

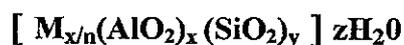
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

Zeolit pertama kali ditemukan pada tahun 1756 oleh Cronsted, seorang ahli mineralogi Swedia. Nama zeolit berasal dari dua kata dalam bahasa Yunani yaitu “zein” berarti mendidih dan “lithos” berarti batuan, disebut demikian karena mineral ini mempunyai sifat mendidih atau mengembang bila dipanaskan. Secara umum zeolit dibedakan menjadi dua yaitu zeolit alam dan zeolit sintetis. Zeolit alam terbentuk dari reaksi antara batuan tufa asam berbutir halus dan bersifat riolitik dengan air pori atau air meteorik, sedangkan zeolit sintetis dibuat dengan bahan utama silika dan alumina yang terdapat dalam bentuk aktif<sup>(4)</sup>.

#### 2.1 Struktur dan Komposisi Zeolit

Zeolit merupakan mineral alumina silika terhidrat dengan struktur tiga dimensi tetrahedral tersusun atas  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4^-$  yang saling berhubungan dengan oksigen. Untuk menggambarkan hubungan antara komposisi kimia dan strukturnya, zeolit alam dirumuskan secara empiris sebagai berikut :



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

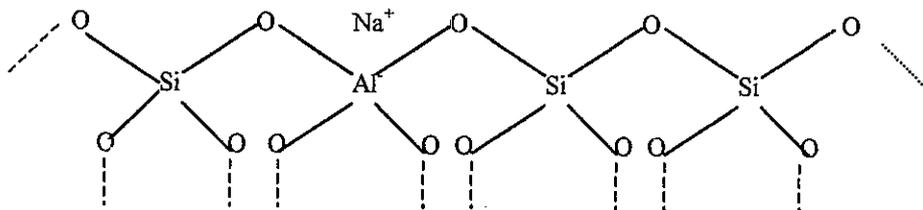
[ ] : kerangka aluminosilika

x : jumlah  $\text{AlO}_2$

y : jumlah  $\text{SiO}_2$ ,  $y > x$

z : jumlah  $\text{H}_2\text{O}$

Kerangka zeolit berupa rongga yang berisi kation, biasanya  $\text{Na}^+$  sebagai penyeimbang muatan  $\text{AlO}_4^-$ .



Gambar 2.1 Struktur umum kerangka zeolit

Zeolit yang digunakan pada penelitian ini berasal dari Wonosari, DI Yogyakarta. Analisis kimia zeolit Wonosari disajikan pada tabel di bawah ini <sup>(6)</sup> :

Tabel 2.1. Analisis kimia Zeolit alam Wonosari

Jenis Mineral	Kadar (%)
$\text{SiO}_2$	62,18
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,97
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,05
$\text{CaO}$	0,96
$\text{MgO}$	1,80
$\text{K}_2\text{O}$	1,60
$\text{Na}_2\text{O}$	0,29

## 2.2 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

kan sebagai penyaring molekular, penukar ion, penyerap bahan/adsorben, dan katalisator. Sifat zeolit meliputi <sup>(7)</sup>:

a. Dehidrasi

Zeolit dapat melepaskan molekul air dalam rongga permukaan yang menyebabkan medan listrik meluas ke dalam rongga utama dan efektif berinteraksi dengan molekul yang akan diadsorpsi.

b. Adsorpsi

Dehidrasi menyebabkan zeolit mempunyai struktur pori yang sangat terbuka, dan mempunyai luas permukaan internal yang luas sehingga mampu mengadsorpsi sejumlah besar substansi selain air.

c. Penukar ion

Ion-ion pada rongga atau kerangka 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.

d. Katalis

Bila zeolit digunakan pada proses penyerapan atau katalisis, maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas diantara kristal. Zeolit mempunyai pori-pori yang besar dengan permukaan yang luas sehingga merupakan katalisator yang baik.

e. Penyaring/Pemisah

Zeolit dapat memisahkan molekul gas atau zat dari suatu campuran tertentu karena mempunyai ruang hampa yang cukup besar dengan garis tengah yang ber-

macam-macam (antara 2-8 Å). Molekul yang berukuran lebih kecil dapat masuk ke dalam pori, sedangkan yang berukuran lebih besar dari pori akan tertahan.

