

Analisis Rietveld dan Pengukuran Ukuran Poros Struktur Sangkar Zeolit Alam

Supandi Suminta

*Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314*

ABSTRAK

Analisis Rietveld dan Pengukuran Ukuran Poros Struktur Sangkar Zeolit Alam. Identifikasi struktur sangkar kristal dan ukuran diameter porositas zeolit alam dari Bayah, Lampung dan Malang dengan difraksi sinar-x telah dilakukan. Data intensitas difraksi sinar-x zeolit alam tersebut diukur di PTBIN-BATAN. *Refinement* parameter struktur fase Mordenite dan Clinoptilolite dalam bahan zeolit alam telah dilakukan dengan metode analisis Rietveld, menggunakan perangkat lunak RIETAN dan ukuran porositas menggunakan program Crystal Maker. Hasil *refinement* kedua fase tersebut, menunjukkan bahwa bahan zeolit alam Bayah dan Lampung mengandung campuran 2(dua) fase. Pertama adalah berfase Clinoptilolite, memiliki kelas simetri grup ruang C_2/m HEU no.12, sistim kristal Bravais *Base-Centered Monoclinic*, masing-masing dengan konstanta kisi, $a = 17,73(2) \text{ \AA}$, $b = 17,93(1) \text{ \AA}$ dan $c = 7,414(9) \text{ \AA}$, fraksi massa *clinoptilolite* $\pm 68 \%$, *mordenite* $\pm 32 \%$ (untuk zeolit Bayah), dan konstanta kisi, $a = 17,69(2) \text{ \AA}$, $b = 17,91(1) \text{ \AA}$ dan $c = 7,422(9) \text{ \AA}$, untuk zeolit Lampung, fraksi massa *clinoptilolite* $\pm 80 \%$, *mordenite* $\pm 20 \%$, yang didominasi oleh fase *clinoptilolite*, dengan diameter poros pada S10R = 10,685 \AA dan S8R = 8,193 \AA . Pada *Clinoptilolite* kedua ring mayoritas berfungsi sebagai penukar kation, sedangkan zeolit alam Malang berfase *Mordenite*, dengan fraksi massa *mordenite* $\pm 67 \%$, *clinoptilolite* $\pm 33 \%$, didominasi oleh *mordenite*, memiliki kelas simetri grup ruang *Cmcm* MOR No.63, sistim kristal Bravais *Base-Centered Orthorombik*, dengan konstanta kisi $a = 18,115(8) \text{ \AA}$, $b = 20,520(9) \text{ \AA}$ dan $c = 7,515(2) \text{ \AA}$ dengan diameter poros pada S12R = 11,43 \AA , kation tidak dapat dipertukarkan hanya diisi oleh H_2O dan pada S8R = 7,730 \AA , dan kation dapat dipertukarkan. Berdasarkan hasil analisis kerangka struktur zeolit alam Bayah dan Lampung ini memiliki kapasitas tukar kation yang lebih tinggi dibanding dengan zeolit dari Malang.

Kata Kunci : Difraksi sinar-x, kapasitas tukar kation, mordenite, clinoptilolite, struktur sangkar, Analisis Rietveld

ABSTRACT

The Rietveld Analysis and Measurement Pore Size of Framework Structure for Natural Zeolite. An Identification of framework mineral structure and pore size of natural zeolit Bayah, Lampung and Malang was carried out by Rietveld methods. X-ray diffraction intensity of Natural zeolit was measured by an X-Ray Diffractometer (XRD) at PTBIN-BATAN. Refinement of parameter structure of Mordenite and Clinoptilolite phase analysed by Rietveld method using RIETAN program and pore size using Crystal Maker program. The refinement of Clinoptilolite and Mordenite phases have been carried out and the results of refinement show that in Bayah and Lampung were Clinoptilolite phase (space group C_2/m HEU No.12, Bravais lattice is Base-Centered and crystal system is monoclinic) and lattice parameter are $a = 17,73(2) \text{ \AA}$, $b = 17,93(1) \text{ \AA}$ and $c = 7,414(9) \text{ \AA}$ and mass fraction clinoptilolite $\pm 68 \%$ and mordenite $\pm 32 \%$ respectively (Bayah zeolite) and $a = 17,69(2) \text{ \AA}$, $b = 17,91(1) \text{ \AA}$ and $c = 7,422(9) \text{ \AA}$ and mass fraction clinoptilolite $\pm 80 \%$ and mordenite $\pm 20 \%$ respectively (Lampung zeolite) and pore size at S10R are 10,685 \AA and at S8R was 8,193 \AA . Clinoptilolite's major exchangeable cations. While Malang zeolites phase (space group *Cmcm* MOR No.63, Bravais lattice is Base-Centered and crystal system is orthorombic) was Mordenite phase and the lattice parameter are $a = 18,115(8) \text{ \AA}$, $b = 20,520(9) \text{ \AA}$ and $c = 7,515(2) \text{ \AA}$ and mass fraction mordenite $\pm 67 \%$ and clinoptilolite $\pm 33 \%$ respectively. The pore size at S12R was 11,43 \AA (exchangeable cations), filled by H_2O only and at S8R was 7,730 \AA (exchangeable cations). Material of natural zeolit from Bayah and Lampung have Cation Exchange Capacity (CEC) bigger than Malang (according to results of the framework structure analysis).

