

STUDI KOMPUTASI INTERAKSI ZEOLIT LTA (*LINDE TYPE A*) DENGAN KATION ALKALI (Li^+ , Na^+ , K^+) MENGGUNAKAN METODE MEKANIKA MOLEKULER

COMPUTATIONAL STUDY OF ZEOLITE LTA (*LINDE TYPE A*) INTERACTION WITH ALKALINE CATION (Li^+ , Na^+ , K^+) USING MOLECULAR MECHANIC METHOD

Audi Zahid Iswariadi*, Rahmat Gunawan, Noor Hindryawati

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman

*Corresponding Author: audizahid@gmail.com

Submitted : 05 Juli 2021

Accepted : 10 Oktober 2021

ABSTRACT

Study of computation on zeolite LTA (Linde Type A) interaction with alkaline cation (Li^+ , Na^+ , K^+) using mechanical molecular method was conducted. Data processing was conducted computationally using Hyperchem 7.0 with the mechanical molecular method. The result of the study showed zeolite LTA with ratio Si/Al 2,4286 has the lowest minimum energy. Furthermore, impregnation by cation Li^+ increases structure stability, and impregnation by cation Na^+ has the largest diameter window on Zeolite LTA.

Keywords: Computation, Zeolite LTA, Cation Impregnation, Mechanical Molecular, Minimum Energy.

PENDAHULUAN

Pemodelan molekul merupakan studi kimia komputasi yang mempelajari struktur, properti dan sifat molekul dalam sistem molekuler. Pemodelan molekul dapat digunakan untuk merancang suatu molekul sebelum dibuat di laboratorium sehingga dapat diperoleh molekul yang diinginkan secara lebih efisien. Contohnya pemodelan molekul zeolit untuk merancang strukturnya sebelum dilakukan sintesis zeolit yang secara langsung di laboratorium [1].

Zeolit adalah sebuah substansi kristal dengan karakteristik struktur berupa sebuah *framework* dari ikatan kimia tetrahedral yang saling terhubung, dimana terdiri dari 4 atom oksigen yang mengelilingi kation. *Framework* ini mengandung rongga yang membentuk pori-pori yang saling terhubung melalui *channel* dan *cage*. Biasanya dipenuhi oleh molekul H_2O dan kation tambahan dari *framework* yang biasanya terjadi pertukaran muatan [2].

Kemampuan zeolit untuk menyerap, melakukan pertukaran ion dan sebagai katalis dan pengembangan studi pada zeolit sintetis sebagai alternatif fungsi pengolah limbah mendorong dilakukannya penelitian pada ukuran rongga, interaksi dengan adsorben, sintesis zeolit [3].

Zeolit *Linde Type A* (LTA) merupakan zeolit yang tergolong dalam kadar Si/Al rendah. Zeolit LTA memiliki berbagai kegunaan, antara lain sebagai adsorben, katalis, membran, maupun penukar ion. Zeolit LTA memiliki kadar Si yang rendah sehingga Zeolit LTA memiliki afinitas tinggi terhadap molekul air [4].

Konsentrasi kation, *sitting*, dan selektivitas pertukaran ion pada rasio Si/Al bervariasi secara signifikan dan memainkan peran penting pada adsorpsi, katalis, dan aplikasi pertukaran ion. Dan sebagian material zeolit hanya dapat disintesis pada rasio Si/Al dengan kisaran terbatas [5].

Penelitian ini akan melakukan pemodelan struktur Zeolit LTA dimana akan dilakukan variasi rasio Si/Al dan variasi penyisipan kation sehingga dapat diketahui energi minimum dan perubahan ukuran *window* Zeolit LTA dengan menggunakan metode mekanika molekuler dalam jenis medan gaya MM+.

METODOLOGI PENELITIAN

Teknik Perhitungan Komputasi

Software yang digunakan untuk penelitian adalah *software* HyperChem 7.0

Molekul dan kation yang diteliti adalah Zeolit LTA dan kation (Li^+ , Na^+ , K^+).

