

PERTUKARAN FASA ZEOLIT ASLI KE FASA ZEOLIT SINTETIK YANG DICIRIKAN OLEH XRD BAGI MENGHASILKAN BAHAN PENUKAR ION

Zainab Ramli*, Dewi Jamaliah Kamsiar dan Hasidah Mohd Arsat

*Jabatan Kimia, Fakulti Sains, Universiti Teknologi Malaysia,
81310 UTM Skudai, Johor, Malaysia.*

Katakunci: Zeolit Asli, Penukar Ion, Zeolit X, Zeolit P

Keywords: Natural zeolite, ion exchange, zeolite X, zeolite Y

Abstrak

Dalam kajian ini, mordenit asli diubahsuai kepada zeolit yang rendah nisbah Si/Al untuk mendapatkan sifat penukar ion yang lebih baik. Pengubahsuaian dilakukan secara pemanasan hidroterma pada suhu 100°C dan pada julat masa 0 hingga 24 jam. Hasil yang diperolehi dicirikan menggunakan kaedah XRD dan spektroskopi Inframerah. Keputusan pencirian mendapati fasa hablur yang terhasil ialah campuran zeolit X dan P. Zeolit P lebih dominan untuk pemanasan melebihi 6 jam manakala zeolit X yang lebih tulin terbentuk pada pemanasan 6 jam. Keupayaan penukar ion sampel zeolit asli dan sampel pada pemanasan 6 jam dan 24 jam menggunakan ion Ca^{2+} sebagai kation contoh memberikan hasil penukaran ion sampel 24 jam (83.57%) diikuti dengan sampel pada 6 jam (72.50%) dan yang paling rendah zeolit asli (69.45%). Ini menunjukkan sampel yang mengandungi zeolit P mempunyai kapasiti penukar ion Ca^{2+} paling baik iaitu sebanyak 21 mg Ca^{2+} /g zeolit, peningkatan sebanyak 23% berbanding zeolit asli.

Abstract

In this study, natural mordenite was modified to other zeolites phases having low Si/Al in order to increase the cation exchange capacity of the material. Modification was carried out hydrothermally at 100°C in time range between 0 to 24 hours. The samples obtained were characterized by XRD and infrared spectroscopy. Results showed that a mixture of zeolite X and P were formed zeolite X was the dominant zeolite at 6 hrs heating time while zeolite P were dominant after 6 hrs. Ion Exchange capacity of natural mordenite, samples at 6 hr and 24 hrs heating, performed using Ca^{2+} cation gave cation exchange in the decreasing order of 83.57%, 72.50%, 69.45% for sample 24 hrs, 6 hrs and natural mordenite respectively. It indicates that sample having zeolite P phase is the best cation exchange capacity with 21 mg Ca^{2+} /g zeolite with an increased of 23% capacity compared to natural zeolite.

Pengenalan

Zeolit asli jenis mordenit merupakan ahli kumpulan zeolit mineral dengan formula kimianya $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ [1]. Kegunaan umum mordenit asli adalah dalam rawatan air berammonia dan sebagai baja dimana zeolit berfungsi sebagai penukar ion [2-4]. Mordenit asli jarang digunakan bagi penghasilan zeolit lain tetapi penggunaannya masih boleh dikembangkan. Berasaskan kandungan utama sebatian yang terdapat dalam zeolit asli iaitu silika dan alumina, ia berkemungkinan diubah kepada fasa zeolit lain, dengan mengubah nisbah oksida bahan mula bagi mensintesis zeolit yang dikehendaki. De las Pozas *et al* [5] telah melaporkan pertukaran klinoptilolit asli kepada fasa zeolit Y dan P manakala Shan Wan *et al* [6] telah berjaya menyediakan MCM-41 mesoporous daripada mordenit bagi tujuan permangkinan. Abu terbang yang juga mengandungi campuran silika dan alumina sebagai bahan utama telah berjaya menghasilkan fasa zeolit P [7-9] telah berjaya menghasilkan berbagai zeolit yang mempunyai kandungan Si/Al yang rendah.

Mordenit asli yang didapatkan daripada lapangan biasanya tidak tulen dan mengandungi oksida logam lain sehingga merendahkan keupayaan penukar ionnya. Oleh itu dalam kajian ini mordenit asli akan cuba diubahsuai kepada fasa zeolit lain terutama zeolit yang mempunyai nisbah Si/Al yang lebih rendah seperti zeolit A, X, Y dan P untuk meningkatkan kapasiti penukaran ion zeolit asli tersebut.

Eksperimen

Pengubahsuaian zeolit asli secara hidroterma

Dalam sintesis ini komposisi oksida yang digunakan adalah $6 \text{ NaO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 8 \text{ SiO}_2 : 112 \text{ H}_2\text{O}$. Mordenit (5.0 g) dan RHA (3.5 g) dimasukkan ke dalam botol teflon. NaAlO_2 (1.6 g) dan NaOH (5.4 g) dilarutkan dalam 40 mL air suling dan larutan aluminat ini dimasukkan ke dalam botol teflon yang mengandungi mordenit asli dan RHA tadi.. Campuran diaduk semalaman untuk menghomogenkan dan seterusnya dipanaskan dalam ketuhar pada suhu 96-100 °C. Pemanasan dilakukan pada julat masa tertentu antara 0-24 jam. Pepejal yang terhasil pada setiap waktu pemanasan dituras dan dicuci dengan air suling sehingga pH air basuhan antara 7 - 10. Hasil sintesis dikeringkan semalaman di dalam ketuhar pada suhu 100°C. Setelah kering hasil sintesis dicirikan dengan menggunakan XRD dan IR untuk mengesahkan jenis fasa zeolit yang terbentuk.

Kapisiiti Penukar Ion

Kation Ca^{2+} digunakan sebagai model kation contoh untuk mengkaji kapisiti penukar ion hasil sintesis berbanding mordenit asli. Bagi penyediaan penukargantian ion ini, berat sampel, kepekatan dan isipadu larutan kalsium silikat yang digunakan adalah ditetapkan. Di dalam proses penukarian ini sebanyak 0.2 g sampel dan 50 mL 100 ppm kalsium silikat digunakan. Analisis kepekatan ion Ca^{2+} dilakukan menggunakan kaedah fotometeri nyala

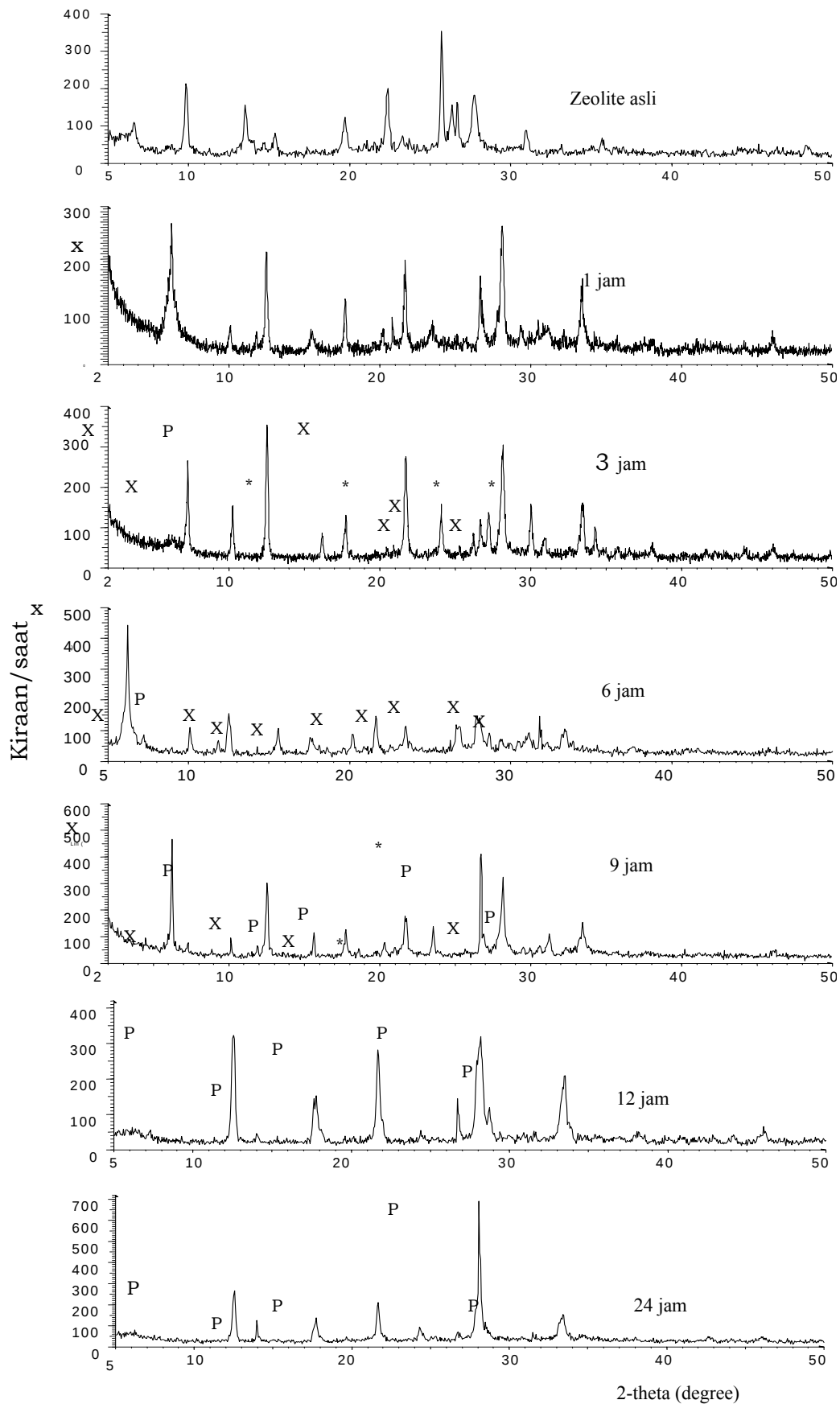
Keputusan dan Perbincangan

Perubahan Fasa Zeolit Asli

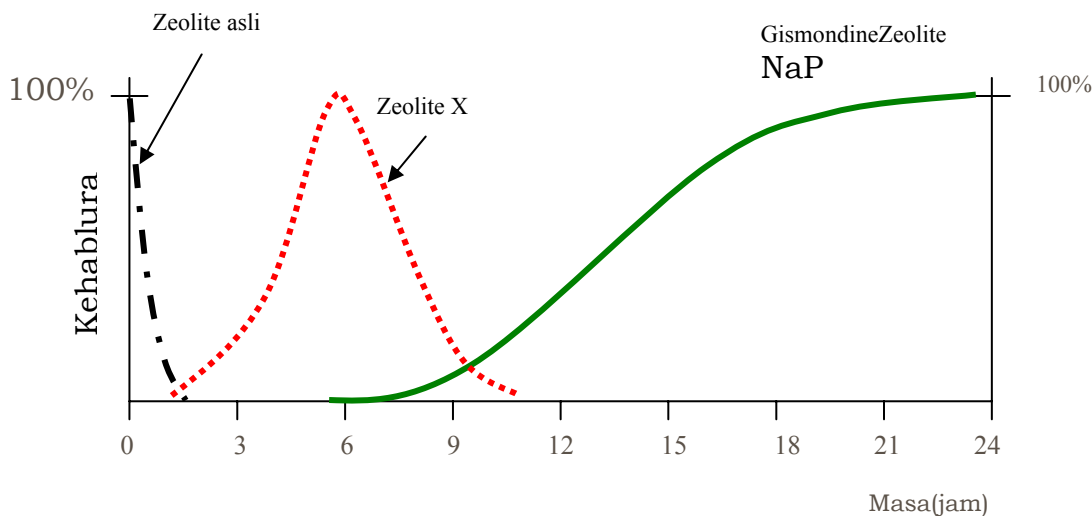
Difraktogram semua sampel selepas sintesis pada masa pemanasan yang berlainan ditunjukkan dalam Rajah 1. Daripada difraktogram jelas menunjukkan terdapat perubahan fasa zeolit asli terhadap masa pemanasan. Sampel yang dipanaskan selama 1 jam menunjukkan kebanyakan puncak bagi fasa mordenit telah berubah kefasa baru. Kehadiran puncak pada sudut rendah 2θ 6.49°, adalah salah satu petunjuk atau ciri bagi pembentukan fasa zeolit X yang menunjukkan pembentukan keliangan besar pada sistem bingkai fasa hablur baru. Sampel selepas pemanasan 3 jam telah mula bertukar menunjukkan pembentukan fasa zeolit X sebagai fasa utama dengan memberikan 5 puncak pembelaan yang mewakili puncak zeolit X dengan beberapa puncak fasa yang tidak boleh dikenalpasti.

Sampel pada pemanasan selama 6 jam, memberikan pola pembelaan bagi fasa zeolit X yang paling utama. Puncak-puncak pembelaan tersebut adalah pada 2θ 10.07°, 15.50°, 17.57°, 20.17°, 24.40°, 26.74°, 28.61°, 31.14° dan 31.79°. Manakala puncak pembelaan 2θ 12.44° dikenal pasti adalah fasa zeolit P. Difraktogram pemanasan pada 9 jam, beberapa puncak bagi fasa zeolit P mula terbentuk dengan jelas yang masih bercampur dengan fasa zeolit X. Pemerhatian ini mencadangkan fasa zeolit X telah mula berubah bentuk kepada fasa zeolit P yang lebih stabil secara termodinamik. Keputusan ini juga menunjukkan yang fasa zeolit X adalah metastabil yang mengalami penyusunan semula bingkai melalui pemelarutan semula bingkai zeolit X dan pembentukan nuklius zeolit P. Puncak pembelaan utama zeolit P ditunjukkan pada 12.50°, 17.74° dan 21.70° dan 28.06. Pertukaran fasa zeolit X berlaku sepenuhnya kepada fasa zeolit P seperti yang ditunjukkan oleh difraktogram bagi sampel pada pemanasan 12 jam. Puncak pembelaan fasa zeolit P adalah 2θ 12.49°, 17.67°, 28.08° dan 33.42° dengan satu puncak yang tidak dapat dikenalpasti terdapat pada 21.66°. Kestabilan zeolit P terhadap masa pemanasan dibuktikan oleh sampel pada pemanasan 24 jam sudut pembelaan 12.49°, 17.64°, 21.65°, 28.06° dan 33.35° bagi zeolit P yang tulen. Rajah 2 memperlihatkan graf ringkasan kepada perubahan fasa zeolit asli terhadap masa yang menunjukkan zeolit X adalah fasa yang lebih dominan pada pemanasan selama 6 jam dan zeolit P pada pemanasan melebihi 6 jam

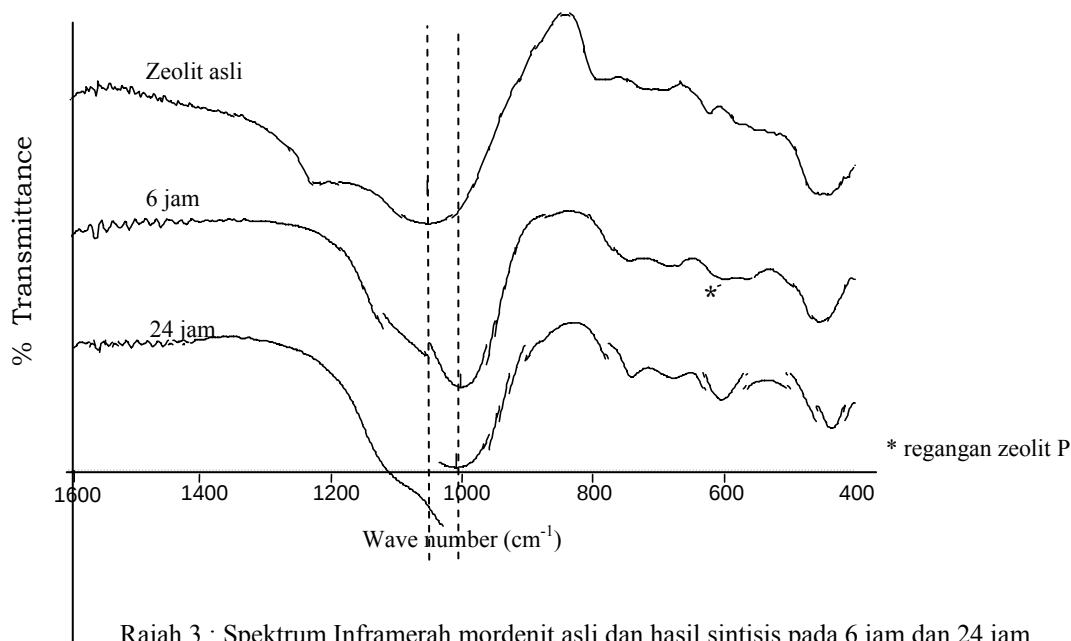
Dalam spektrum inframerah pada Rajah 3 menunjukkan pola regangan yang biasa bagi zeolit modernit, zeolit X (sampel 6 jam) dan zeolit P. Jika diperhatikan dengan lebih teliti, sampel pada masa 6 jam ada menunjukkan sedikit kehadiran zeolit P (ditanda * dalam spektrum). Zeolit asli memberikan tiga getaran utama pada 1011.6 cm^{-1} , 607.5 cm^{-1} dan 437 cm^{-1} yang berkaitan dengan regangan asimetri TO_4 , regangan simetri TO_4 dan bengkokan T-O. Sampel hasil sintesis pada 6 jam dan 24 jam menunjukkan regangan asimetri TO_4 telah beranjak ke frekuensi lebih rendah, 1002.0 cm^{-1} . Anjakan ke frekuensi rendah menunjukkan kebanyakan ikatan Si-O-Si dalam sampel zeolit asli telah bertukar membentuk ikatan Si-O-Al [10]. Ini disebabkan sampel ini mempunyai ikatan Al-O yang lebih panjang berbanding ikatan Si-O. Ini membuktikan zeolit yang lebih rendah nisbah Si/Al telah terbentuk. Penyusutan nombor gelombang daripada zeolit X dan seterusnya zeolit P menunjukkan



Rajah 1 : Difraktogram bagi sample zeolit asli yang disintesis pada masa yang berlainan



Rajah 2. Ringkasan perubahan fasa zeolit asli terhadap masa pemanasan

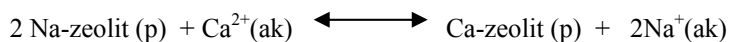


Rajah 3 : Spektrum Inframerah mordenit asli dan hasil sintesis pada 6 jam dan 24 jam

fasa zeolit X adalah dalam keadaan metastabil dalam medium sel beralkali dan mudah bertukar kepada fasa yang lebih stabil iaitu zeolit P.

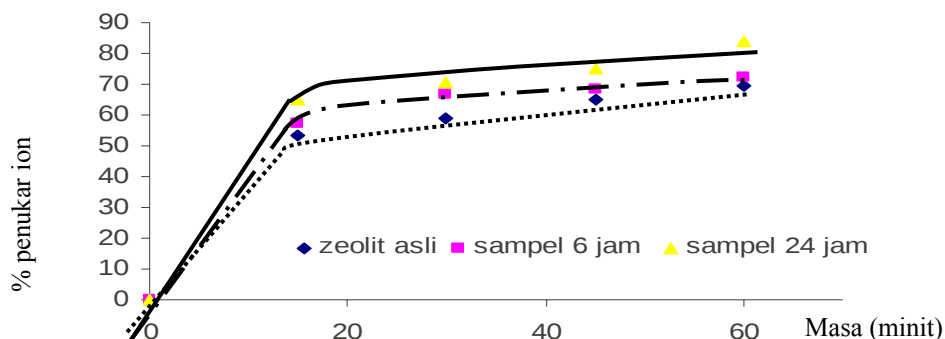
Keupayaan Penukar Ion

Zeolit asli dan zeolit yang disintesis secara amnya adalah dalam bentuk natrium, Na-zeolit. Proses penukarian yang berlaku adalah ion kation Na^+ dalam zeolit dengan ion yang ingin ditukar ganti. Persamaan penukar ion diberikan oleh persamaan dibawah.



Sampel hasil sintesis pada masa 6 jam (fasa utama zeolit X) dan 24 jam(fasa zeolit P) bersama zeolit asli dilakukan pertukaran ion dengan ion Ca^{2+} . Keupayaan penukar ion setiap sampel ditunjukkan dalam Rajah 4.

Secara am proses penukaran ion berlaku dengan pantas dengan semua sampel dapat melakukan penukaran ion sebanyak 50% dalam masa 15 minit. Keputusan menunjukkan yang kapasiti penukar ion adalah berkadar langsung dengan masa. Semua sampel selepas pengubahsuaian memberikan keupayaan penukarion sebanyak > 55% dalam masa 15 minit manakala zeolit asli memberikan 53%. Sampel pada masa 24 jam yang merupakan sampel zeolite P menunjukkan keupayaan penukar ion paling baik dengan peratus penukar ion sebanyak 84 % pada masa pengadukan 60 minit. Seterusnya kapasiti penukar ion bagi setiap sampel adalah zeolit asli, sampel pada masa 6 jam dan sampel pada masa 24 jam ialah 17, 18 dan 21 mg Ca^{2+} /g zeolit. Dalam hal ini peningkatan sebanyak 23 % kapasiti penukar ion zeolit yang disintesis berbanding sampel zeolite asli.



Rajah 4 : Graf kapasiti penukar ion Ca^{2+} bagi sampel zeolit asli, sampel pada 6 jam dan 24 jam

Kesimpulan

Dalam kajian ini, mordenit asli telah berjaya ditukarkan kepada fasa zeolit lain iaitu zeolit X dan zeolit P. Zeolit X adalah merupakan zeolit yang metastabil dan berubah kepada zeolit P yang lebih stabil pada pemanasan yang melebihi 6 jam. Zeolit P didapati merupakan zeolit dominan untuk pemanasan melebihi 6 jam. Keupayaan penukar ion sampel dengan fasa zeolit P menunjukkan sifat penambahan sifat penukar ion dengan peningkatan % penukar ion sebanyak 23% berbanding zeolit mordenit asli.

Penghargaan

Penghargaan ditujukan kepada MOSTI di atas pembiayaan projek dibawah IRPA. No Projek 09-02-06-0057 SR0005/09-03.

Rujukan

1. L. B. Sand and F. A. Mumpton (1978), "Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use", Tucson : Pergamon
2. R. Moreno-Tost, J. Santamaria-González, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. A. Autié, E. González, M. C. Glacial and C. De las Pozas (2004) Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-exchanged Cuban natural zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental* **50**, 279-288.
3. L.R. Weatherley and N.D. Miladinovic (2004) Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite *Water Research*, **20**, 4305-4312
4. Marlene Seijó Echevarría, Ruben Del Tóro Déniz, Eugenio Martinez Castellanos, Gerard A. Sherbakov, Juan Jose Rodriguez Moya (1997) "Uses of natural zeolite in the removal of Pb^{2+} from contaminated water" *Eclética Química*, **22**.
5. Carlos de las Pozas, David Diaz Quintanilla, Joaquin Perez-Pariente, Rolando Roque-Malherbe and M. Magi (1989) Hydrothermal transformation of natural clinoptilolite to zeolites Y and P₁: Influence of the Na, K content' *Zeolites*, **9**, 33-39
6. Shan Wang, Tao Dou, Yuping Li, Ying Zhang, Xiaofeng Li and Zichun Yan (2004) "Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite" *J. Solid State Chem.* **177**, 4800-4805.
7. Miki Inada, Yukari Eguchi, Naoya Enomoto and Junichi Hojo, (2005) Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition *Fuel*, **84**, 299-304.
8. Hidekazu Tanaka, Yasuhiko Sakai and Ryozi Hino (2002) Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites' *Material Research Bulletin*, **37**, 1873-1884
9. Nor Idah Taib (1999) Sintesis Zeolit Daripada Abu Terbang, Tesis Projek Sarjana Muda. UTM
10. E.M. Flanigen, H. A Szymanski dan H.Khatami(1971), Infrared Structural Studies of Zeolite Framework., *Adv. Chem.Ser.*, 201-229