

**PENINGKATAN KUALITAS ZEOLIT ALAM CIKANCRA,
TASIKMALAYA, DENGAN METODA ASAM MINERAL:
Sebuah Pengujian Karakter Fisiko-Kimia, Melalui Analisis Tukar Kation,
Atomic Absorption Spectrometer (AAS), Scanning Electron Microscope
(SEM) dan X-Ray Diffractometer (XRD)**

Dewi Fatimah¹

¹Pusat Penelitian Geoteknologi LIPI, Jalan Sangkuriang Bandung 40135

Telpon: +62 022 2503654, Fax: +62 022 2504593

Email: dewi.fatimah@geotek.lipi.go.id

Sari

Peningkatan kualitas mineral alam, seperti zeolit dengan pereaksi kimia, akan berpengaruh terhadap perubahan sifat fisiko-kimia material. Walaupun demikian, bahan alam tersebut, sebelum dimanfaatkan, kualitasnya perlu ditingkatkan, agar terbebas dari pengotor baik itu senyawa organik maupun dari jenis oksida, sehingga fungsinya menjadi maksimal. Salah satu metoda peningkatan kualitas adalah dengan asam mineral, tetapi karena kristal zeolit dibentuk oleh senyawa silikat dan aluminat, pada proses perlu dicegah terjadinya destruksi kristal, agar sifat alamiah zeolit sebagai molecular sieve, cation exchange, adsorber maupun katalis tetap berfungsi dengan baik. Hasil penelitian ini membahas karakter fisiko-kimia zeolit pasca proses dengan asam mineral, melalui sejumlah analisis kimia dan fisik, baik itu analisis tukar kation, SEM, XRD maupun AAS. Dari hasil analisis AAS dapat diamati bahwa proses dengan asam mineral HF dan HCl, mampu menurunkan kandungan oksida bebas dari unsur Si, Al, Ti, Ca, Mg dan Fe, yang menyelimuti struktur kristal zeolit alam. Melalui analisis XRD dapat diamati bahwa zeolit hasil proses bila dibandingkan dengan zeolit raw, terjadi penurunan intensitas [%] pada d-spacing [Å] : 13.64384 dari 4.03 menjadi 2.42; pada 9,01507 dari 21.61 menjadi 20.93 dan pada 3.22483 dari 41.35 menjadi 40.84. Sedangkan pada d-spacing [Å] 3.46960, relatif intensitas [%] tetap 100%. Sedangkan dari analisis SEM dapat diamati bahwa bentuk kristal zeolit hasil proses lebih jelas dan jernih. Dari hasil analisis KTK terjadi kenaikan Kapasitas Tukar Kation dari 107.78 meq/100g menjadi 112.74 meq/100g atau naik sebesar 3.92%. Dengan demikian, proses peningkatan kualitas dengan asam mineral HF/HCl berhasil menghilangkan unsur pengotor yang menyelimuti kristal zeolit alam, dan secara umum kristal alamiah zeolit tetap terjaga.

Kata kunci: Zeolit Cikancra, Proses, metoda HF/HCl, AAS, XRD, SEM

Abstract

Improvement of nature mineral quality, like zeolite with chemical, will change the characteristic of physical and chemistry. Nature Materials must improve its quality before utilized to eliminate impurities from organic compound and oxide, until its function becomes maximal. The method of quality improvement is with acid mineral, zeolite crystal is formed by silicate and aluminate compound, acid mineral may not causes crystal destruction. In order to natural characteristic of zeolite as molecular sieve, cation exchange, adsorber and also catalyst are fixed functioned properly. This research result discusses physico-chemical character of zeolite after process with acid mineral, pass by a number of chemistry and physicals analysis, such as CEC, SEM, XRD and also AAS. From AAS analysis can be perceived that the process degrade free oxide content of Si, Al, Ti, Ca, Mg and Fe, that close crystal structure of nature zeolite. From XRD analysis is seen intensity degradation at zeolite that has been processed. Intensity Degradation [%]

happened at d-spacing [Å]:13.64384, from 4.03 become 2.42; at 9.01507, from 21.61 become 20.93 and at 3.22483 from 41.35 become 40.84. Whereas at d-spacing [Å] 3.46960, relative intensity [%] fixed at 100 %. The structure of zeolite crystal happened degradation or dealumination by the process. From SEM analysis can be perceived that zeolite crystal that has been processed clearly. From CEC analysis, CEC from zeolite increase from 107.78 meq/100g becomes 112.74 meq/100g (3.92%). So its can be concluded the process with acid mineral HF/HCl Success to eliminates impurities of natural zeolite.

Keywords: Zeolite, purification, HF/HCl metode, SAA, XRD, SEM

PENDAHULUAN

Kristal zeolit, dibentuk oleh tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ melalui jembatan oksigen (-Si-O-Al-), dengan struktur berongga. Tetrahedral alumina hanya akan berikatan dengan tetrahedral silika, yang kemudian tetrahedral silika tersebut berikatan dengan tetrahedral alumina yang lain. Kerangka tetrahedral merupakan bagian yang paling stabil dari zeolit. Substitusi Si(IV) oleh Al(III) mengakibatkan muatan negatif dalam struktur, sehingga dinetralkan secara alamiah oleh proton gol I dan II (K, Na, Ca, Ba dan Mg) sebagai kation yang *reversible* (Clifton, R.A., 1980 dan Minato H, 1988).

Jenis mineral-mineral ikutan maupun pengotor zeolit alam, berbeda untuk setiap daerah, ada zeolit yang didominasi oleh jenis mordenit, diikuti oleh jenis klinoptilolit atau sebaliknya. Sehingga *treatment* terhadap zeolit baik itu pemurnian, maupun aktivasi setiap conto zeolit mempunyai karakteristik yang spesifik pula, kondisinya bergantung zeolit yang didapat dari lapangan (Harun, M.S., 1999).

Proses dengan HF selain melarutkan oksida pengotor yang berada bersama dengan kristal, juga dapat mengeluarkan logam alkali tanah ((K, Na, Ca, Ba dan Mg). Lebih jauh lagi akan mengakibatkan terlarutnya sebagian aluminium pada kerangka dan kerusakan kerangka akan semakin meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi asam tersebut. Aluminium dapat terekstrak dari kerangka (*Al framework*) pada situs asam Bronsted. Oleh karena itu, perlu diperhitungkan konsentrasi asam, agar sifat alamiah kristal zeolit tetap dapat dipertahankan.

Selain tetrahedral dan proton golongan I/II yang membentuk zeolit, di alam biasanya bercampur dengan pengotor (*impurities*) dari jenis mineral lain seperti montmorilonit, apatit, kuarsa maupun jenis oksida seperti oksida besi, aluminium maupun silika. Mineral ikutan (*impurities*) dengan jenis montmorilonit, biasanya ditunjukkan oleh kandungan Mg yang tinggi dan bila berasosiasi dengan jenis mineral apatite biasanya mengandung fosfor yang tinggi. Sehingga zeolit alam yang masih bercampur dengan pengotor, pada umumnya mempunyai ratio Si/Al yang rendah, mengakibatkan daya serap, daya tukar kation maupun daya katalis dari zeolit tersebut belum maksimal.

Perlakuan (*treatment*) dengan asam mineral dilakukan untuk meningkatkan mutu dari zeolit alam sebelum dipergunakan untuk kebutuhan tertentu, sehingga zeolit alam dapat diberdayakan secara maksimal.

Tujuan penelitian adalah untuk mengetahui karakteristik fisiko-kimia zeolit alam pasca proses dengan metoda asam mineral tersebut.

METODOLOGI

Kerangka Fikir :

Salah satu metoda untuk meningkatkan kualitas zeolit alam yaitu melalui perlakuan dengan larutan kimia, untuk meningkatkan sifat fisiko-kimianya, tanpa merubah struktur tetrahedralnya. Sehingga zeolit masih bersifat alamiah dengan spesifikasi tinggi, kontrol dapat diamati melalui sejumlah analisis kimia maupun analisis fisik. Oksida silika bebas yang berada di sekitar kristal zeolit hanya dapat larut dalam asam fluorida (HF), tetapi penggunaan asam HF diawatirkan selain melarutkan oksida bebas, juga akan merusak struktur tetrahedral zeolit yang dibangun oleh senyawa silikat dan aluminat. Sehingga konsentrasi HF perlu dikontrol secara ketat, HF akan melarutkan SiO_2 amorf membentuk garamnya. Kondisi asam dengan larutan HCl bertujuan untuk melepaskan pengotor berupa oksida logam alkali bebas, serta untuk mengeluarkan oksida Fe, Mg, Al dan zat lain yang terikat di sekitar kristal zeolit.

Zeolit daerah Tasikmalaya, diinterpretasikan batuan asalnya adalah tufa gelas. Endapan zeolit daerah tersebut terbentuk oleh pengaruh kegiatan hidrotermal yang menyebabkan alterasi mineral gelas vulkanik menjadi zeolit, kemudian disusul oleh pembebanan endapan batu gamping diatasnya yang dapat menyebabkan terjadinya proses zeolitisasi karena diagenesa.

Tersingkapnya endapan zeolit tersebut, terjadi karena suatu kegiatan antara lain :

1. Proses alam, yaitu terjadinya erosi batu gamping yang diendapkan di atas tufa gelas
2. Penggalian oleh manusia untuk mengambil endapan zeolit dan batugamping yang dianggap sebagai batuan penutup dikupas.

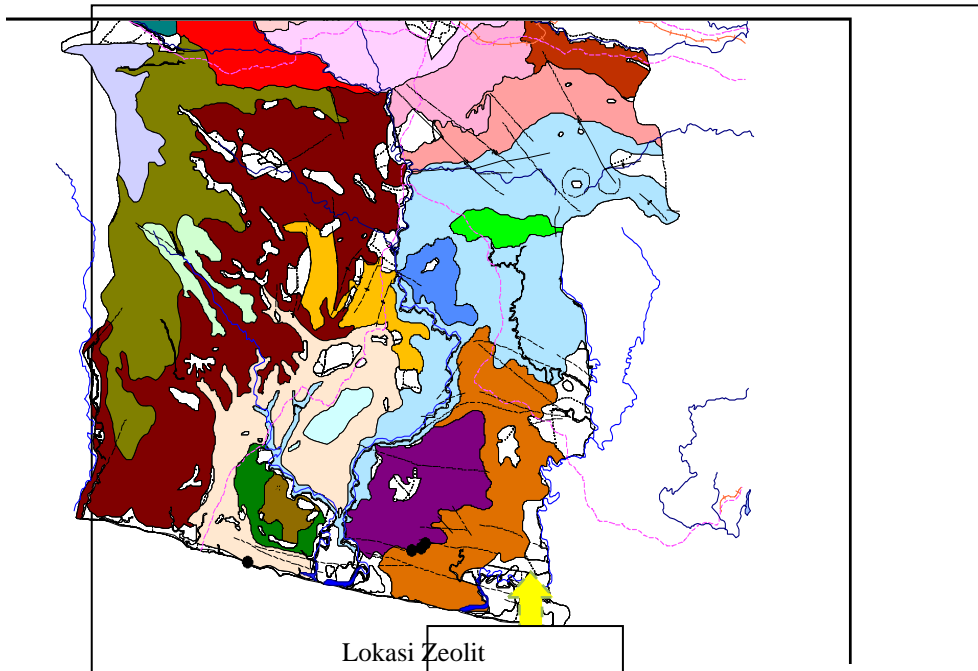
Dengan demikian, mineral alam tersebut tidak dapat langsung digunakan karena masih mengandung beberapa pengotor seperti pengotor organik, jenis oksida maupun mineral lain, sehingga diperlukan pengolahan agar dapat diberdayakan.

Untuk mengetahui pengaruh pemurnian bahan alam dengan larutan kimia, dikontrol melalui analisis fisik dan kimia (KTK, AAS, SEM dan XRD). Tahapan proses adalah sebagai berikut :

- Zeolit yang diambil dari alam, diseleksi dan dibersihkan dari pengotor non-zeolit seperti tanah, ranting ataupun lapukan organik, kemudian dilakukan pencucian dengan air.
- Kemudian dilakukan pengeringan pada suhu sekitar 105°C , untuk mempermudah proses pengecilan ukuran. Batuan zeolit hasil sampling pada umumnya dalam bentuk bongkah sehingga perlu dipecah (*crushing*), digiling (*grinding*) dan disaring (*screening*) sesuai dengan kebutuhan.
- Zeolit hasil *screening* (ukuran 8+16 mesh), sebanyak 200 gram ditambahkan 400 ml asam fluorida 0,1 N, diaduk selama 10 menit, kemudian disaring
- Selanjutnya diperlakukan dengan asam klorida 0,5 N dengan pengadukan selama 10 menit, dilakukan pencucian hingga bebas asam
- Pengeringan zeolit dilakukan pada suhu 105°C selama 1 jam, dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada suhu 300°C selama 2 jam.
- Karakterisasi dilakukan terhadap zeolit *raw* dan zeolit hasil proses pemurnian

HASIL

Endapan zeolit daerah Tasikmalaya yang didapatkan di Kampung Cimade (Desa Cikancra), Lokasi ini terletak di sebelah selatan kota Tasikmalaya \pm 50 Km (Gambar 1). Secara kasat mata zeolit didaerah ini terdiri dua (2) macam: ada yang berbutir halus berwarna putih ke kuning kuning dan berbutir kasar berwarna kehijau hijauan.



Gambar 1. Peta Lokasi Endapan Zeolit Daerah Kp.Cimade, Ds.Cikancra, Tasikmalaya (Modifikasi dari Supriatna, dkk., 1992)

Hasil analisis AAS dan Kapasitas Tukar Kation (KTK) terhadap zeolit raw dan zeolit hasil proses disajikan dalam tabel berikut ini :

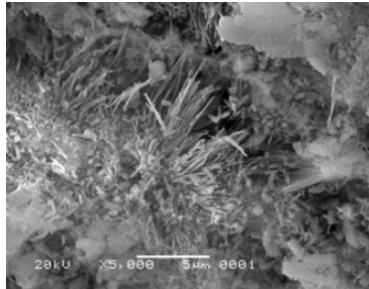
Tabel 1. Hasil Analisis Kimia Zeolit Alam, Zeolit Hasil Proses

No.	Senyawa	Zeolit Raw cikancra (%)	Zeolit ZHP Cikancra (%)	Penurunan unsur-unsur (%)
1.	SiO ₂	66.00	71.0	-
2.	TiO ₂	0.73	0.39	46.58
3.	Al ₂ O ₃	10.20	10.13	0.69
4.	Fe ₂ O ₃	0.92	0.86	6.52
5.	MnO	0.0005	0.003	-
6.	CaO	0.53	0.34	35.85
7.	MgO	0.24	0.19	20.83
8.	Na ₂ O	1.47	0.60	59.18
9.	K ₂ O	1.61	1.50	6.83
10.	P ₂ O ₅	0.55	0.54	1.81
11.	H ₂ O ⁻	4.28	4.06	
12.	H ₂ O ⁺	6.33	6.96	
13.	LOI	17.56	14.19	

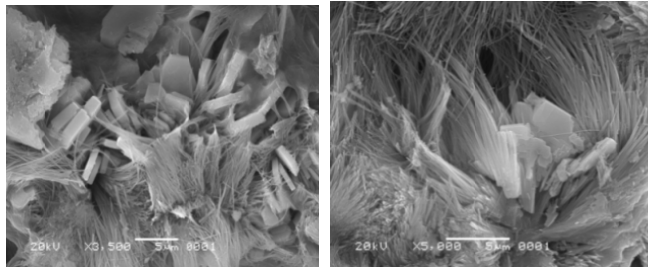
Tabel 2. Kapasitas Tukar Kation Zeolit

No.	Kode Conto	KTK (meq/100 gr)
1.	Zeolit Raw	107.78
2.	Zeolit ZHP	112.74

Berikut adalah gambar zeolit raw dan zeolit hasil proses, dibawah SEM (*Scanning Electron Microscope*) pada perbesaran 3500 dan 5000 kali.



Gambar 2. Zeolit raw

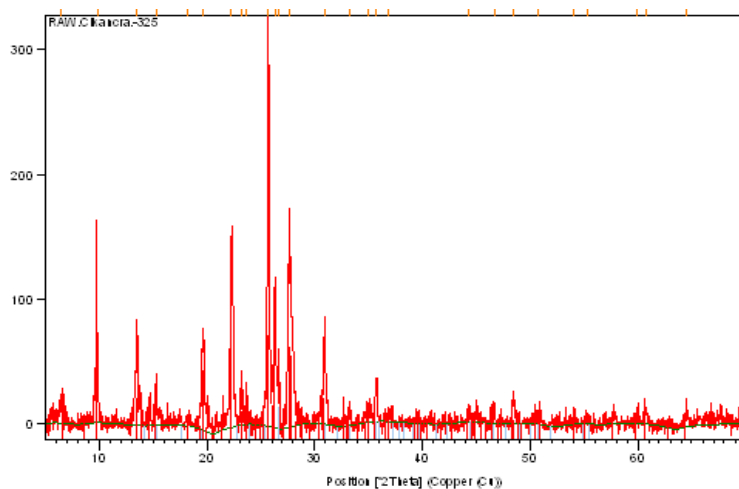


Gambar 3. Zeolit Hasil Pemurnian dengan HF/HCl

Untuk mengetahui jenis kristal zeolit alam dan karakter kristal pasca proses, dilakukan analisis XRD.

Data daftar difraktogram, diperlukan untuk mengetahui perubahan intensitasnya, data hasil analisis disajikan pada gambar dan tabel berikut ini :

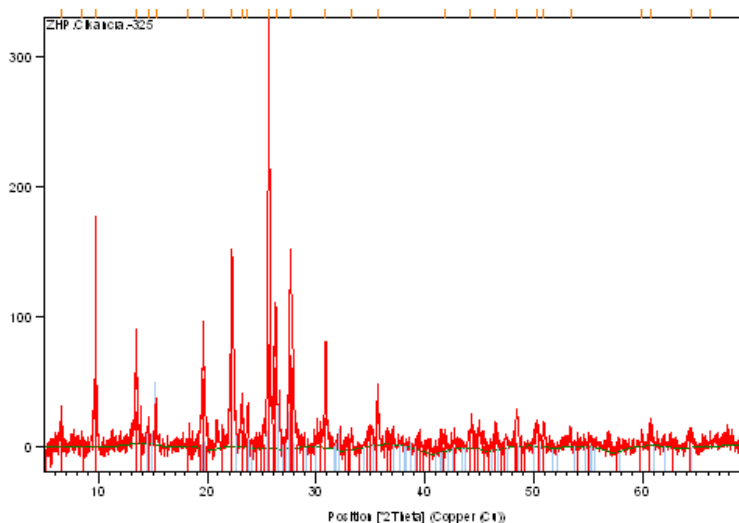
Tabel 3. Daftar Difraktogram Zeolit Raw



d-spacing[Å]	Rel.Int.[%]
13.64384	4.03
9.01507	21.61
6.55873	23.90
5.79168	8.54
4.86839	1.04
4.52267	22.39
3.99702	40.16
3.83466	7.94
3.75112	5.06
3.46960	100.00
3.38525	33.74
3.33990	9.00
3.22483	41.35
2.88616	21.43
2.69933	4.92
2.56424	3.31
2.51609	9.73

Gambar 4. Hasil analisis XRD Zeolit Cikancra Raw

Tabel 4. Daftar Difraktogram ZHP



d-spacing[Å]	Rel.Int.[%]
13.51463	2.42
10.43049	2.34
9.11281	20.93
6.59031	22.97
6.03842	1.76
5.78200	11.64
4.87435	1.50
4.53003	23.52
3.99662	46.04
3.82625	7.23
3.76189	6.64
3.47627	100.00
3.38291	27.14
3.22790	40.84
2.89412	24.25
2.69482	2.00
2.52157	11.97

Gambar 5. Hasil analisis XRD Zeolit Cikancra Hasil Proses (ZHP)

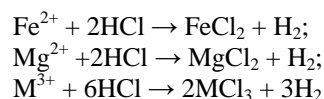
ANALISIS / DISKUSI

Di daerah Cikancra, banyak di jumpai zeolit alam dalam cebakan batuan lava, dalam batuan sedimen terutama sedimen piroklastik berbutir halus (tufa). Secara fisik mineral zeolit alam ini relatif mudah diamati di lapangan, seperti warna zeolit dari putih abu-abu hingga abu-abu kehijau-hijauan. Potensi cebakan zeolit belum diketahui secara pasti, namun demikian telah dilakukan penambangan oleh penduduk setempat dengan menggunakan peralatan sederhana seperti cangkul, linggis, dan blincong. Zeolit termasuk batuan yang relatif lunak dan mudah

kering, dan tersingkap di permukaan sehingga mudah dilakukan penambangan secara terbuka tanpa menggunakan bahan peledak.

Proses dengan HF/HCl

Penambahan HF 0.1N ke dalam zeolit hasil pencucian dengan air, dimaksudkan untuk melepaskan pengotor SiO₂ dalam bentuk amorf yang berada di sekitar kristal, sehingga oksida silika akan larut sebagai garamnya. Larutan HCl 0.5N bertujuan untuk mengeluarkan oksida bebas dari logam-logam Fe, Mg, Al dan zat lain yang terikat di sekitar kristal zeolit yang tidak terlepas oleh pencucian dengan air maupun HF.



