

SINTESIS ZEOLIT A DAN KEMUNGKINAN PENGGUNAANNYA SEBAGAI PENUKAR KATION

Sriatun

Laboratorium Kimia Anorganik
Jurusan Kimia FMIPA UNDIP
Jl. Prof. Soedarto, SH Tembalang Semarang 50275

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis zeolit A dengan menggunakan aluminium hidroksida sebagai sumber alumina dan silikon dioksida sebagai sumber silika. Sintesis dilakukan dengan cara mereaksikan natrium silikat dan natrium aluminat melalui proses hidrotermal dalam sistem dengan pH 11-12. Karakterisasi produk sintesis dilakukan dengan menggunakan spektrometer infra merah (IR) dan difraktometer sinar-x (XRD). Dari hasil analisis data IR diperoleh informasi bahwa rasio Si/Al dalam zeolit hasil sintesis adalah tinggi. Uji kualitas kristal (kristalinitas) menunjukkan adanya pergeseran sudut difraksi pada puncak-puncak khas zeolit A, ini mengindikasikan bahwa penataan polihedral sangkar sodalit belum seluruhnya sempurna. Kondisi pH optimum untuk pertukaran kation Ca^{2+} terhadap zeolit hasil sintesis adalah 6.

Kata Kunci: *Zeolit A, sintesis, penukar kation*

SYNTHESIS OF ZEOLITE A AND THE OPPURTUNITY AS A CATION EXCHANGE

ABSTRACT

The synthesis of zeolite A was done by using aluminium hydroxide as a source of alumina and silicon dioxide as a source of silica. The synthesis was done by reacting sodium silicate and sodium aluminate through hydrothermal process at pH = 11-12. Characterization of product of synthesis were carried out by using IR spectrometer and X-ray Diffractometer. From the analysis result of IR data, we got any information that the Si/Al ratio onto zeolite from synthesis was high. The crystal quality test (crystalinity) showed that there were moving of diffraction angles on characteristic peak of zeolite A. This case indicated that arranging of polyhedral sodalit cages not completed yet. The optimum condition of the cation exchange of Ca^{2+} towards product synthesis was occurred on pH 6.

Key words: *Zeolit A, synthesis, cation exchange*

PENDAHULUAN

Zeolit merupakan mineral alam yang terbentuk melalui proses geologi yang secara alami memerlukan waktu yang panjang. Pada kondisi ini variabel termodinamika seperti tekanan, temperatur, waktu dan komposisi penyusunnya turut mempengaruhinya. Dalam proses hidrotermal, variabel-variabel tersebut tidak mutlak menentukan produk karena campuran reaktan yang digunakan kemungkinan heterogen, selain itu proses nukleisasi (pembentukan inti) lebih dikendalikan oleh variabel kinetika (Barrer, 1982).

Struktur zeolit adalah tiga dimensi, hal ini menguntungkan karena tidak mengalami

perubahan dimensi jika terjadi pertukaran ion. Menurut Arryanto (2001) pertukaran ion adalah suatu proses di mana ion dari satu sistim ditukar dengan ion dari sistim lain.

Penggunaan zeolit alam sebagai penukar kation kadang-kadang memberikan kesukaran karena kemungkinan besar mengandung logam-logam lain, sehingga dapat mengakibatkan adanya kompetisi pertukaran dengan logam yang tidak diinginkan. Untuk menghindarinya dan untuk mengefektifkan pertukaran perlu dibuat zeolit sintesis yang mempunyai komposisi jelas seperti zeolit A. Dalam penelitian ini diupayakan pembuatan zeolit A dari bahan alumina dan silika melalui proses hidrotermal, selanjutnya

zeolit hasil sintesis diujicobakan terhadap pertukaran kation Ca^{2+} dengan harapan dapat digunakan untuk menangani masalah kesadahan air.

METODE PENELITIAN

Tahap I: Sintesis Zeolit A

Natrium aluminat dibuat dengan cara: natrium hidroksida 30,5 gram dilarutkan dengan akuades sampai volumenya 100 ml, kemudian dipanaskan. Selanjutnya ditambah dengan alumunium hidroksida 21,6 gram sambil diaduk dan diencerkan hingga volumenya 250 ml.

