

## PENGARUH PERLAKUAN ASAM DAN KALIUM PERMANGANAT TERHADAP KARAKTER ZEOLIT TASIK

Pardoyo<sup>1)</sup>, Narsito dan Nuryono<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Diponegoro Semarang

<sup>2</sup> Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

### ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk mengetahui pengaruh perlakuan asam dan kalium permanganat terhadap karakter zeolit alam Tasik. Perlakuan pertama menggunakan  $KMnO_4$  dan  $H_2SO_4$ , zeolit dengan perlakuan ini disebut Z-22. Perlakuan kedua menggunakan  $KMnO_4$ ,  $H_2SO_4$  dan HCl selanjutnya disebut Z-33. Sebagai pembandingan, dilakukan pencucian dengan akuabides terhadap zeolit alam Tasik selanjutnya disebut Z-11. Karakter yang diuji meliputi perubahan nilai kapasitas tukar kation (KTK), rasio Si/Al, keasaman, hilang pada pemijaran dan kristalinitas. Hasil penelitian menunjukkan nilai KTK, rasio Si/Al, keasaman, hilang pada pemijaran dan kristalinitas Z-22 meningkat terhadap Z-11. Pada Z-33, hanya nilai hilang pada pemijaran yang menunjukkan peningkatan sedangkan karakter uji yang lain relatif menurun.

**Kata kunci:** zeolit tasik, asam- $KMnO_4$ , karakter

## THE INFLUENCE OF $KMnO_4$ -ACID TREATMENT TO THE CHARACTERS OF THE NATURAL ZEOLITE OF TASIK

### ABSTRACT

It has been intensively researched for investigating the influence of  $KMnO_4$ -acid treatment to the characters of the natural zeolite of Tasik. The First treatment was used  $KMnO_4 - H_2SO_4$ , the zeolite in that treatment called Z<sub>22</sub>. The zeolite in the second treatment using  $KMnO_4 - HCl$  named Z<sub>33</sub>. Z<sub>11</sub>, as a comparison to that zeolite treated with washing in aquabidest. The characters, which tested, were cation exchange capacity, Si/Al ratio, acidity, lost on ignition and crystalline structure. The result showed that to all of the characters were examined of Z<sub>22</sub> increased in comparison with Z<sub>11</sub>. In the contrary, on Z<sub>33</sub> the characters relatively decreased except the grade of lost on ignition that a little bit increased.

**Keywords:** Tasik zeolite,  $KMnO_4$ -acid, character

### PENDAHULUAN

Zeolit alam Indonesia merupakan komoditi yang sangat melimpah dan sampai saat ini terus diupayakan pemanfaatannya pada berbagai bidang. Kendala pemanfaatan zeolit alam khususnya sebagai bahan penyerap adalah adanya pengotor dalam struktur kerangka sehingga kurang efektif jika langsung dimanfaatkan. Hal ini sangat masuk akal karena zeolit alam terbentuk dari hasil sedimentasi debu vulkanik yang sudah mengalami proses alterasi (Hamdan, 1992). Endapan zeolit alam jenis mordenit dan klinoptilolit misalnya terbentuk dengan proses alterasi air tanah yang lama. Proses ini mengakibatkan zeolit alam mengandung pengotor organik. Keberadaan

pengotor ini menghalangi interaksi antara zeolit alam sebagai bahan penyerap(adsorben) dengan bahan yang diserap(adsorbat).

Di samping pengotor organik, kurang aktifnya gugus aktif dalam struktur kerangka juga merupakan kendala serius dalam pemanfaatan zeolit alam. Beberapa metode perlakuan terhadap zeolit alam telah di uji coba dengan tujuan untuk mengaktifkan gugus aktif dalam kerangka struktur. Umumnya digunakan asam-asam anorganik dengan konsentrasi rendah. Gugus aktif yang belum aktif berarti belum siap menyerap adsorbat.

Filho, dkk.(1995) menyarankan penghilangan pengotor organik pada kerangka struktur

clay(lempung) menggunakan  $\text{KMnO}_4$  dan terbukti cukup efektif. Dengan struktur kerangka yang sedikit berbeda diharapkan  $\text{KMnO}_4$  juga efektif digunakan pada zeolit alam. Walaupun  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{HCl}$  merupakan asam anorganik, perbedaan kekuatan asam dari  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{HCl}$  diharapkan memberikan pengaruh yang berbeda terhadap karakter zeolit alam. Zeolit alam asal Tasik dipilih dalam penelitian ini sebagai apresiasi terhadap pemerintah propinsi Jawa Barat yang gencar mengeksplorasi zeolit alam di wilayahnya khususnya di daerah Tasik dan merupakan salah satu daerah tambang zeolit yang relatif baru di Indonesia.

