

BAB III

TINJAUAN PUSTAKA

3.1. Zeolit

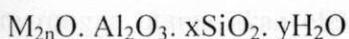
Dalam sejarahnya, kata zeolit berasal dari bahasa Yunani yang berarti batu yang mendidih, sebuah ilustrasi terhadap keadaan zeolit yang mendidih bila dipanaskan. Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminasilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Ion-ion logam dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur zeolit dan dapat menyerap air secara *reversible*.

Pada dasarnya zeolit dikategorikan atas dua golongan, yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis. Zeolit alam terdapat dalam lubang-lubang batuan lava, batuan sedimen terutama sedimen piroklastik berbutir halus, dan terdapat ± 40 jenis. Mineral zeolit di alam ada yang berupa batuan dan ada yang terdapat diantara celah-celah batuan atau diantara lapisan batuan. Zeolit sintesis dibuat untuk keperluan khusus dan dapat dibedakan berdasarkan komponen Al dan Si-nya.

Zeolit mempunyai struktur berongga dan biasanya rongga ini diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki pori tertentu. Oleh sebab itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, penyerap bahan dan katalisator (Mursi dan Minta, 1994). Sifat-sifat tersebut didukung oleh struktur, komposisi kimia dan variasi proses perlakuan awal zeolit tersebut.

3.1.1. Struktur Zeolit

Kerangka dasar struktur zeolit terdiri dari unit-unit tetrahedral AlO_4 dan SiO_4 yang sering berhubungan melalui atom O dan didapat struktur tersebut. Si^{+4} dapat diganti dengan Al^{+3} dan rumus empiris zeolit menjadi :



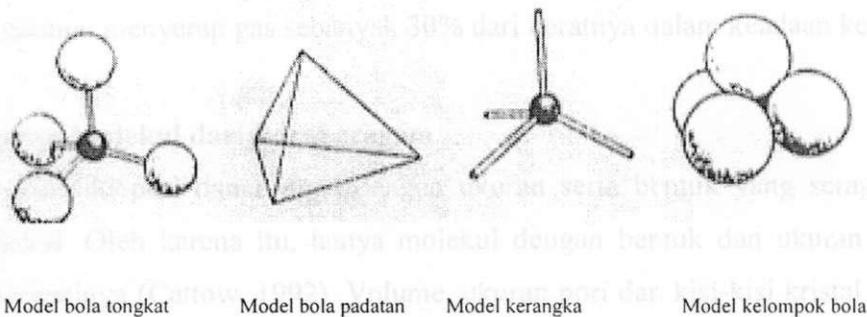
M = Kation alkali atau alkali tanah

n = Valensi logam alkali

x = Bilangan tertentu (2 s/d 10)

$y =$ Bilangan tertentu (2 s/d 7)

Bentuk struktur dasar kristal zeolit disajikan pada Gambar 3.1 berikut.



Gambar 3.1 Struktur dasar kristal Zeolit (Sutarti dan Minta, 1994)

Dari gambar di atas, terlihat bahwa struktur tetrahedral silikat alumina digabungkan oleh 4 cincin ganda. Zeolit memiliki struktur berongga dan saling berhubungan satu sama lain melalui satu, dua, atau tiga saluran. Kebanyakan zeolit alam seperti: chabausit, erionit, mordenit dan clinoptilolit memiliki struktur satu atau dua dimensi. Akibatnya, bila digunakan sebagai katalis relatif mudah terdeaktivasi. Dilain pihak, zeolit sintesis memiliki saluran tiga dimensi sehingga sulit terdeaktivasi.

3.2. Sifat-sifat Zeolit

Zeolit memiliki sifat-sifat istimewa, sehingga banyak diminati dalam industri proses. Beberapa sifat zeolit antara lain adalah sebagai berikut:

3.2.1. Dehidrasi

Molekul air dari dalam rongga permukaan yang menyebabkan medan listrik meluas ke dalam rongga utama akan efektif terinteraksi dengan molekul yang akan diadsorpsi. Jumlah molekul air sesuai dengan pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan. Jadi sifat ini berpengaruh pada sifat adsorpsinya.

3.2.2. Adsorpsi Internal

Pada keadaan normal, molekul air bebas disekitar kation akan mengisi ruang hampa dalam kristal zeolit. Namun bila zeolit dipanaskan pada suhu 300°C - 400°C , air tersebut akan keluar dan zeolit dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan. Beberapa jenis mineral zeolit mampu menyerap gas sebanyak 30% dari beratnya dalam keadaan kering.

3.2.3. Berukuran Molekul dari Pori Seragam

Zeolit memiliki pori dan rongga dengan ukuran serta bentuk yang seragam dan berukuran molekul. Oleh karena itu, hanya molekul dengan bentuk dan ukuran tertentu yang dapat melewatinya (Cattow, 1992). Volume, ukuran pori dan kisi-kisi kristal menjadi dasar kemampuan zeolit untuk memisahkan molekul berdasarkan bentuk dan ukurannya.

3.2.4. Stabil Terhadap Panas

Semakin tinggi nisbah Si/Al, kestabilan panas pun semakin tinggi. Kristal silikat akan terdekomposisi pada suhu diatas 1300°C (Bekkum, 1991).

3.2.5. Penukar Ion

Ion-ion pada rongga atau kerangka berguna untuk menjaga kenetralan zeolit. Ion-ion ini dapat bergerak bebas sehingga pertukaran ion yang terjadi tergantung dari ukuran dan muatan jenis zeolitnya. Sifat ini tergantung pada sifat kation, suhu, dan jenis anion.

3.2.6. Mudah Dimodifikasi

Setiap tetrahedral logam-logam mudah dikontakkan dengan semua jenis bahan pemodifikasi. Beberapa cara modifikasi yang dapat dilakukan adalah (Bekkum, 1991) :

1. Pertukaran kation.
2. Penggantian inti tetrahedran Si dan Al dengan atom lain dalam kerangka zeolit.
3. Pengendalian jumlah dan kekuatan pusat asam, dengan mengatur perbandingan Si/Al dalam kerangka kristal.

3.2.7. Keasaman Internal

Sifat asam zeolit terbentuk apabila kation penetral yang terikat dipertukarkan dengan proton (H^+). Proton tersebut akan mengambil tempat pada posisi tangan O dan bergabung menjadi $-OH$ bermuatan positif.

3.2.8. Selektif Permukaan

Selektif permukaan untuk zeolit yang kaya aluminium berubah dari sangat polar atau permukaan hidrofilik menjadi organofilik non polar atau bersifat hidrofobik yang terjadi pada Si/Al mendekati 10 (Bekum,1991).

3.3. Kegunaan Zeolit

Zeolit dapat digunakan dalam berbagai proses karena memiliki sifat-sifat seperti diatas. Beberapa kegunaan zeolit antara lain sebagai katalis, adsorben dan penukar kation.

3.3.1 Sebagai Katalis

Fungsi zeolit sebagai katalisator adalah mempercepat terjadinya laju reaksi. Luas permukaan, kekuatan pusat asam dan ukuran pori yang seragam merupakan alasan pendukung digunakannya zeolit sebagai katalis. Luas permukaan dan kekuatan pusat asam mempengaruhi aktivitasnya, sementara bentuk dan ukuran pori serta kekuatan asam mempengaruhi selektivitasnya.

Zeolit dapat digunakan sebagai katalis pada perengkahan hidrokarbon, isomerisasi parafin, reaksi metanol menjadi bensin, alkilasi dan lain-lain. Hal ini disebabkan karena zeolit memiliki aktivitas katalitik yang sangat tinggi.

3.3.2. Sebagai Adsorben

Zeolit memiliki permukaan yang luas dan berpori dengan ukuran pori seragam dan berukuran molekul, serta selektif permukaan. Hal ini menyebabkan zeolit yang telah didehidrasi mampu menyerap dan memisahkan molekul zat berdasarkan ukuran, bentuk dan polaritas dari molekul yang diayak. Contoh pemanfaatan zeolit sebagai adsorben adalah dalam pemisahan normal parafin dari isoparafin dan pemisahan O_2 dari udara.



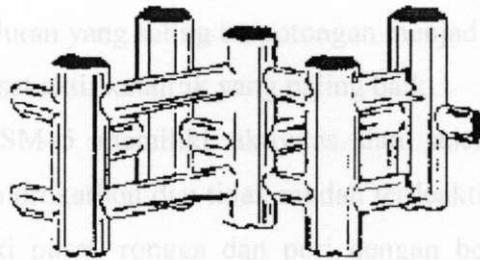
3.3.3. Sebagai Penukar Kation

Kerangka zeolit merupakan anion dengan muatan negatif sama dengan jumlah atom aluminium dalam kerangka, sehingga dibutuhkan ion positif untuk menetralkan kerangka. Karena itu, zeolit ini memiliki pusat penukar kation maksimum.