Keywords : X-ray diffraction, cation exchange capacity (CEC), mordenite, clinoptilolite, Rietveld Analysis

1 Pendahuluan

Penelitian struktur sangkar zeolit alam sudah banyak dilakukan oleh para peneliti terdahulu dengan metode Hanawalt, tapi hasilnya tidak akurat dan tidak jelas sehingga hasilnya tidak mencerminkan zeolit alam daerah asal yang sebenarnya. Cara di atas tidak dapat membedakan fase zeolit. Problem ini disebabkan adanya campuran dua fase zeolit yang mempunyai pola difraksi yang hampir mirip yakni fase *Mordenite* dan *Clinoptilolite*, dan memiliki puncak ganda. Menurut Thamzil Las [1] zeolit Bayah diduga merupakan campuran dua jenis zeolit fase *Mordenite* dan *Clinoptilolite*. Data tersebut diperoleh berdasarkan data XRD dengan metode Hanawalt dan analisis cara kimia dengan metode internal standard. Kedua fase ini sering terdapat pada lokasi yang sama, namun perbandingan fraksi massa MOR dan HEU ini sangat sulit ditentukan dengan akurat. Selanjutnya Thamzil Las [2], menginformasikan bahwa berbagai litbang baik di dalam dan di luar negeri, sudah sewajarnya zeolit yang mempunyai struktur kristal unik dikatakan sebagai mineral serbaguna. Untuk itu perlu dilakukan kajian secara mendalam pemahaman tentang struktur. Penelitian zeolit Bayah Utara, juga telah dilakukan oleh Eliyanti A [3] dan diinformasikan bahwa zeolit yang berlokasi di daerah Bayah ini mengandung zeolit alam fase *Mordenite*. Dari kedua penelitian tersebut tidak dapat menentukan fraksi massanya dan terdapat perbedaan interpretasi, hal ini disebabkan ke duanya menggunakan metode yang kurang akurat dan bahan zeolit yang diteliti sangat kompleks strukturnya.

Hasil penelitian Siti Amini dkk [4], zeolit Lampung merupakan penyerap yang cukup tinggi untuk ion Cs. Keselectifannya terhadap $Cs > Ba = Sr > Ce$. Dalam campuran ion-ion matrik hasil fisi, keselectifan zeolit terhadap kation tersebut menurun, namun penurunan keselectifan tersebut tidak signifikan untuk ion Cs, kecuali pada proses penukaran dengan ion Ba, Sr dan Ce. Zeolit dalam bentuk Na-Zeolit lebih sempurna digunakan untuk penukar kation baik Cs, Ba, Sr maupun Ce dibandingkan dalam bentuk K-Zeolit zeolit. Hasil penelitian Amini menunjukkan bahwa terbukti terjadi proses penukaran kation di dalam zeolit dan sifat penukar kation akan lebih sempurna setelah dimodifikasi dalam bentuk Na-Zeolit. Berdasarkan hasil penelitian Supandi Suminta [5], zeolit Bayah Desa Gembong Kecamatan Bayah Utara mengandung campuran 2 (dua) fase yang didominasi oleh fase *Mordenite*, sedangkan di Bayah bagian selatan mengandung campuran fase zeolit didominasi oleh fase *Clinoptilolite*. Struktur kristal kedua sampel tersebut dianalisis menggunakan

metode Rietveld dengan program RIETAN. Berdasarkan hasil penelitian terdahulu, dikonfirmasi bahwa zeolit berasal dari daerah Kecamatan Bayah Kabupaten Lebak Propinsi Banten mengandung fase zeolit dan fraksi berat berbeda pada setiap lokasi. Berbeda dibanding dengan daerah lainnya yang selalu mengandung deposit zeolit yang didominasi oleh salah satu fase[6].

Pada umumnya lokasi suatu daerah deposit zeolit mengandung campuran fase dan hanya didominasi oleh salah satu fase dan kandungan fase lainnya sedikit, misalnya di daerah Lampung didominasi oleh fase *clinoptilolite* $\pm 80\%$ dan sisanya fase *mordenite* $\pm 20\%$. Malang didominasi fase *mordenite* $\pm 75\%$ dan sisanya fase *clinoptilolite* $\pm 25\%$, dan lain lain. Berbeda dengan daerah Bayah, hal ini mungkin disebabkan berdekatan dengan titik gempa.

Sampai saat ini penggunaan metode Rietveld untuk analisis struktur fase belum begitu banyak digunakan di Indonesia, namun demikian beberapa peneliti, telah mulai menggunakannya dan harus memiliki keterampilan dan kesabaran yang tinggi serta dibekali ilmu kristallographi. Dalam makalah ini dibahas identifikasi dan analisis struktur fase serta komposisi kandungan fraksi massanya, sehingga dapat diketahui dan dibedakan kandungan campuran fase tersebut dalam sampel. Selain analisis struktur dan fraksi massanya, dibahas pula ukuran porositas, mengingat bahwa zeolit adalah material poros.

Data parameter struktur hasil penghalusan dapat digunakan untuk menggambar struktur 3D menggunakan program Crystal Maker. Dari gambar tersebut dapat diukur dimensi porositas zeolit tersebut dan interpretasi jenis-jenis porositas (*secondary building unit*), SBU dalam zeolit. Dengan melihat latar belakang dan penggunaan metode Hanawalt yang kurang teliti sehingga menimbulkan perbedaan interpretasi maka solusi yang tepat, akurat dan mutakhir dalam penelitian ini dapat dirumuskan sebagai berikut : Analisis struktur kristal dengan metode Rietveld adalah solusi terbaik untuk mendapatkan informasi yang akurat. Metode ini dapat memisahkan campuran fase dimana puncak-puncak pola difraksi yang saling bertumpuk dan memiliki puncak ganda dapat dibedakan.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan struktur kristal dan jenis fase serta dimensi porositas zeolit secara kualitatif dan kuantitatif dengan metode Rietveld, menggunakan program RIETAN dan *Crystal Maker*.