## METODE PENELITIAN

Zeolit alam asal Tasik Jawa Barat berupa bongkahan berturut-turut dimasukkan alat *jaw crusher* besar, *jaw crusher* kecil dan *roll crusher* untuk mendapat zeolit dengan ukuran 10 mesh. Zeolit alam 10 mesh digerus kemudian dimasukkan pengayak ukuran 60 dan 100 mesh selanjutnya digetarkan dengan *ro-tap*. Zeolit alam yang lolos pengayak 60 mesh dan tidak lolos 100 mesh diambil sebagai sampel penelitian untuk diaktivasi.

Adsorben pertama disebut sebagai Z-11, disiapkan dengan mencuci zeolit alam dengan akuabides. Adsorben kedua sebagai Z-22, disiapkan dengan merendam 120g zeolit alam dalam 200mL larutan  $\text{KMnO}_4$  0,5 mol/L dan 200mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 mol/L selama 6 jam pada temperatur  $80^\circ\text{C}$ . Campuran didiamkan semalam pada temperatur kamar dan dicuci dengan akuabides sampai pH netral dan dikeringkan dalam oven selama 12 jam. Adsorben ketiga(Z-33) disiapkan dengan mengulang prosedur penyiapan adsorben kedua dilanjutkan dengan tahap berikut: perendaman ke dalam 100 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 mol/L selama 5 jam pada temperatur  $80^\circ\text{C}$ . Setelah dicuci sampai pH netral selanjutnya dikeringkan pada temperatur  $80^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Perendaman berikutnya dengan 150 mL  $\text{HCl}$  6 mol/L selama 3 jam pada temperatur  $80^\circ\text{C}$ . Dilakukan penyaringan, endapan dicuci dengan akuabides sampai pH

netral dan dikeringkan pada temperatur  $80^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Selanjutnya dilakukan karakterisasi pada ketiga zeolit.

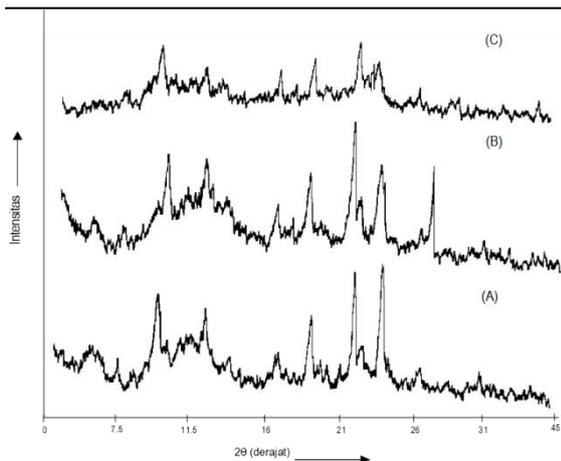
Karakterisasi  $Z_{11}$ ,  $Z_{22}$  dan  $Z_{33}$  meliputi: penetapan material hilang pada pemijaran, rasio Si/Al, kapasitas tukar kation, keasaman dan kristalinitas.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Kristalinitas

Difraksi sinar-X dilakukan untuk mengetahui kemungkinan perubahan struktur (kristalinitas) akibat perlakuan dengan asam. Dari difraktogram Z-11, Z-22 dan Z-33 (gambar1), tampak bahwa perlakuan zeolit alam dengan  $\text{KMnO}_4$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tidak merubah struktur zeolit alam. Pada difraktogram sinar-X Z-11, gb.1.(A) muncul sebelas puncak karakteristik pada sudut-sudut  $2\theta$ : 9,82 (9,98 Å); 14,53 (6,76 Å); 17,59 (5,59 Å); 19,71 (4,99 Å); 22,53 (4,37 Å); 23,00 (4,28 Å); 24,41 (4,04 Å) dan 7,23 (13,55Å); 12,88 (7,62 Å); 26,76 (3,69 Å) dan 30,53 (3,24 Å) (Balmoos, 1984).

