

SKRISPSI

**STUDI DEALUMINASI ZEOLIT MENGGUNAKAN ASAM SITRAT
DARI JERUK NIPIS (*Citrus Aurantifolia Swingle*) SEBAGAI
BAHAN ABSORBEN**

Disusun dan diajukan oleh

MUHAMMAD AKBAR MUSSENG

D62116512



PROGRAM STUDI TEKNIK PERTAMBANGAN

FAKULTAS TEKNIK

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2021

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

STUDI DEALUMINASI ZEOLIT MENGGUNAKAN ASAM SITRAT DARI JERUK NIPIS (*Citrus Aurantifolia Swingle*) SEBAGAI BAHAN ABSORBEN

Disusun dan diajukan oleh

MUHAMMAD AKBAR MUSSENG

D62116512

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka Penyelesaian Studi Program Sarjana Program Studi Teknik Pertambangan Fakultas Teknik Universitas Hasanuddin pada tanggal 10 Mei 2021 dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan.

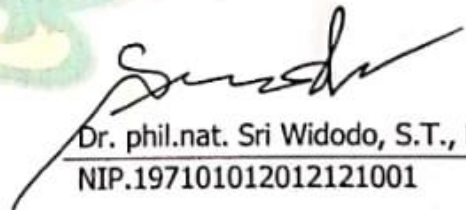
Menyetujui,

Pembimbing Utama,



Dr. Sufriadin, S.T., M.T.
NIP. 196608172000121001


Pembimbing Pendamping,



Dr. phil.nat. Sri Widodo, S.T., M.T.
NIP.197101012012121001

Ketua Program Studi,




Dr. Eng. Ir. Purwanto, S.T., M.T.
NIP. 197111282005011002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Muhammad Akbar Musseng
NIM : D62116512
Program Studi : Teknik Pertambangan
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

STUDI DEALUMINASI ZEOLIT MENGGUNAKAN ASAM SITRAT DARI JERUK NIPIS (*Citrus Aurantifolia Swingle*) SEBAGAI BAHAN ABSORBEN

adalah karya tulisan saya sendiri dan bukan merupakan pengambilan alihan tulisan orang lain dan bahwa Skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila di kemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan Skripsi ini hasil karya orang lain maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 22-Mei-2021

Yang menyatakan



Muhammad Akbar Musseng

ABSTRAK

Zeolit adalah mineral aluminosilikat yang terhidrat dan memiliki katakteristik dan struktur berongga yang dapat digunakan sebagai bahan absorben. Sifat absorpsi zeolit digunakan sebagai imbuhan pakan ternak yang dapat menyerap amoniak dan material lainnya sehingga mempercepat pengeringan feses hewan dan meningkatkan bobot badan ternak. Umumnya zeolit yang digunakan dibidang peternakan merupakan jenis zeolit alam. Zeolit alam memiliki rasio Si/Al yang rendah dan kuantitas mineral pengotor yang terkandung masih dalam jumlah yang banyak sehingga mempengaruhi tingkat absorpsi zeolit. Sehingga perlu dilakukan pengolahan zeolit alam untuk meningkatkan kualitasnya. Proses dealuminasi merupakan proses menurunkan kandungan Al pada zeolit sehingga meningkatkan rasio Si/Al dan mengurangi mineral pengotor didalamnya. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui karakteristik zeolit dan perubahan rasio Si/Al dengan metode dealuminasi menggunakan larutan asam yang diperoleh dari tiga jenis larutan yakni larutan jeruk nipis segar, larutan jeruk nipis tidak segar, dan larutan asam sitrat dengan mempertimbangkan variabel konsentrasi (0,5 M dan 1,0 M dan suhu (60°C dan 80°C). Hasil dealuminasi yang telah dilakukan menunjukkan rasio Si/Al mengalami perubahan dan pelarut dalam proses dealuminasi ini diperoleh rasio Si/Al tertinggi dengan menggunakan larutan jeruk nipis segar pada suhu 80°C di konsentrasi 0,5 M dengan nilai rasio sebesar 2,29.

Kata Kunci: Zeolit, Dealuminasi, Jeruk Nipis, Asam Sitrat

ABSTRACT

Zeolite is a hydrated aluminosilicate crystal and has a characteristic and hollow structure that can be used as an absorbent material. The absorption property of zeolite is used as an additive to animal feed that can absorb ammonia and other materials, thereby accelerating the drying of animal feces and increasing body weight of livestock. Generally, zeolite used in animal husbandry are natural zeolite. Basically, natural zeolites have a low Si/Al ratio, whereas the zeolite absorption function is determined by the Si/Al ratio and the quantity of impurity minerals contained therein. The dealumination process is the process of optimizing the Al content in zeolites so as to increase the Si/Al ratio and reduce impurity minerals therein. This research was conducted to determine the zeolite characteristics and the change in the Si/Al ratio by the dealumination method using an acid solution obtained from three types of solutions, namely fresh lime solution, non-fresh lime solution, and citric acid solution by considering the concentration variables (0.5 M and 1.0 M) and temperature (60°C and 80°C) The result of the dealumination process, the highest Si/Al ratio in zeolite using fresh lime solution at 80 °C at a concentration of 0.5 M with ratio Si/Al was 2.29.

Keywords: Zeolite, Dealumination, Lime Fruit, Acid Citric

KATA PENGANTAR

Bismillahirrahmanirrahim. Puji syukur penulis ucapkan rasa syukur atas kehadiran Tuhan Yang Maha Esa sehingga penulis mampu menyelesaikan Penelitian Tugas Akhir sesuai jadwal yang telah ditetapkan yang berjudul "Studi Dealuminasi Zeolit Menggunakan Asam Sitrat Dari Jeruk Nipis (*Citrus Auronfolia Swingle*) Sebagai Bahan Absorben"

Skripsi ini disusun sebagai salah satu bagian persyarikat untuk mendapatkan gelar sarjana di Departemen Teknik Pertambangan, Fakultas Teknik, Universitas Hasanuddin. Dengan tulisan ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada KEMENRTISTEK DIKTI Bidang Inovasi dan Yayasan Kalla yang telah memberi kesempatan dalam pendanaan tugas akhir penelitian mahasiswa S1.

Penulis juga banyak mengucapkan terima kasih kepa Bapak Dr. Sufriadin, ST., MT dan selaku dosen pembimbing dari Program Studi Teknik Pertambangan Universitas Hasanuddin yang telah membimbing saya dalam penyusunan laporan Tugas Akhir saya ini.

Penulis juga ingin mengucapkan rasa terima kasih kepada Kak Akmal, Yunita Dapo, Nur Hikmah dan teman lab serta rekan-rekan ROCKBOLT 2016 yang selalu menyemangati, memberi doa dan membantu saya dalam kegiatan penyusunan skripsi ini. Tak lupa juga kepada Bapak Muhseng dan Ibu Imangka yang selalu memberikan doa dan dukungan kepada penulis untuk meyelesaikan studi sarjana di Departemen Teknik Pertambangan.

Penulis banyak berharap kepada para pembaca dan penyimak memberi kritik dan saran pada laporan akhir ini sehingga laporan ini dapat digunakan sebagai acuan untuk penelitian yang lebih lanjut. Akhir kata, apabila terdapat kesalahan baik segi

penulisan dan pedoman maupun hasil dari penelitian ini, penulis memohon atas pengertian dan maaf.

Makassar, 1 Januari 2021

Muhammad Akbar Musseng

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI.....	ii
PERNYATAAN KEASLIAN	iii
ABSTRAK.....	iv
<i>ABSTRACT</i>	v
KATA PENGANTAR.....	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian	3
1.5 Tahapan Kegiatan Penelitian.....	4
1.6 Lokasi dan Kesampaian Daerah Penelitian.....	5
BAB II DEALUMINASI ZEOLIT	7
2.1 Karakteristik Mineral Zeolit	7
2.2 Endapan Zeolit Indonesia	14

2.3	Pengolahan dan Pemanfaatan Zeolit.....	17
2.4	Dealuminasi Zeolit	22
2.5	Asam Sitrat dari Jeruk Nipis.....	25
2.6	Metode Analisis Zeolit	26
BAB III METODE PENELITIAN.....		30
3.1	Lokasi Pengambilan Sampel.....	30
3.2	Persiapan Alat dan Bahan.....	30
3.2	Prosedur Penelitian	31
3.3	Karakterisasi Sampel.....	38
3.4	Diagram Alir Penelitian.....	42
BAB IV KARAKTERISTIK DAN PERUBAHAN RASIO Si/Al		43
4.1	Kenampakan Endapan Zeolit Lokasi Penelitian	43
4.2	Karakteristik Mineralogi dan Komposisi Kimia Zeolit.....	44
4.3	Proses Dealuminasi Zeolit.....	47
4.4	Pengaruh Jenis Pelarut dan Variabel	56
4.5	Perubahan Rasio Si/Al Setelah Dealuminasi	60
BAB V PENUTUP		62
5.1	Kesimpulan.....	62
5.2	Saran	63
DAFTAR PUSTAKA		64
LAMPIRAN		67

