

PENGGUNAAN ZEOLIT ALAM TERDEALUMINASI SEBAGAI ADSORBEN SENYAWA AROMATIK

Sriatun, Adi Darmawan

Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia FMIPA UNDIP Semarang

ABSTRAK

Sifat pembakaran bahan bakar sangat dipengaruhi oleh komponen senyawa yang terkandung didalamnya. Diketahui bahwa adanya senyawa hidrokarbon aromatik dapat memberikan asap yang berlebihan pada pembakaran. Tentu saja hal ini tidak menguntungkan karena menimbulkan polusi udara. Untuk mengurangi senyawa hidrokarbon aromatik dalam bahan bakar dapat menggunakan zeolit alam yang sudah didealuminasi karena zeolit mempunyai kelebihan dalam hal struktur, bentuk, ukuran rongga dan pori yang spesifik.

Prosedur kerja dalam penelitian ini meliputi dealuminasi zeolit alam melalui pengasaman dengan HCl dan H₂SO₄ dan penambahan oksidator KMnO₄. Zeolit hasil dealuminasi digunakan untuk mengadsorpsi komponen hidrokarbon aromatik pada minyak bumi fraksi 200-300°C. Karakterisasi produk dilakukan dengan analisis titik anilinya, kromatografi gas (GC) dan pemeriksaan warna.

Hasil uji adsorpsi menunjukkan bahwa zeolit terdealuminasi mampu mengadsorpsi senyawa hidrokarbon aromatik tetapi tidak signifikan. Hal ini ditunjukkan oleh kenaikan titik anilin produk, perubahan kromatogram pada puncak-puncak tertentu dan warna produk lebih terang.

Kata kunci: adsorben; dealuminasi; senyawa aromatik

THE UTILIZATION OF DEALUMINATED NATURAL ZEOLITE AS ADSORBENT OF AROMATIC COMPOUNDS

ABSTRACT

The properties of igneous of fuels most had effected by some compound that were contained in the fuels. It has known that there were of aromatic hydrocarbon compounds in the fuels could gave some excess of smokes. So, that were not any advantages, it caused air pollutions. One way to decreased the aromatic hydrocarbon compounds in fuels was using the dealuminated zeolite, that was caused by unigue structure and shape, spesific cavity and pore present in zeolite.

Procedure of this research were dealumination of natural zeolite via adding HCl, H₂SO₄ and KMnO₄. The dealuminated zeolite were used to adsorp the aromatic hydrocarbon compounds in fraction 200-300°C of crude oil. The characterization of product were analysis of aniline point, gas chromatography and the color of product.

From adsorption test of zeolite showed that the dealuminated zeolite could more adsorpted the aromatic hydrocarbon compounds but not significan. That were showed by increasing the aniline point, some peaks of chromatogram had changed. The color of adsorption product to be lightly. From this research could concluded that zeolite could decreasing aromatic hydrocarbon that founded in crude oil fraction by physical interaction.

Keywords: adsorbent; dealumination; aromatic compound

PENDAHULUAN

Pada dasawarsa tahun terakhir tercatat bahwa peningkatan konsumsi bahan bakar minyak sekitar 6,4% (Sanusi dalam Bijang, 2001) baik sebagai bahan bakar untuk kendaraan bermotor, pesawat, perindustrian bahkan untuk kebutuhan rumah tangga. Sebagai bahan bakar, sifat

pembakaran masing-masing fraksi minyak bumi sangat dipengaruhi oleh komponen atau senyawa yang terkandung didalamnya. Diketahui bahwa adanya senyawa hidrokarbon aromatik dapat memberikan asap yang berlebihan pada pembakaran. Tentu saja hal ini kurang menguntungkan karena menimbulkan polusi

udara (Jasjfie dalam Wahyujadmiko, 1995). Telah diketahui bahwa silika gel merupakan adsorben yang sering digunakan untuk menyerap senyawa atau komponen yang tidak diinginkan (Wahyujadmiko, 1995, Jayadi, 1989). Namun karena keterbatasan luas permukaan dan kurang homogen menyebabkan silika gel mempunyai keterbatasan sebagai penyerap senyawa-senyawa aromatik. Disamping itu harga bahan ini relatif mahal dan masih mengimport dari luar negeri.

