

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

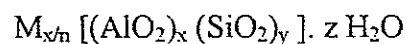
Zeolit pertama kali ditemukan oleh Baron Axel Cronsted pada tahun 1756 sebagai gabungan mineral-mineral^[8]. Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali/alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Ion-ion logam tersebut dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur zeolit dan dapat menyerap air secara reversibel^[1].

Meskipun jumlah zeolit yang telah ditemukan berjumlah lebih dari tiga puluh jenis, tetapi yang dapat dimanfaatkan secara komersial hanya tujuh jenis saja. Hal ini dikarenakan cadangan dan kemurnian dari ke tujuh jenis zeolit ini cukup besar. Ke tujuh jenis zeolit tersebut adalah: klinoptilolit, mordenit, erionit, analinit, ferierit, kabazit, dan philipsit^[9].

2.1 Struktur dan Komposisi Zeolit

Zeolit merupakan suatu kristal berongga yang terbentuk oleh jaringan alumina silikat tetrahedral tiga dimensi dan mempunyai struktur yang relatif teratur dengan rongga yang di dalamnya terisi oleh ion logam alkali atau alkali tanah sebagai penyeimbang muatannya^[1].

Rumus umum dari zeolit adalah:



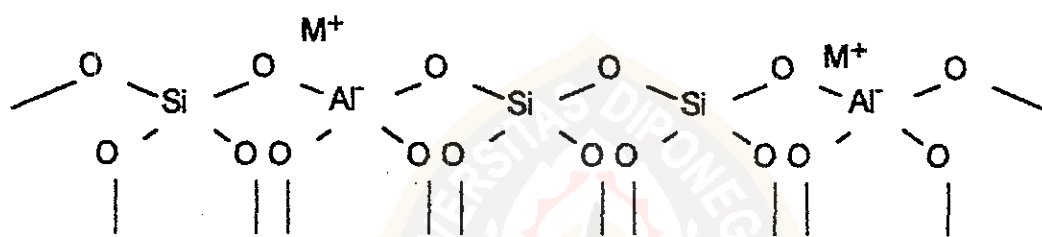
di mana:

M = kation alkali/alkali tanah valensi n yang dapat dipertukarkan.

$[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$ = jumlah molekul air

$z H_2O$ = air zeolit

Zeolit terdiri atas tiga komponen, yaitu kation yang dipertukarkan, kerangka alumina silikat, dan fasa air. Ikatan ion Al-Si-O membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali merupakan sumber kation yang mudah dipertukarkan^[12].



Gambar 2.1 Struktur Umum Zeolit

Dalam struktur tersebut, Si^{4+} dapat diganti dengan Al^{3+} . Substitusi Si^{4+} oleh Al^{3+} dalam struktur, membuat ketidakseimbangan listrik dan mempertahankan kenetralan listrik secara keseluruhan. Tiap tetrahedron (AlO_4) memerlukan muatan positif penyeimbang. Ini disediakan oleh kation elektrostatis dalam zeolit^[1].

2.1.1. Sifat Kimia Zeolit

Zeolit mempunyai struktur berongga yang diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Karena itu, zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, penyerap bahan/adsorben, 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 di sekitar kation. Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu 300 – 400° C, air tersebut akan keluar sehingga zeolit dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan. Dehidrasi menyebabkan zeolit mempunyai struktur pori yang sangat terbuka, dan mempunyai luas permukaan internal yang luas sehingga mampu mengadsorpsi sejumlah besar substansi selain air. Ukuran cincin utama dalam rongga menentukan ukuran molekul yang dapat diadsorpsi. Zeolit mempunyai kemampuan spesifik yang tinggi dan dapat dimanfaatkan untuk pemurnian/pemisahan.

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, dan suhu. Penukaran kation dapat menyebabkan

perubahan beberapa sifat zeolit seperti stabilitas terhadap panas, sifat adsorpsi, dan aktivitas katalitis.