Jika dibanding dengan difraktogram sinar-X Z-11, difraktogram sinar-X Z-22 memperlihatkan tidak ada perubahan nilai  $2\theta$  dari puncak-puncak karakteristik. Puncak-puncak karakteristik makin terlihat jelas dan beberapa mengalami peningkatan intensitas. Di samping itu muncul puncak baru yang tajam menunjukkan adanya silikon pada daerah  $2\theta = 26-27$ . Fenomena ini dapat dijelaskan bahwa pada perlakuan dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{KMnO}_4$  disamping mampu mereduksi pengotor-pengotor organik dalam kerangka struktur zeolit, juga menghilangkan aluminium di luar kerangka struktur sehingga akan meningkatkan kristalinitas zeolit alam.

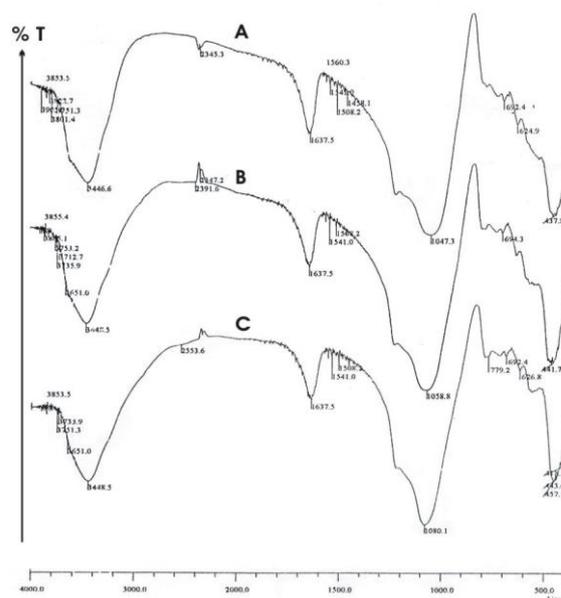


Gambar 1. Difraktogram sinar-X pada zeolit alam (a) Pencucian dengan akuades, Z-11 (b) Perendaman dengan  $\text{KMnO}_4$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Z-22 (c) Perendaman dengan  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{HCl}$ , Z-33

Sinar-X datang yang mengenai bidang-bidang kristal pada struktur zeolit selanjutnya terdifraksikan dengan baik tanpa adanya bidang pengganggu yang berasal dari pengotor organik dan aluminium di luar kerangka struktur.

Perbedaan mencolok terjadi antara difraktogram sinar-X Z-33 terhadap Z-11. Intensitas puncak-puncak karakteristik pada sudut-sudut  $2\theta$  mengalami penurunan yang signifikan. Jika puncak tertinggi pada difraktogram sinar-X Z-11 dianggap memiliki intensitas 100% maka penurunan intensitas puncak-puncak pada difraktogram sinar-X Z-33 sampai dengan 40% atau lebih terhadap intensitas puncak-puncak pada difraktogram sinar-X Z-11. Pengurangan intensitas yang drastis pada difraktogram sinar-X Z-33 dapat diakibatkan oleh perubahan kuantitas dari komponen satuan asimetris (ion, atom atau molekul) yang membentuk kristal zeolit alam. Perubahan ini akan merubah pola yang dibentuk oleh titik yang merepresentasikan lokasi satuan asimetris (kisi ruang zeolit alam) akibat adanya perubahan dari interferensi konstruktif ke interferensi destruktif. Perubahan interferensi ini tidak terlepas dari proses perlakuan terhadap zeolit alam dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{KMnO}_4$ , diteruskan dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , serta diakhiri dengan  $\text{HCl}$ .

Mengingat tidak teramatinya penurunan intensitas puncak-puncak difraktogram akibat penambahan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{KMnO}_4$  menunjukkan bahwa penurunan intensitas puncak-puncak pada difraktogram Z-33 karena penambahan  $\text{HCl}$ . Penurunan intensitas puncak-puncak karakteristik pada difraktogram Z-33 mengindikasikan adanya kerusakan kisi kristal berupa pemutusan ikatan molekul akibat penambahan asam klorida. Cukup beralasan untuk menyatakan bahwa turunnya kristalinitas ini diduga akibat hilangnya aluminium dari kristal zeolit alam.