### 2.3 Modifikasi Zeolit

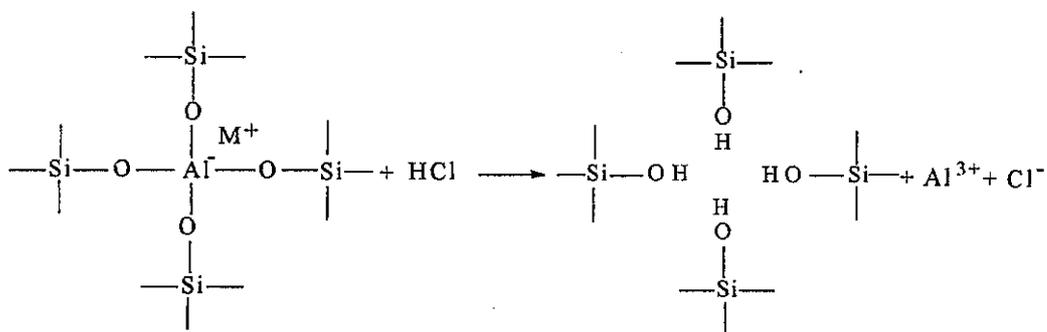
Secara umum modifikasi zeolit bertujuan meningkatkan sifat-sifat khusus zeolit khususnya stabilitas termal. Menurut Hamdan<sup>(8)</sup>, modifikasi zeolit dimaksudkan untuk merubah struktur kerangka zeolit, kation pengganti, ukuran pori serta perbandingan alumina dan silikanya. Sedangkan teknik modifikasinya meliputi: proses dehidrasi, pertukaran ionnya, kalsinasi, dealuminasi, serta proses hidrotermal.

#### 2.3.1 Dehidrasi

Dehidrasi merupakan perlakuan termal untuk melepaskan molekul air dari kisi kristalnya sehingga dapat membentuk rongga maupun pori yang diharapkan kemudian dapat ditempati oleh kation atau molekul lain. Pada umumnya struktur kerangka zeolit akan mengalami penyusutan namun tidak terjadi perubahan yang nyata pada kerangka dasarnya.

#### 2.3.2 Dealuminasi

Pada proses dealuminasi terjadi pengurangan kandungan Aluminium dalam kerangka zeolit dan ini berpengaruh terhadap rasio Si/Al nya. Untuk mendapatkan tipe asam Bronsted, zeolit diubah dulu menjadi H-Zeolit. Keasaman zeolit akan naik dengan meningkatnya kandungan Aluminium dalam kerangka zeolit, sehingga zeolit tidak stabil terhadap temperatur tinggi. Model pemisahan aluminium dari kerangkanya akibat perlakuan dengan asam adalah sebagai berikut:

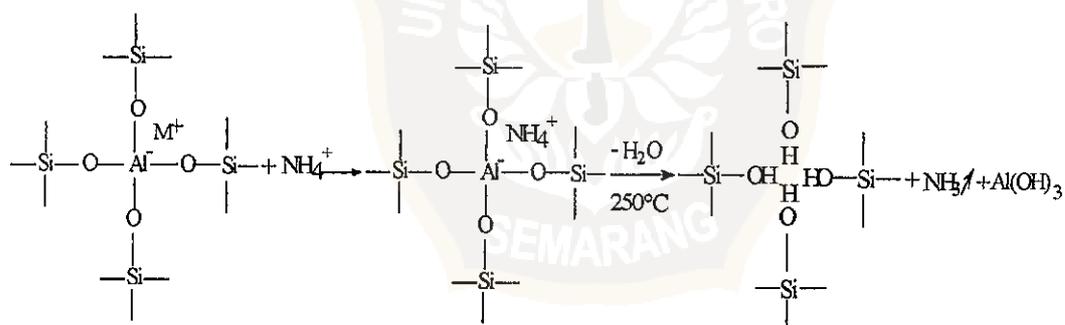


Gambar 2.2. Pemisahan Aluminium dari kerangkanya karena perlakuan asam

### 2.3.3 Gugus Hidroksil Pada Zeolit <sup>(7)</sup>

a. Pertukaran ion Ammonium yang diikuti dengan dekomposisi termal.