d. Katalis

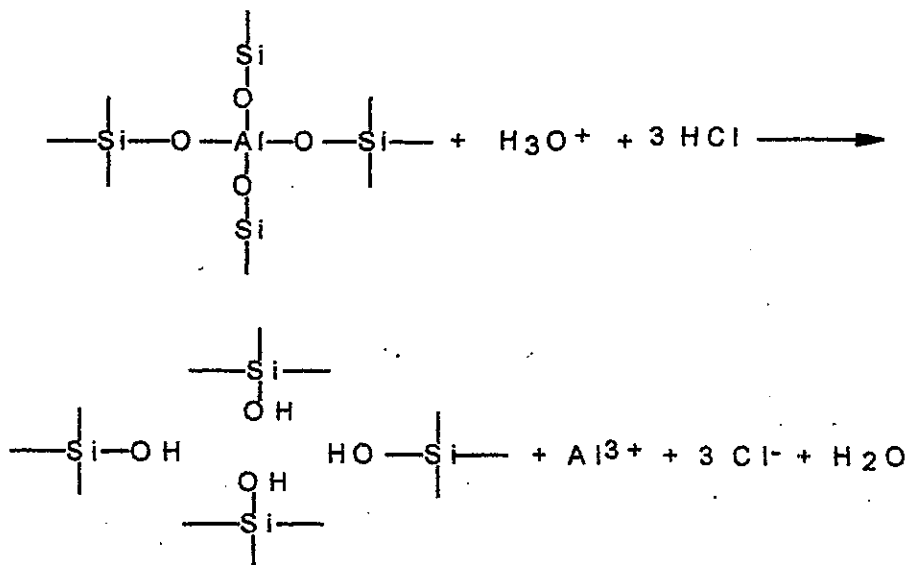
Ciri dari zeolit yang menentukan sifat khusus senyawa ini adalah adanya ruang kosong yang akan membentuk saluran di dalam strukturnya. Bila zeolit digunakan pada proses penyerapan atau katalitis, maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas di antara kristal. Zeolit merupakan katalisator yang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

e. Penyaring/Pemisah

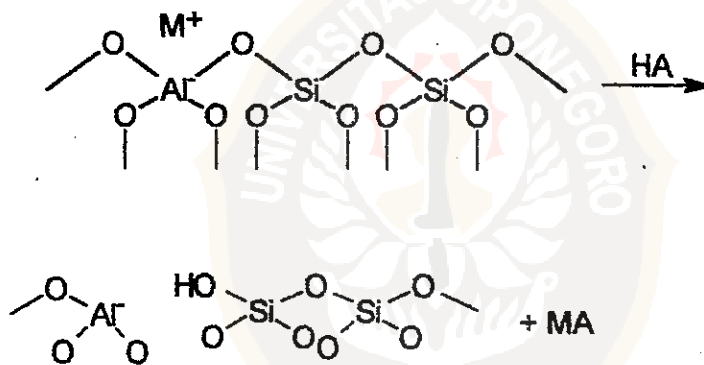
Zeolit dapat memisahkan molekul gas/zat dari suatu campuran tertentu karena mempunyai ruang hampa yang cukup besar dengan garis tengah yang bermacam-macam (antara 2 – 8 Å). Volume dan ukuran garis tengah ruang hampa dalam kristal-kristal ini menjadi dasar kemampuan zeolit untuk bertindak sebagai penyaring molekul. Molekul yang berukuran lebih kecil dapat masuk ke dalam pori, sedangkan yang berukuran lebih besar dari pori akan tertahan⁽⁷⁾.

2.1.2. Dealuminasi

Dealuminasi adalah proses pengeluaran aluminium dari kerangka zeolit. Hal ini berpengaruh terhadap perbandingan Si/Al. Bentuk zeolit dengan kandungan silikon yang lebih banyak, relatif lebih stabil terhadap temperatur yang tinggi^[1]. Zeolit rentan terutama jika diserang dengan asam, hal ini disebabkan, sebagian besar lokasi alumina terletak di permukaan dan sedikit sekali yang terlindung. Model pemisahan aluminium dari kerangkanya akibat perlakuan dengan asam adalah sebagai berikut:



Gambar 2.2 Pemisahan aluminium dari kerangkanya karena perlakuan asam



Gambar 2.3 Reaksi zeolit dengan asam^[1]

Berdasarkan rasio Si/Al yang dimiliki, zeolit dapat dibedakan menjadi beberapa macam, yaitu:

a. Zeolit silika rendah (low silica zeolite)

Zeolit jenis ini, kerangka komposisinya hampir jenuh oleh atom Al. Rasio antara Si/Al mendekati 1. Bentuk molekul dari zeolit yang termasuk jenis ini adalah

tetrahedral aluminosilikat. Selain itu, permukaan zeolit jenis ini banyak mengandung kation penukar ion, dan permukaannya sangat selektif terhadap air dan senyawa yang polar. Oleh sebab itu, zeolit ini sering dipergunakan sebagai bahan pengering dan pemurnian.

b. Zeolit silika menengah (intermediate zeolite)

