

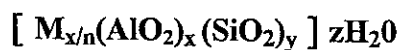
BAB II

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^[7].

2.1 Struktur dan Komposisi Zeolit

Zeolit merupakan mineral alumina silika terhidrat dengan struktur tiga dimensi tetrahedral tersusun atas SiO_4 dan 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

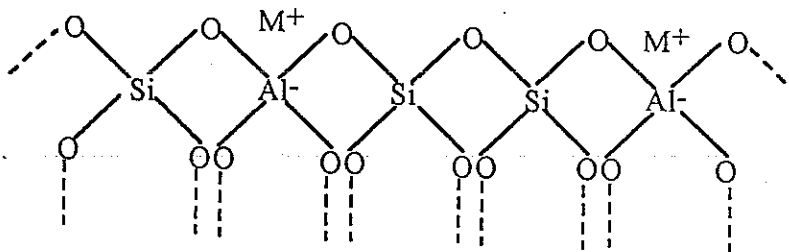
[] : kerangka aluminosilika

x : jumlah AlO_2

y : jumlah SiO_2 , $y > x$

z : jumlah H_2O

Kerangka zeolit berupa rongga yang berisi kation, M^+ sebagai penyeimbang muatan AlO_4^- [8].



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 [3].

Tabel 2.1. Analisis kimia Zeolit alam Wonosari

Jenis Mineral	Kadar (%)
SiO_2	62,18
Al_2O_3	11,97
Fe_2O_3	1,05
CaO	0,96
MgO	1,80
K_2O	1,60
Na_2O	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 sebagai penyaring molekular, penukar ion, penyerap bahan atau adsorben, dan katalisator. Sifat zeolit meliputi [8]:

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 katalitis, 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 bermacam-macam (antara 2-8 Å). Molekul yang berukuran lebih kecil dapat

masuk kedalam 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^[9], modifikasi zeolit dimaksudkan untuk merubah struktur kerangka zeolit, kation pengganti, ukuran pori serta perbandingan alumina dan silikanya. Sedangkan tehnik modifikasinya meliputi: proses dehidrasi, pertukaran ionnya, kalsinasi, dealuminasi, serta proses hidrotermal.

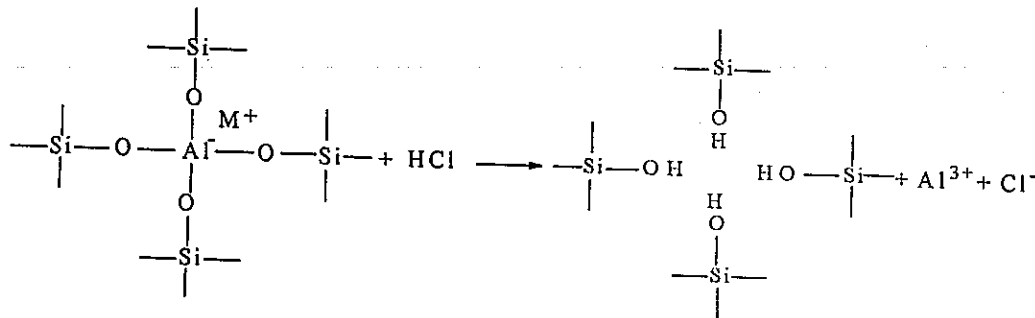
2.3.1 Dehidrasi

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:



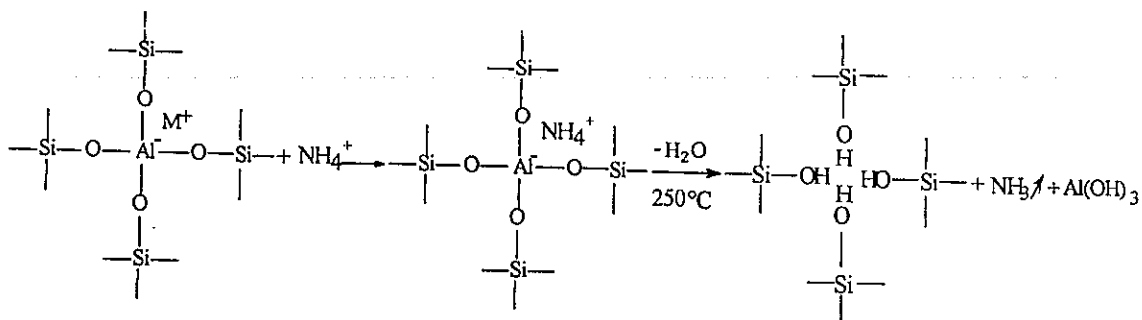
Gambar 2.2. Pemisahan Alumunium dari kerangkanya karena perlakuan asam

2.3.2.1 Pembentukan Gugus Hidroksil Pada Zeolit ^[8]

Gugus hidroksil pada zeolit memegang peranan yang sangat penting dalam pertukaran anion. Metode-metode yang digunakan untuk membentuk gugus hidroksil :

- Pertukaran ion Ammonium yang diikuti dengan dekomposisi termal.

