

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

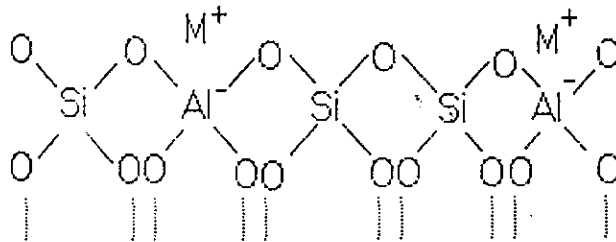
#### 2.1. Zeolit

Mineral zeolit banyak ditemukan di alam sebagai batuan sedimen vulkano. Penyusun utama zeolit adalah mordenit dan klinoptilolit dalam berbagai variasi komposisi. Mineral lain yang terkandung dalam zeolit adalah kuarsa, kristobalit, plagioklas, kalium feldspar, illit, halosit, dan kalsit.

Zeolit didefinisikan sebagai senyawa aluminosilikat yang mempunyai struktur kerangka dengan rongga di dalamnya. Rongga tersebut terisi ion-ion logam alkali /alkali tanah yang dikelilingi molekul air, keduanya bebas bergerak dan mudah dipertukarkan. Berdasarkan sifat fisika dan kimianya zeolit banyak dimanfaatkan sebagai penukar ion, penyaring molekul, adsorben, dan katalis.

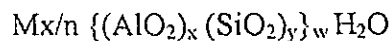
Struktur zeolit terdiri dari tiga komponen yaitu kerangka alumino silikat, interkoneksi ruang kosong pada kerangka yang mengandung kation logam dan molekul air (Sutarti dan Rahmawati, 1994). Struktur tersebut merupakan faktor penentu keadaan sistem saluran dan rongga di dalam kristal, sedang komposisi kimia zeolit merupakan faktor penentu muatan dan kestabilan kerangka, sehingga mempunyai sifat menukar ion, keasaman, hidrofobik, dan hidrofilik (Pramudono, 1998). Kerangka zeolit secara umum sangat terbuka dan memiliki rongga tempat kation-kation dan molekul air. Keterbukaan struktur dalam rongga memiliki diameter yang berbeda-beda antara 2 – 11 Å (Cotton, 1989).

Struktur kerangka zeolit disajikan pada Gambar 1.1:



Gambar 1.1. Struktur Rangka Zeolit (Ribeiro, 1984)

Rumus struktur zeolit berdasarkan pada sel unit kristal, menurut Famigen (1991) dinyatakan sebagai berikut:



dimana;  $n$  = muatan kation  $M$

$w$  = jumlah molekul air kristal

$\{ ( ) \}$  = kerangka silika alumina

$x, y$  = jumlah tetrahedral  $AlO_2$  dan  $SiO_2$ ,  $y > x$  (Cotton, 1989)

Struktur tetrahedron dari Si dan Al merupakan asam Bronsted. Apabila struktur ini dipanaskan airnya keluar dan asam Bronsted berubah menjadi asam Lewis (Satterfield, 1980).

Zeolit dengan kadar Si/Al rendah selektif terhadap senyawa polar, sedangkan zeolit dengan kadar Si/Al tinggi (10 - 100) selektif terhadap senyawa senyawa organik non polar (Sutarti dan Rahmawati, 1994).

Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu 300 – 400 °C air akan keluar dan kation-kation menjadi tidak terlindungi sehingga medan listrik meluas dalam rongga utama. Jumlah molekul air sebanding dengan volume pori yang akan terbentuk jika kristal dipanaskan. Dehidrasi menyebabkan zeolit mempunyai

struktur pori yang sangat terbuka dan mempunyai luas permukaan internal lebih besar (Sutarti dan Rahmawati, 1994).

## 2.2 Zeolit Wonosari

Komposisi terbesar zeolit Wonosari adalah mordenit (MOR), klinoptilolit (KLI), dan heulandite (HEU). MOR terdiri dari kerangka tetrahedral yang saling berikatan dengan atom O secara bersama-sama dimana setiap tetrahedron menyusun lima cincin. Kristalnya orthorombik dengan stabilitas thermal yang tinggi dan bertahan sampai 1000 °C dengan rasio molar Si/Al adalah 9 - 10. HEU dan KLI berbentuk kristal monoklin dengan stabilitas thermal yang tidak terlalu tinggi. HEU dan KLI memiliki kerangka yang sama dengan unit 4 - 4 - 1 bergabung (Imedai, 2002). Perbedaan antara heulandite dengan klinoptilolit adalah rasio Si/Al HEU kurang dari 4 sedangkan klinoptilolit lebih besar dari 4.