Zeolit merupakan mineral alam yang jumlahnya berlimpah di Indonesia. Melimpahnya deposit zeolit alam memberikan kemudahan untuk mengeksplorasinya. Struktur tiga dimensi yang unik zeolit 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 mpan hidrokarbon (Sukandarrumidi, 1999).

Dengan mengkaji sifat-sifat zeolit dapat dikatakan bahwa zeolit lebih unggul dibanding silika gel, sehingga dimungkinkan zeolit alam dapat menggantikan peranan silika gel sebagai penyerap senyawa hidrokarbon aromatik. Sejauh ini penelitian tentang zeolit lebih terarah pada fungsinya sebagai katalis hidorengkah minyak bumi. Dalam penelitian ini diupayakan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi zeolit alam terhadap senyawaan aromatik dengan cara dealuminasi.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini meliputi beberapa tahap yaitu:

Tahap I: Penyiapan sample

1. Penyiapan zeolit alam

Sampel zeolit alam yang digunakan berasal dari Cipatujah, Tasikmalaya. Setelah dibersihkan dari pengotor-pengotornya selanjutnya dicuci dan dikeringkan. Kemudian digerus sampai halus dan diayak dengan ukuran 100-200 mesh dan dioven pada temperatur 110°C selama 5 jam.

2. Penyiapan sampel minyak bumi

Minyak bumi minas mentah (*crude oil*) dari Cepu didestilasi secara bertahap untuk mendapatkan fraksi-fraksinya yaitu: 0-40°C, 40-140°C, 150-200°C, 200-300°C. Selanjutnya fraksi 200-300°C digunakan sebagai sampel untuk uji kemampuan adsorpsi zeolit alam terdealuminasi.

Tahap II: Dealuminasi zeolit alam

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. Kemudian 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.

Tahap III: Karakterisasi zeolit alam dan hasil dealuminasi

Karakterisasi zeolit alam sebelum dan sesudah proses dealuminasi meliputi rasio Si/Al, perubahan pada TO₄ dan kristalinitasnya.

Tahap IV: Uji kemampuan adsorpsi terhadap hidrokarbon aromatik yang terdapat pada fraksi minyak bumi minas

Adsorpsi dilakukan dengan sistim *batch shaker* menggunakan *magnetic stirrer*.

- a. Variasi waktu: 15, 30, 45 dan 60 menit, rasio adsorben/adsorbat 1:10 (adsorben 1 gram, minyak bumi 10 ml)
- b. Variasi temperatur: temperatur kamar, 60°C dan 80°C
- c. Variasi rasio adsorben/minyak: 1:5; 1:10; 1:15.

Selanjutnya terhadap minyak sebelum dan sesudah proses adsorpsi ditentukan titik anilinya yaitu temperatur terendah dimana fraksi minyak yang diuji menjadi satu dengan anilin pada perbandingan volume yang sama.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Karakterisasi zeolit

1.1. Analisis rasio Si/Al zeolit alam dan zeolit hasil dealuminasi

Zeolit yang digunakan sebagai sampel dalam penelitian ini mempunyai rasio Si/Al relatif rendah. Berdasarkan hasil pengukuran dengan spektroskopi serapan atom diketahui bahwa zeolit alam ini mempunyai rasio Si/Al = 2,852. Tingginya kadar alumina berarti zeolit ini mempunyai kepolaran relatif tinggi atau bersifat 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.

Hasil pengukuran rasio Si/Al terhadap zeolit alam setelah proses dealuminasi adalah 11,972. Pada sampel ini zeolit alam mengalami dua kali

proses pengasaman yaitu dengan H₂SO₄ kemudian dengan HCl dan waktu interaksi dengan asam lebih lama, sehingga alumina yang keluar dari kerangka zeolit lebih banyak.