Pemodelan Struktur Zeolit LTA

Pemodelan struktur zeolit dibuat struktur satu unit sel zeolit LTA. Kerangka zeolit LTA yang dibuat tanpa penambahan senyawa yang lain, yang tersusun dari 8 buah *sodalite* dan dihubungkan dengan jembatan oksigen sehingga struktur menyerupai kubik. Setelah pemodelan struktur zeolit LTA dilanjutkan *Model Build* untuk mengubah dari 2D menjadi 3D dan melakukan *start log*, selanjutnya tulis nama *file.log* yang disimpan. Kemudian dilanjutkan dengan dioptimasi geometri menggunakan metode mekanika molekuler dengan medan gaya MM+. Setelah diperoleh bentuk molekul yang paling stabil yang ditandai dengan energi minimum terendah, maka selanjutnya dilakukan *stop log* dan file disimpan dalam bentuk *.hin*. dan diberi nama *file hin 1*. Diukur energi minimum terendah.

Pemodelan Struktur Zeolit LTA dengan Variasi Rasio Si/Al

Buka *file hin 1*. Struktur zeolit LTA yang telah dibuat lalu dilakukan variasi rasio Si/Al pada rasio 1;2;2,486 dan 3 dengan melakukan substitusi atom Al dengan Si. Setelah dilakukan variasi rasio Si/Al pada struktur zeolit LTA dilanjutkan *Model Build* untuk mengubah dari 2D menjadi 3D dan melakukan *start log*, selanjutnya tulis nama *file.log* yang disimpan. Kemudian dilanjutkan dengan dioptimasi geometri menggunakan metode mekanika molekuler dengan medan gaya MM+. Setelah diperoleh bentuk molekul yang paling stabil yang ditandai dengan energi minimum terendah, maka selanjutnya dilakukan *stop log* dan file disimpan dalam bentuk *.hin*. dan diberi nama *file hin 2*. Diukur energi minimum terendah dan perubahan diameter *window*, sudut ikatan dan panjang ikatan Si-O-Al.

Pemodelan Struktur Zeolit LTA dengan Variasi Penyisipan Kation

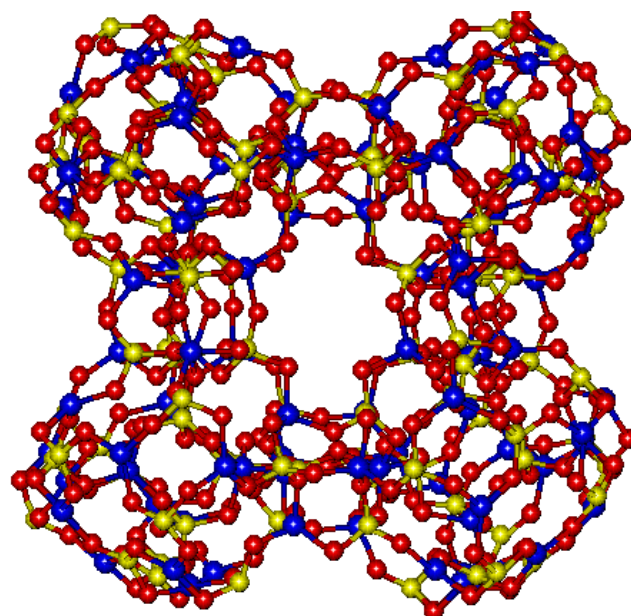
Buka *file hin 2*. Struktur zeolit LTA rasio Si/Al yang memiliki energi minimum terendah dilakukan penyisipan kation pada tengah rongga struktur zeolit LTA dengan variasi kation (Li^+ , Na^+ , K^+). Setelah dilakukan variasi penyisipan kation pada struktur zeolit LTA dilanjutkan *Model Build* untuk mengubah dari 2D menjadi 3D dan melakukan *start log*, selanjutnya tulis nama *file.log* yang disimpan. Kemudian dilanjutkan dengan dioptimasi geometri menggunakan metode mekanika molekuler dengan medan gaya MM+. Setelah diperoleh bentuk

