

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Mineral Zeolit

Zeolit pertama kali ditemukan pada tahun 1756 oleh Cronsted, seorang ahli mineralogi Swedia, sebagai gabungan mineral-mineral. Indonesia mempunyai zeolit alam yang melimpah, pertama kali ditemukan pada tahun 1980 di Bayah, Jawa Barat oleh Pusat Penelitian Teknologi Mineral (PPTM) Bandung. Sampai saat ini zeolit telah ditemukan di 43 lokasi di Indonesia. Mineral zeolit banyak ditemukan di alam sebagai batuan sedimen vulkano, penyusun utama zeolit adalah modernit dan klinoptilolit dalam berbagai variasi komposisi, mineral lain yang terkandung di dalamnya adalah kuarsa, kristobalit, plagioklas, ilit, levine, hallosit, analsim, khabasit, erionit, ferierit, heulandit, laumonit, filipsit dan kalsit^[2].

Nama zeolit berasal dari kata “Zein” yang berarti mendidih dan “Lithos” yang berarti batuan, disebut demikian karena mineral ini mempunyai sifat mendidih atau mengembang apabila dipanaskan. Zeolit merupakan batuan atau mineral alam yang secara kimiawi termasuk golongan silika dan dinyatakan sebagai alumina silikat terhidrat, berbentuk halus dan merupakan hasil produk sekunder yang stabil pada kondisi permukaan, baik yang berasal dari proses sedimentasi, pelapukan maupun aktifitas hidrotermal^[2,3].

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal alumina silikat terhidrat yang mengandung kation alkali/alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya

Kerangka tiga dimensi ini terbentuk dari unit-unit tetrahedral alumina dan SiO_4 yang saling berhubungan melalui atom oksigen^[7].

Meskipun jumlah zeolit yang telah ditemukan berjumlah lebih dari 30 jenis, tetapi yang dapat dimanfaatkan secara komersial hanya tujuh jenis saja. Hal ini dikarenakan kemurnian dan cadangan dari ketujuh zeolit ini cukup besar. Ketujuh jenis zeolit tersebut adalah klinoptilolit, mordenit, erionit, analinit, ferrierit, kabazit dan philipsit^[8].

2.2 Struktur dan Komposisi Zeolit

Zeolit merupakan mineral alumina silikat terhidrat dengan struktur tiga dimensi tetrahedral, tersusun atas unit-unit tetrahedral SiO_4 dan AlO_4^- yang merupakan unit pembangun primer dan saling berhubungan melalui oksigen. Untuk menggambarkan hubungan antara komposisi kimia dan strukturnya, zeolit alam dapat dirumuskan secara empiris sebagai berikut^[3,8,9]:



Dimana : $\text{M}_{x/n}$ adalah kation bermuatan n yang dapat dipertukarkan

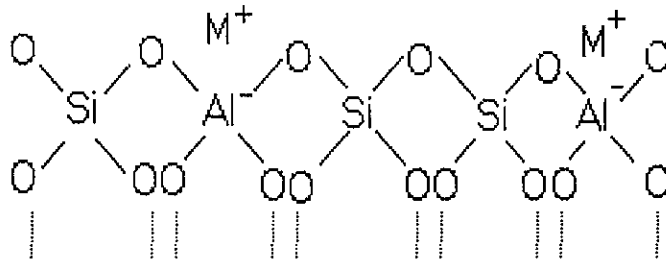
n adalah valensi logam alkali

x adalah jumlah AlO_4^-

y adalah jumlah SiO_4

z adalah jumlah molekul air

[] adalah kerangka alumina silikat



Gambar 2.1 Struktur Umum Zeolit

Jadi zeolit terdiri dari tiga komponen yaitu kation yang dipertukarkan, kerangka alumina silikat dan fasa cair. Zeolit yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari Wonosari, DI. Yogyakarta. Analisis kadar mineral zeolit Wonosari disajikan pada table dibawah ini⁽¹⁾:

Tabel 2.1. Analisis Kadar mineral Zeolit Wonosari⁽¹⁾

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

Jenis mineral pembentuk zeolit Wonosari yang digunakan dalam penelitian didominasi oleh mordenit. Dari JCPDS, struktur mordenit pada difraktogram XRD muncul disekitar 2θ : 22,20; 25,63 dan 27,68.

