

PENGARUH PERLAKUAN HIDROTERMAL TERHADAP KOMPOSISI MINERAL PENYUSUN ZEOLIT ALAM

Taslimah, Tono Eko Prayitno, Salih Muharam, Damin Sumardjo

Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Diponegoro
Jl. Prof Sudarto, SH Tembalang Semarang

ABSTRAK

Telah dilakukan modifikasi zeolit dengan perlakuan hidrotermal. Modifikasi zeolit dilakukan dengan pencucian asam, selanjutnya mencampurkan larutan tetrametilammonium bromida ke dalam zeolit kemudian dipanaskan pada 200°C dalam autoklaf selama 48 jam dengan pengadukan berkala selama 5 menit per jam, dikeringkan pada 120°C selanjutnya dikalsinasi pada suhu 500°C selama 5,5 jam. Karakterisasi hasil dilakukan dengan difraktometer sinar-X. Disimpulkan bahwa adanya perlakuan hidrotermal merubah komposisi mineral zeolit, klinoptilolit berkurang 11,62%, mordenit meningkat 18,37% serta meningkatkan kristalinitas kedua mineral tersebut.

Kata kunci: *Zeolit,, hidrotermal, kalsinasi*

THE EFFECT OF HYDROTHERMAL TREATMENT TO MINERAL COMPOSITION OF NATURAL ZEOLITE

ABSTRACT

Modification zeolit by hidrotermal treatment has been done. Modification was carried out by acidic washing, after that mixed it with tetrametilammonium bromide solution then heated the mixture at 200°C in autoclave for 48 hours by discontinue stirring for 5 minute every hours, it dried at 120°C then calsinated at 500°C for 5.5 hours. The product was characterized by X-ray diffractometer. It was concluded that mineral composition of zeolite changed by hydrothermal treatment, decreasing of klinoptilolit contain was 11.62%, increasing of mordenit contain was 18.37% and increasing its cristallinity.

Keywords: *Zeolite, hydrothermal, calsination.*

PENDAHULUAN

Zeolit alam selalu diperoleh dalam keadaan tidak murni, biasanya ada bersama-sama dengan mineral-mineral lain dan atau oksida-oksida bukan komponen zeolit, sedangkan jumlah dan jenis mineral komponen penyusun suatu zeolit dari satu daerah dengan daerah lain dapat berbeda, hal ini tergantung pada proses alam pada saat pembentukan zeolit (Tsitsishvili, *et. al.*, 1992).

Zeolit merupakan padatan kristalin yang berongga yang tersusun atas kerangka aluminat dan silikat dengan kation penyeimbang muatan umumnya logam-logam alkali dan atau alkali tanah. Zeolit alam dapat digunakan sebagai adsorben atau katalis dalam suatu reaksi namun kemampuan adsorpsi dan aktifitas katalitiknya

terbatas, sehingga penggunaannya secara langsung sebagai adsorben atau katalis kurang efektif (Davis, 1991; Tsitsishvili, *et. al.*, 1992).

Aktifitas adsorpsi atau aktifitas katalitik suatu bahan akan sangat dipengaruhi oleh luas permukaan bahan tersebut karenanya upaya peningkatan aktifitas zeolit sebagai adsorben maupun katalis dapat dilakukan misalnya dengan memodifikasi situs aktif, luas permukaan atau ukuran dari pori zeolit. Adanya perlakuan-perlakuan tersebut dapat menyebabkan terjadinya perubahan sifat fisik maupun kimia dari bahan tersebut (Haas, *et. al.*, 1987)

METODE PENELITIAN

Aktifasi zeolit dengan asam.dan perlakuan hidrotermal (Barrer, 1982; Haas, *et. al.*, 1987). Zeolit alam (dari Gunungkidul) sebanyak

200 g direndam dalam 365 mL asam klorida 2 M selama 5 jam sambil diaduk selanjutnya disaring dan dicuci dengan akuades hingga netral kemudian dikeringkan pada 120°C. Zeolit yang diperoleh dimasukkan dalam larutan tetrametilammonium bromida (60,724 gram per 650 mililiter akuades), campuran dipanaskan hingga suhu 200°C selama 48 jam dalam autoklaf dengan pengadukan berkala selama 5 menit perjam, campuran disaring dicuci dengan akuades hingga bebas brom, dikeringkan pada 120°C selanjutnya dikalsinasi dalam oven pada suhu 500°C selama 5,5 jam. Zeolit aktif yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan difraktometer sinar-X.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Umumnya komponen penyusun zeolit alam selain mineral-mineral komponen penyusun zeolit terdapat mineral lain atau oksida-oksida sebagai pengotor. Perlakuan dengan asam klorida 2 M dimaksudkan untuk menghilangkan pengotor organik atau senyawa-senyawa oksida bebas seperti Al_2O_3 , $AlO(OH)$ atau $Al(OH)_3$, Fe_2O_3 , oksida-oksida alkali dan alkali tanah yang dapat larut dalam asam klorida dan juga untuk melarutkan logam-logam penyetimbang muatan yang biasanya juga logam-logam alkali atau alkali tanah. Pencucian dengan asam pada konsentrasi 2M tidak cukup untuk merusak kerangka zeolit, hanya kation-kation penyetimbang muatan yang terlarut dan akan tergantikan oleh asam (H^+) sehingga zeolit diubah menjadi zeolit asam (zeolit-H). Logam-logam penyetimbang muatan terutama logam-logam alkali tanah perlu dihilangkan untuk menghindari kemungkinan terbentuknya kompleks pada saat digunakan sebagai katalis atau pada penggunaannya sebagai adsorben dapat berfungsi sebagai penyerap ion logam dengan prinsip pertukaran ion. Terlarutnya pengotor akan menyebabkan pori atau saluran-saluran pada zeolit menjadi lebih terbuka akibatnya luas permukaan zeolit menjadi lebih besar.

Peningkatan luas permukaan lebih lanjut dilakukan dengan perlakuan hidrotermal menggunakan tetrametil ammonium bromida akan menyebabkan atom H pada zeolit akan tergantikan oleh gugus tetrametilammonium yang mempunyai ukuran lebih besar. Perlakuan kalsinasi pada 500°C akan mengakibatkan lepasnya ammonia dan gas CO_2 , dengan berubahnya gugus penyetimbang muatan dari tetrametil ammonium menjadi ion hydrogen kembali dengan meninggalkan ruang kosong yang lebih besar maka zeolit yang diperoleh akan mempunyai luas permukaan yang lebih besar lagi.

Dari karakterisasi dengan difraktometer sinar-X, perlakuan asam dengan dan tanpa perlakuan hidrotermal memberikan pola seperti pada gambar 1. Difraktogram dari zeolit yang mengalami perlakuan asam dengan dan tanpa perlakuan hidrotermal mempunyai pola yang sama dengan difraktogram zeolit asal tetapi intensitas puncaknya meningkat, adanya peningkatan intensitas puncak difraktogram akan berpengaruh pada luasan puncak difraktogram, hal ini berkaitan dengan kuantitas mineral yang ada. Dari identifikasi harga d puncak-puncak difraktogram dengan harga d dari standar JCPDS komposisi relatif mineral dari zeolit seperti pada tabel 1.

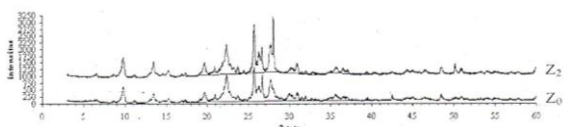
Tabel 1. Komposisi relatif mineral zeolit

Mineral	Komposisi mineral (%) sampel		
	Z_0	Z_1	Z_2
Mordenit	45,50	46,71	63,13
Klinoptilolit	31,39	35,43	19,77
Kwarsa	23,10	17,86	17,10

Z_1 : sampel zeolit alam dengan perlakuan asam

Komposisi mineral ditentukan dengan membandingkan luas area puncak difraktogram dari sampel pada kisaran 2θ antara 18-40°, dengan menggunakan zeolit alam sebagai pembanding (Barrer, 1982; Tsitsishvili, *et al.*,

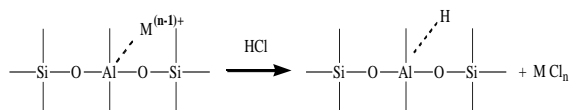
1992), hal ini didasarkan pada munculnya puncak-puncak pada daerah kisaran 2θ antara 18° - 40° dengan intensitas yang kuat. Dari Tabel 1 nampak pada sampel dengan pencucian asam peningkatan kadar atau komposisi mineral dan penurunan kadar kwarsa disebabkan terlarutnya pengotor dan atau kation penyeimbang muatan dari zeolit yang tergantikan oleh gugus hydrogen, tetapi peningkatannya cukup besar pada sampel dengan perlakuan hidrotermal untuk mordenit.



Gambar 1. Difraktogram zeolit alam dan zeolit terhidrotermal Z₀: zeolit alam asal Z₂: zeolit dengan perlakuan asam dan hidrotermal

Perlakuan hidrotermal pada zeolit dilakukan setelah pencucian dengan asam, karenanya kation penyeimbang muatan telah tergantikan oleh atom hydrogen sehingga zeolit menjadi relatif terbuka, selanjutnya adanya uap panas dan adanya anion bromida diduga cukup kuat untuk mendorong atom aluminium keluar dari kerangka, akibatnya akan terbentuk gugus silanol.

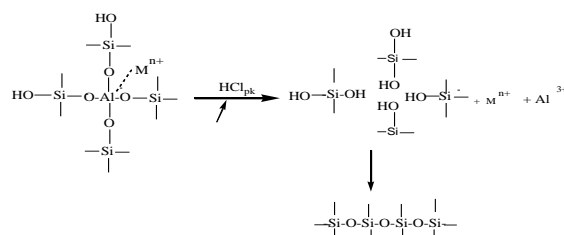
Adanya tekanan uap juga dapat memfasilitasi perpindahan silica yang dilepaskan oleh kerangka yang rusak mengisi kekosongan situs yang ditinggalkan aluminium sehingga terbentuk kerangka utuh kembali. Adanya molekul-molekul pengarah dapat memicu terjadinya proses siklisasi, interaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



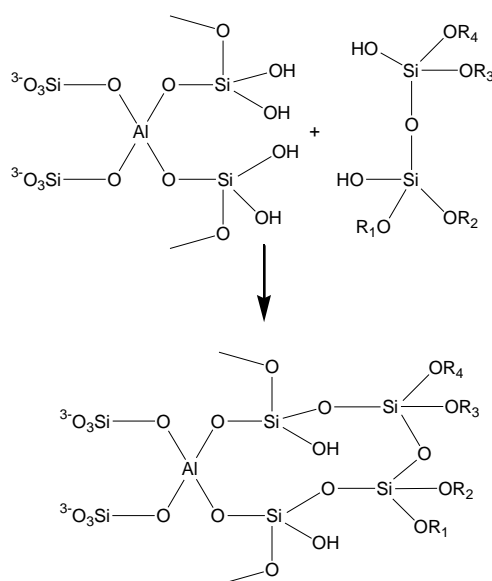
Perlakuan hidrotermal dan atau dengan asam pekat akan terjadi dealuminasi dan terbentuknya gugus silanol, mineral klinoptilolit mempunyai rasio Si/Al 4-4,5 sedang rasio Si/Al mordenit 4,5-5,5, klinoptilolit akan mengalami disosiasi sebagian pada suhu kalsinasi $450\text{-}500^{\circ}\text{C}$ (Haas,

et. al., 1987), karenanya diduga mineral klinoptilolit yang mengalami perubahan pada proses hidrotermal.

Silanol-silanol yang dihasilkan karena terjadinya dealuminasi klinoptilolit akan saling berasosiasi sehingga terbentuk kerangka yang besar dengan rasio Si/Al yang lebih besar dari rasio Si/Al klinoptilolit dan strukturnya akan sedikit mengalami perubahan sehingga berdasarkan rasio Si/Al dapat membentuk mordenit, karenanya setelah perlakuan hidrotermal komposisi mineral mordenit meningkat, klinoptilolitnya berkurang sedang kwarsanya relatif tetap karena kwarsa tidak bereaksi dengan asam yang digunakan, reaksi yang terjadi diperkirakan sebagai berikut:



Kemungkinan lain yang dapat terjadi, adanya silanol-silanol yang saling berasosiasi dengan adanya molekul pengarah dapat menyebabkan terjadinya siklisasi, gugus tetrametilammonium sendiri dapat berperan sebagai pengarah yang selanjutnya akan terurai pada proses kalsinasi, terjadinya siklisasi sebagai berikut:



Meningkatnya kuantitas mordenit juga didukung oleh adanya perubahan intensitas puncak-puncak utama difraktogram akibat adanya perlakuan zeolit, karena ada hubungan antara intensitas dengan konsentrasi dari mineral di mana perubahan intensitas puncak yang terjadi adalah:

Intensitas \sim luas area puncak \sim konsentrasi
 Tabel 2. Perubahan intensitas puncak difraktogram

Mineral	Intensitas (%) / 2θ	
	Z_0	Z_2
Klinoptilolit	46,2 / 9,84	42,5 / 9,82
	77,6 / 22,30	62,6 / 22,33
	27,5 / 22,755	22,1 / 22,77
Mordenit	24,0 / 13,50	31,2 / 13,47
	29,3 / 19,66	25,6 / 19,65
	100 / 25,69	100 / 25,69
	62,9 / 27,65	40,7 / 26,27
	35,4 / 28,07	87,0 / 28,04

Pada perlakuan hidrotermal berkurangnya intensitas klinoptilolit karena berkurangnya konsentrasi klinoptilolit disebabkan sebagian terurai pada proses hidrotermal, diduga agregat klinoptilolit menjadi lebih kecil dibanding keadaan awal.

Pada mordenit intensitas puncaknya ada yang berkurang dan ada yang meningkat, namun puncak utama meningkat cukup besar, diduga pada proses hidrotermal adanya asosiasi silanol dengan yang lain dapat membentuk mordenit tetapi orientasi pembentukan lebih dominan pada bidang yang mempunyai sudut difraksi $28,04^\circ$ sehingga intensitasnya meningkat besar akibatnya intensitas pada sudut difraksi yang lain menjadi relatif rendah, kenaikan intensitas juga terjadi pada sudut difraksi $13,47^\circ$.

Berdasarkan profil difraktogram pada sampel dengan perlakuan asam dan hidrotermal terlihat

bahwa puncak-puncak yang terbentuk mempunyai ketajaman puncak yang lebih baik dibanding zeolit alam hal ini menunjukkan bahwa mineral yang ada setelah perlakuan hidrotermal mempunyai tingkat kristalinitas yang lebih baik dibanding mineral sebelum mengalami perlakuan hidrotermal.

Meningkatnya kristalinitas mineral kemungkinannya disebabkan pada saat proses hidrotermal berlangsung terjadi penataan ulang komponen-komponen alumina silikat yang terurai membentuk susunan yang lebih teratur, kalsinasi yang dilakukan akan lebih memantapkan struktur yang terbentuk sehingga tingkat kekrystalannya menjadi relatif lebih tinggi.

KESIMPULAN

Perlakuan hidrotermal terhadap zeolit mengakibatkan terjadinya perubahan komposisi mineral dalam zeolit, klinoptilolit berkurang 11,62% sedang mordenit meningkat 18,37% serta meningkatkan kristalinitas kedua mineral tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

Barrer, R.M., 1982, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London.

Clive Whiston, 1978, X-ray Methodes, John Wiley & Sons, Thames Polytechnic, London.

Davis, M.E., 1991, Zeolit and Molecular Sieves, Not Just Ordinary Catalyst, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 30, 1675-1683.

Haas, J., F. Fetting, C. Plog, W. Kerfin W. Gerhard and G. Roth, 1987, Influence of the Hydrothermal Treatment on Catalytic Behaviour of Mordenit and on the Aluminium Distribution in Crystallite, Appl. Catal, 35, 311.

Tsitsishvili, G.V., T.G. Andronikashvili, G.N. Kirov and L.D. Filizona, 1992, Natural Zeolites, Ellis Horwoo Ltd, England.