Hasil analisis AAS (Tabel 1), komposisi utama dari zeolit didominasi oleh silikat dan aluminat sebagaimana rangka utama pembentuk zeolit. Natrium dan kalium cukup besar (1.47% dan 1.61%), yang merupakan kation penetral dari tetrahedral zeolit. Pasca proses pemurnian dapat diamati terjadi penurunan konsentrasi Al₂O₃ sebanyak 0.69% dan tidak terjadi penurunan SiO₂, ini memperlihatkan proses pemurnian dengan asam mineral HF dan HCl terkontrol tidak menyebabkan degradasi tetrahedral yang dibentuk oleh silikat dan aluminat. Terjadi penurunan Kalium yang tidak terlalu besar, sedang natrium cukup besar yaitu 59.18%, natrium yang keluar dari adalah oksida amorf yang menyelimuti kristal zeolit tersebut.

Dapat diamati pula bahwa zeolit Cikancra dibentuk oleh kation Kalium sebagai penetral tetrahedralnya dan sedikit Natrium. Terjadi pula penurunan konsentrasi Ca, besi, dan Mg dan yang merupakan oksida-oksida amorf yang menyelimuti kristalnya. Dari hasil analisis dengan SEM terlihat bahwa kristal zeolit hasil pemurnian terlihat jernih dan bentuk mordenit berupa kristal jarum lebih terlihat, hasil ini memberi dukungan terhadap analisis AAS bahwa yang tercuci oleh asam mineral terkontrol adalah hanya senyawa amorf yang menyelimuti kristal, hal tersebut dapat dilihat pada gambar SEM zeolit raw.

Mengacu pada *JCPDS Standards (6-0249) dengan Minor Correction* yang diwakili oleh *d-spacing (Rel.Int.[%])* pada : 3.48(100); 3.22(100); 9.10(90) dan 13.7(50), hasil analisis XRD (gambar 4 & 5) dan *peak list* (tabel 3&4), dapat diamati bahwa zeolit alam Cikancra termasuk jenis mordenit dengan rumus kimia Ca,Na₂,K₂Al₂Si₁₀O₂₄.7H₂O. Dan zeolit hasil proses bila dibandingkan dengan zeolit raw, terjadi penurunan intensitas [%] pada d-spacing [Å] : 13.64384 dari 4.03 menjadi 2.42; pada 9,01507 dari 21.61 menjadi 20.93 dan pada 3.22483 dari 41.35 menjadi 40.84. Sedangkan pada d-spacing [Å] 3.46960, relatif intensitas [%] tetap 100 %. Hal tersebut memperlihatkan bahwa struktur kristal sangat sedikit mengalami penurunan intensitas, atau dengan kata lain kristal alamiah tetap terjaga.

Dari analisis SEM (Gambar 2 dan 3) pada perbesaran 5000 kali dapat dilihat bentuk kristal mordenit hasil pencucian terlihat jelas dan jernih, dibandingkan bentuk kristal zeolit yang belum mengalami proses dengan HF dan HCl

KESIMPULAN

Sifat fisiko-kimia dari zeolit alam Cikancra, Tasikmalaya yang diperlakukan dengan asam mineral HF 0.1N/HCl 0.5N mengalami peningkatan kualitas. Ditinjau dari analisis AAS secara kuantitatif silika amorf, oksida bebas dari Ca, Mg, fosfor, aluminium, titanium dan besi yang menyelimuti kristal mordenit Cikancra dapat dihilangkan. Dari analisis XRD, kristal alamiah zeolit hasil proses, masih tetap terjaga dan secara kualitatif melalui analisis SEM, bentuk kristal zeolit hasil proses lebih jelas dan jernih, dibandingkan dengan zeolit alam (*raw*)

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kepala Puslit Geoteknologi - LIPI atas kesempatan yang diberikan untuk melakukan penelitian ini, juga kepada rekan-rekan Analis di laboratorium Kimia Mineral Puslit Geoteknologi LIPI yang telah membantu analisis AAS, kepada GeoLabs-Pusat Survei Geologi (*Geology Laboratories*) yang telah membantu analisis SEM maupun XRD, serta semua pihak yang telah membantu baik secara langsung maupun tidak langsung.

DAFTAR PUSTAKA

- Clifton, R.A., 1980, *Natural and Synthetic Zeolites*. United States Department of The Interior.
- Harun, M.S., 1999, *Genesa Zeolit Daerah Cikancra, Kabupaten Tasikmalaya Jawa Barat*. Bandung: Departemen Pertambangan dan Energi Direktorat Jendral Pertambangan Umum Pusat Pengembangan Teknologi Mineral.
- L.B. Sand and F.A. Mumpton., 1978, *Natural Zeolite, Occurance Properties*, use Pergamon 451 – 462.
- Minato H., 1988, *Occurrence and Application of Natural Zeolites in Japan*, Akademia Kiado, Budapest, 395-418.