

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 PADATAN BERPORI

Padatan berpori didefinisikan secara kuantitatif sebagai material dengan porositas antara 0,2 sampai 0,95. Porositas berarti fraksi volume pori dengan volume total padatan. Padatan berpori banyak memiliki kegunaan mulai dari kehidupan sehari-hari seperti pemurnian air dengan karbon aktif dan keramik sampai industri modern.

Pori dapat diklasifikasikan menjadi 2 tipe: pori terbuka dan pori tertutup. Pori terbuka merupakan pori yang terhubung dengan luar material baik satu sisi maupun kedua sisinya, sedang pori tertutup kedua sisinya terisolasi di dalam material. Pori terbuka mempunyai lebih banyak kegunaan dari pada pori tertutup, sebagai contoh: adsorben, pengemban katalis, bioreaktor, dan lain-lain.

Pori sesuai dengan ukurannya dapat dikategorikan menjadi: mikropori ($\emptyset < 20 \text{ \AA}$), mesopori ($20 \text{ \AA} < \emptyset < 500 \text{ \AA}$), dan makropori ($\emptyset > 500 \text{ \AA}$). Kelompok ukuran pori inilah yang mendasari mengapa suatu padatan dapat menyerap senyawa secara selektif⁵¹.

II.2 ZEOLIT

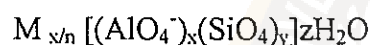
II.2.1 Mineral Zeolit

Nama zeolit berasal dari kata “zein” yang berarti mendidih dan “lithos” yang artinya batuan, disebut demikian karena mineral ini mempunyai sifat mendidih atau mengembang apabila dipanaskan. Zeolit merupakan batuan atau

mineral alam yang secara kimiawi termasuk golongan mineral silika dan dinyatakan sebagai aluminasilikat terhidrasi, berbentuk halus dan merupakan hasil produk sekunder yang stabil pada kondisi permukaan karena berasal dari proses sedimentasi, pelapukan maupun aktivitas hidrotermal^[6,7].

II.2.2 Struktur dan Komposisi Zeolit

Zeolit merupakan mineral yang terdiri kristal alumina silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali dan alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Kerangka dasar struktur zeolit tersusun dari unit-unit tetrahedral AlO_4^- dan SiO_4 yang saling berhubungan melalui atom oksigen dan di dalam struktur tersebut Si^{4+} dapat menggantikan Al^{3+} . Untuk menggambarkan hubungan antara komposisi kimia dan strukturnya, zeolit alam dirumuskan sebagai berikut,



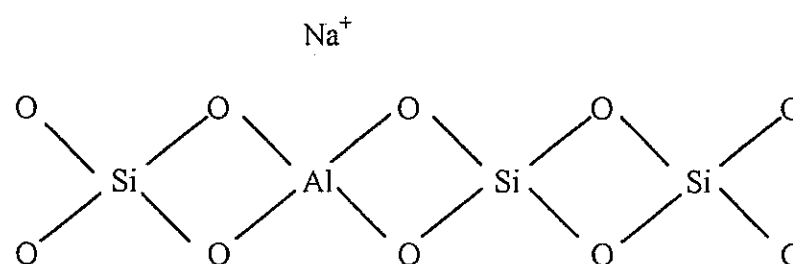
$M_{x/n}$ = kation bermuatan n yang dapat dipertukarkan

[] = kerangka aluminasilikat

x = jumlah AlO_4^-

y = jumlah SiO_4

z = jumlah air



Gambar II.1 Struktur umum kerangka zeolit

Kerangka zeolit berupa rongga yang berisi kation alkali atau alkali tanah, biasanya Na^+ sebagai penyeimbang muatan AlO_4^- yang dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur zeolit dan dapat menyerap air secara reversible^[8].

