

Karakterisasi Zeolit Alam dengan Metode Difraksi Sinar-X

Supandi Suminta

Pusat Teknologi Bahan, Industri Nuklir-BATAN
Puspitek Blok IID No. 8, Serpong 15314, E-mail: supandi_1@yahoo.com

ABSTRAK

Karakterisasi Zeolit Alam dengan Metoda Difraksi Sinar-X. Identifikasi struktur sangkar kristal zeolit alam dari Bayah, Lampung dan Malang dengan metode Rietveld telah dilakukan. Data intensitas difraksi sinar-x zeolit alam tersebut diukur di PT-BIN-BATAN. Refinement parameter struktur fasa Mordenit dan Klinoptilolit dalam bahan zeolit alam telah dilakukan. Hasil refinement kedua fasa tersebut, menunjukkan bahwa bahan zeolit alam Bayah dan Lampung adalah berfasa Klinoptilolit, memiliki simetri grup ruang C2/m no.12, sistim kristal Bravais Base-Centered Monoklinik, masing-masing konstanta kisi $a = 17,69(2) \text{ \AA}$, $b = 17,92(1) \text{ \AA}$ dan $c = 7,422(9) \text{ \AA}$ (zeolit Bayah), zeolit Lampung masing-masing konstanta kisi $a = 17,69(2) \text{ \AA}$, $b = 17,92(1) \text{ \AA}$ dan $c = 7,422(9) \text{ \AA}$, dengan diameter poros yakni $S10R = 10,685 \text{ \AA}$ dan $S8R = 8,193 \text{ \AA}$. Sedangkan zeolit alam Malang berfasa Mordenit, memiliki simetri grup ruang Cmcn No.63, sistim kristal Bravais Base-Centered Orthorombik, dengan konstanta kisi masing-masing yakni $a = 18,115(8) \text{ \AA}$, $b = 20,520(9) \text{ \AA}$ dan $c = 7,515(2) \text{ \AA}$ dengan diameter poros yakni $S8R = 11,43 \text{ \AA}$ dan $S12R = 7,730 \text{ \AA}$. Berdasarkan hasil analisis kerangka struktur zeolit alam Bayah dan Lampung ini memiliki kapasitas tukar kation yang lebih tinggi dibanding dengan zeolit dari Malang.

Kata kunci: Difraksi sinar-X, klinoptilolit, Kapasitas Tukar Kation (KTK), metode rietveld, mordenit

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF NATURAL ZEOLITE BY X-RAY DIFFRACTOMETER. An identification of framework mineral structure of natural zeolit Bayah, Lampung and Malang was carried out by Reitveld methods. X-ray diffraction intensity of Natural zeolit was measured by an X-Ray Diffractometer (XRD). The refinement of Clinoptilolite and Mordenite phases have been carried out and the results of refinement show that in Bayah and Lampung were Clinoptilolite phase (space group C2/m No.12, Bravais lattice is Base-Centered and crystal system is monoclinic) and lattice parameter are $a = 17,69(2) \text{ \AA}$, $b = 17,92(1) \text{ \AA}$ dan $c = 7,422(9) \text{ \AA}$ respectively (Bayah zeolite) and $a = 17,69(2) \text{ \AA}$, $b = 17,92(1) \text{ \AA}$ dan $c = 7,422(9) \text{ \AA}$ respectively (Lampung zeolite) and pore size are $S10R = 10,685 \text{ \AA}$ dan $S8R = 8,193 \text{ \AA}$. While Malang zeolites phase (space group Cmcn No.63, Bravais lattice is Base-Centered and crystal system is orthorombic) was Mordenite phase and the lattice parameter are $a = 18,115(8) \text{ \AA}$, $b = 20,520(9) \text{ \AA}$ dan $c = 7,515(2) \text{ \AA}$. The pore size are $S8R = 11,43 \text{ \AA}$ dan $S12R = 7,730 \text{ \AA}$. Material of natural zeolit from Bayah and Lampung have Cation Exchange Capacity (CEC) bigger than Malang (according to results of the framework structure analysis).

Keywords: X-ray diffraction, Cation Exchange Capacity (CEC), mordenite, clinoptilolite, reitveld methods

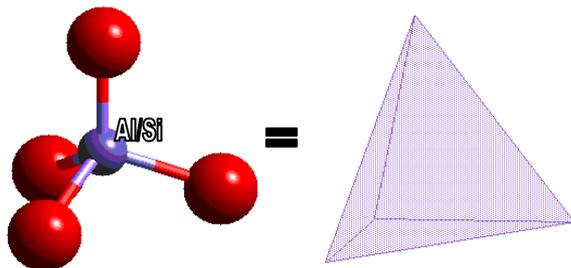
PENDAHULUAN

J.V. Smith [1] zeolit didefinisikan sebagai kristal mineral Alumino-Silikat berbeda dengan tanah lempung (*clay*) yang mempunyai struktur *amorf* dan bersifat

swelling bila bercampur air. Atom utama penyusun zeolit adalah terdiri dari : Al, Si dan O. Sejak tahun 1984 para ahli mineralogi telah mengklasifikasikan zeolit ke dalam golongan tersendiri. Mineral ini

mempunyai struktur sangkar (*framework*) disertai rongga (*cavity*) dan saluran (*channe*) yang biasanya ditempati oleh air dan logam alkali atau alkali tanah dan terbentuk di alam secara alamiah atau disintesa.

Struktur zeolit termasuk kristal mineral yang mempunyai struktur sangkar, berasal dari sangkar terbuka terbentuk dari rantai tetrahedral $[AlO_4]^{5-}$ dan $[SiO_4]^{4-}$ bergabung/berantai bersama-sama membentuk rantai rangka disebut unit bangunan utama (*primary building unit, PBU*) seperti terlihat pada Gambar 1. Selanjutnya mata rantai tetrahedral ini membentuk suatu cincin/lingkaran atau sangkar disebut unit bangunan ke dua (*secondary building unit, SBU*) seperti terlihat pada Gambar 2, tersusun teratur dan berulang (berperiodik) dalam ruang tiga dimensi membentuk material berstruktur sangkar atau disebut juga material porous. Material berbentuk sangkar inilah yang kemudian dinamakan zeolit.



Gambar 1. Representation Tetraherda $[SiO_4]^{4-}$ / $[AlO_4]^{5-}$ (Primay Building Units, PBU)

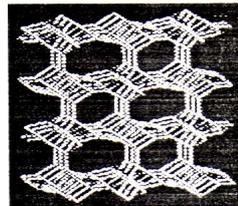
Bentuk struktur yang unik ini memungkinkan zeolit bersifat sebagai absorber, penukar ion, penyaring molekul dan debagai katalis. Sifat penukar ion ini disebabkan oleh struktur sangkar yang mengandung atom Al dan Si berkoordinasi (berikatan) dengan empat atom oksigen dalam bentuk *Tetrahedra Alumino Silicat*, sehingga atom Al akan bermuatan **negatif** dan selalu dinetralkan oleh kation alkali atau alkali tanah untuk membentuk struktur sangkar zeolit yang stabil.

Rumus umum zeolit secara crystallographic dalam unit sel [2]:

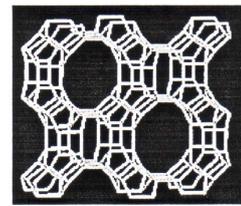
$$M_{2/n} = \{(AlO_4)_x(SiO_4)_y\}_w H_2O$$

M = Kation yang dapat dipertukarkan, n = valensy, (X + y) = jumlah tetrahedra dalam unit sel dan W = jumlah molekul air dalam unit sel

Rasio y/x mempunyai nilai 1-5, tergantung pada jenis sangkar zeolit, Kation biasanya dapat dipertukarkan dan molekul air dalam sangkar struktur mudah diusir dengan cara dipanaskan dan terjadi dehidratasi di udara dengan signifikan. Kandungan molekul air dalam zeolit bervariasi dari 18% di dalam rongga Analcime sampai dengan 50% di dalam rongga Faujasite.



Struktur Sangkar Tipe HEU



Struktur Sangkar Tipe MOR

Gambar 2. Representation Struktur Sangkar Tetraherda $\{[SiO_4]^{4-}/[AlO_4]^{5-}\}$ (Secondary Building Units, SBU) Struktur tipe HEU (Heulandite) dan tipe MOR (Mordenite), diambil dari W.M. Meier *Atlas of Zeolite Structure Types* (1978), IZA Structure Commission

Sampai dengan tahun 1995 telah diketahui lebih dari 600 bahan zeolit dan terus tumbuh berkembang, tapi tidak semuanya dapat diklasifikasi strukturnya. Menurut para ahli mineralogi sekitar 40 jenis zeolit yang diketahui tipe strukrnnya. Tipe struktur zeolit telah diberi nama tiga huruf cetak berdasarkan IUPAC, misalnya tipe struktur HEU yang berasal dari Heulandite, MOR berasal dari Mordenite dan seterusnya.