Mula-mula terjadi dekationisasi M-zeolit menjadi NH₄-zeolit, kemudian dengan adanya perlakuan panas NH₄-zeolit membentuk gugus hidroksil pada kerangkanya. Mekanisme yang terjadi adalah :

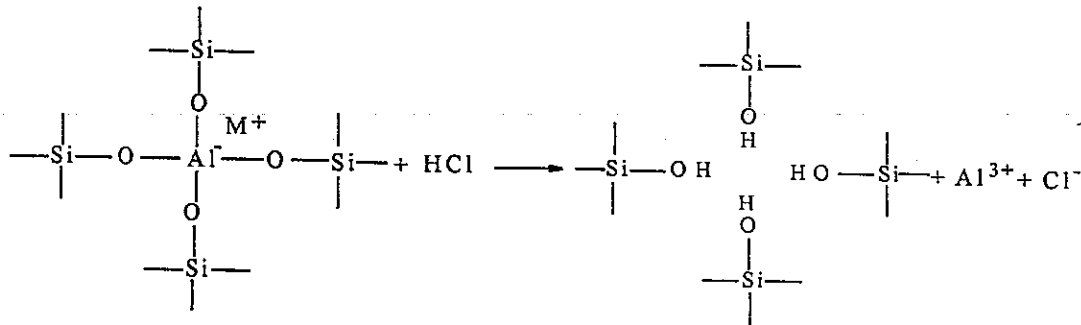


Gambar 2.3

Reaksi pembentukan gugus hidroksil dengan pertukaran ion Ammonium

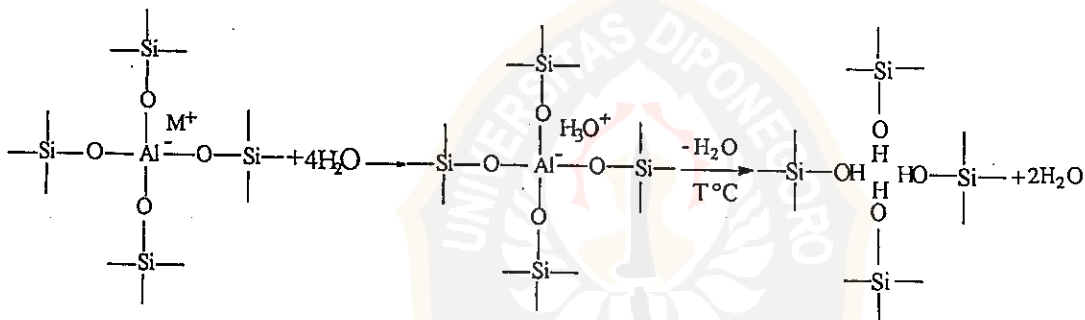
- Perlakuan dengan asam

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



Gambar 2.4 Reaksi pembentukan gugus hidroksil melalui perlakuan asam

- Perlakuan dengan air

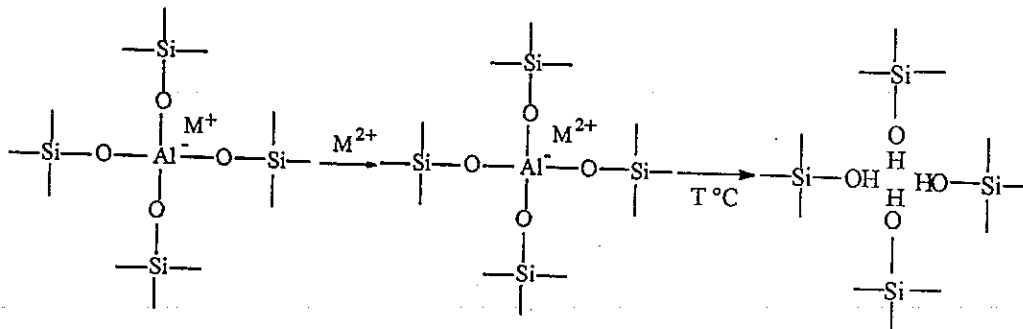


Gambar 2.5 Reaksi pembentukan gugus hidroksil melalui perlakuan dengan air

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.

- 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 ^[10]

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 ^[11]

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

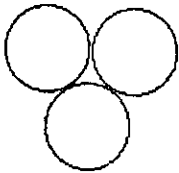
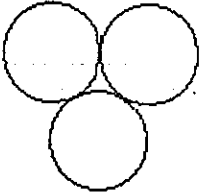
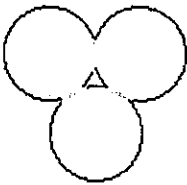
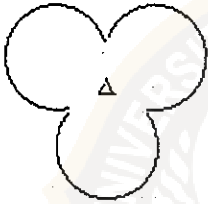



dapat dipertukarkan dengan kation lain. Sedangkan sebagai penukar anion kedudukan ion hidroksil memegang peranan yang sangat penting.

2.3.5 Hidrotermal^[11]

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^[12]. 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^[4].