Zeolit jenis ini, perbandingan Si/Al nya sekitar angka lima. Selain itu, dia juga lebih tahan terhadap panas dan asam bila dibandingkan dengan zeolit yang mempunyai kandungan silika rendah. Contoh dari zeolit ini adalah mordenit, erionit, dan klinoptilolit.

c. Zeolit silika tinggi (high silica zeolite)

Rasio Si/Al untuk zeolit jenis ini antara 10 – 100, bahkan lebih. Permukaannya mempunyai karakteristik yang lebih homogen dan selektif terhadap organofilik dan hidrofobik. Zeolit jenis ini sangat kuat untuk menyerap molekul-molekul organik yang rendah dan hanya sedikit bereaksi dengan air dan molekul dengan kepolaran tinggi. Contohnya adalah ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21.

d. Zeolit Si

Zeolit silika tidak mengandung aluminium atau kation yang bersifat organofilik dan hidrofobik. Contoh dari jenis ini adalah zeolit silika dan silikasil^[7]

2. 2. Pengaturan Ukuran Pori

2.2.1. Modifikasi dengan Pertukaran Ion

Perubahan kation di dalam zeolit, dapat merubah ukuran pori. Perubahan tersebut bisa berupa pengurangan jumlah kation dan/atau perubahan lokasi kation tersebut. Pada zeolit A, pertukaran ion dengan kation divalen akan membuat rongga pori membuka pada ukuran yang maksimal. Tetapi apabila pertukaran ion dilakukan dengan ion monovalen yang lebih besar, ukuran pori justru akan mengecil. Perubahan pori ini terjadi secara tiba-tiba, dan sama sekali tidak tergantung dari tingkat pertukaran ion yang terjadi.

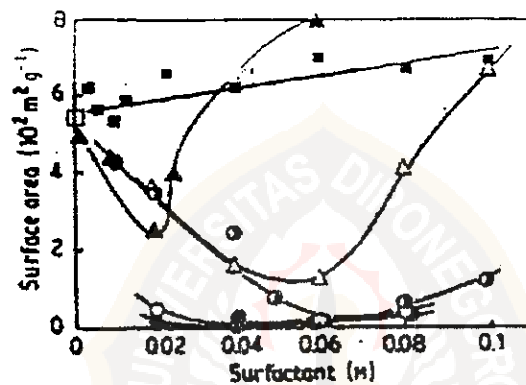
2.2.2. Modifikasi dengan Adsorpsi Molekul Polar

Jika sejumlah kecil molekul polar, semacam air dan ammonia, teradsorpsi dalam zeolit anhidrat, adsorpsi berikutnya dari molekul tersebut akan sangat berkurang. Hal tersebut diperkirakan merupakan akibat dari interaksi yang kuat antara kation dengan momen dipol molekul itu. Interaksi tersebut akan mengakibatkan semacam halangan difusi akibat dari terbentuknya kumpulan molekul polar di sekitar kation⁽¹³⁾.

2.2.3. Modifikasi Pori dengan Menggunakan Molekul Pengarah^[5]

Berbagai jenis garam ammonium dan surfaktan telah digunakan untuk mengontrol distribusi ukuran pori pada sintesis silika gel dengan bahan dasar tetraetilorthosilikat (TEOS). Penambahan garam ammonium mengurangi surface area

area dan distribusi pori tergantung dari muatan surfaktan: surfaktan non ionik meningkatkan surface area karena pembentukan mesopori yang tinggi; surfaktan anionik akan menurunkan surface area karena penurunan volume mesopori; penambahan surfaktan kationik akan menurunkan surface area pada konsentrasi rendah tapi meningkatkan surface area pada konsentrasi tinggi yang disebabkan timbulnya mesopori berukuran kecil (gambar 2.4).

