

---

---

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Zeolit

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. Nama zeolit ini berasal dari bahasa Yunani yaitu "Zeni" dan "Lithos" yang berarti batu yang mendidih, karena apabila dipanaskan membuih dan mengeluarkan air (Breck, 1974).

##### 2.1.1 Pengenalan Zeolit

Zeolit terbentuk dari abu vulkanik yang telah mengendap jutaan tahun silam. 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, sebagai filter dan katalis. Berdasarkan pada asalnya zeolit dapat dibedakan menjadi dua macam yaitu zeolit alam dan zeolit sintetis. Zeolit alam pada umumnya, zeolit dibentuk oleh reaksi dari air pori dengan berbagai material seperti gelas, *poorly crystalline clay*, *plagioklas*, ataupun silika. Bentuk zeolit mengandung perbandingan yang besar dari  $M^{2+}$  dan  $H^+$  pada  $Na^+$ ,  $K^+$  dan  $Ca^{2+}$ . Pembentukan zeolit alam ini tergantung pada komposisi dari batuan induk, suhu, tekanan, tekanan parsial dari air, pH dan aktivitas dari ion-ion tertentu (Saputra, 2006).

Zeolit sintetis yang dibuat tidak dapat persis sama dengan mineral zeolit alam, walaupun zeolit sintetis mempunyai sifat fisik yang jauh lebih baik. Beberapa ahli menamakan zeolit sintetis sama dengan nama mineral zeolit alam dengan menambahkan kata sintetis di belakangnya, dalam dunia perdagangan muncul nama zeolit sintetis seperti zeolit A, zeolit K-C dll. Zeolit sintetis terbentuk ketika gel yang ada terkrystalisasi pada suhu dari suhu kamar sampai dengan  $200^{\circ}C$  pada tekanan atmosferik ataupun autogenous.

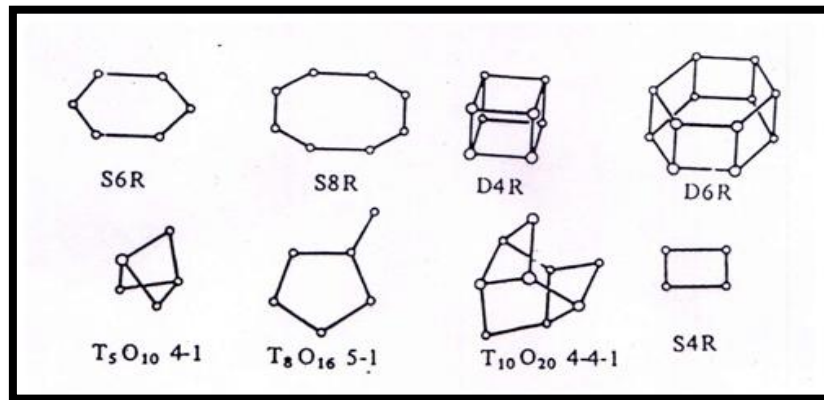
---

---

Metode ini sangat baik diterapkan pada logam alkali untuk menyiapkan campuran gel yang reaktif dan homogen (Breck, 1974; Breck & Flanigen, 1968).

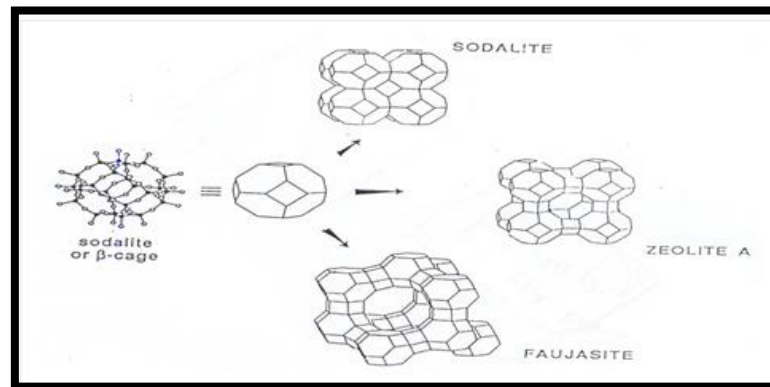
### 2.1.2 Struktur dan Sifat Zeolit

Bentuk dari kerangka zeolit digambarkan sebagai “ *Secondary Building Unit*” (SBU), sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 2.1. Dalam SBU ini keberadaan Si atau Al pada masing-masing sudut ditunjukkan dalam bentuk lingkaran, sedangkan atom oksigen yang berada dekat titik tengah garis tidak diperlihatkan (Hamdan, 1992).

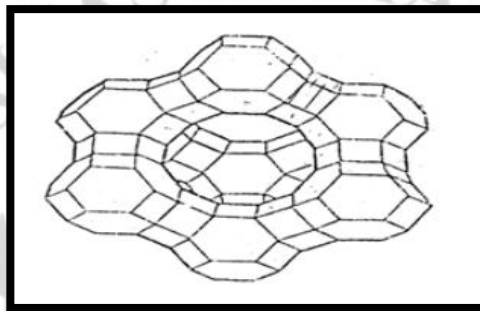


Gambar 2.1 *Secondary Building Unit* (SBU) Dalam Kerangka Zeolit (Breck, 1974).

Unit sodalit ( $\beta$  cage) terdiri dari cincin 6 atau cincin 4 yang bergabung bersama membentuk kuboktahedron (oktahedra terpancung) dan diilustrasikan dalam Gambar 2.2. Masing-masing sodalit cage terdiri dari 24 rantai tetrahedra. Apabila sodalit cage dihubungkan melalui cincin ganda empat maka akan terbentuk zeolit A, tetapi apabila dihubungkan melalui cincin ganda enam maka terbentuk zeolit X dan zeolit Y (Gambar 2.3). Ini menghasilkan bentuk cage yang lebih luas terdiri dari 26 unit tetrahedra (Hamdan, 1992).



Gambar 2.2 Beberapa Struktur Zeolit. (a) Sodalit; (b) Zeolit A; (c) Zeolit Faujasit (Hamdan, 1992).



Gambar 2.3 Struktur Zeolit Y (Hamdan, 1992).

Sifat-sifat zeolit sebagai bahan alternatif pengolahan limbah menurut Saputra R, (2006):

#### 1. Prinsip operasi katalis

Zeolit sebagai katalis hanya mempengaruhi laju reaksi tanpa mempengaruhi kesetimbangan reaksi karena mampu menaikkan perbedaan lintasan molekuler dari reaksi yang terjadi. Katalis berpori dengan pori-pori yang sangat kecil akan memuat molekul-molekul kecil tetapi mencegah molekul besar masuk. Zeolit dapat menjadi katalis yang *shape-selective* dengan tingkat transisi selektivitas atau dengan pengeluaran reaktan pada dasar diameter molekul. Zeolit mampu menjadi katalis asam dan dapat digunakan sebagai pendukung logam aktif atau sebagai reagen, serta dapat digunakan dalam katalis oksida.

#### 2. Prinsip operasi penukaran ion

Tipe pertukaran ion dilakukan dalam kondisi isotermis. Kondisi isotermis dari empat ion univalen yaitu  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , dan  $\text{Ca}^{2+}$ , menunjukkan variasi dalam kisaran selektivitas yaitu dari selektivitas tinggi untuk  $\text{Ag}^+$  hingga ke rendah

---

---

untuk  $\text{Li}^+$ , untuk ion seperti  $\text{K}^+$ , nilainya berkisar dari negatif hingga positif. Dalam kasus lain seperti  $\text{Ca}^{2+}$ , isotermis tidaklah menghilangkan batas teoritis dari substitusi yang lengkap pada tingkat yang paling rendah. Tipe isotermis ini dijumpai pada zeolit Y untuk kation yang jarang. Operasi pertukaran ion dapat dilakukan dalam kondisi setimbang.

### 3. Prinsip operasi penyerapan dan penyaringan ion

Unsur-unsur kimia yang memiliki diameter kinetik yang terlalu besar membuat unsur-unsur kimia ini tidak dapat melewati pori-pori zeolit, sehingga secara efektif unsur-unsur ini tersaring, hal ini kemudian digunakan sebagai separasi molekul berdasarkan atas ukuran dan bentuk. Avinitas dari masing-masing jenis molekul yang dapat tertangkap dalam rongga-rongga yang ada dalam zeolit bergantung pada lingkup elektroniknya. Medan elektrostatik yang kuat yang ada di dalam rongga-rongga zeolit menghasilkan interaksi yang sangat kuat dengan molekul polar seperti air. Molekul nonpolar juga dapat diserap dengan kuat berkaitan dengan tenaga polarisasi dari medan listrik yang ada. Sehingga separasi dapat dilakukan oleh zeolit.

#### 2.1.3 Zeolit Alam

Pada umumnya, zeolit alam ditemukan dalam bentuk batuan atau serpihan yang berada dipermukaan maupun berada didalam kedalaman. Sehingga mineral zeolit telah bercampur dengan mineral lainnya. Meskipun begitu zeolit alam tetap memiliki potensi ekonomi yang luas. Oleh karena itu, untuk mendapatkan zeolit alam yang lebih baik diperlukan perlakuan khusus. Misalnya untuk kebutuhan penyerapan (*absorpsi*) yang lebih besar, dilakukan pengecilan, pencucian yang dilanjutkan dengan pengaktifan zeolit.

Menurut Yuliusman dkk (2009), beberapa langkah utama untuk mengaktifkan zeolit alam antara lain: pemanasan awal (*pre-kalsinasi*), pencucian kimia, pertukaran ion, kalsinasi dan dealuminasi. Berikut sedikit penjelasannya :

#### a. Pencucian kimia

Pada proses pencucian ini biasanya digunakan larutan asam (contoh: asam sulfat dan asam klorida) atau basa (contoh: natrium hidroksida) yang dicampur dengan zeolit. Perendaman dilakukan dalam jangka waktu tertentu sambil

---

---

dilakukan pemanasan hingga mendidih. Kemudian dicuci kembali dengan air sampai netral dan dikeringkan. Tujuannya adalah untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor, dan mengatur kembali letak atom yang dapat dipertukarkan.

b. Pertukaran ion

Pertukaran ion adalah proses mempertukarkan kation-kation yang terdapat dalam sistem porikristal zeolit alam dengan kation-kation yang berasal dari larutan pengumpan.

c. Kalsinasi

Proses ini merupakan proses perlakuan panas terhadap zeolit pada suhu yang relatif tinggi dalam tungku udara. Hal ini bertujuan untuk menguapkan molekul-molekul air yang terikat secara kimia yang terdapat di dalam pori-pori zeolit sehingga diperoleh luas permukaan yang lebih besar. Selain itu, proses kalsinasi diyakini dapat memperbaiki susunan kerangka (*framework*) *aluminosilikat* (Al-Si-O) yang tidak stabil menjadi bentuk yang lebih stabil dan menghasilkan susunan kristal zeolit yang lebih baik.

d. Dealuminasi

Dealuminasi dilakukan untuk mengurangi kadar Si / Al dalam struktur zeolit. Zeolit alam jenis klinoptololit dan modenit umumnya memiliki kadar Si/Al antara 5-6. Karena kadar  $Al^{3+}$  yang tinggi akan mengurangi sifat zeolit, yaitu menjadi lebih asam dan mengurangi kestabilan pada suhu tinggi. Karenanya, zeolit yang memiliki perbandingan Si/Al sama dengan satu akan memiliki kerangka struktur yang teratur. Sehingga proses dealuminasi dapat pula memperbaiki tingkat keasaman zeolit.

## 2.2 Membran

Membran dapat diartikan sebagai alat pemisah dua atau lebih komponen dari aliran fluida melalui suatu membran. Membran berfungsi sebagai penghalang (*Barrier*) yang selektif diantara dua fasa, yaitu hanya dapat melewatkan komponen tertentu dan menahan komponen lain dari suatu aliran fluida yang dilewatkan melalui membran. Dengan kata lain membran berfungsi

---

---

memisahkan material berdasarkan ukuran partikel zat terlarut, menahan komponen dari umpan yang mempunyai ukuran lebih besar dari pori-pori membran dan melewatkan komponen yang memiliki ukuran yang lebih kecil. Proses membran melibatkan umpan (cair dan gas), dan gaya dorong (*driving force*) akibat perbedaan tekanan (Notodarmojo dan Deniva, 2004).

Dengan demikian, larutan yang mengandung komponen yang bertahan disebut konsentrat dan larutan yang mengalir disebut permeat atau filtrat dan prosesnya secara umum disebut penyaringan atau filtrasi.

Menurut Agustina, dkk (2008) Filtrasi membran selain berfungsi sebagai sarana pemisah juga berfungsi sebagai pemurnian suatu larutan. Teknologi membran memiliki beberapa keunggulan tertentu jika dibandingkan dengan proses lain, yaitu :

- Pemisahan dapat dilakukan secara kontinyu, sehingga konsumsi energi umumnya relatif lebih rendah.
- Proses membran dapat mudah digabungkan dengan proses pemisahan lainnya.
- Pemisahan dapat dilakukan dalam kondisi yang mudah dikondisikan.
- Mudah dalam memperbesar skala pemisahan.
- Tidak perlu adanya bahan tambahan.
- Material membran bervariasi sehingga mudah diadaptasikan pemakainya.

### **2.2.1 Jenis Filtrasi Membran**

Pada umumnya jenis penyaringan menggunakan membran dapat didasarkan atas ukuran pori dan besarnya gaya dorong (*driving force*) atau tekanan. Sehingga dapat menentukan perkiraan apakah suatu contoh larutan dapat dipisahkan dari zat yang tidak diinginkan menggunakan membran tertentu. Menurut Akbar MA (2010), secara umum dikenal beberapa jenis membran yaitu :

#### **a. Mikrofiltrasi**

Mikrofiltrasi merupakan pemisahan partikel berukuran micron atau submicron.

Baik mikrofiltrasi maupun ultrafiltrasi merupakan proses pemisahan dengan mekanisme penyaringan, yaitu memisahkan spesi tertentu dari yang lain berdasarkan ukuran dan digunakan untuk penyaringan udara maupun cairan.

---

---

Mikrofiltrasi mencakup diameter pori antara 0,1 $\mu$ m-10 $\mu$ m. karena membran mikrofiltrasi mempunyai pori yang relatif besar maka ketahanan terhadap tekanan relatif kecil dan sebagai gaya gerak cukup digunakan tekanan rendah.

b. Ultrafiltrasi

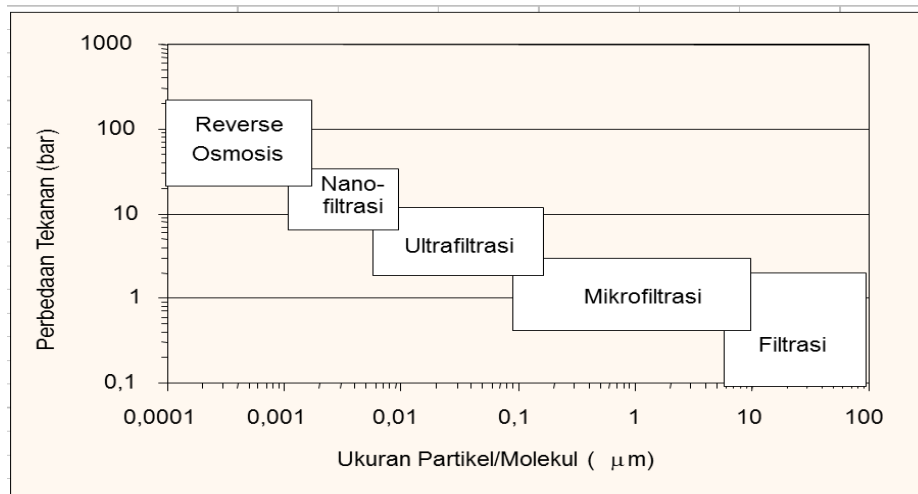
Ultrafiltrasi juga memisahkan atau memekatkan larutan yang mengandung koloid dan bahan berberat molekul tinggi. Pori-pori membran ultrafiltrasi yang halus memiliki ukuran beberapa puluh *Angstrom*. Sesuai dengan ukuran pori membran, misalnya pada industri karet, ultrafiltrasi digunakan untuk pemekatan lateks encer dengan kadar padatan 0,5% sampai 2,5%. Pada kondisi ideal partikel-partikel lateks dengan ukuran 0,01 $\mu$ m – 0,1 $\mu$ m secara keseluruhan dapat ditolak oleh membran ultrafiltrasi dan diperoleh *permeabilitas* yang tinggi.

c. Nanofiltrasi

Nano berarti sepermilyar, menunjukkan ukuran porinya. Nanofilter adalah membran bertekanan sangat rendah, hanya melewatkan partikel dibawah satu nanometer (0.001-0.01 mikron). Proses nanofiltrasi memisahkan kesadahan, menghilangkan bakteri dan virus, menghilangkan warna. Nanofiltrasi cocok untuk air yang total padatan terlarut rendah, dilunakan dan dihilangkan senyawa organiknya.

d. Osmosis balik

Osmosis balik merupakan proses yang didorong oleh adanya tekanan, menahan semua ion, dan meloloskan air. Membran *reverse osmosis* ini juga rentan terjadinya *fouling*, karena diakibatkan oleh zat-zat dalam air baku misalnya kerak, pengendapan koloid, oksida logam, organik dan silica.



Gambar 2.4 Perbandingan Berbagai Jenis Membran (wagner, 2001)

Tabel 2.1 Perbandingan Sifat Berbagai Jenis Membran (Suwarsono,2010)

Sifat Membran	Osmosa Balik	Ultrafiltrasi	Mikrofiltrasi
Tekanan	10-30 bar	2-6 bar	2-6 bar
Konsumsi energi	Tinggi	Rendah	Rendah
Efisiensi penyaringan	50-80%	Maksimal 95%	Maksimal 100%
Keasaman	Toleransi 2-11	Toleransi 1-13	Toleransi 1-13
Suhu operasi	Max. 40°C	Max. 80°C	Tahan suhu tinggi
Ketahanan oksidasi	Tidak tahan oksidasi	Tahan oksidasi	Tahan oksidasi

### 2.2.2 Kinerja Membran

Faktor utama yang menentukan sifat membran dalam proses penyaringan adalah struktur membran, komposisi kimia bahan dan kondisi operasi.

#### 1. Struktur membran

Umumnya membran dibuat dalam bentuk lembaran dan silinder. Dengan mengetahui bentuk bangunan membran maka dapat diketahui pula karakteristik fisika membran seperti, densitas, porositas dan kapasitas penyimpanan air. Dengan begitu dapat diketahui pula pengaruh terhadap kinerja membran dalam melakukan proses pemisahan.

##### a. Densitas

Densitas adalah suatu besaran yang menyatakan perbandingan antara massa dalam gram dan volume dalam  $\text{cm}^3$ .

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{Keenan,1980})$$



---

---

b. Porositas

Porositas merupakan perbandingan antara volume ruang yang terdapat dalam benda yang berupa pori-pori terhadap volume secara keseluruhan.

$$\% \text{ Porositas} = \frac{M_b - M_a}{M_b - (M_g - M_k)} \cdot \rho_{H_2O}$$

(Thokchom et.al.,2009)

Sedangkan untuk menentukan seberapa kapasitas penyimpanan air atau derajat pengembangan pada suatu sampel dapat ditentukan melalui persamaan sebagai berikut:

$$\% \text{ penyimpanan air (DS)} = \frac{M_s - M_d}{M_d} \cdot 100\%$$

Dimana,

% DS = derajat penyimpanan air; Ms = Massa sampel dalam air (g); Md = Massa sampel kering (g)

(Suherman,2009)

c. Fluks Membran

Kinerja atau efisiensi perpindahan di dalam membran ditentukan oleh dua parameter yaitu fluks dan rejeksi. Permeabilitas sering disebut juga sebagai kecepatan permeal atau fluks adalah ukuran kecepatan suatu spesi melewati membran persatuan luas dan waktu dengan gradien tekanan sebagai gaya pendorong. Faktor yang mempengaruhi permeabilitas adalah jumlah dan ukuran pori, interaksi antara membran dan larutan umpan, viskositas larutan serta tekanan dari luar. Menurut Mulder (1996) rumus yang digunakan dalam perhitungan fluks adalah sebagai berikut:

$$J_v = \frac{V}{A \times t}$$

dengan : Jv = fluks (L/m<sup>2</sup>.Jam), V = volume permeal (L), A = luas permukaan membran (m<sup>2</sup>), t = waktu (Jam)

Selektifitas yang parameternya dinyatakan sebagai koefisien penolakan atau koefisien rejeksi adalah ukuran kemampuan membran menahan suatu spesi. Faktor yang mempengaruhi selektifitas adalah besarnya ukuran

---

---

partikel yang akan melewatinya, interaksi antara membran dan larutan umpan dan ukuran pori. Koefisien rejeksi (R) dirumuskan sebagai berikut :

$$R = (1 - C_p/C_f) \times 100\%$$

dengan: R = koefisien rejeksi,  $C_p$  = konsentrasi permeat dan  $C_f$  = konsentrasi umpan.

## 2. Komposisi Kimia Bahan

Umumnya penggunaan bahan membran memiliki tujuan khusus dalam pemanfaatannya. Sehingga pada prakteknya dikenal suatu pembagian atau klasifikasi membran berdasarkan material penyusunnya yang dibedakan menjadi dua yaitu:

- a. Membran biologis yang berasal dari sel makhluk hidup.
- b. Membran sintesis, yang berasal dari bahan polimer (membran organik) dan berasal dari keramik, zeolit, serat logam (membran anorganik).

## 3. Unjuk kerja membran

Dari segi pengoperasiannya membran dapat dioperasikan secara *dead-end* maupun *cross flow*. Pada modul *dead-end*, arah aliran umpan tegak lurus terhadap membran. Pada operasi ini seluruh air umpan dipaksa melewati membran secara kontinyu, dan tidak ada sirkulasi air di dalam modul membran. Sedangkan pada aliran *cross flow* aliran umpan dengan arah sejajar dengan permukaan membran dan terjadi sirkulasi umpan.

### 2.3 Membran Keramik

Membran keramik merupakan tipe membran yang relatif baru karena skala komersialnya baru diperkenalkan pada pertengahan tahun 1980-an oleh Membralox USA. Membran jenis ini digunakan pada *crossflow filtration* untuk larutan yang mengandung konsentrasi partikel yang tinggi. Membran keramik berpori adalah membran dengan tipe asimetrik yang memiliki ketebalan *support* sekitar 1 – 3 mm. Lapisan mikrofiltrasi biasanya berukuran 10 – 30 $\mu$ m dan oksida yang umum digunakan untuk membran adalah zirconia ( $ZrO_2$ ) dan alumina ( $Al_2O_3$ ). Membran ultrafiltrasi tebalnya hanya beberapa

---

mikrometer dan terbuat dari alumina, zirconia, titania ( $\text{TiO}_2$ ) dan cerium ( $\text{CeO}_2$ ). Membran nanofiltrasi ketebalannya kurang dari  $1\mu\text{m}$ , umumnya terbuat dari zirconia dan titania. *Support* dan lapisan mikrofiltrasi dihasilkan dari teknik keramik klasik, dimana proses sol-gel digunakan untuk lapisan ultra dan nanofiltrasi. Membran keramik kebanyakan dibuat dalam dua bentuk geometri utama : tubular dan flat. Membran keramik terutama yang berbasis Palladium telah lama digunakan pada mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi karena sifatnya yang stabil terhadap pengaruh panas, bahan kimia dan solvent (Baker, 2004).

Kelebihan membran keramik terletak pada stabilitas termalnya yang baik, tahan terhadap senyawa kimia, degradasi biologis ataupun mikroba. Sifat-sifat menunjukkan keunggulan bila dibandingkan dengan membran yang terbuat dari senyawa polimer, dan relatif mudah untuk dibersihkan dengan *cleaning agent*. Ketahanan terhadap zat kimia menyebabkan membran keramik banyak digunakan pada pemrosesan makanan, produk bioteknologi dan farmasi.

Kekurangan membran keramik terutama timbul dari proses preparasinya dimana sangat sulit mencapai kualitas produk akhir yang *reproducible*. Hal ini karena pada dasarnya sifat *brittle* dari membran keramik membuatnya lebih mahal daripada system membran polimer. Selain itu, harga sistem membran meningkat signifikan seiring dengan meningkatnya kebutuhan sifat-sifat produk, antara lain porositas, ukuran pori, *reproducibility*, dan *reliability*.

Masalah utama yang dihadapi pada aplikasi praktis dari pemisahan dengan membran adalah adanya akumulasi komponen umpan pada pori dan permukaan membran yang dikenal sebagai fouling. Interaksi antara adsorben solut dengan padatan lain yang berasal dari umpan dapat menurunkan fluks permeat yang dihasilkan. Membran jenis polimer telah banyak digunakan pada pengolahan limbah cair karena harganya yang relatif murah. Namun demikian terdapat berbagai kelemahan dalam penggunaan membran polimer terkait dengan penggunaan zat kimia, kestabilan terhadap panas, dan sifat

---

mekanismenya. Untuk itu membran keramik dapat digunakan pada tahap pre treatment untuk membran Reverse Osmosis.

#### **2.4 Modifikasi Keramik dengan TiO<sub>2</sub>**

Pada penelitian ini, modifikasi membran keramik dengan TiO<sub>2</sub> dilakukan dengan melapiskan TiO<sub>2</sub> pada membran keramik dengan cara pencelupan. Larutan TiO<sub>2</sub> dibuat dengan cara melarutkan 1 gram serbuk TiO<sub>2</sub> dalam 100 mL larutan HNO<sub>3</sub> konsentrasi 0,1 M menggunakan magnetic stirrer. Serbuk TiO<sub>2</sub> dimasukkan sedikit demi sedikit pada suhu 80°C. Larutan spray yang telah terbentuk kemudian di aduk satu jam dihitung setelah seluruh serbuk dimasukkan dan dijaga suhunya 80°C.

