

## PENGARUH IMPREGNASI LOGAM TITANIUM PADA ZEOLIT ALAM MALANG TERHADAP LUAS PERMUKAAN ZEOLIT

Lalang Budi Rianto, Suci Amalia, Susi Nurul Khalifah

Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maliki Malang

### ABSTRACT

Effort that can maximize the working of natural zeolite is by activation and modification as a carrier of active metals or commonly called impregnation. Modified zeolite by impregnation using titanium metal is to increase the performance of a pure metal catalysts such as low in thermal stability, decreasing surface area and sintering occurs (clotting) and expensive in the application. Bearers Treatment in the metallic solids by impregnating the zeolite would make the metals in zeolites as bifunctional catalysts.

Modified Malang's natural zeolite starting with the activation process using a solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2 M, continued by the addition of titanium metal used in zeolite  $\text{TiO}_2$  solution with a concentration of 0.1, 0.2, and 0.3 M. Modified zeolite crystallinity characterized analyzed by XRD analysis. Methylen blue adsorption on Ti-zeolite is to measure the specific surface area. SEM surface morphology analysis is used to determine the content of the element is by using XRF analysis.

Characterization using XRD analysis results indicate that Malang's natural zeolite not changed in the structure, but it changes the intensity due to the addition of titanium. The largest surface area measurement obtained from the treatment of Ti-zeolite 0.1, 0.2 and 0.3 M are : 23.159; 23.077 and 20.848  $\text{m}^2/\text{gr}$ . SEM analysis showed that titanium metal dispersion fairly evenly after the modification. While from the XRF analysis showed that the ratio of Si / Al increased to 4.354 and content of titanium in the Ti-natural zeolite Malang is 13.6%.

**Key words:** *impregnation, titanium metal, surface area, nature zeolite Malang*

### ABSTRAK

Upaya yang dapat dilakukan untuk memaksimalkan kerja dari zeolit alam yakni dengan melakukan proses aktivasi dan modifikasi sebagai bahan pengemban logam aktif atau yang biasa disebut dengan impregnasi. Modifikasi zeolit dengan impregnasi menggunakan logam titanium didasarkan pada upaya memperbaiki kinerja katalis logam murni, karena memiliki stabilitas termal rendah, mudah mengalami penurunan luas permukaan dan terjadi *sintering* (penggumpalan) serta tingginya harga dan biaya pemakaian. Perlakuan pengemban logam pada padatan zeolit melalui impregnasi akan menjadikan logam dalam zeolit sebagai katalis bersifat bifungsional.

Modifikasi zeolit alam Malang dimulai dengan proses aktivasi menggunakan larutan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2 M. Penambahan logam titanium pada zeolit digunakan larutan  $\text{TiO}_2$  dengan konsentrasi 0,1; 0,2; dan 0,3 M. Zeolit modifikasi dikarakterisasi kristalinitasnya dengan analisis XRD. Adsorpsi *metylen blue* pada Ti-zeolit dilakukan untuk mengukur luas permukaan spesifik. Analisa morfologi permukaan digunakan SEM dan untuk mengetahui kandungan unsur digunakan XRF.

Hasil karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan zeolit alam Malang tidak mengalami perubahan struktur, namun perubahan intensitas akibat penambahan titanium. Nilai pengukuran luas permukaan terbesar didapatkan dari hasil perlakuan Ti-zeolit 0,1; 0,2 dan 0,3 M berurutan adalah 23,159; 23,077 dan 20,848  $\text{m}^2/\text{gr}$ .. Analisis SEM menunjukkan adanya pendispersian logam titanium yang cukup merata setelah dilakukan modifikasi. Sedangkan dari analisis XRF didapatkan kandungan zeolit modifikasi, yang menunjukkan rasio Si/Al mengalami peningkatan menjadi 4,354 dan kandungan titanium pada Ti-zeolit alam Malang sebanyak 13,6 %.

**Kata kunci:** *impregnasi, logam titanium, luas permukaan, zeolit alam Malang*

## 1. PENDAHULUAN

Zeolit alam adalah salah satu material yang banyak terdapat pada daerah pegunungan berapi yang berasal dari transformasi abu vulkanik. Zeolit alam memiliki begitu banyak kegunaan diantaranya dapat digunakan sebagai adsorben, dehidrasi, separator, penukar ion dan katalis. Zeolit alam salah satunya berada di daerah Malang selatan. Kandungan utama zeolit alam Malang adalah mineral mordenit (MOR), menurut Leniwati (1999) persen mineral mordenit pada zeolit alam Malang sebesar 55–85 % yang berarti kandungan mineral mordenit relatif tinggi. Sistem kristal mordenit adalah ortorombik dan biasanya ditemukan di dalam batuan vulkanik dan merupakan salah satu jenis zeolit alam dengan rasio Si/Al yang tinggi. Hal ini menyebabkan mordenit memiliki stabilitas termal yang tinggi.

Zeolit banyak dimanfaatkan sebagai katalis karena memiliki struktur kerangka tiga dimensi dengan rongga di dalamnya dan luas permukaan yang besar. Zeolit yang berfungsi sebagai katalis mempengaruhi laju reaksi tanpa mempengaruhi kesetimbangan reaksi karena mampu menaikkan perbedaan lintasan molekuler dari reaksi yang terjadi. Menurut Prasetyoko (2005), reaksi yang dikatalisis oleh material padatan banyak melibatkan pori-pori katalis sebagai tempat terjadinya reaksi. Sebagian reaksi katalisis tergantung pada luas permukaan katalis, dan sebagian tergantung pada sisi aktif katalis yang ada dalam pori-pori katalis.