Mula-mula terjadi dekationisasi M-zeolit menjadi NH<sub>4</sub>-zeolit, kemudian dengan kalsinasi, NH<sub>4</sub>-zeolit membentuk H-zeolit.

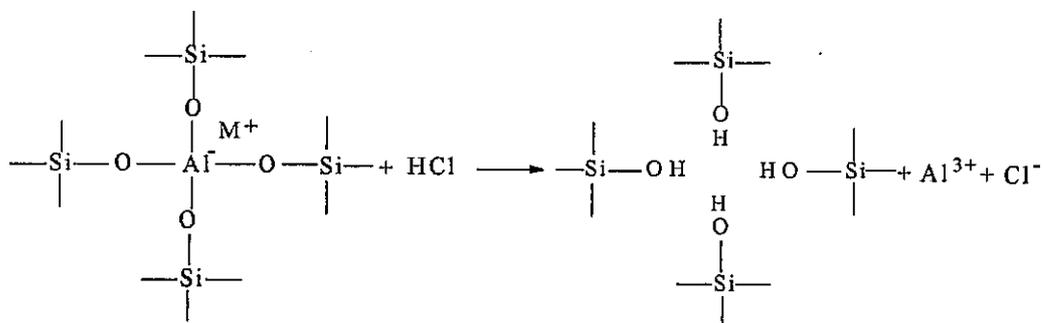


Gambar 2.3

Reaksi pembentukan gugus hidroksil dengan pertukaran ion Ammonium

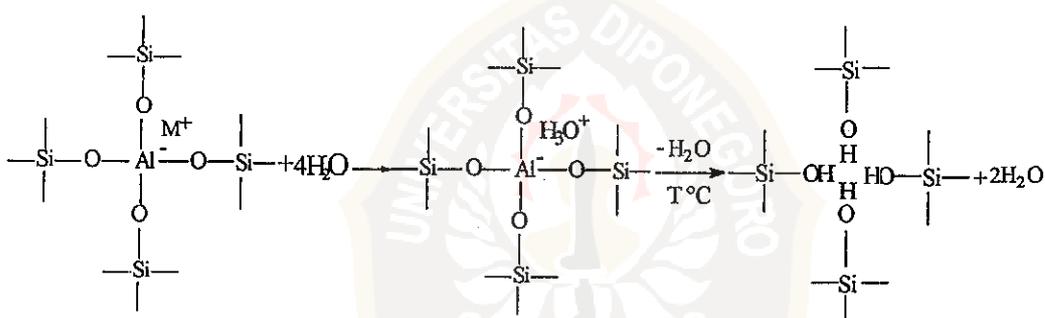
b. Perlakuan dengan asam

Gugus hidroksil dapat terbentuk dengan perlakuan asam karena sifat zeolit yang rentan terhadap asam.