molekul yang paling stabil yang ditandai dengan energi minimum terendah, maka selanjutnya dilakukan *stop log* dan file disimpan dalam bentuk *.hin*. dan diberi nama *file hin 3*. Diukur energi minimum terendah dan perubahan diameter *window*, sudut ikatan dan panjang ikatan Si-O-Al dan jarak antara kation-Al sebelum dan setelah dilakukan optimasi geometri.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemodelan Struktur Zeolit LTA

Proses pemodelan struktur zeolit LTA menggunakan jumlah atom Si dan AL yang sama. Diperoleh energi sebesar 1700.368408 kkal/mol, visualisasi data pada struktur geometri yang stabil dapat dilihat sebagai berikut:



Keterangan: Kuning = Silika,
Merah = Oksigen,
Biru = Aluminium

Gambar 1. Pemodelan Struktur Zeolit LTA yang Teroptimasi

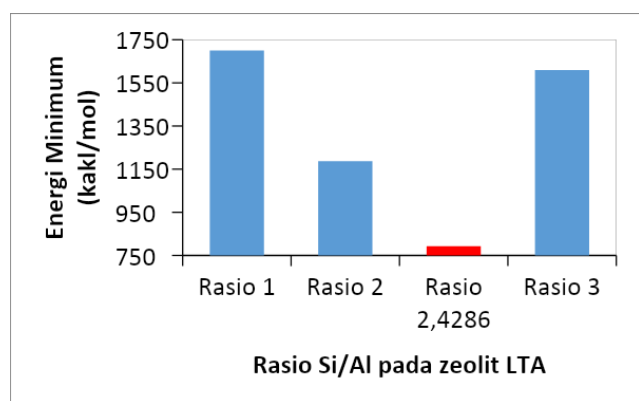
Selanjutnya struktur zeolit LTA dilakukan variasi rasio Si/Al dan variasi penyisipan kation.

Pemodelan Struktur Zeolit LTA dengan Variasi Rasio Si/Al

Dilakukan variasi rasio Si/Al pada rasio 1;2; 2,486; dan 3 dengan mensubstitusi atom Al dengan Si pada struktur zeolit LTA. Berikut data yang diperoleh:

Tabel 1. Energi Minimum Hasil Optimasi Geometri Struktur Zeolit LTA dengan Variasi Rasio Si/Al

No.	Rumus Struktur	Rasio Si/Al	Energi Minimum (kkal/mol)
1	Al ₉₆ Si ₉₆ O ₃₃₆	1	1700,368408
2	Al ₆₄ Si ₁₂₈ O ₃₃₆	2	1187,627441
3	Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	2,4286	793,446350
4	Al ₄₈ Si ₁₄₄ O ₃₃₆	3	1609,503174



Gambar 2. Histogram Energi Minimum Hasil Optimasi Geometri Struktur Zeolit LTA dengan Variasi Rasio Si/Al

Berdasarkan histogram di atas pada variasi rasio Si/Al dapat diketahui bahwa energi minimum zeolit LTA dengan variasi Si/Al pada rasio $2,4286 < 2 < 3 < 1$. Dimana rasio yang memiliki energi minimum atau energi terendah yang memiliki kestabilan tertinggi pada pemodelan struktur zeolit LTA ini terdapat pada rasio Si/Al 2,4286 dengan total energinya adalah 793,446350 kkal/mol, sehingga zeolit LTA dengan rasio Si/Al 2,4286 memiliki struktur yang paling stabil.

Setelah dilakukan pengukuran energi minimum pada zeolit LTA variasi rasio Si/Al dan didapatkan bentuk geometri yang paling stabil, dilanjutkan dengan menghitung diameter rongga, sudut ikatan dan panjang ikatan Si-O dan O-Al pada setiap variasi rasio Si/Al. berikut data yang diperoleh.

Tabel 2. Hasil Pengukuran Diameter rongga pada Struktur Zeolit A dengan Variasi Rasio Si/Al

Rumus Struktur	Rasio Si/Al	$d_1(\text{Å})$	$d_2(\text{Å})$	$d_3(\text{Å})$	$d_4(\text{Å})$
Al ₉₆ Si ₉₆ O ₃₃₆	1	13,2098	12,1161	11,1697	12,7547
Al ₆₄ Si ₁₂₈ O ₃₃₆	2	11,4867	11,8949	12,6819	12,6185
Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	2,4286	11,3614	11,9631	12,2571	12,6146
Al ₄₈ Si ₁₄₄ O ₃₃₆	3	10,838	12,1121	10,8263	11,1399

Keterangan: d_1 = Diameter 1 d_3 = Diameter 3
 d_2 = Diameter 2 d_4 = Diameter 4

Tabel 3. Hasil Pengukuran Sudut Ikatan Si-O-Al, Panjang Ikatan Si-O dan Panjang Ikatan Al-O dari Diameter rongga pada Struktur Zeolit A dengan Variasi Rasio Si/Al

Rumus Struktur	Rasio Si/Al	θ_A	$Pi_{A1}(\text{Å})$	$Pi_{A2}(\text{Å})$	θ_B	$Pi_{B1}(\text{Å})$	$Pi_{B2}(\text{Å})$
Al ₉₆ Si ₉₆ O ₃₃₆	1	121,592	1,64641	1,85157	114,687	1,83644	1,63487
Al ₆₄ Si ₁₂₈ O ₃₃₆	2	124,315	1,62258	1,82086	105,332	1,84137	1,65303
Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	2,4286	126,41	1,62158	1,81851	109,101	1,83766	1,65488
Al ₄₈ Si ₁₄₄ O ₃₃₆	3	107,376	1,62787	1,83468	109,058	1,84125	1,65382

Keterangan :

θ_A = Sudut ikatan (A) Al-O-Si

Pi_{A1} = Panjang ikatan Al-O dari sudut ikatan A

Pi_{A2} = Panjang Ikatan Si-O dari sudut ikatan A

θ_B = Sudut ikatan (B) Al-O-Si

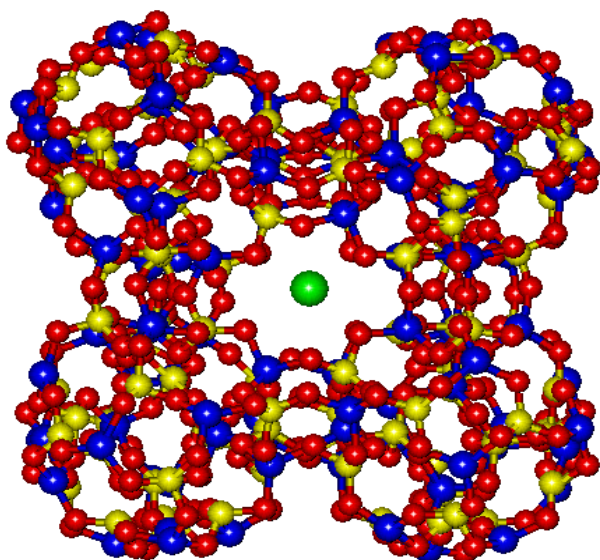
Pi_{B1} = Panjang ikatan Al-O dari sudut ikatan B

Pi_{B2} = Panjang Ikatan Si-O dari sudut ikatan B

Adanya perubahan ukuran diameter rongga yang memanjang atau memendek pada setiap variasi rasio Si/Al dapat terjadi karena adanya gaya tarik-menarik atau gaya tolak-menolak antar atom yang berdekatan terutama disebabkan keberadaan atom oksigen di sekitar atom-atom diameter rongga yang menyebabkan terjadi perubahan ukuran dari diameter rongga sehingga jarak antar atom semakin memanjang atau memendek.