Upaya yang dilakukan untuk memaksimalkan kerja dari zeolit yang dimanfaatkan sebagai katalis yakni dengan aktivasi dan memodifikasi zeolit dengan bahan pengemban logam aktif atau yang biasa disebut dengan impregnasi. Pemanfaatan zeolit sebagai pengemban antara lain karena strukturnya yang berpori dan tahan panas. Struktur yang berpori mengakibatkan luas permukaan zeolit besar sehingga lebih banyak logam katalis yang dapat diemban. Struktur pengemban

yang tahan panas mencegah terjadinya proses *sintering* logam katalis yang akan menurunkan efektifitas katalis.

Komponen logam yang didispersikan pada pengemban zeolit merupakan suatu usaha untuk memperbaiki kinerja dan mengatasi kelemahan katalis logam murni. Hal ini dikarenakan penggunaan katalis logam murni memiliki beberapa kesulitan antara lain katalis logam murni memiliki stabilitas termal yang rendah, mudah mengalami penurunan luas permukaan akibat pemanasan dan mudah terjadi *sintering* (penggumpalan) serta tingginya harga dan biaya pemakaian logam murni sebagai katalis. Pemakaian pengemban akan memberikan dasar yang stabil sehingga dapat memperpanjang waktu pakai katalis dan luas permukaan pengemban yang besar sehingga meningkatkan dispersi logam. Selain itu, menurut Sriatun dan Suhartana (2002) logam yang diemban pada padatan zeolit melalui impregnasi akan menjadikan logam dalam zeolit sebagai katalis bersifat bifungsional.

Suharto dkk. (2007) telah melakukan pengembanan logam Cr, Ni dan Ti pada zeolit alam Bengkulu secara impregnasi. Hasil impregnasi logam pada zeolit alam Bengkulu dapat meningkatkan luas permukaan dan keasaman, yaitu 110,83; 98,97; 109,03 m<sup>2</sup>/g dan keasaman 3,426; 3,372; 3,355 mmol NH<sub>3</sub>/g zeolit secara berturut-turut dari yang semula luas permukaan dan keasaman zeolit alam Bengkulu 97,26 m<sup>2</sup>/g dan 1,537 mmol NH<sub>3</sub>/g zeolit. Moliner (2010) juga telah melakukan impregnasi Ti dan Sn pada zeolit Beta (sintetik) yang diaplikasikan pada isomerisasi glukosa menjadi fruktosa. Penggunaan Ti-Beta menghasilkan selektivitas yang lebih baik daripada Sn-Beta.

Berdasarkan hal tersebut dicoba melakukan modifikasi pengembanan logam titanium (Ti) pada zeolit alam Malang. Pemilihan logam titanium didasarkan pada sifatnya yang dikenal sebagai material tidak beracun (*non toxic*), memiliki stabilitas

termal tinggi dan kemampuan dipergunakan berulang kali tanpa kehilangan keaktifan.

## 2. LANDASAN TEORI

### 2.1 Struktur Karakter Zeolit

Mineral zeolit adalah kelompok mineral aluminium silikat terhidrasi  $L_mAl_xSi_yO_z \cdot nH_2O$ , dari logam alkali dan alkali tanah (terutama Ca, dan Na), m, x, y, dan z merupakan bilangan 2 hingga 10, n koefisien dari  $H_2O$ , serta L adalah logam. Zeolit secara empiris ditulis  $(M^+, M^{2+})Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ ,  $M^+$  berupa Na atau K dan  $M^{2+}$  berupa magnesium, kalsium, atau besi. Litium, stronsium atau barium dalam jumlah kecil dapat menggantikan  $M^+$  atau  $M^{2+}$ , g dan z bilangan koefisien. Beberapa jenis zeolit berwarna putih, kebiruan, kemerahan, coklat, atau warna lainnya karena hadirnya oksida besi atau logam lainnya. Densitas zeolit antara 2,0 – 2,3  $g/cm^3$ , dengan bentuk halus dan lunak. Kilap yang dimiliki bermacam-macam. Struktur zeolit dapat dibedakan dalam tiga komponen yaitu rangka aluminosilikat, ruang kosong saling berhubungan yang berisi kation logam, dan molekul air dalam fase *occluded* (Flanigen, 1981 dalam Harben & Kuzvart, 1996).

### 2.2 Zeolit Mordenit

Mordenit adalah mineral zeolit yang terjadi secara alami yang mempunyai ratio Si/Al mendekati 10. Keistimewaan dari mordenit adalah permukaan oval cincin 12 dengan ukuran 0,67 x 0,7 nm. Dekat dengan permukaan terdapat cincin 8 dengan diameter 0,39 nm. Dilihat dari strukturnya, setiap kerangka atom berada di sebelah rongga cincin 12 atau 8. Struktur menyebabkan semua atom aluminium dan anion atau situs asam yang bergabung dengannya berada pada dinding rongga dan dapat dicapai oleh spesies reaktan yang melaluinya (Augustin, 1996).