Gambar 2. Spektra FTIR zeolit alam Tasik (a) Pencucian dengan akuades, Z-11 (b) Perendaman dengan  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan asam askorbat, Z-22 (c) Perendaman dengan  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilanjutkan dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{HCl}$ , Z-33

Spektra IR (gambar 2) menunjukkan adanya pergeseran panjang gelombang dari  $1047,3 \text{ cm}^{-1}$  pada Z-11 ke  $1080,1 \text{ cm}^{-1}$  pada Z-33 memperkuat argumen bahwa ada aluminium lepas dari kerangka struktur zeolit (Bekum, dkk., 1991). Walaupun pada Z-22 juga terjadi serapan pada  $1058,8 \text{ cm}^{-1}$  namun pergeseran ini kurang signifikan.

### Hilang pada pemijaran

Secara umum senyawa-senyawa volatil dapat berupa unsur-unsur, oksida, fluorida, klorida dan hidrida. Pada prosedur penentuan unsur-unsur kelumit, keberadaan senyawa-senyawa ini sering menimbulkan kesalahan pada hasil akhir analisis (Stoeppler, 1992). Senyawa-senyawa volatil yang sering dijumpai dan berjumlah banyak dalam batuan adalah H<sub>2</sub>O dan CO<sub>2</sub>. Penentuan senyawa volatil menggunakan metode yang dikemukakan Johnson (1991). Pada tabel 1 terlihat harga hilang pada pemijaran Z-11 = 13,67 ; Z-22 = 16,78 dan Z-33 = 16,57. Nilai hilang pada pemijaran Z-22 dan Z-33 yang lebih besar dari Z-11 ini disebabkan oleh keberadaan senyawa-senyawa volatil sulfat dan klorida pada proses perlakuan asam terhadap zeolit alam. Fenomena ini juga dapat diakibatkan oleh banyaknya pengotor organik yang hilang pada perlakuan dengan kalium permanganat dan pengasaman sehingga membuat pori-pori zeolit semakin bersih dan meningkatkan kemampuan menyerap senyawa-senyawa volatil dari udara seperti H<sub>2</sub>O dan CO<sub>2</sub>.

Tabel 1. Beberapa karakter zeolit alam hasil masing-masing perlakuan

Karakter	Z-11*	Z-22*	Z-33*
Hilang pada pemijaran(% b/b)	13,67	16,78	16,57
Rasio Si/Al(% b/v)	3,432	5,246	16,29 5
Keasaman(mmol/g)	0,044	0,050	0,033
Kapasitas tukar kation(meg/g)	124,3 6	298,0 6	97,44

\*Z-11 : Pencucian dengan akuades,

\*Z-22 : Perendaman dengan KMnO<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

\*Z-33 : Perendaman dengan KMnO<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilanjutkan dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HCl.

Walaupun sangat dimungkinkan pengotor organik telah banyak tereduksi oleh perlakuan dengan KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HCl pada Z-22 dan Z-33 namun berat pengotor organik yang banyak pada Z-11 masih lebih ringan dari pada berat pengotor organik yang sedikit ditambah dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HCl pada Z-22 dan Z-33 sehingga

nilai hilang pada pemijaran Z-22 dan Z-33 lebih besar dari Z-11.

### Rasio Si/Al

Untuk mengetahui rasio Si/Al dalam kerangka struktur zeolit alam dilakukan pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-tampak. Besarnya kandungan Si dan Al diwakili oleh kadar SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Priyana,dkk., 1979). Jika diasumsikan bahwa kenaikan kadar SiO<sub>2</sub> sebanding dengan penurunan kadar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dengan menghitung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terkoreksi didapatkan harga rasio Si/Al. Pada tabel 1 dapat dilihat bahwa dibanding Z-11, maka rasio Si/Al Z-22 dan Z-33 lebih besar. Artinya jumlah gugus Si-OH pada Z-22 dan Z-33 lebih banyak dari Z-11. Besarnya nilai rasio Si/Al Z-33 juga menunjukkan bahwa terjadi pengurangan aluminium yang cukup signifikan pada Z-33.

### Keasaman

Keasaman zeolit tidak berbeda dari keasaman aluminosilikat terutama disebabkan oleh kehadiran situs asam Bronsted (Atkins dkk., 1990). Keasaman merupakan karakter penting yang dimiliki zeolit (Kotrel dkk., 2001; Costa dkk., 1999). Pada penelitian ini penentuan nilai keasaman dilakukan dengan mengadsorpsikan ammonia pada zeolit alam. Harga Keasaman zeolit pada tabel 1 menunjukkan bahwa Z-22 memiliki nilai keasaman 0,05 mmol/gram naik 11,63% relatif terhadap nilai keasaman Z-11 ini berarti jumlah ammonia yang teradsorpsi oleh Z-22 lebih banyak dan secara kimia dapat dinyatakan bahwa jumlah proton H<sup>+</sup> yang didonorkan Z-22 pada ammonia sedikit lebih tinggi dari pada Z-11. Sedangkan nilai keasaman Z-33, 0,033 mmol/gram, sedikit lebih rendah dibanding Z-11 dan Z-22. Ini terjadi dimungkinkan karena walaupun gugus Si-OH pada Z-33 lebih banyak namun H<sup>+</sup> pada gugus silanol yang terikat oleh Si karena hilangnya Al bersifat kurang protonik (Atkins dkk., 1990).

### Kapasitas tukar kation

Kapasitas tukar kation merupakan karakter penting yang harus dimiliki oleh suatu adsorben

dalam pemanfatannya sebagai penukar kation (Rabo, 1976). Pada tabel 1 dapat dilihat bahwa besarnya nilai kapasitas tukar kation untuk Z-22 cukup fantastis, naik 139,67% dari nilai kapasitas tukar kation Z-11. Gugus Si-OH bertanggungjawab terhadap keberhasilan pertukaran ion ammonium pada zeolit. Semakin besar jumlah gugus ini dalam kerangka struktur zeolit maka makin besar ammonium yang dapat teradsorpsi. Rasio Si/Al yang bertambah selanjutnya meningkatkan gugus silanol dan kerangka struktur zeolit yang bersih dari pengotor membuat nilai kapasitas tukar kation Z-22 tinggi. Gugus Si-OH pada Z-33 bukanlah gugus protonik hingga menyulitkan proses pertukaran kation mengakibatkan nilai kapasitas tukar kation Z-33 lebih rendah dari Z-11 maupun Z-22.

#### KESIMPULAN

Perlakuan Asam dan  $\text{KMnO}_4$  berpengaruh terhadap karakter zeolit alam Tasik. Aktivasi menggunakan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{KMnO}_4$  secara signifikan meningkatkan kristalinitas, hilang pada pemijaran, rasio Si/Al, keasaman dan kapasitas tukar kation sedangkan perendaman dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  dan HCl menurunkan karakter semua karakter yang diuji, kecuali hilang pada pemijaran.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Atkins, P.W., Shriver, D.F., Langford, C.H., 1990, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Tokyo.
- Ballmoos, R.V., 1984, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Mobile Research and Development Corporation, Princeton, USA.
- Bekkum, H. V., E.M. Flanigen, J.C. Jansen, 1991, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 247-269.
- Costa, C., Lopes, J. M., Flemons and Rebeiro, F. R., 1999, Activity-Acidity Relationship in Zeolite Y. Part II: Determination of The Acid Strength Distribution by Temperature Programmed Desorption of Ammonia, *Journal of Molecular Catalysis*, 144:221-231.

- Filho, N.L.D., Gushikem, Y. and Polito, W.L., 1995, 2-Mercaptobenzotiazol Clay as Matrix for Sorption and Preconcentration of Heavy Metal from Aqueous Solution, *Analytica, Chimica Acta*, 306
- Hamdan, H., 1992, *Introduction to Zeolites Synthesis, Characterization and Modification*, Universitas Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur.
- Johnson, W.M. and Maxwell, J.A., 1991, *Rock and Mineral Analysis*, 2<sup>nd</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, 27: 125-136.
- Kotrel, S., Lunford, J. H., and Knozinger, H., 2001, Characterizing Zeolite Acidity by Spectroscopic and Catalytic Means : A Comparison, *Journal of Physical Chemistry*, 105:3917-3921
- Priyana, Mudjiran, Narsito dan Sayid Ahmad, 1979, *Analisa Kimia Unsur-Unsur Utama dalam Bahan-Bahan Bumi*, FIPA, UGM, Yogyakarta.
- Rabo Jule, A., 1976, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, American Chemical Society, Washington D.C.
- Stoeppler, M., 1992, *Hazardous Metals in The Environment, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam.