

PENGARUH PERLAKUAN HCl PADA KRISTALINITAS DAN KEMAMPUAN ADSORPSI ZEOLIT ALAM TERHADAP ION Ca^{2+}

Pardoyo*, Listiana*, Adi Darmawan*

*Laboratorium Kimia Anorganik, Kimia FMIPA, UNDIP, Kampus Tembalang Semarang

ABSTRACT---It has been done a research to determine the influence of hydrochloric acid treatment to the crystallinity and adsorption capability of natural zeolite to Ca^{2+} ion. Activation process was conducted by refluxing of zeolite with KMnO_4 0.5 M and HCl (1:1) for 4 hours with temperature of 80°C . The various concentration of HCl solutions used were 4 M (AZ1), 6 M (AZ2), 8 M (AZ3) and 10 M (AZ4). Crystallinity of zeolite was identified by X-Ray Diffraction (XRD) while the amount of adsorbed Ca^{2+} ion was measured by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The activated zeolite was applied to adsorb calcium metal ion using shaker for 5, 15, 60, 90 dan 120 minutes. The results showed that the increasing of HCl concentration for zeolite activation caused the decreasing of crystallinity of NZ, AZ1, AZ2, AZ3 and AZ4 namely 100%; 101.10%; 91.91%; 84.93% and 77.45% respectively. The adsorption percentage of Ca^{2+} ion from concentration originally 698 ppm (within 60 minutes) for NZ, AZ1, AZ2, AZ3 and AZ4 was successively 10.75 %; 20.91%; 14.61%; 19.63% and 24.07%. The results indicated that the decreasing of crystallinity of zeolite caused the increasing of zeolite adsorption ability to Ca^{2+} ion.

Keywords : zeolite, crystallinity, adsorption, , Ca^{2+} ion

PENDAHULUAN

Zeolit merupakan mineral aluminosilikat terhidrasi yang mengandung alkali atau alkali tanah dalam kerangka 3 dimensi. Mineral ini memiliki sejumlah sifat kimia dan fisika yang menarik, diantaranya mampu menyerap zat organik maupun anorganik, dapat berlaku sebagai penukar kation, dan sebagai katalis untuk berbagai reaksi. Zeolit alam pada umumnya mempunyai kristalinitas yang tidak terlalu tinggi, ukuran porinya sangat tidak seragam, aktivitas katalitiknya rendah, dan banyak mengandung pengotor. Oleh karena itu perlu diaktivasi dan dimodifikasi sebelum digunakan. Perlakuan asam, hidrotermal, kalsinasi, oksidasi dan impregnasi akan meningkatkan rasio Si/Al, keasaman dan luas permukaan zeolit (Setyawan, 2002).

Menurut Setyawan (2002), perendaman zeolit alam dengan HF 1% dapat menghilangkan oksida pengotor tetapi tidak merusak struktur kristal mordenit sehingga kristalinitas zeolit meningkat. Penelitian yang dilakukan oleh Ismuyanto (1998) menunjukkan bahwa aktivasi zeolit dengan HCl mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi zeolit

terhadap Alizarin Red sebesar 75% dibandingkan pencucian hanya dengan akuades. Sedangkan hasil penelitian Darmawan (2003) menunjukkan bahwa aktivasi zeolit alam dengan cara merefluks dengan larutan HCl dapat meningkatkan rasio Si/Al yang menyebabkan peningkatan kemampuan adsorpsi, juga ditunjukkan bahwa konsentrasi HCl yang digunakan minimal 4 N dan kerusakan klinoptilolit akan semakin meningkat bila konsentrasi HCl ditingkatkan menjadi 6 N dan 8 N. Menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Graham *et al* (1997), dealuminasi zeolit dapat menyebabkan penurunan kristalinitas zeolit. Pada penelitian yang dilakukan oleh Syarifudin dkk. (2004) zeolit alam Lampung dengan ukuran 20-30 mesh memiliki kemampuan yang besar dalam menyerap ion Ca^{2+} sebagai salah satu penyebab kesadahan air. Pada penelitian ini zeolit yang akan di kaji adalah zeolit alam Bayah pada adsorpsi ion logam Ca^{2+} . Pengaruh aktivasi dengan HCl terhadap zeolit alam Bayah pada konsentrasi yang berbeda yakni 4 M, 6 M, 8 M dan 10 M terhadap kristalinitas zeolit alam dan kemampuan adsorpsi ion logam Ca^{2+} akan ditentukan.

