

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tinjauan Umum Zeolit

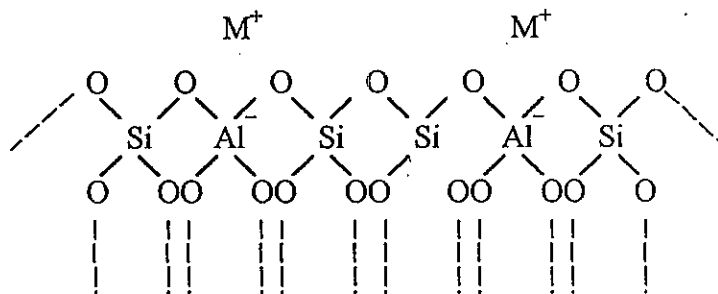
Zeolit berasal dari kata *Zein* yang berarti mendidih dan *Lithos*, yang berarti batuan. Pemberian nama berdasarkan pada sifat mineral-nya yang mudah mengembang bila dipanaskan^[1].

Zeolit pertama kali ditemukan oleh seorang ahli mineral Swedia yang bernama Baron Axel Cronsted pada tahun 1756. Zeolit didefinisikan sebagai senyawa aluminosilikat yang memiliki struktur kerangka dengan rongga. Rongga tersebut terisi ion-ion logam alkali/ alkali tanah yang dikelilingi molekul-molekul air. Keduanya bebas bergerak dan mudah dipertukarkan. Berdasarkan sifat fisika dan kimia, zeolit banyak dimanfaatkan sebagai penukar ion dan adsorben.

2.2. Struktur dan Komposisi Zeolit.

Zeolit merupakan mineral aluminosilikat terhidrasi dengan struktur tiga dimensi. Kerangka struktur zeolit tersusun atas unit-unit tetrahedral $(AlO_4)^{5-}$ dan $(SiO_4)^{4-}$ yang saling berikatan melalui atom oksigen membentuk pori-pori dengan ukuran 2 – 8 Å. Ion Si bervalensi 4, sedangkan Al bervalensi 3. Hal ini menyebabkan struktur zeolit kelebihan muatan negatif, yang diseimbangkan dengan kation-kation logam alkali/ alkali tanah seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , atau Sr^{2+} . Kation-kation tersebut terletak di luar tetrahedral, dapat bergerak bebas dalam rongga-rongga zeolit, dan bertindak sebagai *counter ion* yang dapat dipertukarkan dengan

kation-kation lainnya. Sifat-sifat inilah yang mendasari zeolit sebagai penukar kation.



Gambar 1. Struktur rangka zeolit^[5].

Dua aspek penting untuk menjelaskan struktur zeolit adalah topologi dan konfigurasi struktur anionik zeolit. Struktur anionik merupakan unit terkecil yang dapat dipandang sebagai tetrahedral TO_4 , dengan T merupakan Si atau Al. Topologi berkaitan dengan pola ikatan Si-O-T (T : Al atau T : Si), sedangkan konfigurasi menjelaskan penyusunan ikatan yang terbentuk dari kombinasi topologi.

Berdasarkan kombinasi topologi, kerangka zeolit dapat dikelompokkan dalam satuan bangun dasar (*Fundamental Building Unit*) yaitu :

1. Unit pembangun primer/tetrahedral TO_4

Tetrahedral dengan 4 ion oksigen dengan T (Si^{4+} atau Al^{3+}) sebagai atom pusat.