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

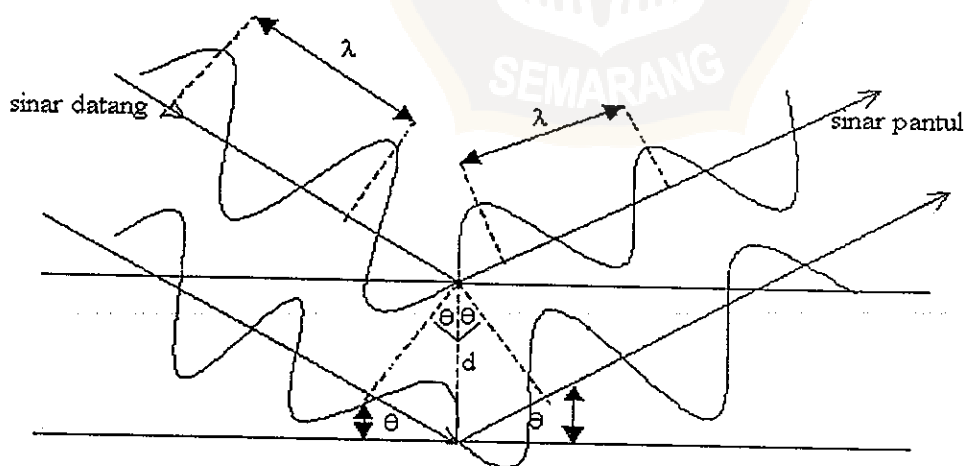
Gambar 2.7 Tahap sintering

2.4 Difraksi Sinar X

Sinar x merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang antara 0,1 dan 1 nm, 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^[13].

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 2θ , dimana θ adalah sudut difraksi pada kondisi Bragg. 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.^[14]



Gambar 2.8 Mekanisme difraksi sinar x

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

λ : panjang gelombang sinar x yang digunakan

θ : sudut difraksi (sudut hambur pada saat puncak intensitas terdeteksi)

d : jarak antar atom

Dengan memvariasi sudut θ , kondisi Bragg dipenuhi untuk perbedaan jarak d pada polikristalin. Difraktometer mengukur sudut 2θ , 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^[14,15].

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 2θ 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.^[14,16,17]

Pengukuran kristalinitas dilakukan melalui perbandingan antara jumlah beberapa tinggi puncak sampel terhadap jumlah beberapa tinggi puncak standar, yang

$$\text{dinyatakan sebagai berikut : } \% \text{Kristalinitas} = \frac{\sum IP_{is}}{\sum IP_{ist}} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

dimana i : bilangan bulat

IP : luas area puncak yang dipilih

s, st : sampel dan standar ^[18]

2.5 Adsorpsi Gas

Berdasarkan teori Brunauer-Emmet-Teller (BET), luas permukaan zat padat berpori dapat dihitung dengan menggunakan isoterm adsorpsi. Metode ini sesuai untuk mengukur pori material meso dan mikro semacam zeolit⁽³⁾. 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⁽¹⁸⁾:

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m \times C} + \frac{C - 1}{W_m \times C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \dots\dots\dots(3)$$

Dimana W_m : Berat gas yang teradsorpsi pada monolayer

W : Berat gas yang teradsorpsi

P : Tekanan gas pada suhu T

P_o : Tekanan gas mula-mula

C : Konstanta BET

C dan W_m dapat ditentukan dari slope dan intersep dari grafik

$\frac{1}{W[(P_o/P)-1]}$ versus P/P_o . Kemudian luas permukaan dapat diketahui dari

$$\text{persamaan: } St = \frac{W_m \times N \times A}{M} \dots\dots\dots(4)$$

dimana W_m : berat gas yang teradsorpsi pada monolayer

N: Bilangan Avogadro

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

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

Hubungan antara luas permukaan dengan volume pori dapat dilihat dari

$$\text{persamaan: } \frac{V_p}{St} = \frac{r}{2} \dots\dots\dots(5)$$

dimana V_p : Volume pori total dan r : jari-jari pori rata-rata⁽¹⁹⁾.

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. Temperatur nyala harus sangat tinggi, sesuai dengan persamaan distribusi Boltzman.^[20].

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

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^[21].

Lambert (1760) dan Beer (1852) dan juga Bouger menunjukkan hubungan sebagai

berikut: $T = \frac{P}{P_o} = 10^{-abc}$ (7)

b : jarak tempuh optik, c: konsentrasi

$$\log(T) = \log\left(\frac{P}{P_o}\right) = -abc \quad \dots\dots\dots(8)$$

a: tetapan absorpsivitas, T: transmitansi

$$\log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{P_o}{P}\right) = abc = A \quad \dots\dots\dots(9)$$

A: absorbansi

A berhubungan linier dengan konsentrasi analit dalam sampel⁽²¹⁾.

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 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 ulur O–H bervariasi pada daerah 3650 cm^{-1} dan 3550 cm^{-1} , untuk model vibrasi tekuk O–H dalam bidang akan muncul pada bilangan gelombang sekitar 1050 cm^{-1} , sedangkan vibrasi tekuk O–H luar bidang akan muncul pada bilangan gelombang sekitar 400 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 cm^{-1} akan menurun dan bergeser ke arah bilangan gelombang yang lebih tinggi^[22].