2.3 Sifat Kimia Zeolit^[3]

Zeolit mempunyai struktur berongga yang diisi oleh molekul air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Karena itu, zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penukar ion, penyerap bahan/adsorben, dan katalisator. Sifat zeolit meliputi: dehidrasi, penukar ion, adsorpsi, katalisis, dan penyaringan/pemisahan

2.3.1 Dehidrasi

Dehidrasi adalah proses yang bertujuan untuk melepaskan molekul-molekul air dari kisi kristalnya sehingga membentuk suatu rongga dengan permukaan yang lebih besar dan tidak lagi terlindungi yang berpengaruh terhadap proses adsorpsi. Pada umumnya struktur kerangka zeolit akan mengalami penyusutan namun tidak terjadi perubahan yang nyata pada kerangka dasarnya. Proses dehidrasi mempunyai fungsi utama melepas molekul air dari kerangka zeolit sehingga mempertinggi keaktifan zeolit. Jumlah molekul air sesuai dengan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan.

2.3.2 Penukar Ion

Pertukaran ion didalam zeolit adalah proses dimana ion asli yang terdapat dalam intra kristalin dapat diganti dengan kation lain dari larutan. Ion-ion pada rongga atau kerangka berguna untuk menjaga kenetralan zeolit. Ion-ion dapat

bergerak bebas sehingga secara garis besar pertukaran ion dalam zeolit terjadi tergantung dari muatan, jari-jari kation yang terlibat di dalam pertukaran tersebut dan jenis zeolitnya, disamping pengaruh konsentrasi kation dalam larutan, temperatur dan sifat khas dari struktur zeolit itu sendiri.

2.3.3 Adsorpsi

Dalam keadaan normal, ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air bebas yang berada disekitar kation. Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu sekitar 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 atau pemisahan.

2.3.4 Katalisis

Ciri dari zeolit yang menentukan sifat khusus senyawa ini adalah adanya ruang kosong yang akan membentuk saluran didalam strukturnya. Bila zeolit digunakan pada proses penyerapan atau katalis, maka akan terjadi difusi molekul kedalam ruang bebas diantara kristal. Zeolit merupakan katalisator yang baik karena mempunyai pori-pori yang besar dengan permukaan yang luas dan juga memiliki sisi aktif.

2.3.5 Penyaringan/pemisahan

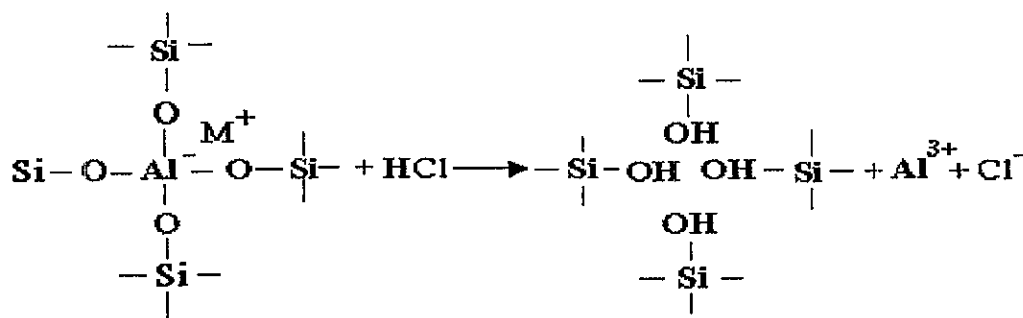
Zeolit dapat memisahkan molekul gas atau zat dari suatu campuran tertentu karena mempunyai ruang hampa yang cukup besar dengan garis tengah yang bermacam-macam (antara 2-8 Å). Volume dan ukuran garis tengah ruang kosong dalam kristal-kristal ini menjadi dasar kemampuan zeolit untuk bertindak sebagai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

2.4 Metode Modifikasi Zeolit

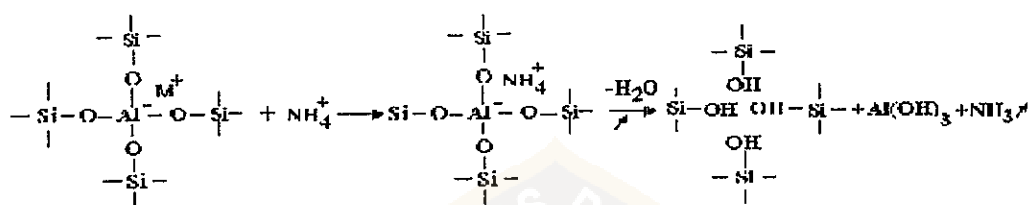
Beberapa perlakuan diperlukan untuk mendapatkan zeolit dengan ukuran yang berbeda. Modifikasi zeolit dimaksudkan untuk mengubah struktur kerangka zeolit, kation pengganti, ukuran pori atau rongganya, maupun perbandingan alumina silikanya^[9]. Beberapa metode modifikasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah dealuminasi, hidrotermal dan kalsinasi.

