

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

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 terhidrasi, berbutir halus dan merupakan produk yang stabil pada kondisi permukaan, baik yang berasal dari proses sedimentasi, pelapukan maupun aktivitas hidrotermal^[7].

2.1. Tinjauan Struktur Molekul Zeolit

Zeolit adalah senyawa kristalin dengan struktur kerangka tiga dimensi yang berongga. Kerangka tiga dimensi ini terbentuk dari unit-unit tetrahedral aluminat (AlO_4)⁵⁻ dan silikat (SiO_4)⁴⁻ yang saling berhubungan melalui atom O.

Rumus empiris zeolit adalah sebagai berikut:

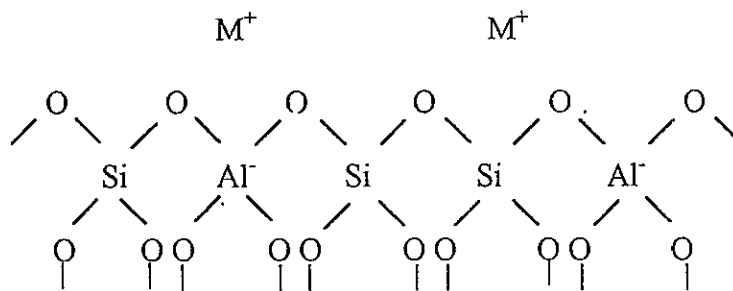


Dimana : M adalah logam alkali atau alkali tanah

n adalah muatan kation M

x, y adalah jumlah AlO_2 dan SiO_2 ^[1].

Rumus struktur zeolit:



Gambar 2.1 Struktur zeolit

Struktur zeolit terdiri dari tiga komponen yaitu kerangka aluminosilikat, rongga kosong pada kerangka yang mengandung kation logam alkali maupun alkali tanah, dan molekul air yang terkurung di dalam rongga.

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, sedangkan konfigurasi menjelaskan penyusunan yang terbentuk dari kombinasi topologi.

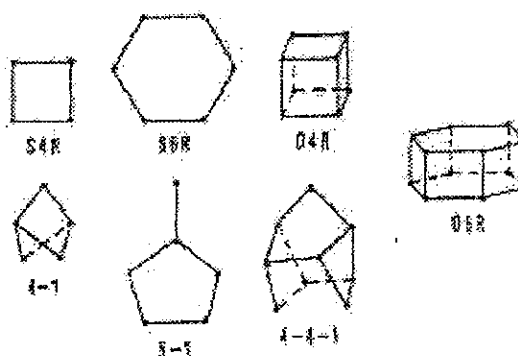
Berdasarkan kombinasi topologi, kerangka zeolit dikelompokkan dalam satuan bangun dasar (*Fundamental Building Unit*) yaitu:

1. Unit pembangun primer (TO_4)

Tetrahedral terdiri dari empat ion oksigen dengan atom Si atau Al sebagai atom pusat.

2. Unit pembangun sekunder

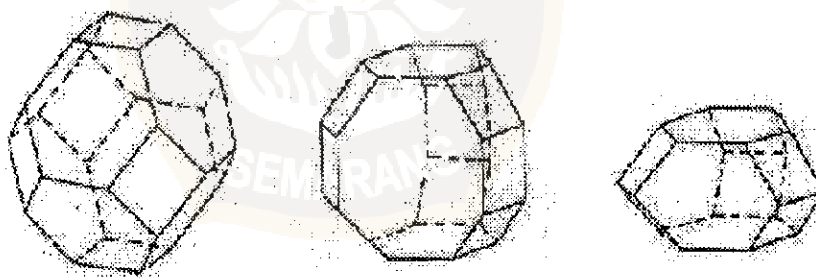
Breck mengklasifikasikan struktur zeolit berdasarkan tujuh macam unit pembangun sekunder.



Gambar 2.2 Unit bangun sekunder

3. Unit bangun polihedral simetri/komplek

Unit bangun primer bergabung membentuk konfigurasi inti pembangun sekunder. Rangkaian dari beberapa unit pembangun sekunder membentuk kerangka tiga dimensi yaitu unit bangun polihedral. Unit struktur zeolit dibangun dari gabungan unit bangun sekunder dan unit bangun polihedral^[1].