Pemodelan Struktur Zeolit LTA dengan Variasi Penyisipan Kation

Dilakukan penyisipan kation menggunakan kation Li^+ , Na^+ , K^+ . penyisipan kation dilakukan pada tengah rongga zeolit LTA dengan energi terendah yaitu pada zeolit LTA rasio Si/Al 2,4286 seperti pada gambar.



Keterangan: Kuning = Silika, Merah = Oksigen, Biru = Alumunium, Hijau = Kation.

Gambar 3. Permodelan Struktur Zeolit LTA dengan Penyisipan Kation

Selanjutnya dihitung energi minimum yang diperoleh. Berikut data yang diperoleh:

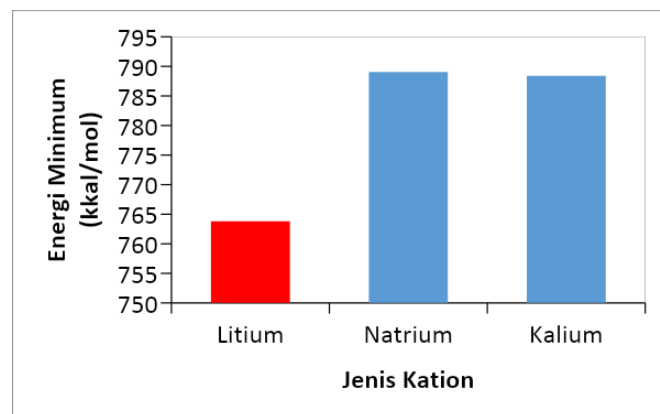
Tabel 4. Hasil Selisih Energi yang Teroptimasi antara Struktur Zeolit LTA Rasio Si/Al = 2,4286 dengan Variasi Kation

Kation	Rumus	Energi	ΔE
--------	-------	--------	------------

Tabel 5. Hasil Optimasi Geometri Struktur Zeolit LTA dengan Variasi Kation Terhadap Energi Minimum dan Jarak Al-Kation (Logam Alkali)

	Struktur	Minimum (kcal/mol)	(kcal/mol)
-	$\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{336}$	793,446350	-
Li^+	$\text{LiAl}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{336}$	763,809021	29,637329
Na^+	$\text{NaAl}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{336}$	789,049744	4,396606
K^+	$\text{KAl}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{336}$	788,395081	5,051269

Keterangan : ΔE = Selisih Energi Minimum



Gambar 4. Histogram Energi Minimum Hasil Optimasi Geometri Struktur Zeolit LTA dengan Variasi Penyisipan Kation

Menurut Kolezynski (2015), penempatan kation pada struktur zeolit LTA sangat mempengaruhi stabilitas struktur dan kapasitas penyerap yang terbaik pada zeolit itu sendiri. Dalam hal ini sangatlah berpengaruh besar pada perubahan struktur zeolit LTA ataupun terjadi deformasi struktur zeolit LTA selama dilakukan proses pengoptimasian berlangsung sehingga kation dimungkinkan dapat terjadi pergeseran di dalam struktur zeolit LTA atau perpindahan posisi pada kation.

Dari Histogram diatas pada pemodelan struktur zeolit LTA dengan variasi penyisipan kation menunjukkan jika diurutkan dari energi minimum terendah ke tertinggi diperoleh $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ dan yang memiliki energi minimum terendah dan kestabilan tertinggi terdapat pada kation Li^+ dibandingkan kation yang lain.

