

PROSES PEMUTIHAN ZEOLIT SEBAGAI BAHAN PENGISI KERTAS

Mukharomah Nur Aini * dan Lies Indriati

*Staf Peneliti Balai Besar Pulp dan Kertas

BLEACHING PROCESS OF ZEOLITE AS PAPER FILLER

ABSTRACT

Utilization of zeolite as paper filler has not been developed in Indonesia, although zeolite characteristic is similar to characteristic of kaolin, one of the commercial paper fillers. Generally natural zeolite contain high impurities; i.e. Fe_2O_3 that causes the brightness too low to meet the requirement of paper filler. To be used as paper filler, natural zeolite requires processing to improve its brightness through bleaching process.

The experiment of zeolite bleaching with sodium dithionite and EDTA as bleaching agent has been done. Sodium dithionite reduced Fe_2O_3 to FeO that more soluble in water. Amount of FeO and Fe_2O_3 dissolved in water enlarged by anion EDTA that complex ion Fe^{2+} and ion Fe^{3+} . At this experiment, sodium dithionite of 3% and EDTA of 1% was added into zeolite suspension of 25 %. Bleaching was done during 1 hour. This research studied influence of operation variable; i.e. temperature and pH to increasing of zeolite brightness.

The result showed that the bleaching of zeolite with sodium dithionite and EDTA increased zeolite brightness up to 9,25 %. Optimum condition of the bleaching was at pH of 2 and temperature of 70 °C.

Keywords : zeolite, filler, brightness, sodium dithionite, EDTA.

INTISARI

Penggunaan zeolit sebagai bahan pengisi kertas belum banyak dikembangkan di Indonesia, padahal zeolit memiliki karakteristik mirip dengan kaolin yang merupakan salah satu bahan pengisi kertas komersial. Pada umumnya zeolit alam mengandung zat pengotor cukup tinggi diantaranya Fe_2O_3 sehingga derajat putihnya rendah dan belum memenuhi persyaratan bahan pengisi kertas. Agar dapat digunakan sebagai bahan pengisi kertas, zeolit alam perlu diolah untuk ditingkatkan derajat putihnya dengan proses pemutihan.

Penelitian pemutihan zeolit menggunakan bahan pemutih natrium ditionat dan EDTA telah dilakukan. Pada proses pemutihan zeolit, natrium ditionat digunakan untuk mereduksi Fe_2O_3 menjadi FeO yang lebih mudah larut dalam air. Jumlah FeO dan Fe_2O_3 yang terlarut dalam air diperbesar oleh anion EDTA yang mengikat ion Fe^{2+} dan ion Fe^{3+} yang terlarut dalam air. Pada penelitian ini, natrium ditionat 3% dan EDTA 1% ditambahkan ke dalam suspensi zeolit dengan konsentrasi 25 %. Reaksi pemutihan dilakukan selama 1 jam. Penelitian ini mempelajari pengaruh variabel operasi yaitu pH dan temperatur terhadap kenaikan derajat putih zeolit.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pemutihan zeolit dengan natrium ditionat dan EDTA mampu meningkatkan derajat putih zeolit sebesar 9,25 %. Kondisi optimum proses pemutihan terjadi pada pH 2 dan suhu 70 °C.

Kata kunci : zeolit, bahan pengisi kertas, derajat putih, natrium ditionat, EDTA

PENDAHULUAN

Zeolit merupakan suatu jenis mineral yang memiliki sifat mirip kaolin yang merupakan salah satu bahan pengisi kertas komersial, namun pemanfaatannya dalam industri kertas di Indonesia masih belum dikembangkan. Upaya ke arah tersebut telah mulai dirintis dengan dilakukannya penelitian pendahuluan penggunaan zeolit alam lokal yang berasal dari Bayah. Pada percobaan tersebut digunakan zeolit berbentuk serbuk yang dibuat dengan cara penggerusan pada kondisi kering kemudian dilakukan pengayakan menggunakan saringan dengan ukuran mesh tertentu. Hasil analisis sifat kimia dan fisik zeolit yang digunakan pada penelitian yang dilakukan dibandingkan dengan kaolin komersial dapat dilihat pada Tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Komposisi kimia zeolit vs kaolin

Komponen (%)	Zeolit	Kaolin
- SiO ₂	72,60	46,50
- Al ₂ O ₃	11,50	38,20
- Fe ₂ O ₃	1,27	0,51
- TiO ₂	0,22	0,11
- CaO	1,95	0,04
- MgO	0,86	0,09
- K ₂ O	2,29	1,05
- Na ₂ O	0,45	0,10
- Loss on Ignition (LOI)	8,63	13,30

Tabel 2. Sifat fisik zeolit vs kaolin

Parameter	Zeolit	Kaolin
-Kadar air, %	3,33-5,00	-
-pH	6,31-7,23	5
-Daya kakis, mg	17,9-287,8	45
-Densitas, g/ml	2,03-2,04	2,7
-Derajat putih, %	62,82-66,26	>81
-Residu 325 mesh, %	0,4-5,9	-
-Distribusi ukuran partikel		
< 10 µm	39-78	94
< 5 µm	24-55	75
< 2 µm	12-45	48

Dari hasil analisis kimia terlihat bahwa zeolit memiliki kandungan pengotor, diantaranya Fe₂O₃ yang cukup tinggi, sehingga menyebabkan rendahnya derajat putih zeolit. Kandungan silika zeolit yang dianalisa juga terlalu tinggi sehingga menyebabkan daya kakis yang tinggi pula terhadap wire, sedangkan distribusi ukuran partikel masih belum optimal.