Pembuatan zeolit A dilakukan dengan cara 8 ml natrium hidroksida dalam bejana teflon kemudian ditambah natrium aluminat sebanyak 6 ml secara bertetes-tetes sambil diaduk selama 10 menit. Campuran ditambah 6 ml natrium silikat secara bertetes-tetes dan diaduk selama 5 menit (rasio jumlah garam aluminat dan garam silikat adalah 1:1). Campuran ditambah akuades 10 ml dan diaduk selama 10 menit. Proses hidrotermal dilakukan dengan cara bejana teflon ditutup dan dipanaskan pada temperatur 100 °C selama 5 jam. Selanjutnya didiamkan semalam. Kristal yang diperoleh dicuci hingga eluatnya netral, selanjutnya dikeringkan hingga beratnya konstan.

Tahap II: Karakterisasi hasil

Uji kualitatif terhadap produk sintesis pada penelitian ini meliputi:

1. IR untuk mengetahui tingkat kesempurnaan pembentukan D4R yang merupakan ciri khas struktur zeolit A dan pembentukan TO_4 (SiO_4^{4-} dan AlO_4^{5-}).
2. XRD untuk mendapatkan gambaran mikrostruktur kristal yang terbentuk.

Tahap III: Modifikasi zeolit hasil sintesis dengan Amonium karbonat

Agar zeolit hasil sintesis ini dapat digunakan sebagai bahan penukar kation Ca^{2+} , kation Na^+ harus ditukar dulu dengan H^+ . Prosedurnya adalah sebagai berikut: Zeolit hasil sintesis

direndam dalam amonium karbonat 1M sambil digojog menggunakan *shaker* (sistim *batch shaker*) selama 24 jam. Kemudian didiamkan semalam, disaring dan dikalsinasi pada temperatur 450°C selama 2 jam.

Tahap IV: Penggunaan zeolit hasil sintesis sebagai bahan penukar kation Ca^{2+}

Pada tahap ini akan dikaji pengaruh pH terhadap kemampuan pertukaran kation Ca^{2+} . Prosedurnya adalah sebagai berikut: Sebanyak 0,5 gram zeolit hasil sintesis ditambah 25 ml akuades pada pH yang bervariasi. Selanjutnya ditambah 25 ml CaCl_2 0,1 M, digojog dengan sistim *batch shaker* selama 9 jam dan direndah semalam. Untuk mengetahui titik ekivalennya, filtrat diambil sebanyak 10 ml ditambah indikator pp, dititrasi dengan 0,01 m larutan natrium hidroksida.

Tahap V: Interpretasi dan pengolahan data

1. Interpretasi spektogram IR dan difraktogram sinar-X zeolit hasil sintesis.
2. Analisis pengaruh pH terhadap kemampuan pertukaran kation Ca^{2+} .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada pembahasan ini akan dipaparkan hasil-hasil penelitian mengenai kajian terhadap proses sintesis, karakter zeolit hasil sintesis dan pengaruh derajat keasaman (pH) terhadap kemampuan pertukaran kation Ca^{2+} .

Kajian terhadap proses sintesis

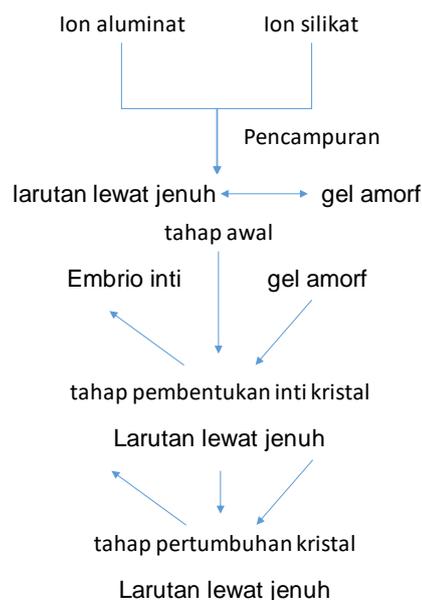
Pada bagian ini akan dibahas mengenai pembentukan kristal zeolit pada proses sintesis. Pada penelitian ini, metode perlakuan mengacu pada penelitian-penelitian yang pernah dilakukan sebelumnya, hanya saja kondisi hidrotomal yang berbeda. Baik Kartini (1997) maupun Hadi (1993) menggunakan kondisi suhu hidrotermal 200 °C, sedangkan pada penelitian ini digunakan suhu yang lebih rendah yaitu 100 °C agar lebih efisien. Ternyata hasil yang diperoleh cukup baik. Pemanasan ini bertujuan untuk menyempurnakan pertumbuhan kristal

yang telah dimulai sejak adanya interaksi antara garam aluminat dan garam silikat.