Setelah itu dilakukan pengukuran jarak antara inti kation dengan salah satu atom Al disekitar inti kation, pengukuran dilakukan sebanyak dua kali yaitu sebelum dilakukan optimasi geometri dan sesudah dilakukan optimasi geometri pada energi minimum terendah. Berikut data yang diperoleh:

Kation	Rumus Struktur	Energi Minimum (kkal/mol)	R1(Å)	R2(Å)	ΔR(Å)
Li ⁺	LiAl ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	763,809021	6,32931	5,64351	0,6858
Na ⁺	NaAl ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	789,049744	6,4229	5,90091	0,52199
K ⁺	KAl ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	788,395081	6,54006	6,46709	0,07297

Keterangan:

R1 = Jarak antara Al-(Kation) sebelum Optimasi Geometri

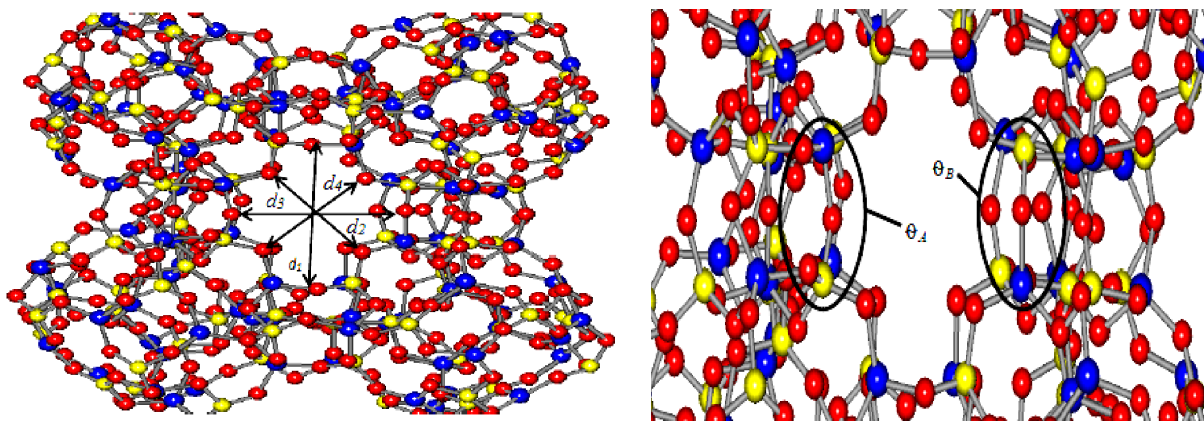
R2 = Jarak antara Al-(Kation) setelah Optimasi Geometri

ΔR = Selisih Jarak antara Al-(Kation) / besar pergeseran kation mendekati Al setelah Optimasi Geometri

Menurut Companion (1991) bahwa jarak antar inti sangatlah penting untuk mengetahui interaksi yang lebih baik. Semakin kecil jarak antar inti maka semakin meningkat kestabilan, terutama disebabkan oleh gaya tarik-menarik antar inti. Dari hasil optimasi geometri menunjukkan semakin besar jarak pergeseran kation yang disisipkan mendekati atom Al, maka semakin besar interaksi antara kation dengan struktur zeolit LTA. kation Li⁺ memiliki interaksi kation paling kuat dengan atom Al pada

struktur zeolit LTA yaitu kation bergeser mendekati Al dengan jarak sebesar 0,6858 Å.

Selanjutnya dilakukan pengukuran diameter *window*, sudut ikatan, dan panjang ikatan untuk mengetahui pengaruh sebelum dan sesudah penyisipan kation pada setiap variasi penyisipan kation. Diameter *window* dan sudut ikatan yang diukur terdapat pada gambar 5.



Gambar 5. Pengukuran Diameter *window*, Sudut Ikatan dan Panjang Ikatan

Berikut data yang diperoleh dari hasil pengukuran diameter *window*, sudut ikatan dan panjang ikatan:

Tabel 6. Hasil Pengukuran Diameter *Window* pada Struktur Zeolit LTA dengan Variasi Kation (Logam Alkali)

Kation	Rumus Struktur	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	d_4 (Å)
-	Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	11,3614	11,9631	12,2571	12,6146
Li ⁺	LiAl ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	11,3389	11,3106	11,076	11,8058
Na ⁺	NaAl ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	11,3754	12,0101	12,3394	12,6722
K ⁺	KAl ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	11,371	12,0073	12,3357	12,663