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1 Peta Lokasi Penelitian	8
Gambar 2.1 Kerangka utama zeolit.....	8
Gambar 2.2 Prinsip kerja SEM	27
Gambar 3.1 Pengambilan sampel	30
Gambar 3.2 Pengeringan sampel.....	31
Gambar 3.3 Proses pengayakan sampel zeolit dengan menggunakan ayakan 200 <i>mesh</i>	33
Gambar 3.4 (a) Jeruk nipis tidak segar, (b) Jeruk nipis segar	34
Gambar 3.5 Bubuk asam sitrat.....	34
Gambar 3.6 Proses dealuminasi zeolit.....	35
Gambar 3.7 Pengeringan sampel hasil proses dealuminasi	38
Gambar 3.8 Alat analisis SEM-EDX	40
Gambar 3.9 XRD tipe Shimazu Maxima-X XRD 7000, alat analisis XRD yang digunakan	41
Gambar 3.10 Analisis XRF.....	42
Gambar 3.11 Diagram alir penelitian	43
Gambar 4.1 Lokasi Pengambilan Sampel.....	45
Gambar 4.2 Kenampakan mineral menggunakan SEM-EDX.....	45
Gambar 4.3 Grafik hasil XRD sampel awal zeolit sebelum dealuminasi.....	46
Gambar 4.4 Perbandingan grafik hasil pengujian XRD terhadap zeolit hasil dealumi- nasi pada tiga jenis larutan berbeda di konsentrasi 0,5 M dan suhu 80°C	48
Gambar 4.5 Perbandingan grafik hasil pengujian XRD terhadap zeolit hasil dealumi- nasi pada tiga jenis larutan berbeda di konsentrasi 0,5 M dan suhu 60°C	49
Gambar 4.6 Perbandingan grafik hasil pengujian XRD terhadap zeolit hasil dealumi-	

nasi pada tiga jenis larutan berbeda di konsentrasi 1,0 M dan suhu 80°C	50
Gambar 4.7 Perbandingan grafik hasil pengujian XRD terhadap zeolit hasil dealumi- nasi pada tiga jenis larutan berbeda di konsentrasi 1,0 M dan suhu 60°C	51
Gambar 4.8 Perubahan rasio Si/Al berdasarkan variabel konsentrasi dengan dua larutan berbeda pada suhu 80°C.....	56
Gambar 4.9 Perubahan rasio Si/Al berdasarkan variabel konsentrasi dengan dua larutan berbeda pada suhu 60°C.....	57
Gambar 4.10 Perubahan rasio Si/Al berdasarkan variabel konsentrasi dengan dua larutan berbeda pada konsentrasi 0,5 M.....	58
Gambar 4.11 Perubahan rasio Si/Al berdasarkan variabel konsentrasi dengan dua larutan berbeda pada suhu 1,0 M	68

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Klasifikasi zeolit berdasarkan rasio Si/Al.....	11
Tabel 2.2 Jenis mineral zeolit yang terdapat dalam batuan zeolit	12
Tabel 2.3 Rumus oksida beberapa jenis zeolit sintesis	14
Tabel 2.4 lokasi sumber daya zeolit di indonesia	15
Tabel 2.5 Selektivitas absorben terhadap jenis zeolit.....	18
Tabel 2.6 Kadar asam sitrat pada berbagai jenis jeruk.....	22
Tabel 4.1 Komposisi zeolit.....	47
Tabel 4.2 Komposisi kimia hasil dealuminasi zeolit dari tiga jenis larutan pada Konsentrasi 0,5 M dan suhu 80°C.....	52
Tabel 4.3 Komposisi kimia hasil dealuminasi zeolit dari tiga jenis larutan pada Konsentrasi 0,5 M dan suhu 60°C.....	53
Tabel 4.4 Komposisi kimia hasil dealuminasi zeolit dari tiga jenis larutan pada Konsentrasi 1,0 M dan suhu 80°C.....	54
Tabel 4.5 Komposisi kimia hasil dealuminasi zeolit dari tiga jenis larutan pada Konsentrasi 1,0 M dan suhu 60°C.....	55

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A Hasil XRD	68
LAMPIRAN B Kartu Kontrol	80

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zeolit adalah sebuah kristal aluminosilikat terhidrat yang memiliki karakteristik dan struktur berongga pada permukaannya. Hingga saat ini jenis zeolit dikelompokkan lebih dari 150 jenis, 40 diantaranya berasal dari alam (*analcime, chabazite, clinoptilolite, erionite, ferrierite, heulandite, laumontite, mordenite, phillipsite*) dan yang lainnya merupakan sintesis Zeolit A, X, Y ZMS-5 (Danabas, dkk., 2011).

Aplikasi zeolit dalam bidang peternakan dikenal melalui pemberian pakan sebagai imbuhan (*feed additive*) dengan tujuan meningkatkan efisiensi sehingga mengurangi sisa protein yang tidak tercerna yang dikeluarkan feses. Penelitian Siregar (1994) menyimpulkan bahwa penambahan zeolit pada pakan ternak domba dan babi dapat memberikan dampak positif terjadinya pertambahan berat badan juga aktifitasnya lebih lincah dan fesesnya lebih kering dan bau berkurang. Hal ini disebabkan struktur zeolit yang berongga sehingga difungsikan sebagai bahan absorben untuk menyerap material-material yang dapat menghambat pertumbuhan hewan ternak. Selain itu zeolit dapat menyerap amoniak sehingga feses hewan ternak mudah kering.

Parameter untuk melihat kualitas zeolit salah satunya berdasarkan rasio Si/Al. Semakin tinggi rasio Si/Al zeolit maka semakin tinggi tingkat penyerapan terhadap molekul. Sehingga sebagai bahan absorben zeolit yang digunakan yakni yang memiliki rasio Si/Al yang tinggi (Lestari, 2010). Dalam penelitian ini zeolit yang digunakan merupakan zeolit yang berasal alam.

Jenis zeolit alam memiliki beberapa kelemahan seperti rasio Si/Al yang masih kecil, mineral logam dan mineral pengotor yang masih terkontaminasi dalam zeolit. Berdasarkan hal tersebut, Rasio Si/Al zeolit alam masih perlu ditingkatkan hingga mencapai rasio Si/Al yang optimum maka dilakukannya pelepasan atom Al dari zeolit dan mengurangi mineral-mineral pengotor di dalamnya menggunakan metode asam-basa yang disebut dengan "Dealuminasi".

Dealuminasi dilakukan untuk meningkatkan rasio Si/Al yang berarti akan meningkatkan kandungan Si dan mengurangi kandungan Al pada zeolit. Modifikasi yang dilakukan untuk menaikkan rasio silika dan membuat aluminium lepas dari kerangka zeolit dengan penambahan asam atau pertukaran kation dengan logam. Penelitian Viera (2017) yang telah dilakukan dengan menggunakan zeolit yang dimodifikasi dengan penambahan asam sitrat pada konsentrasi tertentu (0,5M – 1,0M). Hasil penelitian menunjukkan penambahan asam sitrat meningkatkan jumlah rasio Si/Al dari 11 menjadi 15 dan terjadinya pengurangan kandungan aluminium pada zeolit. Mengacu dari penelitian dan asumsi diatas, perlu dilakukan penelitian dealuminasi zeolit alam menggunakan asam sitrat yang diperoleh dari ekstraksi buah jeruk nipis (*Citrus auronfolia Swingle*).

Tahun 2017 harga jual jeruk nipis tidak stabil dipasaran, sehingga banyak jeruk terbuang karena rusak dan membusuk. Jeruk nipis lokal merupakan salah satu buah yang dapat diolah untuk menghasilkan suatu produk berkualitas. Kandungan asam sitrat dalam jeruk nipis dapat digunakan untuk meminimalisir penimbunan limbah jeruk yang tidak segar. Jeruk nipis lokal (*Citrus auronfolia Swingle*) merupakan jeruk yang memiliki kandungan asam sitrat paling tinggi jika dibandingkan dengan jenis jeruk lainnya (Aswanta, dkk., 2008).

Permasalahan ini menjadi dasar untuk mengelola buah jeruk nipis yang sudah rusak dan membusuk untuk diekstrak dan diinovasikan sebagai pengganti asam sitrat murni dalam proses dealuminasi pada zeolit sebagai bahan absorben.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah penelitian yang dibahas dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana karakteristik mineralogi dari mineral zeolit di Daerah Moncongloe, Kabupaten Maros, Provinsi Sulawesi Selatan?
2. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi pelarut dengan menggunakan larutan jeruk nipis segar dan tidak segar, dan larutan asam sitrat murni?
3. Bagaimana pengaruh variabel suhu pada proses dealuminasi zeolit?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah:

1. Mengetahui komposisi dan mineralogi dari zeolit di Daerah Moncongloe, Kabupaten Maros, Provinsi Sulawesi Selatan.
2. Mengetahui pengaruh variasi konsentrasi pelarut dengan menggunakan larutan jeruk nipis segar dan tidak segar, dan larutan asam sitrat murni.
3. Menganalisis pengaruh suhu pada proses dealuminasi zeolit

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari kegiatan penelitian yang dilakukan adalah:

1. Bagi mahasiswa Departemen Teknik Pertambangan
Dapat menambah wawasan yang lebih luas tentang pengaruh jeruk nipis dalam dealuminasi zeolit alam dalam peningkatan rasio Si/Al.