2 Metode Percobaan

2.1 Bahan

Bahan uji yang digunakan adalah berupa bongkahan dan powder ukuran 100/200 dan >200 mesh zeolit alam dari Lampung, Malang dan Bayah. Semua bahan zeolit diperoleh dari PT. Minatama Mineral dan PT. Lambang Jaya Grup Lampung.

2.2 Alat

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

2.3 Tata Kerja

Bahan uji zeolit alam yang akan digunakan dipreparasi terlebih dahulu dengan menghaluskan ukuran melalui beberapa tingkatan, yaitu mulai dari peremukan (*crushing*), penggerusan (*grinding*), sampai dengan pengayaan (*sieving*). Tujuan dari tahapan ini adalah untuk memperoleh ukuran besar butir zeolit yang diperlukan 100/200 mesh dan >200 mesh.

2.4 Pemurnian

Setelah diperoleh ukuran butir yang diinginkan dicuci dengan air mineral dengan cara refluks selama 8 (delapan) jam, untuk memisahkan zeolit dari partikel halus seperti material clay, silikat dan garam - garam yang tercampur di dalam zeolit. Setiap periode 8 (delapan) jam air bebas mineral diperbaharui. Pencucian dilakukan 4 (empat) kali masing-masing 8 jam. Zeolit hasil refluks dipisahkan dari partikel atau mineral fraksi berat dengan menggunakan metil iodide (CH₃I) dalam labu ekstraksi. Zeolit akan mengapung di bagian atas sedangkan partikel atau mineral fraksi berat akan berada di bawahnya dan mengendap. Dengan demikian zeolit murni dapat dipisahkan. Selanjutnya zeolit murni ini dimasukkan kedalam oven pada suhu 35 - 45°C selama 1 jam untuk menghilangkan metil iodide. Selanjutnya zeolit murni ini dipindahkan kedalam botol sampel dan disimpan dalam eksikator yang mengandung NaCl jenuh minimal 1 minggu sebelum dikarakterisasi.

2.5 Aktifasi

Berdasarkan penelitian sebelumnya, terdapat beberapa cara untuk mengaktifasi zeolit antara lain dengan pemanasan, penambahan asam sulfat dan basa NaOH. Akibat

dari perlakuan tersebut diperkirakan dapat merubah besarnya kapasitas tukar kation zeolit. Aktifasi fisis zeolit melalui pemanasan pada suhu 105°C, sebanyak 50 gram zeolit dengan ukuran 100/200 mesh dan >200 mesh dipanaskan masing-masing pada temperatur 105°C selama 6 jam, dan kemudian dikarakterisasi.

2.6 Pengukuran dengan XRD

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

2.7 Analisis Rietveld

Analisis penghalusan (*refinement*) dengan Program RIETAN dilakukan dengan cara memasukkan dua jenis data yakni data parameter struktur dan intensitas difraksi sinar-X. Data parameter struktur adalah data masukan model perhitungan yang diambil dari referensi sebagai acuan. Sedangkan data intensitas berasal dari intensitas difraksi sinar-X cuplikan zeolit. Kemudian kedua data parameter struktur dan intensitas difraksi sinar-X dari cuplikan tersebut dianalisis dengan metode Rietveld menggunakan Program RIETAN. Penghalusan dilakukan dengan menggunakan cara *Nonlinear least-squares fitting by the Maquardt method* [7].

2.8 Analisis Crystal Maker

Pembuatan gambar struktur 3D, penentuan panjang dan sudut ikatan data output hasil analisis penghalusan (*refinement*) dengan Program RIETAN dilakukan dengan cara memasukkan dua jenis data yakni data hasil akhir parameter struktur dan grup ruang (*space group*) kisi Bravais *orthorombic* dan *monoclinic*. Data parameter struktur adalah data parameter kisi, geometri sudut, posisi atom yang diambil dari data hasil penghalusan RIETAN. Sedangkan grup ruang berasal dari referensi sebagai acuan. Kemudian kedua data tersebut dianalisis dengan program *CrystalMaker* menggunakan Komputer Macintosh 7100/80w [8].

3 Hasil dan Pembahasan

3.1 Kandungan Komposisi Kimia

Tabel 1: Data kandungan komposisi dan konsentrasi (Wt%), sampel daerah Malang, Bayah dan Lampung.

Komposisi	Konsentrasi (Wt %)		
	Malang	Bayah	Lampung
SiO ₂	67,38	70,25	60,29
Al ₂ O ₃	12,66	11,84	12,79
Fe ₂ O ₃	0,56	0,82	2,15
MnO	0,02	0,005	-
TiO	0,45	undetectable	0,22
P ₂ O ₅	0,04	-	0,04
CaO	0,14	1,96	0,31
MgO	0,14	0,39	1,40
Na ₂ O	3,07	0,29	0,32
K ₂ O	0,92	1,93	3,92
Cation Exchange Capacity	-	181	-
Lost on ignition	-	12,43	-
Retain on Mesh 400 (37 uicron)	-	4,0	-
Retain on Mesh 325 (44 uicron)	-	33,4	-
Passing by Mesh 4005 (37 uicron)	-	62,6	-

Data komposisi kimia dan konsentrasi (Wt%) pada Tabel 1, diambil dari PT. Lambang Jaya Grup Lampung dan PT. Minamata Mineral Perdana Lampung. Rasio SiO₂/Al₂O₃ nilainya bervariasi dari 1 sampai dengan 5, tergantung pada jenis sangkar zeolit. Dalam Tabel 1 dapat disusun urutan kandungan tertinggi unsur alkali dan alkali tanah berturut-turut :