Clinoptilolite

Clinoptilolite termasuk jenis zeolit yang mempunyai kelas SBU : 4-4-1 dan prototype struktur HEU (Heulandite), mempunyai rumus kimia kristalografi dalam bentuk Na dalam sel satuan adalah: $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. *Clinoptilolite* tipe HEU berasal dari unit SBU 4-4-1 ini bergabung dalam suatu mata rantai seri membentuk suatu lapisan (*layer-like-array*) Lapisan ini bergabung untuk membentuk anggota jendela yang terdiri dari 8 dan 10 oksigen yang dibatasi dua channel. Kedua rongga pada S10R sejajar sumbu c dan rongga lainnya (S8R) sejajar sumbu a. Dalam rongga (tempat kation) zeolit *clinoptilolite*, empat kation telah diidentifikasi oleh A. Dyer [3] dalam mineral hidrat, dua kation (M1 dan M2) berada di

dalam rongga utama, yang lainnya (M3) di dalam rongga 8 'O' sedangkan M4 terletak mendekati tengah rongga S8R. Menurut K. Koyama dan Y. Takeuchi [4], zeolit di daerah lokasi Agoura, USA termasuk zeolit jenis *clinoptilolite*, tipe struktur HEU dengan komposisi kimia: $(\text{K}_{1.76}\text{Na}_{1.84}\text{Ca}_{1.24}\text{Mg}_{0.20})(\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72})\cdot 21.36\text{H}_2\text{O}$ dan X-ray single crystal refinement, $R_w=0.088$ [4]

Data parameter struktur *Clinoptilolite* : Simetri grup ruang : C12/m1 (No. 12), sistim kristal : Monoklinik, parameter kisi : $a = 17.662$, $b = 17.911$, $c = 7.407 \text{ \AA}$, sudut antar sumbu : $\alpha = 90.0$, $\beta = 116.4$, $\gamma = 90.0^\circ$. Data koordinat atom *Clinoptilolite* dalam unit sel disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Posisi atom *Clinoptilolite*

Atom	Scatt	x	y	z	B_iso	Occ
Na1	Na	0.1428	0.0000	0.6670	5.49	0.36
Na2	Na	0.0393	0.5000	0.2100	3.13	0.10
K3	K	0.2413	0.5000	0.0490	5.10	0.44
Mg4	Mg	0.0000	0.0000	0.5000	1.10	0.10
Ca1	Ca	0.1428	0.0000	0.6670	5.49	0.06
Ca2	Ca	0.0393	0.5000	0.2100	3.13	0.25
Si1	Si	0.1791	0.1694	0.0963	1.07	0.83
Si2	Si	0.2133	0.4110	0.5040	1.10	0.69
Si3	Si	0.2085	0.1903	0.7153	1.01	0.87
Si4	Si	0.0662	0.2984	0.4148	1.09	0.89
Si5	Si	0.0000	0.2165	0.0000	1.11	0.90
Al1	Al	0.1791	0.1694	0.0963	1.07	0.17
Al2	Al	0.2133	0.4110	0.5040	1.10	0.31
Al3	Al	0.2085	0.1903	0.7153	1.01	0.13
Al4	Al	0.0662	0.2984	0.4148	1.09	0.11
Al5	Al	0.0000	0.2165	0.0000	1.11	0.10
O1	O	0.1959	0.5000	0.4574	2.39	1.00
O2	O	0.2336	0.1204	0.6144	2.47	1.00
O3	O	0.1850	0.1551	0.8559	2.64	1.00
O4	O	0.2333	0.1041	0.2509	2.37	1.00
O5	O	0.0000	0.3232	0.5000	2.64	1.00
O6	O	0.0808	0.1627	0.0555	1.96	1.00
O7	O	0.1268	0.2317	0.5492	3.05	1.00
O8	O	0.0122	0.2702	0.1856	2.48	1.00
O9	O	0.2123	0.2520	0.1860	2.31	1.00
O10	O	0.1188	0.3718	0.4148	2.42	1.00
H2O1	O2-(H2O)	0.2110	0.5000	-0.0330	6.20	0.38
H2O2	O2-(H2O)	0.0840	0.0000	0.8880	14.60	0.44

Atom	Scatt	x	y	z	B_iso	Occ
H2O3	O2-(H2O)	0.0777	0.4206	0.9640	9.50	1.00
H2O4	O2-(H2O)	0.0000	0.5000	0.5000	7.40	1.00
H2O5	O2-(H2O)	0.0000	0.0950	0.5000	22.10	0.76
H2O6	O2-(H2O)	0.0730	0.0000	0.2490	19.10	0.84
H2O7	O2-(H2O)	0.0960	0.0000	0.7560	10.20	0.42

Mordenite

Mordenite termasuk jenis zeolit yang mempunyai kelas SBU : 5-1 dan prototype struktur MOR (*Mordenite*), mempunyai rumus kimia kristalografi dalam bentuk Na dalam sel satuan adalah : $Na_8(Si_{40}Al_8 O_{96}) 24H_2O$. Mordenite tipe MOR yang berasal dari unit SBU 5-1 ini bergabung dalam suatu mata rantai seri membentuk dua rongga utama. Pertama dibatasi jendela (windows) dengan 12 oksigen dan kedua dibatasi dengan 8 oksigen. Tempat kation dan molekul air dalam kedua rongga tersebut telah teridentifikasi oleh A.Dyer [3]. Pada S8R, mayoritas kation dan air terletak di

tengah rongga utama dibandingkan dengan rongga sebelahnya pada S5R yang bergabung dengan rongga lebar S12R. Gabungan rantai ini tersusun dan berulang dalam ruang tiga dimensi hingga membentuk suatu gabungan rongga (rings) yang banyak menyerupai sarang lebah.

Data parameter struktur *Mordenite* : simetri grup ruang : Cmcm (No. 63), sistim kristal : *Ortorombik*, parameter kisi : a = 18.11, b = 20.53, c = 7.528 Å, sudut antar sumbu : $\alpha = 90.0, \beta = 90.0, \gamma = 90.0^\circ$, koordinat atom Mordenit dalam unit sel disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Posisi Atom *Mordenite*

Atom	Scatt	x	y	z	B_iso	Occ
Na1	Na	0.0000	0.5000	0.0000	2.50	1.00
Na2	Na	0.0000	0.4335	0.7500	4.95	1.00
Si1	Si	0.1990	0.4277	0.5418	1.37	1.00
Si2	Si	0.1966	0.1905	0.5454	1.49	1.00
Si3	Si	0.0871	0.3840	0.2500	1.21	0.50
Si4	Si	0.0866	0.2280	0.2500	1.32	0.50
Al1	Al	0.0871	0.3840	0.2500	1.21	0.50
Al2	Al	0.0866	0.2280	0.2500	1.32	0.50
O1	O	0.1232	0.4170	0.4292	3.09	1.00
O2	O	0.1226	0.1946	0.4262	2.95	1.00
O3	O	0.2632	0.3776	0.4887	3.63	1.00
O4	O	0.0974	0.3057	0.2500	3.61	1.00
O5	O	0.1694	0.1946	0.7500	3.62	1.00
O6	O	0.1769	0.4212	0.7500	2.66	1.00
O7	O	0.2324	0.5000	0.5000	2.35	1.00
O8	O	0.2500	0.2500	0.5000	4.72	1.00
O9	O	0.0000	0.4071	0.2500	2.17	1.00
O10	O	0.0000	0.2061	0.2500	3.00	1.00
H2O1	O2-(H2O)	0.0400	0.3030	0.7500	16.32	0.50
H2O2	O2-(H2O)	0.0000	0.1810	0.7500	13.84	1.00
H2O3	O2-(H2O)	0.0000	0.0940	0.5020	21.32	1.00
H2O4	O2-(H2O)	0.1090	0.0300	0.7500	17.50	1.00
H2O5	O2-(H2O)	0.0000	-0.0090	0.2500	22.84	0.25

Banyak rongga-rongga dalam bentuk struktur sangkar dapat menentukan sifat penukar ion, sorben dan katalis dari suatu zeolit. Menurut V. Gramlich [5], zeolit di daerah lokasi Challis, Idaho, USA termasuk zeolit jenis Mordenite, tipe struktur MOR dengan komposisi kimia : $\text{Na}_8(\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ dan X-ray single crystal refinement, $R_w=0.07$ [5].

