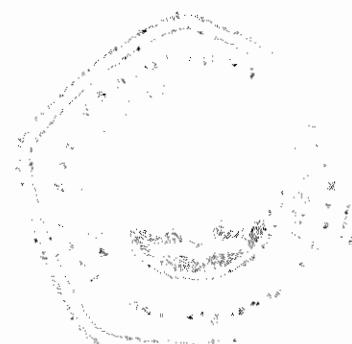




@Hery Cipta with IPB University

KARAKTERISASI ZEOLIT ALAMI TERMODIFIKASI ASAM



HERY JON



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2001**

IPB University

Hak Cipta dihimpun Untuk melindungi
1. Dilarang melakukan aksara dan tata letak yang berbeda dari yang ada pada buku ini.
2. Pengolahan buku harus mempertahankan penulisan, gambaran, perilisan yang masih bersifat hukum dan dilakukan dengan cara:
b. Mengolahan hasilnya dengan jujur dan wajar IPB University.



RINGKASAN

ERY JON. Karakterisasi Zeolit Alami Termodifikasi Asam (*Characterization of Acid Modified Natural Zeolite*). Dibimbing oleh HENDRA ADIJUWANA, CHAIRIL ANWAR, dan ZAINAL ALIM MAS'UD.

Dewasa ini kegunaan zeolit alami maupun sintetik terus dikaji. Karena nilai gunanya tersebut banyak investor yang melirik ke arah ini. Efeknya, zeolit alami menjadi sumber daya alam mineral yang bernilai ekonomis cukup tinggi. Namun, zeolit alami mempunyai aktivitas dan selektivitas yang kurang baik dalam perengkahan katalitik jika dibandingkan dengan zeolit sintetik. Jadi untuk mendapatkan kegunaan yang optimal dari zeolit alami tersebut maka zeolit alami harus dimodifikasi sebelum diaplikasikan.

Penelitian ini memodifikasi zeolit alami asal Gunung Kidul dengan HCl 6 N dan kemudian mengkarakterisasinya. Zeolit alami berwarna hijau, diasumsikan bahwa ada sejumlah ‘pengotor’ yang terdapat dalam kristal zeolit tersebut. Setelah diperlakukan dengan HCl 6 N, zeolit hasil modifikasi berwarna putih. Perubahan warna ini sudah tentu diikuti oleh perubahan struktur dan komposisi. Analisis difraksi sinar-X menunjukkan bahwa zeolit alami mengandung mordenit (50-75%), linoptilolit (10-30%), dan kuarsa α (1-30%). Setelah perlakuan, hanya terdiri atas mordenit (80-90%) dan kuarsa α (10-20%). Dari penelitian ini diperoleh fenomena bahwa derajat kristalinitas menurun ketika zeolit terendam lama dalam larutan asam ($pH < 2$) dan pemanasan saat pencucian Cl^- dilakukan pada sistem terbuka. Fenomena ini didukung oleh analisis spektroskopi inframerah transformasi Fourier yang menunjukkan terdapatnya puncak yang melebar pada daerah $1000-1200\text{ cm}^{-1}$. Analisis unsur menunjukkan bahwa zeolit alami dan zeolit termodifikasi asam mempunyai nisbah SiO_2/Al_2O_3 total berturut-turut adalah 3,35 dan 5,09. Selain itu dari analisis unsur diperoleh informasi bahwa zeolit termodifikasi asam terjadi densitas atom meningkat dan volume pori mengecil.

Zeolit termodifikasi asam ini diharapkan dapat digunakan sebagai katalis pada proses perengkahan katalitik atau sebagai bahan antara dalam modifikasi lanjut menuju karakter yang dimiliki oleh zeolit ZSM-5.

v



KARAKTERISASI ZEOLIT ALAMI TERMODIFIKASI ASAM

HERY JON

Skripsi

sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar

Sarjana Sains

pada

Program Studi Kimia

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT PERTANIAN BOGOR

BOGOR

2001



Judul : Karakterisasi Zeolit Alami Termodifikasi Asam
Nama : Hery Jon
NRP : G01496011

Menyetujui,

Hendraso

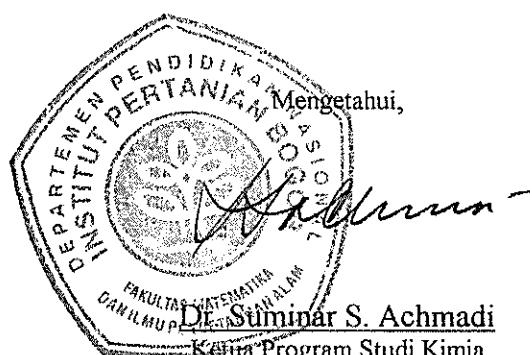
Hendra Adjuwana, MST
Pembimbing I

Chairil Anwar

Drs. Chairil Anwar, MS
Pembimbing II

Zainal Alim Mas'ud

Dr. Zainal Alim Mas'ud, DEA
Pembimbing III



Tanggal Lulus : 10 AUG 2001



RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Lubuk Linggau, Sumatera Selatan pada tanggal 4 Agustus 1978 sebagai anak kedua dari tiga bersaudara, anak dari pasangan Taslim dan Suryani.

Tahun 1996 penulis lulus dari SMA Xaverius Lubuk Linggau dan pada tahun yang sama lulus seleksi masuk IPB melalui jalur Undangan Seleksi Masuk IPB (USMI) di Program Studi S₁ Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Penulis pada semester 7 memilih minat Kimia Anorganik.

Selama mengikuti perkuliahan penulis menjadi asisten praktikum mata kuliah Kimia Dasar I pada tahun ajaran 1998/1999, Kimia Fisik II dan Kimia Fisik III pada tahun ajaran 1999/2000, Kimia Organik pada tahun ajaran 2000/2001, dan asisten responsi pada mata kuliah Kimia Organik pada tahun ajaran 2000/2001.



PRAKATA

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Sanghyang Adi Buddha, Tuhan Yang Maha Esa atas segala rahmat dan karunia-Nya sehingga karya ilmiah ini berhasil diselesaikan. Tema yang dipilih dalam penelitian yang dilaksanakan sejak bulan April 2001 ini ialah zeolit, dengan judul Karakterisasi zeolit Alami Termodifikasi Asam.

Terima kasih penulis ucapkan kepada berbagai pihak yang telah membantu penyelesaian karya ilmiah ini, antara lain Bapak Ir. Hendra Adjuwana, MST, Bapak Drs. Chairil Anwar, M.Si., dan Bapak Dr. Drs. Zainal Alim Mas'ud, DEA selaku pembimbing, serta Bapak Dr. Muhammad Hikam, DEA dari Program Pascasarjana *Material Sciences*, UI dan Ibu Dr. Suminar S. Achmadi yang telah banyak memberikan saran. Di samping itu penghargaan diberikan kepada Pak Anwir, Ibu Ambarwati, dan Ibu Cicit dari Laboratorium Analitik, Lemigas; Ibu Uci, Ibu Yus, Pak Herizal, Pak Ibrahim, Pak Ipi, Pak Kardi, dan Pak Tarjo dari Laboratorium Katalis dan Konversi, Lemigas; Pak Bermanto dari Laboratorium XRD dan SEM, Lemigas; dan Pak Drs. M. Farid, M.Si., Pak Sabur, Ibu Yenni, dan Bapak Robiah dari Laboratorium Kimia Organik, IPB yang telah banyak membantu selama persiapan pengujian sampel. Tak lupa penulis juga berterima kasih kepada teman-teman yang telah berjuang bersama-sama dalam suka dan duka selama penelitian, yaitu Kru Ciliwung 2 (Pak Gunadi, Pak Aser, Askari, Yoga), Marcel, rekan-rekan se-Lab. Kimia Organik (Arif Budiman, Jayadi, Masduki, Sarengat, Alcisipso, Ali Santoso, Agus P., Agus S., Yan, dan Hendro), dan Kru Kimia-33 lainnya. Penghargaan terdalam penulis haturkan kepada Ayah, Ibu, Hendri, dan Herniwati atas segala doa dan kasih sayangnya.

Semoga karya ilmiah ini dapat bermanfaat.

Bogor, Agustus 2001

Hery Jon



DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR GAMBAR	viii
DAFTAR LAMPIRAN	ix
PENDAHULUAN	1
TINJAUAN PUSTAKA	1
Zeolit sebagai Tinjauan Umum	1
Identifikasi Zeolit	6
BAHAN DAN METODE	8
Bahan dan Alat	8
Pembuatan Larutan HCl 3 N dan 6 N	8
Modifikasi Asam dari Zeolit Alami	8
Karakterisasi Zeolit Alami Termodifikasi Asam	8
IHASIL DAN PEMBAHASAN	10
Hasil Modifikasi	10
Analisis Difraksi Sinar-X	10
Analisis SEM	11
Analisis FTIR	11
Analisis Unsur	11
KESIMPULAN DAN SARAN	12
Kesimpulan	12
Saran	12
DAFTAR PUSTAKA	12
LAMPIRAN	14

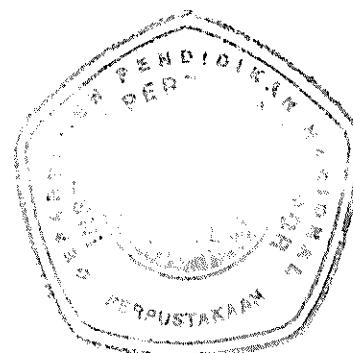


DAFTAR TABEL

	Halaman
Puncak vibrasi FTIR dari zeolit	7
Puncak vibrasi FTIR dari mordenit	7
Luas puncak $18^{\circ} - 40^{\circ}$, luas $18^{\circ} - 40^{\circ}$ terkoreksi, luas puncak total, dan derajat kristalinitas relatif dari contoh	11
Kadar oksida (b/b) dari ZEO-AWAL dan ZEO-T21	12

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Tetrahedral-tetrahedral SiO_4^{4-} yang dihubungkan satu sama lain dengan atom O	2
Unit SBU zeolit (a) SBU sederhana: S4R, S6R, S8R, D4R, D6R, kompleks 4-1 (T_5O_{10}), kompleks 5-1 (T_8O_{16}), dan kompleks 4-4-1 ($\text{T}_{10}\text{O}_{20}$) (b) SBU polihedral: α kubo-oktahedron terpancung (unit sodalit), β (oktahedron terpancung), D8R, D6R, γ (18-hedron), dan ξ (11-hedron)	2
Unit sodalit (a) model bola • = (Si atau Al) o = atom O dan (b) model garis	3
Model kerangka dari (a) zeolit A dan (b) zeolit faujasit	3
Ilustrasi penyaringan molekul oleh saluran zeolit	5
Pendekatan fase metastabil isotermal pada proses kristalisasi zeolit	6
Model aturan trapesoidal	9





DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

Zeolit termasuk kelompok tektosilikat	15
Komposisi kimia, <i>void volume</i> , parameter unit sel, dimensi saluran, rasio Si/Al, densitas, dan KTK (Kapasitas Tukar Kation) teoritis dari beberapa zeolit alami	16
Analisis kualitatif difraktogram XRD dari ZEO-AWAL	17
Analisis kualitatif difraktogram XRD dari ZEO-T1	18
Analisis kualitatif difraktogram XRD dari ZEO-T2	19
Analisis kualitatif difraktogram XRD dari ZEO-T21	20
Analisis kualitatif difraktogram XRD dari ZEO-TP	21
Analisis kuantitatif difraktogram XRD dari semua sampel	22
Contoh hasil pembangkitan data dari *.udf	23
0. Difraktogram dari ZEO-AWAL	24
1. Difraktogram dari ZEO-T1	25
2. Difraktogram dari ZEO-T2	26
3. Difraktogram dari ZEO-T21	27
4. Difraktogram dari ZEO-TP	28
5. Contoh keluaran dari difraktometer	29
6. Contoh database dari JCPDS	30
7. Contoh database dari Atlas Zeolit	31
8. Keluaran FTIR dari ZEO-AWAL	32
9. Keluaran FTIR dari ZEO-T1	34
0. Keluaran FTIR dari ZEO-T2	36
1. Keluaran FTIR dari ZEO-T21	38
2. Keluaran FTIR dari ZEO-TP	40
3. Difraktogram dari ZSM-5	42



PENDAHULUAN

Dewasa ini zeolit ZSM-5 (*Zeolite Socony Number 5*) hasil paten dari perusahaan

Oil sangat banyak digunakan untuk bahan sebagai katalis. Hal ini terutama karena sifat kimia dan sifat fisiknya yang unik. Sampai sekarang pun para peneliti masih aktif belajar keunikan dari zeolit ZSM-5. Zeolit 5 digunakan sebagai katalis pada lahan minyak bumi dan berbagai reaksi

minyak perusahaan minyak di Indonesia, memenuhi kebutuhan zeolit ZSM-5-nya, mengimpornya dari luar negeri dengan nilai rupiah US \$ 50 juta per tahun (Anwar, 1993). Untuk mengatasi ketergantungan itu maka akan serangkaian penelitian untuk memanfaatkan zeolit alami yang banyak terdapat di bumi Indonesia. Prinsip dari teknik ini adalah modifikasi zeolit alami dengan perlakuan asam. Jadi langsung mengaplikasikannya sebagai bahan pada proses perengkahan dan jika ternyata hasil katalitiknya belum optimum maka zeolit akan modifikasi asam ditata ulang kembali dan mengacu ke bahan pembentuk zeolit 5. Hal ini sangat menguntungkan jika diterapkan dengan mengimpornya.

Bahan zeolit alami tersusun oleh bermacam-macam zat kimia yang kompleks maka senyawaan yang tidak diperlukan dalam proses tidak perlu dihilangkan terlebih dahulu, tetapi nantinya yang tertinggal hanyalah strukturnya Si-Al dari zeolit alami. Untuk itu dicoba berbagai metode demineralisasi (ekstraksi dalam larutan asam) untuk mengekstraksi logam pengganggu yang terdapat dalam kerangka alaminya.

Penelitian ini bertujuan memperoleh informasi tentang perubahan struktur dan komposisi dari zeolit alami yang termodifikasi asam setelah diaktifkan dengan difraksi sinar-X bubuk (*X-ray Diffraction*), SEM (*Scanning Electron Micrograph*), FTIR (*Fourier Transform Infrared*), dan uji unsur dengan AAS.

Zeolit hasil modifikasi asam diharapkan bisa dapat menggantikan zeolit ZSM-5 yang saat ini masih diimpor atau sebagai bahan dalam modifikasi lanjut menuju karakteristik dimiliki oleh zeolit ZSM-5. Indonesia punya sumber zeolit alami yang melimpah. Semuanya itu dapat dimanfaatkan dengan benar maka hal ini dapat menjadi sumber

ekonomi negara dan mengurangi ketergantungan bangsa Indonesia terhadap ZSM-5 dari luar negeri.

Hipotesis dari penelitian ini adalah bahwa senyawa kimia yang kompleks yang terdapat secara alami di dalam zeolit alami dapat dihilangkan dengan perlakuan asam.

TINJAUAN PUSTAKA

Zeolit sebagai Tinjauan Umum

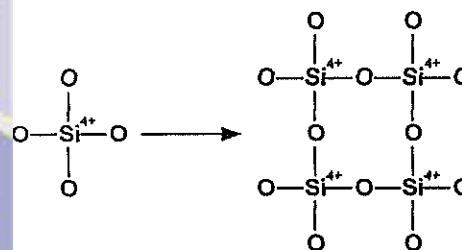
Definisi Zeolit

Zeolit adalah kristalin dari aluminosilikat alkali dan/atau alkali tanah yang terhidrasi, yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi terbuka yang dibangun oleh tetrahedral-tetrahedral SiO_4^{4-} dan AlO_4^5- dengan atom O sebagai penghubung antara atom Si dan atom Al membentuk rongga-rongga intrakristalin dan saluran-saluran yang teratur (Barrer, 1982; Dixon & Weed, 1989; Hamdan, 1992). Pada awal ditemukannya, zeolit hanya dikelompokkan berdasarkan kemampuannya yang dapat terhidrasi dan terdehidrasi secara reversibel dan mempertukarkan beberapa kationnya dengan kation lain; keduanya tanpa membahas tentang perubahan struktur (Dixon & Weed, 1989).

Zeolit ditemukan pada tahun 1756 oleh Cronstedt ahli mineralogi Swedia yang menamainya dari bahasa Yunani yaitu *zein* (mendidih) dan *lithos* (batu) yang berarti batu mendidih. Hal ini sesuai dengan fenomena yang diamatinya ketika bongkahan zeolit dimasukkan ke dalam air maka gelembung-gelembung udara keluar dari air (seperti ketika air mendidih) dan selanjutnya air menjadi panas (Dixon & Weed, 1989). Dari perusahaan HEPCO, Jepang (1998) diperoleh informasi bahwa proses hidrasi zeolit melepaskan kalor. Sampai dengan tahun 90-an, sekitar 50 jenis zeolit alami telah ditemukan, dan paling sedikit 150 spesies analog zeolit yang telah disintesis di laboratorium (Dixon & Weed, 1989). Sekarang jumlah tersebut terus bertambah.

Komposisi Zeolit

Seperti halnya mineral feldspar, kelompok SiO_2 , dan feldspathoid maka zeolit termasuk kelompok tektosilikat (Lampiran 1), yaitu mineral berbasis silikat yang hubungan tetrahedral SiO_4^{4-} -nya membentuk pola tiga dimensi, yang semua atom O-nya dipakai bersama-sama dengan tetrahedral tetangganya (Gambar 1). Susunan



bar 1. Tetrahedral - tetrahedral SiO_4^{4-} yang dihubungkan satu sama lain dengan atom O.

but mengurangi nisbah O/Si dari 4:1 menjadi 1. Jika setiap tetrahedron terdiri dari Si sebagai kation maka muatan total kerangkanya akan 1, seperti SiO_2 pada kuarsa. Dalam zeolit, Si^{4+} digantikan dengan Al^{3+} yang mengakibatkan urangan muatan positif pada kerangka. tan kerangka dinetralkan dengan kation ovalen dan/atau divalen, terutama Na^+ , K^+ , dan Mg^{2+} .

ormula umum dari zeolit (Dixon & Weed,) adalah

$(\text{M}_x^+, \text{M}_y^{2+})(\text{Al}_{(x+2y)}\text{Si}_{n-(x+2y)}\text{O}_{2n}).m\text{H}_2\text{O}$

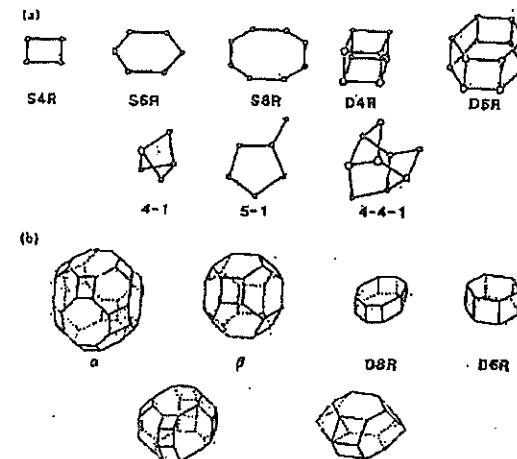
dan $\text{M}^{\pm\mp}$ berturut-turut adalah kation ovalen dan divalen. Kation-kation yang ada dalam tanda kurung pertama adalah n yang dapat-tukar (*exchangeable cations*) akan yang kedua adalah kation struktural, but struktural (penyusun dasar) karena sama-sama dengan atom O menyusun kerangka zeolit. m adalah suatu bilangan tertentu khas untuk suatu zeolit. Dari rumus di atas kita bahwa nisbah O/(Si+Al) adalah 2:1 dan muatan positif dari kation dapat-tukar tidak sama dengan jumlah tetrahedral AlO_4^{5-} . er (1982) mengatakan bahwa tidak pernah ada t yang mempunyai atom Al lebih banyak pada atom Si karena ikatan Al-O-Al secara dinamika kurang disukai, jadi nisbah $1 \geq 1$. Adapun formula dari unit sel optilolit, salah satu zeolit sedimen yang ak dijumpai di alam, adalah

$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}).24\text{H}_2\text{O}$

ang kadang ion Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , dan Mg^{2+} nukan dalam jumlah besar dalam zeolit gai kation dapat-tukar, dan sejumlah kecil ion yang dapat menggantikan kedudukan Si atau

uktur Zeolit

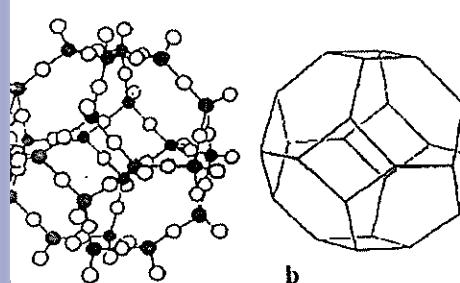
Kerangka tiga dimensi dari kuarsa dan par padat dan tersusun rapat. Hal ini dapat



Gambar 2. Unit SBU zeolit (a) SBU sederhana: S4R, S6R, S8R, D4R, D6R, kompleks 4-1 (T_5O_{10}), kompleks 5-1 (T_8O_{16}), dan kompleks 4-4-1 ($\text{T}_{10}\text{O}_{20}$) (b) SBU polihedral: α kubo-oktaheptron terpancung (unit sodalit), β (oktaheptron terpancung), D8R, D6R, γ (18-hedron), dan ξ (11-hedron).