Pada penelitian ini pH sistem tetap menggunakan pH 11-12, karena kondisi ini berhubungan dengan keberadaan spesies $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ dan $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Spesies-spesies tersebut yang berinteraksi membentuk polimer silika alumina, jadi akan mempengaruhi laju nukleisasi dan pertumbuhan kristal (Hamdan, 1992 dan Arryanto, 2001).

Pada tingkat kebasaaan yang berbeda akan ditemukan spesies yang berbeda pula. Jadi jenis anion yang ada dikendalikan oleh pH larutan. Dalam larutan asam dengan pH 1-4 kation alumunium oktahedral $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ yang dominan. Pada range pH 2-6 kation oksialumunium juga ada. Spesies aluminat yang berkaitan dengan pembentukan polimer silika alumina adalah $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, di mana konsentrasi maksimalnya dapat ditemukan pada pH = 9 atau di atasnya. Konsentrasi optimum spesies Si^{4+} berada pada pH = 11 atau pH = 12. Dengan mempertimbangkan kedua keadaan tersebut, maka proses sintesis dilakukan pada pada 11-12, sehingga diharapkan reaksi yang terjadi adalah optimum.

Pada proses interaksi spesies aluminat dan silikat ini diperoleh gel berwarna putih, ini menunjukkan adanya interaksi yang kuat antara kedua yang berarti dimulainya proses penggandengan (polimerisasi) silikat dan aluminat. Pembentukan kristal zeolit terjadi saat kondensasi disertai polimerisasi (pembentukan rantai yang panjang) spesies aluminat dan silikat dalam larutan lewat jenuh. Pada pencampuran sodium silikat dan sodium aluminat terbentuk dua fasa yaitu fasa padat sebagai gel amorf dan fasa larutan sebagai larutan lewat jenuh. Kedua fasa tersebut berada pada kesetimbangan. Gel amorf akan larut dan mengalami penataan struktur kembali untuk membentuk spesies yang merupakan bibit inti kristal dan merupakan tahap nukleisasi.



Gambar 1. Skema mekanisme pembentukan zeolit sintetis

Pada tahapan ini dalam larutan terdapat kesetimbangan antara bibit inti kristal gel amorf sisa dan larutan lewat jenuh. Jika gel sisa larut, akan terjadi pertumbuhan kristal hingga gel terlarut sampai habis. Gel putih hasil interaksi aluminat-silikat dalam bejana teflon selanjutnya dipanaskan pada suhu 100 °C selama 5 jam untuk menyempurnakan pertumbuhan kristal, dan pada akhirnya diperoleh padatan putih untuk dikarakterisasi selanjutnya. Pembentukan kristal zeolit dapat diilustrasikan seperti gambar 3.1 di atas.

Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis

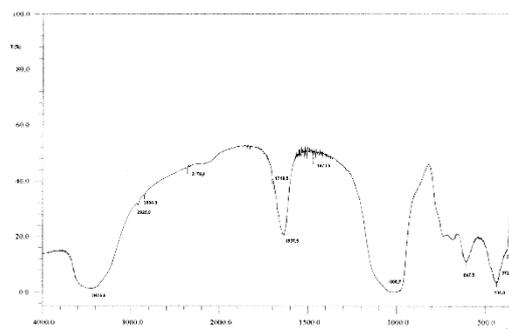
Interpretasi spektra infra merah (IR)