2. Bagi perusahaan

Penelitian ini diharapkan menjadi salah satu cara dalam pengolahan zeolit pada daerah Moncongloe, Kabupaten Maros sehingga dapat memberikan kontribusi besar dalam penyediaan zeolit untuk dikelola sebagai bahan absorben

3. Bagi Pemerintah

Penelitian ini diharapkan dapat menjadi solusi pemerintah dalam mengelola timbunan hasil tani (jeruk nipis) yang rusak dan membusuk dapat diolah dan diekstrak kandungan asam sitrat didalamnya, yang kemungkinan dapat digunakan untuk membantu meminimalisir limbah hasil tan. Hasil ekstraksinya dapat dijadikan sebagai produk yang baru, salah satunya sebagai larutan dealuminasi zeolit.

1.5 Tahapan Kegiatan Penelitian

Penelitian ini dilakukan selama ± 6 bulan yaitu dari bulan Oktober 2020 sampai dengan bulan Maret 2021. Tahapan-tahapan yang dilakukan selama melakukan penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Persiapan

Tahapan yang awal dilakukan sebelum dilakukannya penelitian ini, antara lain persiapan administrasi dan berkas-berkas yang dibutuhkan serta persuratan yang terkait mengenai penelitian, mengumpulkan sumber-sumber pustaka atau literatur terpercaya.

2. Pengambilan sampel zeolit

Sampel penelitian diambil di Daerah Moncongloe, Kabupaten Maros, Provinsi Sulawesi Sulawesi Selatan pada tanggal 27 Oktober 2020. Pengambilan sampel juga disertai dengan pengambilan titik koordinat pengambilan sampel dan dokumentasi kegiatan.

3. Studi literatur

Studi literatur merupakan tahapan essential sebelum dilakukannya penelitian ini yang berbasis sains dan teknologi. Studi literatur yang dikumpulkan berupa informasi yang berkaitan dengan zeolit dan proses dealuminasi, yang diperoleh dari berbagai sumber seperti buku, jurnal nasional maupun internasional dan sumber lainnya.

4. Penelitian di laboratorium

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Analisis Pengolahan Bahan Galian, Departemen Teknik Pertambangan Universitas Hasanuddin. Tahapan yang dilakukan seperti preparasi sampel yang telah diambil di lokasi penelitian (lapangan), proses dealuminasi, karakterisasi awal maupun karakterisasi akhir hasil dealuminasi. Proses dealuminasi dilakukan dengan menggunakan asam sitrat dan jeruk nipis segar dan tidak segar.

5. Pengolahan data

Tahapan ini dimulai dari pengelompokan data yang telah diperoleh dari hasil analisis menggunakan SEM, XRD, dan XRF. Data tersebut diolah untuk melihat keterkaitan dengan variabel yang digunakan selama penelitian dilakukan.

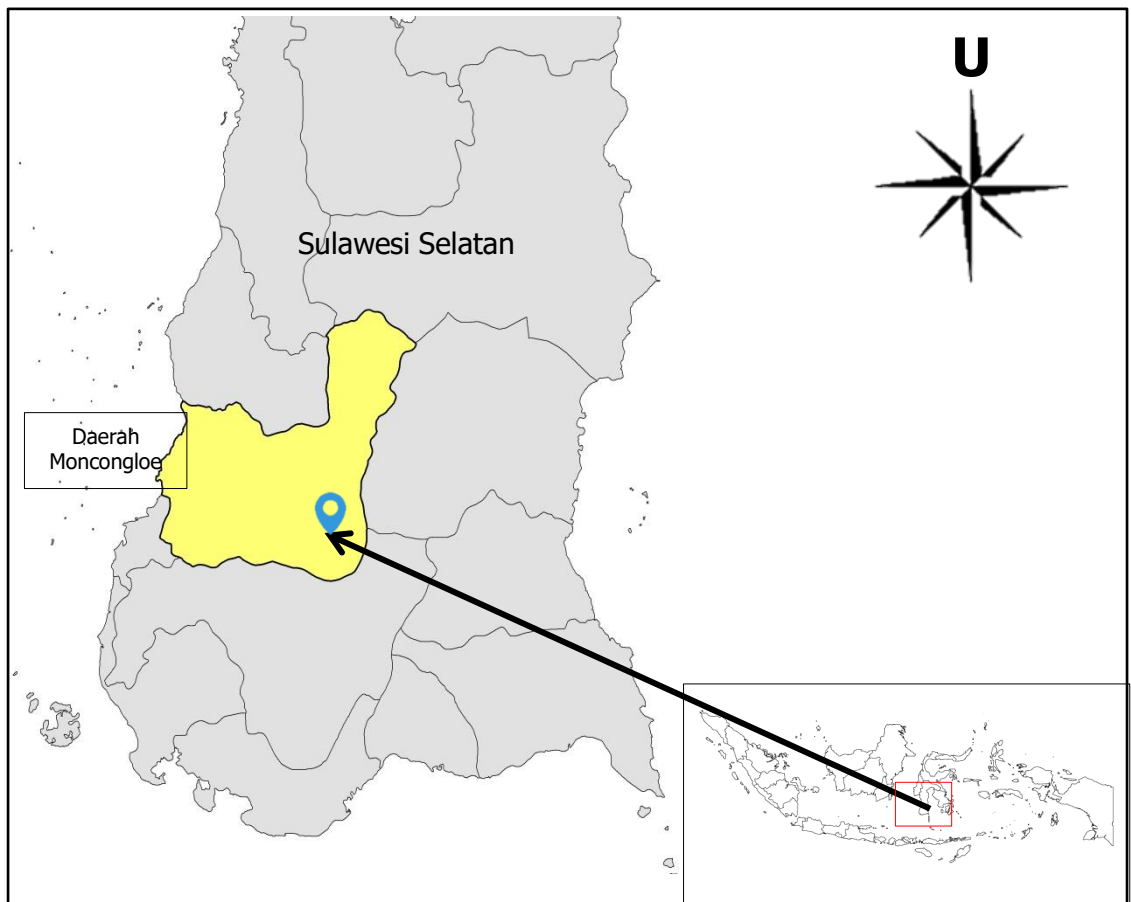
6. Penyusunan laporan tugas akhir

Seluruh rangkaian penelitian akan dituliskan dalam bentuk laporan tugas akhir yang disusun secara sistematis dan terstruktur dan mengikuti aturan-aturan sesuai pedoman yang diberlakukan.

1.6 Lokasi dan Kesampaian Daerah Penelitian

Lokasi pengambilan sampel berada pada Daerah Moncongloe, Kabupaten Maros, Provinsi Sulawesi Selatan. Secara astronomis sampel zeolit tersebut terletak

pada titik kordinat $121^{\circ}2'42.32''$ BT dan $3^{\circ}2'14.86''$ LS yang terletak pada elevasi 10 meter di atas permukaan laut. Lokasi penelitian dapat ditempuh menggunakan jalur darat dari Kota Makassar kearah Utara menuju Kabupaten Maros dengan total jarak tempuh sekitar 15 KM dengan estimasi waktu perjalanan sekitar 30 menit. Daerah penelitian dapat dijangkau dengan menggunakan kendaraan roda dua maupun roda empat. Peta lokasi penelitian dapat dilihat pada (Gambar 1.1).



Gambar 1.1 Lokasi Pengambilan Sampel

BAB II

DEALUMINASI ZEOLIT

2.1 Karakteristik Mineral Zeolit

Zeolit ditemukan pertama kali oleh Cronstedt pada tahun 1756 di Swedia. Kata "zeolit" berasal dari kata Yunani zein yang berarti membuih dan lithos yang berarti batu. Zeolit merupakan mineral hasil tambang yang bersifat lunak dan mudah kering. Warna dari zeolit adalah putih keabu-abuan, putih kehijau-hijauan, atau putih kekuning-kuningan. Ukuran kristal zeolit kebanyakan tidak lebih dari 10-15 mikron (Sutarti, 1994).