Gambar 2.4 Reaksi pembentukan gugus hidroksil melalui perlakuan asam

c. Perlakuan dengan air

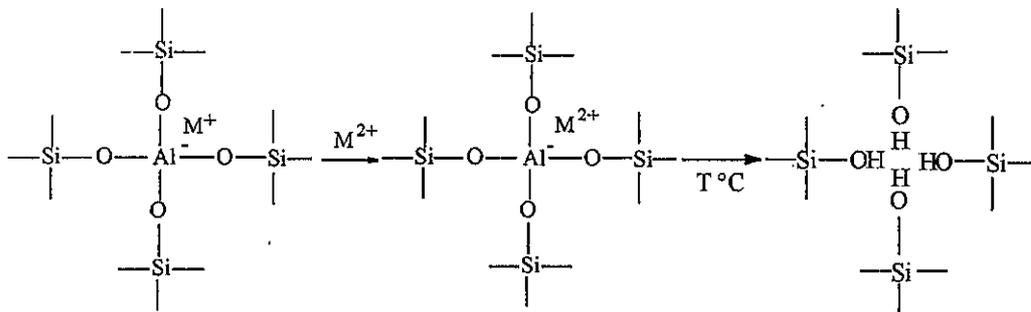


Gambar 2.5 Reaksi pembentukan gugus hidroksil melalui perlakuan dengan air

Dalam zeolit terdapat kation dari golongan IA, sehingga dapat dipandang sebagai garam dari basa kuat dan zeolit sebagai asam. Karena itu jika zeolit dikocok dengan air maka zeolit akan terhidrolisa dan pH perlahan akan naik menjadi 9,3.

d. Pertukaran kation polivalen

Dalam metode ini gugus hidroksil terjadi akibat proses disosiasi air dimana hal tersebut biasanya terjadi pada zeolit yang mengandung kation polivalen.



Gambar 2.6

Reaksi pembentukan gugus hidroksil melalui pertukaran kation polivalen

### 2.3.3 Kalsinasi <sup>(9)</sup>

Kalsinasi adalah proses pemanasan yang dilakukan pada suhu yang relatif tinggi. Secara umum, reaksi kalsinasi zat padat dapat digambarkan sebagai berikut:



Diperkirakan dengan pemanasan yang tepat akan terjadi dekomposisi tiap kristal A hingga akan menaikkan jumlah kristal B. Kristal B metastabil atau merupakan pseudokristal A. Artinya, keadaan atom atau ion B tetap berada dalam posisi yang sama dengan A sehingga ruang yang ditinggalkan oleh pelepasan gas C tetap ada dan berpengaruh terhadap proses adsorpsinya. Dengan proses kalsinasi diharapkan akan terjadi proses transisi fase yang akan mengubah tata struktur zeolit.

### 2.3.4 Pertukaran ion <sup>(10)</sup>

Gugus aktif zeolit melibatkan beberapa bentuk, yaitu adanya kation alkali atau alkali tanah biasanya  $Na^+$  dan anion  $OH^-$  atau  $AlO_4^-$ . Gugus aktif penukar kation dimiliki oleh zeolit sebagai penyeimbang muatannya, yang dalam hal ini dapat diper-

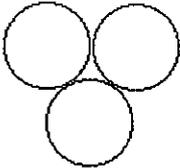
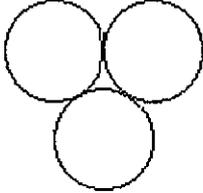
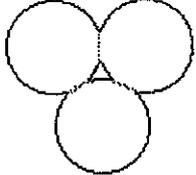
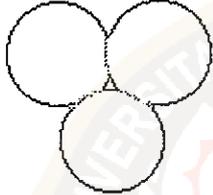
tukarkan dengan kation lain. Sedangkan sebagai penukar anion kedudukan ion hidroksil memegang peranan yang sangat penting.

### 2.3.5 Hidrotermal<sup>(10)</sup>

Proses hidrotermal/dealuminasi termal dilakukan dengan menggunakan senyawa pengarah (template) untuk mengarahkan ke bentuk struktur yang lebih seragam. Prinsip dari proses hidrotermal ini adalah pemutusan ikatan Al-O pada kerangka oleh uap air yang kemudian diharapkan terminal Si-OH yang terbentuk membentuk kembali kerangka yang stabil dengan bantuan molekul pengarah.

### 2.3.6 Sintering

Sintering merupakan sebutan umum untuk proses penggabungan polikristal dengan atau tanpa adanya fase cair<sup>(11)</sup>. Beberapa bahan berpori dihasilkan dari penggabungan butir-butir suatu serbuk materi. Menurut Kuczynski, Kingery, dan Berg, partikel-partikel di dalam suatu serbuk dapat bergabung pada temperatur dibawah titik leburnya, sebagai hasilnya serbuk akan terpadatkan. Proses inilah yang dinamakan sintering. Sintering terjadi dalam 3 tahap : tahap awal, intermediate, dan tahap akhir<sup>(4)</sup>.