2.4.1 Dealuminasi

Dealuminasi adalah perlakuan dengan asam yang menyebabkan lepasnya atom-atom Al dalam kerangkanya. Untuk mendapatkan tipe asam bronsted, zeolit diubah dahulu menjadi H-zeolit. Keasaman zeolit akan naik dengan meningkatnya kandungan Al dalam kerangka zeolit dengan kadar Al tinggi tidak tahan pada temperatur tinggi, sehingga untuk meningkatkan rasio Si/Al dilakukan dengan proses dealuminasi^[10].



Gambar 2.2 Reaksi dealuminsi dengan perlakuan asam^[10]



Gambar 2.3 Reaksi dealuminsi dengan perlakuan garam^[10]

Hasil penelitian Elianti Agustina^[11] dengan sampel zeolit alam dari Cipatujah, Tasikmalaya, Jawa Barat menunjukkan bahwa dealuminasi dengan asam HCl 6 N sampai dengan 16 jam dapat menambah rasio Si/Al, kristalinitas, jari-jari pori rata-rata tetapi tidak meningkatkan luas permukaan.

2.4.2 Perlakuan 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 dalam system 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 [12,13]

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 dekomposisi padatan. Dengan pengaturan tekanan, temperatur sintering dan waktu reaksi pada hidrotermal, ukuran pori, distribusi ukuran pori, porositas dan luas permukaan dapat dikendalikan^[4].

Pada proses uap air ini sangat berperan 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 digunakan untuk autoklaf harus dipilih dari bahan yang sulit bereaksi secara kimia, tahan terhadap temperatur dan panas yang tinggi. Autoklaf juga dilengkapi alat pendeteksi panas yang sensitif serta dapat mendeteksi temperatur uap yang tinggi serta dengan tingkat kerapatan yang tinggi.

2.4.3 Surfaktan sebagai Molekul Pengarah

Penambahan molekul pengarah pada zeolit akan berpengaruh pada kristalinitas, distribusi pori dan luas permukaan. Dalam pemilihan molekul

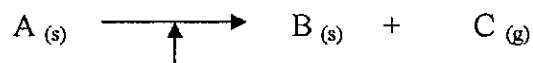
pengarah ada beberapa faktor yang harus diperhatikan. Faktor-faktor tersebut adalah ukuran, muatan, stabilitas, solubilitas, dan efek konsentrasi. Salah satu parameter penting adalah ukuran molekul pengarah. Ukuran ini dapat digunakan untuk merubah ukuran pori material. Jika pori seragam, maka kristalinitas zeolit alam lebih meningkat^[3]. Berbagai jenis garam ammonium dan surfaktan telah digunakan untuk mengontrol distribusi ukuran pori pada sintesis silika gel. Penambahan garam ammonium mengurangi luas permukaan, dan distribusi pori tergantung muatan dari surfaktan. Surfaktan adalah zat aktif permukaan yang pada konsentrasi rendah dalam suatu sistem, mempunyai sifat teradsorpsi dipermukaan. Surfaktan dibagi dalam tiga kelompok besar yaitu anionik, nonionik dan kationik^[4].

Surfaktan non ionik meningkatkan kristalinitas karena pembentukan kristal yang tinggi, surfaktan anionik akan menurunkan kristalinitas karena muatan surfaktan anionik dengan silika pada zeolit sama yaitu bermuatan negatif. Penambahan surfaktan kationik akan menurunkan kristalinitas pada konsentrasi tinggi, tetapi meningkatkan kristalinitas pada konsentrasi rendah. Hal ini disebabkan karena interaksi elektrostatik antara surfaktan kationik dengan silika yang bermuatan negatif. Penghilangan surfaktan setelah proses hidrotermal adalah dengan kalsinasi^[4].

2.4.4 Kalsinasi

Kalsinasi adalah perlakuan termal dengan suhu pemanasan yang relatif lebih tinggi dibandingkan dengan pemanasan biasa yang hanya berkisar antara 100 -

110°C^[9]. Secara umum reaksi kalsinasi zat padat dapat digambarkan sebagai berikut^[14]:



Gambar 2.4 Reaksi Kalsinasi

Diperkirakan dengan pemanasan yang tepat akan terjadi dekomposisi tiap kristal A hingga akan menaikkan jumlah kristal B. Kristal B metastabel atau merupakan pseudo kristal A artinya keadaan atom atau ion B tetap berada dalam posisi yang sama dengan A sehingga ruang/hole yang ditinggalkan oleh gas C tetap ada dan berpengaruh terhadap proses adsorpsinya. Produk yang dihasilkan akan memiliki luas permukaan yang besar.