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.

1.2. Interpretasi spektra inframerah terhadap zeolit alam hasil dealuminasi

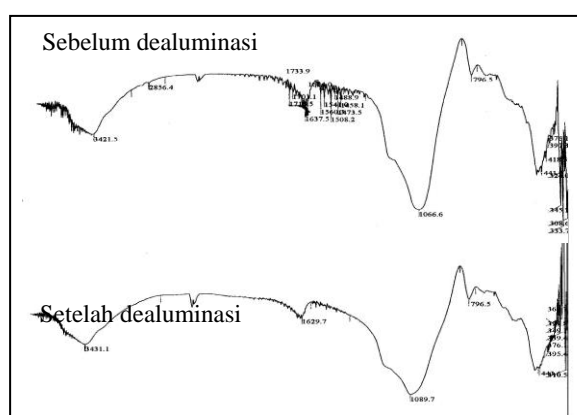
Menurut Hamdan (1992) semua pita yang disebabkan oleh vibrasi internal dalam kerangka adalah sensitif terhadap struktur dan komposisi kerangka. Dengan naiknya kandungan Si atau rasio Si/Al, intensitas pita pada daerah 300-1300 cm⁻¹ akan berkurang dan bergeser ke frekuensi yang lebih tinggi. Vibrasi kerangka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

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 1089,7 cm⁻¹.

Untuk daerah rentangan simetris O-Si-O dan O-Al-O yang terdapat pada frekuensi 796,5 cm⁻¹ tidak mengalami pergeseran.

Untuk daerah vibrasi tekuk Si-O dan Al-O yaitu $441,7 \text{ cm}^{-1}$ terjadi pergeseran menjadi $443,6 \text{ cm}^{-1}$. 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 berkurangnya spesies alumina dari kerangka zeolit menyebabkan pergeseran frekuensi dan pengurangan intensitas pita spektra inframerah, hal ini sesuai dengan teori yang dikemukakan oleh Hamdan.



Gambar 1. Spektra inframerah zeolit alam sebelum dan sesudah dealuminasi

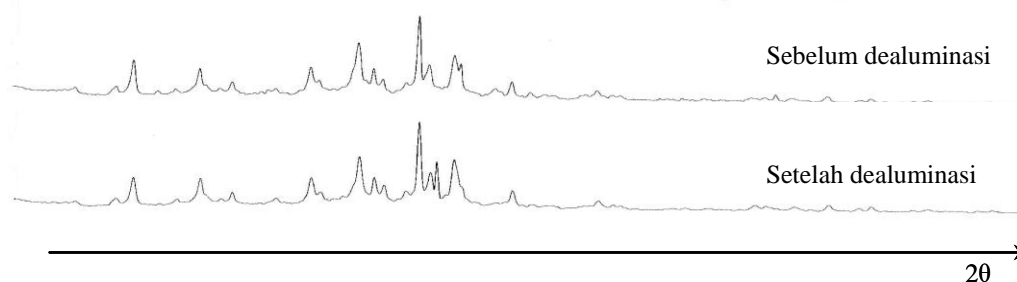
1.3. Interpretasi difraktogram XRD zeolit alam hasil dealuminasi

Kerangka struktur zeolit dibentuk oleh tetrahedral alumina (AlO_4)⁻ dan silikat (SiO_4)⁴⁻. Masing-masing klas zeolit mempunyai kristalinitas yang berbeda yang ditandai dengan munculnya puncak-puncak khas pada sudut tertentu. Dengan adanya dealuminasi, maka

sebagian kerangka zeolit akan mengalami perubahan. Hal ini akan berakibat pada perubahan kristalinitasnya.

