

DEALUMINASI ZEOLIT ALAM CIPATUJAH MELALUI PENAMBAHAN ASAM DAN OKSIDATOR

Sriatun, Adi Darmawan

Jurusan Kimia, FMIPA UNDIP Semarang

ABSTRAK

Sampai saat ini zeolit tetap menjadi primadona sebagai bahan penapis molekuler atau adsorben. Umumnya zeolit alam perlu diberi perlakuan tertentu bila akan digunakan sebagai adsorben, karena rasio Si/Al rendah dan mengandung unsur-unsur pengotor yang harus diminimalkan pengaruhnya. Oleh karena itu perlu dilakukan dealuminasi. Salah satu metode dealuminasi adalah pengasaman dan untuk memaksimalkannya ditambah dengan oksidator $KMnO_4$.

Prosedur kerja penelitian ini meliputi dealuminasi zeolit alam Cipatujah menggunakan H_2SO_4 dan HCl serta ditambah dengan oksidator $KMnO_4$. Selanjutnya dilakukan karakterisasi terhadap zeolit sebelum dan sesudah perlakuan dealuminasi menggunakan spektrofotometer inframerah (IR), difraktometer sinar-x (XRD) dan spektroskopi serapan atom (AAS).

Dari hasil interpretasi terhadap data spektra inframerah maupun difraktogram XRD menunjukkan bahwa zeolit alam yang digunakan termasuk jenis mordenit. Dari data penentuan kadar unsur menggunakan AAS diperoleh hasil bahwa pada dealuminasi menggunakan H_2SO_4 dan $KMnO_4$ mampu menaikkan rasio Si/Al dari 2,852 menjadi 11-12. sedangkan dengan menggunakan HCl rasio Si/Al naik menjadi 9,945.

Kata kunci: dealuminasi; zeolit alam; pengasaman; oksidator

THE DEALUMINATION OF CIPATUJAH NATURAL ZEOLITE BY ADDING OF ACID AND OXIDATOR

ABSTRACT

Until now, the zeolite quite to be superior as a molecular sieves material or adsorbent. Generally, natural zeolite should be certain treatment if that would used as an adsorbent, because usually zeolite had low of Si/Al ratio and it was contains some impurities that should minimize that influence. Therefore, natural zeolite should be dealumination via acid adding.

The procedure of this research were dealumination of cipatujah natural zeolite using H_2SO_4 and HCl, then they were added by $KMnO_4$. The following step were characterization of zeolite before dan after dealumination treatment using IR spectrophotometer, X-Ray Diffractometer and Atomic Absorption Spectroscopy instruments.

From the result of interpretation to infrared spectogram data and XRD diffractogram data showed that the natural zeolite that using in this research were mordenite. Next, Si/Al ratio of zeolite increasing from 2,852 to be 11-12 after dealumination by H_2SO_4 and $KMnO_4$. Meanwhile, Si/Al ratio of zeolite increasing to 9,945 after dealumination by HCl.

Key words: dealumination, natural zeolite, acid adding, oxidator

PENDAHULUAN

Zeolit merupakan mineral alam yang jumlahnya berlimpah di Indonesia. Melimpahnya deposit zeolit alam memberikan kemudahan untuk mengeksplorasinya. Zeolit mempunyai rongga yang berhubungan dengan lainnya membentuk saluran-saluran (*channel*) ke segala arah dengan ukuran saluran tergantung pada garis tengah logam M. Di dalam saluran tersebut dapat terisi air yang disebut air kristal yang dapat lepas dengan adanya pemanasan. Struktur tiga dimensi

yang unik ini menawarkan rentang difusivitas yang luas yang merupakan bagian bentuk selektivitas material karena hanya mampu mengadsorpsi molekul-molekul yang berbentuk dan berukuran sama (Augustine, 1996), bahkan zeolit dapat dimanfaatkan untuk memperoleh normal parafin dari berbagai timbunan umpan hidrokarbon (Sukandarrumidi, 1999).