Tabel 1.1. Tabel analisis kimia zeolit Wonosari (Imedai, 2002):

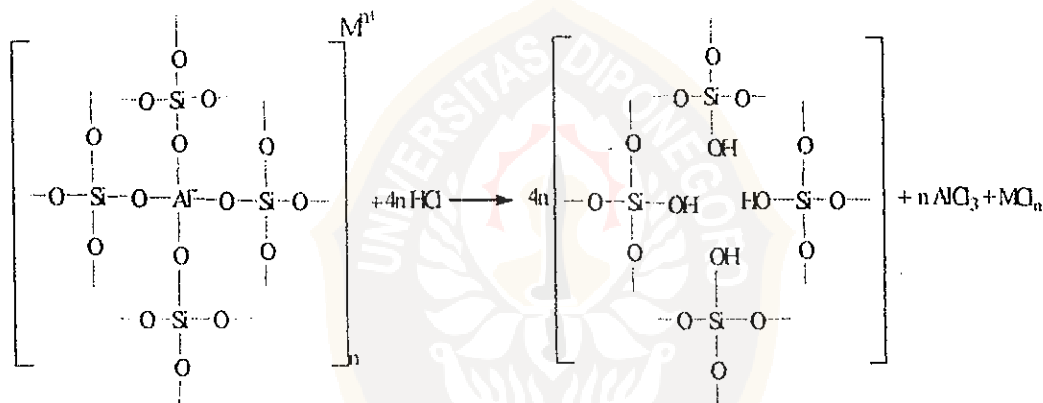
Jenis mineral	Komposisi (%)
SiO <sub>2</sub>	22,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,97
CaO	1,05
MgO	0,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,80
K <sub>2</sub> O	1,60
Na <sub>2</sub> O	0,29

©

### 2.3 Dealuminasi Zeolit

Dealuminasi merupakan teknik modifikasi zeolit melalui pengurangan Al di permukaan zeolit sehingga rasio Si/Al naik, kestabilan lebih besar, dan lebih bersifat hidrofob (Arnelli dkk, 1990). Proses dealuminasi terjadi disebabkan oleh pengasaman dan hidrotermal yang menurunkan kandungan Al tempat berkaitan logam-logam penetral muatan listrik pada zeolit.

Pengasaman dengan HCL 6 N melalui proses refluks, mengakibatkan Al dalam kerangka terekstrak menjadi Al di luar kerangka. Reaksinya sebagai berikut:



Gambar 1.2. Reaksi pengasaman zeolit dengan HCl (Hamdan, 1992)

Modifikasi melalui hidrotermal menyebabkan naiknya luas permukaan spesifik yang relatif besar karena pembukaan pori zeolit alam yang semula tertutup oleh pengotor melalui perendaman dalam HF dan refluks dalam HCl. Pori mempunyai peranan penting dalam peningkatan luas permukaan padatan (Lowel dan Shields, 1984). Menurut Brunauer, Emmet, dan Teller, banyaknya gas yang beradsorpsi berbanding lurus dengan luas permukaan (Handoko, 2002).

Kalsinasi pada suhu kurang dari 400 °C hanya mampu memutus ikatan O-H pada silanol sedangkan diatas suhu tersebut mampu memutus ikatan Si-O (Handoko, 2002).

#### 2.4 Proses Adsorpsi

Proses adsorpsi surfaktan dengan zeolit merupakan adsorpsi fisik (Wardani, 2001). Adsorpsi surfaktan pada antar muka padat-cair dipengaruhi beberapa faktor yaitu (Rosen, 1978):

1. Sifat gugus-gugus aktif atau nonpolar pada permukaan padatan.
2. Struktur molekular surfaktan yang teradsorpsi, apakah ionik atau anionik, gugus hidrofobik berantai panjang atau pendek, rantai lurus atau bercabang dan alifatik atau 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 melalui beberapa mekanisme yaitu:

a. Pertukaran ion

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

b. Pasangan ion

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

c. Polarisasi Elektron  $\pi$

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

d. Ikatan Hidrogen

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

e. Gaya Dispersi

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

f. Ikatan Hidrofobik

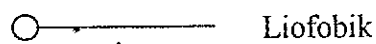
Terjadi ketika molekul-molekul hidrofobik yang saling berdekatan berinteraksi secara mutualisme. Molekul tersebut cenderung melarikan diri dari lingkungan air menjadi agregat yang cukup besar untuk teradsorpsi pada padatan (Rosen, 1978).

