

BAB. II. TINJAUAN PUSTAKA

Sebagian besar zeolit digunakan sebagai katalis dalam berbagai reaksi, absorban dan penukar ion. Beberapa zeolit sintetis yang mula-mula dikenal adalah zeolit X, Y, L dan omega (Hamdan, 1992). Zeolit 4A mempunyai sifat struktur yang khas, penggunaannya sangat luas dalam proses penyerapan dan penukar ion, seperti pengeringan gas-gas dan cairan, pemisahan normal paraffin dari iso paraffin. Pada saat ini zeolit 4A digunakan sebagai pembentuk deterjen sebagai pengganti poly fosfat.

Zeolit alam sebagai pengganti fosfat memerlukan biaya yang rendah, tetapi zeolit alam berwarna dan mengandung unsur pengganggu dalam konsentrasi tinggi, terutama ion logam Fe^{3+} . Sedangkan zeolit sintesis tidak berwarna. Oleh karena itu penggunaan zeolit sintetis sebagai pembentuk deterjen meningkat produksinya dari 146×10^6 metrik ton pada tahun 1978 menjadi 720×10^6 metrik ton pada tahun 1990. pada tahun yang sama pemakaian fosfat turun dari 725×10^6 menjadi 450×10^6 metrik ton (de Lucas dkk, 1992).

Costa dkk(1988) melaporkan bahwa diantara zeolit sintetis, zeolit 4A adalah jenis zeolit yang banyak digunakan dalam industri deterjen, secara ekonomis biaya pembuatan zeolit 4A lebih murah dari zeolit yang lain sebagai pengganti fosfat (de Lucas dkk, 1992).

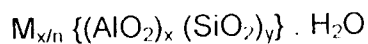
Burzio dan Pasetti (1983) ; Costa dkk (1987) ; Schwuger dan Liphard (1989) melaporkan bahwa kajian penukaran zeolit menunjukkan bahwa zeolit 4A adalah sangat efektif untuk menghilangkan ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} .

Zeolit 4A dapat disintesis dari kaolinit yang telah dikalsinasi. Kaolinit adalah mineral utama dari kaolin. Hasil kalsinasi dari kaolinit dapat digunakan untuk sintesis zeolit atau penyaring molekul dengan perlakuan hydrothermal dalam media alkali. Nilai rasio molar Si / Al dalam metakaolinit (suatu padatan lebih reaktif dari pada kaolinit) adalah sama dengan satu, dan bersesuaian untuk komposisi zeolit 4A (Murat dkk, 1922).

2.1 Struktur Zeolit

Zeolit adalah kristal aluminasilika dengan susunan kerangka tiga dimensi, terbentuk dari tetrahedral silika (SiO_4^{4-}) dan alumina (AlO_4^{5-}) yang terikat melalui atom oksigen, untuk membentuk rongga-rongga dan saluran dimensi molekul intrakristalin yang teratur. Macam-macam tipe zeolit dikarakterisasi berdasarkan topologi tertentu dalam kerangka tiga dimensinya, kandungan relatif silikon dan aluminium, posisi atom silikon dan aluminium dalam struktur kerangka tetrahedralnya dan penyebaran kation-kation.

Zeolit aluminasilika digambarkan dengan rumus sebagai berikut :



Dimana,

$M_{x/n}$ = Kation yang bervalensi n diluar kerangka yang dapat dipertukarkan.

$\{ \}$ = Kerangka aluminasilika

$z\text{H}_2\text{O}$ = Air kristal diluar kerangka

$y > x$

Ratio Si/Al (y/x) di dalam kerangka menentukan struktur dan sifat-sifat zeolit. Misalnya zeolit A mempunyai rasio Si/Al = 1, dan tiap atom silikon terikat dengan empat atom aluminium melalui atom oksigen, dan sebaliknya. Sebagai konsekuensi dari aturan Loewenstein, Si dan Al di dalam zeolit mempunyai rasio Si/Al = 1, tetapi dimungkinkan rasio lebih tinggi.