Perubahan data difraktogram XRD zeolit alam sebelum dan sesudah dealuminasi dapat diketahui dengan membandingkan difraktogramnya, gambar selengkapnya dapat dilihat pada gambar 2. Pada zeolit hasil dealuminasi puncak-puncak dengan sudut $2\theta < 10^\circ$ sebagian tidak muncul. Puncak pada $2\theta = 18,94^\circ$ juga tidak muncul pada sampel setelah dealuminasi.

Beberapa puncak pada sudut antara $25-30^\circ$ juga tidak muncul. Perubahan ini cukup signifikan karena banyak puncak-puncak yang hilang dan jumlah puncak yang muncul relatif lebih sedikit dibanding zeolit sebelum dealuminasi. Selain itu perubahan yang dapat diamati adalah pengurangan intensitas. 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.



Gambar 2. Difraktogram XRD zeolit alam sebelum dan sesudah dealuminasi

2. Uji kemampuan adsorpsi zeolit hasil dealuminasi terhadap senyawa aromatik

2.1. Analisis titik anilin (*aniline point*)

Menurut Fessenden fraksi minyak bumi ada tujuh macam, namun dalam penelitian ini yang digunakan sebagai adsorbat adalah fraksi 200-300°C. Pada penelitian sebelumnya fraksi ini direngkai menjadi fraksi-fraksi lebih ringan dan ternyata dalam fraksi ini masih mengandung hidrokarbon aromatik. Hidrokarbon yang terdapat dalam fraksi ini ada beberapa seperti benzena, naftena dan turunannya.

Bila titik anilinya tinggi maka keberadaan hidrokarbon aromatik dalam minyak tersebut adalah kecil. Sebaliknya bila titik anilinya rendah maka hidrokarbon aromatiknya besar. Dalam penelitian ini tidak dilakukan perhitungan besarnya kadar senyawa aromatik dalam fraksi tersebut, hanya memperlihatkan adanya kenaikan titik anilin setelah diadsorp oleh zeolit terdealuminasi. Data titik anilin untuk beberapa sampel dapat dilihat pada tabl 1.

Tabel 1. Hasil pengukuran titik anilin terhadap minyak setelah diadsorpsi oleh zeolit sebelum dan sesudah proses dealuminasi

| Rasio minyak/zeolit (mL/g) | Suhu (°C) | Waktu (menit) | Titik anilin | |
|----------------------------|-----------|---------------|----------------------------|-----------------------|
| | | | Zeolit sebelum dealuminasi | Zeolit terdealuminasi |
| 10/1 | Kamar | 15 | 58 | 60 |
| 10/1 | Kamar | 30 | 57 | 60 |
| 10/1 | Kamar | 45 | 58 | 61 |
| 10/1 | Kamar | 60 | 58 | 61 |
| 10/1 | 60 | 60 | 60 | 63 |
| 10/1 | 80 | 60 | 58 | 63 |
| 5/1 | Kamar | 60 | 58,5 | 62 |
| 15/1 | Kamar | 60 | 58 | 61 |

Titik anilin dari suatu minyak adalah suhu terendah dimana minyak menjadi satu dengan

anilin yang volumenya sama dengan volume minyak yang diukur.

Data pengukuran titik anilin terhadap sampel minyak sebelum terjadi proses adsorpsi oleh zeolit adalah 57°C. Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa besarnya titik anilin bervariasi dan tidak mempunyai kecenderungan tertentu, meskipun secara umum tampak ada kenaikan titik anilin setelah diadsorpsi oleh zeolit sebelum dan sesudah dealuminasi. Kenaikan titik anilinya juga tidak signifikan. Kemungkinan hal ini disebabkan oleh beberapa faktor yaitu (1) perbedaan sampel asal. Wahyujadmiko menggunakan sampel perdagangan, sedangkan dalam penelitian ini sampel minyak bumi difraksinasi untuk mendapatkan fraksi 200-300°C. Dalam proses fraksinasi sangat sulit mengontrol suhu agar tetap terjaga pada suhu tersebut sehingga kemungkinan keadaan sampel tidak sehomogen yang dipergunakan oleh wahyujadmiko. Faktor ke-2 adalah perbedaan adsorben dan rasionya. Rasio adsorben dan adsorbat turut mempengaruhi besarnya adsorpsi, rasio minyak/zeolit = 5/1 titik anilinya relatif lebih tinggi dibanding minyak/zeolit 10/1 dan 15/1.

Dalam penelitian ini kenaikan titik anilinya adalah kecil, hal ini menunjukkan bahwa hanya sedikit senyawa aromatik yang berkurang. Kemungkinan besar interaksi antara hidrokarbon aromatik pada minyak dengan zeolit adalah interaksi fisik.

2.2. Analisis spektra kromatografi gas (GC)

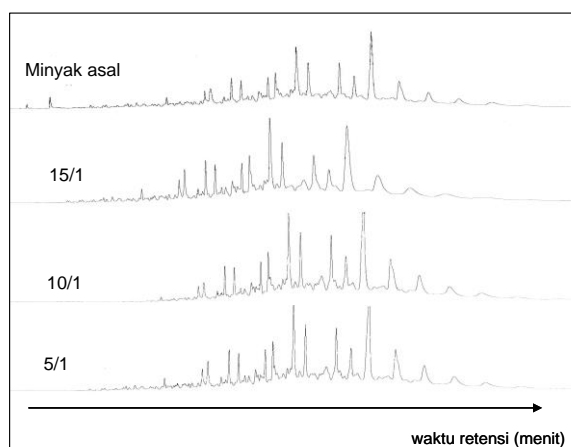
Dari pengukuran titik anilinya bisa saja memberikan hasil yang sama tetapi secara fisik warnanya berbeda. Dalam penelitian ini sampel minyak asal sebelum diadsorpsi oleh zeolit berwarna coklat keruh. Setelah diadsorpsi oleh

zeolit dengan rasio minyak/zeolit = 15/1 diperoleh warna kuning kecoklatan.

Kromatogram minyak hasil adsorpsi oleh zeolit dengan rasio minyak/zeolit 10/1 pada temperatur 80°C, Warna minyak yang sudah diadsorpsi adalah lebih muda dibanding warna yang diperoleh dari adsorpsi dengan rasio 15/1 tanpa pemanasan.

Ini menunjukkan bahwa adanya pemanasan dan meningkatnya rasio minyak/zeolit dapat memberikan warna lebih muda.

Untuk minyak yang sudah diadsorpsi oleh zeolit dengan rasio minyak/zeolit 5/1 mempunyai intensitas warna lebih muda dibandingkan minyak yang sudah diadsorpsi oleh zeolit dengan rasio minyak/zeolit 10/1 pada temperatur 80°C. Jadi jelas bahwa dengan semakin meningkatnya rasio minyak/zeolit maka akan semakin jernih dan muda warna yang dihasilkan. Jika dilihat kromatogramnya tampak ada sedikit perubahan pada puncak-puncak tertentu



Gambar 3. Kromatogram minyak sebelum dan sesudah diadsorpsi oleh zeolit terdealuminasi dengan rasio 15/1, 10/1 dan 5/1

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.
- Bidjang, C. M., 2001, *Pengaruh metode Pengembanan logam Ni pada Zeolit Y terhadap Aktivitas katalis Zeolit Ni-Y dalam Reaksi Hidrorengkah Minyak Bumi*, Tesis S-2 UGM, Yogyakarta.
- Hamdan, H., 1992, *Introduction to Zeolite Synthesis, Characterization and Modification*, 1st Edition, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur.
- Jayadi, 1989, *Studi Adsorpsi Senyawa Aromatik pada Silika Gel dan Alumina*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Jasjifie, E., 1966, *Pengolahan Minyak Bumi*, Lembaga Minyak dan Gas Bumi, Jakarta.
- 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.
- Wahyudjatmiko, R., 1995, *Metode Pengurangan Senyawa Aromatik dari Fraksi Minyak Bumi*, Skripsi, Universitas Diponegoro, Semarang.