## 2.5 Surfaktan

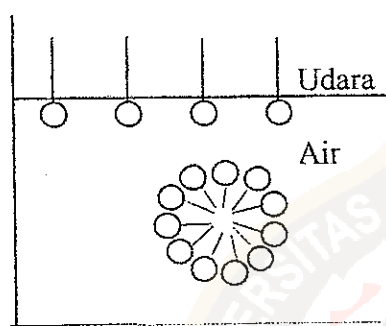
Surfaktan adalah substansi yang dalam kadar rendah mempunyai sifat menyerap pada suatu sistem, atau dapat teradsorpsi ke permukaan atau antar muka dan dapat menurunkan tegangan muka dan energi bebas permukaan. Surfaktan bersifat amfifilik yaitu senyawa yang punya afinitas terhadap senyawa polar maupun non polar. Hal ini disebabkan oleh adanya gugus hidrofilik yang suka air

dan gugus lipofilik yang suka minyak. Tingkat kelarutannya dalam air tergantung panjang rantai karbonnya, semakin panjang semakin hidrofobik sifatnya dan semakin kecil tingkat kelarutannya (Razif, 1999).

Liofilik



Gambar 1.3. Surfaktan (Rosen, 1978)



Gambar 1.4. Orientasi Molekul Surfaktan (Rosen, 1978)



Gambar 1.5. Struktur Deterjen ABS (Perry, et.al, 1994)

## 2.6 Karakterisasi

### 2.6.1 Spektroskopi Serapan Atom

Metode AAS berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu tergantung pada sifat

unsurnya. Adanya absorpsi energi berarti mengakibatkan atom pada keadaan dasar naik ke tingkat eksitasi.

Keberhasilan analisis tergantung pada proses eksitasi dan cara memperoleh garis resonansi yang tepat pada temperatur nyala tinggi. Hal tersebut dijelaskan dalam persamaan Boltzman:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right) \quad (1)$$

$N_j$  dan  $N_0$  = jumlah atom tereksitasi dan atom pada keadaan dasar.

$K$  = tetapan Boltzman ( $1,38 \times 10^{-16}$  erg/K)

$T$  = temperatur absolut.

$E_j$  = perbedaan energi tingkat eksitasi dan tingkat dasar.

$P_j$  dan  $P_0$  = faktor statistik yang ditentukan oleh banyaknya tingkat dengan energi setara pada masing-masing tingkat kuantum.

Kondisi analisis Al dan Si dengan AAS ini adalah :

silikon dianalisa pada panjang gelombang 251,6 nm, tipe nyala  $N_2O$ -asetifen, sensitivitas 1,5  $\mu\text{g/ml}$  sedangkan Al pada panjang gelombang 309,3 nm, tipe nyala  $N_2O$ -asetilen, dengan sensitivitas 0,75  $\mu\text{g/ml}$  (Khopkar, 1990).

### 2.6.2 Metode BET (Brunauer, Emmet, dan Teller)

Teori RET merupakan pengembangan teori isotherm Langmuir untuk adsorpsi multilayer. Teori BET menganggap molekul-molekul paling atas dari tumpukan molekul yang teradsorpsi dalam keadaan keseimbangan dengan uap, hal tersebut berarti jika permukaan hanya ditutupi oleh satu lapis molekul



adsorbat, keseimbangan hanya akan terjadi antara lapisan dengan uap, dan jika dua lapisan yang teradsorpsi, lapisan atas ada pada keseimbangan dengan uap dan seterusnya untuk jumlah molekul yang lebih banyak. Jika terjadinya keseimbangan pada permukaan lokasinya dapat ditentukan dari bagian permukaan yang ditutupi oleh satu, dua, atau lebih lapisan adsorbat maka jumlah molekul pada tiap lapis tetap konstan.