- Malang : Na + K > Mg + Ca < Fe > Mn, dengan demikian zeolit alam Malang diasumsikan sebagai zeolit dalam bentuk poli kation mengandung kadar Na tertinggi diikuti K, Fe, Ca, Mg dan terendah Mn serta rasio SiO₂/Al₂O₃ = 5,32
- Bayah : K + Na < Ca + Mg < Fe > Mn, dengan demikian zeolit alam Bayah diasumsikan sebagai zeolit dalam bentuk poli kation mengandung kadar K tertinggi diikuti Ca, Mg, Fe, Na dan terendah Mn serta ratio SiO₂/Al₂O₃ = 5,11
- Lampung : K + Na > Ca + Mg < Fe > Mn, dengan demikian zeolit alam Lampung diasumsikan sebagai zeolit dalam bentuk poli kation mengandung kadar K tertinggi diikuti Fe, Ca, Mg, Na dan terendah Mn serta ratio SiO₂/Al₂O₃ = 4,71

3.2 Penghalusan fase *Mordenite* dan *Clinoptilolite*

Penghalusan dua fase dilakukan dengan cara mengasumsikan bahwa zeolit alam Bayah, Lampung mengandung fase *Clinoptilolite* bentuk poli kation dengan parameter struktur : simetri grup ruang : C₂/m HEU (No. 12), sistem kristal : *Monoclinic*, parameter kisi : a = 17,662, b = 17,911 dan c = 7,407 Å, sudut antar sumbu : α = 90,0, β = 116,4 dan γ = 90,0°. Data posisi atom sesuai referensi [10]. Zeolit Malang mengandung fase *Mordenite* bentuk poli kation memiliki data parameter struktur : simetri grup ruang : C_{mcm} MOR (No. 63), sistem kristal : *Ortorombik*, parameter kisi : a = 18,11, b = 20,53 dan c = 7,528 Å, sudut antar sumbu : α = β = γ = 90,0°. Data posisi atom diambil dari referensi [9]. Kemudian kedua fase tersebut dianalisis dengan metode Rietveld menggunakan program RIETAN.

3.3 Penghalusan Zeolit Bayah dan Lampung

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

ata diperoleh fase *clinoptilolite* bentuk poli kation K-Mg.

Data parameter struktur zeolit Bayah dan Lampung hasil penghalusan akhir RIETAN disajikan pada Tabel 2. Data parameter struktur tersebut menggambarkan data posisi atom, parameter kisi, fraksi massa dan lain-lain hasil proses penghalusan RIETAN dari struktur sangkar zeolit daerah Bayah Selatan dan Lampung Selatan. Dari hasil analisis diperoleh konfirmasi bahwa zeolit alam Bayah Selatan dan Lampung Selatan mengandung fase yang sama yakni fase *clinoptilolite* grup ruang C_2/m bersistim kisi Bravais *base-centered* monoklinik. Ternyata bahwa pada daerah ini didominasi oleh fase *clinoptilolite*, sesuai dengan hasil penelitian sebelumnya pada daerah lokasi Desa Suwakan Bayah Selatan mengandung fraksi berat yang sama, yakni didominasi oleh fase *clinoptilolite* (fraksi be-

rat *clinoptilolite* = $\pm 68\%$ dan *mordenite* 32%). Kualitas *fitting* (*criteria-of-fit*) diperoleh $R_{wp} = 10,34\%$ dan *goodness-of-fit*, $S = 1,6$.

Dari Tabel 2 terlihat bahwa data parameter struktur fase *clinoptilolite* pada atom Mg dan K (K_1 dan K_2), diperoleh faktor hunian (g) untuk atom Mg, $g(Mg) = 0,04$ dan atom K, $g(K_1) = 1,0$ dan $g(K_2) = 0,5$ dengan jumlah atom dalam unit sel berturut-turut adalah 0,1592 dibulatkan menjadi 0,16 (atom Mg) dan 5,1687 dibulatkan menjadi 5,17 (atom K), sehingga diperoleh rumus kimia kristalografi dalam unit sel adalah $K_{5,17}Mg_{0,16}(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 24H_2O$. Jumlah atom pada rumus tersebut adalah hasil dari perkalian Wyckoff position dengan faktor hunian (g) berdasarkan data posisi atom dan parameter struktur yang disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2: Data struktur zeolit Bayah selatan dan Lampung, hasil penghalusan RIETAN