Keterangan: d_1 = Diameter 1 d_3 = Diameter 3
 d_2 = Diameter 2 d_4 = Diameter 4

Tabel 7. Hasil Pengukuran Sudut Ikatan Al-O-Si, Panjang Ikatan Al-O dan Panjang Ikatan Si-O dari Diameter *Window* pada Struktur Zeolit LTA Terhadap Rasio Si/Al = 2,4286 dengan Variasi Kation (Logam Alkali)

Kation	r (Å)	Rumus Struktur	θ_A	Pi_{A1} (Å)	Pi_{A2} (Å)	θ_B	Pi_{B1} (Å)	Pi_{B2} (Å)
Li ⁺	1,45	LiAl ₉₆ Si ₉₆ O ₃₃₆	119,875	1,63785	1,83245	107,891	1,84016	1,6359
Na ⁺	1,80	NaAl ₆₄ Si ₁₂₈ O ₃₃₆	126,049	1,62265	1,81779	109,102	1,83749	1,65554
K ⁺	2,20	KAl ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₃₆	126,001	1,62251	1,81754	109,091	1,83744	1,6553

Keterangan :

r = jari-jari kation

θ_A = Sudut ikatan (A) Al-O-Si

Pi_{A1} = Panjang ikatan Al-O dari sudut ikatan A

Pi_{A2} = Panjang Ikatan Si-O dari sudut ikatan A

θ_B = Sudut ikatan (B) Al-O-Si

Pi_{B1} = Panjang ikatan Al-O dari sudut ikatan B

Pi_{B2} = Panjang Ikatan Si-O dari sudut ikatan B

Dari data yang diperoleh menunjukkan pada penyisipan kation Li⁺ terjadi pengecilan keempat ukuran diameter *window* jika dibandingkan dengan sebelum penyisipan kation. Sedangkan pada kation Na⁺ terjadi perbesaran keempat ukuran diameter *window* jika dibandingkan penyisipan kation lain dan sebelum penyisipan kation. Hal ini menunjukkan kation Na⁺ dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi pada zeolit LTA.

KESIMPULAN

Dari hasil yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa struktur zeolit LTA dengan rasio Si/Al 2,4286 memiliki kestabilan struktur tertinggi karena memiliki energi minimum paling rendah. Penyisipan kation Li⁺ meningkatkan kestabilan struktur zeolit LTA dan penyisipan kation Na⁺ memiliki diameter rongga terbesar pada struktur zeolit LTA sehingga berpotensi memiliki kapasitas penyerap paling baik.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sugiyanti N. dkk. (2008). *Perubahan Ukuran Rongga Pada Modifikasi Molekul Zeolit ZSM-5 Dengan Variasi Rasio Si/Al dan Variasi Kation Menggunakan Metode Mekanika Molekular*. Tugas Akhir S-1. Semarang: Universitas Negeri Semarang.
- [2] Coombs D.S. dkk. (1997). *Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names*. Canadian Mineralogist : Canada
- [3] Schuth F., Sing K.S.W.dan Weitkamp J. (2002). *Handbook of Porous Solids*. Wiley-VCH : Weinheim, Germany.
- [4] Ginting Simparmin Br dkk. (2019). *Effect of Aging Time in Synthesis of Zeolite Linde Type-A (LTA) from Lampung Natural Zeolite (ZAL) with Step Change Temperature of Hydrothermal Method*. Lampung: Universitas Lampung.
- [5] Scott, M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Markel Dekkel inc., New York
- [6] Kolezynski, A dkk. (2015). *Periodic Model of LTA Framework Containing Various Non-Tetrahedral Cations*. Poland:Department of Silicate Chemistry and Macromolecular Compounds, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology, 30 Mickiewicza Av., 30-059 Krakow.
- [7] Companion, Andrey L. (1991). *Ikatan Kimia*.Bandung: ITB.