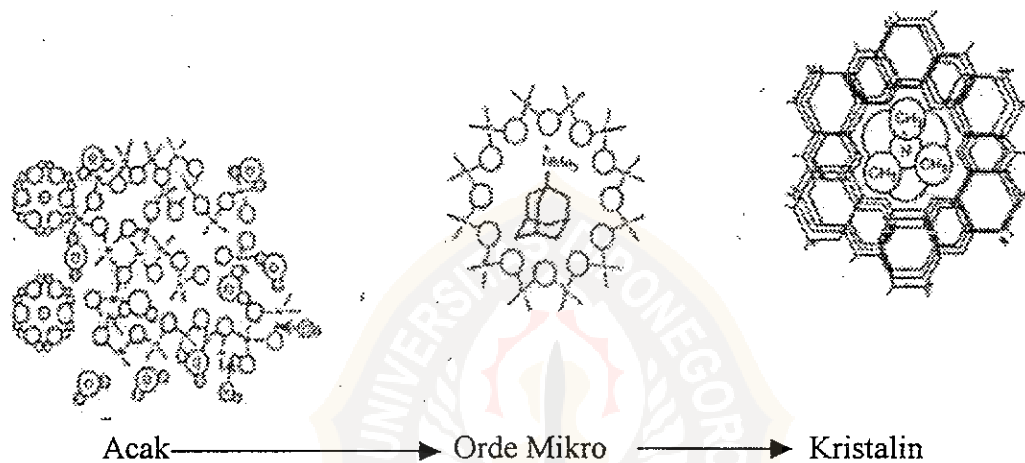


Gambar 2.4 Perubahan surface area akibat penambahan surfaktan nonionik, anionik, dan kationik. Surfaktan nonionik: (■) Triton X-100. Surfaktan anionik: (o) natriumdesilsulfat, (o) natriumdi desilsulfat, (●) natriumtetradesilsulfat. Surfaktan kationik: (▲) heksadesiltrimetilammonium bromida, (△) desiltrimetilammoniumbromida

Dengan bertambahnya konsentrasi surfaktan kationik, surface area bertambah akibat dari bertambahnya mesopori. Mesopori ini timbul karena interaksi elektrostatik antara surfaktan kationik dengan silika yang bermuatan negatif. Mesopori yang kecil ini timbul pada saat penghilangan surfaktan dengan kalsinasi.

Dalam pemilihan organo kation sebagai molekul pengarah, ada beberapa faktor yang harus diperhatikan. Faktor-faktor tersebut adalah ukuran, muatan, stabilitas, solubilitas, reaksi samping, efek konsentrasi,

Salah satu parameter penting adalah ukuran molekul pengarah. Ukuran ini dapat digunakan untuk merubah ukuran pori material. Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.5.



Gambar 2.5. Perubahan Struktur Zeolit

2.3. Perancangan Autoklaf

Autoklaf yang dipergunakan, sangat tergantung pada reaktan yang dipergunakan, apakah akan menggunakan lapisan gelas, atau dengan lapisan platina. Larutan asam oksidator kuat (semacam akuaregia) tidak bisa direaksikan dengan autoklaf yang dilapisi logam. Asam flourida, tidak bisa direaksikan dengan lapisan quartz. Setelah ditemukannya politetrafluoroetilen (teflon), autoklaf yang bisa

digunakan untuk bermacam pelarut bisa diciptakan. Teflon mampu menjadi reaktor karena mempunyai sifat sebagai berikut:

1. Stabilitas termal yang cukup kuat, yang diakibatkan oleh ikatan C-F. Teflon terdekomposisi pada temperatur di atas 400°C .
2. Impurities dari teflon relatif tidak ada. Pada pembuatan teflon, impurities bisa masuk hanya di permukaan saja, sehingga mudah dibersihkan menggunakan HCl.
3. Teflon inert terhadap reaksi redoks, bahkan pada suhu reaksi 240°C ⁽¹⁷⁾.

2.4 Pengukuran Pori

Ukuran pori porous material, bervariasi dari seukuran atom hingga seukuran milimeter. Ukuran pori yang berbeda dibutuhkan untuk kegunaan yang berbeda. Kebanyakan porous material tidak mempunyai ukuran pori yang seragam. Cara untuk mengukur ukuran pori ada berbagai macam, mereka adalah: merkuri porosimetri dan adsorpsi gas.

Adsorpsi Gas

Metode ini digunakan untuk material dengan pori berukuran diameter antara 200 nm hingga seukuran mikropori. Berdasar teori Brunauer-Emmet-Teller (BET), surface area porous material dapat dihitung dengan menggunakan isotherm adsorpsi. Saat terjadi kondensasi kapiler di pori pada temperatur dan tekanan tertentu, ukuran pori dapat ditentukan menggunakan persamaan Kelvin. Dengan menganggap tekanan uap jenuh cairan tergantung pada kurvatur permukaan, tekanan uap jenuh cairan

dengan r_k kurvatur permukaan, pada tekanan p , maka persamaan Kelvin dapat ditulis sebagai berikut:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_m}{r_m RT} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

dimana V_m adalah volume molar, p_0 tekanan uap jenuh, R konstanta gas, dan T adalah suhu absolut.

Metode ini sesuai digunakan untuk mengukur pori material meso dan mikro semacam zeolit dan silika gel. Tetapi metode ini tak dapat digunakan untuk mengukur diameter di bawah $0,2 \mu\text{m}$.