Dengan mengkaji sifat-sifat zeolit dapat dikatakan bahwa zeolit dapat menggantikan adsorben seperti silika gel. Dalam penelitian ini

diupayakan untuk meningkatkan rasio Si/Al yaitu dengan metode dealuminasi melalui pengasaman dan penambahan oksidator. Perlakuan dealuminasi mengacu pada Sriyanti (2000).

METODE PENELITIAN

Tahap I: Penyiapan sampel

Zeolit alam Cipatujah, Tasikmalaya. digerus sampai halus dan diayak dengan ukuran 100-200 mesh. Selanjutnya dipanaskan dalam oven pada temperatur 110°C selama 5 jam.

Tahap II: Dealuminasi zeolit alam

1. Sebanyak 50 gr zeolit ditambah 100 ml H₂SO₄ 6M dan 100 ml KMnO₄ 0,5 M. Campuran dipanaskan pada temperatur 80°C selama 4 jam. Selanjutnya dicuci sampai netral dan dikeringkan pada temperatur 110°C selama 5 jam (**KODE A1**).
2. Sebanyak 50 gr zeolit ditambah 100 ml H₂SO₄ 6 M dan 100 ml KMnO₄ 0,5 M. Campuran dipanaskan pada temperatur 80°C selama 4 jam, didiamkan semalam pada temperatur kamar. Selanjutnya dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan pada pada temperatur 110°C selama 5 jam (**KODE A2**).
3. Hasil no. 1 segera ditambah dengan 100 ml H₂SO₄ 6 M dan dipanaskan pada temperatur 80°C selama 5 jam dengan pengadukan perlahan. Kemudian dicuci dengan akuades sampai netral. Selanjutnya ditambah 150 ml HCl 6 M dan dipanaskan pada temperatur 80°C selama 3 jam dengan pengadukan perlahan. Hasil dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan pada tempeartur 110°C selama 5 jam (**KODE A3**).
4. Sebanyak 50 gr zeolit ditambah 100 ml HCl 6 M, kemudian ditambah 100 ml KMnO₄ 0,5 M. Campuran ini dipanaskan pada

temperatur 80°C selama 4 jam. Selanjutnya dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan pada temperatur 110°C selama 5 jam. (**KODE A4**).

Tahap III: Karakterisasi zeolit alam dan hasil dealuminasi

Karakterisasi dilakukan terhadap zeolit alam sebelum dan sesudah proses dealuminasi yaitu rasio Si/Al menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS), kristalinitas menggunakan XRD-600 Shimadzu dan perubahan struktur menggunakan spektroskopi infra merah (IR).