Tahap		Keterangan
0. Adhesi/pelekatan		Partikel-partikel saling berhubungan
$d : 0,5$ $p_0 : 0,5$ $p_c : 0$		Partikel-partikel menempel dan membentuk daerah kontak
1. Tahap awal		Daerah kontak bertambah dan membuka pengurangan porositas, khususnya pori-pori yang berdekatan
$d : 0,6$ $p_0 : 0,4$ $p_c : 0$		Daerah kontak menjadi besar dan pori-porinya berubah bentuk menjadi spheroid.
2. Tahap intermediate		Pembukaan pori menghilang dan nampak pori-pori berdekatan.
$d : 0,95$ $p_0 : 0,4$ $p_c : 0,05$		Migrasi lingkaran butir terjadi dengan meninggalkan lapisan pori tertutup yang terisolasi dari rute difusi lingkaran butir.
3. Tahap akhir		
$d : 1$ $p_0 : 0$ $p_c : 0$		

$d$  : perbandingan densitas dan densitas teoritis  
 $p_0$  : porositas terbuka     $p_c$  : porositas tertutup

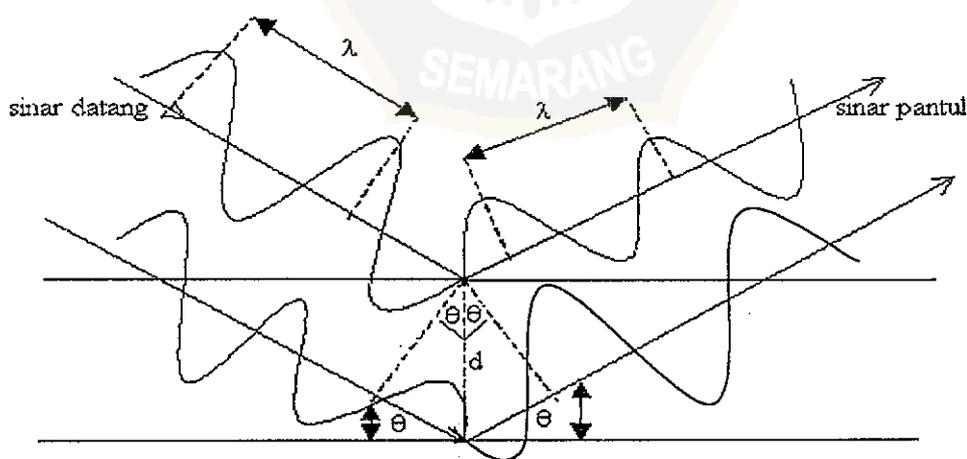
Gambar 2.7 Tahap sintering<sup>(4)</sup>

## 2.4 Difraksi Sinar X

Sinar x merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 100 pm yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron energi tinggi. Elektron mengalami perlambatan saat masuk ke dalam logam dan menghasilkan radiasi

dengan jarak panjang gelombang kontinu yang disebut Bremstrahlung. Pada kontinum ini, tertumpuk beberapa puncak tajam berintensitas tinggi yang berasal dari interaksi antara elektron datang dengan elektron pada kulit dalam atom. Tumbukan ini mengeluarkan elektron, dan elektron dengan energi lebih tinggi masuk ke tempat kosong, dengan memancarkan kelebihanannya sebagai foton sinar x<sup>(12)</sup>.

Difraksi sinar x ini dapat digunakan untuk identifikasi mineral dan logam, struktur kristal, kemurnian fase, kristalinitas, dan ukuran partikel. Pada analisa, teknik difraksi hanya dapat membaca struktur. Pola difraksi adalah hubungan atau plot intensitas yang memiliki hubungan parameter kisi atau indeks miller sebagai fungsi  $2\theta$ , dimana  $\theta$  adalah sudut difraksi pada kondisi Bragg. Sudut Bragg terletak antara  $2\theta_1$  dan  $2\theta_2$  dengan nilai maksimum pada  $2\theta_B$ . Sinar jatuh pada lapisan zeolit menghasilkan spektrum pada detektor. Detektor yang menerima sinar x dari sampel berputar pada radius konstan. Permukaan detektor tegak lurus terhadap arah sinar x yang tepat dengan sudut Bragg.<sup>(12)</sup>