Pada penelitian ini salah satu karakterisasi produk hasil sintesis 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 cm^{-1} . Pada daerah ini memberikan informasi tentang komposisi dan kondisi tetrahedral SiO_4^{4-} atau AlO_4^{5-} pada zeolit hasil sintesis. Menurut Hamdan (1992) penetapan frekuensi inframerah terhadap sifat-

sifat struktur maupun karakterisasinya didasarkan pada kerja FKS. Pada umumnya perlakuan FKS pada spektra inframerah daerah tengah suatu zeolit mengandung dua tipe vibrasi. Hamdan juga mengungkapkan bahwa untuk tipe zeolit A terdapat pada daerah tengah inframerah antara $1500-400\text{ cm}^{-1}$ yang dibagi menjadi lima daerah utama, masing-masing berhubungan dengan spesifikasi jenis dari model vibrasi. Zeolit A merupakan polimer silika alumina dengan karakter utama *double 4 ring* (D4R) dan ikatan Si-O dan Al-O.

Semua pita yang disebabkan oleh vibrasi internal dalam kerangka adalah sensitif terhadap struktur dan komposisi kerangka. Dengan naiknya kandungan Si, intensitas pita dekat 568 cm^{-1} berkurang dan bergeser ke frekuensi yang lebih tinggi. Vibrasi kerangka juga sensitif terhadap jenis dan muatan kation penyeimbang muatan.

Jika spektra produk sintesis dibandingkan dengan spektra zeolit-A standar terdapat pergeseran frekuensi rentangan O-Si-O atau O-Al-O dan cincin ganda beranggota 4 (D4R) ke frekuensi yang lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa kandungan Si padatan hasil sintesis yang relatif besar. Ini berarti perbandingan Si/Al dalam sintesis ini relatif besar sehingga kation penyeimbang relatif lebih kecil dibandingkan dengan standarnya yang terletak pada bilangan gelombang 995 dan 568 cm^{-1} . Meskipun kuat, serapan cincin ganda berongga 4 (D4R) padatan hasil sintesis relatif lebih lemah dibandingkan standar, ini menunjukkan pertumbuhan kristal yang belum sempurna. Serapan pada $650-750\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur simetrik tetrahedral internal menunjukkan bahwa tetrahedral TO_4 sebagai satuan pembangun utama belum semuanya mengalami penataan membentuk polihedral sangkar sodalit atau sudah terbentuk namun ikatannya masih lemah. Sisa silikat atau aluminat yang tidak terlibat dalam pembentukan satuan pembangun utama dapat menurunkan kristalinitas.



Gambar 2. Spektrogram zeolit hasil sintesis

2. Interpretasi Difraktogram XRD Padatan Hasil Sintesis.

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. Pengukuran dilakukan dengan sudut difraksi $2\theta = 35^{\circ}-5^{\circ}$. Dalam penelitian ini difraktogram zeolit standart diambil dari Bollmoss (1984).

Kristalinitas zeolit A pembanding berbentuk kubik ditentukan oleh sepuluh puncak karakteristik pada harga d (\AA) 12,305; 8,701; 7,104; 5,503; 4,102; 3,710; 3,413; 3,289; 2,984; 2,623 dengan parameter sel a_0 24,61 \AA (Bollmoss, 1984). Zeolit hasil sintesis memiliki puncak khas dengan harga d (\AA) 7,1323; 5,0251; 4,1033; 3,1652; 2,6794; 2,5174; 2,3703; 2,0452; 1,9673 dan 1,7733 \AA .

Dari difraktogram gambar 3 tampak bahwa sudut 2θ pada zeolit hasil sintesis lebih besar dari 10. Secara rinci perbandingan data difraktogram zeolit hasil sintesis dan zeolit A standar dapat dilihat pada tabel 1. Apabila hal ini diterapkan pada persamaan Bragg sebagai berikut:

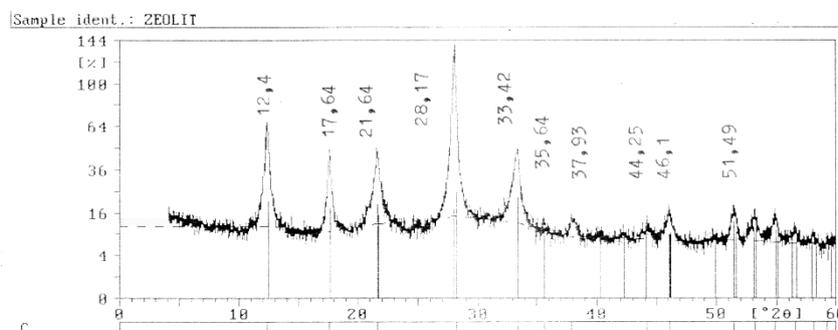
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$d \sim 1/2\theta$$