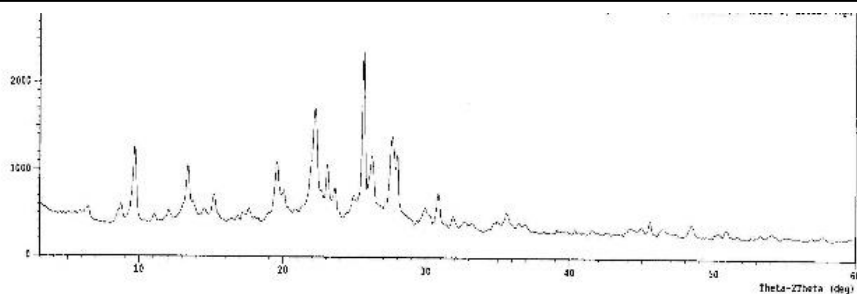
HASIL DAN PEMBAHASAN

Interpretasi difraktogram XRD zeolit alam

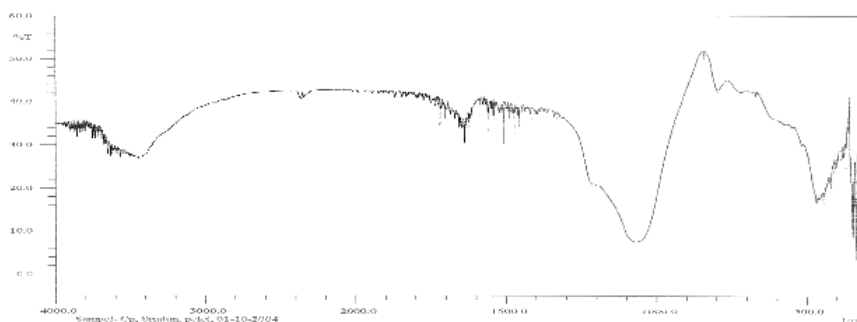
Karakterisasi dengan menggunakan difraksi sinar-x (XRD) merupakan hal yang vital karena digunakan sebagai identifikasi kualitatif dari zeolit. Dari pola difraktogram XRD dapat diketahui “sidik jarinya”, yang memberikan informasi tentang mikrostruktur suatu kristal yaitu fasa kemurniannya dan perubahan kisi kristal.

Kerangka struktur zeolit dibentuk oleh tetrahedral alumina (AlO₄)⁻ dan tetrahedral silikat (SiO₄)⁴⁻. Satuan bangun tetrahedral yang membentuk zeolit sangat bervariasi dari yang paling sederhana yaitu cincin empat tunggal sampai yang kompleks yaitu polihedral. Menurut Berck (1974), zeolit sebagai mineral alam maupun zeolit sintetik diklasifikasikan berdasarkan tipe satuan bangun penyusunnya. Masing-masing klas zeolit mempunyai kristalinitas yang berbeda yang ditandai dengan munculnya puncak-puncak khas pada sudut dan *basal spacing* tertentu pada difraktogramnya.

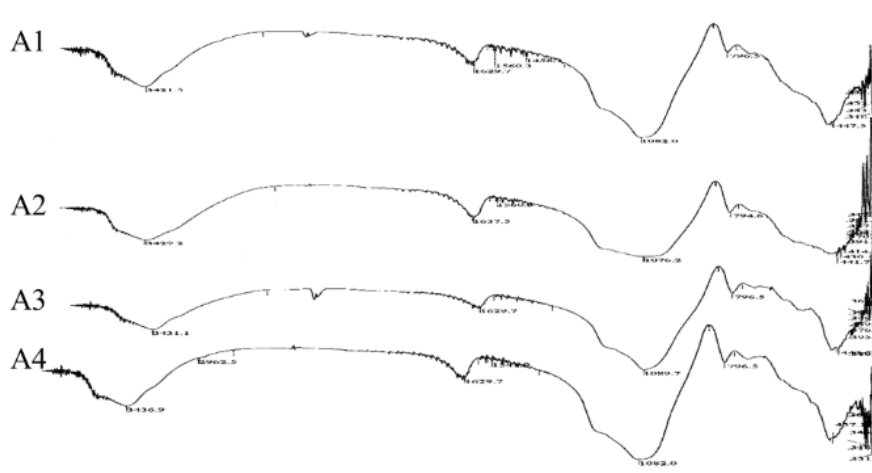
Dalam penelitian ini, zeolit alam yang digunakan sebagai adsorben mempunyai puncak puncak utama pada sudut 2θ seperti tertera pada gambar 1.



Gambar 1 Difraktogram XRD zeolit alam yang digunakan



Gambar 2 Spektra inframerah zeolit alam



Gambar 3. Spektra inframerah zeolit alam sesudah dealuminasi

Dengan membandingkan data yang diperoleh dengan data *x-ray powder* yang terdapat pada Berck (1974) dan data dari JCPDS 2001 diketahui bahwa zeolit alam ini termasuk jenis mordenit dengan rumus umum $(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$ yaitu kalsium aluminium silikat hidrat. Berdasarkan strukturnya zeolit ini termasuk grup 6 yang tersusun oleh satuan bangun sekunder (*SBU*) berupa kompleks 5-1, T_8O_{16} yaitu 5 cincin tetrahedral SiO_4 dan tetrahedral AlO_4 tunggal.

Interpretasi spektra inframerah zeolit alam

Pada penelitian ini salah satu karakterisasi zeolit alam dilakukan dengan spektroskopi inframerah,

karena dengan metode ini dapat diketahui karakter strukturnya. Dari sini akan diperoleh informasi tentang panjang pendeknya ikatan yang disebabkan oleh *lattice coupling electrostatic* dan pengaruh lainnya. Frekuensi vibrasi daerah tengah/ sedang inframerah adalah $300-1300\text{ cm}^{-1}$. Pada daerah ini memberikan informasi tentang komposisi dan kondisi tetrahedra SiO_4^{4-} atau AlO_4^{5-} pada zeolit alam. Hasil karakterisasi zeolit alam dengan spektroskopi inframerah dapat dilihat pada gambar 2.

Dari tabel 1 terlihat bahwa zeolit alam ini tidak mempunyai vibrasi eksternal D4R dan D6R. Hal

ini menunjukkan bahwa dalam zeolit alam tidak mengandung cincin-4 ganda (D4R) dan atau cincin-6 ganda (D6R), artinya keduanya bukanlah satuan bangun sekunder yang menyusun kerangka zeolit ini. Sebagaimana data yang diperoleh dari difraktogram XRD terdapat kesesuaian bahwa zeolit alam yang digunakan ini adalah jenis mordenit dengan struktur kompleks 5-1, T_8O_{16} . Puncak-puncak yang muncul pada frekuensi di atas 1250 cm^{-1} bukanlah puncak karakteristik zeolit, dalam hal ini muncul puncak pada $1637,5\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi rentangan C=O, $3421,5\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi rentangan OH.

Tabel 1. Daerah vibrasi zeolit alam yang digunakan

Model vibrasi	Daerah vibrasi (cm^{-1})	Zeolit alam	
		Daerah vibrasi (cm^{-1})	Intensitas relatif
Rentangan asimetris O-Si-O dan O-Al-O	1250-900	1066,6	Sangat Kuat
Rentangan simetris O-Si-O dan O-Al-O	850-680	796,5	Lemah
Vibrasi eksternal D4R dan D6R	610-580	Tidak muncul	-
Vibrasi tekuk Si-O dan Al-O	500-420	441	Kuat
Vibrasi eksternal celah cincin 12	400-300	333,7	kuat

Berdasarkan hasil pengukuran dengan spektroskopi serapan atom diketahui bahwa zeolit alam ini mempunyai rasio Si/Al = 2,852. Data dari penelitian ini sedikit berbeda dengan yang dikemukakan oleh Berck bahwa zeolit jenis mordenit umumnya mempunyai rasio Si/Al = 4,17–5,0. Hal ini menunjukkan bahwa zeolit alam yang digunakan mempunyai kandungan alumina relatif lebih tinggi. Namun kondisi ini cukup wajar, mengingat zeolit merupakan mineral batuan alam yang kandungan unsur-unsurnya berbeda tergantung lokasinya. Seperti

telah diuraikan pada bab sebelumnya bahwa dengan tingginya kadar alumina berarti zeolit ini mempunyai kepolaran relatif tinggi atau bersifat hidrofilik.

Sebagai material berpori, zeolit jenis mordenit juga mempunyai kemampuan sebagai penapis molekuler/*molecular sieve* atau sebagai adsorben. Terdapat dua hal penting yang menentukan sifat zeolit sebagai adsorben yaitu (1) adanya pori, rongga dan saluran yang merupakan bagian dari bentuk tiga dimensi. Bagian ini memberikan kontribusi interaksi fisik terhadap materi yang diadsorp. (2) sifat permukaan yang ditentukan oleh keberadaan Si dan Al. Bagian ini memberikan kontribusi interaksi kimia terhadap materi yang diadsorp.

Analisis rasio Si/Al zeolit alam hasil dealuminasi

Zeolit yang digunakan sebagai sampel dalam penelitian ini mempunyai rasio Si/Al relatif rendah atau kandungan alumina tinggi, jadi sifat permukaannya adalah hidrofilik. Mengingat materi yang diadsorp adalah senyawa aromatik yang mempunyai sifat kepolaran rendah, maka perlu dilakukan pengurangan polaritas terhadap zeolit alam dengan cara mengurangi kandungan alumina. Dalam penelitian ini, pengurangan kandungan alumina dalam kerangka zeolit dilakukan melalui dealuminasi.

Pada penelitian ini hasil pengukuran rasio Si/Al terhadap zeolit alam setelah proses dealuminasi dapat dilihat pada tabel 2. Dealuminasi tertinggi terjadi pada zeolit A3, pada sampel ini zeolit alam mengalami dua kali proses pengasaman yaitu dengan H_2SO_4 kemudian dengan HCl dan waktu interaksi dengan asam lebih lama, sehingga alumina yang keluar dari kerangka zeolit lebih banyak. Namun kenaikan rasio Si/Al pada zeolit A3 tidak signifikan dibandingkan zeolit A1 dan A2. Baik zeolit A1 maupun A2, keduanya diberi asam H_2SO_4 dan $KMnO_4$ serta waktu refluks 4 jam pada temperatur 80°C . Selanjutnya untuk zeolit A2 didiamkan selama

semalam pada temperatur kamar. Ternyata rasio Si/Al untuk zeolit A2 sedikit lebih tinggi dibanding A1. Jika zeolit A1, A2 dan A3 dibandingkan dengan zeolit A4, maka rasio Si/Al untuk zeolit A4 paling rendah. Kemungkinan hal ini dikarenakan pada zeolit A4 dealuminasi menggunakan HCl dan KMnO₄ dengan waktu refluks 4 jam pada temperatur 80°C. Jadi dapat dikatakan bahwa untuk waktu dan temperatur yang sama penggunaan H₂SO₄ sebagai agen dealuminasi lebih efektif dibandingkan HCl.

Tabel 2. Hasil pengukuran rasio Si/Al

Kode sampel	Rasio Si/Al
Zeolit sebelum dealuminasi	2,852
A1	11,057
A2	11,831
A3	11,972
A4	9,945

Interaksi asam dengan permukaan zeolit mengakibatkan keluarnya spesies alumina dari zeolit. Ion H⁺ yang berasal dari asam mempengaruhi elektron bebas pada atom O untuk membentuk ikatan koordinasi. Dengan demikian pada Al-O akan kekurangan elektron sehingga akan bersifat lebih polar dan tidak sekuat sebelumnya, sehingga Al akan putus dari ikatannya.

Interpretasi spektra inframerah terhadap zeolit alam hasil dealuminasi

Menurut Hamdan (1992) semua pita yang disebabkan oleh vibrasi internal dalam kerangka adalah sensitif terhadap struktur dan komposisi kerangka. Dengan naiknya kandungan Si atau dengan kata lain dengan naiknya rasio Si/Al, intensitas pita pada daerah 300-1300 cm⁻¹ akan berkurang dan bergeser ke frekuensi yang lebih tinggi. Vibrasi kerangka juga sensitif terhadap jenis dan muatan kation penyeimbang muatan.

Perubahan struktur pada zeolit setelah perlakuan dealuminasi dapat diamati dari spektra inframerahnya. Dalam penelitian ini perubahan spektra inframerah dari zeolit hasil dealuminasi dapat dilihat pada gambar 3. Hasil penelitian