Mordenit merupakan salah satu jenis zeolit alam yang dapat digunakan sebagai bahan pengemban logam karena berpori cukup besar ( $\pm 7\text{\AA}$ ). Rongga dan saluran pada mordenit membuat molekul jenis ini mampu digunakan sebagai

adsorben, penukar ion dan katalisator. Mordenit termasuk zeolit berpori besar yang tersusun dari cincin-12 anggota sehingga dapat mengadsorpsi baik molekul berantai lurus, cabang maupun siklik. Mordenit juga dikenal memiliki stabilitas termal yang tinggi, terbukti dari kemampuannya untuk mempertahankan struktur sampai temperatur 800–900 °C.

Zeolit mordenit digunakan dalam penelitian ini karena kuantitasnya yang banyak dan kualitas yang baik. Rumus kimia zeolit mordenit adalah seperti berikut (Hussain dkk., 2000):



di mana M adalah kation seperti  $Na^+$ ,  $K^+$  atau  $Ca^{2+}$  yang hadir dalam zeolit mordenit. Nilai rasio Si/Al dalam mordenit adalah sebanyak 4,17 sampai 10. Nilai rasio Si/Al yang tinggi akan menyebabkan mordenit mempunyai kestabilan termal yang tinggi dan tidak menunjukkan perubahan apapun dalam strukturnya sehingga boleh mencapai suhu setinggi 800 °C. Jenis pori yang terdapat dalam zeolit mordenit bertindak sebagai bahan adsorban dan kandungan kation  $Na^+$ ,  $K^+$  dan  $Ca^{2+}$  yang dapat ditukargantikan oleh kation lain menjadikannya zeolit sebagai penukar ion yang baik. Sifat pemilihan terhadap kation mengikut urutan sebagai berikut :  $Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$ .

## 3. METODE PENELITIAN

### 3.1 Alat-alat penelitian

Alat yang digunakan seperangkat alat gelas, neraca analitik, pengaduk magnet, desikator, cawan porselin, oven, spatula, pemanas listrik, tanur, pH meter, pH indikator universal, kertas saring *whatman* 42, aluminium foil, spektrofotometer UV-Vis, botol hidrotermal, X-Ray Diffractometer (XRD)-6000 3 kW Shimadzu, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan XRF (*X-ray Fluorescence*).

### 3.2 Bahan-bahan penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya zeolit alam Malang, akuades, ammonium nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ), metilen blue, etanol.

### 3.3 Prosedur

#### Aktivasi zeolit

Zeolit alam Malang halus direndam dalam air bebas ion sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama sehari semalam (24 jam) pada suhu kamar ( $\pm 25^\circ\text{C}$ ), zeolit kemudian disaring dan endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu  $100^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Padatan zeolit kering ini dicampur dengan larutan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2 M dengan perbandingan berat zeolit : volume larutan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  adalah 1 : 2. Campuran diaduk secara kontinyu selama 4 jam tanpa pemanasan. Zeolit selanjutnya disaring dan dicuci dengan aquades sampai pH filtrat netral ( $\text{pH} \pm 7$ ). Padatan yang diperoleh dipanaskan pada suhu  $110^\circ\text{C}$  dalam oven selama 12 jam.

#### Modifikasi Ti-H-zeolit alam Malang dengan metode impregnasi

Serbuk H-Zeolit kering dicampur dengan larutan yang mengandung ion logam titanium (Ti) masing-masing dengan konsentrasi 0,1; 0,2; 0,3 M. Campuran diaduk selama 2 jam, kemudian dipanaskan pada suhu  $90^\circ\text{C}$  dalam oven selama 12 jam, setelah dingin dilakukan penyaringan. Dilakukan pemanasan selama 2 jam. Selanjutnya semua sampel zeolit terimpregnasi diaktivasi dengan cara kalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 4 jam dalam tanur.

#### Karakterisasi

Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan untuk mengetahui fase kristalinitas sampel zeolit sebelum dan setelah dilakukan modifikasi. Penentuan luas permukaan spesifik dilakukan dengan menggunakan metode adsorpsi metilen biru dengan penentuan gelombang pada konsentrasi 5,5 ppm  $\lambda=600-680$  nm. Kurva baku dicari dengan mengukur adsorbansi metilen biru dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, dan 8 ppm. Penentuan luas permukaan spesifik dilakukan dengan

mengukur absorbansi menggunakan konsentrasi 16 ppm pada selang waktu 5, 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Lalu dilakukan perhitungan dengan persamaan:

$$S = \frac{X_m \times N \times A}{M}$$

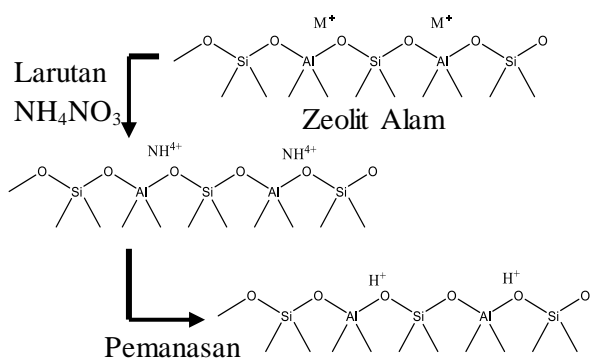
Dalam analisis morfologi permukaan zeolit modifikasi dilakukan dengan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) yang diamati pada perbesaran 5000–20000 kali. Kandungan unsur pada zeolit modifikasi dilakukan analisis XRF (*X-Ray Fluorescence*).