S4R = single 4-ring, S6R = single 6-ring, S8R = single 8-ring, D4R = double 4-ring, D6R = double 6-ring, D8R = double 8-ring.

dilihat dari nilai $d = 2,6-2,7 \text{ Mg m}^{-3}$. Akan tetapi mineral zeolit hanya mempunyai $d = 2,1-2,2 \text{ Mg m}^{-3}$, jadi terlihat kalau kerangka zeolit kurang rapat atau dengan kata lain berpori (berongga). Hal ini diperkuat dengan volume kosong (*void volume*) dari zeolit yang terdehidrasi dapat mencapai 50% (Dixon & Weed, 1989). Kerangka zeolit divisualisasikan sebagai tetrahedral-tetrahedral SiO_4^{4-} dan AlO_4^{5-} (yang disebut sebagai **unit pembangun primer** atau *Primary Building Unit*) yang bergabung bersama-sama membentuk pola geometri tertentu (yang disebut sebagai **unit pembangun sekunder** atau *SBU = Secondary Building Unit*). Unit SBU dari 4 cincin atau 6 cincin yang sederhana hingga yang rumit seperti kubo-oktahedra (unit sodalit) ditunjukkan oleh Gambar 2. Model bola dari unit sodalit diilustrasikan oleh Gambar 3a, akan tetapi geometri struktur tersebut akan lebih mudah dilihat jika dibuat garis lurus yang hanya menghubungkan setiap pusat tetrahedron Si atau Al (Gambar 3b) tanpa menunjukkan keberadaan atom O. Dalam hal ini atom O terlokasikan tersembunyi di tengah-tengah garis penghubung tersebut (Barrer, 1982; Dixon & Weed, 1989; Hamdan, 1992; Tsitsishvili *et al.*, 1992). Selanjutnya Tsitsishvili *et al.* (1992) menyatakan



Gambar 3. Unit sodalit (a) model bola • = (Si atau Al) o = atom O dan (b) model garis.

a distribusi Si/Al dapat diduga dari jarak a pusat tetrahedral ($T = \text{Si}$ atau Al) dengan O , yaitu umumnya sekitar 0,162 nm untuk tetrahedral Si dan sekitar 0,174 nm untuk tetrahedral Al.

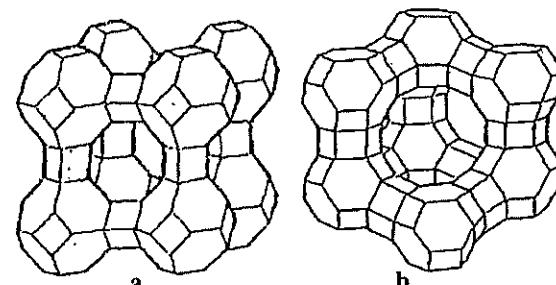
BU terhubung bersama-sama dalam banyak membentuk bermacam-macam kerangka yang memberikan sifat-sifat fisik dan kimia khas. Faktor lain yang mempengaruhi struktur suatu zeolit, selain dari variasi susunan adalah faktor penumpukan (*stacking*) antar lingkaran sangkar (*cages*) dan ikatan saling silang (*linking*) (Barrer, 1982; Tsitsishvili *et al.*, 1992). Sebagai contoh, zeolit A (zeolit sintetik) sodalitnya terhubungkan oleh SBU 4 cincin rangkap (D4R) (Gambar 4a); sedangkan pada faujasit (zeolit alami) unit sodalit yang sama bungkan oleh SBU 6 cincin rangkap (D6R) (Gambar 4b). Saluran-saluran zeolit terbentuk di susunan-susunan yang khas tersebut.

Saluran-saluran tersebut mempunyai sifat sebagai pori. Molekul-molekul air umumnya dan molekul-molekul lain yang ukurannya lebih kecil ukuran pori dapat terperangkap di sana. Molekul air yang terperangkap secara kurang kuat dalam saluran tersebut akan melingkupi kation dapat-

Air tersebut dapat dihilangkan dengan menaskan zeolit secara kontinu dari suhu ruang hingga sekitar 350°C . Jumlah air yang berasal dari zeolit ditentukan sebagai fungsi dari tekanan parsial air dari lingkungan zeolit di mana berada. Setelah air dihilangkan, maka air tersebut akan kembali ke posisinya di dalam saluran yaitu dekat dengan

Sistem saluran mungkin berdimensi satu (saluran-saluran paralel yang tak bungkan), atau berdimensi dua (berupa angsuran yang terhubungkan dalam suatu lingkaran), dan/atau berdimensi tiga. Laju difusi dari gas dan tukar-ganti ion adalah fungsi dari ruang di dalam saluran-saluran tersebut.

Saluran-saluran tersebut mempunyai diameter 0,8-1,0 nm, yang memungkinkan pergerakan kation-kation dan molekul-molekul di dalamnya. Sistem saluran berbeda-beda pada setiap zeolit. Di saluran inilah yang memungkinkan penyaringan molekul atau ion (*molecule sieving*).



Gambar 4. Model kerangka dari (a) zeolit A dan (b) zeolit faujasit.

Sifat-Sifat Mineralogi Zeolit

Komposisi kimia, *void volume*, parameter unit sel, dimensi saluran, nisbah Si/Al, densitas, dan KTK (Kapasitas Tukar Kation) teoritis dari beberapa zeolit alami yang lazim dijumpai terlihat pada Lampiran 2. Umumnya densitas zeolit alami berkisar antara $1,9$ - $2,2 \text{ Mg m}^{-3}$, tetapi densitas zeolit yang mengandung banyak atom Ba atau Sr berkisar antara $2,5$ - $2,8 \text{ Mg m}^{-3}$. Mineral zeolit mempunyai derajat kekerasan 4 sampai 6 menurut skala Mohs (Dixon & Weed, 1989). Zeolit pada keadaan murni berwarna putih, akan tetapi keberadaan senyawa pengotor (Fe, misalnya) menyebabkan zeolit berwarna merah muda hingga coklat kemerah-merahan, kekuning-kuningan, atau kehijau-hijauan, tergantung pada derajat ketidakmurnian zeolit dan tingkat oksidasi Fe pada keadaan tersebut (Tsitsishvili *et al.*, 1992).

Suspensi zeolit dalam air mempunyai pH berkisar dari 9,5-10,5. Hal ini karena kemampuan zeolit untuk tukar-ganti kation. Kation Na^+ , K^+ , atau Ca^{2+} ditukar dengan H^+ dari larutan. Pada pH yang lebih tinggi dari kisaran tersebut, zeolit akan lulus sebagian atau semuanya (Barrer, 1982; Tsitsishvili *et al.*, 1992; Cundy *et al.*, 1995). Meskipun zeolit yang rendah Si-nya ($\text{Si}/\text{Al} = 1$ - $1,5$) dan sedang Si-nya ($\text{Si}/\text{Al} = 1,5$ - $2,0$) akan terdekomposisi dalam larutan yang lebih asam dari $\text{pH} = 3$, akan tetapi zeolit yang tinggi Si-nya seperti klinoptilolit dan mordenit stabil hingga pH sekitar 2, bahkan lebih asam dari $\text{pH} = 2$ untuk periode waktu yang pendek (Dixon & Weed, 1989). Kooyman *et al.* (1997) dengan eksperimen membuktikan bahwa zeolit ZSM-5 (nisbah Si/Al-nya tinggi) terdapat dealuminasi yang tidak

fikian terhadap perlakuan dengan larutan HCl hingga 24 jam pada suhu 80 °C, sedangkan kuan dengan HBr dan H₂SO₄ tidak terjadi minasi.

Tukar Kation dari Zeolit

ation dapat-tukar pada zeolit hanya terikat di sekitar pusat tetrahedral Al, jadi dapat angkan atau ditukar secara mudah melalui ujian zeolit dengan larutan pekat dari kation Akibatnya, zeolit adalah penukar kation yang if, yang mempunyai nilai kapasitas tukar n (KTK atau CEC = *Cation Exchange capacity*) sebesar 200-500 cmol_c kg⁻¹ atau 2-3 lebih besar dari smektit dan vermiculit his clay/lempung). CEC pada zeolit terutama tukan oleh fungsi derajat substitusi Al³⁺ (atau pada kerangka. Besarnya derajat substitusi ti diperlukan lebih banyak kation alkali atau i tanah untuk menetralkannya, jadi makin CEC-nya. Sebagai teladan, zeolit A etik) ($\text{Na}_{96}\{\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$) yang h Si/Al-nya = 1:1 nilai CEC-nya sekitar cmol_c kg⁻¹ sedangkan mordenit $\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ nilai CEC-nya hanya ar 220 cmol_c kg⁻¹, disebabkan karena nisbah -nya tinggi (5:1).

alam prakteknya, sifat tukar kation pada t tergantung pada beberapa faktor, aranya: (i) topologi kerangka (konfigurasi an dan ukuran), (ii) ukuran dan bentuk ampuan polarisasi) ion, (iii) kerapatan an di saluran, (iv) valensi dan kerapatan an ion, dan (v) komposisi elektrolit dan entrasi dalam larutan eksternal (Dixon & d, 1989; Tsitsishvili *et al.*, 1992). Jumlah an dan penataan ruangnya menentukan sifat i dari suatu zeolit. Kation lebih cepat fusi pada zeolit yang mempunyai saluran tiga nsi daripada yang satu atau dua dimensi. an kation dan ukuran saluran zeolit entukan apakah kation dapat menetap di n kerangka. Contohnya, analsim mempunyai eter saluran efektif sekitar 0,28 nm hampir ia Na⁺-nya dapat bertukar dengan Rb⁺ (jari-ion = 0,149 nm), tetapi tidak sama sekali an Cs⁺ yang jari-jari ionnya = 0,165 nm. Cs⁺ lu besar untuk dapat melalui saluran. ada zeolit yang lain, tidak semua kation t-tukar dapat digantikan dengan prosedur karan yang biasa. Sebagai contoh, dua imnya K) dari sembilan kation dapat-tukar mit sel erionit terlokasikan pada saluran yang

sangat kecil untuk difusi yang mudah, jadi CEC yang terukur hanya 78% dari nilai teoritis. Hal yang serupa, K pada klinoptilolit hanya dapat bertukar dengan cara yang sulit, kecuali kalau digunakan kation yang kekuatan medannya rendah seperti Cs⁺; hanya saja pada fenomena ini tidak disebabkan karena K terjebak pada saluran yang kecil, tetapi lebih pada selektivitas yang tinggi dari struktur terhadap kation ini dan lokasinya pada bagian dari sangkar tertentu yang relatif susah dicapai (Dixon & Weed, 1989; Tsitsishvili *et al.*, 1992)

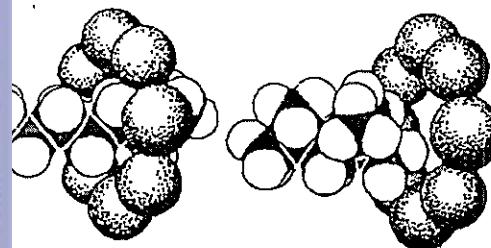
Tidak seperti kebanyakan penukar ion nonkristalin, seperti resin organik dan gel aluminosilikat anorganik (yang sering terlabelkan salah dalam perdagangan sebagai ‘zeolit’), zeolit kristalin menunjukkan selektivitas yang signifikan terhadap perkompetisian ion. Kation yang mempunyai kekuatan medan yang tinggi tentu saja akan menempatkan diri dekat dengan pusat tetrahedral Al³⁺, tetapi zeolit menunjukkan selektivitas yang rendah terhadap ion tersebut. Sebaliknya, kation yang kekuatan medannya rendah dapat dihilangkan secara selektif dari larutan eksternal oleh kebanyakan zeolit. Zeolit dengan nisbah Si/Al tinggi (3-5), yang tempat muatan negatifnya sedikit, menunjukkan selektivitas pada kation monovalen daripada kation divalen; sedangkan zeolit yang nisbah Si/Al-nya rendah (seperti zeolit sintetik A = 1, zeolit X = 1,2, dan zeolit Y = 2,4) menunjukkan selektivitas yang tinggi terhadap kation divalen daripada monovalen. Selektivitas terhadap kation trivalent ditemukan pada zeolit tertentu yang nisbah Si/Al-nya rendah. Zeolit tidak mempunyai kemampuan tukar anion yang signifikan (Dixon & Weed, 1989).

Sifat dapat-tukar kation dari zeolit ini telah dimanfaatkan secara luas di dalam bidang pertanian dan industri, baik untuk pemupukan, perternakan, maupun penanganan air minum dan limbah (Zeolyst International, 2000).

Sifat Adsorpsi dan Penyaring Molekul dari Zeolit

Zeolit kristalin adalah adsorben yang unik, dicirikan oleh volume kosongnya yang berkisar dari 20%-50% dan luas permukaan internalnya yang dapat mencapai ratusan ribu m² per kg. Zeolit yang terdehidrasi menunjukkan sifat hidrofilik. Kebanyakan untuk dapat mengadsorpsi, zeolit harus didehidrasi terlebih dahulu dengan pemanasan. Molekul cair dan gas yang diameter lintang efektifnya cukup kecil dapat masuk ke

saluran yang berukuran 0,3-1,0 nm dan mudah teradsorpsi di sana yaitu pada tur yang terdehidrasi. Molekul yang ukuran besar tidak dapat masuk ke dalam dan tertahan di luar, fenomena ini yang al sebagai penyaringan molekul (Gambar 5).



Gambar 5. Ilustrasi penyaringan molekul oleh saluran zeolit.

okarbon normal seperti pentana dan oktana meter lintang efektif sekitar 0,43 nm) dapatan mudah masuk ke dalam saluran pada A (sintetik) (diameter saluran masuknya ar 0,45 nm), sedangkan hidrokarbon rantai bang seperti isopentana dan isoottana meter lintang efektif sekitar 0,5 nm) pada nya tidak akan teradsorpsi. Hal ini dijelaskan Derouane & Gabelica (1980) secara rinci enai bagaimana zeolit ZSM-5 mengen lalu lintas molekul.

elektivitas adsorpsi tergantung terutama pada itas molekul adsorbat, kebanyakan molekul lebih disukai daripada yang kurang polar. t adalah adsorben yang efektif untuk H₂O, SO₂, NO_x, dan H₂S; dan H₂O-lah yang g disukai. Zeolit digunakan untuk menjerap dari campuran CH₄-CO₂ untuk meningkatkan

gas alam, selain itu juga digunakan untuk hilangkan SO₂ dan NO_x dari gas buangan ot. Kegunaan zeolit sebagai adsorben dan is dalam industri minyak bumi dijelaskan Breck (1982) dan Tsitsishvili *et al.* (1992), ngkan penjelasan dalam bentuk produk jadi t dapat dilihat pada www.zeolyst.com (serial e).

bentukan Zeolit

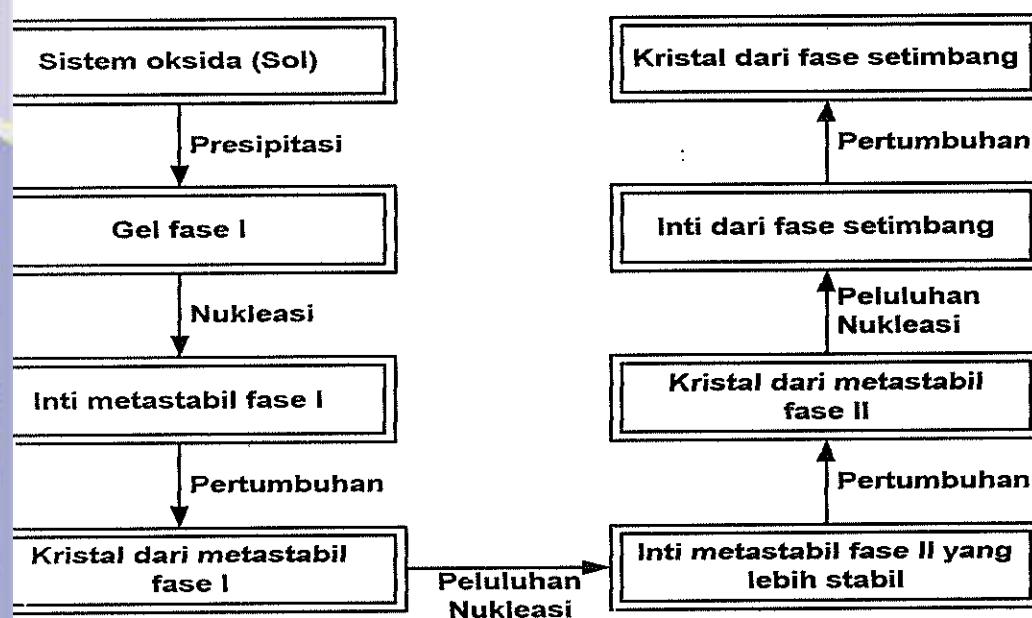
anyak penyelidikan dilakukan hingga ng untuk mengetahui proses pembentukan di alam. Salah satu asumsi awal yang masuk adalah debu vulkanik yang sangat reaktif transformasi melalui mekanisme peluluhansipitasi membentuk zeolit. Asumsi lain yatakan bahwa zeolit alam terbentuk dari i antara debu vulkanik yang reaktif dengan

air laut yang mengandung banyak garam alkali dan alkali tanah yang berlangsung pada pH 9-10 dan suhu 300-328 K (27-55 °C), tetapi proses kristalisasinya memakan waktu 50.000 tahunan (Jacobs & Martens, 1987). Reaksi pembentukan zeolit di alam ditentukan oleh beberapa variabel, diantaranya: pH, nisbah Si/Al, salinitas sistem, dan reaktivitas Si, Al, H₂O, dan berbagai kation (Breck, 1982; Tsitsishvili *et al.*, 1992). Breck (1982) mengemukakan bahwa kelarutan Si meningkat dengan cepat pada pH diatas 9 disebabkan karena ionisasi asam monosilikat; sedangkan kelarutan Al meningkat pada pH diatas 8 ion Al(OH)₄⁻ yang dominan dalam larutan.

Pada tahun 1940-an Barrer memperkenalkan metode gel, sebuah percobaan skala laboratorium untuk mensintesis zeolit seperti yang terjadi di alam, hanya saja dilangsungkan pada temperatur tinggi; hasilnya waktu kristalisasi menjadi singkat. Variabel utama dari metode ini adalah temperatur sintesis, pH, reaktivitas sumber silika, nisbah Si terhadap Al dalam campuran sintesis, dan sifat alkali. Pada pH sekitar 12 hidrogel silika-alumina terbentuk. Sistem hidrogel ini berada dalam keadaan lewat jenuh. Di bawah kondisi hidrotermal 373-473 K (100-200°C) larutan lewat jenuh tersebut memasuki keadaan metastabil fase I dan selanjutnya bernukleasi. Setelah nukleasi, nukleus (inti) tumbuh lebih jauh menghasilkan kristal yang lebih besar. Kristal ini kemudian akan larut dalam larutan induk membentuk keadaan metastabil fase II yang lebih stabil, lalu bernukleasi kembali, dan akhirnya membentuk kristal yang stabil. Proses ini merupakan fungsi waktu (Gambar 6) (Breck, 1982; Jacobs & Martens, 1987).

Sekarang sintesis zeolit dipermudah dengan kehadiran molekul pengarah (*template*) di dalam campuran gel. Molekul pengarah biasanya berupa basa organik terutama TPA-Br (tetrapropil-amonium bromida) atau TPA-OH (tetrapropil-amonium hidroksida) (Argauer & Landolt., US Patent 3,702,886), selain itu juga digunakan TMA-Cl (tetrametilamonium klorida), TMA-OH (tetrametilamonium hidroksida), campuran *n*-propil bromida dan tripropilamina, 1,6-heksanadiamin, 1-propanamina, dan garam-garam amina tersier (Anwar, 1992; Anwar, 1993). Jacobs & Martens (1987) mengemukakan bahwa ammonium organik kuarterner (TPA-Br contohnya) mempunyai dua fungsi, yaitu

1. mereka berperan sebagai basa kuat yang menambah banyak ion OH⁻ pada sistem; jadi



Barang 6. Pendekatan fase metastabil isotermal pada proses kristalisasi zeolit.

neningkatkan pH, kelarutan silika, dan derajat kelewatjenuhan sistem, on kuartener dapat membentuk klatrat air (*water clathrate*) dan mungkin dapat mengklatrat silika.

itu penambahan senyawa organik tersebut mempunyai dua efek, yaitu struktur zeolit dengan jumlah Si yang tinggi selalu didapatkan, atau dengan derajat substitusi Al yang rendah terhadap Si, kadang-kadang didapatkan struktur zeolit yang baru sama sekali, mungkin akibat efek pengarahan (*templating effect*) dari basa organik tersebut.

Identifikasi Zeolit

identifikasi zeolit biasanya dilakukan dengan csi sinar-X bubuk (*powder XRD = X-Ray diffraction*), *scanning electron microscopy* (SEM), rm BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), TPD- (*Temperature-Programmed Desorption and desorption*), spektroskopi inframerah transformasi (FTIR = *Fourier Transformation Infrared spectroscopy*), spektroskopi NMR zat padat (*solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy*) khususnya ^{29}Si dan ^{27}Al MAS (*Magic Angle Spinning*), NMR, differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry analysis (TGA), analisis unsur dengan AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*), dan analisis kapasitas tukar kation dengan titrasi (Baker, 1985; Dixon & Weed, 1989; Hamdan, 1992; Tsitsishvili *et al.*, 1992; Iskandar, 1994).

Absorption Spectroscopy), dan analisis kapasitas tukar kation dengan titrasi (Baker, 1985; Dixon & Weed, 1989; Hamdan, 1992; Tsitsishvili *et al.*, 1992; Iskandar, 1994).

Difraksi Sinar-X.

XRD bubuk digunakan untuk menentukan struktur kristal dari suatu kristalin. Dari pola XRD diperoleh data berupa jarak interplanar d (nm), intensitas relatif (I/I_0), indeks Miller hkl , dan parameter unit sel (a, b, c, α, β , dan γ). XRD bubuk adalah metode yang penting untuk analisis kualitatif dan kuantitatif struktur zeolit. Analisis kualitatif digunakan untuk menentukan senyawa kristalin jenis apa saja yang terdapat dalam suatu contoh bubuk. Data d dari contoh dicocokkan dengan d dari senyawa-senyawa yang ada di database JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) dan Ballmoos & Higgins (1990). Pola XRD juga menyediakan informasi tentang kemurnian zeolit, derajat kristalinitas, perubahan parameter unit sel dengan perubahan komposisi, memungkinkan untuk menentukan sistem kristal (kubik, heksagonal, tetragonal, ortorombik, monoklinik, atau triklinik) dan *space group* (Cullity, 1959; West, 1988).

Pola XRD adalah plot intensitas sinar terdifraksi (I) dengan 2θ , dengan θ adalah sudut difraksi yang memenuhi hukum Bragg. Hukum Bragg berlaku:

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

alah jarak interplanar, dan λ adalah panjang nyang sinar-X. Parameter unit sel punya hubungan dengan d dan hkl (indeks r), misalnya untuk sistem kubus:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

ka $a = b = c$ dan $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Prinsip XRD nya adalah contoh bubuk yang diameter celnya $< 50 \mu\text{m}$ ditempatkan pada skometer dan diiradiasi dengan sinar-X (ity, 1959; West, 1988).

R (Fourier Transformation Infrared)
rekuensi dari vibrasi kerangka pada daerah merah tengah (300 - 1300 cm^{-1}) menyediakan masi tentang komposisi dan sifat-sifat yang ibungan dengan interaksi tetrahedral SiO_4^{4-} AlO_4^{5-} . Kenampakan spektra inframerah dapat orelasi dengan kehadiran tipe-tipe unit tural tertentu. Dasar pembacaan FTIR nukakan oleh Flanigen, Khatami, dan hanski (FKS). Prinsipnya didasarkan pada ipe vibrasi, yaitu:

vibrasi internal dari tetrahedral TO_4 ($T = \text{Si}$, Al) atau unit primer pada kerangka zeolit, yang sensitif terhadap komposisi kerangka; vibrasi yang berkaitan dengan hubungan eksternal antar tetrahedral, yang sensitif terhadap topologi kerangka secara keseluruhan (baik SBU maupun TBU) (Hamdan, 1992).

itu dari FTIR kita dapat mengetahui man kerangka (pada permukaan internal kah eksternal) dan dapat mendekksi apakah sam Bronsted atau asam Lewis (Trombetta *et al.* 2000). Alvarez *et al.* (1997) dengan litianya menunjukkan vibrasi FTIR dari t umumnya seperti yang ditunjukkan pada I 1.

1.1. Puncak vibrasi FTIR dari zeolit

Vibrasi Internal		
	cm^{-1}	maks (cm^{-1})
asimetris	950-1250	1146
simetris	650-720	729
in T-O	420-500	443
Vibrasi Eksternal		
	cm^{-1}	maks (cm^{-1})
asimetris	1050-1150	1068
simetris	750-820	781
ganda	500-650	573
buka	300-420	364

Jacobs & Martens (1987) menuliskan vibrasi FTIR dari beberapa zeolit, diantaranya mordenit seperti yang disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Puncak vibrasi FTIR dari mordenit

Vibrasi Internal	
	cm^{-1}
Uluran asimetris	1050 vs
Uluran simetris	720 w
Tekukan T-O	450 s
Vibrasi Eksternal	
	cm^{-1}
Uluran asimetris	1225 sh
Uluran simetris	800 m
Cincin ganda	580, 560 w
Pori terbuka	300-420

sh = bahu m = sedang
vs = sangat kuat w = lemah
s = kuat

SEM (Scanning Electron Microscopy)

SEM menyediakan informasi tentang topografi permukaan dan ukuran kristal. SEM yang canggih dapat membuat visualisasi tiga dimensi permukaan contoh. Prinsipi: contoh ditembak dengan elektron, selanjutnya elektron sekunder ditangkap oleh detektor lalu data dari detektor diolah lebih lanjut menghasilkan *image* permukaan. Karena contoh ditembak dengan elektron mungkin terjadi perubahan muatan, maka untuk menghindari hal tersebut contoh dilapisi dengan karbon atau logam emas (Baiker, 1985; Hamdan, 1992).

Isoterm BET dan TPD-TPR

Isoterm BET digunakan untuk menganalisis kemampuan fisisorpsi suatu permukaan terhadap gas, biasanya N_2 yang sering digunakan. Dari analisis ini akan didapatkan data berupa distribusi ukuran pori, volume pori, dan luas permukaan spesifik. TPD digunakan untuk menyelidiki fenomena kimisorpsi pada permukaan contoh yang menunjukkan sifat sebagai katalis. TPR untuk mengetahui kemampuan reduksi suatu permukaan dan kemajemukan permukaan (Baiker, 1985)

^{29}Si dan ^{27}Al MAS NMR

MAS NMR digunakan untuk menghitung jumlah Si dan Al yang terdapat pada kerangka zeolit secara tepat. Suatu zeolit di dalamnya terdapat Si-Al yang terikat pada kerangka dan Si-



ang tidak terikat pada kerangka. Suatu sis unsur hanya dapat menghitung jumlah Si-total. MAS NMR-lah yang dapat elesaikan masalah ini (Hamdan, 1992).

DSC, dan TGA

prinsip ketiganya terletak pada perubahan yang kontinu. Ketiganya termasuk analisis il. Pada TGA, perubahan bobot contoh yang ati. Pada termoanalisis differensial (DTA dan), perubahan entalpi (J/mol) atau panas fik. ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$) contoh yang diamati (Baiker, ; Iskandar, 1994).

isis Unsur dengan AAS

ntuk dapat dianalisis dengan AAS maka h zeolit harus dilebur terlebih dahulu agar a unsurnya berada dalam bentuk ionnya el, 1961; Skoog & West, 1980; Willard *et* 981; Hamdan, 1992; Iskandar, 1994).

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

ahan yang digunakan adalah contoh zeolit i dari Gunung Kidul, HCl 37% pa, HP water ure water), AgNO₃ encer, padatan KBr, O₄ 10% (v/v), HF 48% pa.
lat yang dipakai adalah alat-alat kaca, oven, ator, perangkat refluks, pemanas , pH meter, a analitik, perangkat FTIR, perangkat SEM, ngkat difraktometer sinar-X, perangkat AAS, erangkat lunak Microsoft Office 2000.

Pembuatan Larutan HCl 3 N dan 6 N

ntuk membuat 1 liter larutan HCl 1 N lukan 82,81 ml HCl 37% pa. Jadi untuk buat 1 liter HCl 3 N diperlukan 248,43 ml (1 ml x 3) HCl 37% dan HCl 6 N diperlukan 36 ml (82,81 ml x 6) HCl 37%.

Modifikasi Asam dari Zeolit Alami

olit alami (kode: ZEO-AWAL) digerus ga berukuran <212 µm (lolos 65 mesh), ah itu dikeringkan di oven pada suhu 120 °C ha 3 jam, lalu ditentukan kadar airnya. abang masing-masing 10 g contoh kering nyak 2 kali, masing-masing ditambahkan HCl dan HCl 6 N sebanyak 100 ml (bobot contoh: ne larutan HCl = 1 : 10). Campuran direfluks

pada titik didihnya selama 6 jam (kondensor menggunakan air es) dengan ujung kondensor tertutup. Selanjutnya disaring, filtrat disimpan dan residu dicuci dengan air HP hingga bebas ion Cl⁻ (diuji dengan AgNO₃ encer). Residu dikeringkan di oven selama 3 jam pada suhu 120 °C, kemudian ditimbang dan ditentukan efisiensi demineralisasinya. Residu hasil perlakuan HCl 3 N diberi kode ZEO-T1 dan hasil perlakuan HCl 6 N diberi kode ZEO-T2. Selanjutnya dilakukan analisis XRD, FTIR, SEM, dan AAS.

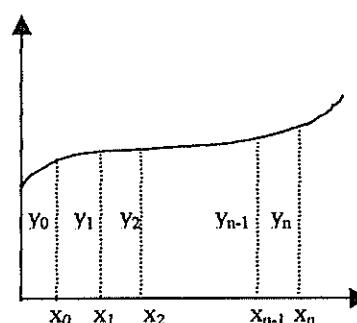
Karakterisasi Zeolit Alami Termodifikasi Asam

Analisis XRD Bubuk

Difraktometer sinar-X yang digunakan adalah tipe PW1710 Based Phillips yang dikendalikan dengan perangkat lunak APD (*Automatic Powder Diffraction*). Kondisi pengoperasian adalah 35 kV dan 30 mA dengan menggunakan radiasi CuKα ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ dan $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$). Interval pencatatan 0,02 °2θ/1,25 detik. Sebelum digunakan untuk menganalisis contoh, difraktometer dikalibrasi dengan standar eksternal silikon (99,99% Si). Contoh di-scan dari sudut 2θ 3,00 ° – 59,96 °. Raw data (data mentah) hasil scan yang berupa data intensitas setiap interval 0,02 ° dapat dibangkitkan dari file *.udf dengan memanfaatkan perangkat lunak WORD dan EXCEL. Contoh hasil pembangkitan data dapat dilihat pada Lampiran 9

Perintah Pembangkitan Data. Buka file *.udf dengan WORD lalu klik Plain Text dan klik OK. Delete data yang bukan angka. Lalu klik Edit dan pilih Replace. Pada Find What ketik tanda koma (,) lalu pada Replace With diketik ^p selanjutnya klik Replace All. Setelah itu klik lagi Edit dan pilih Replace. Pada Find What tekan 5 kali spasi, lalu pada Replace With dikosongkan selanjutnya klik Replace All. Seluruh data dicopy dengan mengklik Edit lalu pilih Select All dan berikutnya tekan toolbar copy. Data hasil copy, dipaste pada salah satu sel worksheet EXCEL (buat sebagai sumbu Y). Selanjutnya buat urutan dari 3,00 ° – 59,96 ° dengan interval 0,02 ° (buat sebagai sumbu X). Dari series ini buat grafik hubungan 2θ dan intensitas.

Perhitungan Luasan di Bawah Kurva. Prinsipnya yaitu aturan trapesoidal, seperti pada Gambar 7.



Bar 7. Model aturan trapesoidal.
luasan di bawah kurva adalah:
 $\frac{1}{2} (y_0 + y_1) \Delta x + \frac{1}{2} (y_1 + y_2) \Delta x + \dots +$
 $\frac{1}{2} (y_{n-1} + y_n) \Delta x$ atau
 $\frac{1}{2} y_0 + y_1 + y_2 + \dots + y_{n-1} + \frac{1}{2} y_n) \Delta x$
 $\sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{2} (y_i + y_{i+1}) \Delta x$

nas, 1972). Derajat kristalinitas (α) dihitung luasan di bawah kurva $18^{\circ}-40^{\circ}$ yang telah eksi dengan luasan intensitas latar belakang (*intensity*) pada interval itu juga dari contoh f terhadap referens. Dipilih interval tersebut a pada daerah tersebut banyak puncak dengan intensitas tinggi (sekitar I_{maks})

$$\frac{\text{Luasan kurva } 18^{\circ} - 40^{\circ} \text{ contoh}}{\text{Luasan kurva } 18^{\circ} - 40^{\circ} \text{ referens}} \times 100\%$$

ujian Contoh. Contoh harus berupa bubuk berukuran $<50 \mu\text{m}$ dan telah dikeringkan 120°C selama 3 jam. Selanjutnya contoh dipotong pada plat contoh. Berikutnya difraktometer dikalibrasi, setelah itu baru contoh ini.

tifikasi Senyawa yang Terdapat pada ob (Analisis Kualitatif dan Kuantitatif). ob keluaran difraktometer terlampir pada biran 11. Untuk analisis kualitatif singkatnya, d keluaran tersebut dicocokkan dengan data d_2 , dan d_3 (*3 strongest line*) dari senyawa-senya yang terdapat pada database JCPDS dan jang oleh buku *Collection of Simulated XRD for Diffraction Patterns for Zeolites* moos & Higgins, 1990), dengan d_1 membangun intensitas maksimum dan $d_2 < d_1$ (Cullity, 1959). Nilai d suatu kristal dapat ditoleransi pada $\pm 0,01$, akan tetapi kasus bahan alam nilai ini dapat ditoleransi juga $\pm 0,02$ (Hikam, 2001). Cullity (1959)

mengungkapkan bahwa analisis kuantitatif multifase umumnya dilakukan dengan 2 cara, yaitu metode perbandingan langsung dan metode internal standar.

Analisis FTIR

Contoh yang telah dikeringkan pada 120°C selama 3 jam digerus dengan padatan KBr lalu ditekan pada keadaan vakum hingga diperoleh lempeng tipis yang transparan. Pengukuran dilakukan pada daerah IR tengah yaitu pada bilangan gelombang $400-4000 \text{ cm}^{-1}$.

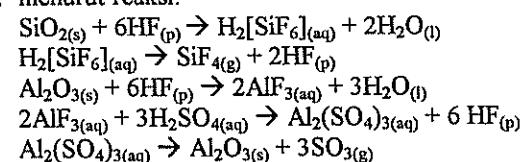
Analisis SEM

Preparasi contoh dilakukan melalui penyalutan emas dalam keadaan vakum. Selanjutnya ditempatkan pada wadah contoh di alat. Lalu *imaging* dan dipilih di titik mana dan perbesaran berapa yang akan direkam.

Analisis Unsur

Analisis unsur dilakukan dengan 2 tahapan yaitu penentuan SiO_2 dengan metode gravimetri kemudian dilanjutkan dengan penentuan logam lain (Al, Na, K, Mg, Ca, dan Fe) dengan AAS.

1. SiO_2 ditentukan dengan metode gravimetri menurut reaksi:



Sekitar 0,25 g contoh zeolit kering ditimbang di cawan platina, lalu ditambahkan 5 ml H_2SO_4 10% (v/v). Kemudian segera ditambahkan HF 48% (dengan hati-hati) hingga cawan hampir penuh. Dibiarkan bereaksi panas selama 15 menit, lalu diuapkan perlahan-lahan di atas pemanas di ruang asam hingga tidak terlihat lagi ada asap putih yang keluar dari dalam cawan. Setelah asap putih tidak ada lagi, ditunggu sekitar 5 menit. Berikutnya didinginkan di desikator lalu ditimbang. Selisih bobot awal dan bobot residu adalah bobot SiO_2 (dengan asumsi bahwa semua SiO_2 telah menjadi uap SiF_4).

2. Penentuan logam lain dengan AAS

Residu hasil di atas ditambahkan 3 ml air HP dan 5 tetes HCl pekat sambil dipanaskan hingga semua residu larut. Larutan ditera menjadi 100 ml. Larutan siap dianalisis dengan AAS. Logam yang dianalisis diantaranya Al, Na, K, Ca, Mg, dan Fe. Metode analisis unsur zeolit ini menggunakan metode Vogel (1961) yang sedikit dimodifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Modifikasi

enampakan visual memperlihatkan bahwa alami yang diperlakukan dengan HCl 3 N (ZO-T1) berwarna putih kehijauan. Lain halnya dengan zeolit alami yang diperlakukan dengan HCl 6 N (ZEO-T2), warnanya putih. Kadar air pada alami 7,20% (b/b). Efisiensi demineralisasi 0% (b/b). Jadi ada sekitar 24,00% (b/b) yang terlepas setelah perlakuan dengan HCl 6 N. Setelah diketahui bahwa HCl 6 N yang terbaik selanjutnya dibuat contoh yang banyak dengan metode ini dan diberi kode ZEO-T21. Cuci ZEO-T21 dilakukan pada suhu 80 °C di sistem terbuka. Hal ini dilakukan dengan tujuan untuk mempercepat proses pelarutan garam dari pengotor yang terperangkap di dalam pori kristal. Lain halnya dengan ZEO-TP dicobakan dicuci pada suhu ruangan. Namun ada beberapa hal, contoh sempat terendam di larutan pH<2 selama hampir 3 hari. Contoh selanjutnya diberi kode ZEO-TP. ZEO-T21 dan ZEO-TP juga berwarna putih.

Analisis Difraksi Sinar-X

Analisis dengan difraksi sinar-X menunjukkan bahwa alami mengandung mordenit (MOR), ptilolit (CLI), dan SiO_2 (kuarsa) α . Data analisis kualitatif dan kuantitatif dapat dilihat pada Lampiran 3-8. Lampiran 8 menunjukkan bahwa secara umum kandungan alami dari Gunung Kidul adalah MOR (50%), CLI (10-30%), dan kuarsa α (1-30%). Nilai perubahannya karena seperti kita ketahui bahwa alami terdapat di sedimen tanah (Dixon & Tsitsishvili, 1989; Tsitsishvili *et al.*, 1992) yang tentu berbeda-beda kandungannya setiap kalinya. Hal ini disebabkan karena selama bertindihan mineral hingga sekarang telah di berkali-kali perubahan struktur lapisan bumi. Jadi sudah tentu terdistribusi secara homogen.

Zeolit yang berwarna putih (ZEO-T2, ZEO-TP) tersebut diasumsikan telah bersih dari pengotor. Namun, hal ini harus dibuktikan dengan difraksi sinar-X. Ternyata setelah di-XRD dianalisis terlihat bahwa kristal zeolit yang berwarna putih tersebut hanya mengandung MOR (90%) dan kuarsa α (10-20%) (Lampiran 5-7).

Klinoptilolit luluh oleh perlakuan HCl 6 N. Mengapa MOR tidak luluh oleh HCl 6 N? Kuarsa α sudah tentu tidak rusak oleh HCl 6 N, karena baru akan rusak kalau direaksikan dengan asam HF. Ini disebabkan karena struktur SBU 5-1 dari MOR yang tahan terhadap HCl 6 N. Berarti hal yang sama juga berlaku untuk zeolit lain yang SBU-nya 5-1 (ZSM-5 misalnya) [ZSM-5 dan MOR merupakan kelompok zeolit 5 cincin menurut Koningsveld (1992)]. Ini sesuai dengan hasil penelitian Kooyman *et al.* (1997). Hal ini juga didukung oleh penelitian Kosanovic *et al.* (1995). Kosanovic *et al.* (1995) mengamati bahwa waktu yang dibutuhkan untuk total amorfisasi mordenit lebih lama daripada zeolit A dan X. Ini disebabkan karena stabilitas SBU 5-1 dari MOR, jika dibandingkan dengan D-4 dari zeolit A dan D-6 dari zeolit X.

Perlakuan zeolit dengan HCl ini pada jurnal ilmiah dikenal dengan nama dealuminasi. HCl diharapkan dapat menarik Al kerangka keluar dari sistem zeolit. Konsekuensi dari proses ini berarti ada perubahan struktur. Dari yang tadinya ikatan Al-O (1,69 Å) menjadi Si-O (1,61 Å), akibatnya unit sel mengkerut. Hal ini membuat nilai d menurun dan puncak difraksi menggeser ke arah 2θ lebih besar (Hamdan, 1992). Fenomena ini juga terlihat pada Lampiran 3-7. Selain dari alasan di atas, Herdianita *et al.* (1999) membuktikan bahwa pada pengukuran derajat kristalinitas silika, pergeseran nilai d juga disebabkan oleh pengaruh perlakuan selama persiapan spesimen (cara basah atau cara kering).

Jika dibandingkan dengan data dari Atlas Zeolit dan JCPDS untuk mordenit ada banyak puncak yang muncul tetapi puncak yang muncul pada contoh hanya sedikit. Pengaruh asam menyebabkan penurunan nilai d , akibatnya ada beberapa puncak yang kurang tinggi. I relatifnya saling bertindihan dan memberikan nilai intensitas gabungan. Fenomena ini terlihat jelas pada ZEO-T21 dan ZEO-TP, jika dibandingkan dengan ZEO-T2. Pada ZEO-TP yang sempat terendam lama (hampir 3 hari) dengan larutan pH<2 terlihat bahwa jumlah puncak makin berkurang dan terjadi pergeseran d yang signifikan. Jadi MOR yang stabil pun akan rusak juga jika direndam dalam larutan pada pH<2 selama waktu yang lama. Dari ini sudah dapat dipastikan bahwa Al pada ZEO-TP sudah banyak berkurang dan kerangkanya terjadi perubahan struktur yang signifikan. Namun, Sawa *et al.* (1992) mengatakan bahwa pada H-MOR terdapat banyak

es Al oktahedral (sekitar 28%), dan Al erangka yang sebagian telah hilang saat minasi.

Selanjutnya Sawa *et al.* (1992) juga emukakan bahwa terjadi perubahan struktur pori terbuka (*pore-opening structure*) MOR yang didealuminasi dengan HCl 8 M selama 24 jam. Beliau menyimpulkan bahwa (i) masih kecil Al nonkerangka yang dekat dengan kerangka akan mengganggu adsorpsi molekul ; (ii) ukuran pori terbuka yang didealuminasi pada suhu 85 °C dapat mengadsorpsi 2,2,4-tripentana (0,80 mmol/g) dan oktana (0,85 /g); dan (iii) dealuminasi pada suhu diatas 200 °C mengakibatkan pori terbuka rusak dan hilang oleh Al nonkerangka (yang biasanya bergerombol atau *cluster*) dan hal ini menghalangi adsorpsi molekul besar. Dari dataan di atas dapat disarikan bahwa variasi ukuran pori terbuka berhubungan dengannya sebagai adsorben dan katalis. Namun demikian dengan penelitiannya membuktikan daya tukik H-MOR alami saat mengkonversi dekalin. Hal itu Alvarez *et al.* (1997) menambahkan bahwa pori terbuka juga dapat diamati vibrasinya dalam gelombang sekitar 300-420 cm⁻¹. Perubahan struktur MOR hasil modifikasi dengan HCl juga dapat kita lihat pada derajat kristalinitasnya. Derajat kristalinitas dari zeolit dan hasil modifikasi disajikan pada Tabel 3. Dua kontak antara zeolit dengan larutan HCl pH<2 dan teknik pencucian [sistem terbuka (oksigen minimum) dan sistem tertutup (oksigen maksimum)] mempengaruhi derajat kristalinitas. Metode yang terbaik adalah pencucian dilakukan dengan secepat mungkin dalam sistem tertutup (ZEO-T2).

3. Luas puncak 18° – 40°, luas 18° – 40° terkoreksi, luas puncak total, dan derajat kristalinitas relatif dari contoh

Luas Puncak 18° - 40°	Luas 18° - 40° Terkoreksi	Luas Puncak Total	Kristalinitas Relatif (%)
7055,20	3323,47	13156,97	100,00
8368,39	3032,80	15255,55	91,25
9928,65	3453,76	18089,65	103,92
9177,36	2737,28	16907,73	82,36
8536,37	2286,14	15940,47	68,79

Analisis SEM (*Scanning Electron Micrograph*)

Analisis SEM tidak memberikan informasi berharga karena contoh zeolit yang digunakan telah dihaluskan, jadi bentuk kristalnya rusak. Namun, dari sana diperoleh informasi

bahwa setelah diperlakukan dengan HCl 6 N penampakan topografi secara umum lebih bersih daripada keadaan awal. Analisis SEM akan memberikan informasi berguna jika zeolit termodifikasi asam dikristalisasi ulang dengan otoklaf hidrotermal.

Analisis FTIR

Dari analisis FTIR pada daerah 400-1500 cm⁻¹ terlihat bahwa puncak-puncak ZEO-AWAL belum tajam. Ini disebabkan karena pengotor. Pada ZEO-T1 puncak-puncak sudah terlihat tajam terutama pada 792 cm⁻¹ (uluran simetris vibrasi eksternal, sedang), 624 cm⁻¹ (cincin ganda, sangat lemah), dan 463 cm⁻¹ (tekukan T-O, sedang). Nilai-nilai ini masih menunjukkan sifat vibrasi yang umum dijumpai pada zeolit. Namun, daerah sekitar 1000-1200 cm⁻¹ dan 650-750 cm⁻¹ tampak masih melebar. Pada ZEO-T2, puncak-puncak mordenit terlihat jelas yaitu pada 1095 cm⁻¹ (uluran asimetris vibrasi internal, sangat kuat), bahu sekitar 1250 cm⁻¹ (uluran asimetris vibrasi eksternal), 800 cm⁻¹ (uluran simetris vibrasi eksternal, sedang), 626 cm⁻¹ (cincin ganda, sangat lemah), 574 cm⁻¹ (cincin ganda, lemah), dan 458 cm⁻¹ (tekukan T-O, kuat). Terlihat jelas bahwa pada daerah 1000-1200 cm⁻¹ puncak menjamur.

Puncak-puncak pada ZEO-T21 pada umumnya mirip dengan ZEO-T2. Perbedaan yang signifikan yaitu pada daerah 1000-1200 cm⁻¹ puncak tampak melebar, sekitar 800 cm⁻¹ puncak uluran simetris vibrasi internal dan vibrasi eksternal muncul, dan puncak cincin ganda menggeser ke 572 cm⁻¹. Begitupun juga dengan ZEO-TP puncak-puncaknya serupa dengan ZEO-T2. Namun, perbedaan yang nyata terlihat pada puncak sekitar 1000-1200 cm⁻¹ yang lebar. Puncak ini lebih lebar dari ZEO-T21.

Hal diatas mengandung arti bahwa struktur ZEO-T2 berbeda dengan ZEO-T21 dan ZEO-TP. Jika dilihat pada puncak yang tajam pada ZEO-T2 berarti ZEO-T2 lebih baik daripada ZEO-T21 dan ZEO-TP dan ZEO-T21 lebih baik daripada ZEO-TP. Gambar FTIR ZEO-AWAL, ZEO-T1, ZEO-T2, ZEO-T21, dan ZEO-TP dapat dilihat pada Lampiran 16-20.

Analisis Unsur

Analisis unsur dari ZEO-AWAL dan ZEO-T21 tersajikan pada tabel 4. Data tersebut memperlihatkan bahwa perlakuan asam menyebabkan penurunan kadar Fe₂O₃, CaO, dan



hingga 80-90 %. Jadi tidak semuanya dapat strak oleh HCl 6 N karena mungkin logam but terletak pada kerangka sangkar yang untuk dimasuki oleh molekul HCl. Setelah perlakuan dengan HCl 6 N nisbah total/Al₂O₃ total naik, yaitu dari keadaan sebesar 3,35 naik menjadi 5,09. Naiknya SiO₂ total dari 39,85 % menjadi 79,38 % kadar Al₂O₃ dari 11,89 % menjadi 15,61 % berikan informasi bahwa densitas atom tingkat, artinya jumlah atom per 1000 Å³ tingkat dan volume pori mengecil.

14. Kadar oksida (b/b) dari ZEO-AWAL dan ZEO-T21

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)
AWAL	39,85	11,89	2,49	0,34	0,70
T21	79,38	15,61	0,21	0,07	0,07

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Analisis XRD menunjukkan bahwa zeolit yang berasal dari Gunung Kidul sandung MOR (50-75%), CLI (10-30%), dan α (1-30%). Setelah diperlakukan dengan 6 N, zeolit termodifikasi hanya mengandung (80-90%) dan kuarsa α (10-20%) dan alami perubahan struktur dan komposisi. Itu analisis XRD memberikan informasi derajat kristalinitas zeolit alami modifikasi HCl 6 N akan tinggi jika proses dan pencucian ion Cl⁻ dilakukan pada titik larutan dalam sistem tertutup. Derajat kristalinitas zeolit termodifikasi asam akan turun apabila terendam lama dalam larutan pH<2. Derajat kristalinitas berkorelasi dengan puncak FTIR di 1000-1200 cm⁻¹ yang semakin menjamur. Itu nisbah SiO₂/Al₂O₃ akibat perlakuan 6 N menyebabkan penurunan dan pergeseran titik pada XRD, naiknya densitas atom, dan mengecilnya volume pori.

Saran

Analisis FTIR untuk penelitian selanjutnya akan bersifat kuantitatif. Untuk dapat dilihat kristalnya dengan SEM, zeolit modifikasi HCl 6 N harus dikristalisasi ulang lagi. Selanjutnya zeolit termodifikasi HCl 6 N akan ulang di otoklaf hidrotermal dengan

mengacu ke sintesis zeolit ZSM-5. Berikutnya dilakukan uji perengkahan katalitik untuk melihat aktivitas dan selektivitasnya lalu dibandingkan dengan zeolit alami dan zeolit termodifikasi asam.

DAFTAR PUSTAKA

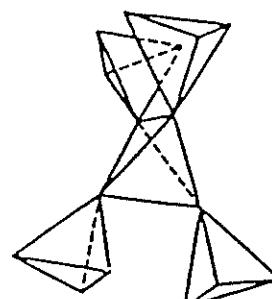
- Alvarez LJ, Ramirez-Solis A, Giral PB. 1997. Mechanisms of formation of extra framework Al₂O₃ in zeolites. *Zeolites* 18:54-62.
- Anwar C. 1992. Sintesis katalis zeolit untuk konversi metanol-bensin. Di dalam: Prosiding Diskusi Ilmiah VII Hasil Penelitian LEMIGAS; Jakarta, 11-13 Februari 1992. Jakarta: PPPTMGB (Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi) LEMIGAS. hlm 731-745.
- Anwar C. 1993. Sintesis zeolit pentasil sebagai katalis konversi metanol-hidrokarbon [naskah publikasi]. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada, Program Pascasarjana.
- Argauer RJ, Landolt GR, penemu; Mobil Oil Corporation. 14 November 1972. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. *US Patent* 3,702,886.
- Baiker A. 1985. Experimental methods for the characterization of catalysts: bagian I, II, dan III. *Int. Chem. Eng.* 25:16-46.
- Ballmoos R von, Higgins JB. 1990. Collection of Simulated XRD Powder Diffraction Patterns for Zeolites. Ed ke-2. London: Butterworth-Heinemann.
- Barrer RM. 1982. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. New York: Academic Press.
- Cullity BD. 1959. Elements of X-Ray Diffraction. London: Addison-Wesley.
- Cundy CS, Henty MS, Plaisted RJ. 1995. Investigation of Na, TPA-ZSM-5 zeolite synthesis by chemical methods. *Zeolites* 15:342-352.
- Derouane EG, Gabelica Z. 1980. A novel effect of shape selectivity: Molecular traffic control in zeolite ZSM-5. *J. Catal.* 65:486-489.
- Dixon JB, Weed SB, editor. 1989. Minerals in Soil Environments. Ed ke-2. Madison: Soil Science Society of America.
- Hamdan H. 1992. Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and

- Modifications. Malaysia: Universiti Teknologi Malaysia.
- DG, Jaeger H, Wilshier KG.** 1990. Systematic intergrowth in crystals of ZSM-5 zeolite. *Zeolites* 10:571-576.
- Hepco.** 1998. Study on natural zeolite of Hokkaido to expand its application [serial online]. <http://www.hepco.co.jp/english/research/develop/result10/sinene2.html>.
- dianita NR, Ong HL, Subroto EA, Priadi B.** 1999. Pengukuran kristalinitas silika berdasarkan metode difraktometer sinar-X. *Proc. ITB* 31:41-47.
- am M.** 2001. Komunikasi pribadi, Juni 2001. Jakarta: Universitas Indonesia, Program Pascasarjana Material Sciences.
- s WB.** 1968. Surface area and pore structure determination. Di dalam: Anderson RB, editor. *Experimental Methods in Catalytic Research*. New York: Academic Press.
- ndar.** 1994. Interkalasi polimer hidroksi aluminium ke dalam ruang antar lapisan mineral liat silikat tipe 2:1. Di dalam: Prosiding Pertemuan Ilmiah PPPTMGB LEMIGAS; Jakarta, 4 Oktober 1994. Jakarta: PPPTMGB LEMIGAS.
- bs PA, Martens JA.** 1987. *Synthesis of High-silica Aluminosilicate Zeolites*. Volume 33, Studies in Surface Science and Catalysis. Delmon B, Yates JT, editor. Amsterdam: Elsevier Science.
- DS, International Centre for Diffraction Data.** 1981. *Selected Powder Diffraction Data for Minerals*. Pennsylvania: JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), International Centre for Diffraction Data.
- ingsveld H van.** 1992. Structural relationships and building units in the family of 5-ring zeolites. *Zeolites* 12:114-120.
- yman PJ, Waal P van der, Bekkum H van.** 1997. Acid dealumination of ZSM-5. *Zeolites* 18:50-53.
- anovic C, Cizmek A, Subotic B, Smit I, Stubicar M, Tonejc A.** 1995. Mechanochemistry of zeolites: bagian 3, Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling. *Zeolites* 15:51-57.
- in AS, Borovkov VYu, Kazansky VB, Pelmentschikov AG, Zhidomirov GM.** 1990. On the unusual mechanism of Lewis acidity manifestation in HZSM-5 zeolites. *Zeolites* 10:668-s673.
- Meier WM, Olson DH.** 1992. *Atlas of Zeolite Structure Types*. Ed ke-3. London: Butterworth-Heinemann.
- Nimz M.** 1990. Decaline conversion on mordenite. *Zeolites* 10:297-300.
- Sawa M, Niwa M, Murakami Y.** 1992. Change of pore-opening structure of mordenite upon dealumination by hydrochloric acid. *Zeolites* 12:175-179.
- Siantar DP, Millman WS, Fripiat JJ.** 1995. Structural defects and cation exchange capacity in dealuminated Y zeolites. *Zeolites* 15:556-560.
- Skoog DA, West DM.** 1980. *Principles of Instrumental Analysis*. Ed ke-2. Philadelphia: Saunders College.
- Stach H, Janchen J.** 1992. Relationship between acid-strength and framework aluminum content in dealuminated mordenites. *Zeolites* 12:152-154.
- Thomas GBJr.** 1972. *Calculus and Analytic Geometry*. London: Addison-Wesley.
- Trombetta M, Armaroli T, Alejandre AG, Solis JR, Busca G.** 2000. An FT-IR study of the internal and external surfaces of HZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis A: General* 192:125-136.
- Tsitsishvili GV, Andronikashvili TG, Kirov GN, Filizova LD.** 1992. *Natural Zeolites*. Potashnikov IB, penerjemah; Williams PA, editor. New York: Ellis Horwood.
- Varian.** 1979. *Analytical Methods for Flame Spectroscopy*. Australia: Varian Techtron.
- Vogel AI.** 1961. *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis including Elementary Instrumental Analysis*. Ed ke-3. London: Longman.
- West AR.** 1988. *Basic Solid State Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Willard HH, Merritt LLJr, Dean JA, Settle FAJr.** 1981. *Instrumental Methods of Analysis*. Ed ke-6. New York: D. van Nostrand.
- Woolery GL, Kuehl GH, Timken HC, Chester AW, Vartuli JC.** 1997. On the nature of framework Bronsted and Lewis acid sites in ZSM-5. *Zeolites* 19:288-296.
- Zeolyst International.** 2000. Standard Zeolite Products [serial online]. <http://www.zeolyst.com>.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Zeolit termasuk kelompok tektosilikat

Tektosilikat (SiO_2)⁰



Feldspar	
Ortoklas	KAlSi_3O_8
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Grup SiO_2	
Kuarsa	SiO_2
Tridimit	SiO_2
Kristobalit	SiO_2
Zeolit	
Analsim	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Feldspathoid	
Nephelen	$(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$

Lampiran 2. Komposisi kimia, *void volume*, parameter unit sel, dimensi saluran, rasio Si/Al, densitas, dan KTK (Kapasitas Tukar Kation) teoritis dari beberapa zeolit alami

Zeolit	Formula unit sel	Volume kosong (<i>void volume</i>) (%)	Parameter unit sel (nm)	Dimensi saluran (nm)	Rasio Si/Al	Densitas (Mg m ⁻³)	KTK (teoritis) (cmol kg ⁻¹)
Analsim	Na ₁₆ {Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆ }.16H ₂ O	18	Kubik; a = 1,37	0,26	1,8-2,8	2,25	460
Kabazit	(Na ₂ ,Ca) ₆ {Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ }.40H ₂ O	47	Trigonial; a = 1,32, c = 1,51	0,36 x 0,37	1,6-3,0	2,05-2,10	420
Klinoptilolit	(Na ₃ K ₃) ₆ {Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ }.24H ₂ O	34	Monoklinik; a = 1,77, b = 1,79, c = 0,74, B = 116 ⁰	0,41 x 0,47	4,3-5,3	2,16	220
Eriunit	(Na,Ca _{0,5} K) ₉ {Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂ }.27H ₂ O	35	Heksagonal; a = 1,33, c = 1,51	0,36 x 0,52	3,0-3,5	2,02	320
Faujasit	Na ₅₈ {Al ₃₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄ }.240H ₂ O	47	Kubik; a = 2,47	0,74	2,25	1,91	340
Ferrierit	(Na ₂ Mg ₂) ₆ {Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ }.18H ₂ O	28	Ortorombik; a = 1,92, b = 1,41, c = 0,75	0,43 x 0,55	5,0	2,13-2,14	230
Heulandit	Ca ₄ {Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ }.24H ₂ O	39	Monoklinik; a = 1,77, b = 1,79, c = 0,74, B = 116 ⁰	0,41 x 0,47	2,5-3,7	2,20	290
Laumontit	Ca ₄ {Al ₈ Si ₁₆ O ₄₈ }.16H ₂ O	34	Monoklinik; a = 0,76, b = 1,48, c = 1,31, B = 112 ⁰	0,40 x 0,56	1,8-2,3	2,30	420
Mordenit	Na ₈ {Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ }.24H ₂ O	28	Ortorombik; a = 1,81, b = 2,05, c = 0,75	0,67 x 0,70	4,2-5,0	2,13	220
Phillipsit	(Na,K) ₅ {Al ₅ Si ₁₁ O ₃₂ }.20H ₂ O	31	Monoklinik; a = 0,99, b = 1,43, c = 0,87, B = 124 ⁰	0,33	1,7-2,4	2,15	380



Lampiran 4. Analisis kualitatif difraktogram XRD dari ZEO-T1

4	11,175	7,9114	MOR	7,910	0,0014	CLI			
5	13,435	6,5852	0,0012	5,230	0,0121	CLI			
6	14,575	6,0726	0,0016	5,120	0,0129	CLI			
7	15,235	5,8110	0,0200	4,654	0,1204	CLI*			
8	16,900	5,2421							
9	17,350	5,1071	0,0259	4,004	0,0135	MOR d3	0,0195	Qa* d2	0,0241
10	19,565	4,5336	0,0056	3,840	0,0043	MOR	0,0743	CLI* d3	Qa
11	20,955	4,2359	0,0051	3,764	0,0152	MOR			
12	22,260	3,9905	0,0018	3,476	0,0018	MOR d1			
13	23,170	3,8357	0,0047	3,395	0,0073	MOR			
14	23,715	3,7488							
15	25,620	3,4742							
16	26,265	3,3903							
17	26,550	3,3546							
18	27,540	3,2362							
19	27,745	3,2128							
20	30,875	2,8938							
21	32,825	2,7262							
22	35,625	2,5181							
23	36,485	2,4607							
24	39,375	2,2865							
25	40,455	2,2279							
26	42,345	2,1327							
27	44,330	2,0417							
28	44,925	2,0161							
29	46,435	1,9540							
30	48,500	1,8755							
31	50,165	1,8171							
32	50,795	1,7960							
33	53,180	1,7209							
34	53,970	1,6976							
35	55,415	1,6567							
36	56,880	1,6175							
37	57,680	1,5969							

* lebih dari 0,02

lampiran 5. Analisis kualitatif difraktogram XRD dari ZEO-T2

Kualitatif ZEO-T2

Teta	d	d MOR	Selisih MOR	Respons	d Qa	Selisih Qa	Respons
6,490	13,6082	13,581	0,0272	MOR*			
8,700	10,1557	10,265	0,1093	MOR*			
9,725	9,0875	9,055	0,0325	MOR*			
13,465	6,5706	6,584	0,0134	MOR			
14,535	6,0892	6,071	0,0182	MOR			
15,230	5,8129	5,791	0,0219	MOR*			
17,405	5,0911	5,133	0,0419	MOR*			
19,580	4,5302	4,527	0,0032	MOR			
20,765	4,2743	4,241	0,0333		4,260	0,0143	Qa d2
21,835	4,0672	4,142	0,0748	MOR*			
22,285	3,9860	4,004	0,0180	MOR d3			
23,215	3,8284	3,840	0,0116	MOR			
23,630	3,7621	3,764	0,0019	MOR			
25,635	3,4722	3,476	0,0038	MOR d1			
26,275	3,3891	3,395	0,0059	MOR			
26,485	3,3627	3,292			3,343	0,0197	Qa d1
27,495	3,2414	3,245	0,0036	MOR			
27,695	3,2185	3,223	0,0045	MOR d2			
28,315	3,1494	3,156	0,0066	MOR			
30,905	2,8911	2,894	0,0029	MOR			
32,930	2,7178	2,702	0,0158	MOR			
35,815	2,5052	2,521	0,0158	MOR			
36,755	2,4433	2,438	0,0053	MOR	2,458	0,0147	Qa
39,310	2,2901	2,279	0,0111	MOR	2,282	0,0081	Qa
42,360	2,1320	2,160	0,0280		2,128	0,0040	Qa
44,415	2,0380	2,036	0,0020	MOR			
45,105	2,0084	1,997	0,0114	MOR			
46,470	1,9526	1,955	0,0024	MOR			
48,390	1,8795	1,882	0,0025	MOR			
50,000	1,8227	1,811	0,0117	MOR	1,817	0,0057	Qa d3
50,690	1,7995	1,794	0,0055	MOR	1,801	0,0015	Qa
53,915	1,6992	1,698	0,0012	MOR			
57,315	1,6062	1,597	0,0092	MOR	1,608	0,0018	Qa

i 0,02

Lampiran 6. Analisis kualitatif difraktogram XRD dari ZEO-T21

Kualitatif ZEO-T21

Teta	d	d MOR	Selisih MOR	Respons	d Qa	Selisih Qa	Respons
8,500	13,5873	13,581	0,0063	MOR			
8,700	10,1557	10,265	0,1093	MOR*			
9,790	9,0273	9,055	0,0277	MOR*			
13,560	6,5248	6,584	0,0592	MOR*			
15,265	5,7996	5,791	0,0086	MOR			
17,540	5,0522	5,042	0,0102	MOR			
19,620	4,5210	4,527	0,0060	MOR			
20,810	4,2651	4,241	0,0241	MOR*	4,260	0,0051	Qa d2
21,935	4,0488	4,142	0,0932	MOR*			
22,340	3,9763	4,004	0,0277	MOR* d3			
23,310	3,8130	3,840	0,0270	MOR*			
23,725	3,7473	3,764	0,0167	MOR			
25,705	3,4629	3,476	0,0131	MOR d1			
26,405	3,3727	3,395	0,0223	MOR*			
26,615	3,3466				3,343	0,0036	Qa d1
27,650	3,2236	3,223	0,0006	MOR d2			
30,965	2,8856	2,894	0,0084	MOR			
35,760	2,5089	2,521	0,0121	MOR			
36,840	2,4378	2,438	0,0002	MOR			
39,480	2,2807	2,279	0,0017	MOR	2,282	0,0013	Qa
42,515	2,1246	2,160	0,0354	MOR*	2,128	0,0034	Qa
44,510	2,0339	2,036	0,0021	MOR			
46,575	1,9484	1,950	0,0016	MOR			
48,470	1,8766	1,882	0,0054	MOR			
50,200	1,8159	1,811	0,0049	MOR	1,817	0,0011	Qa d3
50,870	1,7935	1,794	0,0005	MOR	1,801	0,0075	Qa
56,980	1,6149	1,622	0,0071	MOR	1,608	0,0069	Qa
59,925	1,5423	1,548	0,0057	MOR	1,541	0,0013	Qa

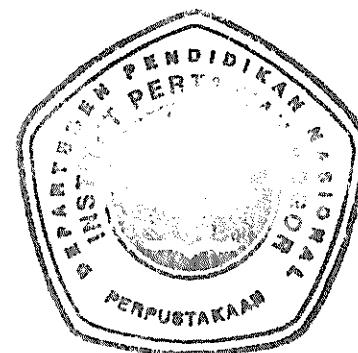
i 0,02

Lampiran 7. Analisis kualitatif difraktogram XRD dari ZEO-TP

Kualitatif ZEO-TP

2 Teta	d	d MOR	Selisih MOR	Respons	d Qa	Selisih Qa	Respons
6,580	13,4222	13,581	0,1588	MOR*			
8,750	10,0978	10,265	0,1672	MOR*			
9,835	8,9861	9,055	0,0689	MOR*			
13,565	6,5224	6,584	0,0616	MOR*			
15,315	5,7808	5,791	0,0102	MOR			
17,490	5,0665	5,042	0,0245	MOR*			
19,755	4,4904	4,527	0,0366	MOR*			
20,875	4,2520	4,241	0,0110	MOR	4,260	0,0080	Qa d2
21,915	4,0525	4,142	0,0895	MOR*			
22,480	3,9519	4,004	0,0521	MOR* d3			
23,310	3,8130	3,840	0,0270	MOR*			
23,720	3,7480	3,764	0,0160	MOR			
25,690	3,4649	3,476	0,0111	MOR d1			
26,380	3,3758	3,395	0,0192	MOR	3,343	0,0005	Qa d1
26,640	3,3435						
27,800	3,2065	3,223	0,0165	MOR d2			
30,960	2,8861	2,894	0,0079	MOR			
35,945	2,4964	2,521	0,0246	MOR*			
36,825	2,4388	2,438	0,0008	MOR			
39,445	2,2826	2,279	0,0036	MOR			
42,465	2,1270	2,160	0,0330	MOR*	2,128	0,0010	
44,470	2,0356	2,036	0,0004	MOR			
46,550	1,9494	1,955	0,0056	MOR			
48,520	1,8748	1,882	0,0072	MOR			
50,225	1,8150	1,811	0,0040	MOR	1,817	0,0020	Qa d3
50,860	1,7939	1,794	0,0001	MOR	1,801	0,0071	Qa

ri 0,02



Lampiran 8. Analisis kuantitatif difraktogram XRD dari semua sampel

Rumus : Lebar puncak pada $I_{\text{maks}} \times I_{\text{maks}}$

ZEO-AWAL

$$\begin{aligned} \text{MOR} &= 0,16 \times 1552 = 248,32 \rightarrow 71,43\% \pm 5\% \\ \text{CLI} &= 0,12 \times 645 = 77,40 \rightarrow 22,27\% \pm 5\% \\ \text{Qa} &= 0,10 \times 219 = \underline{21,90} + \rightarrow 6,30\% \pm 5\% \\ &\quad = 347,62 \end{aligned}$$

ZEO-T1

$$\begin{aligned} \text{MOR} &= 0,22 \times 1875 = 412,50 \rightarrow 70,21\% \pm 5\% \\ \text{CLI} &= 0,20 \times 713 = 142,60 \rightarrow 24,27\% \pm 5\% \\ \text{Qa} &= 0,10 \times 324 = \underline{32,40} + \rightarrow 5,51\% \pm 5\% \\ &\quad = 587,50 \end{aligned}$$

ZEO-T2

$$\begin{aligned} \text{MOR} &= 0,20 \times 1632 = 326,40 \rightarrow 86,08\% \pm 5\% \\ \text{Qa} &= 0,08 \times 660 = \underline{52,80} + \rightarrow 13,92\% \pm 5\% \\ &\quad = 379,20 \end{aligned}$$

ZEO-T21

$$\begin{aligned} \text{MOR} &= 0,20 \times 1354 = 270,80 \rightarrow 87,50\% \pm 5\% \\ \text{Qa} &= 0,06 \times 645 = \underline{38,70} + \rightarrow 12,50\% \pm 5\% \\ &\quad = 309,50 \end{aligned}$$

ZEO-TP

$$\begin{aligned} \text{MOR} &= 0,24 \times 1109 = 266,16 \rightarrow 81,54\% \pm 5\% \\ \text{Qa} &= 0,12 \times 502 = \underline{60,24} + \rightarrow 18,46\% \pm 5\% \\ &\quad = 326,40 \end{aligned}$$

ZEO-AwalT (sebagai perbandingan)

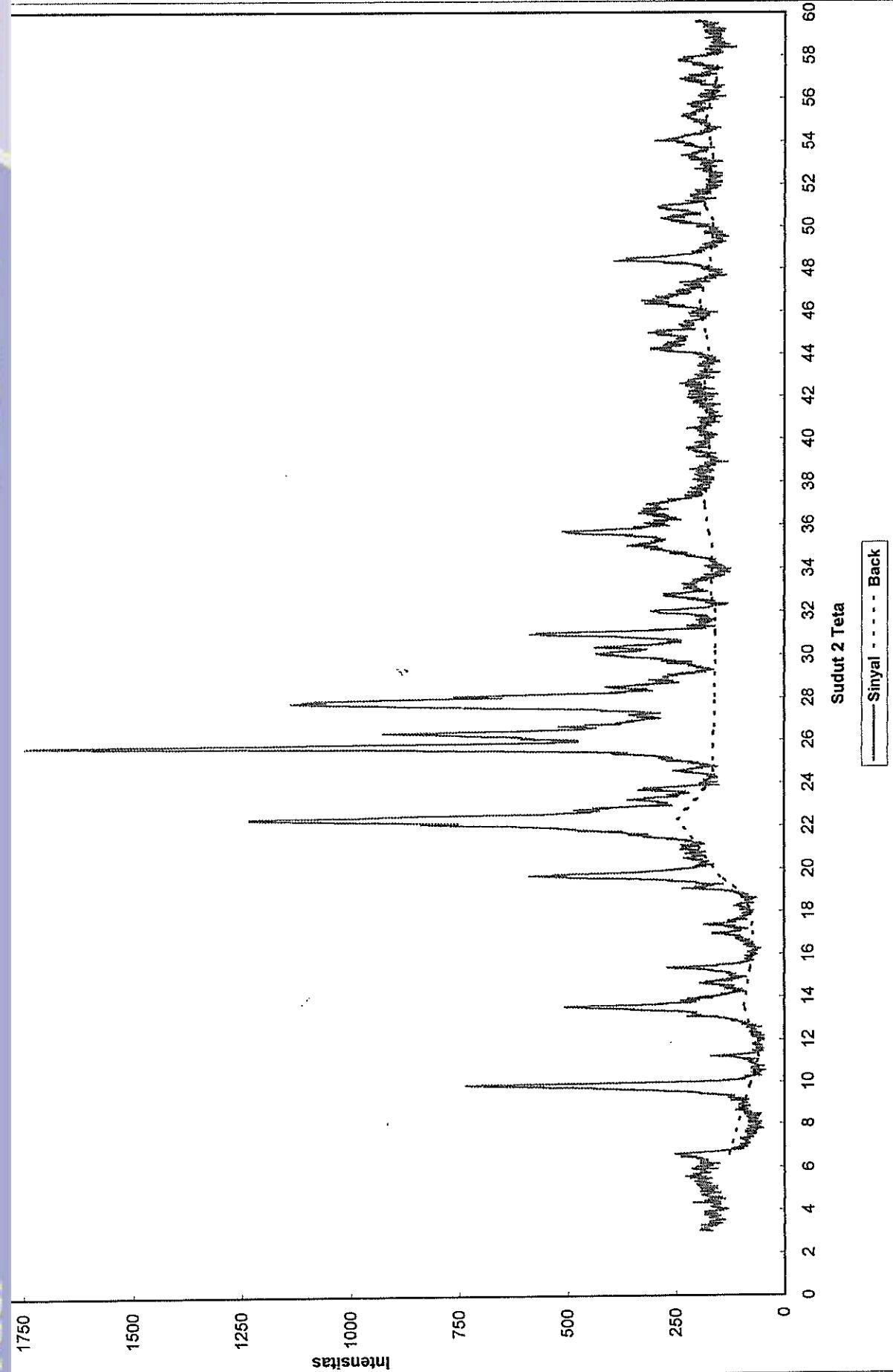
$$\begin{aligned} \text{MOR} &= 0,18 \times 1246 = 224,28 \rightarrow 56,67\% \pm 5\% \\ \text{CLI} &= 0,10 \times 576 = 57,60 \rightarrow 14,55\% \pm 5\% \\ \text{Qa} &= 0,12 \times 949 = \underline{113,88} + \rightarrow 28,78\% \pm 5\% \\ &\quad = 395,76 \end{aligned}$$