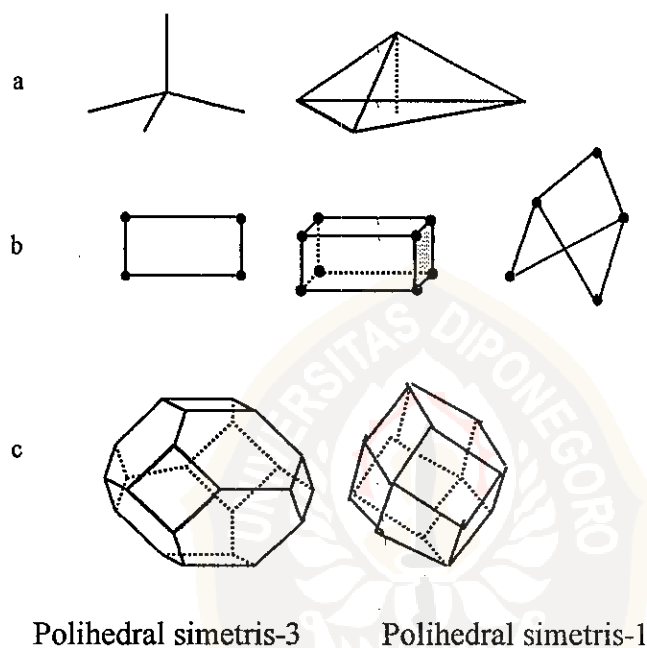
2. Unit pembangun sekunder

- a. Tetrahedral cincin tunggal : S-4, S-6, S-8, S-10, S-12

- b. Tetrahedral cincin ganda : D-4, D-6, D-8

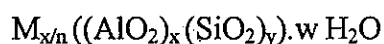
3. Unit bangun polihedral simetri/kompleks

Unit pembangun primer tetrahedral TO_4 berkombinasi membentuk konfigurasi inti pembangun sekunder. Rangkaian dari beberapa unit pembangun sekunder adalah kerangka-kerangka tiga dimensi yaitu unit bangun polihedral. Unit struktur zeolit dibangun dari gabungan unit bangun sekunder dan unit polihedral, seperti yang terlihat pada gambar 2^[5].



Gambar 2. Unit-unit pembangun kerangka zeolit: (a). Unit pembangun primer, (b). Unit pembangun sekunder, (c). Unit pembangun kompleks^[5].

Rumus struktur zeolit didasarkan pada sel unit kristal, menurut Flamigen (1991) rumus unit terkecil tersebut dinyatakan sebagai berikut :



dimana, n , w , $()$, dan x, y masing-masing adalah muatan kation M , jumlah molekul air, kerangka alumina-silika, dan jumlah tetrahedral AlO_2 dan SiO_2 , $y > x$ ⁽⁶⁾.

2.3. Zeolit Sebagai Adsorben

Zeolit dikenal sebagai adsorben dengan selektifitas adsorpsi tinggi, yaitu dapat memisahkan molekul-molekul berdasarkan ukuran pori, konfigurasi dan kepolaran molekul relatif terhadap ukuran serta geometri dari struktur zeolit. Zeolit dengan kadar Si/Al rendah selektif terhadap senyawa polar, sedangkan zeolit dengan kadar Si/Al tinggi (10-100) cenderung selektif terhadap senyawa-senyawa non polar.