3.4. ZSM-5

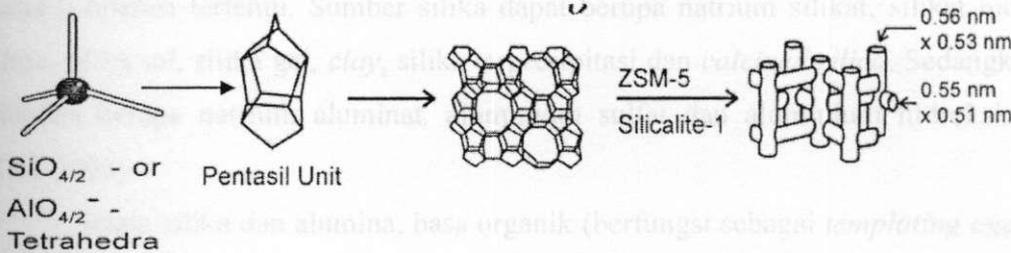
ZSM-5 (Zeolit Socony Mobile-5) adalah suatu material dengan pori-pori sangat kecil yang mampu memuat molekul-molekul kecil. Zeolit ini bisa didapat dari alam ataupun diperoleh secara sintesis senyawa aluminium silikat. ZSM-5 merupakan zeolit bersilika tinggi yang dikembangkan sebagai katalis pada sintesis senyawa-senyawa organik, *refining petroleum*, dan industri petrokimia. Zeolit ini pertama kali ditemukan pada tahun 1972 oleh Arguer dan Landolt dari Mobile Research Corp sebagai katalis konversi metanol menjadi hidrokarbon (Ramli dan Hasliza, 2003). Penemuan ini membawa perubahan yang cukup besar pada perkembangan penelitian tentang zeolit. Selain digunakan sebagai katalis proses tersebut, ZSM-5 juga digunakan sebagai katalis reaksi pada proses dewaxing, proses isomerisasi xylene, proses alkilasi benzene, proses cracking dan sebagainya.

ZSM-5 dikategorikan sebagai zeolit dengan pori sedang dalam kelas zeolit, mempunyai sistem saluran dengan ukuran pori antara 0,45 – 0,65 nm. ZSM-5 dibentuk oleh dua jenis sistem pori cincin 10 oksigen, tipe pertama yaitu saluran lurus dengan lubang seperti elips dengan luas 0,55 x 0,51 nm. Tipe kedua adalah saluran sinusoidal yang tegak lurus dengan saluran pertama dengan luas 0,56 x 0,54 nm (Bekum, 1991). Kemampuan ZSM-5 menjadi katalisator disebabkan karena memiliki sistem pori yang unik sehingga memberikan selektivitas yang baik. Sistem saluran zeolit ZSM-5 dapat dilihat pada **Gambar 3.2.**



Gambar 3.2 Sistem Saluran Zeolit ZSM-5 (Satterfield, 1991)

Sedangkan mekanisme terjadinya perubahan struktur pada ZSM-5 dari satu dimensi menjadi tiga dimensi dapat dilihat pada Gambar 3.3 dibawah ini.



Gambar 3.3 Struktur Zeolit ZSM-5 (Zheng, 2002)

Adanya AlO_4 yang bermuatan negatif pada kerangka zeolit diubah ke dalam struktur zeolit dengan adanya proton, *metal cation*, atau NH_4^+ . Pemakaian kation yang berbeda akan menghasilkan struktur dasar zeolit yang dapat digunakan sebagai material katalisis.

3.4.1. ZSM-5 Sebagai Katalis

Melihat banyaknya permintaan ZSM-5 dalam bidang perindustrian, banyak penelitian dilakukan untuk dapat memproduksinya secara sintesis. Beberapa keistimewaan ZSM-5, sehingga dikembangkan sebagai katalis adalah :

1. Difusi berlangsung secara *molecular traffic control*, disebabkan ZSM-5 memiliki dua jenis saluran, sehingga reaktan berdifusi pada salah satu pori dan produknya keluar pada pori yang lain.

2. Stabilitas termal tinggi dan stabil terhadap asam.
3. Dengan adanya dua saluran yang saling berpotongan menjadikan ZSM-5 sebagai zeolit dengan daya terima pusat aktif katalitik yang paling baik.

Disamping itu, ZSM-5 memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi pada beberapa reaksi konversi hidrokarbon dan tidak mudah terdeaktivasi (Prasad dan Bakhshi, 1986). ZSM-5 memiliki pusat, rongga dan pori dengan bentuk dan ukuran seragam dengan kemampuan sebagai pengayak molekul. Karena itu zeolit dapat dipakai sebagai katalis yang selektif terhadap bentuk dan ukuran zat yang terlibat reaksi.

3.4.2. Sintesis ZSM-5

ZSM-5 dapat disintesis dari campuran silika dan alumina dengan komposisi dan kondisi operasi tertentu. Sumber silika dapat berupa natrium silikat, silikat hidrat, *water glass*, silika sol, silika gel, *clay*, silika terpresipitasi dan *calcined silica*. Sedangkan sumber alumina berupa natrium aluminat, aluminium sulfat dan aluminium hidroksida (Ismail, R.M, 2006)

Selain silika dan alumina, basa organik (berfungsi sebagai *templating agent*) seperti tetrapropilamonium bromida (TPA-Br), tetrabutylamonium bromida (TBA-Br), senyawa amina seperti etilen diamin (EDA) dan dietilamin (DEA) dan alkohol (butanol,propanol), serta basa anorganik seperti KOH dan NaOH juga dibutuhkan pada sintesis ZSM-5 (Chumaidi dan Achmad, 1999). Chen, dkk.,(2000) mengklaim bahwa senyawa N-2 adamantiglisin, N-sikloheksiglisin dan asam amino heksanoat dapat pula digunakan sebagai basa organik pada sintesis ZSM-5.

Sintesis ZSM-5 dapat dilakukan secara hidrotermal dengan proses hidro gel. Gel yang dihasilkan kemudian dikristalisasi dalam sistem hidrotermal tertutup dengan suhu tinggi. ZSM-5 menjadi kristal normalnya pada suhu diatas 100 °C dengan menambahkan basa organik seperti tetrapropylammonium (Barrer, 1982). Kristalisasi dapat berlangsung selama beberapa jam sampai beberapa hari. Terakhir, larutan yang mengandung kristal disaring untuk mendapatkan kristal zeolit.

Fitoussi (1997) melakukan sintesis ZSM-5 dengan nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ melebihi 10. Campuran yang terdiri dari sumber silika, alumina, basa organik dan *templating agent* direaksikan pada suhu 170-180°C selama \pm 40 jam.

Miller (2001) melakukan sintesis ZSM-5 tanpa menggunakan *template*, dengan nisbah molar oksida I/oksida II besar dari 12. Oksida I bisa berupa oksida dari silikon, germanium, atau kombinasi keduanya. Sedangkan oksida II dapat berupa oksida dari aluminum, boron, galium, besi atau campurannya. Pemanasan dilakukan pada kondisi kristalisasi dengan waktu tertentu pada *vacuum oven*. Sintesis ZSM-5 tanpa menggunakan *template* ini bertujuan untuk mengurangi biaya produksi ZSM-5. Penggunaan *template* seperti TPA membutuhkan biaya 50% dari total biaya produksi ZSM-5. Selain itu penyingkiran *template* dari produk ZSM-5 dilakukan pada suhu tinggi sehingga dapat menyebabkan degradasi struktur zeolit. Tambahan pula, penggunaan *template* dalam sintesis ZSM-5 juga mengakibatkan dampak negatif terhadap lingkungan (Vempati, 2002; Miller, 2001).

Sementara itu Vempati (2002) juga melakukan sintesis ZSM-5 tanpa menggunakan *template*. Sintesis ZSM-5 dilakukan dengan menggunakan abu sekam padi dan *geothermal sludge* sebagai sumber silika dengan kandungan karbon 0-10% dari berat total, dimana kandungan SiO_2 melebihi 90% berat total abu silika. Penggunaan limbah seperti abu sekam padi dan *geothermal sludge* ini juga akan turut mengurangi biaya produksi ZSM-5. Vempati melakukan sintesis ZSM-5 dengan nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ antara 15-150, nisbah molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ antara 2-10, pemanasan dilakukan pada sistem tertutup pada suhu 150-220°C selama 18 jam.

Dalam patennya, Vempati (2002) mengklaim bahwa ZSM-5 fasa tunggal akan diperoleh pada nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 35 dengan temperatur 190°C selama 18 jam dan nisbah molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 7,4. Selain itu, ZSM-5 fasa tunggal juga akan diperoleh dengan cara menurunkan temperatur dan/atau menurunkan lamanya waktu sintesis, jika sintesis dilakukan dengan nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 68 dan 102.

Kulkarni (2004) mensintesis ZSM-5 dengan campuran berupa kation logam alkali, alkali hidroksida, sumber silika, serta penambahan pelarut organik dengan air sebagai *co-solvent*. Sintesis ZSM-5 dilakukan pada temperatur dan tekanan super kritis.

3.4.3. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Sintesis ZSM-5

Kondisi umum yang mempengaruhi produk kristalisasi antara lain nisbah Si/Al, temperatur, derajat keasaman, derajat pengenceran (nisbah H_2O/SiO_2), waktu reaksi, pengadukan, adanya berbagai kation anorganik dan organik serta sifat sumber silika (Jacobs, 1987). Hal-hal tersebut dapat diuraikan sebagai berikut:

1. Nisbah Si/Al

ZSM-5 merupakan zeolit kaya silika dengan nisbah Si/Al lebih dari 10. Laju kristalisasi akan meningkat dengan meningkatnya nisbah Si/Al.

2. Temperatur

Peningkatan temperatur akan mempercepat laju pembentukan kristal. Dalam sintesis ZSM-5, peningkatan temperatur akan mempercepat pembentukan kristal dan ukuran kristal yang didapat.

3. Derajat Keasaman

Peningkatan pH campuran sintesis akan mempercepat laju kristalisasi, namun peningkatan pH lebih jauh akan mengurangi perolehan kristal secara drastis. Tingginya pH akan meningkatkan kelarutan spesies-spesies silikat dan aluminat pada fase gel, sehingga dapat meningkatkan laju pembentukan kristal. Akan tetapi, pH yang terlalu tinggi dapat mengakibatkan kristal yang terbentuk melarut kembali sehingga perolehan kristal akan berkurang.

4. Derajat Pengenceran

Variasi nisbah H_2O/SiO_2 pada campuran sintesis ZSM-5 hanya sedikit memberikan pengaruh terhadap laju kristalisasi. Literatur menunjukkan bahwa ZSM-5 dapat mengkristal dengan rentang nisbah H_2O/SiO_2 dari 7-122.



5. **Waktu Reaksi**
Zeolit bersifat metastabil dan dapat berubah jadi struktur lain jika sintesis dilakukan tidak sesuai dengan waktu yang ditentukan.
6. **Pengadukan**
Pengadukan dilakukan untuk menghomogenitaskan campuran sintesis.
7. **Adanya Berbagai Kation Anorganik dan Organik**
Kation organik dan anorganik digunakan sebagai pembangun rangka (*templating agent*) dengan syarat harus dapat dicampur dengan reaktan lainnya. Selain sebagai pembangun rangka, kation organik juga berfungsi sebagai pengisi rongga. *Template* organik digunakan untuk menentukan formasi pada struktur zeolit. Pada sintesis zeolit dengan variasi nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, *template* seperti tetrapropilamonium (TPA) berfungsi untuk mengontrol ukuran pori zeolit serta membangun rangka zeolit. Sementara kation anorganik memberikan pengaruh terhadap pembentukan kisi-kisi *framework* zeolit.
8. **Sifat Sumber Silika**
Sumber silika yang banyak memuat monomer silikat akan mengkristal lebih cepat dibanding yang banyak memuat polimer silikat. Laju pelarutan atau depolimerisasi menjadi lambat pada gel yang banyak memuat polimer silikat dan akan berpengaruh pada langkah pertumbuhan kristal. Hal ini menunjukkan bahwa laju kristalisasi juga ditentukan oleh monomer silikat.

Tabel 3.1 Komposisi Abu Sawit (% berat) [Graffe dkk, 1988]

3.5 Abu Sawit Sebagai Sumber Silika

Kelapa sawit sebagai tanaman penghasil minyak sawit (*crude palm oil, cpo*) menjadi salah satu primadona tanaman perkebunan yang menjadi sumber penghasil devisa non-migas bagi Indonesia. Cerahnya prospek komoditi minyak kelapa sawit dalam perdagangan minyak nabati dunia telah mendorong pemerintah Indonesia untuk meningkatkan perluasan areal perkebunan kelapa sawit. Selama 14 tahun terakhir ini telah terjadi peningkatan luas areal perkebunan kelapa sawit sebesar 2,35 juta ha, yaitu dari

606.780 ha pada tahun 1986 menjadi hampir 3 juta ha pada tahun 1999. Seiring dengan bertambahnya luas perkebunan kelapa sawit, total produksi minyak kelapa sawit Indonesia meningkat tajam yaitu 1,71 juta ton pada tahun 1988 menjadi 5,38 juta ton pada tahun 1997 (Saputra dkk, 2004).

Setiap satuan massa tandan buah segar mempunyai kandungan minyak sawit sekitar 21%-massa, tandan kosong sawit (TKS) 21%-massa, cangkang 6%-massa, sabut sawit 11%-massa dan *palm kernel cake* 3%-massa (Susanto dan Budhi, 1998). Dari seluruh limbah padat yang tersebut diatas hanya abu cangkang dan sabut sawit yang mengandung silika yang paling besar \pm 74%-massa (Saputra dkk, 2004). Indonesia dalam menghadapi tahun 2008 memproyeksikan produksi minyak sawit kasar (*crude oil palm*) sebesar 15 juta ton. Setiap ton minyak sawit yang dihasilkan akan mengeluarkan limbah padat sebanyak 0,81 ton, berarti untuk mencapai produksi minyak sawit sebesar 15 juta ton akan didapat 12,5 juta ton limbah padatnya (cangkang dan sabut). Data ini menunjukkan betapa besar limbah padat industri minyak sawit yang dibuang kelingkuangan dan ini akan meningkat setiap tahunnya sesuai dengan pertumbuhan industri minyak sawit (Susanto dan Budhi, 1997). Untuk menurunkan beban pencemaran dan mengingat besarnya jumlah limbah padat yang dihasilkan maka diperlukan suatu penelitian untuk mengkonversikannya menjadi produk yang bernilai ekonomis yaitu menjadi bahan baku pada proses sintesis zeolit ZSM-5.

Abu dari sabut dan cangkang sawit mengandung banyak silika, hal ini dapat dilihat pada tabel berikut ini.

Tabel 3.1 Komposisi Abu Sawit (% berat) [Graille dkk, 1985]

Unsur / Senyawa	Sabut	Cangkang	Tandan
Kalium (K)	9,2	7,5	25,8
Natrium (Na)	0,5	1,1	0,03
Kalsium (Ca)	4,9	1,5	2,7
Magnesium (Mg)	2,3	2,8	2,8
Klor (Cl)	2,5	1,3	4,9

Karbonat (CO ₃)	2,6	1,9	9,2
Nitrogen (N)	0,04	0,05	-
Posfat (P)	1,4	0,9	0,2
Silika (SiO ₂)	59,1	61	19,1

Berdasarkan data pada Tabel 2.1, abu sabut dan cangkang sawit mengandung banyak silika, mencapai $\pm 60\%$. Abu tandan sawit hanya mengandung silika sebanyak 19%. Selain itu, abu sawit juga mengandung ion alkali (kalium dan natrium).

Pada Pabrik Kelapa Sawit (PKS), limbah sawit berupa sabut dan cangkang tersebut dijadikan sebagai bahan bakar boiler untuk menghasilkan *steam*. Mengingat kandungan silika pada sabut dan cangkang cukup tinggi (seperti ditampilkan pada Tabel 2.1) maka kemungkinan abu yang dihasilkan juga berkadar silika tinggi. Karena itu, abu sawit tersebut mungkin dapat dimanfaatkan sebagai sumber silika pada sintesis ZSM-5.

1. Larutan dididuk dengan kecepatan 500 rpm sambil dipanaskan pada suhu 100°C dan dijaga konstan selama 4 jam.
2. Setelah selesai, dibiarkan dingin dan kemudian disaring untuk memisahkan filtrat dan *cake*.
3. Terhadap filtrat ditambahkan indikator phenolftalein 10 tetes dan dititrasi dengan larutan HCl teknis pekat secara perlahan-lahan dan dididuk sampai terjadi perubahan warna (larutan sudah membentuk gel semua).
4. Kemudian disaring kembali untuk memisahkan gel dengan air.
5. Gel yang diperoleh kemudian dioven pada suhu 120°C sampai kering.

Sebelum digunakan, silika terpresipitasi dari abu sawit dianalisis kadar silikanya dengan metoda AAS. Diagram alir pembuatan silika terpresipitasi dapat dilihat pada Gambar.