cm}^3 / \text{volume zeolit (cm}^3\text{)}$.

Contoh zeolit silika rendah adalah zeolit A dan X

b. Zeolit silika sedang

Zeolit jenis ini lebih stabil terhadap panas dan asam daripada zeolit silika rendah dan mempunyai perbandingan Si/Al = 5. Permukaannya masih heterogen dan sangat selektif untuk air dan molekul polar lainnya.

Contohnya adalah modernit, erionit, klinoptilolit.

c. Zeolit silika tinggi

Zeolit ini mempunyai perbandingan kadar Si/Al antara 10-100 bahkan lebih. Permukaannya mempunyai karakteristik lebih homogen dan selektif dalam organofilik dan hidrofobik. Zeolit jenis ini sangat kuat untuk menyerap molekul-molekul organik yang rendah kepolarannya dan hanya sedikit bereaksi dengan air dan molekul yang kepolarannya tinggi.

Contohnya adalah ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21.

d. Zeolit Si

Zeolit silika tidak mengandung aluminium atau kation yang bersifat organofilik dan hidrofobik yang mampu memisahkan molekul-molekul organik dari air.

Contoh zeolit silika adalah silikasil[®].

2.4. Adsorpsi Larutan

Molekul-molekul pada antar muka/permukaan mengalami ketidakseimbangan gaya, mengakibatkan molekul-molekul pada permukaan tersebut mudah sekali menarik molekul lain sehingga keseimbangan gaya akan tercapai. Melekatnya atom/molekul suatu zat pada permukaan zat lain disebut adsorpsi. Zat yang teradsorpsi akan terkonsentrasi pada permukaan atau antar muka[®].

Molekul dan atom dapat menempel pada permukaan dengan dua cara yaitu fisisorpsi (adsorpsi fisik) dan kemisorpsi (adsorpsi kimia). Dalam fisisorpsi terdapat antaraksi Van der Waals antara adsorbat dan adsorben. Antaraksi Van der Waals mempunyai jarak yang jauh, lemah dan energi yang dilepaskan jika partikel teradsorpsi mempunyai orde besaran yang sama dengan entalpi kondensasi. Entalpi fisisorpsi dapat diukur dengan mencatat kenaikan temperatur sampel dengan kapasitas kalor yang diketahui, dan nilainya sekitar -20 kJ/mol. Perubahan entalpi yang kecil ini tidak cukup untuk menghasilkan pemutusan ikatan, sehingga molekul yang terfisisorpsi tetap mempertahankan identitasnya.

Dalam kemisorpsi, partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen). Entalpi kemisorpsi jauh lebih besar dari fisisorpsi, nilainya sekitar -200 kJ/mol. Kemisorpsi bersifat eksoterm karena prosesnya spontan

dan memerlukan ΔG negatif. Kebebasan translasi adsorbat akan berkurang jika terjadi adsorpsi, sehingga ΔS negatif. Agar ΔG negatif ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) maka ΔH harus negatif (disebut proses eksoterm)⁽⁷⁾.

2.5. Spektrofotometer UV-Vis

Serapan molekul didaerah UV-Vis tergantung pada struktur elektronik dari molekul. Penyerapan sejumlah energi, menghasilkan percepatan elektron dalam orbital tingkat dasar ke orbital yang berenergi lebih tinggi pada keadaan tereksitasi. Spektrofotometer UV-Vis dibatasi pada senyawa terkonjugasi. Suatu keuntungan adalah selektifitas gugus yang khas dapat dikenal didalam molekul dengan kerumitan yang bervariasi. Absorpsi cahaya mengakibatkan transisi elektronik, promosi elektron dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi.

Prinsip dari suatu serapan adalah letak dan intensitas. Letak dari serapan berhubungan dengan panjang gelombang dari radiasi yang mempunyai energi sama dengan yang dibutuhkan oleh transisi elektronik. Intensitas serapan sebagian besar tergantung pada dua faktor yaitu interaksi antara dua energi pancaran dengan sistem elektronik serta perbedaan antara tingkat dasar dan tingkat tereksitasi. Serapan yang kuat timbul bila transisi disertai dengan perubahan besar didalam momen transisi. Serapan dengan harga $\epsilon_{\text{maks}} > 10^4$ adalah serapan tinggi, serapan intensitas rendah adalah $\epsilon_{\text{maks}} > 10^3$. Intensitas dari serapan dapat dinyatakan sebagai transmitans (T),

yang dirumuskan dengan : $T = \frac{I}{I_0}$ (1)

I adalah intensitas dari energi pancaran yang mengenai cuplikan

I_0 adalah intensitas pancaran yang keluar dari cuplikan

Rumusan intensitas serapan diturunkan dari hukum Lambert-Beer yang memberikan hubungan antara transmitansi dengan tebalnya cuplikan, dan konsentrasi dari bahan yang menyerap. Hubungan ini dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$\log \frac{I_0}{I} = kcb = A \quad \dots\dots\dots (2)$$

k adalah suatu tetapan khas dari bahan larutan

c adalah konsentrasi dari larutan

b adalah panjang jalur

A adalah absorbansi

2.5. Spektroskopi Serapan Atom (AAS)

AAS merupakan salah satu teknik analisis penentuan unsur dengan ketelitian dan kecepatan cukup baik. Batas deteksi AAS sampai pada konsentrasi ppb ($\mu\text{g/L}$).

Metode AAS berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom mengalami transisi bila menyerap energi. Jumlah energi yang diserap untuk transisi di antara dua tingkat energi, misalnya E_0 ke E_1 ditentukan dengan persamaan Bohr

$$E_1 - E_0 = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots\dots\dots (3)$$

h adalah tetapan Plank

ν adalah frekuensi radiasi

c adalah kecepatan cahaya

λ adalah panjang gelombang radiasi

Hubungan populasi atom di antara tingkat energi dasar dengan tingkat energi tereksitasi dinyatakan dengan persamaan Maxwell-Boltzmann

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \dots\dots\dots (4)$$

N_j adalah jumlah atom tereksitasi

N_0 adalah jumlah atom pada keadaan dasar

k adalah tetapan Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/K)

T adalah temperatur absolut

E_j adalah perbedaan energi tingkat eksitasi dan tingkat dasar

P_j dan P_0 adalah faktor statistik yang ditentukan oleh banyaknya tingkat yang mempunyai energi setara pada masing-masing tingkat kuantum.

Intensitasnya dinyatakan dalam absorbansi (A) yang dirumuskan

$$A = \log \frac{P_0}{P} \dots\dots\dots (5)$$

A adalah absorbansi

P_0 adalah intensitas cahaya yang masuk

P adalah intensitas cahaya yang diteruskan

Absorbansi berhubungan linear dengan konsentrasi analit dalam sampel, yang diberikan dalam hukum Beer's

$$C = kA \dots\dots\dots (6)$$

C adalah konsentrasi

A adalah absorbansi ⁽¹⁰⁾.