Penelitian struktur zeolit alam sudah banyak dilakukan oleh para peneliti terdahulu dengan metode Hanawalt, tapi hasilnya tidak akurat dan tidak jelas sehingga hasilnya tidak mencerminkan zeolit alam daerah asal yang sebenarnya. Problem ini disebabkan adanya campuran dua jenis zeolit yang mempunyai pola difraksi yang hampir mirip yakni fasa Mordenit dan Clinoptilolit. Menurut Thamzil Las [6] zeolit Bayah diduga merupakan campuran dua jenis zeolit fasa Mordenit dan Clinoptilolit. Data tersebut diperoleh berdasarkan data XRD dengan metode Hanawalt dan analisis cara kimia dengan metode internal standard. Kedua fasa ini sering terdapat pada lokasi yang sama, namun perbandingan fraksi massa MOR dan CLIP ini sangat sulit ditentukan dengan akurat. Penelitian zeolit Bayah, juga telah dilakukan oleh Eliyanti A [7] dan diinformasikan bahwa zeolit yang berlokasi di daerah Bayah mengandung zeolit alam fasa Mordenit. Dari kedua penelitian tersebut terdapat perbedaan interpretasi, hal ini disebabkan ke duanya menggunakan metode yang kurang akurat dan bahan zeolit yang diteliti sangat kompleks strukturnya.

Sampai saat ini penggunaan metode Rietveld untuk analisis struktur fasa belum begitu banyak digunakan di Indonesia, meskipun beberapa peneliti terdahulu dari BATAN dan ITB, telah menggunakannya dan terbatas pada peneliti yang memiliki keterampilan dan kesabaran yang tinggi serta dibekali ilmu kristallographi. Analisis struktur fasa dengan metode Rietveld akan memberikan penampilan profil pola difraksi yang berbeda dari bila digunakan secara Hanawalt. Berdasarkan problem tersebut di atas, penelitian selanjutnya ditunjukkan

pada cara analisis struktur kristal dengan metode Rietveld, yaitu data intensitas difraksi zeolit fasa klinoptilolit dan mordenit dari daerah Bayah, Lampung dan Malang dibandingkan dengan standar fasa mordenit. Di dalam makalah ini diutarakan penelitian identifikasi struktur fasa dan kandungan fraksi massa, sehingga diketahui dapat tidaknya campuran fasa struktur tersebut untuk dibedakan dalam zeolit. Sampel yang dipilih untuk diteliti adalah beberapa sampel dari daerah Bayah, Lampung, Malang dan standar zeolit Mordenit

Difraksi Sinar-X [7]

Dari sudut pandang kristallografi sinar-X, kristal merupakan ruang pola tiga-dimensi kerapatan elektron (*electron density*). Susunan internal elektron dalam kisi kristal ini dapat menentukan kedudukan arah dan intensitas hamburan sinar-X. Terjadinya pengumpulan atom-atom dalam kristal dapat menghasilkan **simetri** distribusi kerapatan elektron dan bentuk serta ukuran pengulangan bagian terkecil dari ruang tiga-dimensi suatu kristal. Bagian terkecil ini dikenal sebagai **sel satuan** atau disebut juga **volume sel satuan**. Di dalam sel satuan banyak mengandung informasi **struktur** seperti **posisi atom** dan **simetri** kristal.

Suatu langkah penting dalam analisis struktur kristal dengan melihat simetri yaitu dengan metode Rietveld. Simetri dalam kristal diperoleh dari beberapa operasi yakni: operasi translasi, inversi, refleksi (cermin) dan rotasi. Kumpulan operasi ini dapat menghasilkan grup titik (*point group*) dan grup ruang (*space group*). Sebagai contoh simetri grup ruang fasa Al adalah $Fm\bar{3}m$ dan fasa Si adalah $Fd\bar{3}m$.

Volume sel satuan dibatasi oleh parameter tiga sumbu (kisi) a, b dan c dan tiga sudut α , β dan γ . Tujuh bentuk sel satuan yang berbeda dapat dibentuk oleh parameter-parameter ini, dikenal sebagai sistim kristal konvensional. Tujuh sel satuan ini, bila dikombinasikan dengan posisi atom-atomnya akan menghasilkan 14 kisi Bravais.

Dalam sebuah atom, elektron-elektron didistribusikan secara kontinu sebagai kerapatan awan elektron (*electron density*). Persamaan hukum Bragg menunjukkan bahwa famili tiap bidang (hkl) merefleksikan sinar-X pada sudut yang berbeda. Selama bidang refleksi (indeks Miller) dihubungkan dengan parameter sel, posisi puncak dalam profil pola difraksi sinar-X secara langsung dapat memberikan penggunaan *space group* suatu kristal. Pengukuran intensitas (I_{hkl}) ditentukan oleh penguatan bidang(hkl) dari refleksi sinar-X. Tambahan, bahwa tiap atom r , mempunyai kerapatan elektron yang berbeda. Dalam sinar-x tiap atom memberikan hamburan elektron masing-masing. Hamburan dari distribusi elektron atom r , diwakili oleh faktor hamburan, f_r .

Sejumlah kontribusi seluruh atom dalam *lattice*, dan *scattering* dengan *atomic positions* x,y,z didefinisikan sebagai F_{hkl} (faktor struktur) dinyatakan rumus berikut:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1)$$

Keterangan: = faktor hamburan(*scattering*) atom yang ke j

hkl = indeks Miller bidang refleksi (hkl)

x_j, y_j, z_j = fraksi koordinat atom ke j dalam sel satuan

Intensitas difraksi dihitung dengan rumus : $I = (F_{hkl})^2$.

Penentuan struktur kristal dapat dilakukan dengan metode difraksi. Difraksi adalah suatu metode eksperimen hamburan elastis, dimana proses transfer/perubahan energi dapat diabaikan dalam proses hamburan tersebut. Informasi yang diperoleh dari metode difraksi ini yakni data koordinat atom-atom dalam kristal yang **mendasari sifat** dan karakteristik bahan pada umumnya.

Beberapa metode difraksi yang dapat dilakukan sehubungan dengan penentuan koordinat atom-atom yaitu difraksi sinar-X dan neutron. Kedua metode ini saling mengisi (komplemen), ada bahan yang

baik ditentukan oleh sinar-X dan sebaliknya tidak baik oleh neutron. Sebagai contoh suatu bahan yang baik ditentukan oleh neutron yakni yang mempunyai unsur ringan seperti oksigen dan hidrogen. Dalam beberapa hal penggunaan neutron untuk penelitian bahan sering memberikan informasi yang tidak mungkin diperoleh dengan teknik lainnya. Hal ini disebabkan neutron mempunyai sifat-sifat khusus yang menguntungkan.

Prinsip dasar dari masing-masing metode difraksi adalah sama yaitu harus memenuhi hukum Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$). Bila seberkas sinar-X jatuh pada suatu bahan, maka berkas ini akan didifraksikan oleh bidang kristal yang disusun oleh atom-atom (ion). Besarnya sudut difraksi θ , tergantung pada panjang gelombang target λ , dan jarak antar bidang d . Interferensi konstruktif akan muncul jika perbedaan lintasan adalah kelipatan bilangan bulat n untuk panjang gelombang tersebut.

Rietveld [8]

Penggunaan program komputer dalam simulasi merupakan pilihan yang sangat menarik dan semakin penting. Dengan tersedianya sarana komputer yang dapat melakukan perhitungan dengan cepat maka peranan program simulasi menjadi semakin menonjol dalam menyelesaikan hasil-hasil penelitian. Pemanfaatan program simulasi dapat menghemat waktu dengan hasil akhir yang dapat diandalkan. RIETAN (**RIET**veld **AN**alysis) adalah merupakan suatu paket perangkat lunak (*software*) komputer yang telah dikembangkan penggunaannya dalam metode **Rietveld** untuk menganalisis data difraksi neutron maupun difraksi sinar-x. Keunggulan metode Rietveld dibanding dengan metode lain adalah dapat memisahkan puncak-puncak pola difraksi yang saling bertumpuk dan kompleks. Simulasi pola difraksi dapat dilakukan pula oleh program ini.

Prinsip dasar dari metode Rietveld adalah menghitung intensitas pola difraksi titik

demikian berdasarkan model perhitungan yang kemudian dicocokkan dengan intensitas pola difraksi dari pengamatan. Perhitungan intensitas tersebut melibatkan fungsi profil puncak difraksi yang tergantung dari ukuran butiran, resolusi alat dan lain-lain. Proses pencocokkan itu sendiri dapat dilakukan dengan metode *least squares* atau metode optimasi. Software RIETAN menggunakan metode *least squares marquardt*. Untuk software simulasi RIETAN metode *least squares marquardt* tidak digunakan.