Gambar 2.3 Unit bangun polihedral

2.2. Sifat Dasar Zeolit

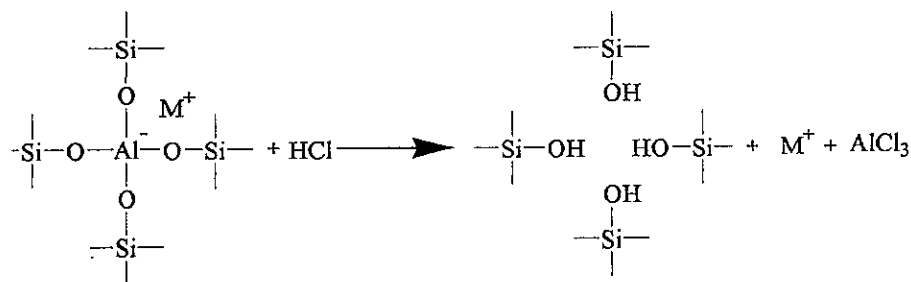
Kerangka zeolit tersusun atas unit-unit tetrahedral $(AlO_4)^{5-}$ dan $(SiO_4)^{4-}$ yang saling berikatan melalui atom oksigen menyebabkan kerangka memiliki kelebihan muatan negatif yang disetarakan oleh kation-kation logam alkali

maupun alkali tanah seperti Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , dan Sr^{2+} . Kation-kation tersebut terletak diluar kerangka tetrahedral, dapat bergerak bebas di dalam rongga dan dapat dipertukarkan dengan kation-kation lain. Sifat-sifat inilah yang mendasari zeolit sebagai penukar kation.

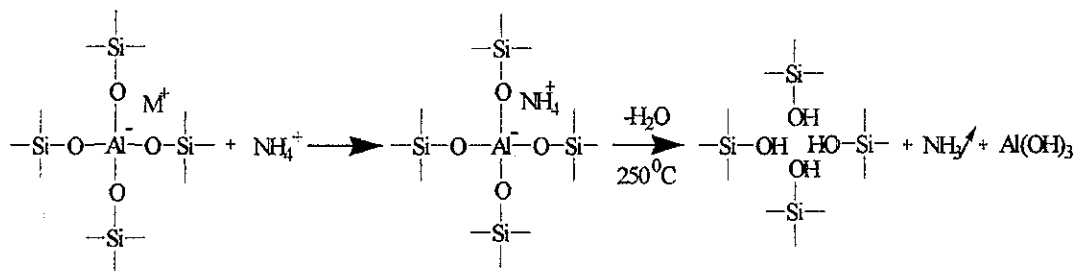
Sebagai salah satu komponen utama penyusun struktur zeolit, molekul air yang terperangkap dalam rongga zeolit dapat terdehidrasi secara reversibel sehingga zeolit dapat digunakan sebagai adsorben.

2.3. Dealuminasi^[8]

Dealuminasi merupakan suatu teknik modifikasi zeolit melalui pengurangan aluminium di kerangka maupun pada permukaan zeolit. Dealuminasi dapat dilakukan dengan perlakuan asam maupun garam yang menyebabkan lepasnya atom-atom Al dari kerangka. Untuk mendapatkan tipe asam Bronsted, dengan perlakuan asam zeolit diubah menjadi H-zeolit. Teknik lain pembentukan zeolit berkadar alumina rendah adalah dengan kalsinasi bentuk NH_4 -zeolit. Proses ini melibatkan pertukaran amonium yang diikuti dengan dekomposisi termal. Mula-mula terjadi pertukaran kation M-zeolit menjadi NH_4 -zeolit. Pemanasan pada temperatur yang cukup tinggi akan melepaskan NH_3 sehingga terbentuk gugus hidroksil pada kerangka zeolit.



Gambar 2.4 Mekanisme reaksi dealuminasi oleh HCl

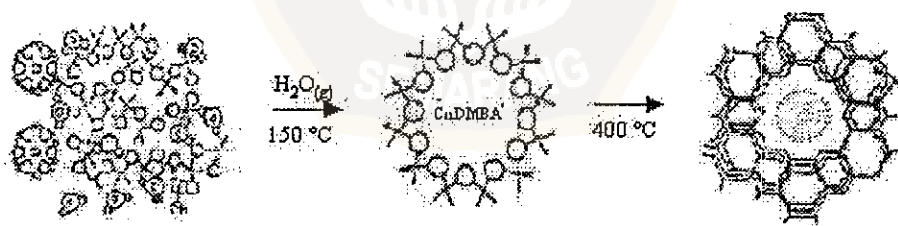


Gambar 2.5 Mekanisme reaksi dealuminasi oleh NH_4NO_3

2.4 Hidrotermal

Sintesis padatan berpori dapat dilakukan dengan sintering. Sintering dapat terjadi secara konvensional pada temperatur yang sangat tinggi atau sintering secara hidrotermal pada temperatur yang lebih rendah dari cara konvensional^[9].

Proses hidrotermal dilakukan dengan pemanasan padatan yang telah dicampur dengan air sampai terbentuk gel. Pemanasan dilakukan sampai temperatur yang melebihi titik didih air sehingga akan terbentuk uap air yang tetap tertahan di dalam sistem atau disuplai terus-menerus dari luar sistem^[10].



Gambar 2.6 Mekanisme pembentukan pori^[6]

2.5 Kalsinasi

Dalam sintesis aluminosilikat mesopori, surfaktan berperan sebagai cetakan untuk merencanakan ukuran pori. Dengan menghilangkan surfaktan akan diperoleh kerangka aluminosilikat yang berongga dan terbuka. Penghilangan

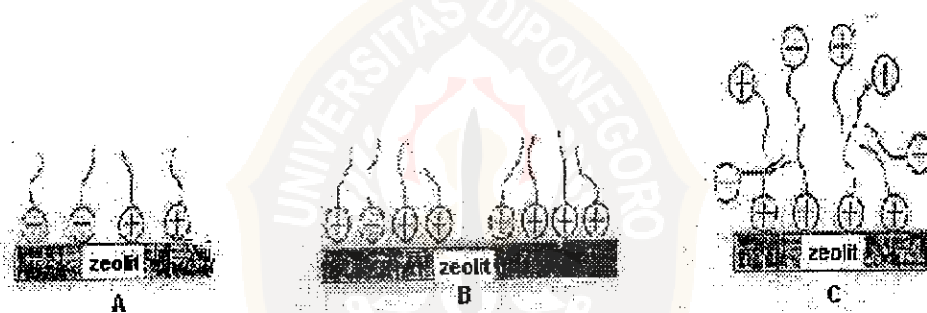
surfaktan pada umumnya dilakukan melalui kalsinasi. Kalsinasi adalah suatu perlakuan panas pada suhu tinggi di dalam tanur. Pemanasan suatu senyawa di atas titik didihnya akan menyebabkan senyawa tersebut berubah menjadi bentuk uapnya. Beck et al^[12] mensintesis material aluminosilikat MCM-41 menggunakan surfaktan C₁₆TMA-OH dan diperoleh mesopori heksagonal setelah pemanasan pada temperatur 540 °C dengan aliran gas nitrogen. Adanya aliran gas N₂ dapat mendorong uap pengotor keluar dari kerangka zeolit. Hasil penelitian Schmidt et al^[13] tentang pengaruh temperatur kalsinasi terhadap hilangnya surfaktan menunjukkan bahwa pada temperatur 300 °C surfaktan pada material MCM-41 telah hilang.

2.6. Surfaktan Sebagai Molekul Pengarah

Surfaktan merupakan zat aktif permukaan yang pada konsentrasi rendah dalam suatu sistem mempunyai sifat teradsorpsi di permukaan atau antar muka dan menurunkan tegangan permukaan atau energi bebas antar muka. Surfaktan mempunyai karakteristik struktur yang terdiri dari bagian yang berinteraksi sangat lemah dengan pelarut disebut liofobik dan bersama-sama bagian yang berinteraksi kuat dengan pelarut disebut liofilik^[14].

Surfaktan sebagai molekul pengarah dapat digunakan untuk mengontrol ukuran pori dalam sintesis zeolit dengan perlakuan hidrotermal^[5,15]. Penambahan surfaktan akan menurunkan luas permukaan karena pembentukan pori yang lebih besar. Penambahan surfaktan kationik akan menurunkan luas permukaan pada konsentrasi yang rendah dan pada konsentrasi yang tinggi akan meningkatkan luas permukaan pada volume mesopori yang lebih kecil^[9].

Disamping untuk mengontrol ukuran pori, surfaktan dapat digunakan untuk memodifikasi permukaan eksternal zeolit. Interaksi surfaktan-zeolit terjadi karena adanya pertukaran kation-kation penyeimbang muatan (seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , dan Mg^{2+}) dengan molekul surfaktan, dimana pertukaran ini bersifat kuantitatif dan ireversibel. Molekul surfaktan yang memiliki ukuran besar tidak dapat masuk ke dalam struktur internal (pori). Molekul-molekul surfaktan yang teradsorpsi akan membentuk suatu lapisan pada permukaan eksternal zeolit. Lapisan tersebut menyebabkan perubahan sifat kimia pada zeolit, meliputi pengurangan sifat hidrofilik, penambahan muatan positif, permukaan penuh dengan gugus karbon, dan cenderung bersifat sebagai penukar anion^[16].



Gambar 2.7 Surfaktan pada permukaan zeolit

2.7. Adsorpsi

Adsorpsi didefinisikan sebagai terakumulasinya material adsorbat pada permukaan adsorben. Adsorpsi dibagi menjadi dua macam yaitu fisisorpsi dan kemisorpsi. Pada fisisorpsi interaksi antara adsorbat dan adsorben melibatkan gaya-gaya antar molekul seperti gaya van der Waals dan ikatan hidrogen. Proses adsorpsinya bersifat reversibel sehingga memungkinkan terjadinya desorpsi pada temperatur yang sama serta tidak melibatkan energi aktivasi. Pada kemisorpsi

interaksi antara adsorbat dan adsorben melibatkan pembentukan ikatan kimia. Proses adsorpsinya bersifat ireversibel dan melibatkan energi aktivasi^[17].

Adsorpsi dapat terjadi pada antar muka padat-gas, padat-cair, dan cair-gas. Adsorpsi gas pada permukaan padatan secara fisisorpsi dapat digunakan untuk menentukan luas permukaan maupun porositas padatan berpori.

2.7.1. Penentuan Luas Permukaan

Pengukuran luas permukaan zat padat dapat dilakukan dengan mengaplikasikan adsorpsi gas secara fisisorpsi. Metode umum yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu padatan berdasarkan pada adsorpsi monolayer, Langmuir menurunkan persamaan dengan menyamakan kecepatan adsorpsi (sebanding dengan permukaan yang tidak tertutupi dan tekanan) dan kecepatan desorpsi (sebanding dengan permukaan yang tertutup).

Untuk pengukuran luas permukaan total dari suatu padatan umumnya digunakan metode isoterm BET. BET mempelajari adsorpsi multilayer dimana monolayer awal dapat berlaku sebagai substrat untuk adsorpsi selanjutnya.

Persamaan BET (Brunauer – Emmett – Teller) :

$$\frac{P}{W (P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \dots\dots(1)$$

Dimana, W : berat gas yang teradsorpsi pada tekanan

P : tekanan gas adsorbat

P_0 : tekanan uap jenuh adsorbat

W_m : berat gas yang teradsorpsi pada cakupan lapisan tunggal

C : konstanta BET yang berhubungan dengan entalpi adsorpsi

Dengan membuat grafik $\frac{1}{W(P_0/P-1)}$ vs $\frac{P}{P_0}$ akan didapatkan kurva linier dan menghasilkan :

$$\text{Slope} = S = \frac{C-1}{W_m \cdot C}$$

$$\text{Intersep} = I = \frac{1}{W_m \cdot C}$$

$$W_m = \frac{1}{S+I}$$

Bila W_m (berat cakupan lapisan tunggal adsorbat) sudah diperoleh selanjutnya akan mudah untuk menghitung luas permukaan total spesifik dari adsorben dengan persamaan :

$$S_{\text{BET}} = \frac{W_m \cdot N \cdot A}{BM} \times \frac{1}{W_{\text{sampel}}} \dots \dots \dots (2)$$

dimana : S_{BET} : luas permukaan total spesifik (m^2/g)

W_m : berat lapisan tunggal spesifik (g)

BM : berat molekul gas adsorbat (g/mol)

N : bilangan Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ molekul/mol)

A : luas efektif per molekul adsorbat pada monolayer^[18].

2.7.2. Penentuan Ukuran Pori dan Distribusi Ukuran Pori^[9]

Metode adsorpsi suatu gas juga digunakan untuk menentukan ukuran pori dan distribusi ukuran pori dari suatu material berpori. Jumlah molekul gas yang teradsorpsi pada suatu permukaan tergantung dari mikrostruktur, tekanan, dan temperatur. Selanjutnya, karakteristik pori dapat ditentukan dari adsorpsi

isotermis, dimana jumlah gas yang teradsorpsi merupakan fungsi dari tekanan gas pada temperatur tertentu. Dengan asumsi kondensasi kapiler terjadi di dalam pori-pori pada tekanan dan temperatur tertentu maka ukuran pori dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan Kelvin,

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_L}{r_k RT} \cos \theta \quad \dots\dots\dots(3)$$

dimana, r_k adalah jari-jari Kelvin, V_m adalah volume molar, P_0 adalah tekanan uap jenuh, R adalah konstanta gas, T adalah temperatur dan θ adalah sudut kontak pertemuan antara cairan dengan dinding pori. Volume pori total adalah volume cairan yang diadsorpsi pada tekanan jenuhnya. Dengan menghubungkan persamaan BET (luas permukaan) dengan volume pori total maka jari-jari rata-rata (r_p) dapat ditentukan.

$$V_p = \frac{r_p}{2} \times S_{BET} \quad \dots\dots\dots(4)$$