di mana λ adalah panjang gelombang radiasi, d merupakan jarak antara tiap satuan bidang atom

pada kisi kristal, θ adalah sudut difraksi dan n tingkat difraksi. Jika sudut 2θ makin besar maka jarak d -nya makin kecil. Oleh karena pada zeolit A standar puncak pertama muncul pada sudut 2θ lebih kecil dari 10, berarti bahwa pada zeolit

hasil sintesis ini memiliki jarak d yang lebih kecil daripada zeolit pembeding, dimungkinkan penataan polihedral sangkar sodalit pada produk ini belum sempurna.



Gambar 3. Difraktogram zeolit hasil sintesis

Tabel 1. Hasil d spacing zeolit hasil sintesis dan berbagai zeolit A standar

Jenis Padatan	2θ	d (Å)	I rel
Hasil Sintesis	12,40	7,132	54,3
	17,64	5,025	38,6
	21,64	4,103	33,8
	28,17	3,165	100,0
	33,42	2,679	34,3
	35,64	2,517	2,9
	37,93	2,370	5,3
	44,25	2,045	3,2
	46,10	1,967	9,2
	51,49	1,773	9,4
Zeolite A	7,18	12,305	100,0
	10,17	8,701	54,0
	12,46	7,104	25,4
	16,11	5,503	17,8
	20,41	4,350	3,3
	21,67	4,102	26,1
	23,99	3,710	46,3
	26,11	3,413	11,3
	27,12	3,289	43,3
	29,94	2,984	47,6

34,18 2,623 34,6

3. Pengaruh pH terhadap Kemampuan Pertukaran Ca^{2+}

Pada penelitian terdahulu baik yang telah dilakukan oleh Kartini (1997) maupun Hadi (1993) belum ada yang mengulas tentang pemanfaatan produk sintesis sebagai material penukar kation. Untuk itu dalam penelitian ini padatan hasil sintesis diujicobakan sebagai penukar kation terhadap Ca^{2+} .

Pertukaran kation dapat terjadi karena adanya situs aktif (*active site*) yang merupakan bagian tidak tetap dan dapat ditukar, terikat pada atom aluminium dalam kerangka aluminasilikat. Menurut Arryanto (2001) proses pertukaran itu sendiri terjadi melalui beberapa tahap yaitu:

- Kation yang akan ditukar dalam hal ini Ca^{2+} tersolvasi dan akan mendekati padatan penukar. Ini terjadi karena adanya perbedaan potensial kimia atau konsentrasi antara padatan dan larutan.
- Kation Ca^{2+} akan keluar dari sistem tersolvasi dan masuk ke dalam padatan
- Kation Ca^{2+} menukar H^+ , H^+ keluar dari padatan dan akhirnya masuk ke dalam sitem tersolvasi.

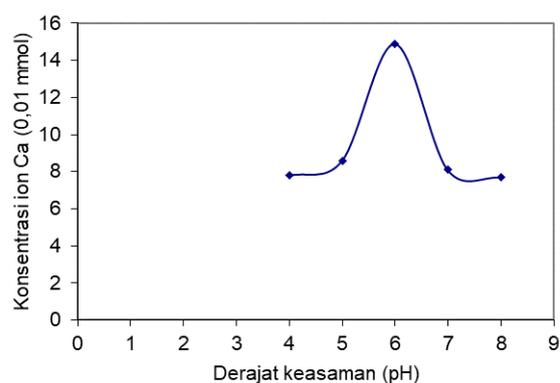
Pada penelitian ini, banyaknya H^+ yang dapat menukar ditentukan dengan titrasi menggunakan NaOH. Pada proses ini derajat keasaman berpengaruh terhadap kemampuan pertukaran Ca^{2+} oleh zeolit hasil sintesis. Pengaruh pH dapat terjadi pada sistem kesetimbangan ion dalam kerangka aluminasilikat maupun pada spesies logam yang ditukar yaitu ion kalsium. Hubungan antara kemampuan pertukaran ion Ca^{2+} zeolit hasil sintesis terhadap pH dapat dilihat pada gambar 4.