menunjukkan bahwa terdapat pergeseran frekuensi atau bilangan gelombang pada daerah rentangan asimetris O-Si-O dan O-Al-O. Pergeseran tersebut terjadi dari frekuensi 1066,6 cm⁻¹ menjadi 1082,0 cm⁻¹ pada A1, 1076,2 cm⁻¹ pada A2, 1089,7 cm⁻¹ pada A3 dan 1082,0 cm⁻¹ pada A4. Untuk daerah rentangan simetris O-Si-O dan O-Al-O yang terdapat pada frekuensi 796,5 cm⁻¹ tidak mengalami pergeseran kecuali pada A2, dan pergeserannya sangat kecil yaitu hanya 2,1 cm⁻¹. Untuk daerah vibrasi tekuk Si-O dan Al-O yaitu 441,7 cm⁻¹ terjadi pergeseran menjadi 447,5 cm⁻¹ pada A1, 414,7 cm⁻¹ pada A2, 443,6 cm⁻¹ pada A3 dan 455,1 cm⁻¹ pada A4. Hampir semua pita pada zeolit hasil dealuminasi yang telah disebutkan di atas mengalami pengurangan intensitas bila dibandingkan dengan pita zeolit sebelum proses dealuminasi. Jadi dengan adanya berkurangnya spesies alumina dari kerangka zeolit menyebabkan pergeseran frekuensi dan pengurangan intensitas pita spektra inframerah, hal ini sesuai dengan teori yang dikemukakan oleh Hamdan.

Interpretasi difraktogram XRD zeolit alam hasil dealuminasi

Kerangka struktur zeolit dibentuk oleh tetrahedral alumina (AlO₄)⁻ dan tetrahedral silikat (SiO₄)⁴⁻. Masing-masing klas zeolit mempunyai kristalinitas yang berbeda yang ditandai dengan munculnya puncak-puncak khas pada sudut tertentu pada difraktogramnya. Dengan adanya peristiwa dealuminasi, maka sebagian kerangka zeolit akan mengalami perubahan. Hal ini akan berakibat pada perubahan kristalinitasnya.

Perubahan data difraktogram XRD zeolit alam sebelum dan sesudah proses dealuminasi dapat diketahui dengan membandingkan difraktogramnya. Pada zeolit hasil dealuminasi baik A1, A2, A3 maupun A4 puncak-puncak dengan sudut 2θ < 10 sebagian tidak muncul. Puncak pada 2θ = 18,94° juga tidak muncul pada sampel setelah dealuminasi. Beberapa puncak

pada sudut antara 25-30° juga tidak muncul. Perubahan yang cukup signifikan terdapat pada zeolit A3. Pada sampel ini banyak puncak-puncak yang hilang dan jumlah puncak yang muncul relatif lebih sedikit dibanding ketiga zeolit lainnya dan zeolit sebelum dealuminasi. Selain itu perubahan yang dapat diamati adalah pengurangan intensitas puncak pada zeolit A1, A2 dan A4. Untuk zeolit A3 puncak-puncak yang muncul pada $2\theta < 25^\circ$, hampir semua intensitas puncak mengalami penurunan, sedangkan puncak dengan sudut $2\theta > 25^\circ$ intensitasnya sedikit bertambah. Jadi jelas bahwa adanya peristiwa dealuminasi mengakibatkan meningkatnya rasio Si/Al. Keadaan ini turut mempengaruhi kristalinitasnya, terbukti dari difraktogram XRDnya hampir semua puncak mengalami penurunan intensitas dan bahkan sebagian puncak tidak muncul.

DAFTAR PUSTAKA

- Augustine, R.L, 1996, "Heterogeneous Catalysis For The Synthetic Chemist", 1st Edition, Marcel Dekker, Inc. New York.
- Berck, D.W., 1974, "Zeolite Molecular Sieve, Structure Chemistry and Use", John Willey and Sons, New York.
- Hamdan, H., 1992, "Introduction to Zeolite Synthesis, Characterization and Modification", 1st Edition, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur.
- JCPDS, 2001, "International Center for Diffraction Data".
- Sriyanti, 2000, "Impregnasi 2-Merkaptobenzotiazol pada Zeolit Alam dan Pemanfaatannya pada adsorpsi selektif Kadmium (II) dan Besi (III) dalam Medium Air, Thesis S-2, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- Sukandarrumidi, 1999, "Bahan Galian Industri", Cetakan pertama, Gajah Mada Press, Yogyakarta.