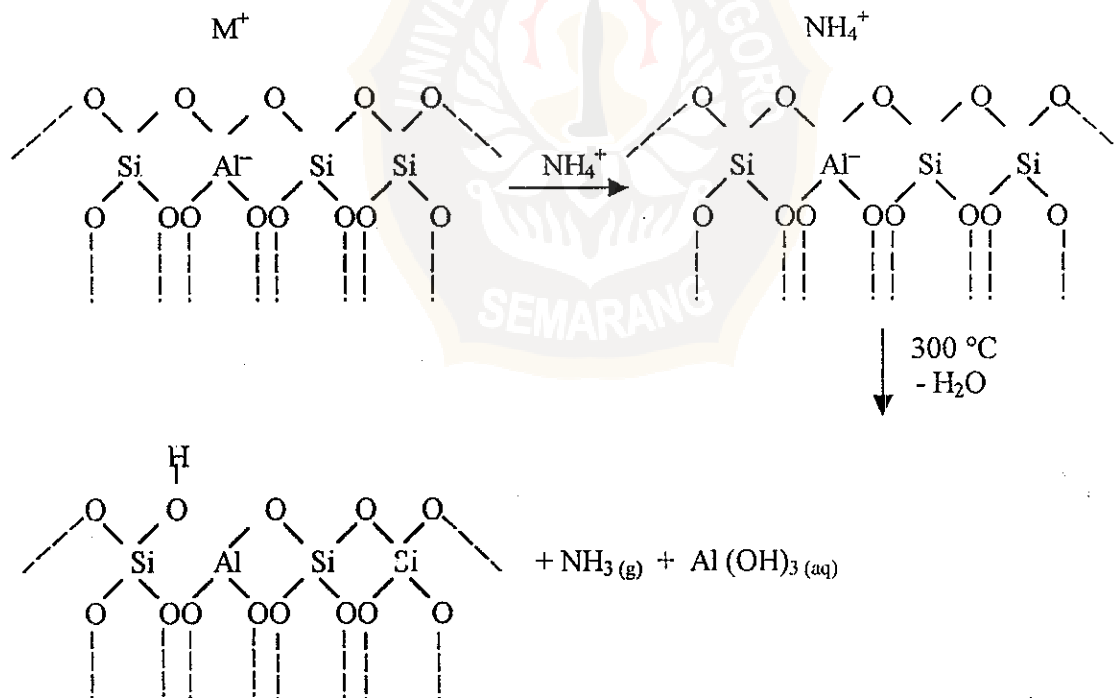
Pada keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh air yang berada di sekitar kation. Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu 300-400 °C air tersebut akan keluar, kation-kation menjadi tidak terlindungi sehingga medan listrik meluas dalam rongga kristal, sehingga zeolit bermuatan positif. Interaksi antara adsorbat dan adsorben menjadi lebih efektif. Jumlah molekul air sesuai dengan jumlah pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk jika unit sel kristal tersebut dipanaskan^[7].

2.4. Dealuminasi Zeolit

Beberapa perlakuan diperlukan untuk mendapatkan zeolit dengan bentuk yang berbeda-beda dan komposisi Si/Al yang sesuai untuk penyerapan anion. Modifikasi zeolit dimaksudkan untuk mengubah struktur kerangka zeolit, ukuran pori/rongganya maupun rasio Si/Al dan beberapa teknik modifikasi yang paling umum digunakan adalah proses dehidrasi, pertukaran kation, kalsinasi, dan dealuminasi^[3].

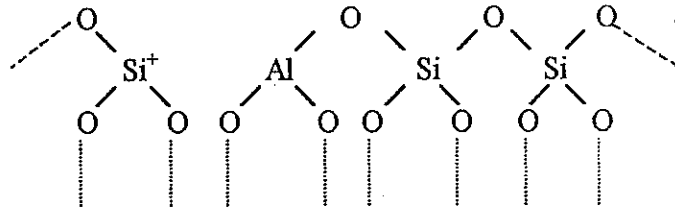
Dealuminasi merupakan suatu teknik modifikasi zeolit melalui pengurangan aluminium di permukaan zeolit. Dalam proses dealuminasi, zeolit dapat berperan sebagai asam Bronsted dalam bentuk H-zeolit. Keasaman Bronsted pada zeolit akan menurunkan kandungan aluminiumnya.

Salah satu teknik pembentukan zeolit kekurangan Al adalah perlakuan kalsinasi bentuk NH_4 -zeolit. Sisi kosong (*defect site*) yang ditinggalkan oleh Al ini akan diisi oleh Si dan bentuk ini memiliki kestabilan yang tinggi. Pertukaran ammonium diikuti oleh dekomposisi termal. Mula-mula terjadi dekationisasi M-zeolit menjadi NH_4 -zeolit. Pemanasan pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ akan melepaskan NH_3 sehingga terbentuk gugus hidroksil pada kerangka zeolit. Model pemisahan aluminium oleh garam ammonium secara sederhana diilustrasikan dalam skema sebagai berikut:



Gambar 3. Mekanisme reaksi dealuminasi dengan ammonium nitrat^[6].

Bila pemanasan dilanjutkan hingga temperatur 550 – 700 °C maka struktur akan berubah menjadi:



Gambar 4. Struktur aktif zeolit^[6].

Zeolit dapat digolongkan dalam 4 golongan ditinjau dari rasio Si/Al, yaitu:

a. Zeolit silika rendah

Zeolit ini hampir jenuh oleh aluminium dalam kerangkanya dengan perbandingan Si/Al mendekati satu. Bentuk kerangka molekul merupakan tetrahedral aluminosilika dan banyak mengandung kation-kation logam. Kedua sifat ini menimbulkan permukaan yang sangat heterogen, selektif terhadap air dan senyawa polar, serta berguna untuk proses pemisahan dan pemurnian. Volume pori-pori dapat mencapai 0,5 cm³/volume zeolit (cm³).

b. Zeolit silika sedang

Zeolit jenis ini lebih stabil terhadap panas dan asam daripada zeolit silika rendah, memiliki rasio Si/Al = 5, permukaannya masih heterogen, dan sangat selektif terhadap air dan molekul polar lainnya.

c. Zeolit silika tinggi

Zeolit ini memiliki rasio Si/Al antara 10 – 100 bahkan lebih, karakteristik permukaannya lebih homogen dan selektif terhadap senyawa organik non polar. Zeolit ini sangat kuat untuk menyerap molekul-molekul organik yang

rendah kepolarannya dan hanya sedikit beraksi dengan air dan molekul yang kepolarannya lebih tinggi.

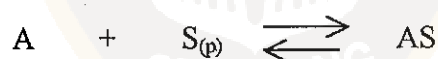
d. Zeolit Si

Zeolit silika tidak mengandung aluminium dan kation lainnya serta bersifat organofilik-hidrofobik serta mampu memisahkan molekul-molekul organik dari air^[7].

2.5. Adsorpsi

Adsorpsi didefinisikan sebagai proses terserapnya molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Zat yang terserap disebut adsorbat dan zat penyerap disebut adsorben. Peristiwa adsorpsi terjadi karena adanya gaya tarik menarik molekul di permukaan adsorben. Proses penyerapan ini bersifat selektif.

Bila adsorbat merupakan zat terlarut dalam larutan, maka pada kesetimbangan dapat dituliskan:



dimana A, S, dan AS masing-masing adalah molekul-molekul adsorbat, tempat kosong yang tersedia pada permukaan adsorben, dan jumlah molekul A yang teradsorpsi, yaitu tempat pada permukaan adsorben yang ditempati. Konstanta kesetimbangan reaksi diatas dapat dituliskan:

$$K = \frac{X_{AS}}{X_{s,c}} \quad (1)$$

dimana X_{AS} , X_S , dan c masing-masing adalah fraksi mol tempat pada permukaan yang ditempati, fraksi mol tempat kosong pada permukaan adsorben, dan konsentrasi adsorbat.

Simbol θ lebih umum digunakan untuk X_{AS} , sehingga $X_S = (1 - \theta)$ dan persamaan (1) diatas menjadi:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K.c \quad (2)$$

K adalah konstanta untuk adsorpsi dan persamaan tersebut dikenal sebagai persamaan Langmuir. Dengan mengeluarkan θ dari persamaan (2) dapat diperoleh persamaan (3):

$$\theta = \frac{K.c}{1+K.c} \quad (3)$$

Banyaknya zat yang teradsorpsi, m akan sebanding dengan θ untuk tiap adsorben, sehingga $m = b . \theta$, dimana b merupakan konstanta. Substitusi nilai m pada persamaan (3) adalah:

$$m = \frac{b.K.c}{1+K.c} \quad (4)$$

inversi terhadap persamaan (4) menghasilkan persamaan (5):

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b.K.c} \quad (5)$$

Hal yang perlu diperhatikan dalam adsorpsi adalah terjadinya ikatan yang kuat antara permukaan adsorben dan partikel-partikel adsorbat. Kesesuaian sifat di

antara keduanya akan memperkuat ikatan yang terjadi. Beberapa faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi agar diperoleh daya adsorpsi yang optimum adalah kualitas adsorben, jumlah adsorben, waktu pengadukan dan temperatur adsorpsi^[2].

2.6. Zeolit Bayah

Zeolit Bayah diambil dari daerah Banten, Jawa Barat. Pusat Pengembangan Teknologi Mineral (PPTM) Bandung telah melakukan analisa terhadap zeolit Bayah dan hasil analisa kimia ditunjukkan pada tabel 1. Analisis difraksi sinar X menunjukkan komposisi mineral dalam zeolit Bayah antara lain :

- Mineral zeolit (jenis mordenit dan clinoptilolit)
- Plagioklas
- Alkali felspar, kwarsa dan mika

Tabel 1. Komposisi kimia zeolit^[8]

Unsur	Zeolit Bayah(%)
SiO ₂	61,62
Al ₂ O ₃	13,79
TiO ₂	0,23
Fe ₂ O ₃	2,23
CaO	1,43
MgO	0,42
Na ₂ O	0,35
K ₂ O	3,93
Lain-lain	17,00
Total	100,00

Namun mineral lainnya seperti felspar, plagioklas, kwarsa dan oksida besi memiliki jumlah yang relatif kecil dan tersebar dengan ukuran butir antara 0,05 mm sampai 0,32 mm, seperti yang terlihat pada tabel 2^[8].

Tabel 2. Komposisi mineral pada zeolit bayah^[8].

Mordenit	38,30 %
Clinoptilolit	12,10 %
Felspar	3,10 %
Plagioklas	2,40 %
Kwarsa	3,90 %
Glass + Mika	19,61 %
Oksida Besi	1,30 %

2.7. Karakterisasi Zeolit

2.7.1. Spektroskopi Serapan Atom (AAS)

Spektroskopi Serapan Atom merupakan salah satu teknik analisa penentuan unsur dengan ketelitian hingga tingkat runtu (hingga satuan konsentrasi ppb ($\mu\text{g/L}$)), kecepatan analisis yang cukup baik, dan tidak memerlukan pemisahan pendahuluan. AAS dapat digunakan sampai 61 logam karena absorpsi dalam analisa AAS tergantung pada populasi keadaan dasar logam, maka kepekaan AAS lebih tinggi untuk unsur yang sukar tereksitasi.

Metode AAS berdasarkan pada absorpsi cahaya oleh atom, atom-atom mengalami transisi bila menyerap energi. Jumlah energi yang diserap untuk transisi di antara dua tingkat energi, misalnya E_0 ke E_1 ditentukan dengan persamaan Bohr.

$$E_1 - E_2 = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

dimana E_0 menyatakan keadaan energi dasar yang elektron-elektron atomnya berada pada tingkat energi terendah, E_1 tingkat energi yang lebih tinggi atau energi tereksitasi, λ panjang gelombang radiasi, ν frekuensi radiasi, c kecepatan cahaya yang besarnya 3.10^{10} cm/s, dan h tetapan Plank sebesar $6,63 \times 10^{-27}$ erg/s.

Hubungan populasi atom di antara tingkat energi tereksitasi dinyatakan dengan persamaan Maxwell – Boltzman :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\Delta E / KT} \quad (7)$$

dimana, N_1 : Jumlah atom pada tingkat energi yang lebih tinggi

N_2 : Jumlah atom pada tingkat energi dasar

g_2/g_1 : Probabilitas atom pada tingkat energi dasar dan tereksitasi

ΔE : Energi eksitasi ($h\nu = \frac{hc}{\lambda}$)

K : Tetapan Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg k^{-1})

T : Suhu mutlak (K)^[14,15]