Gambar 2.8 Mekanisme difraksi sinar x<sup>(12)</sup>

Ketika sinar x monokromatik mengenai bidang atom kristal yang saling berdekatan, sinar yang dihamburkan akan meninggalkan kristal dengan panjang gelombang kira-kira sama dengan jarak antar atom. Jika beberapa syarat geometrik dipenuhi, sinar x dihamburkan dari bidang kristal bercampur secara konstruktif menghasilkan sinar terdifraksi.

Kondisi ini didefinisikan oleh persamaan Bragg's :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \sin \theta \dots \dots \dots (1)$$

Dimana n : bilangan bulat

$\lambda$  : panjang gelombang sinar x yang digunakan

$\theta$  : sudut difraksi (sudut hambur pada saat puncak intensitas terdeteksi)

d : jarak antar atom

Dengan memvariasi sudut  $\theta$ , kondisi Bragg dipenuhi untuk perbedaan jarak d pada polikristalin. Difraktometer mengukur sudut  $2\theta$ , sudut antara sinar datang dan sinar terdifraksi. Pemlotan posisi sudut dan intensitas yang dihasilkan puncak difraksi menghasilkan pola yang disebut difraktogram, yang khas (sidik jari) dari bentuk yang ada di dalam sampel.<sup>(12,13)</sup>

Perubahan jarak pada kerangka akan mempengaruhi posisi puncak difraktogram, misalnya penggantian ikatan Al-O (1,69Å) dengan Si-O (1,61Å) yang lebih pendek akan menyebabkan pengerutan dari satuan sel. Pengerutan ini akan memperkecil harga d dan merubah puncak difraksi ke arah harga  $2\theta$  yang lebih besar. Zeolit murni dalam kristal padat memiliki bentuk atau pola karakteristik difraksi sinar x yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi zeolit serta kemurniannya. Puncak intensitas dibandingkan dengan standar.<sup>(14,15,18)</sup> Pengukuran krista-

linitas dilakukan melalui perbandingan antara jumlah beberapa tinggi puncak sampel terhadap jumlah beberapa tinggi puncak standar, yang dinyatakan sebagai berikut :

$$\%K_{\text{Kristalinitas}} = \frac{\sum IP_{is}}{\sum IP_{st}} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

- dimana i : bilangan bulat  
 IP : luas area puncak yang dipilih  
 s, st : sampel dan standar <sup>(18)</sup>

## 2.5 Adsorpsi Gas

Berdasarkan teori Brunauer-Emmet-Teller (BET), luas permukaan zat padat berpori dapat dihitung dengan menggunakan isoterm 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  $r_m$  kurvatur permukaan, pada tekanan P ditulis sebagai berikut:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_m}{r_m RT} \dots\dots\dots(3)$$

Dimana  $V_m$  adalah volume molar,  $r_m$  jari-jari kurva,  $P^0$  tekanan uap normal cairan,  $\gamma$  tegangan antar muka, R konstanta gas, dan T adalah suhu absolut. Metode ini sesuai untuk mengukur pori material meso dan mikro semacam zeolit dan silika gel<sup>(3,18)</sup>.

Persamaan BET dalam interpretasi adsorpsi isotermis pada tahun 1983 diterima sebagai metode yang umum untuk menentukan luas permukaan dari data adsorpsi.