## 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Zeolit didapatkan dari daerah Sumbermanjing Malang Selatan, yang memiliki kandungan mineral zeolit alam yang melimpah. Aktivasi zeolit alam diawali dengan menambahkan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2M ke dalam zeolit alam kering. Penggunaan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dalam proses aktivasi zeolit alam terletak pada keefektifan bahan tersebut sebagai pengganti ion-ion pada zeolit, khususnya ion logam alkali/alkali tanah. Berdasarkan penelitian Banon dan Suharto (2008), lemahnya ikatan ion-ion logam alkali/alkali tanah pada zeolit memungkinkan ion tersebut digantikan oleh  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Rosdiana (2006) menambahkan, penambahan garam  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bertujuan sebagai penukar kation, sehingga ion “pengganggu” yang terdapat dalam zeolit dapat disubstitusi dengan kation  $\text{NH}_4^+$  yang terdapat pada permukaan zeolit.

Adsorpsi kation amonium terjadi pada permukaan dengan gugus hidroksil pada zeolit dan kombinasi muatan positif dari kation amonium dan muatan negatif pada permukaan zeolit. Adapun model sederhana mekanisme penukar ion logam dengan amonium pada zeolit alam secara skematis disajikan pada Gambar 1 yang menggambarkan bahwa ion-ion  $\text{NH}_4^+$  dari larutan amonium nitrat menggantikan posisi logam-logam alkali pada permukaan zeolit alam. Pertukaran ini berlangsung secara bertahap dan sebanding dengan banyaknya

kation yang tersedia, sehingga semakin besar konsentrasi larutan amonium nitrat yang digunakan dalam aktivasi semakin banyak pula kation-kation logam alkali pada zeolit yang diganti oleh ion amonium.



**Gambar 1.** Pergerakan amonium sebagai bahan aktivasi zeolit (Banon dan Suharto, 2008)

Modifikasi zeolit hasil aktivasi yang berupa serbuk H-Zeolit selanjutnya ditambahkan logam titanium menggunakan metode impregnasi. Impregnasi merupakan metode preparasi zeolit dengan menempelkan komponen aktif logam dari garam prekursor ke dalam material penyangga.

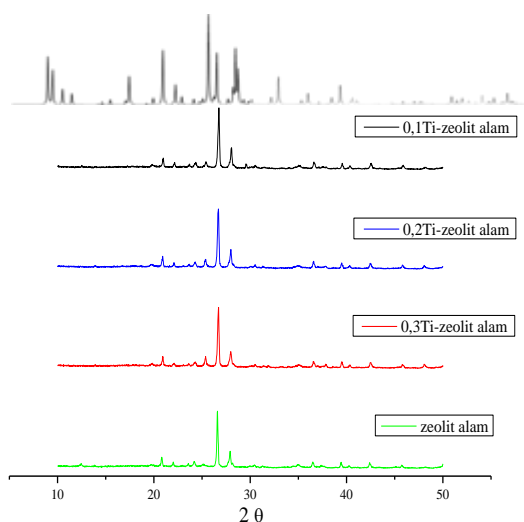
Titanium merupakan salah satu logam yang baik digunakan dalam melakukan proses modifikasi zeolit. Menurut Fatimah (2008), titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) adalah material yang dikenal sebagai bahan katalis didasarkan pada sifat semikonduktornya. Diantara oksida logam yang lain, titanium dioksida dikenal tidak memiliki sifat toksik (*non toxic*), memiliki stabilitas termal cukup tinggi dan kemampuannya dapat dipergunakan berulang kali tanpa kehilangan aktivitasnya. Sedangkan modifikasi zeolit alam Malang yang berperan sebagai material penyangga dilakukan dengan impregnasi logam titanium bertujuan untuk memperbaiki sifat dari zeolit alam Malang, agar pemanfaatan mineral alam tersebut lebih luas.

Modifikasi yang dilakukan terhadap zeolit dengan metode impregnasi diawali dengan menambahkan larutan titanium

dioksida (TiO<sub>2</sub>) dengan berbagai konsentrasi yaitu sebesar 0,1; 0,2; dan 0,3 M pada H-zeolit. Digunakannya dengan variasi konsentrasi tersebut untuk mengetahui hubungan antara konsentrasi, luas permukaan, keasaman serta kristalinitas dari zeolit hasil modifikasi. Diharapkan dengan bertambahnya konsentrasi titanium dioksida yang digunakan dalam modifikasi zeolit akan menambah kandungan ion titanium pada permukaan dan dapat menimbulkan luas permukaan yang lebih besar dan keaktifan dari pada zeolit non modifikasi.

#### 4.1 Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Karakteristik zeolit modifikasi logam titanium dilakukan dengan menggunakan metode X-Ray Diffraction (XRD) untuk mengidentifikasi kristalinitas zeolit sebelum dan sesudah dilakukan modifikasi serta untuk mengetahui kemungkinan pembentukan fasa baru selama modifikasi. Hasil uji kristalinitas XRD setelah modifikasi, didapatkan dari penambahan logam titanium dengan berbagai konsentrasi yakni sebesar 0,1; 0,2; dan 0,3 M. Pola hasil difraksi zeolit alam Malang dibandingkan dengan pola difraksi Mordenit standart. Pada Gambar 2 dapat dilihat adanya puncak-puncak spesifik yang merupakan puncak dari mordenit, yaitu pada  $2\theta = 19,61^\circ; 20,9^\circ; 25,63^\circ; 26^\circ; 26,25^\circ; 27,67^\circ; 27,87^\circ; 35,6^\circ$ . Sedangkan puncak khas untuk mordenit terdapat pada tiga puncak yang paling tertinggi yaitu pada  $2\theta = 25,631^\circ$ ; dan  $27,651^\circ$  (JCPDS No 700232). Wustoni (2011) juga menambahkan data difraktogram XRD pola khas zeolit mordenit terletak pada sudut  $2\theta$  utama yaitu  $13,26^\circ$  dan  $27,6^\circ$ . Kesesuaian pola difraktogram zeolit alam Malang dengan mordenit pada Gambar 2 dan dari data  $2\theta$  dapat disimpulkan bahwa sampel zeolit alam Malang mempunyai struktur zeolit tipe Mordenit.



**Gambar 2.** Perbandingan pola XRD zeolit mordenit database, 0,1 Ti-zeolit alam; 0,2 Ti-zeolit alam; 0,3 Ti-zeolit alam, zeolit alam Malang



**Gambar 3.** Pola difraktogram XRD titanium

Menurut Matsumoto dkk. (1999) pola XRD  $TiO_2$  ditunjukkan pada difraksi puncak  $2\theta = 25,28; 37,80; \text{ dan } 48,12^\circ$ . Gambar 2 menunjukkan bahwa puncak titanium pada semua sampel Ti-zeolit alam Malang tidak terlihat meskipun sudah terdapat titanium pada permukaan zeolit alam. Fenomena tersebut dapat disebabkan oleh rendahnya kandungan logam titanium pada zeolit alam Malang sehingga dispersi titanium pada permukaan zeolit alam Malang sangat merata.

Difraktogram yang dihasilkan dari zeolit alam dan zeolit modifikasi hampir tidak menunjukkan adanya perubahan yang berarti, namun pada puncak khas yang terbentuk tampak terjadi perubahan intensitas relatif kristal. Intensitas relatif merupakan parameter yang menunjukkan jumlah atau banyaknya bidang kristal yang terukur. Perubahan intensitas yang terjadi dikarenakan adanya penambahan logam titanium yang berpengaruh pada kristalinitas, hal tersebut dapat dilihat pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Intensitas sampel zeolit alam dan Ti-zeolit alam

Kode Sampel	Intensitas pada	
	$2\theta = 26,6, \text{ Cps}$	$2\theta = 27,9, \text{ Cps}$
Zeolit alam	1872,50	521,94
0,1Ti-zeolit alam	1613,94	531,59
0,2Ti-zeolit alam	1564,72	488,49
0,3Ti-zeolit alam	1467,32	389,91

Pada prinsipnya, puncak-puncak utama muncul pada  $2\theta$  yang sama baik pada pola difraktogram sampel zeolit alam maupun pola difraktogram dari Ti-zeolit. Kesesuaian pola difraktogram tersebut mengindikasikan bahwa penambahan Ti pada zeolit alam tidak merubah struktur kristal zeolit alam dengan tipe zeolit mordenit. Perubahan terjadi hanya pada intensitas puncak. Apabila dibandingkan dengan zeolit alam, intensitas puncak pada  $2\theta = 26,6^\circ$  dan  $27,9^\circ$  dari sampel Ti-zeolit alam semakin menurun dengan bertambahnya jumlah titanium sebagaimana ditunjukkan oleh Tabel 1. Adanya penurunan intensitas puncak pada sampel Ti-zeolit alam ini membuktikan bahwa titanium telah berada pada permukaan zeolit alam.

Puncak yang ditunjukkan pada difraktogram hasil analisis XRD zeolit alam yang telah dimodifikasi juga menunjukkan adanya sedikit pergeseran. Pergeseran yang terjadi, dikarenakan adanya perubahan fase setelah titanium menempel pada zeolit alam. Hal lain mungkin disebabkan karena jenis alat dan ketelitian alat yang digunakan memiliki prinsip dan cara kerja yang sama.

#### 4.2 Analisa luas permukaan dengan adsorpsi metilen biru

Penentuan luas permukaan zeolit alam modifikasi dilakukan dengan menggunakan adsorpsi metilen biru. Adsorpsi dilakukan untuk menentukan kapasitas adsorpsi yang terdapat pada zeolit modifikasi. Perlakuan diawali dengan penentuan panjang gelombang maksimum

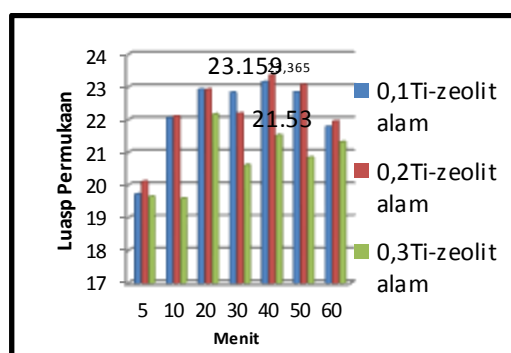
terhadap larutan metilen biru konsentrasi 5,5 ppm.