METODE PENELITIAN

Preparasi dan Aktivasi

Preparasi zeolit dimulai dengan mencuci zeolit berukuran 100 mesh dengan akuades dan dilakukan pengeringan dalam oven. Untuk aktivasi, Zeolit 100 mesh sebanyak 60 gram direfluks dengan campuran larutan $KMnO_4$ 0,5 M sebanyak 100 mL dan HCl 4 M volume 100 mL (AZ1) selama 4 jam pada temperatur 80°C (Filho,1995). Perlakuan yang sama dengan menggunakan HCl 6 M (AZ2), 8 M (AZ3) dan 10 M (AZ4). Kemudian dilakukan penyaringan dengan kertas saring. Zeolit hasil penyaringan kemudian dicuci dengan akuades hingga pH air bekas pencuciannya mendekati netral. Zeolit kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 12 jam.

Kristalinitas

Untuk menentukan kristalinitas, sampel NZ, AZ1, AZ2, AZ3 dan AZ4 dibuat pelet kemudian dianalisis menggunakan instrumen XRD.

Proses Adsorpsi

Zeolit alam sebanyak 1 gram dimasukkan dalam gelas beaker ditambah 15 mL sampel ion logam Ca^{2+} 700 ppm dan dishaker selama 5, 15, 60, 90 dan 120 menit. Kemudian zeolit disaring dengan kertas saring. Filtrat yang diperoleh dianalisis dengan AAS untuk mengetahui penurunan kadar Ca^{2+} . Dengan cara yang sama dilakukan untuk zeolit aktivasi

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kristalinitas

Pada kelima difraktogram tampak pola difraksi dengan harga 2θ dan harga d yang hampir sama dengan intensitas yang berbeda. Intensitas yang berbeda ini menunjukkan bahwa proses aktivasi dengan asam kuat tidak merubah struktur zeolit, tetapi hanya sedikit mengurangi kristalinitas zeolit. Difraktogram

NZ, AZ1, AZ2, AZ3, dan AZ4 dapat dilihat pada gambar 1.

Dalam penelitian ini yang dimaksud dengan zeolit sampel adalah zeolit yang telah diaktivasi dengan HCl 4 M, 6 M, 8 M dan 10 M. Zeolit alam sebagai standar diasumsikan mempunyai kristalinitas sebesar 100 %. Hasil perhitungan kristalinitas berdasar pada gambar 1 dapat dilihat pada tabel 1.

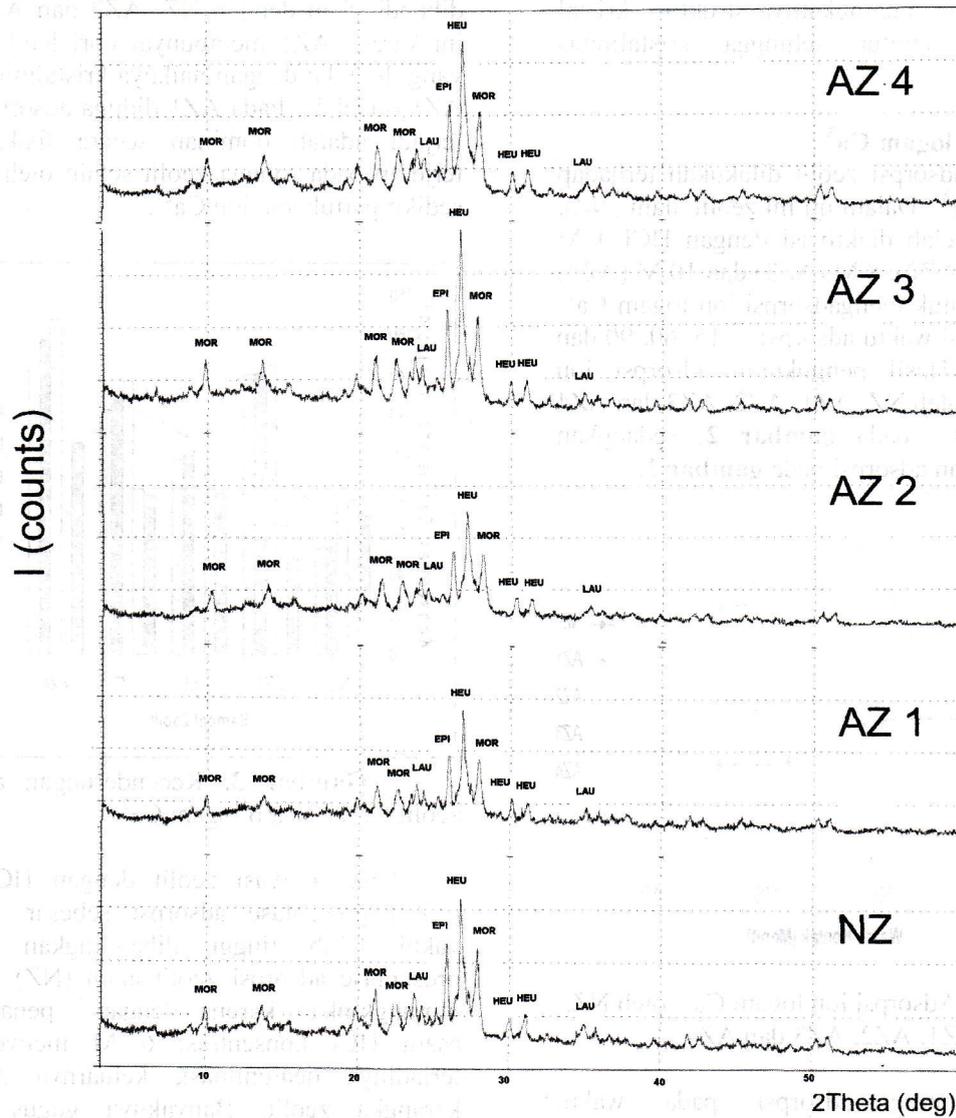
Tabel 1. Prosentase Kristalinitas Zeolit

No.	Sampel Zeolit	% Kristalinitas
1.	NZ	100
2.	AZ1	101,10
3.	AZ2	91,91
4.	AZ3	84,93
5.	AZ4	77,45

Pada tabel 1. zeolit yang diaktivasi dengan HCl 4 M (AZ1) terlihat mempunyai tingkat kristalinitas lebih tinggi dibandingkan dengan zeolit alam (NZ) yakni mengalami peningkatan sebesar 1,10 %. Hal ini dimungkinkan pada AZ1, larutan HCl yang ditambahkan hanya berfungsi untuk membersihkan pengotor-pengotor. Permukaan zeolit menjadi lebih terbuka, sehingga sinar-X yang dikenakan pada permukaan zeolit AZ1 ini terdifraksi sempurna dan tidak terhalang oleh pengotor, sehingga intensitasnya tinggi dan kristalinitas menjadi tinggi.

Hal yang berbeda tampak pada zeolit yang diaktivasi dengan HCl 6 M (AZ2). Kristalinitas AZ2 lebih rendah dibandingkan dengan zeolit alam (NZ) yakni 91,91%, atau mengalami penurunan sebesar 8,09 %. Penurunan kristalinitas kemungkinan karena ada Al yang keluar dari kerangka zeolit.

Penurunan kristalinitas juga terjadi pada aktivasi zeolit dengan HCl 8 M (AZ3) dan 10 M (AZ4), penurunannya berturut-turut 15,07% dan 22,55 %. Pada penambahan HCl 8 M (AZ3) kemungkinan Al yang keluar dari kerangka zeolit lebih banyak, dan penambahan HCl 10 M (AZ4) menyebabkan Al terekstrak dari kerangka zeolit paling banyak.



Gambar 1. Difraktogram sinar-X zeolit alam (NZ) dan zeolit teraktivasi AZ1, AZ2, AZ3 dan AZ4

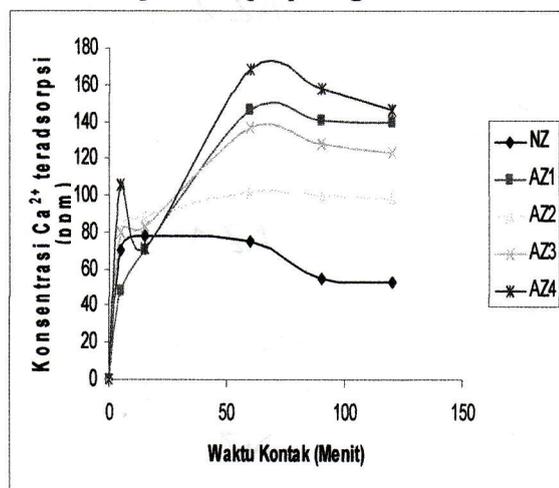
Dealuminasi zeolit alam sebagai aluminosilikat dengan HCl dapat dipandang sebagai proses penggantian aluminium dengan hidrogen yang melibatkan perubahan struktur aluminosilikat Si-O-Al menjadi struktur silika dalam bentuk gugus silanol -Si-OH. Semakin besar konsentrasi HCl yang digunakan untuk

mengaktivasi zeolit menyebabkan kristalinitas zeolit relatif mengalami penurunan. Hal ini disebabkan oleh penambahan konsentrasi HCl yang semakin besar dan menyebabkan dealuminasi (Al yang keluar dari kerangka zeolit) semakin banyak. Dengan lepasnya atom Al yang semakin banyak dari kerangka struktur

zeolit menyebabkan dekrystalisasi yang akan mengakibatkan meningkatnya struktur kristal yang tidak teratur sehingga kristalinitas berkurang.

Uji adsorpsi logam Ca^{2+}

Uji adsorpsi zeolit dilakukan terhadap ion logam Ca^{2+} . Dalam uji ini zeolit alam (NZ), zeolit yang telah diaktivasi dengan HCl 4 M (AZ1), 6 M (AZ2), 8 M (AZ3) dan 10 M (AZ4) digunakan untuk mengadsorpsi ion logam Ca^{2+} dengan variasi waktu adsorpsi 5, 15, 60, 90 dan 120 menit. Hasil pengukuran adsorpsi ion logam Ca^{2+} oleh NZ, AZ1, AZ2, AZ3 dan AZ4 dapat dilihat pada gambar 2, sedangkan kecenderungan adsorpsi pada gambar 3.

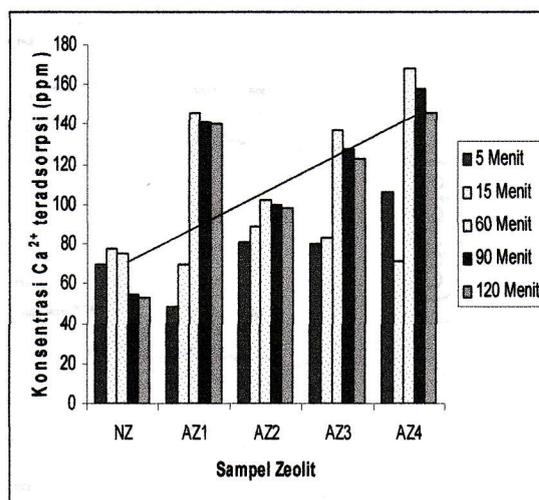


Gambar 2. Adsorpsi ion logam Ca^{2+} oleh NZ, AZ1, AZ2, AZ3 dan AZ4

Prosentase adsorpsi pada waktu optimum 60 menit untuk zeolit alam (NZ) adalah paling rendah yakni sebesar 10,75 %. Hal ini dimungkinkan karena pada zeolit alam (NZ) masih banyak pengotor-pengotor yang menutupi permukaan zeolit dan juga karena pada zeolit alam belum terbentuk gugus aktif silanol akibat aktivasi dengan asam sehingga adsorpsi yang berlangsung kurang efektif. Dimungkinkan adsorpsi yang terjadi pada zeolit alam (NZ) hanya karena interaksi fisik, yakni hanya terjebak pada pori zeolit.

Peningkatan adsorpsi terjadi pada zeolit yang diaktivasi dengan HCl 4 M (AZ1) yakni

20,91%. Adsorpsi pada AZ1 ini lebih besar dibandingkan dengan NZ, AZ2 dan AZ3. Hal ini karena AZ1 mempunyai pori lebih bersih, yang ditandai dengan naiknya kristalinitas pada AZ1 (tabel 1). Pada AZ1 diduga adsorpsi yang terjadi adalah dominan secara fisik, yakni terjebak pada rongga zeolit selain oleh adanya sedikit pertukaran ion Ca^{2+} .



Gambar 3. Kecenderungan adsorpsi zeolit terhadap ion logam Ca^{2+}

Pada aktivasi zeolit dengan HCl 6 M (AZ2) prosentase adsorpsi sebesar 14,61%, yakni lebih tinggi dibandingkan dengan prosentase adsorpsi zeolit alam (NZ). Hal ini dimungkinkan karena dengan penambahan asam HCl konsentrasi 6 M menyebabkan terjadinya dealuminasi, keluarnya Al dari kerangka zeolit. Banyaknya gugus silanol menyebabkan pertukaran kation ion Ca^{2+} .

Prosentase adsorpsi bertambah pada aktivasi zeolit dengan HCl 8 M (AZ3), yakni menjadi 19,63%. Hal ini dimungkinkan karena dengan keluarnya Al yang semakin banyak menyebabkan terbentuknya gugus aktif silanol semakin banyak pula. Hal ini menyebabkan semakin banyak pula gugus aktif silanol untuk dipertukarkan dengan Ca^{2+} .

Prosentase adsorpsi tertinggi terlihat pada aktivasi zeolit dengan HCl 10 M (AZ4) yakni sebesar 24,07 %. Hal ini dimungkinkan karena pada AZ4 gugus aktif silanol paling banyak

terbentuk. Kemungkinan dengan keluarnya Al yang paling banyak dari kerangka zeolit menyebabkan pori lebih terbuka dan dengan begitu ion logam Ca^{2+} yang teradsorpsi pada gugus aktif zeolit AZ4 paling besar.

Penambahan HCl berbagai konsentrasi mempengaruhi kristalinitas dan adsorpsi zeolit alam terhadap ion Ca^{2+} . Semakin besar konsentrasi HCl yang ditambahkan, kristalinitas zeolit alam cenderung menurun. Kristalinitas yang menurun pada zeolit alam relatif mempengaruhi adsorpsi, yakni adsorpsi menjadi semakin besar. Kecenderungan kenaikan kemampuan adsorpsi zeolit dapat dilihat pada **gambar 3**. Secara umum, penurunan kristalinitas diduga disebabkan keluarnya Al dari kerangka zeolit menyebabkan banyak gugus silanol yang terbentuk dan makin banyak yang bisa ditukar dengan ion Ca^{2+} . Akhirnya kemampuan adsorpsi zeolit alam meningkat.

SIMPULAN

Peningkatan konsentrasi HCl pada aktivasi zeolit alam Bayah menyebabkan tingkat kristalinitas relatif mengalami penurunan. Penurunan kristalinitas zeolit ini cenderung mengakibatkan kemampuan adsorpsi zeolit terhadap ion logam Ca^{2+} mengalami peningkatan. Jumlah teradsorpsi untuk zeolit alam (NZ), zeolit teraktivasi AZ1, AZ2, AZ3, dan AZ4 pada waktu 60 Menit berturut-turut adalah 10,75 %; 20,91%; 14,61%; 19,63% dan 24,07%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Darmawan, 2003, *Aktivitas Katalis Cr/zeolit dalam reaksi Konversi Katalitik Fenol dan Isobutil Keton*, Jurnal Ilmu Dasar, Vol. 4 No. 2:70-76.
2. Filho, N.L.D., Gushikem, Y. dan Polito, W.L., 1995, *MBT-Clay as Matrix for Sorption and Preconcentration of Some Heavy Metals from Aqueous Solution*, Analytica Chimica Acta 306:167-172.
3. Graham, J.H., Andy B., Colin R., Christopher J.K. dan Ronald M.C., 1997, *Dealumination of Mordenite Catalysts Using A Low Concentration of Steam*, Department of Chemistry, University of Liverpool.
4. Ismuyanto B, Uswatun H, dan Misbah K, 1998, *Studi Kelayakan Zeolit Alam di Daerah Blitar Sebagai Adsorben Untuk Alizarin Red*, Jurnal Penelitian, Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, Surabaya.
5. Rayalu S. S., Udhoji J. S., Meshram S. U., Naidu dan S. Devotta R. R., 2005, *Estimation of Crystallinity in Flyash-Based Zeolite-A Using XRD and IR spectroscopy*, Environmental Materials Unit, National Environmental Engineerin Research Institute, Nagpur, India.
6. Setyawan, D., 2002, *Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium pada Zeolit Alam dalam Preparasi Katalis*, Jurnal Ilmu Dasar Vol. 3 No. 2,103-109.
7. Syarifudin, Atastina S.B., dan Praswasti P.D.K., 2004, *Penghilangan Kesadahan Air yang Mengandung Ion Ca^{2+} dengan Menggunakan Zeolit Alam Lampung Sebagai Penukar Kation*, Jurnal Penelitian, Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, FT-UI.