Persamaannya dapat diambil dari<sup>(18)</sup>:

$$\frac{1}{W \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m \times C} + \frac{C - 1}{W_m \times C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \dots \dots \dots (4)$$

Dimana  $W_m$  : Berat monolayer gas yang terserap

$W$  : Berat yang terserap

$P$  : Tekanan gas pada suhu  $T$

$P_0$  : Tekanan gas mula-mula

$C$  : Konstanta BET

$C$  dan  $W_m$  dapat ditentukan dari slope dan intersep dari grafik  $\frac{1}{W \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]}$  versus

$P/P_0$ . Kemudian luas permukaan dapat diketahui dari persamaan :

$$St = \frac{W_m \times N \times A}{M} \dots \dots \dots (5)$$

dimana  $St$ : Luas permukaan padatan

$W_m$ : berat monolayer

$N$ : Bilangan Avogadro

$A$ : Luas permukaan molekul terserap ( $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  untuk gas  $N_2$ )

$M$ : Berat molekul adsorbat ( $N_2$ : 28,0134 g/mol)

Hubungan antara luas permukaan dengan volume pori dapat dilihat dari persamaan:

$$\frac{V_p}{St} = \frac{r}{2} \text{ dimana } V_p: \text{ Volume pori total dan } r: \text{ jari-jari pori rata-rata.}$$

## 2.6 Spektroskopi Serapan Atom

Metode AAS berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom akan menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsunya. Cahaya pada panjang gelombang ini mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Keberhasilan analisis ini tergantung pada proses eksitasi dan cara memperoleh garis resonansi yang tepat. Temperatur nyala harus sangat tinggi, sesuai dengan persamaan distribusi Boltzmann.<sup>(19)</sup>:

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{P_j}{P_o} \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right) \dots\dots\dots(6)$$

$N_j$  dan  $N_o$  masing-masing merupakan jumlah atom tereksitasi dan atom pada keadaan dasar,  $K$  tetapan Boltzman,  $T$  temperatur absolut,  $E_j$  perbedaan energi tingkat eksitasi dan tingkat dasar.  $P_j$  dan  $P_o$  faktor statistik yang ditentukan oleh banyaknya tingkat yang mempunyai energi setara pada masing-masing tingkat kuantum. Logam-logam yang mudah diuapkan umumnya ditentukan pada suhu rendah, sedangkan untuk unsur-unsur yang tak mudah diatomisasi diperlukan suhu tinggi<sup>(20)</sup>.

Intensitas dinyatakan dalam  $A$ , yang dirumuskan sebagai berikut:

$$A = \log \frac{P_o}{P} \dots\dots\dots(7)$$

dimana  $A$  : absorbansi

$P_o$ : intensitas cahaya yang masuk

$P$  : intensitas cahaya yang diteruskan

A berhubungan linier dengan konsentrasi analit dalam sampel, yang dinyatakan dalam hukum Beer:

$$C = \frac{A}{k} \dots\dots\dots(8)$$

dimana C: konsentrasi dan k: tetapan khas dari bahan larutan.

## 2.7 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 Syamanski mengklasifikasikan spektrum vibrasi IR sedang zeolit menjadi 2 jenis vibrasi yaitu vibrasi internal yang berhubungan dengan komposisi dari rangka dan vibrasi eksternal yang berhubungan dengan posisi simetri tetrahedral dalam polihedral. Karena zeolit mempunyai spektrum yang spesifik, maka ia dapat dijadikan alat untuk mengidentifikasi sifat-sifat zeolit.

Bilangan gelombang untuk model vibrasi O–H ulur bervariasi pada daerah 3650  $\text{cm}^{-1}$  dan 3550  $\text{cm}^{-1}$ , untuk model O–H tekuk dalam bidang akan muncul vibrasinya bilangan gelombang sekitar 1050  $\text{cm}^{-1}$ , sedangkan O–H tekuk luar bidang akan muncul pada bilangan gelombang sekitar 400  $\text{cm}^{-1}$ . Spektra IR secara umum menunjukkan vibrasi untuk ikatan Si–O pada bilangan gelombang 770 – 800  $\text{cm}^{-1}$  dan Al–O pada 680 – 780  $\text{cm}^{-1}$ . Semua daerah yang dipengaruhi oleh vibrasi internal akan sensitif terhadap struktur dan kerangka. Dengan bertambahnya kandungan atom Si, maka intensitas pada bilangan gelombang sekitar 585  $\text{cm}^{-1}$  akan menurun dan bergeser ke arah bilangan gelombang yang lebih tinggi<sup>(21)</sup>.