Metode Rietveld menganggap bahwa setiap titik pada pola difraksi sebagai suatu pengamatan tunggal yang mungkin mengandung kontribusi sejumlah refleksi Bragg yang berbeda. Untuk mewujudkan hal ini dipilih fungsi yang sesuai dengan bentuk profil puncak yang muncul pada pola difraksi suatu kristal. Intensitas yang diamati (hasil percobaan), $Y_i(0)$ pada step tertentu i , dimodelkan/dicocokkan oleh intensitas hasil perhitungan $Y_i(c)$ sebagai berikut :

$$Y_i(c) = \sum_k s |F_k|^2 m_k P_k L(\theta) G(\Delta\theta_{ik}) + Y_{ib}(c) \quad (2)$$

$$|F_k|^2 = |F_k(\text{crystal})|^2 \quad (3)$$

bila bahan bersifat magnetik, maka persamaan menjadi :

$$|F_k|^2 = |F_k(\text{crystal})|^2 + |F_k(\text{magn})|^2 \quad (4)$$

$$\Delta\theta_{ik} = \theta_i - \theta_k \quad (5)$$

Keterangan :

- K = jumlah refleksi
- s = faktor skala
- F_k = faktor struktur
- m_k = multiplisitas
- P_k = faktor koreksi untuk kecenderungan berorientasi
- $L(\theta_k)$ = faktor Lorentz dan polarisasi
- $G(\Delta\theta_{ik})$ = fungsi bentuk profil
- $Y_{ib}(c)$ = intensitas latar belakang (*background*)
- θ_i = sudut hamburan
- θ_k = sudut Bragg

- $F_k(\text{crystal})$ = faktor struktur kristal
- $F_k(\text{magn})$ = faktor magnetik = 0 untuk bahan yang tidak bersifat magnetik

Ukuran Crystallite

Bila ukuran dari kristal individu kurang dari $0,1 \mu\text{m}$ (1000 \AA) biasa digunakan term "crystallite size" yang dapat dihitung dengan rumus menurut pendekatan Sheerer :

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (6)$$

Dimana : λ = panjang gelombang, B = FWHM dan τ = ukuran partikel (*crystallite*)

ANALISIS STRUKTUR KRISTAL (TEORI)

Prinsip dasar dari analisis struktur kristal suatu bahan dengan difraksi sinar-x adalah berdasarkan teori hukum Bragg [10]

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad 1)$$

dimana :

- λ : panjang gelombang sinar-x ($\lambda \text{ Cu} = 1,540562 \text{ \AA}$)
- θ : sudut difraksi yang menggambarkan posisi puncak
- d_{hkl} : jarak antar bidang yang menggambarkan sistem, ukuran sel satuan dan indeks Miller bidang tersebut.

Struktur kristal suatu bahan menentukan pola difraksi suatu bahan tersebut, lebih spesifik lagi bahwa bentuk dan besar sel satuan menentukan kedudukan sudut suatu garis atau puncak difraksi dan susunan atom (koordinat atom) dalam sel satuan yang menentukan intensitas relatif. Di bawah ini suatu bahan berbentuk kristal dapat dinyatakan dalam 2 (dua) bentuk yakni *profile* pola difraksi dan struktur kristal [10] :

Struktur kristal	Pola difraksi
Terdiri dari : Sel satuan \longleftrightarrow Posisi atom \longleftrightarrow	Terdiri dari : Kedudukan garis puncak Intensitas garis puncak

Bila suatu bahan diketahui, maka bahan tersebut memiliki pola difraksi tertentu, tetapi sebaliknya dari suatu pola difraksi tidak dapat ditentukan strukturnya secara langsung.

Penentuan struktur yang tidak diketahui dapat diproses dalam 3 tahapan :

- Bentuk dan besar sel satuan dari kedudukan posisi sudut dari garis pola difraksi
- Jumlah atom dalam sel satuan, dan komposisi kimia spesimen dan rapat massanya
- Kedudukan posisi atom dalam sel satuan dapat dicari dari intensitas relatif dari garis puncak difraksi.

Dengan metode Rietveld menggunakan program RIETAN, GSAS, SHADOW, RIETICA dll ke tiga tahapan proses tersebut dapat dengan mudah dianalisis baik berasal dari data difraksi neutron maupun sinar-x untuk menentukan struktur kristal suatu bahan.

Sifat bawaan profile (*Intrinsic profile*) [10, 15]

Di dalam produk kristal sempurna memiliki sifat bawaan profile dan terjadi suatu sifat dinamika difraksi dari hamburan sinar-x, yakni refleksi lebar *inherent*. Refleksi ini disebut dengan *Darwin width*. Lebar *inherent* ini adalah suatu hasil sederhana yang berdasarkan atas prinsip dasar atau aturan dasar yang tidak tentu. Dari pengertian ini dapat dijelaskan bahwa lokasi foton di dalam kristalit dibatasi oleh volume yang kecil, dimana koefisien absorpsi dari specimen inilah yang dikehendaki. Artinya bahwa Δp harus dibatasi dan diseling dengan $\Delta \lambda$ ($\Delta p = h/\Delta \lambda$). Profil *Darwin* kadang kadang digambarkan oleh fungsi *Lorenszian*. Ada dua contoh efek fisika dasar yang akan melebarkan fungsi dari bentuk profil, dimana lebar *inherent* terdapat kontribusi specimen atas profil pengamatan.

Sherrer untuk pertama kali menyatakan bahwa ukuran kristal menurun kira-kira dibawah 1 μm , dan profil integral lebar

puncak B (FWHM) akan menaik menurut persamaan :

$$B = \frac{0.9\lambda}{D \cos \theta} \quad 2)$$

Dimana D adalah ukuran kristal dari data intensitas difraksi sinar-x

$$B = k\varepsilon \tan \theta \quad 3)$$

Dimana k adalah konstanta, θ = sudut Bragg dan ε = regangan mikro (*micro strain*) tergantung nilai dari suatu definisi regangan micro yang digunakan (Langford dan Delhetz *et al.*, 1988) [10]

Kedua efek pelebaran specimen tersebut umumnya adalah sebagai pemodelan symmetric, akan tetapi perpanjangan regangan atau penyusutan regangan mikro tidak diperlukan pada pemodelan ini. Ketidak homogenan ini mungkin juga bersumber dari sejumlah data $\tan \theta$ (Langford dan Louer 1991) [10]. Pengertian ini dapat dikatakan pula bahwa profil puncak difraksi sinar-x umumnya melebar yang disebabkan oleh ukuran kristalit sangat kecil, regangan mikro akibat dislokasi dan ketidak teraturan susunan atom (*stacking faults*). Sehingga pelebaran puncak (FWHM) dapat digunakan untuk analisis bahan.

Kontribusi ukuran kristalit dan microstrain

Pelebaran sebagai fungsi sudut Bragg merupakan kontribusi ukuran kristalit dan regangan mikro. Pengaruh ketergantungan sudut Bragg dari ukuran kristalit murni dan regangan mikro mengacu pada persamaan (2) dan (3). Williamson–Hall (1953)[10] telah membuat kurva antar $\beta \cos \theta/\lambda$ vs $k\eta \sin \theta/\lambda$ menghasilkan garis slop η dan y-intersep λ/D , dimana β adalah FWHM (*full-width-at half-maximum intensity*).

Regangan micro η kristalit zeolit dan ukuran kristalit D dihitung berdasarkan persamaan Hall's [11] seperti berikut :

$$\frac{B \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.90}{D} + 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad 4)$$

Penggunaan program RIETAN atau Igor Pro dengan suatu model yang *simple* ini dapat menentukan regangan mikro η , dan ukuran kristalit D secara simultan.

METODE PERCOBAAN

Bahan

Bahan uji yang digunakan adalah bongkahan zeolit alam dari Lampung, Malang dan Bayah. Semua bahan diperoleh dari PT. Minatama Mineral.

Alat

Difraktometer Sinar-X, buatan Shimadzu Type XD-610 P3IB – BATAN, timbangan analitik, *furnace* (maksimum 1000 °C), Program RIETAN, program *CrystalMaker* dan Igor Pro.

Tata Kerja

Bahan uji zeolit alam yang akan digunakan dipreparasi terlebih dahulu dengan menghaluskan ukuran melalui beberapa tingkatan, yaitu mulai dari peremukan (*crushing*), penggerusan (*grinding*), sampai dengan pengayaan (*sieving*). Tujuan dari tahapan ini adalah untuk memperoleh ukuran besar butir zelit yang diperlukan - 7+10 mesh dan -20+48 mesh.