Kalsinasi dilakukan untuk menguapkan pengotor dan air, pengotor tersebut diantaranya adalah molekul pengarah yang ditambahkan pada saat hidrotermal. Tujuan lain dari kalsinasi adalah untuk pemantapan kerangka zeolit. 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^[4].

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.

2.5 Difraksi Sinar-X

Sinar-x adalah radiasi elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang sekitar 0,01-1 nm, karena harga panjang gelombang ini sama dengan jarak antar bidang dalam kristal, maka sinar-x ini banyak digunakan untuk mempelajari struktur kristal bahan yaitu dengan teknik difraksi sinar-x^[15,16]. Difraksi sinar-x serbuk (powder XRD) merupakan metode yang penting dalam karakterisasi kualitatif dan kuantitatif untuk zeolit^[17].

2.5.1 Analisa kualitatif

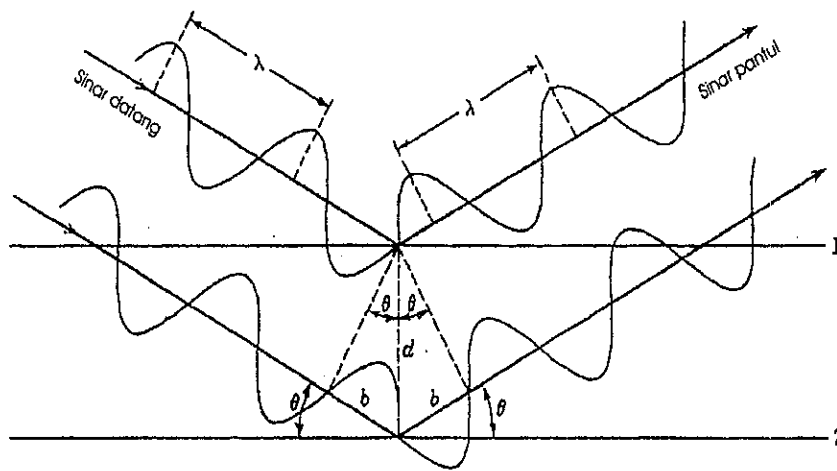
Analisa secara kualitatif pada difraktogram sinar-x dilakukan untuk mengidentifikasi jenis mineral penyusun zeolit. Identifikasi dilakukan dengan membandingkan data nilai 2θ dengan nilai 2θ spesifik standar yang telah ditetapkan oleh Joint Committee on powder diffraction standard (JCPDS).

2.5.2 Analisa kuantitatif

Informasi kuantitatif yang didapat dari difraktogram sinar-x adalah komposisi mineral-mineral penyusun zeolit, dan kristalinitas.

- a. Komposisi mineral penyusun zeolit dihitung dari perbandingan luas area spesifik dari mineral-mineral yang ada.
- b. Kristalinitas zeolit dihitung dari luas daerah dalam jangkauan $5-60^\circ$, 2θ yang telah terkoreksi. Prosentase kristalinitas didapat melalui persamaan:

$$\% \text{ Kristalinitas} = \frac{\sum \text{luas area } 2\theta \text{ pada } 5 - 60^\circ \text{ sampel}}{\sum \text{luas area } 2\theta \text{ pada } 5 - 60^\circ \text{ standard}} \times 100 \% \quad (2.1)$$



Gambar 2.5 Mekanisme difraksi sinar-x

Ketika sinar-x monokromatik mengenai bidang atom kristal yang berdekatan, sinar yang dihamburkan saling berinterferensi satu sama lain dan akan meninggalkan kristal dengan panjang gelombang yang hampir sama dengan jarak antar atom. sinar-x yang dihamburkan dari bidang kristal menghasilkan sinar terdifraksi^[16,18]. Keadaan tersebut didefinisikan dengan Persamaan Bragg sebagai berikut^[18]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.2)$$

dengan n adalah bilangan bulat, λ adalah panjang gelombang sinar-x yang digunakan, d adalah jarak antar atom, dan θ adalah sudut difraksi.

Dengan memvariasi sudut θ , kondisi Bragg dipenuhi untuk setiap perbedaan jarak d pada material polikristalin. Difraktometer akan mengukur sudut 2θ . Pengeplotan posisi sudut dan intensitas dari puncak difraksi akan menghasilkan difraktogram yang khas dari setiap bentuk yang ada dalam sampel.