Di sini diambil kisaran pH antara 4 sampai 8 dengan pertimbangan dapat diaplikasikan untuk menangani kesadahan air yang biasanya mengandung ion kalsium dan derajat keasaman air yang dikonsumsi berkisar antara 4 sampai 8. Pada pH di atas 8 ion kalsium akan mudah membentuk hidroksida $Ca(OH)_2$ dengan K_{sp} 4.10^{-6} .

Zeolit dengan kerangka aluminasilikat mempunyai muatan negatif yang terdapat pada atom aluminium. Muatan negatif ini diseimbangkan oleh kation sehingga kenaikan pH akan menurunkan jumlah ion Ca^{2+} yang dapat masuk ke dalam padatan zeolit dan menggantikan H^+ . Hal ini terjadi karena ion Ca^{2+} bereaksi dengan OH^- cenderung membentuk spesies hidroksida. Pada pH yang makin rendah, maka jumlah ion kalsium makin kecil. Hal ini terjadi karena adanya kemungkinan aluminium dalam struktur tetap mengalami dealuminasi atau berada sebagai spesies lain. Di samping itu dengan menurunnya pH, jumlah H^+ dalam sistem larutan makin banyak sehingga menyebabkan rongga tempat H^+ terikat pada atom aluminium dalam kerangka zeolit dikelilingi oleh H^+ lain yang berasal dari larutan. Ini mengakibatkan ion kalsium sulit memasuki rongga.

Pertukaran kation kalsium oleh ion H^+ terbesar terjadi pada pH 6. Banyak sedikitnya ion kalsium yang dapat ditukar oleh ion hidrogen sebanding dengan jumlah ion hidrogen tersebut

yang terikat oleh atom aluminium dalam kerangka zeolit. Dari sini dapat diketahui zeolit hasil sintesis ini mempunyai nisbah Si/Al yang relatif besar. Dari hasil penelitian ini dapat dikatakan bahwa karakter produk sintesis dapat diketahui dari IR, XRD dan juga dari kajian pertukaran kation. Dengan melakukan kajian pertukaran kation diperoleh dua keuntungan yaitu informasi tentang kondisi pH optimal pada pertukaran dan informasi rasio Si/Al nya meskipun masih kasar.



Gambar 4. Hubungan pH dengan konsentrasi kation penukar Ca^{2+}

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan serta uraian pembahasan, dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Proses sintesis secara hidrotermal dari natrium aluminat dan natrium silikat menghasilkan padatan berwarna putih yang merupakan kristal zeolit.
2. Zeolit hasil sintesis diduga merupakan zeolit A tetapi rasio Si/Al dalam kerangka zeolit hasil sintesis masih relatif besar sehingga kation penyeimbang relatif sedikit. Selain itu pembentukan cincin beranggota 4 (D4R) dalam strukturnya belum sempurna.
3. Derajat keasaman optimum pada pertukaran kation H^+ dengan Ca^{2+} terdapat pada pH 6.

DAFTAR PUSTAKA

- Arryanto, Y., 2001, "Fenomena dalam Proses Pertukaran Ion", dalam Seminar Kelompok Material Anorganik Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.

- Berck, D.W., 1974, "Zeolite Molecular Sieve, Structure Chemistry and Use", John Willey and Sons, New York.
- Barrer, R. M, FRS, 1982, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press Inc, London.
- Bollmoss, R.V., 1984, "Collection of Simulated XRD Powder Pattern for Zeolites", ButterWorth, Guildford.
- Hamdan, H., 1992, "Introduction to Zeolite Synthesis, Characterization and Modification", 1st Edition, Universiti Teknologi Malaysia, Kualalumpur.
- Kartini, I., 1997, "Kajian Proses dan Pengaruh Penambahan Surfaktan dalam Sintesis Zeolit A", Laporan Penelitian, Pps UGM Yogyakarta.
- Hadi, S.K., 1993, "Pembuatan dan Karakterisasi Zeolit A dari Sekam Padi", Skripsi S-1 FMIPA UGM Yogyakarta.