Aktifasi

Berdasarkan penelitian sebelumnya, terdapat beberapa cara untuk mengaktifasi zeolit antara lain dengan pemanasan, penambahan asam sulfat dan NaOH. Akibat dari perlakuan tersebut diperkirakan dapat merubah besarnya kapasitas tukar kation zeolit. Aktifasi fisis zeolit melalui pemanasan pada suhu 105 °C, sebanyak 50 gram zeolit dengan ukuran -7+10 mesh dan -20+48 mesh dipanaskan masing-masing pada temperatur 105°C selama 6 jam, dan kemudian dikarakterisasi.

Pengukuran dengan XRD.

Data difraksi Sinar-X dari cuplikan zeolit, dengan ukuran -7+10 mesh dan -20+48 mesh diukur secara tanpa *insitu*. Artinya pengukuran data difraksi sinar-X dilakukan pada suhu kamar. Selanjutnya dianalisis dengan metode Rietveld menggunakan program RIETAN. Pengambilan data dilakukan pada kondisi operasi : *Target* : Cu-K α , *Voltage* : 30 KV, *Current* : 30 mA, pada jangkauan (*range*) sudut $2\theta = 5^\circ$ sampai 50° dengan selang antara (*step width*) $0,05^\circ$ dan panjang gelombang yang digunakan $\lambda=1,540562 \text{ \AA}$

Analisis Rietveld

Analisis penghalusan (*refinement*) dengan Program RIETAN dilakukan dengan cara memasukkan dua jenis data yakni data parameter struktur dan intensitas difraksi sinar-X. Data parameter struktur adalah data masukan model perhitungan yang diambil dari referensi sebagai acuan. Sedangkan data intensitas berasal dari intensitas difraksi sinar-X cuplikan zeolit. Kemudian kedua data parameter struktur dan intensitas difraksi sinar-X dari cuplikan tersebut dianalisis dengan metode Rietveld menggunakan Program RIETAN. Penghalusan dilakukan dengan menggunakan cara *Nonlinear least-squares fitting by the Maquardt method* [8].

Analisis Crystal Maker

Gambar struktur 3D, panjang dan sudut ikatan hasil analisis penghalusan (*refinement*) dengan Program RIETAN dilakukan dengan cara memasukkan dua jenis data yakni data hasil akhir parameter struktur dan grup ruang (*space group*) kisi *Bravais orthorombic* dan *monoclinic*. Data parameter struktur adalah data parameter kisi, geometri sudut, posisi atom yang diambil dari data hasil penghalusan RIETAN. Sedangkan grup ruang berasal dari referensi sebagai acuan. Kemudian kedua data tersebut dianalisis dengan program *CrystalMaker* menggunakan *Macintosh 7100/80 w Komputer* [9].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penghalusan fasa Mordenit dan Klinoptilolit

Penghalusan dilakukan dengan cara mengasumsikan bahwa zeolit alam Bayah, Lampung mengandung fasa klinoptilolit bentuk poli kation dengan parameter struktur [5] : simetri grup ruang : $C_{12/m1}$ (No. 12), sistim kristal : Monoklinik, parameter kisi : $a = 17.662$, $b = 17.911$, $c = 7.407 \text{ \AA}$, sudut antar sumbu : $\alpha = 90.0$, $\beta = 116.4$, $\gamma = 90.0^\circ$. Posisi atom (Tabel 1). Zeolit Malang mengandung fasa mordenit bentuk poli kation memiliki data parameter struktur [4] : simetri grup ruang : $Cmcm$ (No. 63), sistim kristal : *Ortorombik*, parameter kisi : $a = 18.11$, $b = 20.53$, $c = 7.528 \text{ \AA}$, sudut antar sumbu : $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$, $\gamma = 90.0^\circ$. Posisi atom (Tabel 2). Kemudian masing-masing kedua fasa tersebut dianalisis dengan metode Rietveld menggunakan program RIETAN.

Zeolit Bayah dan Lampung

Tahapan penghalusan (*refinement*) dilakukan dengan cara memasukan *species* atom dari urutan kadar unsur tertinggi dalam zeolit pada masing-masing fasa secara *trial and error* hingga diperoleh nilai konvergen. Dari hasil akhir penghalusan dengan RIETAN secara *trial and error* ternyata diperoleh fasa klinoptilolit bentuk poli kation K-Mg.

Data parameter struktur zeolit Bayah dan Lampung hasil penghalusan akhir RIETAN disajikan pada Tabel 3. Data parameter struktur tersebut menggambarkan data posisi atom, parameter kisi, fraksi massa dan lain-lain hasil penghalusan RIETAN dari struktur sangkar zeolit Bayah dan Lampung. Dari hasil analisis diperoleh konfirmasi bahwa zeolit alam Bayah dan Lampung mengandung fasa yang sama yakni fasa klinoptilolit grup ruang $C_{2/m}$ bersistim kisi Bravais *base-centered* monoklinik. Ternyata bahwa pada daerah lokasi ini didominasi oleh fasa klinoptilolit, sesuai dengan hasil penelitian sebelumnya pada daerah lokasi Desa Suwakan Bayah

Selatan mengandung fraksi berat yang sama, yakni didominasi oleh fasa klinoptilolit. Kualitas fitting (*criteria-of-fit*) diperoleh $Rwp = 10,34 \%$ dan *goodness-of-fit*, $S = 1,5904$.

Dari Tabel 3 terlihat bahwa data parameter struktur fasa klinoptilolit pada atom Mg dan K (K1 dan K2), diperoleh faktor hunian (g) untuk atom Mg = 0,04 dan K (K1 = 1,04 dan K2 = 0,5) dengan jumlah atom dalam sel satuan berturut-turut adalah 0,1592 (atom Mg) dan 5,1687 (atom K), sehingga diperoleh rumus kimia kristalografi dalam sel satuan adalah $K_{5,17} Mg_{0,16} (Al_6 Si_{30} O_{72}) \cdot 24H_2O$. Jumlah atom n dari kedua fasa zeolit tersebut adalah hasil dari perkalian *Wyckoff position* dengan faktor hunian (g) seperti yang terlihat data posisi atom dan parameter struktur pada Tabel 3.

Zeolit Malang

Tahapan penghalusan (*refinement*) dilakukan dengan cara memasukan *species* atom dari urutan kadar unsur tertinggi dalam zeolit [14] pada fasa mordenit secara *trial and error* hingga diperoleh nilai konvergen. Dari hasil akhir penghalusan dengan RIETAN secara *trial and error* ternyata diperoleh fasa mordenit dalam bentuk poli kation Ca-Na.

Data parameter struktur zeolit alam Malang hasil penghalusan akhir RIETAN disajikan pada Tabel 4. Data parameter struktur tersebut menggambarkan data posisi atom, parameter kisi, fraksi massa dan lain-lain hasil penghalusan RIETAN dari struktur sangkar zeolit Malang. Dari hasil analisis diperoleh konfirmasi bahwa zeolit alam Malang mengandung fasa Mordenit grup ruang $Cmcm$ bersistim kisi Bravais *base-centered* ortorombik. Kualitas fitting (*criteria-of-fit*) diperoleh $Rwp = 10,34 \%$ dan *goodness-of-fit*, $S = 1,5904$.

Dari Tabel 4 terlihat bahwa data parameter struktur fasa mordenit pada atom Ca dan Na (Na1 dan Na2), diperoleh faktor hunian (g) untuk atom Ca = 0,28 dan Na (Na1 = 1,00 dan Na2 = 0,41) dengan jumlah atom dalam sel satuan berturut-turut adalah

1,1310 (atom Ca) + 5,6268 (atom Na), sehingga fasa mordenit diperoleh rumus kimia kristalografi dalam sel satuan adalah $\text{Na}_{5,63} \text{Ca}_{1,13} (\text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96}) \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Jumlah atom n dari kedua fasa zeolit tersebut adalah hasil dari perkalian *Wyckoff position* dengan faktor hunian (g) seperti yang terlihat data parameter struktur pada Tabel 4.

Untuk lebih meyakinkan dan kesempurnaan penelitian ini, pada tahap awal diukur data intensitas difraksi dari standar mordenit yang dapat dianggap sebagai faktor koreksi. Kondisi parameter operasi instrumen sama dengan cuplikan zeolit Bayah dan Lampung. Pengukuran standar mordenit ini bertujuan untuk membandingkan pola difraksi fasa mordenit dalam zeolit alam Bayah,

Lampung dan Malang. Profil pola difraksi standar mordenit dan zeolit alam Bayah & Lampung serta zeolit alam Malang disajikan pada Gambar 3.

Berdasarkan asumsi data-data tersebut hasil akhir penghalusan dengan RIETAN fasa klinoptilolit dan mordenit pada bahan zeolit alam Bayah & Lampung dan zeolit Malang serta standar mordenit seperti terlihat pada Gambar 3. Bentuk profil pola difraksi pada skala $2\theta = 5^\circ - 55^\circ$ ini menggambarkan kecocokan atau kesesuaian (*fitting*) intensitas difraktogram berkas sinar-x antara pengamatan dengan perhitungan hasil penghalusan RIETAN. Tanda (+) adalah data hasil pengamatan, garis malar (—) adalah data perhitungan, garis vertikal (|) dan (|) dibawahnya

Tabel 3. Data parameter struktur zeolit Bayah dan Lampung, hasil penghalusan RIETAN

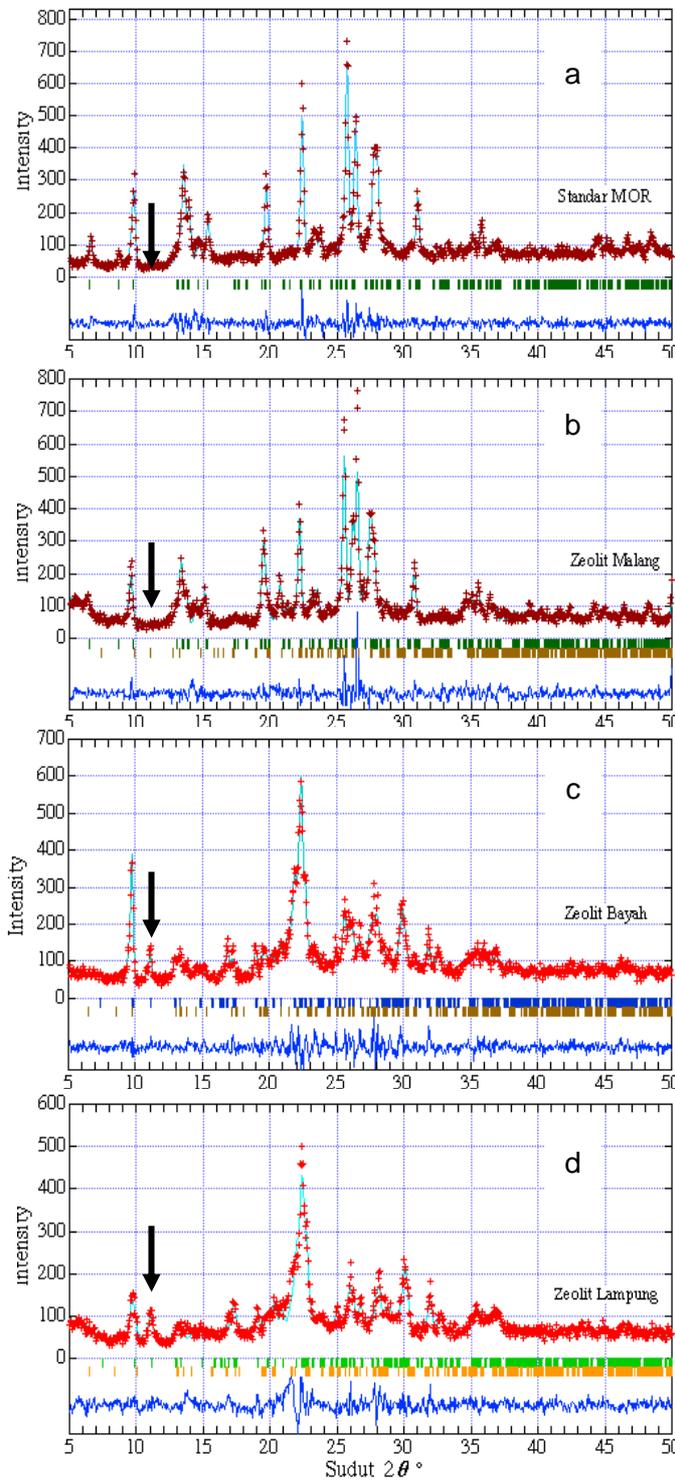
Kualitas fitting : Rwp = 10,34 % dan S = 1,5904											
Bayah : RI = 2,47, RF = 1,05						Lampung : RI = 2,68, RF = 1,23					
Atom	Wcf	g	x	y	z	Atom	Wcf	g	x	y	Z
Mg	4	0,04	0,2(5)	0,50	0,7(3)	Mg	4	0,04	0,2(5)	0,50	0,7(3)
K1	4	1,04	0,24(4)	0,50	0,33(5)	K1	4	1,04	0,24(4)	0,50	0,33(5)
K2	2	0,05	0,00	0,50	0,00	K2	2	0,05	0,00	0,50	0,00
Al1	2	1	0,00	0,50	0,50	Al1	2	1	0,00	0,50	0,50
Al2	4	1	0,00	0,25	0,00	Al2	4	1	0,00	0,25	0,00
O1	4	1	0,31(5)	0,50	0,2(1)	O1	4	1	0,31(5)	0,50	0,2(1)
O2	8	1	0,28(7)	0,18(7)	0,6(1)	O2	8	1	0,28(7)	0,18(7)	0,6(1)
O3	8	1	0,2(1)	0,2(1)	0,3(2)	O3	8	1	0,2(1)	0,2(1)	0,3(2)
O4	8	1	0,27(9)	0,1(1)	0,33(6)	O4	8	1	0,27(9)	0,1(1)	0,33(6)
O5	4	1	0,00	0,23(8)	0,50	O5	4	1	0,00	0,23(8)	0,50
O6	8	1	0,03(5)	0,09(2)	-0,2(1)	O6	8	1	0,03(5)	0,09(2)	-0,2(1)
O7	8	1	0,22(5)	0,12(3)	0,7(1)	O7	8	1	0,22(5)	0,12(3)	0,7(1)
O8	8	1	0,01(7)	0,3(2)	0,3(2)	O8	8	1	0,01(7)	0,3(2)	0,3(2)
O9	8	1	0,31(7)	0,25(7)	0,3(2)	O9	8	1	0,31(7)	0,25(7)	0,3(2)
O10	8	1	0,01(8)	0,3(2)	0,3(2)	O10	8	1	0,01(8)	0,3(2)	0,3(2)
Si1	8	1	0,25(8)	0,42(8)	0,7(1)	Si1	8	1	0,25(8)	0,42(8)	0,7(1)
Si2	8	1	0,26(5)	0,21(7)	0,8(1)	Si2	8	1	0,26(5)	0,21(7)	0,8(1)
Si3	8	1	-0,03(3)	0,42(2)	0,26(2)	Si3	8	1	-0,03(3)	0,42(2)	0,26(2)
Si4	2	1	0,00	0,00	0,46(2)	Si4	2	1	0,00	0,00	0,46(2)
Si5	4	1	0,52(5)	0,26(4)	0,00	Si5	4	1	0,52(5)	0,26(4)	0,00

Sumber Target : Co-K α , $\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$, a = 18,01(3) \AA , b = 17,93(3) \AA dan c = 7,44(3) \AA , grup ruang C2/m, monoklinik, jumlah atom dalam sel satuan : Mg = 0,159, K = 5,168, Al = 6, Si = 30 dan O = 72

Keterangan : g = faktor hunian, Wcf = posisi *Wyckoff*, x,y,z = koordinat atom, R = indeks reliabilitas, Rwp = R- bobot pola difraksi, RI = R-intensitas Bragg, RF = R-faktor struktur dan S = *goodness-of-fit*

adalah masing-masing posisi puncak dan indeks fasa (indeks Miller) klinoptilolit dan mordenit dan garis mendatar (—) dibawah

garis vertikal adalah gambaran selisih pengamatan dengan perhitungan.



Gambar 3. Profil pola difraksi zeolit alam hasil penghalusan RIETAN a) Standar Mordenit, b) Zeolit alam Malang, c) Zeolit alam Bayah dan d) Zeolit alam Lampung

Tabel 4. Data parameter struktur **zeolit Malang**, hasil penghalusan RIETAN

Kualitas fitting : Rwp = 10,34 % dan S = 1,5904						
Zeolit Malang : RI = 2,68, RF = 1,23, dan Fraksi berat = 66,87 %(MOR), 33,13%(CLIP)						
Atom	Wyckoff	g	x	y	z	
Ca	4	0,28	0,00	0,50	0,00	
Na1	4	1,00	0,00	0,50	0,00	
Na2	4	0,41	0,00	0,37(2)	0,75	
Al1	4	1	0,00	0,32(1)	0,25	
Al2	4	1	0,00	0,18(4)	0,25	
O1	16	1	0,14(1)	0,440(5)	0,33(1)	
O2	16	1	0,12(2)	0,156(7)	0,45(1)	
O3	16	1	0,30(4)	0,415(6)	0,43(1)	
O4	8	1	0,08(3)	0,30(2)	0,25	
O5	8	1	0,18(3)	0,15(1)	0,75	
O6	8	1	0,17(2)	0,307(8)	0,75	
O7	8	1	0,41(2)	0,50	0,50	
O8	8	1	0,25	0,25	0,50	
O9	4	1	0,00	-0,01(1)	0,25	
O10	4	1	0,00	0,13(1)	0,25	
Si1	16	1	0,268(7)	0,416(3)	0,543(8)	
Si2	16	1	0,19(1)	0,198(3)	0,545(8)	
Si3	8	0,5	0,08(1)	0,38(1)	0,25	
Si4	8	0,5	0,08(1)	0,19(4)	0,25	
-	-	-	-	-	-	-

Sumber Target : Co-K α , $\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$, a = 18,115(8) \AA , b = 20,520(9) \AA dan c = 7,515(2) \AA , grup ruang Cmcm, ortorombik, jumlah atom dalam sel satuan : Ca = 1,13, Na = 5,63, Al = 8, Si = 40 dan O = 96

Hasil akhir penghalusan RIETAN fasa klinoptilolit bentuk poli kation K, Mg dan mordenit bentuk poli kation Ca, Na, terlihat bahwa puncak-puncak hasil perhitungan garis malar (—) mendekati kesesuaian dengan puncak-puncak hasil pengamatan marker (+), berarti bahwa proses penghalusan telah mendekati kesempurnaan yang telah memberikan nilai kesesuaian (*criteria-of-fit*), *goodness-of-fit*, S = 1,5904.

Puncak 1 dan 2 hasil penghalusan RIETAN

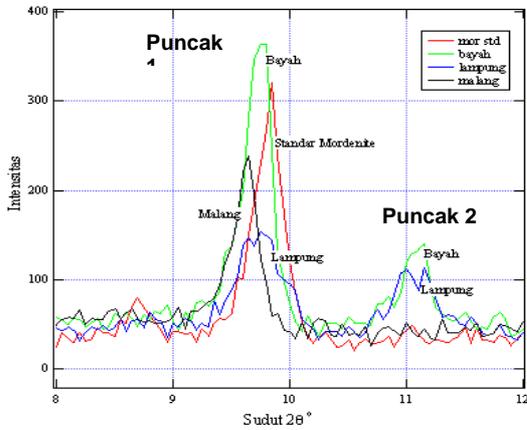
Tiga puncak Bragg indeks Miller tunggal dengan intensitas cukup tinggi pada daerah skala sudut $2\theta = 5^\circ - 15^\circ$ yang dapat memberikan ciri yang nyata untuk membedakan milik fasa mordenit dan klinoptilolit, sedangkan di atas sudut $2\theta = 15^\circ$ memiliki puncak Bragg ganda yang lebar, indeks fasa (indeks Miller) ganda

dan menumpuk, sehingga sulit teridentifikasi dan dengan *Background* yang tinggi. 3 (tiga) puncak Bragg milik fasa mordenit pada bidang (110) (020) dan (200) masing-masing terletak pada sudut $2\theta = 7,553^\circ, 10,003^\circ$ dan $11,335^\circ$ yang berimpit dengan puncak Bragg milik fasa klinoptilolit terletak pada sudut $2\theta = 11,451^\circ$ bidang (020) dan 2 (dua) puncak Bragg milik fasa klinoptilolit terletak pada sudut $2\theta = 8,603^\circ$ bidang (110) dan puncak yang dapat membedakan dengan jelas antara fasa klinoptilolit dan mordenit terletak pada sudut $2\theta = 12,865^\circ$, bidang (200) milik fasa klinoptilolit.

puncak 1 (Gambar 4) :

Zeolit std mordenit garis warna merah pada bidang (200) sudut $2\theta = 9,818^\circ$, zeolit Bayah garis warna hijau pada bidang (020) sudut $2\theta = 9,731^\circ$, zeolit Lampung garis

warna biru pada bidang (200) sudut $2\theta = 9,740^\circ$, zeolit Malang garis warna hitam pada bidang (200) sudut $2\theta = 9,621^\circ$.



Gambar 4. Puncak 1 dan 2 zeolit alam Bayah, Lampung, Malang dan standar Mordenit (*raw data*) hasil Spektrometer Sinar-X (XRD) P3IB-BATAN. Profil pola difraksi zeolit alam pada skala antara sudut $2\theta = 8,00^\circ$ s.d 12°

Puncak 2 (Gambar 4) :

Zeolit Bayah (garis warna hijau pada bidang (020) sudut $2\theta = 11,081^\circ$, zeolit Lampung (garis warna biru pada bidang (200) sudut $2\theta = 11,066^\circ$) di dominasi zeolit clinoptilolite

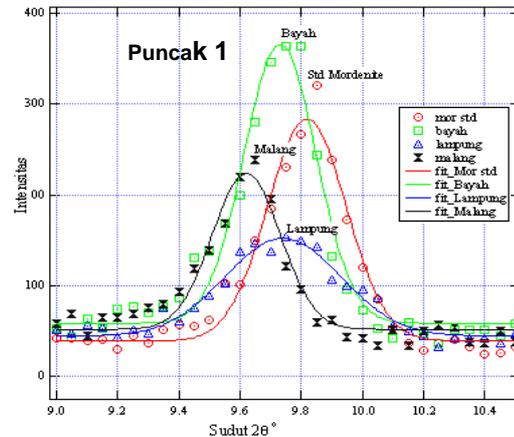
Puncak 1 (Gambar 5)

Rocking curve 1 (puncak 1) zeolit alam hasil fitting antara sudut $2\theta = 9,0^\circ$ s.d $10,5^\circ$ menggunakan program Igor Pro. Terlihat bahwa pada posisi antara sudut 2θ ini zeolit alam Bayah, Lampung dan Malang semuanya merefleksikan sudut Bragg, seperti nampak jelas pada Gambar 5.

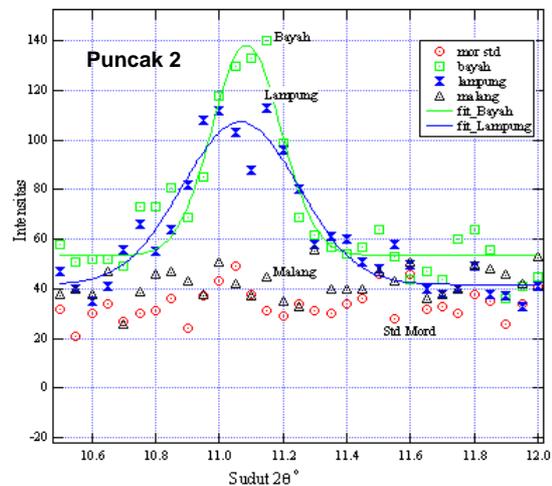
Puncak 2 (Gambar 6)

Rocking curve 2 (puncak 2) zeolit alam hasil fitting antara sudut $2\theta = 10,70^\circ$ s.d $12,5^\circ$ menggunakan program RIETAN. Terlihat bahwa pada posisi antara sudut 2θ ini hanya zeolit alam Bayah dan Lampung yang merefleksikan sudut Bragg, seperti

nampak jelas pada Gambar 6. Suatu ciri bahwa zeolit alam ini berfasa klinoptilolit.



Gambar 5. Rocking curve 1 (puncak no.1) zeolit alam hasil fitting a) puncak garis warna hijau zeolit Bayah pada sudut $2\theta = 9,731^\circ$, Puncak warna merah zeolit mordenit standar pada sudut $2\theta = 9,818^\circ$, puncak warna biru zeolit Lampung pada sudut $2\theta = 9,740^\circ$ dan puncak warna hitam zeolit Bayah pada $9,621^\circ$



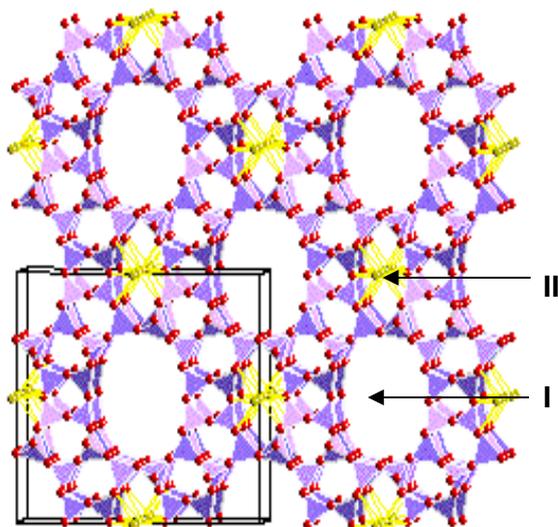
Gambar 6. Rocking curve 2 (puncak no.2) zeolit alam hasil fitting a) puncak warna biru zeolit Lampung pada sudut $2\theta = 11,066^\circ$ dan puncak warna hijau zeolit Bayah pada sudut $2\theta = 11,084^\circ$

Dari hasil kajiing puncak Bragg 1 dan 2 inilah yang dapat membedakan kedua jenis zeolit alam, bahwa zeolit Bayah dan Lampung berfasa klinoptilolit dan zeolit alam Malang berfasa mordenit, seperti

nampak pada Gambar 5 dan 6. Penentuan fasa dari ketiga daerah zeolit alam tersebut adalah berdasarkan hasil kaji penghalusan struktur kristal dengan program Igor Pro, seperti dijelaskan dimuka.