Pengukuran absorbansi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis, hal ini dikarenakan metilen biru adalah senyawa berwarna. Menurut Yudi (2011), warna dari metilen biru disebabkan oleh perpanjangan sistem konjugasi, dimana hal ini dapat terjadi karena sistem konjugasi akan mengecilkan jarak antara tingkat energi dasar ke tingkat energi tereksitasi. Jarak yang kecil ini menyebabkan energi yang diperlukan untuk melakukan eksitasi elektron dari keadaan dasar ke keadaan yang lebih tinggi (keadaan eksitasi) akan berkurang, sehingga akan menyebabkan panjang gelombang sinar Uv-Vis yang diperlukan dalam terjadinya serapan akan meningkat (Underwood, 2002). Pengukuran serapan dari suatu zat dalam analisis kuantitatif secara spektrofotometer dilakukan pada panjang gelombang maksimum. Data yang diperoleh dari pengukuran panjang gelombang maksimum metilen biru diperlukan untuk pengukuran konsentrasi metilen biru dalam proses model adsorpsi oleh zeolit.

Analisa luas permukaan menggunakan metilen biru didasarkan pada prinsip adsorpsi fisika pada permukaan Ti-zeolit alam. Luas permukaan spesifik tertinggi yang didapatkan dari variasi konsentrasi modifikasi zeolit alam yaitu pada pengocokan menit ke-40. Hal ini menunjukkan bahwa zeolit modifikasi mampu mengadsorp metilen biru secara optimum pada menit ke-40. Hal tersebut dapat ditunjukkan pada Gambar 4.

Berdasarkan data Gambar 4 diketahui zeolit dengan konsentrasi titanium 0,2 M menunjukkan luas permukaan yang lebih besar dari zeolit modifikasi lain. Hal ini dimungkinkan karena adanya perluasan permukaan yang diakibatkan proses impregnasi logam titanium dengan konsentrasi 0,2 M, sedangkan dari hasil impregnasi logam titanium dengan konsentrasi 0,3 M cenderung mengalami penurunan luas

permukaan yang cukup besar. Dimungkinkan pada penambahan logam titanium 0,3 M terjadi sintering (penggumpalan), sehingga zeolit dengan hasil impregnasi titanium 0,3 M mengalami penutupan pori yang berakibat berkurangnya kemampuan dalam menyerap metilen biru. Semakin bertambahnya konsentrasi titanium yang digunakan, maka pendispersian titanium pada permukaan zeolit akan semakin banyak. Sehingga menyebabkan tertutupnya pori pada permukaan zeolit modifikasi.



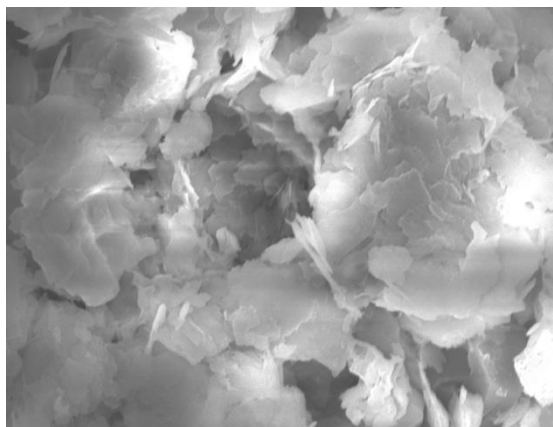
Gambar 4. Grafik luas permukaan spesifik Ti-zeolit alam

Berdasarkan analisa statistika yang telah dilakukan, dimana analisa tersebut diawali dengan uji F, maka dari data yang diperoleh menunjukkan taraf signifikan. Hal ini dikarenakan hasil F tabel > dari F hitung, baik dari pengaruh konsentrasi maupun dari lama pengocokan. Sedangkan dari uji BNT (Beda Nyata Terkecil) menunjukkan bahwa kriteria luas permukaan yang dihasilkan antara konsentrasi titanium tampak tidak terjadi perbedaan yang nyata. Hal ini dikarenakan taraf BNT lebih kecil dibandingkan dengan perbedaan antar data.

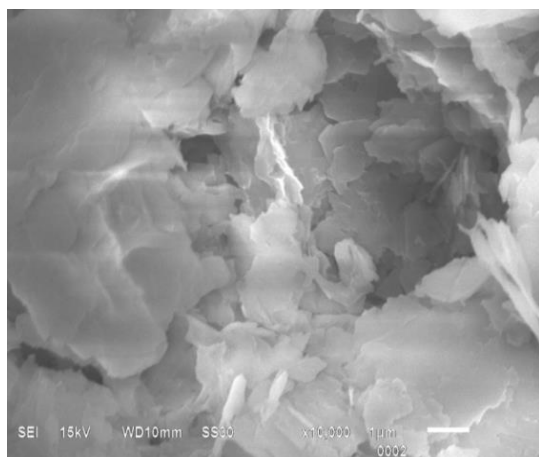
### 4.3 Karakterisasi SEM

Morfologi permukaan padatan zeolit dilihat dengan menggunakan analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Analisis tersebut dilakukan untuk mengetahui topologi dari zeolit modifikasi meliputi tekstur dan dispersi dari logam yang dimodifikasikan pada zeolit alam Malang. Sampel yang dilakukan analisis

SEM adalah zeolit modifikasi yang memiliki luas permukaan paling baik diantara sampel lain. Hasil analisis zeolit alam Malang aktivasi dan hasil modifikasi zeolit alam Malang dengan logam titanium menggunakan SEM ditunjukkan pada Gambar 5 hingga Gambar 8.



**Gambar 5.** Zeolit alam Malang aktivasi (perbesaran 5500 kali)

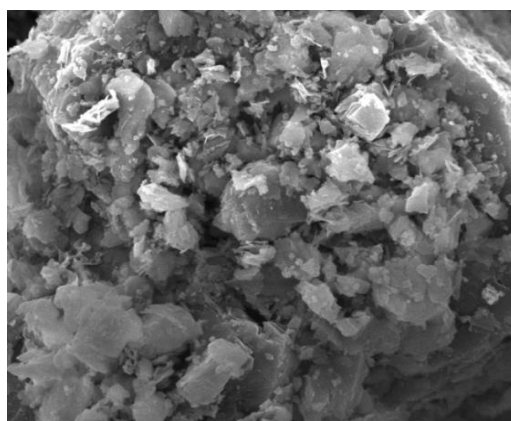


**Gambar 6.** Zeolit alam Malang aktivasi (perbesaran 10000 kali)

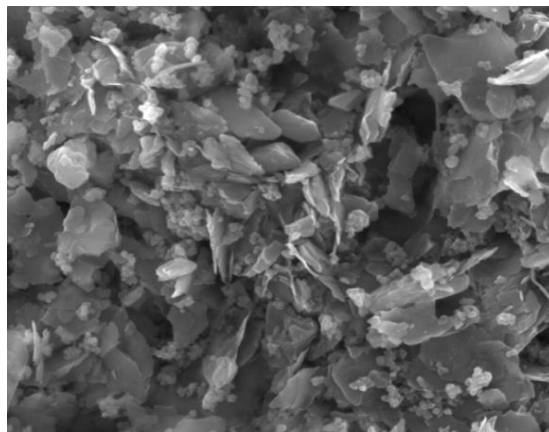
Berdasarkan hasil SEM pada Gambar 5 dan Gambar 6, dapat dilihat perbedaan penampakan antara zeolit aktivasi dan zeolit modifikasi titanium. Dari hasil SEM yang didapatkan bahwa pada kristal yang terbentuk kurang begitu seragam, hal ini dikarenakan pada penelitian ini tidak menggunakan ayakan dalam ukuran tertentu. Sedangkan penampakan dengan adanya gumpalan putih yang terdispersi terlihat adanya

penempelan logam titanium pada permukaan zeolit. Hal ini menunjukkan bahwa dari perlakuan menggunakan logam titanium sebagai logam modifikasi berjalan dengan baik. Terdispersinya logam titanium yang merata tersebut, diharapkan adanya penambahan luas permukaan dan sisi aktif dari logam titanium.

Pada perhitungan luas permukaan yang dilakukan dengan adsorpsi metilen biru, menunjukkan hal yang berbeda yakni luas permukaan zeolit dengan konsentrasi titanium tertinggi (0,3 M) menunjukkan hasil yang kurang lebih baik jika dibandingkan dengan zeolit modifikasi logam titanium 0,2 M. Hal ini dikarenakan logam yang menempel pada permukaan zeolit ada beberapa yang menutupi rongga pori pada permukaan, sehingga luas permukaan spesifik dapat berkurang.



**Gambar 7.** 0,2 Ti-Zeolit alam (perbesaran 8000 kali)



**Gambar 8.** 0,2Ti-Zeolit alam (perbesaran 20000 kali)



#### 4.4 Karakterisasi XRF

Analisis XRF dilakukan untuk mempertegas adanya logam titanium yang menempel pada zeolit alam setelah dilakukan impregnasi. Analisis XRF dilakukan pada zeolit alam yang telah dimodifikasi dengan impregnasi logam titanium 0,2 M. Pada Tabel 2. menunjukkan hasil analisis XRF sampel Ti-H-zeolit dibandingkan dengan komposisi unsur dari zeolit alam yang belum dimodifikasi.

**Tabel 2.** Hasil Analisa XRF zeolit alam dan zeolit modifikasi titanium

Unsur	Kandungan (%)	
	Zeolit alam	0,2 Ti-zeolit alam
Al	13	9,6
Si	49,9	41,8
Ca	4,26	3,03
Ti	1,28	13,6
Cr	0,064	0,03
Fe	25,3	25,3
Zn	0,33	0,26
Eu	0,3	0,3

Berdasarkan Tabel 2 diketahui kandungan unsur pada zeolit setelah dilakukan modifikasi terjadi peningkatan kandungan logam titanium. Hal ini menunjukkan bahwa selama proses modifikasi, logam titanium dapat menempel pada zeolit sebanyak 13,6 %. Sedangkan rasio Si/Al pada zeolit alam Malang mengalami perubahan nilai setelah dilakukan modifikasi dengan penambahan logam titanium. Semula rasio Si/Al zeolit alam Malang adalah sebesar 3,838 dan setelah dilakukan modifikasi menjadi 4,354. Sedangkan logam-logam pada zeolit modifikasi sebagian mengalami pengurangan, seperti yang terjadi pada Zn (seng) dan Ca (kalsium). Hal ini dimungkinkan kation tersebut telah digantikan oleh amonium ketika proses aktivasi zeolit dan titanium mengisi logam pada zeolit. Untuk Fe (besi) menunjukkan tidak terjadi perubahan jumlah komposisi. Hal tersebut disebabkan pada besi lebih

sulit untuk dilakukan penukaran ion dibandingkan dengan logam alkali dan alkali tanah.