Persamaan BET dalam bentuk akhir adalah:

$$\frac{1}{V(P/P_0 - 1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} (P/P_0) \quad (2)$$

Dimana  $V_m$  : Volume gas yang teradsorpsi pada monolayer

$V$  : Volume gas yang teradsorpsi

$P$  : Tekanan gas pada suhu  $T$

$P_0$  : Tekanan uap jenuh adsorbat

$C$  : Konstanta BET

Jika dibuat grafik, didapatkan garis lurus dengan;

$$\text{slop, } s = \frac{C - 1}{V_m C} \quad (3)$$

$$\text{dan intersep, } i = \frac{1}{V_m C} \quad (4)$$

Penyelesaian persamaan di atas untuk mendapatkan harga  $V_m$  yaitu volume yang teradsorpsi pada lapis tunggal ( $V_m$ ):

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad (5)$$

dengan harga  $C$ , konstanta BET, diperoleh;

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (6)$$

Persamaan BET ini dapat digunakan untuk menjelaskan adsorpsi isotherm tipe II, III, IV, dan V berdasarkan konstanta C. Teori BET yang digunakan pada permulaan atau tekanan rendah, menghasilkan perkiraan luas permukaan yang dapat diterima (Lowel dan Shield, 1984).

### 2.6.3 Luas Permukaan

Luas permukaan padatan yang teradsorpsi dapat diketahui dengan menggunakan metode BET. Luas permukaan dicari dengan terlebih dahulu memplotkan persamaan BET:

$$\frac{1}{V(P/P_o - 1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (P/P_o) \quad (7)$$

$\frac{1}{V(P/P_o - 1)}$  sebagai sumbu Y versus  $(P/P_o)$  sebagai sumbu x, dengan range  $0,05 \leq P/P_o \leq 0,35$ .

Dari hasil plot didapatkan garis lurus dengan;

$$\text{slop, } s = \frac{C-1}{V_m C} \quad (8)$$

$$\text{dan intersep, } i = \frac{1}{V_m C} \quad (9)$$

Total luas permukaan,  $S_t$ :

$$S_t = \frac{W_m NA}{M} \quad ; \quad W_m = \frac{1}{s+i} \quad (10)$$

dimana:

- $W_m$  : Berat gas yang teradsorpsi pada monolayer  
 $N$  : Bilangan Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  molekul/mol)  
 $A$  : Luas permukaan molekul teradsorpsi (gas  $N_2 = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ )  
 $S_t$  : Luas permukaan total spesifik ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

Luas permukaan spesifik dapat ditentukan dengan membagi luas permukaan total dengan berat sampel (Lowel dan Shield, 1984).

#### 2.6.4 Spektroskopi UV -Vis

Pengukuran absorbansi atau transmitansi dalam spektroskopi UV-Vis digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif spesies kimia. Absorbansi spesies berlangsung dalam dua tahap, yang pertama  $M + h\nu \rightarrow M^*$  merupakan eksitasi spesies akibat absorpsi foton dengan waktu hidup terbatas ( $10^{-8} - 10^{-9}$  s). Tahap kedua adalah perubahan  $M^*$  menjadi spesies baru dengan reaksi fotokimia. Absorpsi daerah UV-Vis menyebabkan eksitasi elektron ikatan. Puncak absorpsi ( $\lambda$  maksimum) dapat dihubungkan dengan jenis ikatan yang ada. Spektroskopi absorpsi berguna untuk karakterisasi gugus fungsi dalam suatu molekul dan untuk analisis kuantitatif. Spesies yang mengabsorpsi dapat melakukan transisi meliputi (a) elektron  $\pi$ ,  $\sigma$ ,  $n$ , (b) elektron-elektron  $d$ ,  $f$ , dan (c) transfer muatan elektron (Khopkar, 1990).

Spektra serapan dapat diperoleh dengan menggunakan sampel dalam bentuk gas, lapisan tipis cairan, larutan dalam berbagai pelarut dan bahkan zat padat. Hubungan antara serapan radiasi dan panjang jalan melewati medium yang menyerap mula-mula dirumuskan oleh Bouguer, Lambert, kemudian Beer.

Perpaduan hukum Bouguer dan Beer sebagai berikut (Khopkar, 1990)

$$\log \frac{P_0}{P} = f(c).b \quad \text{dan} \quad \log \frac{P_0}{P} = f(b).c \quad (11)$$

(Bouguer)

(Beer)

Kedua hukum ini menjadi  $f(c).b = f(b).c$  atau dengan memisahkan

variabel ;  $\frac{f(c)}{c} = \frac{f(b)}{b} = K$ , sehingga hasil substitusinya

$$A = \log \frac{P_0}{P} = f(c).b = K. b.c$$

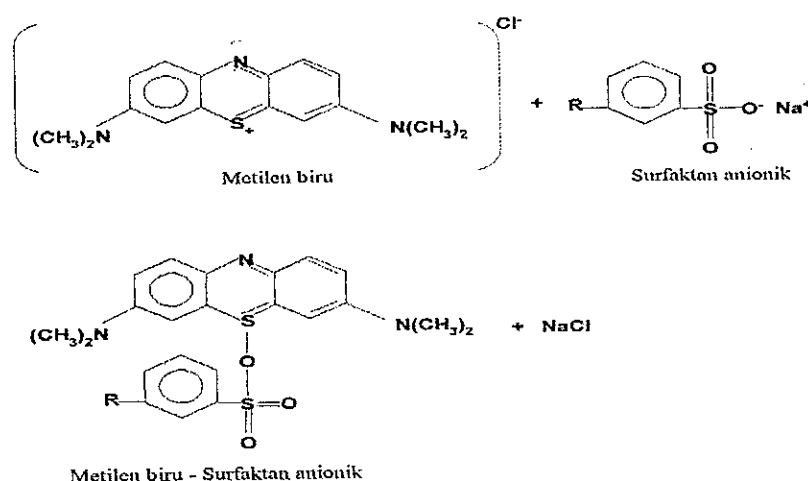
$$= f(b).c = K. b.c$$

$$\text{atau } A = a. b. c \text{ (g/L)} \quad A = \frac{1}{T}$$

### 2.6.5 Metode Bahan Aktif Metilen Blue (MBAS)

Metode MBAS dilakukan berdasarkan pada pembentukan pasangan ion antara surfaktan anionik dengan kationik metilen biru. Sampel surfaktan dicampur dengan campuran metilen biru hasilnya adalah suatu pasangan ion yang bersifat hidrofobik. Komplek metilen biru-surfaktan dapat diekstrak oleh kloroform. Intensitas warna biru dalam fasa kloroform diukur dengan spektrofotometer.

Metode ini dapat digunakan untuk kadar surfaktan anionik antara 0,025-100 ppm. Konsentrasi surfaktan dinyatakan sebanding dengan konsentrasi MBAS (Hummel, 1962).



Gambar 1.6: Reaksi MBAS (Hummel, 1962)

### 2.6.5 Difraksi Sinar-X

Sinar-X adalah radiasi elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang sekitar 0,01 – 1 nm. Sinar-X banyak digunakan untuk mempelajari struktur bahan dengan teknik radiasi sinar-X karena nilai panjang gelombangnya sama dengan jarak antar bidang kristal. Difraksi sinar-X serbuk (XRD) merupakan metode yang penting dalam karakterisasi kualitatif dan kuantitatif untuk zeolit (Cullity, 1959):

#### a. Analisa Kualitatif

Analisa secara kualitatif pada difraktogram sinar-X dilakukan untuk mengidentifikasi jenis mineral penyusun zeolit. Identifikasi dilakukan dengan membandingkan data nilai  $2\theta$  dengan nilai  $2\theta$  spesifik standar yang ditetapkan oleh Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).

#### b. Analisa Kuantitatif

Informasi kuantitatif yang didapat dari difraktogram sinar-X adalah komposisi mineral penyusun dan kristalinitas.

Mekanisme difraksi sinar-X yaitu ketika sinar-X monokromatik mengenai bidang atom kristal yang berdekatan, sinar-X yang dihamburkan saling berinterferensi satu sama lain dan akan meninggalkan kristal dengan panjang gelombang yang hampir sama dengan jarak antar atom. Sinar-X yang dihamburkan dari bidang kristal menghasilkan sinar terdifraksi. Keadaan tersebut didefinisikan dengan persamaan Bragg sebagai berikut:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \theta \quad (14)$$

dimana  $n$  : bilangan bulat

$\theta$  : sudut difraksi

$\lambda$  : panjang gelombang

$d$  : jarak antar atom