Kation-kation penyeimbang muatan dalam zeolit dapat mengalami pertukaran ion. Sedangkan komponen lainnya yaitu air kristal yang mengisi saluran-saluran dan rongga dapat dihilangkan dengan pemanasan. Dalam beberapa zeolit, pemanasan tidak dapat menukar struktur dan posisi kation

didalam kerangkanya. Dengan kata lain perpindahan atau pengeluaran air dari zeolit digunakan untuk menyerap air dari yang lain, molekul-molekul organik dan anorganik, sehingga zeolit banyak digunakan sebagai penyaring molekul (Hamdan, 1992).

2.2 Sifat-sifat Kimia Zeolit

Zeolit memiliki struktur yang menarik dan mempunyai sifat fisika dan kimia yang luar biasa. Beberapa sifat kimia zeolit yang penting adalah sifat selektivitas adsorpsi, penukar ion, dan sebagai katalis aktif.

Sifat-sifat adsorpsi dan difusi zeolit terjadi karena adanya perbedaan ukuran saluran dan rongga dalam struktur zeolit. Kapasitas penyerapan zeolit berhubungan dengan ruang dan volume yang ada. Besarnya pori-pori zeolit berkisar dari 2,3 Å dalam sodalit sampai diatas 8 Å dalam faujasit dan zeolit omega, hal ini menyebabkan zeolit hanya bisa menyerap molekul yang besarnya tertentu. Dehidrasi kalsit dengan pori-pori terbuka kurang dari 5 Å dapat menyerap air, metanol, etanol dan asam formiat tetapi untuk eter dan benzen tidak bisa. Faujasit yang mempunyai pori-pori lebih besar mampu menyerap molekul yang lebih besar seperti $(C_2F_5)_3N$ (Hamdan, 1992).

Didalam zeolit terhidrat, kation dapat ditukar oleh kation lain, tidak harus bervalensi satu. Pertukaran ion dimungkinkan dengan larutan ion yang sesuai atau sesuai dengan garam yang dilarutkan. Pertukaran dengan kation yang berbeda ukuran atau muatan listriknya akan berpengaruh terhadap ukuran pori dan sifat penyerapannya. Berubahnya ukuran pori akan menyebabkan berubahnya selektivitas zeolit. Misalnya Na-zeolit A dapat menyerap molekul-

molekul dengan ukuran maksimum kira-kira 4 Å. Pertukaran ion Na⁺ oleh ion Ca²⁺ dapat menyebabkan ukuran yang lebih besar dari 5 Å dapat diserap. Pertukaran ion Na⁺ dan ion Li⁺ dalam zeolit akan menyebabkan ukuran kisi-kisi sel berkurang dari 24,99 Å. Pertukaran ion biasanya bergantung pada sifat ukuran kation, temperatur, tekanan, konsentrasi larutan dan struktur padatan zeolit. Jadi terjadinya proses pertukaran kation dapat mengubah sifat-sifat penyaring molekul zeolit.

Zeolit dengan rasio Si/Al rendah mempunyai kapasitas pertukaran yang lebih tinggi dibandingkan dengan zeolit kandungan silika tinggi.

Penggunaan lain dari zeolit adalah sebagai katalis hidrogen. Katalis zeolit berbeda dengan katalis lain dalam hal sisi aktif katalitiknya, karena pada zeolit sisi aktifnya terdistribusi merata keseluruh bagian. Volume dan saluran-saluran dapat dengan mudah ditempati oleh molekul-molekul reaktan tertentu. Zeolit yang digunakan sebagai katalis adalah yang mempunyai saluran paling kecil 4 Å. Di dalam ilmu kimia sebagian besar sifat katalis terletak pada sifat keasaman dari zeolit. Aktivitas katalis berpusat pada gugus-gugus keasaman hidroksil yang dihubungkan dengan atom aluminium tetrahedral (Hamdan, 1992).

2.3 Sintesis Zeolit

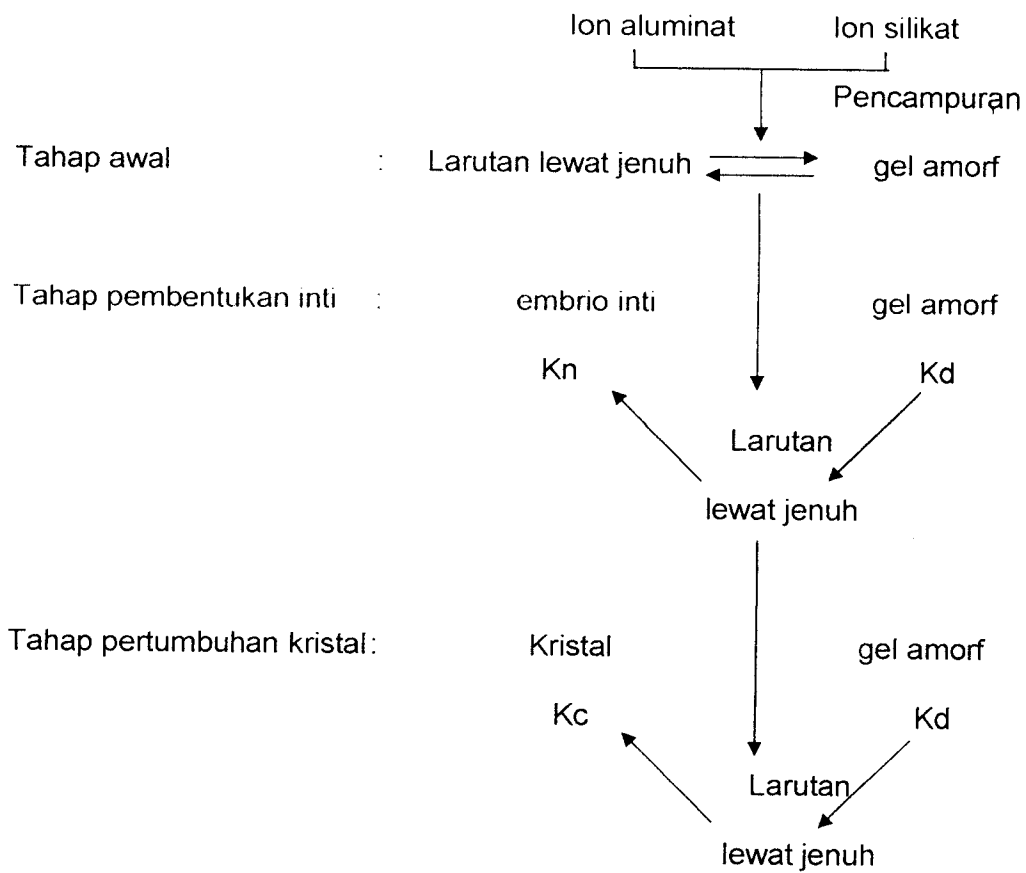
Zeolit dibuat di bawah kondisi hidrothermal. Zeolit sintesis dibuat dalam larutan beralkali tinggi pada temperatur sampai 200°C. Campuran reaktan yang mengandung silika (sebagai silikat atau koloidal silika), aluminium (sebagai aluminat) dan beberapa jenis kation. Produk alami sistem Na₂-SiO₂-Al₂O₃-H₂O bergantung pada komposisi gel, sifat kimia dan fisika dari reaktan yang

digunakan untuk membuat campuran, seluruh komposisi kimia dan jenis kation yang ada serta kondisi kristal.

Proses sintesis zeolit melibatkan pembentukan gel aluminasilika. Setelah sampai waktu tertentu, kristal zeolit akan terbentuk tanpa pengendapan dari fase larutan. Karena itu campuran sintesis yang terbentuk sangat kompleks, dimana sistem tersusun dari gel amorf, larutan jenuh, dan kristal zeolit (Hamdan, 1992 ; Wes, 1984 ; Cheetham, 1992). Terdapat dua postulat yang telah diusulkan dalam mekanisme sintesis zeolit, yakni : (1) mekanisme pengangkutan fase massa dalam larutan dan (2) mekanisme perubahan fase padatan (Hsin dkk, 1990). Pada postulat pertama dinyatakan bahwa kristalisasi dicapai dengan cara deposisi spesies aluminat dan silikat pada kristalisasi dicapai dengan cara deposisi spesies aluminat dan silikat pada kristal dan pelarutan silika alumina amorf. Kemudian spesies-spesies tersebut secara kontinyu akan berpindah dari fase larutan menuju ke daerah permukaan kristal. Mekanisme sintesis zeolit yang dijelaskan postulat pertama diilustrasikan pada gambar 2.1. Sedangkan pada postulat kedua dinyatakan bahwa kristalisasi terjadi secara langsung dari gel amorf.