#### 5. KESIMPULAN

Konsentrasi logam titanium yang paling baik dalam memodifikasi zeolit alam Malang dengan menggunakan metode impregnasi yaitu pada penambahan larutan TiO<sub>2</sub> dengan konsentrasi 0,2 M. Hal ini ditinjau dari kristalinitas, luas permukaan spesifik dan pendispersian material titanium pada permukaan. Karakterisasi yang dihasilkan dari modifikasi zeolit alam Malang menunjukkan bahwa zeolit alam Malang tidak mengalami perubahan struktur dan kristalinitas setelah dilakukan modifikasi. Luas permukaan yang dihasilkan dari modifikasi zeolit dengan konsentrasi logam titanium 0,1; 0,2 dan 0,3 M berurutan adalah 22,433; 23,365 dan 21,502 m<sup>2</sup>/gram. Berdasarkan uji statistika BNT, luas permukaan yang diukur dari zeolit modifikasi tidak menunjukkan perbedaan yang nyata. Pendispersian pada zeolit dengan konsentrasi logam titanium 0,2 M yang diamati menggunakan instrumentasi SEM tampak relatif tersebar merata dan kandungan logam titanium yang menempel pada zeolit-Ti 0,2 M dari hasil analisis XRF sebesar 13,6 %.

#### 6. DAFTAR PUSTAKA

- Augustine, J.R., 1996, *Heterogeneous Catalysis for The Synthetic Chemist*, 1<sup>st</sup> ed. Marcel Decker. Inc. New York.
- Banon, C. dan Suharto E.2008. Adsorpsi Amoniak Oleh Adsorben Zeolit Alam yang Diaktivasi Dengan Larutan Amonium Nitrat. *Jurnal Gradien*. Vol.4 No. 2 Juli 2008 : 354-360.
- Fatimah, Is. 2008. Dispersi TiO<sub>2</sub> ke Dalam SiO<sub>2</sub>-Montmorillonit: Efek Jenis Prekursor. *Jurnal Penelitian Saintek*, Vol. 14, No. 1, April 2009: 41-58.
- Harben, P.W. dan Kuzvart, M. 1996. *Industrial Minerals: A Global Geology*. Industrial Minerals Information Ltd, Metal Bulletin PLC. London.

- Hussain, Asiah dkk., 2000. Penentuan Kapasiti dan Jenis Pencerapan Zeolit Asli Terhadap Bahan Pencelup Sintetik. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. Vol. 7. No. 1 (2001) 69-79.
- Leniwati, M. 1999. Isomerisasi 1- Buten Menggunakan Zeolit Alam Asal Malang. Jawa Timur. Sebagai Katalis. *Proc. ITB*. Vol 31, No.2, 1999. Hal. 42.
- Matsumoto, A., Chen, H., Tsutsumi, K., dan Nishimiya. N. 1999. Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub> Incorporated Y-zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 157 (1999) 295–305.
- Moliner, Manuel, Leshkov, Yuriy Román dan Davis, Mark E. 2010. *Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water*. Chemical Engineering. California Institute of Technology. Pasadena.
- Nugrahaningtyas, Khoirina Dwi dkk. 2009. Preparation and Characterization The Non-Sulfided Metal Catalyst: Ni/USY and NiMo/USY. *Indo. J. Chem.*, 2009, 9 (2), 177 – 183
- Prasetyoko, D. 2005. *Sintesis & Karakterisasi ZSM-5 Mesopori serta Uji Aktivitas Katalitik pada Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Stearin Kelapa Sawit*. Skripsi. Jurusan Kimia FMIPA. Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Rosdiana, T. 2006. *Pencirian dan Uji Aktivitas Katalitik Zeolit Alam Teraktivasi*. Skripsi. Departemen Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Sriatun dan Suhartana. 2002. *Impregnasi Nikel Klorida pada Zeolit-Y Untuk Katalis Hidrorengkah Minyak Bumi Fraksi 150–230 °C*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Diponegoro. Semarang.
- Suharto E. dan Banon, C. 2008. Adsorpsi Amoniak Oleh Adsorben Zeolit Alam yang Diaktivasi Dengan Larutan Amonium Nitrat. *Gradien Jurnal*. Vol. 4 No. 2 Juli 2008. Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Bengkulu. Indonesia.
- Suharto, T. E., Gustian, I., Sundaryono, A. 2007. Pembuatan dan Karakterisasi Katalis Bifungsional dari Zeolit Alam. *Jurnal Gradien*. Vol. 3. No.2 Hal: 138-146.
- Suseno, A. 2004. *Modifikasi Pori Zeolit Alam Wonosari Menggunakan Molekul Pengarah Struktur dan Aplikasinya Sebagai Padatan Pendukung Imobilisasi Sel Khamir (Phaffia Rhodozyma) Penghasil Karotenoid Untuk Diversifikasi Metode Konservasi Sel*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Diponegoro. Semarang.
- Wustoni, S. 2011. Sintesis Zeolit Mordenit dengan Bantuan Benih Mineral Alam Indonesia. *Jurnal Matematika & Sains*, Desember 2011. Vol. 16 Nomor 3. ITB. Bandung.
- Yudi, A. 2011. *Pembuatan dan Karakterisasi Karbon Aktif Dari Ban Bekas Dengan NaCl Sebagai Bahan Pengaktif Pada Temperatur Aktivasi Fisika 600 °C dan 650 °C*. Skripsi. Jurusan Kimia. UIN Malang.
- Underwood. 2002. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga.