

BAB II

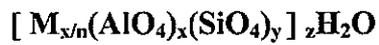
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tinjauan Umum Zeolit

Mineral zeolit banyak ditemukan di alam sebagai batuan sedimen vulkano. Penyusunan utama zeolit adalah mordenit dan klipnotilonit dalam berbagai variasi komposisi. Nama zeolit berasal dari dua kata dalam bahasa Yunani yaitu *zein* yang berarti mendidih dan *lithos* yang berarti batuan. Disebut demikian karena mineral ini mempunyai sifat mendidih atau mengembang apabila dipanaskan. Dimana air dalam rongga-rongga zeolit akan mendidih bila dipanaskan pada suhu 100 °C (Sutarti dan Rahmawati, 1994, Anwar dan Nugraha, 1985).

Zeolit didefinisikan sebagai senyawa aluminosilikat yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi dengan rongga didalamnya. Struktur kerangka zeolit tersusun atas unit-unit tetrahedral $(AlO_4)^{-5}$ dan $(SiO_4)^{-4}$ yang saling berikatan melalui atom oksigen membentuk pori-pori zeolit. Ion silikon bervalensi 4, sedangkan aluminium bervalensi 3. Hal ini menyebabkan struktur zeolit kelebihan muatan negatif yang diseimbangkan oleh kation-kation logam alkali atau alkali tanah seperti Na^+ , K^+ , Ca^+ atau Sr^+ maupun kation kation lainnya. 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. Berdasarkan sifat fisika dan kimia zeolit tersebut, zeolit banyak dimanfaatkan sebagai penukar ion, penyaring molekular, adsorben dan katalis

(Muhamad, 1995). Untuk menggambarkan hubungan antara komposisi kimia dan strukturnya, zeolit alam dirumuskan secara empiris sebagai berikut:



$M_{x/n}$: kation bermuatan n yang dapat dipertukarkan

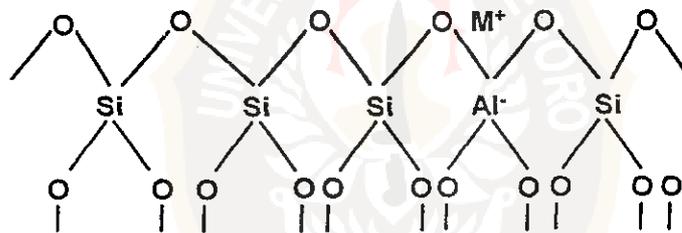
[] : kerangka aluminosilika

x : jumlah AlO_4

y : jumlah SiO_4 , $y > x$

z : jumlah H_2O

Kerangka zeolit berupa rongga yang berisi kation, M^+ sebagai kation penyeimbang muatan AlO_4^- (Lisley and Elain, 1992).



Gambar 2.1. Struktur Umum Kerangka Zeolit (Lisley and Elain, 1992).

2.2. Modifikasi Zeolit

Secara umum modifikasi zeolit bertujuan meningkatkan sifat-sifat khusus zeolit khususnya stabilitas termal. Menurut Hamdan (1992), modifikasi zeolit dimaksudkan untuk merubah struktur kerangka zeolit, kation pengganti, ukuran pori serta perbandingan alumina dan silikanya. Sedangkan teknik modifikasinya

2.2.3. Kalsinasi

Kalsinasi adalah proses pemanasan zat padat yang dilakukan pada suhu yang relatif tinggi dibawah titik lelehnya. Secara umum, reaksi kalsinasi pada 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 meta stabil atau merupakan pseudokristal A. Artinya, keadaan atom atau ion B 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 (Yuniarto, 1993).

2.2.4. Pertukaran Ion

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 muatan zeolit, yang didalam hal ini dapat dipertukarkan dengan kation lain. Sedangkan sebagai penukar anion kedudukan ion hidroksil memegang peranan yang sangat penting (Sariman dan Nasution, 1985).

2.2.5. Hidrotermal

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 (Ishizaki et al, 1998). Prinsip dari proses hidrotermal ini adalah pemutusan ikatan Al-O pada kerangka zeolit oleh uap air yang kemudian diharapkan terminal Si-OH yang terbentuk membentuk kembali kerangka yang stabil dengan bantuan molekul pengarah (Sariman dan Nasution, 1985).

2.3. Zeolit Sebagai Adsorben

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

Pada keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh air bebas yang berada disekitar kation. Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu 300 °C - 400 °C air tersebut akan keluar, kation-kation menjadi tidak terlindung sehingga medan listrik meluas dalam rongga utama. Interaksi antara adsorbat dengan adsorben menjadi lebih efektif. Jumlah molekul air sesuai dengan jumlah

pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk jika unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan.

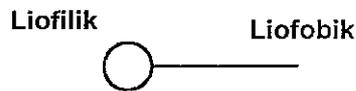
Dehidrasi menyebabkan zeolit mempunyai struktur pori yang sangat terbuka dan mempunyai luas permukaan internal lebih besar sehingga mampu mengadsorpsi sejumlah besar substansi selain air. Ukuran cincin utama dalam rongga menentukan beberapa sistim mikropori zeolit, hanya molekul yang mempunyai kepolaran, ukuran dan bentuk sesuai saja yang dapat terserap. Sehingga zeolit dikatakan mempunyai kemampuan penyaring yang tinggi (Sutarti dan Rahmawati, 1994).

2.4. Surfaktan

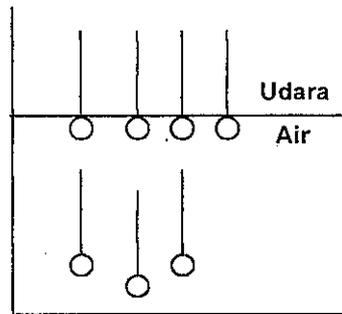
Surfaktan merupakan zat aktif permukaan yang pada konsentrasi rendah dalam suatu sistim mempunyai sifat teradsorpsi di permukaan atau antar muka dan menurunkan tegangan atau energi bebas antar muka.

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. Sistim tersebut dikenal dengan nama amphifilik.

Surfaktan dalam larutan berbentuk koloid. Dipermukaan, bagian liofilik surfaktan terkonsentrasi pada fasa air dan bagian liofobik terorientasi keluar fasa air atau fasa non polar (Rosen, 1978).

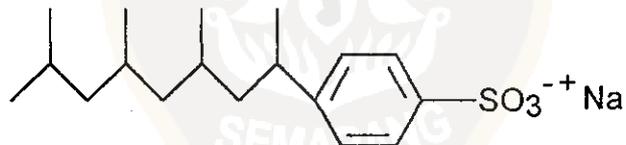


Gambar 2.3. Simbol Surfaktan (Rosen, 1978)



Gambar 2.4. Orientasi Molekul Surfaktan (Rosen, 1978).

Surfaktan dibagi dalam tiga kelompok besar yaitu anionik, kationik dan nonionik. Alkil Benzena Sulfonat (ABS) termasuk kelompok anionik, termasuk bahan pencuci yang baik karena lebih mudah menghilangkan kotoran. Struktur ABS meliputi rantai alkil bercabang (bagian non polar) dan benzena yang tersubstitusi sulfonat (bagian polar) (Fessenden, 1995 dan Perry et al, 1994)



Gambar 2.5. Struktur ABS (Perry et al, 1994)

2.4.1. Adsorpsi Surfaktan Pada Antarmuka Padat – Cair

Adsorpsi surfaktan pada antar muka padat-cair dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu:

1. Sifat gugus-gugus aktif atau gugus-gugus non polar esensial pada permukaan padatan.

2. Struktur molekular surfaktan yang teradsorpsi, apakah ionik atau non ionik, gugus hidrofobik berantai panjang atau pendek, rantai lurus atau bercabang dan alifatik ataukah aromatik.
3. Lingkungan fasa air yaitu pH, kandungan elektrolit, adanya zat aditif dan temperatur.

Faktor-faktor tersebut secara bersama-sama menentukan mekanisme adsorpsi, efektifitas serta efisiensi adsorpsi. Zat aktif permukaan dapat teradsorpsi pada permukaan padatan melalui beberapa mekanisme yaitu:

a. Pertukaran ion (*ion exchange*)

Melibatkan pemindahan *counter ion* yang teradsorpsi pada adsorben dengan ion-ion surfaktan dengan muatan hampir sama.

b. Pasangan ion (*ion pairing*)

Adsorpsi ion-ion surfaktan pada situs aktif adsorben dengan muatan berlawanan dan tidak ditempati (*counter ion*).

c. Ikatan hidrogen

Adsorpsi yang terjadi oleh pembentukan ikatan hidrogen antara adsorbat dan adsorben.

d. Polarisasi elektron π

Terjadi antara adsorbat yang mempunyai cincin aromatik dari adsorbat dengan adsorben yang mempunyai situs aktif positif. Adsorpsi terjadi antara cincin aromatik dengan situs positif adsorben.

e. Gaya dispersi

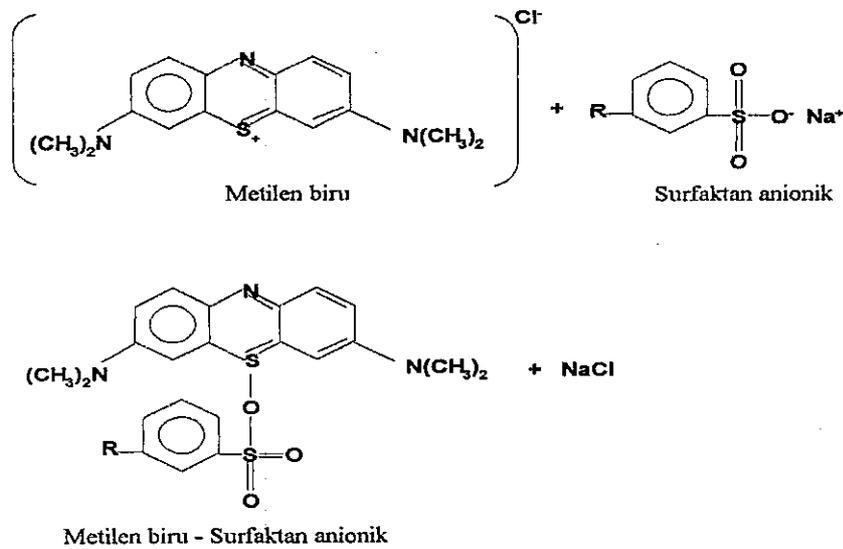
Adsorpsi terjadi melalui gaya-gaya dispersi London-van der Waals antara molekul-molekul adsorbat dan adsorben. Adsorpsi melalui mekanisme ini pada umumnya meningkat dengan meningkatnya berat molekul adsorbat.

f. Ikatan hidrofobik

Ikatan hidrofobik terjadi ketika molekul-molekul hidrofobik yang saling berdekatan berinteraksi secara mutualisme. Molekul tersebut cenderung melarikan diri dari lingkungan air menjadi agregat yang cukup besar untuk teradsorpsi pada padatan (Rosen, 1978).

2.4.2. Metode *Methylen Blue Active Substance* (MBAS)

Metode MBAS atau metode bahan aktif metilen biru merupakan metode yang didasarkan pada pembentukan pasangan ion antara surfaktan anionik dengan kationik metilen biru. Suatu sampel surfaktan anionik dicampur dengan larutan metilen biru, hasilnya adalah suatu pasangan ion yang bersifat hidrofobik yang mudah diekstrak dengan kloroform. Intensitas warna biru pada ekstrak kloroform diukur dengan spektrofotometer UV-Vis. Konsentrasi surfaktan dinyatakan sebagai konsentrasi MBAS. Metode ini dapat digunakan untuk kadar surfaktan antara 0,025-100 mg/L (Hummel, 1962). Reaksi yang terjadi adalah:



Gambar 2.6. Pembentukan pasangan ion metilen biru – surfaktan anionik (Hummel, 1962)

2.4.3. Spektrofotometer UV-Vis

Pengukuran absorbansi atau transmitansi dalam spektroskopi ultraviolet dan daerah tampak digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif spesies kimia. Absorbansi spesies ini berlangsung dalam dua tahap, tahap pertama yaitu $M + h\nu = M^*$, merupakan eksitasi spesies akibat absorpsi foton ($h\nu$) dengan waktu hidup terbatas (10^{-8} - 10^{-9} detik). Tahap kedua adalah relaksasi dengan berubahnya M^* menjadi spesies baru dengan reaksi fotokimia. Absorbansi dalam daerah ultraviolet dan daerah tampak menyebabkan eksitasi elektron ikatan. Puncak absorpsi (λ maks) dapat dihubungkan dengan jenis ikatan-ikatan yang ada dalam spesies.

Prinsip kerjanya adalah, berkas sinar dari sumber sinar kontinu dilewatkan ke filter dan dibagi menjadi dua bagian. Satu bagian sinar dilewatkan ke kuvet sampel dan kemudian menumbuk permukaan fotosel. Bagian sinar yang lain setelah melalui diafragma iris baru melalui larutan pembanding untuk kemudian tiba pada sel pembanding. Perbedaan intensitas antara dua berkas sinar tersebut

menghasilkan pengukuran absorbansi asalkan kedua fotosel mula-mula diatur pada respon yang sama untuk mengoperasikannya. Intensitas dinyatakan dalam absorbansi (A) yang dirumuskan,

$$A = \log \frac{P_0}{P} \dots\dots\dots(1)$$

Dimana: A = absorbansi

P_0 = intensitas cahaya yang masuk

P = intensitas cahaya yang diteruskan

Spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Kelebihan spektrofotometer dibandingkan fotometer adalah selain digunakan untuk mengukur energi dari panjang gelombang sinar tampak juga dapat digunakan untuk mengukur energi dari panjang gelombang sinar putih.

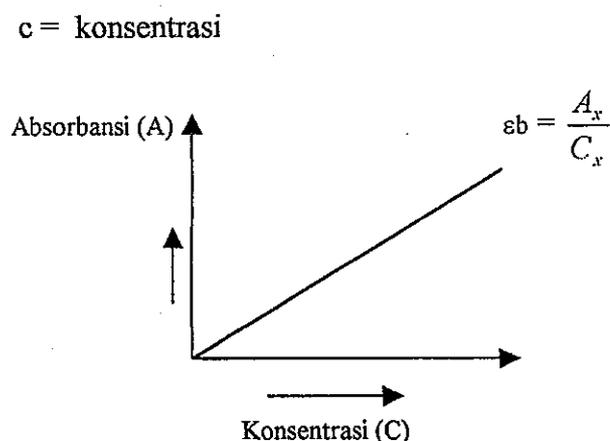
Untuk mengukur konsentrasi suatu molekul terlebih dahulu menentukan panjang gelombang maksimum dari larutan yang berisi molekul yang akan ditentukan dengan konsentrasi tertentu. Panjang gelombang maksimum tersebut digunakan untuk menentukan absorbansi sampel pada beberapa nilai konsentrasi sehingga diperoleh kurva kalibrasi untuk menentukan absorptivitas molar dan panjang sel (Khopkar, 1990). Hubungan antara nilai absorbansi yang diperoleh dari spektrofotometer dengan konsentrasi adalah sebagai berikut:

$$A = \epsilon bc = \dots\dots\dots(2)$$

Dimana: A = absorbansi

ϵ = absorptivitas molar

b = panjang sel



Gambar 2.7 Kurva Standard Spektrofotometer UV-Vis

2.5. Karakterisasi Zat Padat

2.5.1. Spektroskopi Serapan Atom (SSA)

Spektroskopi serapan atom merupakan salah satu teknik analisis penentuan unsur kimia. Konsentrasi logam dapat ditentukan hingga PPb ($\mu\text{g/L}$) dan tidak memerlukan pemisahan pendahuluan. Hampir semua logam sistem periodik dapat dianalisa menggunakan SSA.

Metode ini didasarkan pada penyerapan energi oleh atom-atom dalam keadaan dasar. Sehingga atom akan tereksitasi ke tingkat yang lebih tinggi. Energi akan dipancarkan ketika atom kembali ke tingkat dasar. Jumlah energi yang diserap untuk transisi diantara dua tingkat energi misal E_0 ke E_1 ditentukan dengan persamaan Bohr:

$$E_1 - E_0 = \Delta E = h\nu = hc/\lambda \dots\dots\dots (3)$$

Dimana E_0 menyatakan keadaan energi dasar yang elektron-elektron atomnya berada pada tingkat energi terendah dan E_1 menyatakan tingkat energi yang lebih tinggi atau energi tereksitasi. λ dan ν adalah panjang gelombang dan

frekuensi radiasi, c menunjukkan kecepatan cahaya yang besarnya $3 \cdot 10^8$ m/s, dengan tetapan plank sebesar $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js.

Hubungan populasi atom diantara tingkat energi dasar dengan tingkat energi tereksitasi dinyatakan dengan persamaan Maxwell-Boltzman:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-E/KT} \dots\dots\dots (4)$$

Di mana: N_1 = Jumlah atom pada tingkat energi yang lebih tinggi.

N_0 = Jumlah atom pada tingkat energi dasar.

g_1/g_0 = Probabilitas atom pada tingkat energi dasar dan tereksitasi

ΔE = energi eksitasi ($h\nu = hc/\lambda$)

K = Tetapan Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹)

T = Suhu mutlak (K) (Khopkar, 1990)

Intensitas sinar yang dipancarkan oleh atom-atom unsur yang tereksitasi sebanding dengan absorbansi (A) yang dirumuskan sama dengan persamaan (1) dan (2).

2.5.2. Luas Permukaan Zat Padat

Metode yang paling umum untuk menentukan luas permukaan padatan adalah adsorpsi isotermis. Adsorpsi ini terjadi karena adanya gaya interaksi molekul. BET (*Branauer Emmet Teller*) telah menurunkan persamaan yang sangat berguna untuk mendapatkan luas permukaan yaitu:

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots (5)$$

Dimana: V_a = volume gas yang terserap

P_0 = tekanan uap jenuh

V_m = volume atau kapasitas gas (monolayer) yang terserap

Selanjutnya luas permukaan diperoleh melalui persamaan:

$$\delta = \frac{V_m}{22400} \times N_A \times \sigma_o \dots\dots\dots (6)$$

Dimana: N_A = bilangan avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

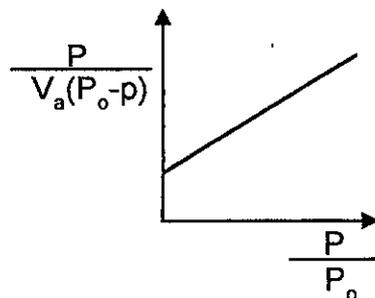
σ_o = luas permukaan molekul terserap atau adsorbat ($16,2 \text{ \AA}^2$
untuk nitrogen cair pada $T = 77 \text{ K}$)

δ = luas adsorben

Nilai V_m dapat ditentukan dengan terlebih dahulu menghitung slope dan intersep (persamaan 5) dari grafik BET (Branauer Emmet dan Teller) (Lowel and Shields, 1984)

$$V_m = \frac{1}{\text{slope} + \text{intersep}}, \quad \text{Slope} = \frac{C-1}{V_m(C)},$$

$$\text{Intersep} = \frac{1}{V_m(C)}$$



Gambar 2.8. Grafik BET (Lowel and Shields, 1984)