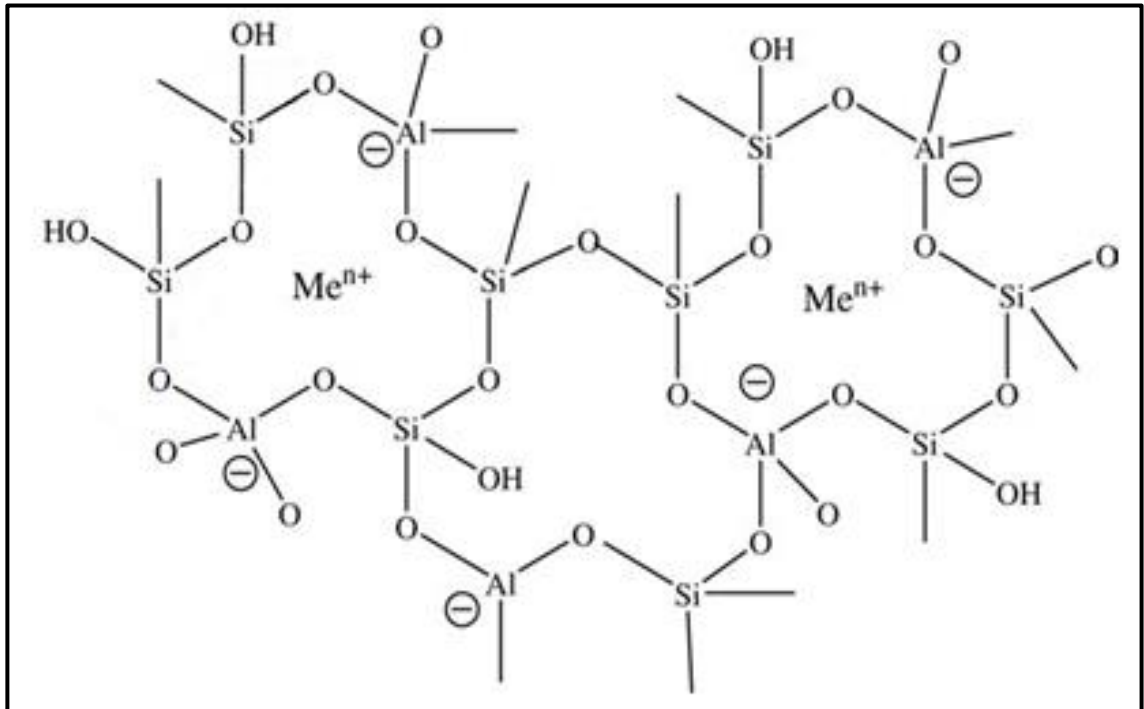
Zeolit terbentuk dari abu vulkanik yang telah mengendap jutaan tahun. Sifat-sifat mineral zeolit sangat bervariasi tergantung dari jenis dan kadar mineral zeolit. Zeolit mempunyai struktur berongga biasanya rongga ini diisi oleh air serta kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, senyawa penukar ion.

Mineral ini merupakan kelompok alumino silikat terhidrasi dengan unsur utama terdiri dari kation, alkali dan alkali tanah, berstruktur tiga dimensi serta mempunyai pori-pori yang dapat diisi oleh molekul air. Kandungan air yang terperangkap dalam rongga zeolit biasanya berkisar 10-50%. Bila terhidrasi kation-kation yang berada dalam rongga tersebut akan terselubungi molekul air, molekul air ini sifatnya labil atau mudah terlepas (Sutarti, 1994).

2.1.1 Struktur Zeolit

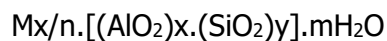
Zeolit terbentuk dari unit-unit tetrahedra AlO_4 dan SiO_4 yang merupakan kerangka dasar struktur zeolit dengan atom silikon dan aluminium sebagai pusatnya

dalam kerangka. Masing-masing tetrahedra ini dihubungkan oleh ion-ion oksigen membentuk jaringan tetrahedra tiga dimensi. Struktur zeolit dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Kerangka utama zeolit (Barrer,1987).

Rumus kimia zeolit secara empiris ditunjukkan sebagai berikut (Bekkum, 1991):



Dimana: n = Valensi kation M (alkali / alkali tanah)

x, y = Jumlah tetrahedron per unit sel

m = Jumlah molekul air per unit sel

M = Kation alkali/alkali tanah

Dimana notasi M merupakan kation logam alkali atau alkali tanah, x, y, dan w adalah bilangan-bilangan tertentu sedangkan n adalah muatan dari ion logam. Dari rumus zeolit diatas dapat dilihat adanya tiga komponen yang merupakan bagian dari zeolit, yaitu kerangka aluminosilikat.

2.1.2 Sifat-Sifat Zeolit

Zeolit mempunyai struktur berongga yang biasanya diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Zeolit mempunyai sifat-sifat kimia, diantaranya:

a. Dehidrasi

Sifat dehidrasi zeolit berpengaruh terhadap sifat serapannya. Keunikan zeolit terletak pada struktur porinya yang spesifik. Pada zeolit alam didalam pori-porinya terdapat kation-kation atau molekul air. Bila kation-kation atau molekul air tersebut dikeluarkan dari dalam pori dengan suatu perlakuan tertentu maka zeolit akan meninggalkan pori yang kosong (Barrer, 1982).

b. Penyerapan

Dalam keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air yang berada disekitar kation. Bila zeolit dipanaskan maka air tersebut akan keluar. Zeolit yang telah dipanaskan dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan (Khairinal, 2000).

c. Penukar Ion

Ion-ion pada rongga berguna untuk menjaga kenetralan zeolit. Ion-ion ini dapat bergerak bebas sehingga pertukaran ion yang terjadi tergantung dari ukuran dan muatan maupun jenis zeolitnya. Sifat sebagai penukar ion dari zeolit antara lain tergantung dari sifat kation, suhu, dan jenis anion (Bambang, dkk., 1995).

d. Katalis

Zeolit sebagai katalis hanya mempengaruhi laju reaksi tanpa mempengaruhi kesetimbangan reaksi karena mampu menaikkan perbedaan lintasan molekular dari reaksi. Katalis berpori dengan pori-pori sangat kecil akan memuat molekul-molekul kecil tetapi mencegah molekul besar masuk.

Selektivitas molekuler seperti ini disebut *molecular sieve* yang terdapat dalam substansi zeolit alam (Bambang, dkk.,1995).

e. Penyaring/ pemisah

Zeolit sebagai penyaring molekul maupun pemisah didasarkan atas perbedaan bentuk, ukuran, dan polaritas molekul yang disaring. Sifat ini disebabkan zeolit mempunyai ruang hampa yang cukup besar. Molekul yang berukuran lebih kecil dari ruang hampa dapat melintas sedangkan yang berukuran lebih besar dari ruang hampa akan ditahan (Bambang, dkk.,1995).

Kemampuan zeolit sebagai untuk mengabsorpsi ion sangat tergantung dari perbandingan Al dan Si, sehingga dikelompokkan menjadi 3 (Sutarti, 1994):

1. Zeolit dengan kadar Si rendah Zeolit

Jenis ini banyak mengandung Al (kaya Al), berpori, mempunyai nilai ekonomi tinggi karena efektif untuk pemisahan atau pemurnian dengan kapasitas besar. Kadar maksimum Al dicapai jika perbandingan Si/Al mendekati 1 dan keadaan ini mengakibatkan daya penukaran ion maksimum.

2. Zeolit dengan kadar Si sedang

Kerangka tetrahedral Al dari zeolit tidak stabil terhadap pengaruh asam dan panas. Jenis zeolit mordenit mempunyai perbandingan Si/Al= 5 sangat stabil.

3. Zeolit dengan kadar Si tinggi

Zeolit ini mempunyai perbandingan Si/Al= 10-100 sehingga sifat permukaannya tidak dapat diperkirakan lebih awal. Sangat higroskopis dan menyerap molekul non-polar sehingga baik digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon.

Tabel 2.1 Klasifikasi Zeolit Berdasarkan Rasio Si/Al (Ramo,1984).

Rasio Si/Al	Zeolit
<i>Low</i> (1-1.5)	A,X
<i>Intermediate</i> (2-5)	a. Zeolit alam: Erionit, Khabasit, Klinoptilotit, Mordenit b. Zeolit Sintesis: Mordenit dengan pori yang besar
<i>High</i> (~ 10 – ∞)	ZSM-5 (<i>direct synthesis</i>) Erionit, Mordenit, y
<i>Silica Molecular Sieves</i>	<i>Silicalite</i>

Perbandingan antara atom Si dan Al yang bervariasi akan menghasilkan banyak jenis atau spesies zeolit yang terdapat di alam. Sampai saat ini telah ditemukan lebih dari 50 jenis spesies zeolit, namun mineral pembentuk zeolit terbesar ada 9 yaitu analsim, habazit, klinoptilotit, erionit, morenit, ferrierit, heulandit, laumontit dan fillipsit.

2.1.3 Jenis-Jenis Zeolit

Zeolit terdiri dari 2 jenis, yaitu zeolit alam dan sintetis. Zeolit sintetis lebih murni jika dibandingkan dengan zeolit alam. Zeolit alam diperoleh dengan penambangan secara terbuka dapat secara mekanis ditemukan di Indonesia.

a. Zeolit Alam

Zeolit alam ditemukan dalam bentuk mineral dengan komposisi yang berbeda, terutama dalam komposisi Si/Al dan jenis logam yang menjadi komponen minor. Seperti diperlihatkan dalam Tabel 2.2. Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batuan-batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam. Para ahli geokimia dan mineralogi memperkirakan bahwa zeolit merupakan produk gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, batuan sedimen dan batuan metamorfosa yang selanjutnya mengalami proses pelapukan karena pengaruh panas dan dingin.

Tabel 2.2 Jenis mineral zeolit yang terdapat dalam batuan zeolit (Subagyo, 1993).

Zeolit Alam	Komposisi
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Kabazit	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_6 (\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$
Klinoptilotit	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Erionit	$(\text{Na}, \text{Ca}_5\text{K})(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Ferrierit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Heulandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Laumonit	$\text{Ca}(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Natrolit	$\text{Na}_4(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Wairakit	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Terlepas dari aplikasinya yang luas, zeolit alam memiliki beberapa kelemahan, diantaranya mengandung banyak pengotor seperti Na, K, Ca, Mg dan Fe serta kristalinitasnya kurang baik. Karena sifat fisika dan kimia dari zeolit yang unik, sehingga dalam dasawarsa ini, zeolit oleh para peneliti dijadikan sebagai mineral serba guna. Sifat-sifat unik tersebut meliputi dehidrasi, adsorben dan penyaring molekul, katalisator dan penukar ion. Secara umum di Indonesia mineral zeolit yang paling melimpah yakni jenis zeolit mordenit dan klinoptilotit

1. Mordenit

Rasio Si/Al dari wujud natural dan sintetik zeolit mordenit biasanya bernilai sekitar 5,0 tapi kandungan aluminium pada struktur penampang dapat dikurangi secara substansial menggunakan leaching asam tanpa kehilangan kristalinitasnya. Struktur saluran dari mordenit terbentuk dari cincin oksigen beranggotakan 12 memiliki diameter nominal bebas sekitar 6,7-7 Å.

Namun mordenit alam bersifat seperti zeolit dengan pori kecil, dan bahkan molekul-molekul kecil seperti *methane* dan *ethane* teradsorpsi dengan sangat lambat. Mordenit berpori besar juga dapat disiapkan secara sintetis dimana saluran dapat dibebaskan dari sumbatan, dan memiliki sifat difusi yang diharapkan dari *sieve* bercincin 12. Keberadaan sedikit material pengotor dalam kristal memiliki efek yang sangat besar pada kemampuan adsorpsi mordenit, dimana jumlah demikian memiliki efek yang relatif kecil pada zeolit A, X dan Y.

2. Klinoptilolit

Zeolit klinoptilolit merupakan salah satu zeolit yang sering ditemui di alam yang mempunyai kandungan silika yang sangat tinggi dengan perbandingan Si/Al antara 7-18. Zeolit alam klinoptilolit pada suhu 25°C dan tekanan 2,66 kPa kapasitas adsorpsinya terhadap H₂O dapat mencapai 16 gram H₂O/100 gram.

b. Zeolit Sintesis

Zeolit sintetis adalah zeolit yang dibuat secara rekayasa yang sedemikian rupa sehingga didapatkan karakter yang lebih baik dari zeolit alam. Prinsip dasar produksi zeolit sintetis adalah komponennya yang terdiri dari silika dan alumina, sehingga dapat disintesis dari berbagai bahan baku yang mengandung kedua komponen di atas.

Komponen minor dalam zeolit juga dapat ditambahkan dengan mudah menggunakan senyawa murni, sehingga zeolit sintetis memiliki komposisi yang tetap dengan tingkat kemurnian yang tinggi (Georgiev, 2009). Dengan perkembangan penelitian, dewasa ini telah dikenal beragam zeolit sintetis, dan beberapa diantaranya disajikan dalam Tabel 2.3.

Tabel 2. 3 Rumus Oksida Beberapa Jenis Zeolit Sintesis (Georgiev, 2009).

No	Zeolit	Rumus Oksida
1	Zeolit A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
2	Zeolit N-A	$(\text{Na}, \text{TMA}) 2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ TMA-(CH ₃) 4N+
3	Zeolit H	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4	Zeolit L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5	Zeolit X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	Zeolit Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8 \text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
7	Zeolit P	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2-5 \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
8	Zeolit O	$(\text{Na}, \text{TMA}) 2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ TMA-(CH ₃) 4N+
9	Zeolit Ω	$(\text{Na}, \text{TMA}) 2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ TMA-(CH ₃) 4N+
10	Zeolit ZK-4	$0,85\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15(\text{TMA}) 2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
11	Zeolit ZK-5	$(\text{R}, \text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2.2 Endapan Zeolit Indonesia

Zeolit adalah kelompok mineral yang dalam pengertian/penamaan bahan galian merupakan salah satu jenis bahan galian *non* logam atau bahan galian mineral industri dari 48 jenis yang terdata dan pernah dijumpai oleh kegiatan penyelidikan yang pernah dilakukan oleh Pusat Sumber Daya Geologi (PSDG), Badan Geologi, Departemen Energi Dan Sumber Daya Mineral. Zeolit adalah satu kelompok berkerangka alumino-silikat yang terjadi di alam dengan kapasitas tukar kation yang tinggi, adsorpsi tinggi dan bersifat hidrasi-dehidrasi. Telah diketahui sekitar 50 spesies yang berbeda dari kelompok mineral ini, tetapi hanya 9 mineral zeolit yang sering dijumpai, seperti: analcim, chabazit, klinoptilolit, heulandit, ferrierit, laumontit, mordenit dan phillipsit.

Di Indonesia tercatat endapan zeolit di 21 lokasi dengan jumlah sumberdaya 447.490.160 ton, seperti di Provinsi Jawa Barat mempunyai sumberdaya 185.595.160 ton, Provinsi Lampung sumberdayanya 43.800.000 ton, Provinsi Nusa Tenggara Timur sumberdayanya 6.115.000 ton, Provinsi Sulawesi Selatan sumberdayanya 169.880.000 ton dan Provinsi Sumatera Utara sumberdayanya 16.200.000 ton (Kusdarto, 2008). Sumberdaya zeolit dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Lokasi Sumberdaya Zeolit di Indonesia (Kusdarto, 2008).

No	Lokasi	Provinsi	Kabupaten/ Kecamatan	Sumberdaya (Ton)	Keterangan
1	Pasir Gembong	Banten	Lebak/ Bayah	123.000.000	Jenis mineral mordenit (32,70 %), klinoptilolit (30,89 %). Nilai KTK-nya berkisar antara 52 sampai dengan 67 meq/100 g
2	Nanggung	Jabar	Bogor/ Nanggung	25.000.000	Berupa mordenit dan clinoptilolite
3	Desa Tungilis	Jabar	Ciamis/ Kalipucang	520.000	Nilai C.E.C : 184,08 meq/100 gr
4	Bojong	Jabar	Sukabumi/ Cikembar	24.151.000	Pakan ternak
5	Gegerbitung	Jabar	Sukabumi/ Gegerbitung	100.000.000	-
6	Cikanra	Jabar	Tasikmalaya /Cikalong	2.766.160	Berupa mordenit dan klinoptilolit, CEC 112,70 - 203,35 meq/100 gr
7	Sindangkerta	Jabar	Tasikmalaya /Cipatujah	4.158.000	Berupa mordenit dan klinoptilolit, CEC 83,30 - 222,95 meq/100 gr
8	Cibatuireng dan Karangmekar	Jabar	Tasikmalaya /Karangnunggal	6.000.000	Berupa mordenit dan klinoptilolit, CEC 105,35-183,29 meq/100 gr

No	Lokasi	Provinsi	Kabupaten/ Kecamatan	Sumberdaya (Ton)	Keterangan
9	Ds. Campangtiga	Lampung	Lampung Selatan/ Kalianda	200.000	Diusahakan oleh PT Mina Tama
10	Katibung	Lampung	Lampung Setalan/ Katibung	2.000.000	Berupa mordenit dan klinoptilolit, CEC 85,26- 174,64 meq/100 gr
11	Pantai Tengor	Lampung	Tanggamus/ Cukuh Balak	37.000.000	Zeolit kadar tinggi (klinoptilolit)
12	Desa Tengor	Lampung	Tanggamus/ Cuku Balak	4.600.000	Sudah berhenti lebih kurang 5 th.
13	Desa Khekakado	NTT	Ende/Ende	100.000	KTK 190.93 meq/100 gr
14	Desa Maurole	NTT	Ende/ Maukaro	525.000	Terdiri dari mordenit, kuarsa, plagioklas.
15	Aifua, Desa Ondorea	NTT	Ende/ Nangapanda	3.990.000	Mineral mordenit, klinoptilolit, kuarsa dan plagioklas
16	Riasawa Barat, Desa Ondorea	NTT	Ende/ Nangapanda	1.250.000	Mineral mordenit,klinoptilolit, KTK 168,13 meq/100 gr
17	Riasawa Timur, Desa Ondorea	NTT	Ende/ Nangapanda	250.000	Mineral mordenit, klinoptilolit, KTK 169,35 meq/100 gr.
18	Desa Seppong	Sulbar	Majene/ Sendana	26.400.000	CEC = 135,57 meq % - 147,56 meq %.
19	Desa Malimongan	Sulsel	Bone/ Salomeko	1.400.000	-
20	Sangkaropi- Mendila	Sulsel	Tanatoraja/ Sesean	168.480.000	Jenis mordenit dan heulandit,CEC 16,91 - 108,43 meq/100 gr.
21	Simangum- ba ng	Sumut	Tapanuli Utara/ Pahan Jae	16.200.000	Dalam Formasi Sihapas,Mineral klinoptilolit

Secara geologi, mula jadi zeolit ditemukan dalam batuan tuf yang terbentuk dari hasil sedimentasi, abu vulkanik yang telah mengalami proses alterasi. Ada empat

proses sebagai gambaran mula jadi zeolit, yaitu proses sedimentasi abu vulkanik pada lingkungan danau yang bersifat alkali, proses alterasi, proses diagenesis dan proses hidrotermal. Indonesia berada dalam wilayah rangkaian gunung api mulai dari Sumatera, Jawa, Nusa Tenggara, sampai Sulawesi. Beragam jenis batuan gunung api yang dihasilkan, diantaranya berupa batuan piroklastika tuf berbutir halus yang bersifat asam dan bersusunan dasit-riolit atau bermassa kaca gunung api. Tuf halus ini tersebar luas mengikuti jalur gunung api tersebut yang sebagian atau seluruhnya telah mengalami proses ubahan atau diagenesis menjadi zeolit. Karenanya, secara geologi Indonesia berpotensi besar menghasilkan zeolit seperti yang terdapat di Sumatera (Lampung, Sumatera Utara), Jawa (Jawa Barat, Jawa Tengah, Jawa Timur), Nusa Tenggara Timur, dan Sulawesi (Kusdarto, 2008).

2.3 Pengolahan dan Pemanfaatan Zeolit

Zeolit agar dapat diaplikasikan sesuai fungsinya, diperlukan proses tertentu agar diperoleh zeolit dengan kualitas yang baik. Cara yang digunakan untuk menaikkan kualitas zeolit biasanya dilakukan melalui proses pengolahan dan aktivasi, baik dengan cara pemanasan, penambahan asam atau basa, maupun pelapisan dengan senyawa kimia tertentu (Atikah, 2017).

Aktivasi secara fisis berupa pemanasan zeolit dengan tujuan untuk menguapkan air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit, sehingga luas permukaan pori-pori bertambah. Aktivasi dengan pemanasan ini sering juga dikenal dengan kalsinasi. Aktivasi secara kimiawi dilakukan dengan asam atau basa, dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor, dan mengatur kembali letak atom yang dapat dipertukarkan. Pereaksi kimia ditambahkan pada zeolit dalam jangka waktu tertentu. Zeolit kemudian dicuci sampai netral dan

kemudian dikeringkan. Pengaktifan dengan asam mineral akan melarutkan logam alkali seperti Ca^{2+} , K^+ , Na^+ dan Mg^+ yang menutup sebagian rongga pori dan pengaktifan dengan H^+ dalam ruang interlamener sehingga zeolit lebih porous dan permukaan lebih aktif (Atikah, 2017).

Penggunaan zeolit didasarkan atas sifat-sifat fisika dan kimia yang unik dimilikinya. Dengan mengeksploitasi sifat-sifat zeolit telah dikembangkan teknologi industry, pertanian, perlindungan lingkungan. Pemahaman tentang sifat-sifat zeolit menjadi dasar untuk memanfaatkan zeolit seluas-luasnya zeolit untuk berbagai kegunaan. Pada umumnya jenis zeolit alam Indonesia termasuk jenis *mordenite* dan *clinoptilolite*. Zeolit jenis *mordenite* dapat digunakan untuk mengadsorpsi gas H_2O , CO , CO_2 , CH_4 dan jenis *clinoptilolite* dapat digunakan untuk mengadsorpsi gas CO , CO_2 , NO (Trisunaryanti, dkk., 2005). Fungsi setiap jenis zeolit dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Mengingat struktur zeolit alam yang bervariasi serta besarnya kemungkinan impuritas yang ada, maka sebelum digunakan zeolit alam membutuhkan suatu perlakuan awal yang sering disebut sebagai proses aktivasi. Proses aktivasi ini diperlukan untuk meningkatkan sifat khusus zeolit sebagai adsorben dan menghilangkan unsur pengotor (Rosita, dkk., 2004).

Tabel 2.4 Selektivitas Adsorbat Terhadap Jenis Zeolit (Ackley *et al.*, 2003).

Jenis Zeolit	Aplikasi	Gas Sedikit Diadsorpsi	Gas Banyak Diadsorpsi	Peneliti
<i>Chabazite</i>	Prapurifikasi Udara	Udara (N_2 dan O_2)	CO_2	Tomoki (1988)
<i>Clinoptilolit</i>	Prapurifikasi Udara	Udara (N_2 dan O_2)	CO_2 , CO , NO	Tezel (1995)
<i>Erionite</i>	Seperasi Udara	O_2	N_2	Honan (1974)
<i>Ferrierite</i>	Purifikasi gas alam, batubara, biogas	CH_4 , C_2S , C_3S	NH_3	Hayhurst (1978)
<i>Mordernite</i>	Purifikasi gas	H_2 , He , Ne , Kr , Xe	H_2O , CO , CO_2 , CH_4	Nishizawa (1984)
<i>Phillipsite</i>	Purifikasi gas alam, batubara, biogas	CH_4 , C_2S , C_3S	NH_3	Kirov (1992)

Pada mulanya, zeolit digunakan sebagai bahan industri, seperti bahan pengisi industri kertas, bahan penukar ion pada proses penjernihan air, bahan pemisah nitrogen dan oksigen, katalisator pada pemurnian minyak, adsorben tahan asam pada pengeringan dan sebagai bahan bangunan. Bersamaan dengan itu penggunaan zeolit untuk imbuhan pakan ternak dan penjernihan pada tambak udang dan kolam ikan telah dimulai dilakukan (Suwardi, 2002). Beberapa penelitian sebelumnya yang menjelaskan pengaplikasian zeolit sehari-hari.

a. Zeolit sebagai Bahan Efisiensi Pupuk

Aplikasi zeolit untuk perbaikan sifat-sifat tanah dan sebagai bahan peningkat efisiensi pupuk. Sebagai bahan pembenah tanah, jumlah zeolit yang perlu diberikan sekitar 10-20 ton/ha. Pada tanah-tanah yang memiliki KTK sangat rendah seperti tanah berpasir, tanah podsolik, dan tanah oksisol, pemberian zeolit sebagai bahan pembenah tanah dapat meningkatkan KTK tanah yang dalam jangka panjang dapat mempertahankan kualitas tanah. Beberapa perkebunan tebu di Kuba yang memiliki tanah oksisol memilih cara ini dengan memberikan zeolit sampai 6 ton/ha. Namun demikian cara ini kurang populer di Indonesia karena memerlukan modal yang sangat besar. Jika harga zeolit Rp 1000/kg maka pemberian 10 ton/ha memerlukan dana Rp 6 juta/ha.

Sebagai campuran pupuk, pemberian zeolit telah dipilih banyak petani. Zeolit dapat langsung dicampur dengan pupuk khususnya urea sebelum ditebarkan atau diberikan ke lahan pertanian. Campuran zeolit dan urea 1:1 merupakan perbandingan yang direkomendasikan. Zeolit juga dapat dicampurkan dengan pupuk urea sebelum dibuat pupuk urea granul. Jumlah 30% zeolit merupakan jumlah yang telah dipakai oleh banyak industri pupuk. Cara ini dapat menghemat penggunaan zeolit dengan hasil produksi yang cukup baik (Minato, 1968).

b. Zeolit sebagai Bahan Media Tumbuh Tanaman

Penggunaan zeolit sebagai media tumbuh tanaman (MTT) dilakukan oleh peneliti Bulgaria dengan cara mencampur zeolit dengan gambut dan vermikulit sebagai MTT hortikultura di rumah kaca. Media tumbuh tersebut dinamakan zeoponik. Media zeoponik memperlihatkan kualitas yang sangat baik dibandingkan dengan media lain. Kemudian kegunaan zeolit sebagai MTT berkembang pesat di Jepang. Para petani menggunakan media tersebut untuk mengembangkan bibit tanaman sayuran dan bunga. Bahkan para petani menanam tanaman pot dengan media zeolit. Secara umum menanam dengan metode tersebut dinamakan hidroponik. Hidroponik merupakan metode bercocok tanam pada MTT bukan tanah, dapat menggunakan air, pasir kerikil, arang, atau bahan lain yang dicampur dengan bahan-bahan yang diperlukan untuk pertumbuhan tanaman.

Namun kelemahan dari MTT yang ada saat ini adalah rendahnya daya sanggah terhadap DHL. Rendahnya daya sanggah terhadap DHL disebabkan oleh rendahnya nilai KTK atau daya pegang media tersebut terhadap unsur-unsur hara. Nitrogen dalam bentuk ammonium yang diberikan ke dalam MTT segera berubah menjadi nitrat. Nitrat yang terdapat dalam media menyebabkan DHL-nya meningkat dan akhirnya sulitnya sistem pengambilan unsur hara dari media tersebut.

Untuk mengurangi DHL suatu MTT dapat ditempuh dengan cara mengurangi jumlah pupuk yang ditambahkan ke dalam media tersebut, terutama nitrogen. Tetapi pengurangan jumlah pupuk dapat menyebabkan berkurangnya unsur hara dalam MTT. Untuk mengatasinya sejumlah pupuk nitrogen ditambahkan lagi ke dalam MTT, maka dari itu agar pupuk yang ditambahkan ke dalam MTT lebih banyak dengan tetap menjaga DHL tetap rendah, diperlukan suatu bahan yang memiliki KTK tinggi dan dapat menyerap ammonium atau nitrat. Untuk keperluan tersebut, zeolit merupakan

bahan yang dapat memenuhi persyaratan karena zeolit mempunyai KTK tinggi dan dapat menyerap ammonium (Torii, 1977).

c. Zeolit sebagai Penyaringan Air

Air tanah di Indonesia sering mengandung besi dan mangan cukup tinggi. Di dalam air kedua logam ini selalu ada bersamaan. Bagi manusia kedua logam adalah esensial tetapi juga beracun. Keberadaannya dalam air tidak saja dapat dideteksi secara laboratoris tetapi juga dapat dikenali secara organoleptik. Dengan konsentrasi Fe atau Mn sedikitnya 1 mg/L, air terasa pahit-asam, berbau tidak enak dan berwarna kuning kecoklatan.

Pada skala industri, Fe dan Mn dalam air biasanya diturunkan dengan mengaerasi air pada $\text{pH} > 7$ sehingga kedua logam ini mengendap sebagai oksidanya. Proses lain adalah mengikat Fe dan Mn dengan suatu *cation exchanger*. Kedua cara ini tidak dapat dilakukan oleh masyarakat umum karena memerlukan sarana, peralatan dan bahan yang mahal, sedangkan penyaringan konvensional menggunakan pasir dan ijuk hanya dapat memperbaiki kualitas fisik air seperti kekeruhan. Namun, sesungguhnya di Indonesia tersedia penukar ion alami yang murah dan mudah didapat dan zeolit adalah salah satu penukar ion alami yang banyak tersedia.

Pada penelitiannya digunakan zeolit alami tanpa perlakuan (aktivasi) apapun, baik secara fisika maupun kimia. Kemampuan zeolit sebagai *iron-exchanger* dengan menghasilkan *reactive oxygen species* sudah lama diketahui, terutama yang berkaitan dengan proliferasi kanker, yang dilaporkan dalam berbagai literatur.

Eksperimen penelitiannya mempelajari pengaruh waktu kontak dan laju filtrasi penyaringan air tanah dengan zeolit untuk menurunkan konsentrasi Fe dan Mn. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa Zeolit Bayah tanpa perlakuan cukup efektif dapat menurunkan konsentrasi Fe dan Mn dalam air tanah. Efektivitas zeolit dalam menurunkan konsentrasi Mn lebih baik dari Fe. Kondisi optimum penyaringan untuk

waktu kontak adalah 30 menit dan untuk laju filtrasi 2 mL/menit. Debit penyaringan dengan kolom gelas berdiameter 4 cm dan tinggi 50 cm, dengan waktu kontak 30 menit dan laju filtrasi 2 mL/menit cukup untuk kebutuhan minum satu orang per hari (Rahman dan Hartono, 2004).

2.4 Dealuminasi Zeolit

Proses dealuminasi zeolit memberikan efek penghilangan komponen pengotor (*impurities*) serta mengoptimalkan kandungan alumina pada zeolit. Hal ini bertujuan memurnikan zeolit dari komponen pengotor, menghilangkan jenis kation logam tertentu dan molekul air yang terdapat dalam rongga, atau memperbesar volume pori, sehingga memiliki kapasitas yang lebih tinggi (Lestari, 2010). Oleh sebab itu zeolit alam perlu diaktifkan terlebih dahulu sebelum digunakan, untuk mempertinggi daya kerjanya. Pengaktifan zeolit dapat dilakukan melalui dua metode yakni secara fisika dan kimia.

2.4.1 Dealuminasi Secara Fisika

Pemanasan terhadap zeolit alam bertujuan untuk mengeluarkan air atau garam pengotor dari dalam rongga-rongga kristal zeolit. Kemampuan atau sifat pertukaran kation zeolit terutama selektifitas dan kapasitas pertukarannya akan sangat ditentukan oleh struktur kristalnya. Pemakaian panas terlalu tinggi menyebabkan terjadinya pelepasan aluminium dari struktur kerangka tetrahedral zeolit. Menurut Barrer (1982) aktifasi pemanasan yang terlalu tinggi akan menyebabkan terjadinya dehidroksilasi gugus OH pada struktur zeolit. Akibat terjadinya pemutusan ikatan Si-O-Al, menyebabkan pembentukan gugus siloksan (Si-O-Al) dan aluminium yang miskin gugus hidroksil.

Akibatnya bila terjadi kerusakan pada struktur zeolit tersebut maka kemampuan mempertukarkan kation dan adsorbsinya berkurang/menurun. Kestabilan

zeolit terhadap temperatur tergantung pada jenis kandungan mineral zeolitnya (perbandingan Si dengan Al, dan kation yang terdapat dalam zeolit). Umumnya zeolit dengan silika lebih banyak mempunyai kestabilan yang lebih besar. Clinoptilolit alam yang kaya akan kalsium rusak pada temperature 5000°C, jika kationnya diganti dengan kalium, maka akan tetap utuh pada temperature 8000°C. Komposisi kation yang berbeda dan perbandingan Si dan Al yang berbeda dan perbandingan Si dengan Al yang berbeda pada beberapa zeolit alam menyebabkan kestabilannya pada temperature yang berbeda-beda. Seperti modernit yang stabil pada 800-10000°C sedangkan philipsit stabil pada 360-4000 °C (Saputra, 2006).

2.4.2 Dealuminasi Secara Kimia

Yang kedua aktivasi zeolit secara kimia dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor dan mengatur kembali letak atom yang dapat dipertukarkan. Proses aktivasi zeolit dengan perlakuan asam HCl pada konsentrasi 0,1N hingga 1N menyebabkan zeolit mengalami dealuminasi dan dekationisasi yaitu keluarnya Al dan kation-kation dalam kerangka zeolit. Aktivasi asam menyebabkan terjadinya dekationisasi yang menyebabkan bertambahnya luas permukaan zeolit karena berkurangnya pengotor yang menutupi pori-pori zeolit. Luas permukaan yang bertambah diharapkan meningkatkan kemampuan zeolit dalam proses penjerapan (Weitkamp, 1999).

Tingginya kandungan Al dalam kerangka zeolit menyebabkan kerangka zeolit sangat hidrofilik. Sifat hidrofilik dan polar dari zeolit ini merupakan hambatan dalam kemampuan penjerapannya. Proses aktivasi dengan asam dapat meningkatkan kristalinitas, keasaman dan luas permukaan (Shrihapsari, 2006). Setiap oksigen dalam ikatan ini cenderung akan mengikat H⁺ membentuk OH atau gugus silanol yang bersifat polar.

Ion hidrogen pada gugus hidroksilini siap dipertukarkan dengan kation lain. Pada keadaan netral atau agak asam, dapat terjadi hidrolisis akan menyebabkan kenaikan pada pH. Keadaan yang demikian akan menyebabkan kapasitas pertukarannya meningkat.

Pada harga konsentrasi tertentu, asam juga menghidrolisa aluminium dari kerangka zeolit yang menyebabkan struktur menjadi rusak. Bila proses dealuminasi dilakukan berlebihan maka akhirnya Si(OH)_4 mudah berpolimerisasi dan terjadi pemisahan gugus OH (dehidroksilasi), membentuk Si-O-Si yang merupakan ikatan yang kuat. Hasil dari proses dealuminasi zeolit ini berbentuk silika gel, seperti pada pemanasan yang terlalu tinggi dan terbentuk bahan amorf sebagai bahan akhir (Bambang, dkk. 1995).

Secara umum konsentrasi larutan asam serta jenis asam yang dipergunakan di dalam aktivasi akan mempengaruhi sifat pertukaran dan struktur kristal dari mineral zeolit. Berdasarkan kelarutan di dalam asam klorida (HCl), Bogdanova dan Belitsky (1968) membagi zeolit dalam empat kelompok :sangat resisten, resisten, sedikit resisten, sedang klinoptilolit resisten. Keadaan ini merupakan sifat dari struktur Kristal dan ratio Si/Al yang dimiliki oleh masing-masing jenis zeolit tersebut (Sarno,1983).

Namun permasalahannya penggunaan asam klorida (HCl) sebagai pelarut dalam proses aktivasi atau dealuminasi zeolit akan memberikan dampak positif dalam peningkatan Si/Al (Badganova dan Belitsky, 1968). Namun asam klorida digolongkan sebagai asam kuat, maka ampak kandungan klorin dalam bentuk produk kimia menimbulkan dampak terhadap lingkungan seperti penipisan lapisan ozon dan pemanasan global (Hasan, 2006).

2.5 Asam Sitrat dari Jeruk Nipis

Jeruk nipis adalah tanaman yang asalnya dari Indonesia, berdasarkan sejarah, pusat utama jeruk nipis berasal dari Asia Tenggara. Namun, beberapa sumber menyatakan bahwa tanaman jeruk nipis berasal dari Birma Utara, Cina Selatan, dan India setelah utara, tepatnya Himalaya dan Malaysia. Tanaman jeruk nipis masuk ke Indonesia karena dibawa oleh orang Belanda. Jeruk nipis mempunyai aroma yang kuat serta cita rasa yang khas dan memiliki sifat-sifat kimia seperti kadar gula, pH yang sangat rendah dan rasa asam buah jeruk sangat tinggi (Ermawati, 2008).

Jeruk nipis merupakan tanaman yang berasal dari famili *Rutaceae* dengan genus *Citrus*, memiliki tinggi tanaman sekitar 150-350 cm dan sari buahnya yang berwarna putih. Berdasarkan penelitian (Rukmana, 2013) 100 g buah jeruk nipis mengandung vitamin C 27 mg kalsium 40 mg, fosfor 22 mg, hidrat arang 12,4 g, vitamin B1 0,04 mg, zat besi 0,6 mg, lemak 0,1 g, kalori 37 kkal, protein 0,8 g dan air 86 g. Tanaman ini memiliki kandungan garam 10% dan dapat tumbuh subur pada tanah dengan kemiringan sekitar 30°.

Buah jeruk nipis memiliki bentuk bulat sampai bulat telur. Diameter buahnya sekitar 3-6 cm, ketebalan kulit buahnya berkisar 0,2-0,5 mm, dan permukaannya memiliki kelenjar yang banyak sekali. Buahnya kadang-kadang memiliki papila atas berwarna segmen buahnya berdaging hijau kekuning-kuningan dan mengandung sari buah yang beraroma harum.

Sari buah jeruk nipis yang memiliki rasa asam sekali berisi asam sitrat berkadar 7-8 % dari berat daging buah. Asam sitrat membuat rasa jeruk menjadi masam, semakin banyak kandungan asam sitrat pada jeruk maka semakin masam rasa jeruk tersebut. Kadar asam sitrat pada berbagai jenis jeruk dapat dilihat pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5 Kadar Asam Sitrat pada Berbagai Jenis Jeruk (Astawan, dkk., 2008).

Jenis Jeruk	Jumlah g/kg
Jeruk Nipis Lokal (<i>Citrus aurantifolia</i> Swingle)	55,6
Jeruk Lemon (<i>Citrus limonium</i>)	48,6
Jeruk Nipis Bangkok (<i>Citrus aurantifolia Swingle oval</i>)	39,6
Jeruk Manis (<i>Citrus sinensis</i> Osb)	8,7
Jeruk Keprok (<i>Citrus nobilis</i> Lour)	5,4

Asam sitrat ($C_5H_8O_7$) merupakan asam organik yang larut dalam air, dapat dikonsumsi oleh tubuh untuk melengkapi proses metabolisme. Rasa asam dari jeruk nipis disebabkan oleh asam sitrat yang terkandung di dalamnya, namun kandungan asam sitrat akan semakin berkurang jika jeruk semakin tua atau masak, sehingga rasa asam juga akan semakin berkurang dan rasa manis akan bertambah. Kandungan asam sitrat pada jeruk akan berkurang sampai dua pertiga jika dalam keadaan masak dan juga buah jeruk yang terkena sinar matahari langsung akan mengandung gula lebih banyak daripada kandungan asam sitratnya (Astawan, dkk., 2008).

2.6 Metode Analisis Zeolit

2.6.1 Metode Analisis XRD

Salah satu teknik yang digunakan untuk menentukan struktur suatu padatan kristalin adalah metode difraksi sinar-X serbuk (*X-ray powder diffraction*). Sampel berupa serbuk padatan kristalin yang memiliki ukuran kecil dengan diameter butiran kristalnya sekitar 10^{-7} - 10^{-4} m ditempatkan pada suatu plat kaca. Sinar-X diperoleh dari elektron yang keluar dari filamen panas dalam keadaan vakum pada tegangan tinggi, dengan kecepatan tinggi menumbuk permukaan logam, biasanya tembaga (Cu). Sinar-X tersebut menembak sampel padatan kristalin, kemudian mendifraksikan sinar ke segala arah dengan memenuhi Hukum Bragg.

Detektor bergerak dengan kecepatan sudut yang konstan untuk mendeteksi berkas sinar-X yang didifraksikan oleh sampel. Sampel serbuk atau padatan kristalin memiliki bidang-bidang kisi yang tersusun secara acak dengan berbagai kemungkinan orientasi, begitu pula partikel-partikel kristal yang terdapat di dalamnya. Setiap kumpulan bidang kisi tersebut memiliki beberapa sudut orientasi sudut tertentu, sehingga difraksi sinar-X memenuhi Hukum Bragg; $n \lambda = 2 d \sin \theta$ (Warren, 1969). Bentuk keluaran dari difraktometer dapat berupa data analog atau digital. Rekaman data analog berupa grafik garis-garis yang terekam per menit sinkron, dengan detektor dalam sudut 2θ per menit, sehingga sumbu-x setara dengan sudut 2θ . Sedangkan rekaman digital menginformasikan intensitas sinar-X terhadap jumlah intensitas cahaya per detik.

Pola difraktogram yang dihasilkan berupa deretan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif bervariasi sepanjang nilai 2θ tertentu. Besarnya intensitas relatif dari deretan puncak-puncak tersebut bergantung pada jumlah atom atau ion yang ada, dan distribusinya di dalam sel satuan material tersebut. Pola difraksi setiap padatan kristalin sangat khas, yang bergantung pada kisi kristal, unit parameter dan panjang gelombang sinar-X yang digunakan. Dengan demikian, sangat kecil kemungkinan dihasilkan pola difraksi yang sama untuk suatu padatan kristalin yang berbeda (Suharyana, 2012).

2.6.2 Metode Analisis XRF

Metode analisis yang biasa digunakan untuk pengendalian kualitas sampel yaitu dengan XRF. *X-ray fluorescence* (XRF) spektrometer adalah suatu alat *X-ray* digunakan yang relatif *non*-destruktif dalam analisis kimia batuan, mineral, sedimen dan cairan (Munasir, 2012).

Analisis menggunakan XRF dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan karakteristik sinar-X yang terjadi dari peristiwa efekfotolistrik. Efekfotolistrik terjadi

karena elektron dalam atom target (sampel) terkena berkas berenergi tinggi (radiasi gamma, sinar-X). Bila energi sinar tersebut lebih tinggi dari pada energi ikat elektron dalam orbit K, L, atau M atom target, maka elektron atom target akan keluar dari orbitnya. Dengan demikian atom target akan mengalami kekosongan elektron. Kekosongan elektron ini akan diisi oleh elektron dari orbital yang lebih luar diikuti pelepasan energi yang berupa sinar-X. Sinar-X yang dihasilkan dari peristiwa seperti peristiwa tersebut diatas ditangkap oleh oleh detektor semi konduktor Silikon Litium (Munasir, 2012).

Analisis unsur-unsur utama dan jejak dalam bahan oleh *x-ray fluorescence* dimungkinkan oleh perilaku atom ketika mereka berinteraksi dengan radiasi. Ketika bahan-bahan dengan energi tinggi, radiasi panjang gelombang pendek (misalnya, sinar-X), mereka dapat terionisasi. Energi radiasi yang cukup untuk mengeluarkan sebuah elektron akan menyebabkan atom menjadi tidak stabil dan sebuah elektron terluar menggantikan elektron yang hilang. Ketika ini terjadi, energi dilepaskan karena energi yang mengikat penurunan orbital elektron dalam dibandingkan dengan elektron luar. Radiasi yang dipancarkan adalah energi yang lebih rendah dan disebut radiasi neon, karena energi dari foton yang dipancarkan adalah karakteristik transisi antara orbital elektron yang spesifik dalam elemen tertentu, neon dihasilkan sinar-X dapat digunakan untuk mendeteksi kelimpahan unsur-unsur yang hadir dalam sampel (Munasir, 2012).

2.6.3 Metode Analisis SEM

Scanning Electron Microscope (SEM) adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambarkan bentuk permukaan dari sampel yang dianalisis. SEM memiliki resolusi yang lebih tinggi daripada *optical microscope* (OM). SEM memiliki resolusi yang lebih tinggi daripada OM. Resolusi yang mampu dihasilkan OM hanya 200 nm, sedangkan resolusi yang dapat dihasilkan SEM

mencapai 0.1-0.2 nm. Prinsip kerja dari SEM adalah dengan menggambarkan permukaan benda atau material dengan berkas elektron yang dipantulkan dengan energi tinggi. Permukaan material yang disinari atau terkena berkas elektron akan memantulkan kembali berkas elektron atau dinamakan berkas elektron sekunder ke segala arah. Tetapi dari semua berkas elektron yang dipantulkan terdapat satu berkas elektron berintensitas tertinggi yang dipantulkan oleh sampel yang akan dianalisis.

Pengamatan sampel dilakukan dengan menembakkan berkas elektron yang berintensitas tertinggi ke permukaan sampel, kemudian *scan* keseluruhan permukaan material pengamatan. Karena luasnya daerah pengamatan, dapat dibatasi lokasi yang akan diamati dengan melakukan *zoom-in* atau *zoom-out*. Dengan memanfaatkan berkas pantulan dari benda tersebut maka informasi dapat diketahui dengan menggunakan program pengolahan citra yang terdapat di dalam komputer.

Perbedaan gambar dari sinyal elektron sekunder dengan *backscattered* adalah elektron sekunder menghasilkan topografi dari benda yang dianalisa, permukaan yang tinggi berwarna lebih cerah dari permukaan rendah. Sedangkan *backscattered elektron* memberikan perbedaan berat molekul dari atom-atom yang menyusun permukaan, atom dengan berat molekul tinggi akan berwarna lebih cerah daripada atom dengan berat molekul rendah. Untuk mengetahui komposisi kimia pada permukaan sampel, sebagian besar alat SEM dilengkapi dengan kemampuan *energy dispersive x-ray* (EDX). EDX dihasilkan dari sinar-X, yaitu dengan menembakkan sinar-X pada posisi yang ingin diketahui komposisinya. Setelah ditembakkan pada posisi yang diinginkan maka akan muncul puncak-puncak tertentu yang mewakili suatu unsur yang terkandung. Dengan EDX juga bisa membuat *elemental mapping* (pemetaan elemen) dengan memberikan warna berbeda-beda dari masing-masing elemen di permukaan sampel. EDX bisa digunakan untuk menganalisa secara kuantitatif dari persentase masing-masing elemen.