Kualitas fitting : $R_{wp} = 10,34\%$ dan $S = 1,5904$,											
Bayah : $R_1 = 2,47$, $R_F = 1,05$, fraksi massa : 68% <i>Clinoptilolite</i> , 32 % <i>Mordenite</i>						Lampung : $R_1 = 2,68$, $R_F = 1,23$, fraksi massa : 80% <i>Clinoptioite</i> , 20 % <i>Mordenite</i>					
Atom	Wcf	g	Koordinat atom			Atom	Wcf	g	Koordinat atom		
			x	y	z				x	y	z
Mg	4	0,04	0,2(5)	0,50	0,7(3)	Mg	4	0,04	0,2(5)	0,50	0,7(3)
K1	4	1,04	0,24(4)	0,50	0,33(5)	K1	4	1,04	0,24(4)	0,50	0,33(5)
K2	2	0,05	0,00	0,50	0,00	K2	2	0,05	0,00	0,50	0,00
Al1	2	1	0,00	0,50	0,50	Al1	2	1	0,00	0,50	0,50
Al2	4	1	0,00	0,25	0,00	Al2	4	1	0,00	0,25	0,00
O1	4	1	0,31(5)	0,50	0,2(1)	O1	4	1	0,31(5)	0,50	0,2(1)
O2	8	1	0,28(7)	0,18(7)	0,6(1)	O2	8	1	0,28(7)	0,18(7)	0,6(1)
O3	8	1	0,21(1)	0,2(1)	0,3(2)	O3	8	1	0,21(1)	0,2(1)	0,3(2)
O4	8	1	0,27(9)	0,1(1)	0,33(6)	O4	8	1	0,27(9)	0,1(1)	0,33(6)
O5	4	1	0,00	0,23(8)	0,50	O5	4	1	0,00	0,23(8)	0,50
O6	8	1	0,03(5)	0,09(2)	-0,2(1)	O6	8	1	0,03(5)	0,09(2)	-0,2(1)
O7	8	1	0,22(5)	0,12(3)	0,7(1)	O7	8	1	0,22(5)	0,12(3)	0,7(1)
O8	8	1	0,01(7)	0,3(2)	0,3(2)	O8	8	1	0,01(7)	0,3(2)	0,3(2)
O9	8	1	0,31(7)	0,25(7)	0,3(2)	O9	8	1	0,31(7)	0,25(7)	0,3(2)
O10	8	1	0,01(8)	0,3(2)	0,3(2)	O10	8	1	0,01(8)	0,3(2)	0,3(2)
Si1	8	1	0,25(8)	0,42(8)	0,7(1)	Si1	8	1	0,25(8)	0,42(8)	0,7(1)
Si2	8	1	0,26(5)	0,21(7)	0,8(1)	Si2	8	1	0,26(5)	0,21(7)	0,8(1)
Si3	8	1	-0,03(3)	0,42(2)	0,26(2)	Si3	8	1	-0,03(3)	0,42(2)	0,26(2)
Si4	2	1	0,00	0,00	0,46(2)	Si4	2	1	0,00	0,00	0,46(2)
Si5	4	1	0,52(5)	0,26(4)	0,00	Si5	4	1	0,52(5)	0,26(4)	0,00

--- $\alpha, \lambda = 1$, 788965 Å, Bayah, parameter kisi : $a = 17,93(1)$ Å, $b = 17,93(1)$ Å dan $c = 7,414(3)$ Å, grup ruang C_2/m , monoklinik, jumlah atom dalam sel satuan : Mg = 0,159, K = 5,168, Al = 6, Si = 30 dan O = 72, Lampung, parameter kisi : $a = 17,69(2)$ Å, $b = 17,9(1)$ Å dan $c = 7,4224(9)$ Å

Keterangan : g = faktor hunian, Wcf = posisi Wyckoff, x,y,z = koordinat fraksi atom, R = indeks reliabilitas, R_{wp} = R- bobot pola difraksi, R_1 = R-intensitas Bragg, R_F = R-faktor struktur dan S = *goodness-of-fit*

3.4 Penghalusan Zeolit Malang

Tahapan penghalusan (*refinement*) dilakukan dengan cara memasukkan *species* atom dari urutan kadar unsur tertinggi dalam zeolit dengan menggunakan tabel posisi atom pada

fase *mordenite* [9] dilakukan secara *trial and error* hingga diperoleh nilai konvergen. Dari hasil akhir penghalusan dengan RIETAN secara *trial and error* ternyata diperoleh fase *mordenite* dalam bentuk poli kation Ca-Na.

Tabel 3: Data parameter struktur zeolit Malang, hasil penghalusan fase mordenite dengan RIETA

Kualitas <i>fitting</i> : $R_{wp} = 10,34\%$ dan $S = 1,5904$					
Zeolit Malang : $R_1 = 2,68$, $R_F = 1,23$, dan Fraksi massa = 66,87%(MOR), 33,13%(HEU)					
Atom	Wyckoff	g	Arah koordinat		
			x	y	z
Ca	4	0,28	0,00	0,50	0,00
Na1	4	1,00	0,00	0,50	0,00
Na2	4	0,41	0,00	0,37(2)	0,75
Al1	4	1	0,00	0,32(1)	0,25
Al2	4	1	0,00	0,18(4)	0,25
O1	16	1	0,14(1)	0,440(5)	0,33(1)
O2	16	1	0,12(2)	0,156(7)	0,45(1)
O3	16	1	0,30(4)	0,415(6)	0,43(1)
O4	8	1	0,08(3)	0,30(2)	0,25
O5	8	1	0,18(3)	0,15(1)	0,75
O6	8	1	0,17(2)	0,307(8)	0,75
O7	8	1	0,41(2)	0,50	0,50
O8	8	1	0,25	0,25	0,50
O9	4	1	0,00	-0,01(1)	0,25
O10	4	1	0,00	0,13(1)	0,25
Si1	16	1	0,268(7)	0,416(3)	0,543(8)
Si2	16	1	0,19(1)	0,198(3)	0,545(8)
Si3	8	0,5	0,08(1)	0,38(1)	0,25
Si4	8	0,5	0,08(1)	0,19(4)	0,25
-	-	-			
Sumber Target : Co-K α , $\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$, $a = 18,115(8) \text{ \AA}$, $b = 20,520(9) \text{ \AA}$ dan $c = 7,515(2) \text{ \AA}$, grup ruang Cmc m , ortorombik, jumlah atom dalam sel satuan : Ca = 1,13, Na = 5,63, Al = 8, Si = 40 dan O = 96					

Data parameter struktur zeolit alam Malang hasil penghalusan akhir RIETAN disajikan pada Tabel 3. Data parameter struktur tersebut menggambarkan data posisi atom, parameter kisi, fraksi massa dan lain-lain hasil penghalusan RIETAN dari struktur sangkar zeolit Malang. Dari hasil analisis diperoleh konfirmasi bahwa zeolit alam Malang mengandung fase *mordenite* grup ruang Cmc m bersistem kisi Bravais *base-centered* ortorombik. Kualitas fitting (*criteria-of-fit*) diperoleh $R_{wp} = 10,34\%$ dan goodness-of-fit, $S = 1,6$.

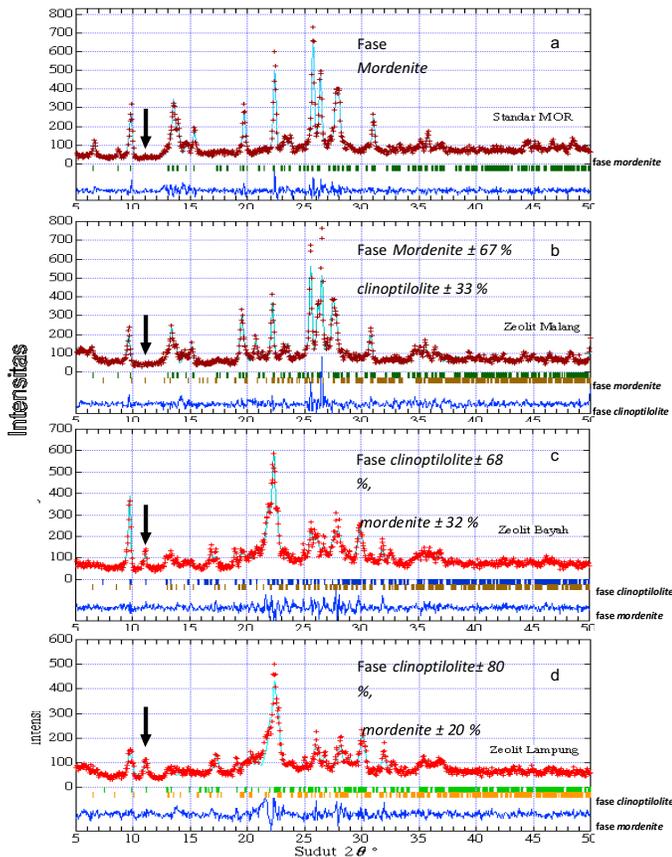
Dari Tabel 3 terlihat bahwa data parameter struktur fase mordenite pada atom Ca dan Na (Na₁ dan Na₂), diperoleh faktor hunian (*g*) untuk atom Ca, $g(\text{Ca}) = 0,28$ dan atom Na, $g(\text{Na}_1) = 1,00$ dan $g(\text{Na}_2) = 0,41$ dengan jumlah atom dalam unit sel berturut-turut adalah 1,1310 dibulatkan menjadi 1,13 (atom Ca) + 5,6268 dibulatkan menjadi 5,63 (atom Na), sehingga fase *mordenite* diperoleh rumus kimia kristalografi dalam unit sel adalah Na_{5,63} Ca_{1,13} (Al₈ Si₄₀ O₉₆). 22H₂O. Jumlah atom n pada rumus tersebut adalah hasil dari perkalian Wyckoff position dengan

faktor hunian (*g*) berdasarkan data posisi atom dan parameter struktur yang disajikan pada Tabel 3.

Berdasarkan asumsi data masukan parameter struktur dan posisi atom sesuai referensi [9] dan [10]. Profil pola difraksi fase *clinoptilolite* dan *mordenite* hasil akhir penghalusan dengan RIETAN pada bahan zeolit alam Bayah dan Lampung dan zeolit Malang serta standar mordenite disajikan pada Gambar 1. Bentuk profil pola difraksi hasil penghalusan RIETAN, diukur pada skala $2\theta = 5^\circ$ sampai dengan 55° yang menggambarkan kecocokan atau kesesuaian (*fitting*) intensitas difraktogram berkas sinar-x antara pengamatan dengan perhitungan. Tanda (+) adalah data hasil pengamatan, garis malar () adalah data perhitungan, garis vertikal (—) dan (—) dibawahnya adalah masing-masing posisi puncak dan indeks fase (indeks Miller) *clinoptilolite* dan *mordenite* dan garis mendatar () dibawah garis vertikal adalah gambaran selisih pengamatan dengan perhitungan.

Hasil akhir penghalusan RIETAN fase *clinoptilolite* bentuk poli kation K, Mg dan mordenite bentuk

poli kation Ca, Na, terlihat bahwa puncak-puncak hasil perhitungan garis malar () mendekati kesesuaian dengan puncak-puncak hasil pengamatan *marker* (+), berarti bahwa proses penghalusan telah mendekati kesempurnaan yang telah memberikan nilai kesesuaian (*criteria-of-fit*), *goodness-of-fit*, $S = 1,6$.



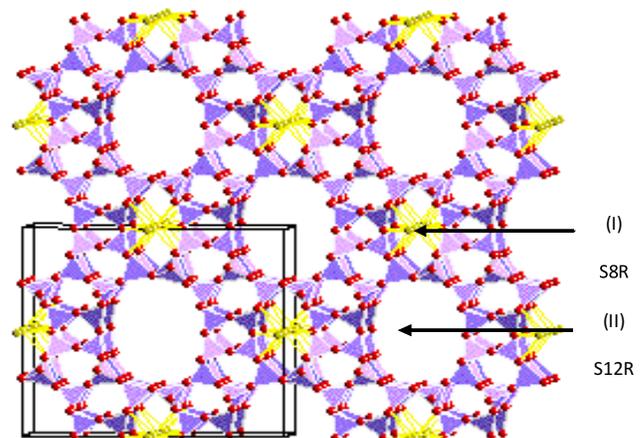
Gambar 1: Profil pola difraksi zeolit alam hasil penghalusan RIETAN a) Standar *Mordenite*, b) Zeolit alam Malang fasa *Mordenite*, c) Zeolit alam Bayah fasa *clinoptilolite* dan d) Zeolit alam Lampung fasa *clinoptilolite*.

Gambar 1 adalah profil pola difraksi a) standar *mordenite* b) zeolit alam Malang fasa *mordenite*, c) zeolit alam Bayah fasa *clinoptilolite* dan d) zeolit alam Lampung fasa *clinoptilolite* hasil analisis Rietveld (RIETAN). Untuk lebih meyakinkan dan kesempurnaan penelitian ini, pada tahap awal diukur data intensitas difraksi dari standar *mordenite* yang dapat dianggap sebagai faktor koreksi. Kondisi parameter operasi instrumen sama dengan cuplikan zeolit Bayah dan Lampung. Pengukuran standar *mordenite* ini bertujuan untuk membandingkan pola difraksi fasa *mordenite* dengan zeolit alam Bayah, Lampung dan Malang.

3.5 Puncak Bragg hasil penghalusan RIETAN

Tiga puncak Bragg indeks Miller tunggal dengan intensitas cukup tinggi pada daerah skala sudut $2\theta = 5^\circ$ sampai dengan 12° hasil penghalusan RIETAN (lihat Gambar 1, dapat memberikan ciri yang nyata untuk membedakan milik fasa *mordenite* dan *clinoptilolite*, sedangkan di atas sudut $2\theta = 15^\circ$ memiliki puncak Bragg ganda yang lebar, indeks fase (indeks Miller) ganda dan menumpuk, sehingga sulit teridentifikasi dan dengan *Background* yang tinggi. 3 (tiga) puncak Bragg milik fasa *mordenite* pada bidang (110) (020) dan (200) masing-masing terletak pada sudut $2\theta = 6,553^\circ$, $10,003^\circ$ dan $11,335^\circ$ yang berimpit dengan puncak Bragg milik fasa *clinoptilolite* terletak pada sudut $2\theta = 11,451^\circ$ bidang (020) dan 2 (dua) puncak Bragg milik fasa *clinoptilolite* terletak pada sudut $2\theta = 8,603^\circ$ bidang (110) dan puncak yang dapat membedakan dengan jelas antara fasa *clinoptilolite* dan *mordenite* terletak pada sudut $2\theta = 12,865^\circ$, bidang (200) milik fasa *clinoptilolite*, seperti terlihat tanda pada Gambar 1 tersebut di atas.

3.6 Ukuran Poros (*cavity*)

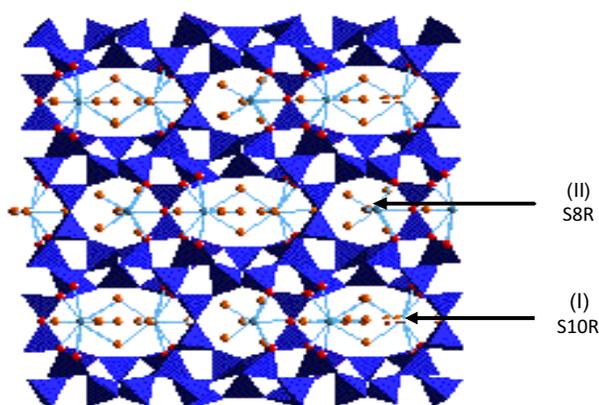


Gambar 2: Kerangka struktur Sangkar zeolit *mordenite* (Malang), dalam ruang 3D hasil program Crystal Maker, S8R (I), diameter poros = $7,730 \text{ \AA}$ dan S12R (II), diameter poros = $11,435 \text{ \AA}$.

Gambar 2 adalah bentuk struktur sangkar zeolit *mordenite* dalam ruang tiga dimensi (3D) hasil program Crystal Maker. Data struktur diperoleh dari hasil penghalusan (*refinement*) dengan RIETAN. Data parameter struktur : simetri grup ruang : *Cmcm* MOR (No. 63), sistem kristal : Ortorombik, parameter kisi : $a = 18.11 \text{ \AA}$, $b = 20.53 \text{ \AA}$, $c = 7.528 \text{ \AA}$, sudut antar sumbu : $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, data koordinat atom *mordenite* dalam

unit sel sesuai Tabel 3 adalah sebagai data masukan untuk menggambar bentuk struktur sangkar dengan menggunakan program *Crystal Maker*. Pada gambar tersebut terlihat bahwa struktur sangkar *mordenite* mempunyai kelas SBU : 5-1 yang memiliki 2 (dua) rongga utama. Rongga pertama dibatasi 8 oksigen (S8R), berdiameter 7,730 Å, ditempati oleh logam alkali dan dan alkali tanah ($K > Ca > Fe > Mg > Na > Mn$), rongga ke dua lebih besar dibatasi 12 oksigen (S12R), diameter 11,435 Å, hanya ditempati oleh molekul air, seperti terlihat pada Gambar 2.

Gambar 3 adalah bentuk struktur sangkar zeolit *clinoptilolite* dalam ruang tiga dimensi (3D) hasil program *Crystal Maker*.



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

Data struktur diperoleh dari hasil penghalusan (*refinement*) dengan RIETAN. Data parameter struktur : simetri grup ruang : C_2/m HEU (No. 12), sistem kristal : Monoklinik, parameter kisi : $a = 17.662 \text{ \AA}$, $b = 17.911 \text{ \AA}$, $c = 7.407 \text{ \AA}$, sudut antar sumbu : $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 116.4^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$. Data posisi atom sesuai Tabel 2 adalah sebagai data masukan untuk menggambar bentuk struktur sangkar dengan menggunakan program *Crystal Maker*. Pada gambar tersebut terlihat bahwa struktur sangkar *clinoptilolite* mempunyai kelas SBU : 4-4-1 yang memiliki 2 (dua) rongga utama. Rongga pertama dibatasi 10 oksigen (S10R), berdiameter 10,685 Å, ditempati oleh logam alkali dan dan alkali tanah ($K > Ca > Fe > Mg > Na \text{ ; } Mn$), rongga ke dua lebih kecil dibatasi 8 oksigen (S8R), berdiameter 8,193 Å, ditempati oleh molekul air, dan logam alkali dan alkali tanah seperti terlihat pada Gambar 3. Kedua rongga S10R dan S8R berfungsi sebagai penukar kation, karena keduanya terlihat diisi oleh logam K dan Ca, berbeda dengan Gambar 2,

bahwa rongga S8R berfungsi sebagai penukar kation diisi oleh logam Na, sedangkan rongga S12R diisi oleh H_2O . Oleh karena itu *mordenite* baik digunakan untuk pengering dan katalis dan lain-lain.

4 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

1. Hasil akhir penghalusan dengan RIETAN memberikan tingkat reliabilitas R_{wp} sebesar 10,34 % dan $S = \text{goodness-of-fit} = 1,6$.
2. Zeolit alam Malang mengandung fase yang didominasi oleh fase *mordenite* $\pm 67 \%$ dan *clinoptilolite* $\pm 33 \%$, dalam bentuk poli kation Ca-Na-zeolit dengan komposisi rumus kimia adalah $Na_{5,63} Ca_{1,13} (Al_8 Si_{40} O_{96}) \cdot 22H_2O$. Memiliki Ring (Cavity) : 12-Ring Structure atau S12R (II), diameter poros masing masing = 11,435 Å dan 8-Ring Structure atau S8R (I) = 7,730 Å.
3. Zeolit alam Bayah dan Lampung mengandung fase yang didominasi oleh fase *clinoptilolite* yakni : fase *clinoptilolite* $\pm 68 \%$ dan *mordenite* 32 % (Bayah). Sedangkan Lampung fase *clinoptilolite* $\pm 80 \%$ dan *mordenite* 20 %. Kedua zeolit ini dalam bentuk poli kation K-Mg-zeolit dengan komposisi rumus kimia adalah : $K_{5,17} Mg_{0,16} (Al_6 Si_{30} O_{72}) \cdot 24H_2O$. Memiliki Ring (Cavity) : 10-Ring Structure atau S10R (I), diameter poros = 10,685 Å dan 8-Ring Structure atau S8R (II), diameter poros = 8,193 Å.
4. Berdasarkan analisis struktur dengan metode Rietveld menggunakan program RIETAN, profil gambar kerangka struktur sangkar *clinoptilolite*, pada zeolit Bayah dan Lampung, memiliki dua ring yakni 10-Ring Structure, S10R dan 8-Ring Structure, S8R. Pada ke dua ring terjadi proses tukar kation. Zeolit Malang memiliki kerangka struktur sangkar *mordenite*, dan 2 (dua) ring, pada 12-ring Struktur, S12R, hanya diisi oleh H_2O dan pada 8-ring Struktur, S8R, terjadi proses tukar kation. Dengan demikian bahwa zeolit Bayah dan Lampung berfase *clinoptilolite*, memiliki kapasitas tukar kation lebih tinggi dibanding zeolit alam Malang berfase *mordenite*.

5 Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada kepala PTBIN, kepala Bidang Bahan Industri Nuklir be-

serta staf dan teknisi, ketua beserta anggota KPTF dan semua pihak yang telah membantu dan memberikan dorongan hingga selesainya percobaan ini.

Daftar Pustaka

- [1] T. Las, "Pemanfaatan Mineral Zeolit untuk pengolahan limbah, Riset Unggulan Terpadu", PTPLR-BATAN 1995-1997.
- [2] T. Las dan Z. Husen, "Penggunaan Zeolit dalam Bidang Industri dan Lingkungan", *Jurnal Zeolit Indonesia*, **1** (2002) 23-30
- [3] E. Agustina, Physical and Chemical Properties of Dealuminated Indonesian Natural Mordenite and Evaluation as a Cracking Catalyst, Thesis submitted in partial fulfilment for the degree of Master of Science, Pascasarjana Program Studi Materials Science, Universitas Indonesia (1992).
- [4] S. Amini, et al, "Penggunaan Zeolit dalam Bidang Industri dan Lingkungan", *Jurnal Zeolit Indonesia*, **2** (2003) 9-14
- [5] S. Suminta, "Penghalusan Struktur Sangkar Kristal Mordenite dan Clinoptilolite Alam dengan Metode Rietveld", *Jurnal Zeolit Indonesia*, **4** (2005) 78-85
- [6] S. Suminta dan T. Las, "Penghalusan Struktur Sangkar Kristal Mordenite dan Clinoptilolite alam dengan metode Rietveld", *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **7** (2006) 79-84
- [7] F. Izumi, "Rietveld Analysis System, RIETAN, Part I, A software Package for the Rietveld Analysis and Simulation of X-Ray and Neutron Diffraction Patterns", *Rigaku J6*, **1** (1989) 10 .
- [8] D. Palmer, *CrystalMaker, Iterative Crystallography for Macintosh*, Version 1.1, User Manual, Lynxvale Ltd, 20 Trumpington Street, Cambridge, England (1995).
- [9] V. Gramlich, *PhD dissertation*, ETH, Zurich (1971).
- [10] K. Koyama and Y. Takeuchi, *Z. Kristallogr.* **145** (1977) 216-239