Ukuran rongga (cavity)

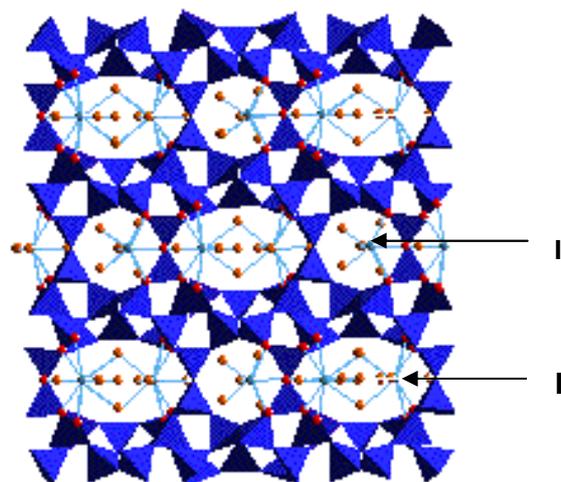
Crystal Maker



Gambar 3. Kerangka struktur Sangkar zeolit *mordenit* (Malang), dalam ruang 3D hasil program *Crystal Maker*, **S8R** (I), diameter Poros = 11,435 Å dan **S12R** (II), diameter Poros = 7,730 Å

Gambar 3 adalah bentuk struktur sangkar zeolit *mordenit* dalam ruang tiga dimensi (3D) hasil program *Crystal Maker*. Data struktur diperoleh dari hasil penghalusan (*refinement*) dengan RIETAN. Data parameter struktur : simetri grup ruang : Cmcm (No. 63), sistim kristal : *Ortorombik*, parameter kisi : $a = 18.11$, $b = 20.53$, $c = 7.528$ Å, sudut antar sumbu : $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$, $\gamma = 90.0^\circ$, koordinat atom *Mordenit* dalam unit sel (Tabel 4) adalah sebagai data masukan untuk menggambar bentuk struktur sangkar dengan menggunakan program *Crystal Maker*. Pada gambar tersebut terlihat bahwa struktur sangkar *mordenit* mempunyai kelas SBU : 5-1 yang memiliki 2 (dua) rongga utama. Rongga pertama dibatasi 8 oksigen (S-8R), berdiameter 7,09 Å, ditempati oleh logam

alkali dan dan alkali tanah ($K > Ca > Fe > Mg > Na > Mn$), rongga ke dua lebih besar dibatasi 12 oksigen (S-12R), berdiameter 10,42 Å, hanya ditempati oleh molekul air, seperti terlihat pada Gambar 3.



Gambar 4. Kerangka struktur Sangkar Zeolit *Clinoptilolite* (Bayah dan Lampung) dalam ruang 3D hasil program *Crystal Maker*, **S10R** (I), diameter Poros = 10,685 Å dan **S8R** (II) diameter PorosI = 8,193 Å

Gambar 4 adalah bentuk struktur sangkar zeolit *clinoptilolit* dalam ruang tiga dimensi (3D) hasil program *Crystal Maker*. Data struktur diperoleh dari hasil penghalusan (*refinement*) dengan RIETAN. Data parameter struktur: simetri grup ruang: $C12/m1$ (No. 12), sistim kristal: *Monoklinik*, parameter kisi: $a = 17.662$, $b = 17.911$, $c = 7.407$ Å, sudut antar sumbu : $\alpha = 90.0$, $\beta = 116.4$, $\gamma = 90.0^\circ$. Posisi atom (Tabel 3) adalah sebagai data masukan untuk menggambar bentuk struktur sangkar dengan menggunakan program *Crystal Maker*. Pada gambar tersebut terlihat bahwa struktur sangkar *clinoptilolit* mempunyai kelas SBU : 4-4-1 yang memiliki 2 (dua) rongga utama. Rongga pertama dibatasi 10 oksigen (S-10R), berdiameter 10,685 Å, ditempati oleh logam alkali dan dan alkali tanah ($K > Ca > Fe > Mg > Na > Mn$), rongga ke dua lebih kecil dibatasi 8 oksigen (S-8R), berdiameter 8,193 Å, ditempati oleh

molekul air, dan logam alkali dan alkali tanah seperti terlihat pada Gambar 4.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

1. Hasil akhir penghalusan dengan RIETAN memberikan tingkat reliabilitas Rwp sebesar 10,34% dan $S = \text{goodness-of-fit}$, $S = 1,5904$
2. Zeolit alam Bayah dan Lampung mengandung fasa yang didominasi oleh fasa **klinoptilolit** yakni : fasa klinoptilolit bentuk poli kation K-Mg dengan komposisi rumus kimia adalah : $K_{5,17} Mg_{0,16} (Al_6 Si_{30} O_{72}) \cdot 24H_2O$. *Cavity* : **S10R** (I), diameter Poros = 10,685 Å **dan S8R** (II), diameter Poros = 8,193 Å
3. Zeolit alam Malang mengandung fasa yang didominasi oleh fasa **mordenit** bentuk poli kation Ca-Na dengan komposisi rumus kimia adalah $Na_{5,63} Ca_{1,13} (Al_8 Si_{40} O_{96}) \cdot 22H_2O$. *Cavity* : **S8R** (I), diameter Poros = 11,435 Å **dan S12R** (II), diameter Poros = 7,730 Å
4. Berdasarkan analisis struktur dengan metode Rietveld menggunakan program RIETAN, bahwa zeolit Bayah dan Lampung adalah berfasa klinoptilolit memiliki kapasitas tukar kation lebih tinggi dibanding zeolit alam Malang berfasa mordenit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada kepala PTBIN, kepala Balai Spektrometer beserta staf dan teknisi, ketua beserta anggota KPTF dan semua pihak yang telah membantu dan memberikan dorongan hingga selesainya percobaan ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. J.V. Smith. 1988. Topochemistry of Zeolites and Related Material 1, Topology and Geometry, Chem. Rev. 88, 149-182.
2. Las T. 1989. Use of Natural Zeolite for Nuclear Waste Treatment, PhD Thesis, Dept. Applied Chemistry, University of Salford, England.
3. Dyer.A. 1988. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Son Ltd, Chichester.
4. K. Koyama and Y. Takeuchi. 1977. Z. Kristallogr. 145, 216-239.
5. V. Gramlich. 1971. PhD dissertation, ETH, Zurich.
6. Thamzil Las. 1995-1997. Pemanfaatan Mineral Zeolit untuk pengolahan limbah, Riset Unggulan Terpadu, PTPLR-BATAN.
7. Agustina Eliyanti. 1992. Physical and Chemical Properties of Dealuminated Indonesian Natural Mordenite and Evaluation as a Cracking Catalyst, Thesis submitted in partial fulfilment for the degree of Master of Science, Pascasarjana Program Strudi Materials Science, Universitas Indonesia.
8. Izumi. F. 1989. Rietveld Analysis System, RIETAN, Part I, Asoftware Package for the Rietveld Analysis and Simulation of X-Ray and Neutron Diffraction Patterns, Rigaku J6, No.1 10.
9. D. Palmer. 1995. Crystal Maker, Iterative Crystallography for Macintosh, Version 1.1- User Manual, Lynxvale Ltd, 20 Trumpington Street, Cmbridge, England.
10. Tsitsishvili G.V., dkk. 1992. "Natural Zeolit" Ellis Horwood Limited.
11. Tsitsishvill G.V., dkk. 1995. "Natural Zeolit" Ellis Horwood Limited.
12. Meier W.M. 1961. The Crystal Structur of Mordenit (ptilolite), Zeitschrift fur Kristallographie, Bd. 115, S 439-449.

13. Alberti A., Davoli P., and Vezzalini. 1986. "The Crystal Structur Refinement of a Natural Mordenit", Zeitschrift Kristallographie 175.
14. Lenny Marilyn Estiaty, Dewi Fatimah and Yoshiaki Oto. 2003. Improvement of Animal Manure by Mixing with Natural Zeolite, Jurnal Zeolit Indonesia Vol.2 No.1, 37-44