Pembentukan kristal zeolit dilakukan dengan cara kondensasi yang disertai terjadinya polimerisasi spesies-spesies AlO_4^{-5} dan SiO_4^{-4} dalam larutan lewat jenuh untuk membuat ikatan Si-O-Si dan Si-O-Al. Dua hal penting dalam sintesis zeolit adalah proses pembentukan inti dan pertumbuhan kristal. Sebelum kristal tumbuh, terlebih dahulu terjadi pembentukan inti. Pertumbuhan inti kristal akan memperbesar ukuran inti kristal sehingga mencapai suatu ukuran tertentu yang disebut ukuran kritis (critical size) dan kemudian secara

spontan tumbuh sebagai kristal. Laju pertumbuhan kristal bergantung pada temperatur, dengan temperatur yang tinggi biasanya akan mempercepat laju pertumbuhan kristal zeolit (Hamdan, 1992).



Gambar 2.1. Mekanisme sintesis zeolit.

Keterangan :

Kd = Tetapan kelajuan pelarutan gel amorf

Kn = Tetapan kelajuan pertumbuhan inti kristal

Kc = Tetapan kelajuan kristalisasi

2.4. Spektra Struktur Kerangka dasar Zeolit

Spektroskopi inframerah merupakan salah satu metoda untuk mengkarakteristik struktur kerangka dasar zeolit, Selain metoda difraksi sinar-x .Spektrum pada daerah inframerah sedang ($1300-200\text{ cm}^{-1}$) digunakan untuk karakterisasi struktur kerangka zeolit, karena pada daerah ini memuat vibrasi fundamental kerangka tetrahedral($\text{Si, Al} \text{O}_4$) yang merupakan satuan-satuan pembangun kerangka zeolit. Vibrasi inframerah sedang dari zeolit dapat diklasifikasikan dalam dua type, yaitu vibrasi internal dan vibrasi eksternal.

Vibrasi internal merupakan vibrasi dari tetrahedral TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ atau Al), yaitu satuan struktur primer dari kerangka zeolit. Vibrasi ini sangat sensitif terhadap komposisi dari kerangka zeolit. Sedangkan vibrasi eksternal berhubungan dengan adanya ikatan antar TO_4 tetrahedral yang sangat dipengaruhi oleh topologi kerangkanya, selain itu dipengaruhi oleh adanya variasi kelompok tetrahedral dalam membentuk unit polihedral.

Zeolit mempunyai spektra yang spesifik, sehingga dapat digunakan untuk mengidentifikasi dan membedakan beberapa zeolit dalam kelompoknya. Secara umum zeolit mempunyai model spektra IR yang spesifik baik untuk vibrasi internal maupun eksternal seperti terlihat pada tabel 2.1. Dari beberapa pita serapan pada tabel 2.1 terdapat 2 pita spektra yang berlaku untuk semua kelompok zeolit, yaitu pada daerah $950-1250\text{ cm}^{-1}$ dan $420-500\text{ cm}^{-1}$ (Flanigen dkk, 1971).

Tabel 2.1. Model Spektra Inframerah spesifik zeolit.

Internal Tetrahedral	Ikatan eksternal
Rent. Asimetri 1250-950 cm^{-1}	2 ring 650-500 cm^{-1}
Rent. Simetri 720-650 cm^{-1}	Pori terbuka 300-420 cm^{-1}
Ikatan T-O 420-500 cm^{-1}	Rent. Simetri 750-820 cm^{-1}
	Rent. Asimetri 1050-1150 cm^{-1}

Menurut Imbert (1994), bahwa rasio pita serapan 650-500/500-420 dapat menentukan kristalinitas dari zeolit 4A (zeolit pembentuk deterjen) sintesis. Pita serapan pada daerah 650-500 cm^{-1} merupakan vibrasi cincin ganda dari kerangka zeolit, sedangkan pada daerah 500-420 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk ikatan TO_4 . Derajat terbentuknya zeolit dapat ditentukan berdasarkan besarnya rasio pita serapan bilangan 650-500/500-420. Telah dibuktikan dari hasil penelitian Imbert (1994) yang mencoba menghubungkan antara rasio pita serapan IR dengan derajat kristalinitas. Didapatkan hubungan linier antara besarnya rasio serapan IR dengan besarnya kristalinitas zeolit 4A yang ditentukan dengan XRD.