MOR = mordenit

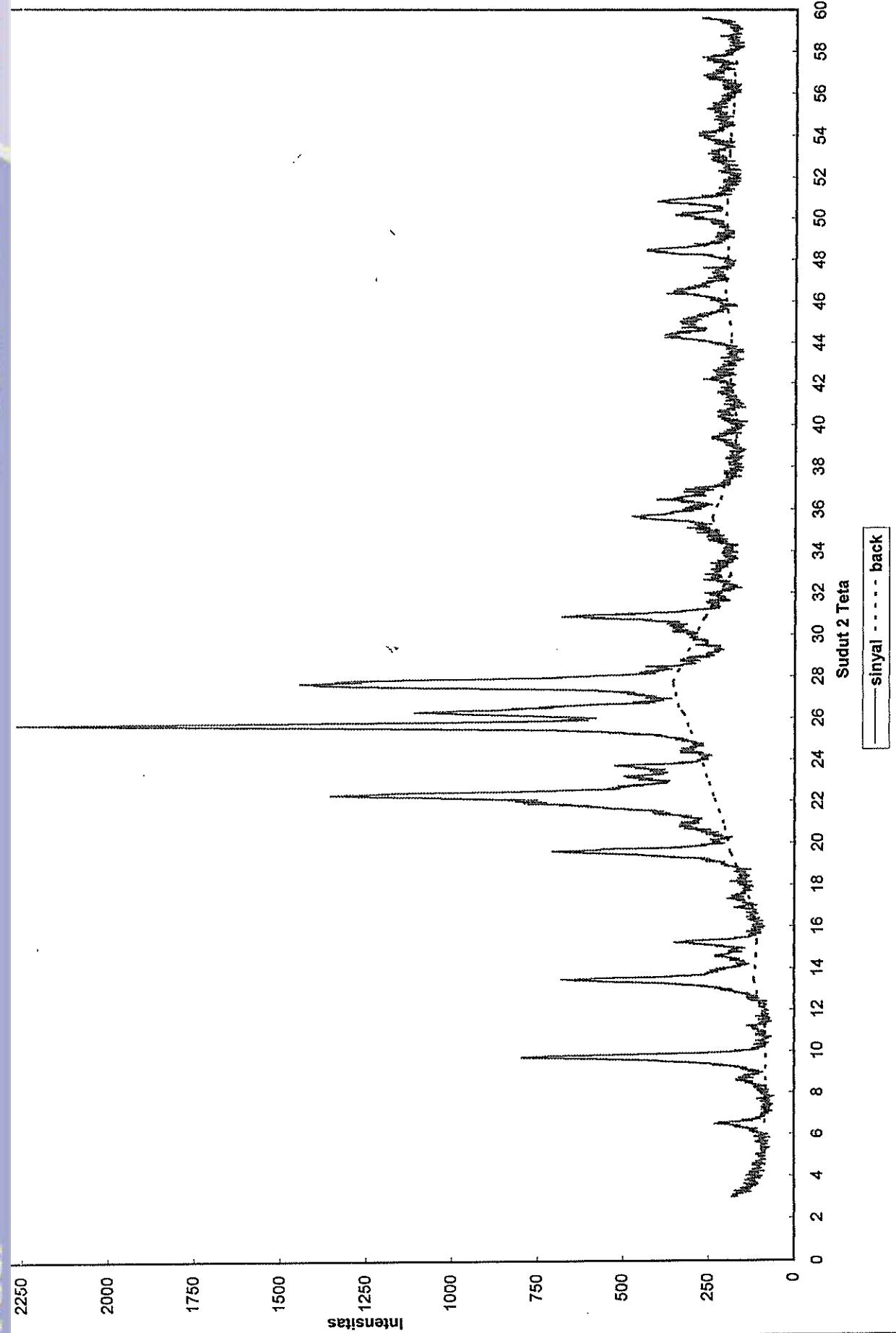
CLI = klinoptilolit

Qa = Kuarsa α

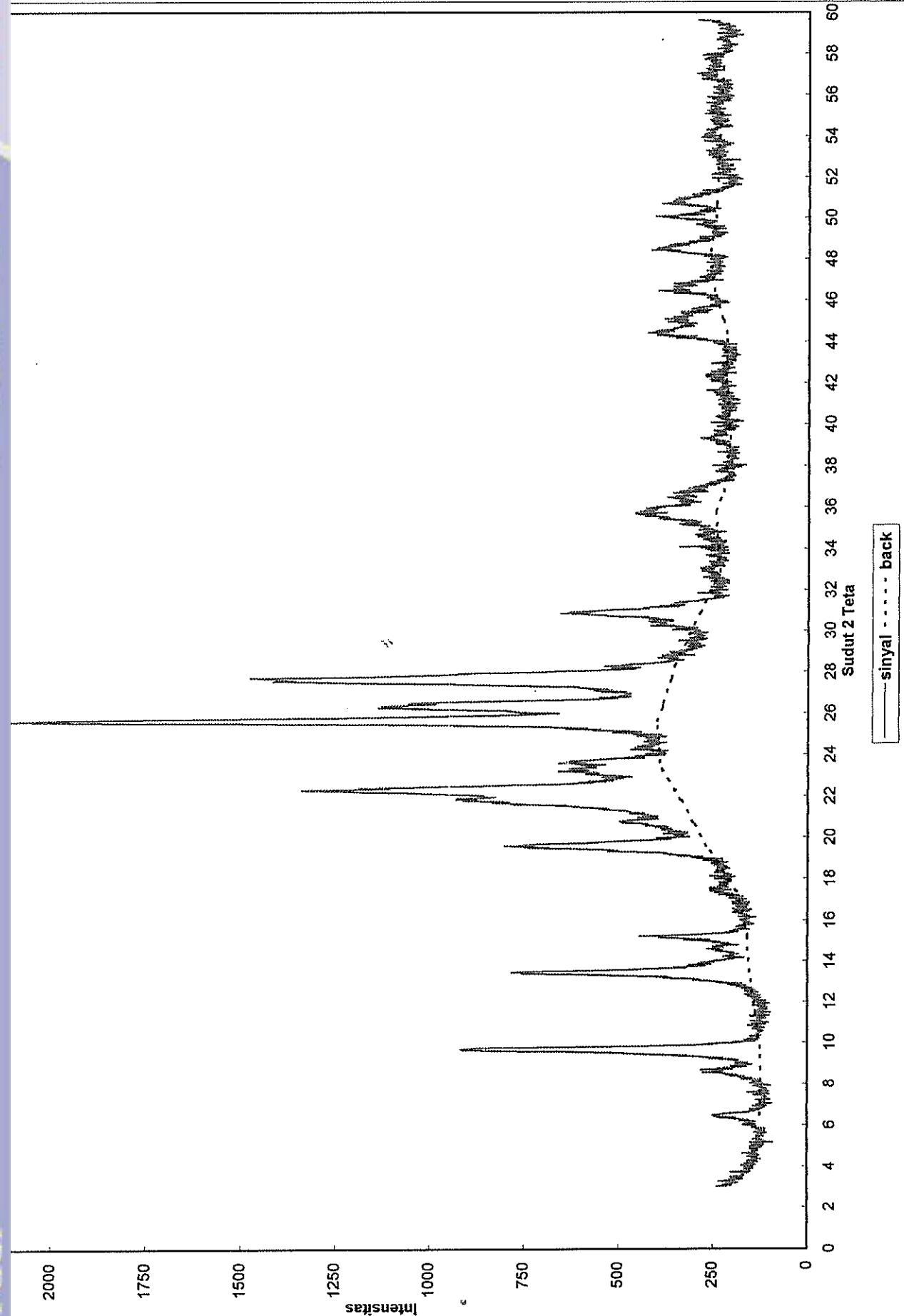
Gambar 10. Difraktogram dari ZEO-AWAL



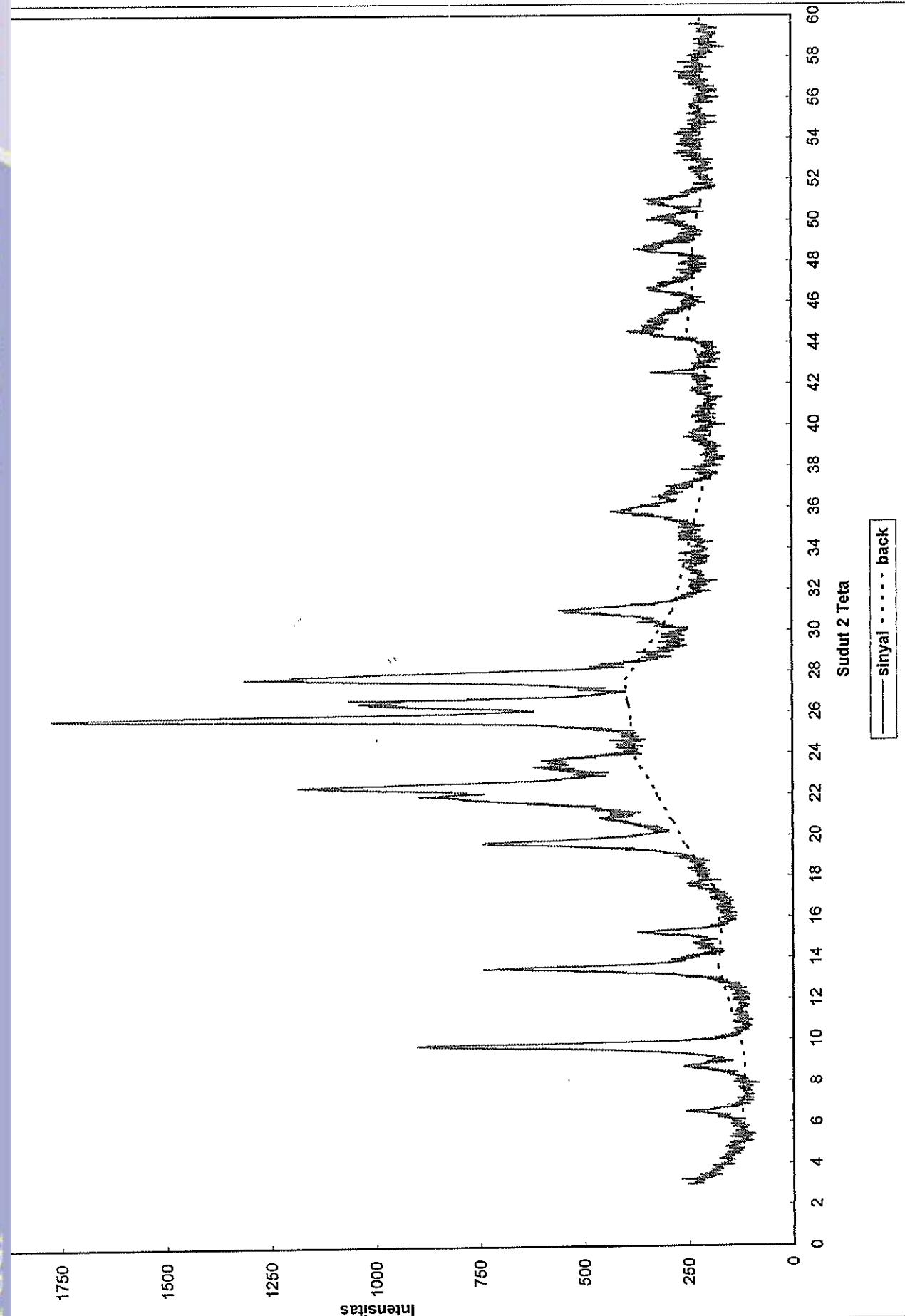
mpiran 11. Difraktogram dari ZEO-T1



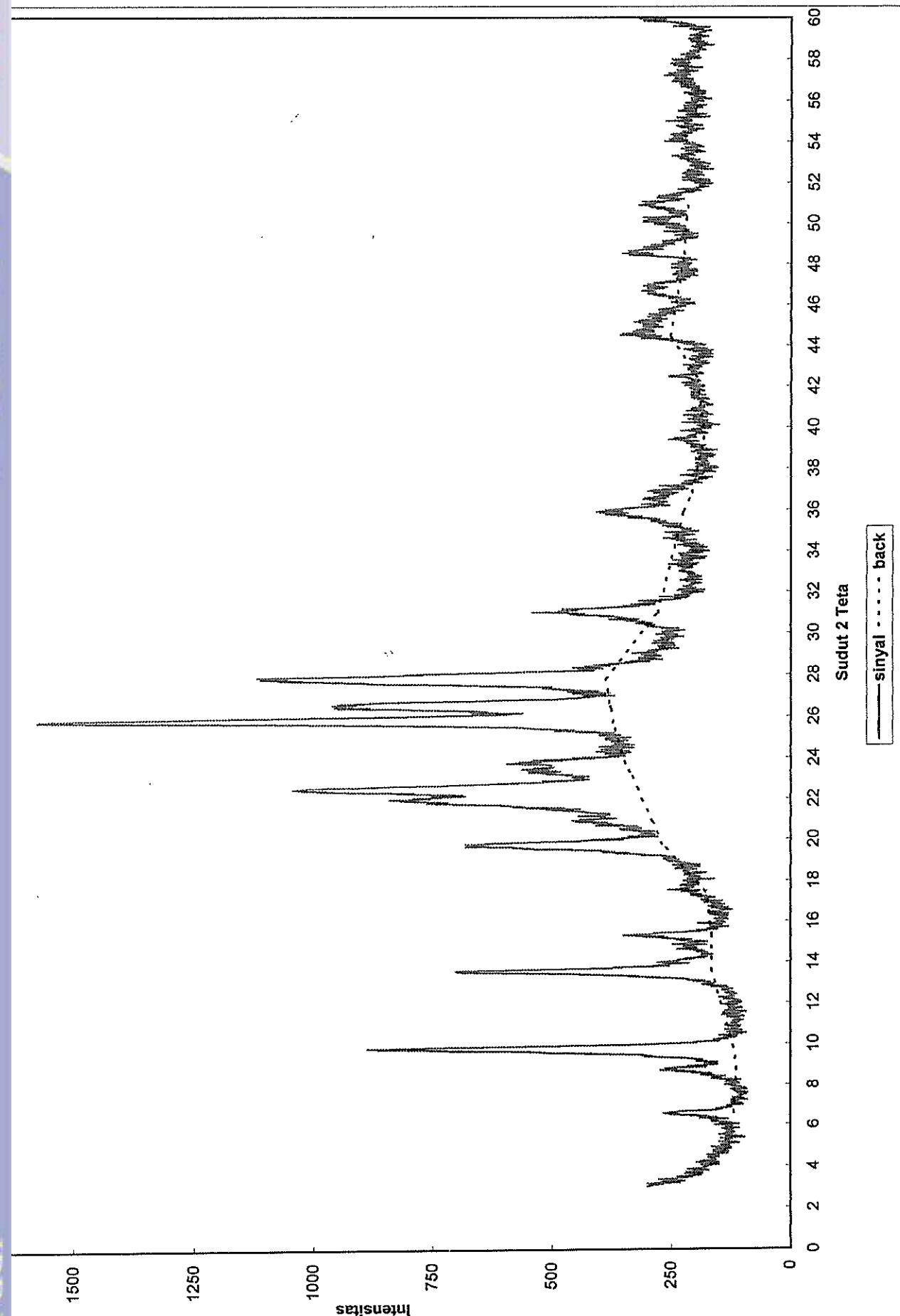
Lampiran 12. Difraktogram dari ZEO-T2



Lampiran 13. Difraktogram dari ZEO-T21



Lampiran 14. Difraktogram dari ZEO-TP



Lampiran 15. Contoh keluaran dari difraktometer

.DI

31-may-2001 8:13

Sample identification: ZEOLIT T-21
 Data measured at: 14-may-2001 13:46:00

Diffractometer type: PW1710 BASED
 Tube anode: Cu
 Generator tension [kV]: 35
 Generator current [mA]: 30
 Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
 Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
 Divergence slit: AUTOMATIC
 Irradiated length [mm]: 12
 Receiving slit: 0.2
 Spinner: ON
 Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 3.010
 End angle [$^{\circ}2\theta$]: 59.950
 Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020
 Maximum intensity: 1376.410
 Time per step [s]: 1.250
 Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00
 Maximum peak tip width: 1.00
 Peak base width: 1.00
 Minimum significance: 1.00
 Number of peaks: 27

Line [A]	d-value α_2 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
873	13.6207	0.200	108	123	7.9	2.23
557	10.1807	0.240	130	117	9.4	2.52
273	9.0495	0.100	762	123	55.3	2.76
248	6.5408	0.160	462	180	33.6	5.18
996	5.8139	0.200	188	172	13.6	3.03
522	5.0646	0.320	41	190	3.0	1.19
210	4.5322	0.160	454	259	33.0	3.13
651	4.2756	0.240	156	289	11.4	2.85
488	4.0588	0.160	548	324	39.8	1.16
763	3.9861	0.120	784	331	57.0	1.04
130	3.8224	0.240	219	361	15.9	1.37
473	3.7565	0.240	188	376	13.6	3.77
616	3.4701	0.200	1376	388	100.0	10.31
847	3.3930	0.200	552	392	40.1	1.78
484	3.3566	0.060	600	396	43.6	2.83
202	3.2281	0.280	882	400	64.1	7.71
856	2.8927	0.360	243	286	17.7	8.14
089	2.5151	0.120	196	228	14.2	1.05
378	2.4438	0.480	66	213	4.8	1.32
807	2.2863	0.640	31	193	2.3	3.33
246	2.1298	0.080	125	204	9.1	1.20

Lampiran 16. Contoh database dari JCPDS

29-1257

d	9.06	4.00	3.48	13.6	(Na ₂ ,Ca,K ₂) ₄ (Al ₆ Si ₄₀ O ₉₆)·28H ₂ O	Mordenite						
I/I ₁	100	70	45	18		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Rad. CuK _α λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off I/I ₁ Diffractometer I/I cor. Ref. Passaglia, E., Contrib. Mineral. Petrol., 50 65 (1975)												
Sys. Orthorhombic S.G. a_0 18.114 b_0 20.514 c_0 7.527 A 0.8830 C 0.3669 α β γ Z 1 Dx [2.09] Ref. Ibid.												
ϵ_a 1.47 $n_w \beta$ ϵ_y 1.48 Sign + or - 2V D 2.10 mp Color Ref. Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 339 (1951)												
Specimen from Filone della Speranza, Elba, Italy. Pb(NO ₃) ₂ used as an internal standard (a_0 = 7.8568 Å). Mol. % exchangeable cations: Ca 40, Na 48, K 12. Znolite group; mordenite subgroup.												
See following card												

29-1257A

d	9.06	4.00	3.48	13.6	(Na ₂ ,Ca,K ₂) ₄ (Al ₆ Si ₄₀ O ₉₆)·28H ₂ O	Mordenite						
I/I ₁	100	70	45	18		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Rad. λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off I/I ₁ Diffractometer I/I cor. Ref.												
Sys. S.G. a_0 b_0 c_0 A C α β γ Z Dx Ref.												
ϵ_a $n_w \beta$ ϵ_y Sign 2V D mp Color Ref.												
See preceding card												

Lampiran 17. Contoh database dari Atlas Zeolit

Mordenite

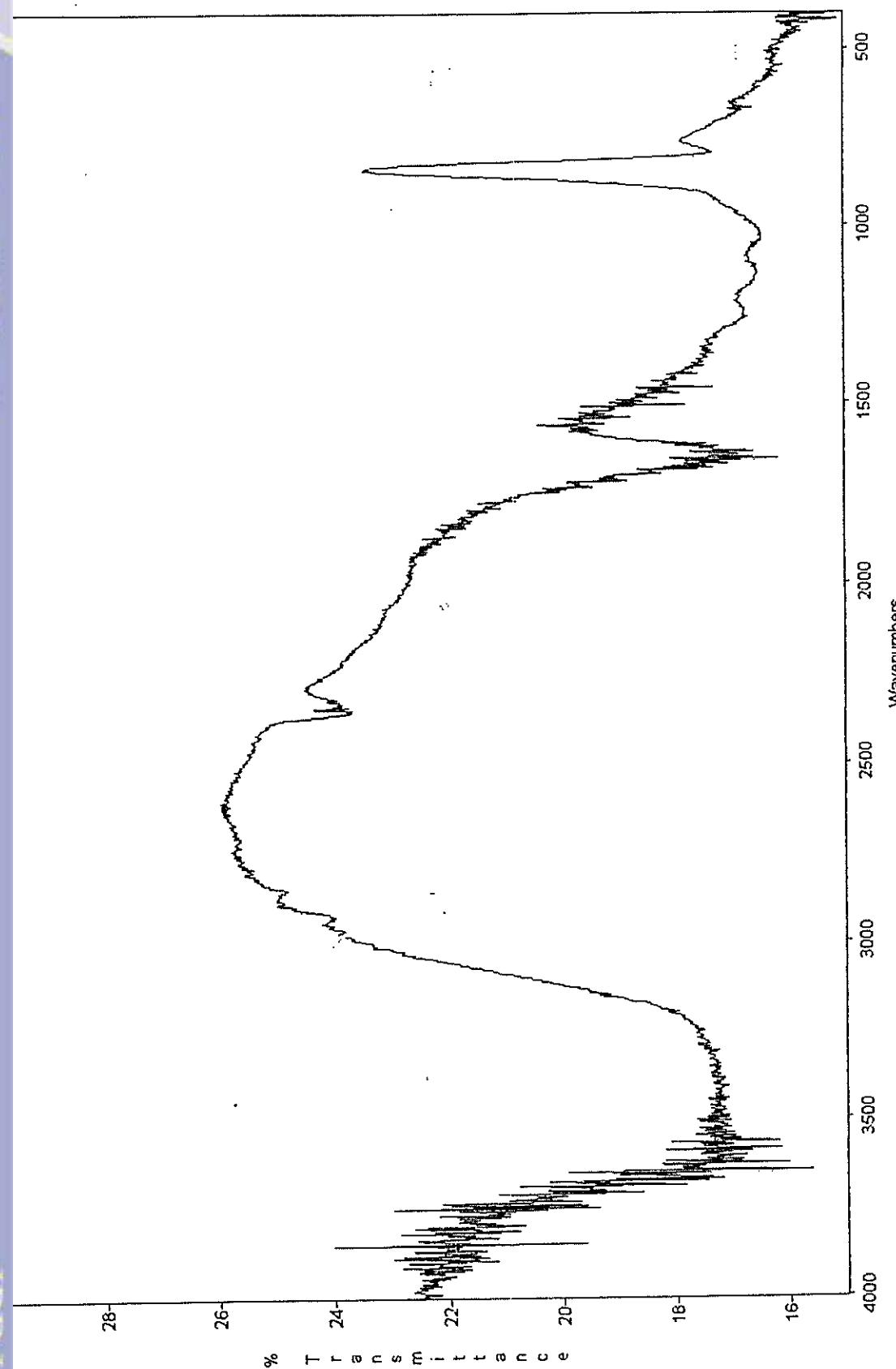
COMPOSITION: Na₈Al₈Si₄₀O₉₆(H₂O)₂₄
Challis, Idaho, USA

CRYSTAL DATA: Orthorhombic Cmcm (63)
 $a = 18.11$ $b = 20.53$ $c = 7.528$
 $\alpha = 90.00$ $\beta = 90.00$ $\gamma = 90.00$
 X-ray single crystal refinement $R = 0.07$

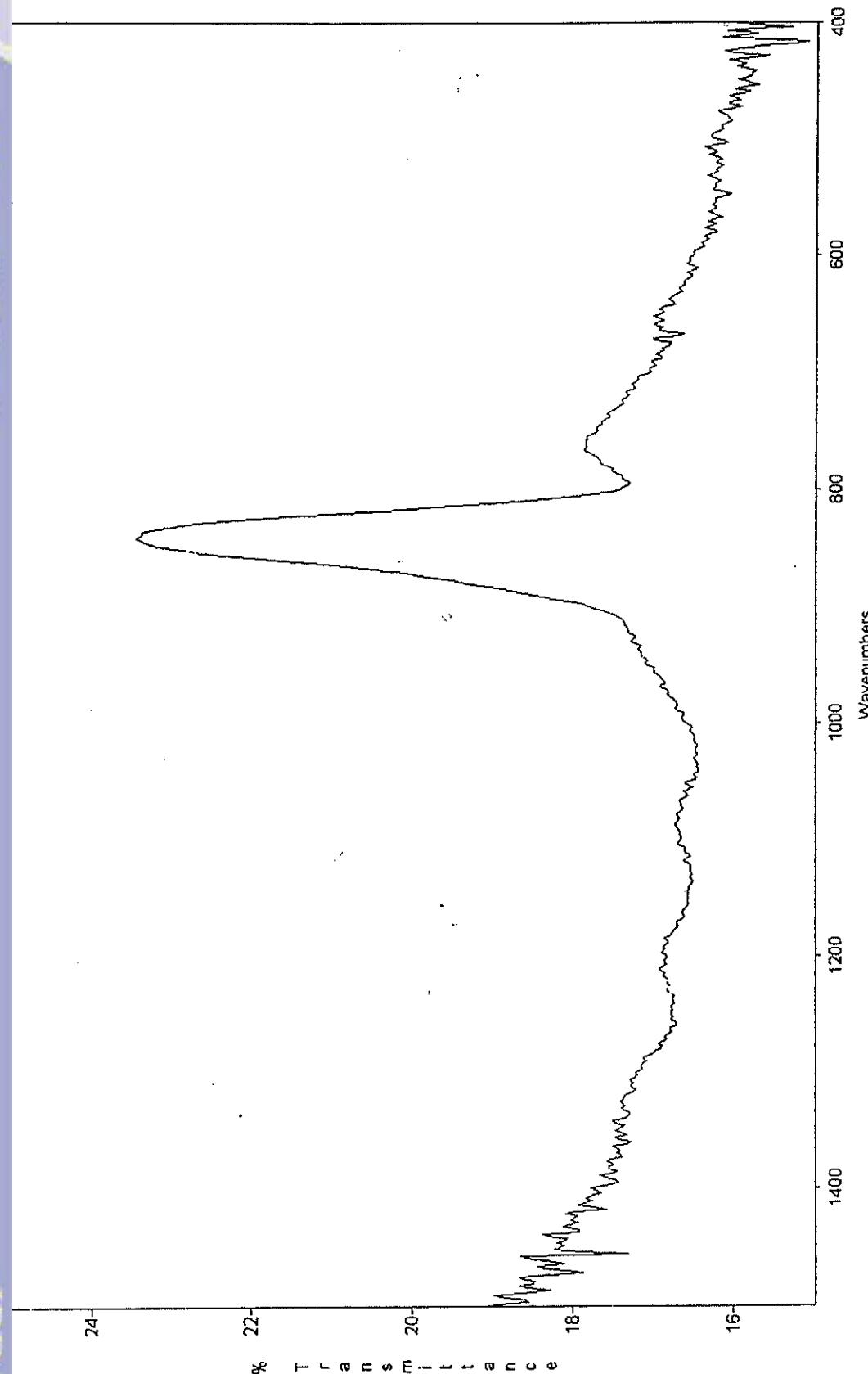
REFERENCE: V. Gramlich
 PhD Dissertation, ETH, Zurich (1971)
 and personal communication

	I rel	h	k	l	2θ	d	I rel	h	k	l	2θ	d	I rel	h	k	l
81	100.0 ✓	1	1	0	28.66	3.115	3.1	0	6	1	45.96	1.975	0.6	2	6	3
65	14.9	0	2	0	28.85	3.095	3.3	4	4	1	46.45	1.955	6.4	6	8	0
55	58.5 ✓	2	0	0	30.35	2.946	5.4	2	6	1	46.58	1.950	0.6	5	7	2
84	38.9 ✓	1	1	1	30.88	2.896	1.7	6	2	0	46.95	1.935	1.4	9	1	1
02	26.2	1	3	0	30.90	2.894	11.2	4	0	2	47.07	1.930	0.8	9	3	0
71	11.6	0	2	1	30.90	2.894	7.4	3	3	2	47.34	1.920	4.8	4	8	2
91	8.7	3	1	0	32.65	2.743	2.6	1	5	2	47.97	1.896	0.6	6	2	3
33	0.6	0	4	0	33.15	2.703	2.6	6	2	1	47.98	1.896	1.0	1	7	3
42	2.6	2	2	1	33.15	2.702	5.2	1	7	1	48.09	1.892	0.8	7	5	2
77	3.8	1	3	1	33.98	2.638	1.4	3	7	0	48.36	1.882	8.6	0	0	4
90	3.3	3	1	1	34.97	2.566	4.6	0	8	0	48.70	1.870	2.1	5	9	1
28	1.1	4	0	0	35.61	2.521	0.5	4	4	2	48.86	1.864	1.1	1	1	4
27	20.4	3	3	0	35.61	2.521	13.1	3	5	2	50.39	1.811	4.6	10	0	0
65	0.6	2	4	0	36.39	2.469	0.9	2	8	0	50.64	1.803	1.0	1	11	1
41	1.4	0	4	1	36.41	2.468	1.0	1	1	3	50.89	1.794	6.8	7	1	3
42	4.5	4	2	0	36.54	2.459	5.2	6	4	1	52.67	1.738	0.9	4	0	4
04	39.4 ✓	1	5	0	36.86	2.439	0.9	5	3	2	53.11	1.725	1.6	7	7	2
80	0.7	3	3	1	36.86	2.438	1.8	2	6	2	53.33	1.718	1.8	9	3	2
40	14.2	2	4	1	38.54	2.336	0.7	1	3	3	53.48	1.713	0.5	4	2	4
64	6.7	0	0	2	39.54	2.279	1.0	5	7	0	53.82	1.703	0.8	1	5	4
29	3.6	4	2	1	40.40	2.233	2.0	4	8	0	54.02	1.698	1.9	8	8	0
67	1.9	5	1	0	41.27	2.188	1.6	2	4	3	54.38	1.687	1.6	5	7	3
34	3.9	0	2	2	41.67	2.168	0.9	6	6	1	55.04	1.668	0.7	7	9	1
76	68.5 ✓	2	0	2	41.82	2.160	1.7	3	7	2	55.05	1.668	2.0	0	12	1
22	4.5	0	6	0	44.11	2.053	4.7	0	10	0	55.86	1.646	0.6	3	5	4
95	39.8 ✓	3	5	0	44.11	2.053	0.8	3	9	1	56.74	1.622	2.6	5	3	4
92	4.2	2	2	2	44.13	2.052	0.6	5	1	3	57.71	1.597	3.9	8	4	3
45	11.2	1	3	2	44.51	2.036	3.2	7	3	2	59.34	1.557	0.7	0	12	2
23	42.8 ✓	5	1	1	44.92	2.018	4.6	4	4	3	59.76	1.548	3.9	8	8	2
01	26.5	5	3	0	45.42	1.997	2.8	8	4	1						
56	3.5	3	1	2	45.95	1.975	0.7	5	3	3						

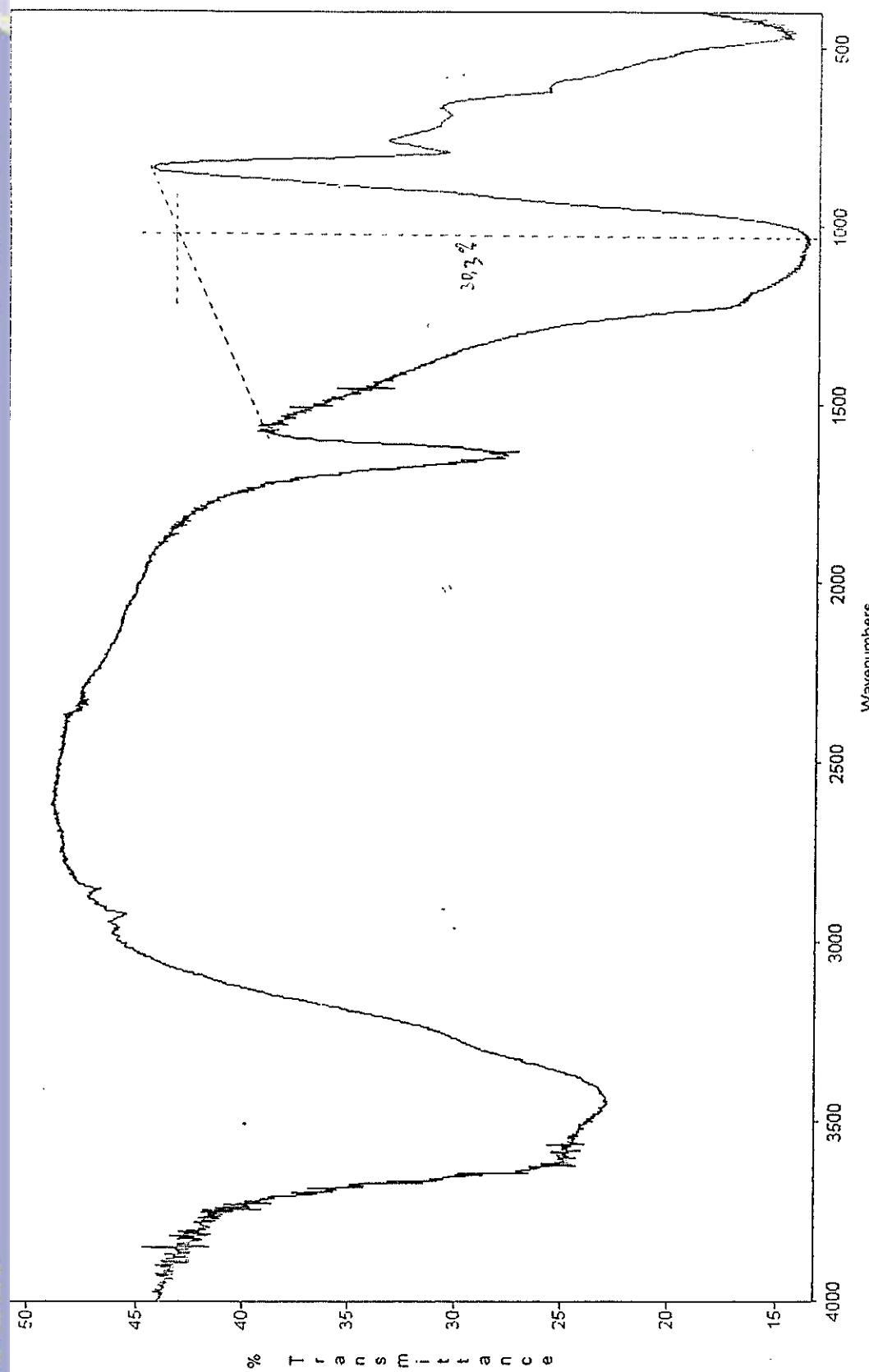
Lampiran 18. Keluaran FTIR dari ZEO-AWAL



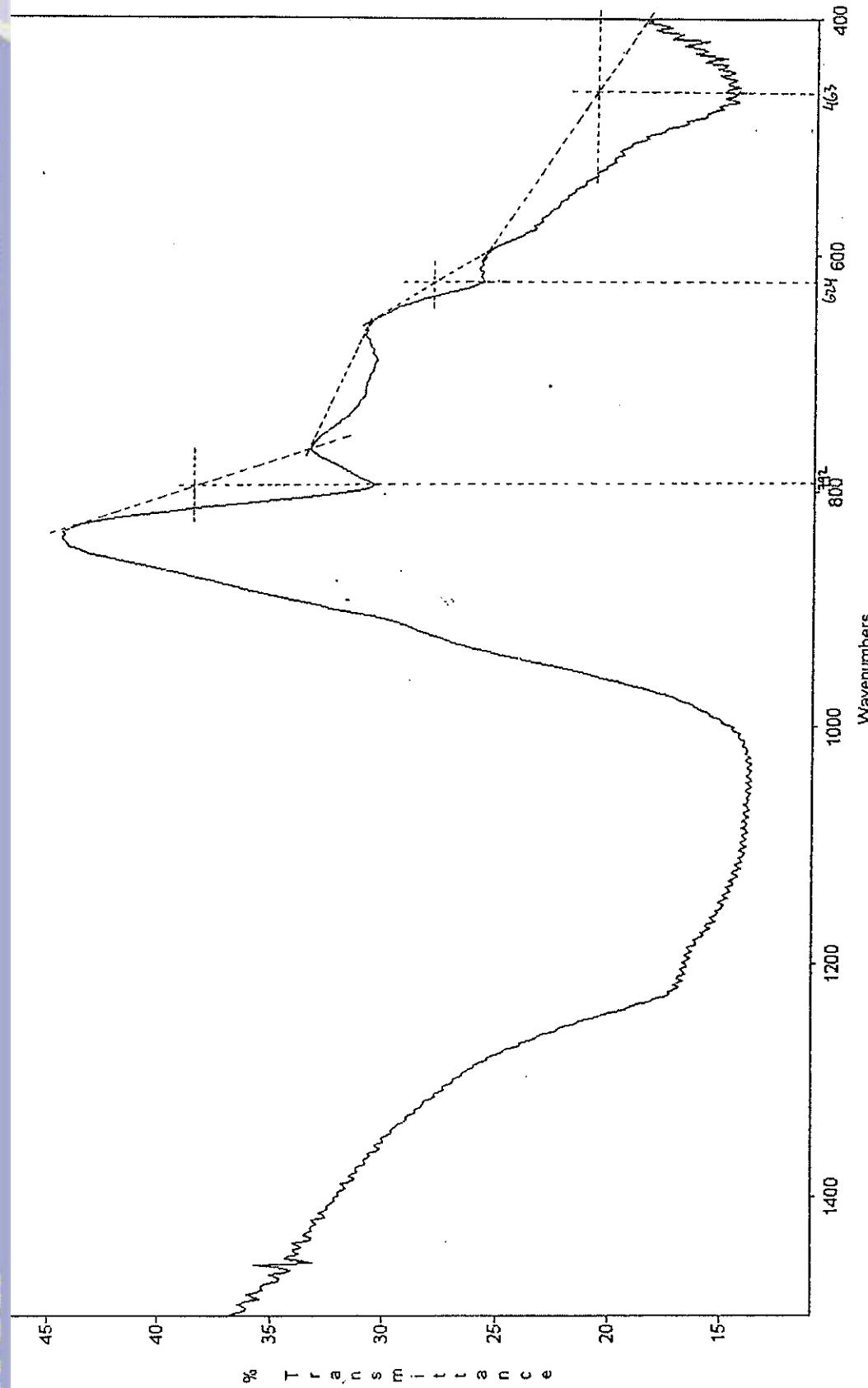
Lanjutan Lampiran 18



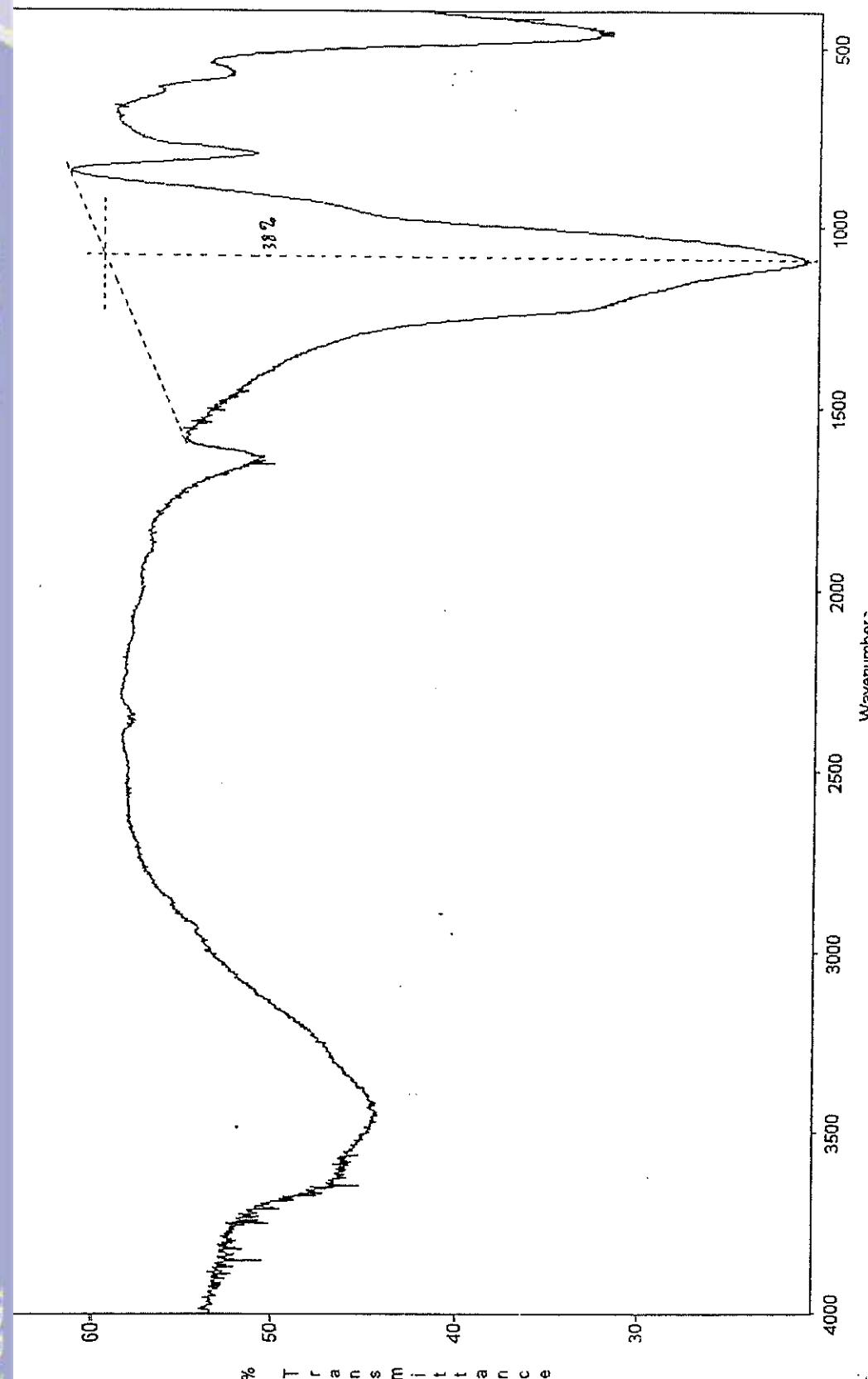
Lampiran 19. Keluaran FTIR dari ZEO-T1



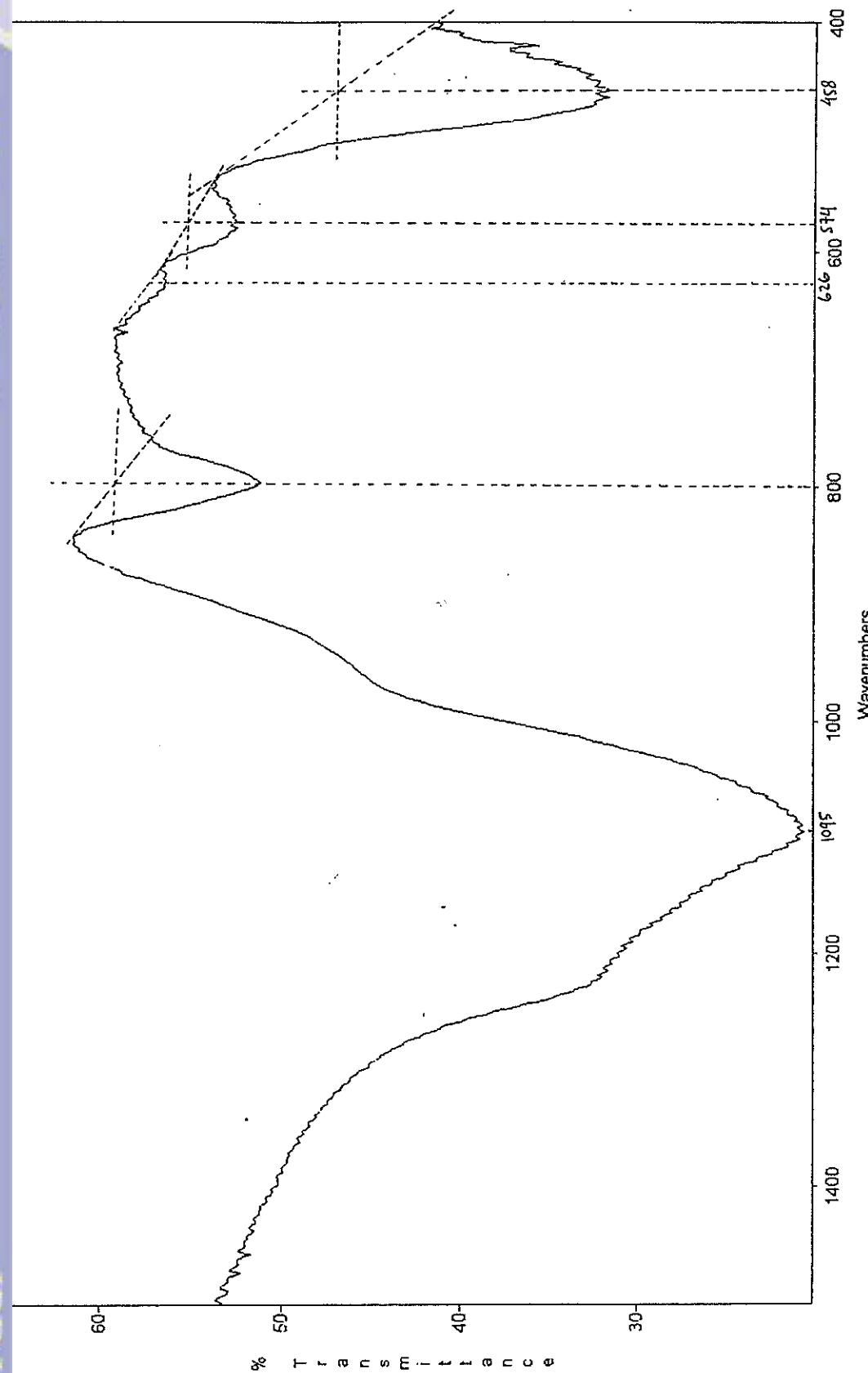
Lanjutan Lampiran 19



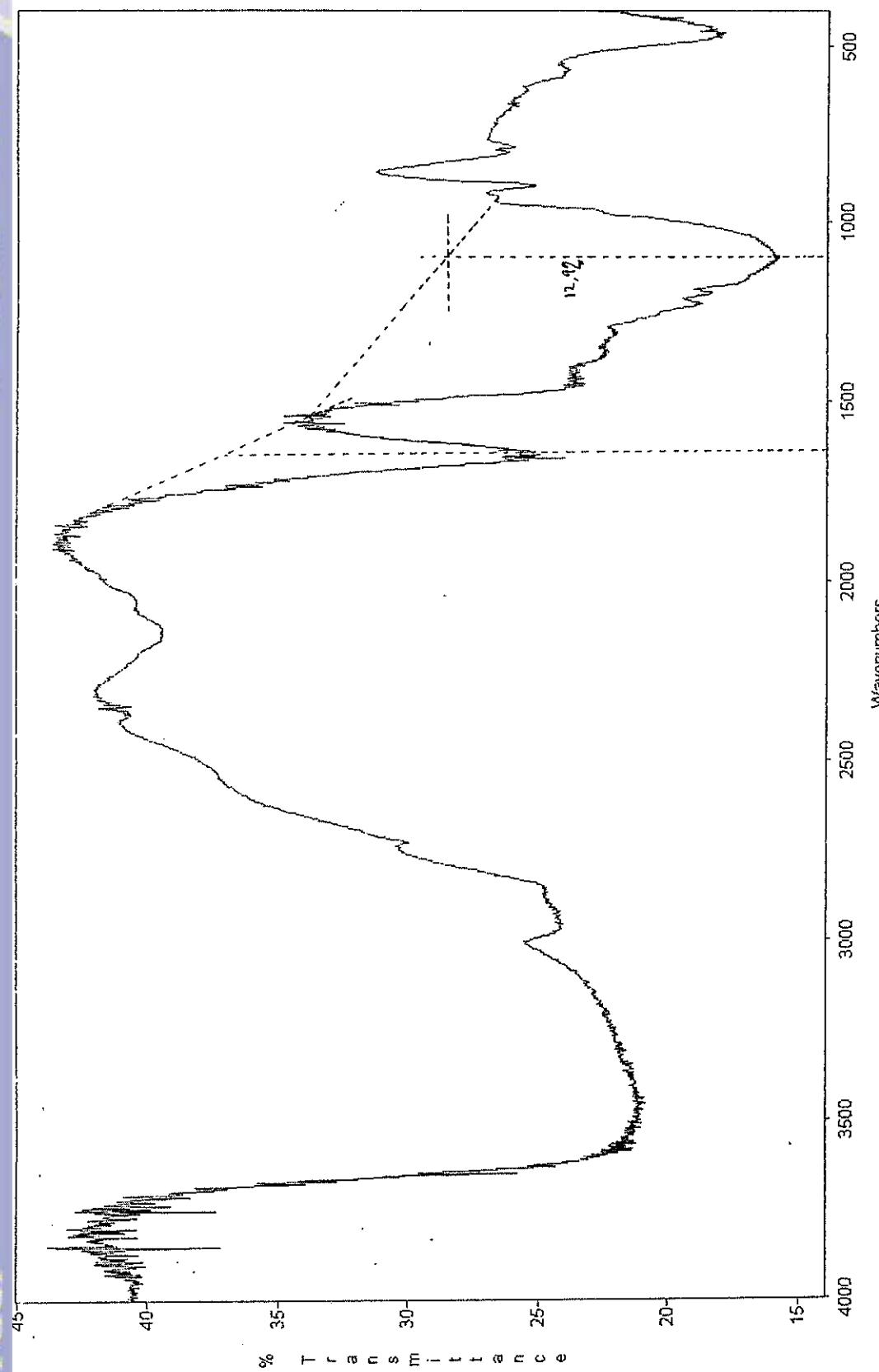
Lampiran 20. Keluaran FTIR dari ZEO-T2



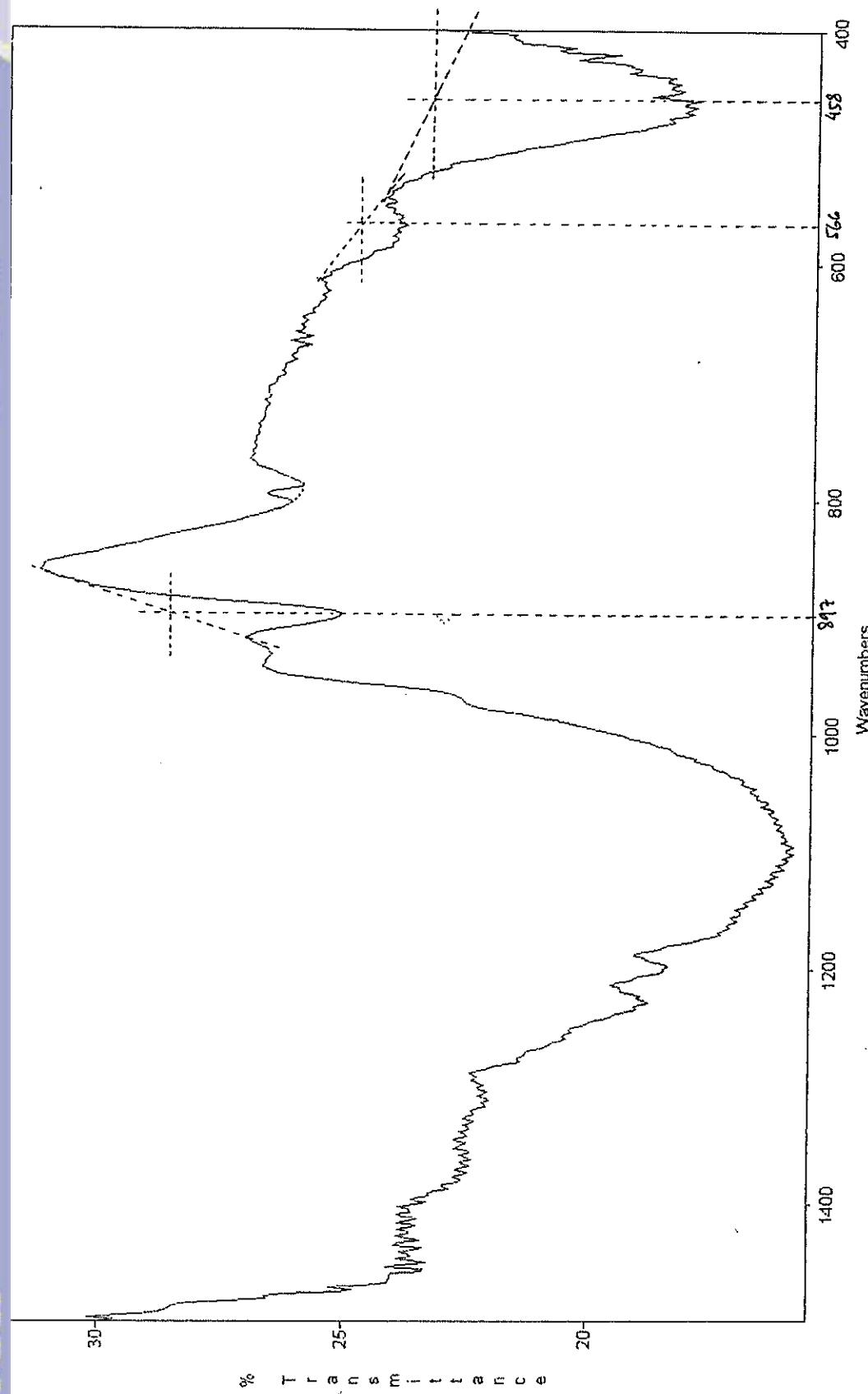
Lanjutan Lampiran 20



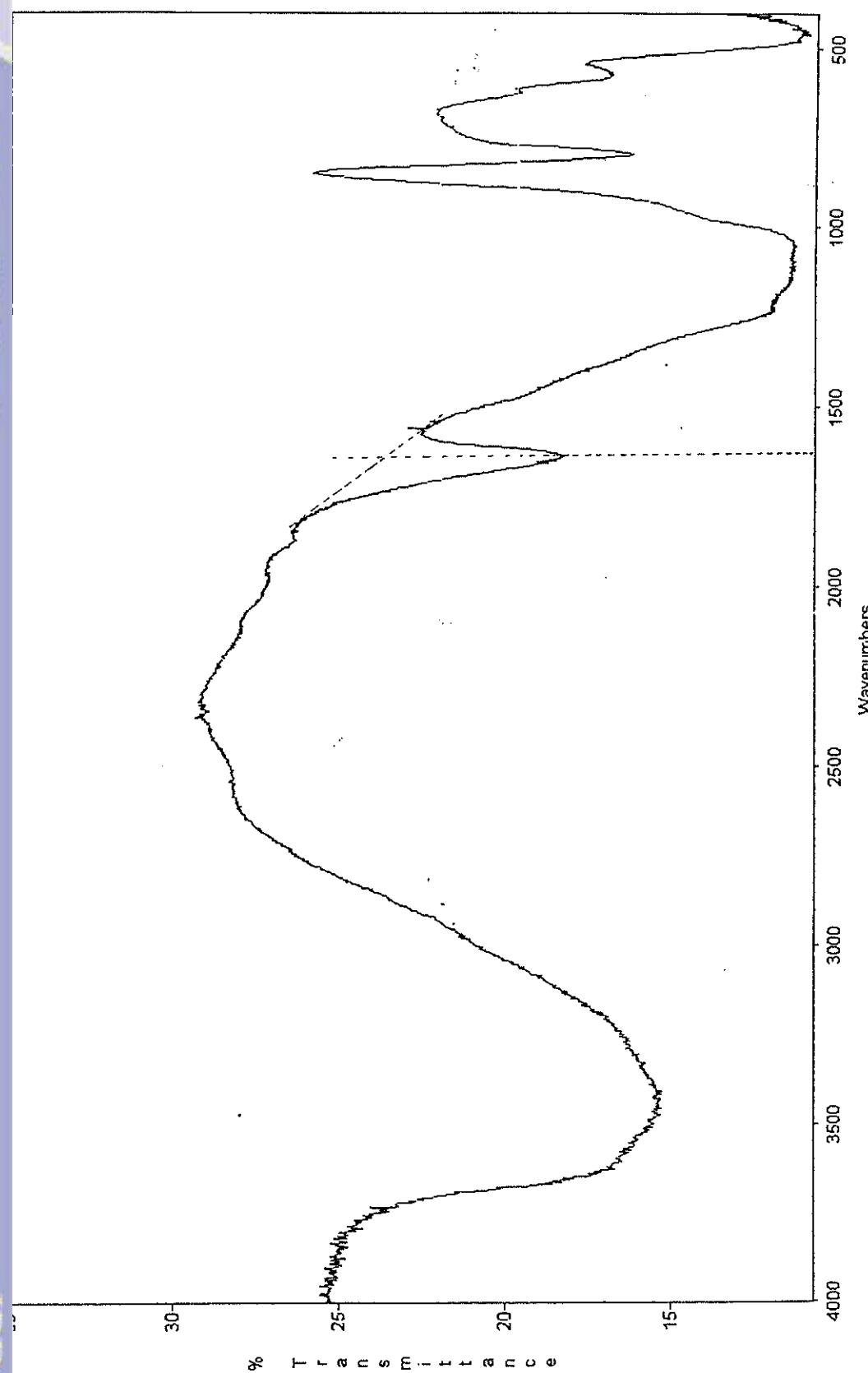
Lampiran 21. Keluaran FTIR dari ZEO-T21



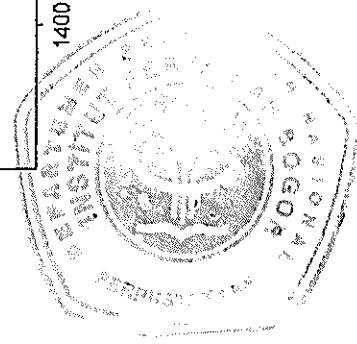
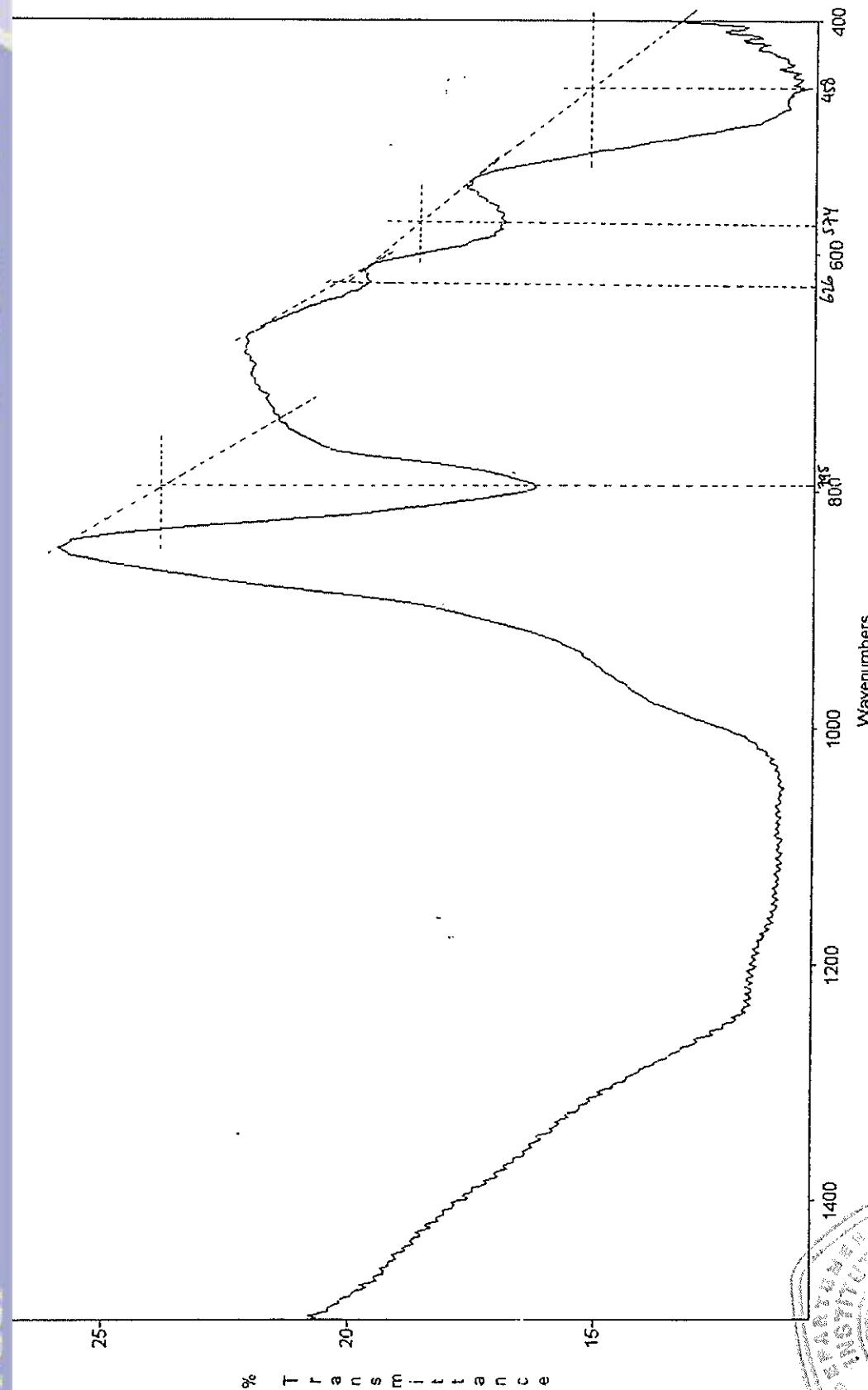
Lanjutan Lampiran 21



Lampiran 22. Keluaran FTIR dari ZEO-TP



Lanjutan Lampiran 22



Lampiran 23. Difraktogram dari ZSM-5