II.3 MODIFIKASI ZEOLIT ALAM

II.3.1 Dealuminasi

Dealuminasi dilakukan untuk mengoptimalkan ratio Si/Al dalam zeolit dengan pengurangan aluminium sehingga menjadi lebih stabil pada suhu tinggi dan memiliki sifat non polar. Dealuminasi juga dimaksudkan untuk mengontrol aktivitas keasaman maupun selektivitas zeolit. Szostak melaporkan bahwa mordenit dan zeolit-zeolit beralumina tinggi dapat didealuminasi dengan cara mereaksikan mordenit tersebut dengan asam-asam (HF dan HCl). Selain itu perlakuan asam ini ternyata mengakibatkan atom Si mengganti tempat Al yang sudah kosong. Sedangkan perendaman dengan HF meningkatkan keasaman dan kekristalan. Selain itu perlakuan dengan HCl merubah sifat-sifat zeolit alam yang meliputi perbandingan Si/Al, keasaman dan kekristalan zeolit^[9,10,11].

Hasil penelitian Eliyanti Agustina (1990) dengan sampel zeolit alam dari Cipatujah, Tasikmalaya, Jawa Barat menunjukkan bahwa dealuminasi dengan asam HCl 6 M sampai dengan 16 jam dapat menambah ratio Si/Al, kekristalan, jari-jari pori rata-rata tetapi tidak meningkatkan luas permukaan^[12].

Dilaporkan Oleh Lee, *et al* yang menyatakan bahwa dealuminasi dengan HF/HCl terhadap mordenit dapat mempengaruhi volume pori. Tingkat dealuminasi dapat meningkatkan volume mesopori dan secara bertahap menurunkan volume mikropori^[13].

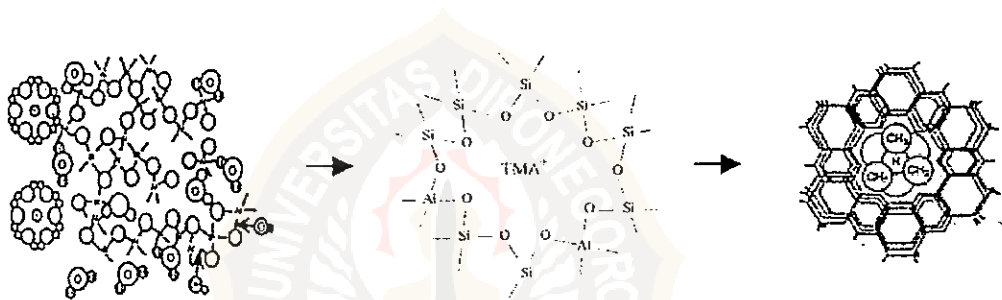
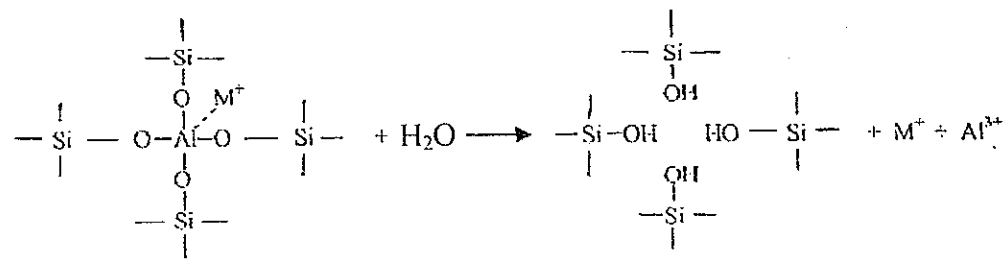
II.3.2 Hidrotermal

Proses hidrotermal dilakukan dengan pemanasan padatan yang telah dicampur dengan air sehingga menjadi gel. Pemanasan tersebut dilakukan sampai temperatur yang melebihi titik didih air sehingga akan teruapkan tetapi uap air yang terbentuk tetap tertahan dari sistem atau terus menerus disuplai dari luar sistem. Telah dilaporkan oleh Stowell bahwa proses ini dapat meningkatkan volume pori dari bubuk alumina pada pemanasan 150°C dengan tekanan 12 atm^[14,15,16].

Proses pembentukan padatan berpori dapat dilakukan dengan sintering. Sintering dapat terjadi secara konvensional pada temperatur sangat tinggi ataupun dengan sintering secara hidrotermal yang dapat dilakukan pada temperatur yang lebih rendah dari yang konvensional. Tekanan dan temperatur air pada saat hidrotermal akan menyebabkan sintering tetapi tidak akan menyebabkan dekomposisi padatan. Dengan pengaturan tekanan, temperatur sintering dan waktu reaksi pada hidrotermal ukuran pori, distribusi ukuran pori, porositas, dan luas permukaan dapat dikendalikan^[5].

Pada proses ini uap air sangat berperan penting dalam reaksi hidrotermal. Uap air tersebut dapat disuplai terus menerus dari luar sistem dengan menggunakan autoklaf berdesain khusus ataupun dengan mempertahankan uap air yang diproduksi oleh pelarut air yang teruapkan dengan menggunakan autoklaf tertutup. Autoklaf biasanya terdiri dari empat bagian utama yaitu tempat untuk sampel, pengatur temperatur, pengatur tekanan dan pengaduk. Bahan yang dipergunakan untuk autoklaf harus dipilih dari bahan yang sulit bereaksi secara

kimia, tahan temperatur dan panas yang tinggi. Autoklaf juga dilengkapi alat pendeteksi panas (termokopel) yang sensitif serta dapat mendeteksi temperatur uap yang tinggi. Yang paling penting dalam desain autoklaf ini harus rapat dan tidak ada kebocoran^[17].



Gambar II.2 Reaksi hidrotermal zeolit

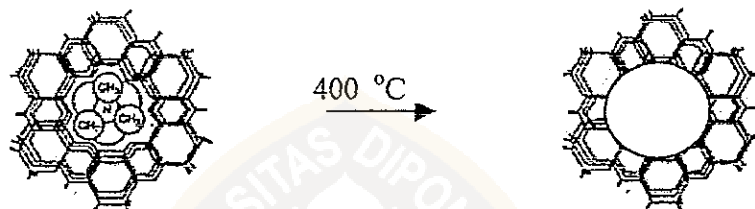
II.3.3 Kalsinasi

Kalsinasi adalah suatu perlakuan panas pada temperatur tinggi di dalam tanur. Kalsinasi dilakukan untuk menguapkan pengotor dan air dari perlakuan-perlakuan sebelumnya. Pengotor tersebut diantaranya adalah molekul pengarah yang ditambahkan pada saat hidrotermal. Tujuan lain dari kalsinasi adalah untuk pemantapan kerangka padatan.

Pada pemanasan dengan temperatur tinggi, suatu partikel akan mengalami perubahan ukuran menjadi bertambah besar. Partikel-partikel berukuran kecil akan berkurang atau mungkin akan lenyap sama sekali dan sebagai gantinya akan

muncul partikel-partikel berukuran besar. Peristiwa tersebut diakibatkan oleh adanya suatu proses yang dikenal dengan proses sintering.

Sintering adalah suatu proses pemadatan partikel, dengan atau tanpa adanya fasa cair sebagai medium transport yang terjadi pada pemanasan dengan suhu tinggi. Adanya fasa cair dapat membantu mempercepat proses sintering. Dalam hal ini fasa cair berfungsi sebagai medium transportasi materi dari satu partikel ke partikel yang lain^[18].



Gambar II.3 Dekomposisi Molekul pengaruh oleh kalsinasi.

II.4 ADSORPSI

Molekul-molekul pada permukaan mengalami ketidakseimbangan gaya mengakibatkan molekul-molekul pada permukaan tersebut mudah sekali menarik molekul lain sehingga keseimbangan gaya akan tercapai dengan melekatnya atom/molekul suatu zat pada permukaan zat lain disebut adsorpsi. Zat yang teradsorpsi akan terkonsentrasi pada permukaan padatan.

Ikatan antara padatan dengan gas dapat bersifat fisik (fisisorpsi) ataupun bersifat kimia (kemisorpsi). Fisisorpsi, disebut juga adsorpsi van der Waals, terjadi karena interaksi gaya molekular, membentuk lapisan fisika seperti pengembunan uap. Fisisorpsi bersifat reversible sehingga semua adsorbat dapat dilepas kembali dengan menurunkan tekanan^[19].

Proses kemisorpsi terjadi karena terbentuknya interaksi tumpang tindih orbital molekul permukaan dan molekul adsorbat dan membentuk kestabilan. kemisorpsi bersifat irreversible, sehingga untuk melakukan desorpsi diperlukan banyak energi^[19].

II.4.1 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 (sebanding dengan permukaan yang tidak tertutup dan sebanding dengan tekanan) dan kecepatan desorpsi (sebanding dengan permukaan yang tertutup).

Teori yang lebih umum digunakan adalah teori BET yang menghasilkan persamaan adsorpsi isotermis sebagai berikut:

$$\frac{1}{W[(P_o/P) - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (II.1)$$

W adalah berat adsorbat awal sebelum diadsorpsi, W_m merupakan berat adsorbat yang adsorpsi secara monolayer. P adalah tekanan cairan yang teradsorpsi, P_o adalah tekanan uap jenuh adsorbat pada suhu kamar dan C adalah tetapan BET.

Jika permukaan adsorben ditutup oleh lapisan molekul tunggal maka disebut sebagai lapis tunggal (*monolayer*). Teori BET menyebutkan bahwa permukaan tidak tertutup secara sempurna selama tekanan uap jenuh belum

tercapai. Tetapan C berhubungan dengan panas adsorpsi. Dengan menggambarkan kurva antara:

$$\frac{1}{W[(P_o/P)-1]} \text{ lawan } P/P_o \quad (\text{II.2})$$

akan diperoleh garis lurus. Harga W_m dan C dapat dihitung dari slope s dan intersep i .

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (\text{II.3})$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (\text{II.4})$$

Penyelesaian dari persamaan II.3 dan II.4 diatas menggambarkan W_m , berat adsorbat pada permukaan monolayer dan C , tetapan BET adalah

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (\text{II.5})$$

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (\text{II.6})$$

Teori BET pada keadaan awal atau tekanan rendah cocok digunakan untuk menghitung luas permukaan. Untuk gas nitrogen pada suhu 77 K, teori BET cocok diterapkan pada tekanan relatif (P/P_o) dari 0,05 sampai 0,35^[20]. Luas permukaan S_{BET} (m^2g^{-1}) dihitung dari harga W_m menurut persamaan:

$$S_{BET} = \frac{W_m N \sigma}{M} \quad (\text{II.7})$$

II.3.2 Analisa 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 kecil akan terisi adsorbat pada

perbandingan tekanan yang lebih rendah, Kelvin menurunkan persamaan sebagai berikut,

$$\ln \frac{P}{P_o} = -\frac{2\gamma V}{rRT} \cos \theta \quad (\text{II.8})$$

dimana P adalah tekanan cairan yang teradsorpsi pada jari-jari pori (r) dan P_o merupakan tekanan uap jenuh adsorbat pada suhu kamar. V dan γ adalah volume molar cairan dan tegangan permukaan serta θ adalah sudut kontak cairan dengan dinding pori^[20].

Volume pori total adalah volume cairan yang diadsorpsi pada tekanan jenuhnya.. Dengan asumsi bahwa tidak ada permukaan diluar dinding pori maka jari-jari pori rata-rata dapat dihitung menggunakan geometri silinder^[20] Perhitungannya dimulai dari ratio volume pori total dan luas permukaan BET, persamaan yang didapat:

$$\frac{r_p}{2} = \frac{V_p}{S_{BET}} \quad (\text{II.9})$$

r_p merupakan jari-jari rata-rata, V_p adalah volume pori total dan S_{BET} merupakan luas permukaan. Sedangkan melalui persamaan Kelvin dapat dihitung distribusi ukuran pori pada P/P_o tertentu,

$$r_k = \frac{4,15}{\log(P_o/P)} (\text{\AA}) \quad (\text{II.10})$$