Untuk dapat digunakan secara optimal sebagai bahan pengisi kertas, zeolit alam masih harus diolah terlebih dahulu (Indriati, 2005).

Pada penelitian ini dilakukan percobaan untuk meningkatkan salah satu karakteristik zeolit, yaitu derajat putihnya. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh pH dan temperatur terhadap derajat putih zeolit pada proses pemutihan zeolit dengan natrium ditionat dan EDTA.

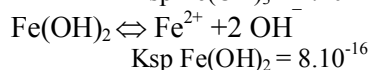
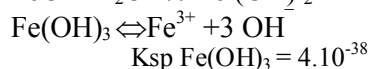
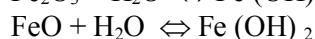
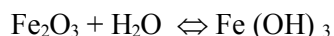
TINJAUAN PUSTAKA

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal alumino silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah dalam kerangka tiga dimensi. Ion ion logam tersebut dapat diganti oleh kation kation lain tanpa merusak struktur zeolit dan dapat menyerap air secara *reversible*. Zeolit biasanya ditulis dengan rumus kimia oksida atau berdasarkan satuan sel kristal M_{2/n}O Al₂O₃ a SiO₂ b H₂O dimana, M adalah logam alkali dan alkali tanah n adalah valensi logam alkali dan alkali tanah, a dan b adalah jumlah molekul silikat dan air (Munson, 1974). Zeolit mempunyai karakteristik mirip dengan kaolin maka proses pemutihan kaolin dapat pula diterapkan pada zeolit.

Percobaan pemutihan kaolin dengan natrium ditionat dan EDTA berjalan efektif pada kisaran pH 1 – 2 dan kisaran pH 5 - 8 (Sumaryono, 1974). Nilai derajat putih zeolit turun pada pH 8,5 sampai pH 14 (Sumaryono, 1975).

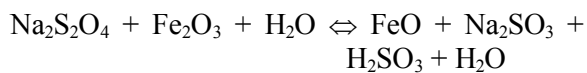
Proses pemutihan kaolin dengan natrium ditionat dan EDTA yang dilakukan pada pH 2 dan suhu 70°C dapat meningkatkan derajat putih kaolin dari 75 % menjadi 85 % (Nugroho, 2000).

Pada dasarnya proses pemutihan zeolit adalah proses untuk memisahkan Fe₂O₃ dan FeO dari zeolit. Pemisahan Fe₂O₃ dan FeO dilakukan dengan melarutkannya dalam air. Reaksi pelarutan Fe₂O₃ dan FeO dalam air adalah sebagai berikut (Underwood, 1990) :



Catatan : K_{sp} adalah hasil kali kelarutan

Dari reaksi di atas terlihat bahwa hasil kali kelarutan Fe_2O_3 dalam air sangat kecil sehingga perlu ditambahkan natrium ditionat untuk mereduksi Fe_2O_3 menjadi FeO yang mempunyai kelarutan lebih besar. Reaksi antara natrium ditionat dan Fe_2O_3 adalah sebagai berikut (Kirk Othmer, 1992) :



Selain natrium ditionat, *chelating agent* EDTA ditambahkan untuk mengkomplekskan ion Fe^{3+} dan Fe^{2+} dimana kompleks ini larut dalam air. Reaksi pengikatan ion Fe^{3+} dan Fe^{2+} oleh EDTA adalah sebagai berikut :

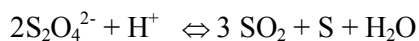


Catatan: Y adalah anion EDTA
Kabs adalah tetapan absolut

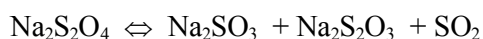
Dengan terikatnya ion besi oleh EDTA maka kesetimbangan reaksi pelarutan Fe_2O_3 dan FeO dalam air akan bergeser ke kanan.

Proses pemutihan dipengaruhi oleh kelarutan Fe_2O_3 dalam air, efektifitas zat pereduksi natrium ditionat, dan reaksi pengkompleksan dengan EDTA. Besarnya kelarutan besi oksida dalam air dipengaruhi oleh pH dan temperatur. Kelarutan besi oksida makin besar apabila nilai pH makin kecil dan suhu makin tinggi (Vogel, 1990).

Natrium ditionat merupakan zat pereduksi yang sangat kuat. Pada pH rendah natrium ditionat dapat mengalami penguraian oleh ion H^+ menurut reaksi :

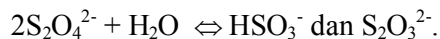


Apabila natrium ditionat padat dipanaskan, maka terjadi reaksi eksoterm dengan melepaskan belerang dioksida pada suhu sekitar 190 °C. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Residu telah kehilangan daya mereduksinya kemudian menjadi indigo dan larutan biru metilana karena telah merupakan suatu campuran dari natrium sulfite dan natrium tiosulfat. Larutan ditionat dalam air juga tidak

stabil pada pH rendah dan suhu tinggi karena akan terdekomposisi menurut reaksi :



Reaksi pengkompleksan besi dengan EDTA dipengaruhi oleh tetapan kestabilan Fe-EDTA. Makin besar tetapan kestabilan Fe-EDTA maka makin banyak ion Fe^{3+} dan Fe^{2+} yang terkomplekskan. Tetapan kestabilan Fe-EDTA semakin kecil dengan naiknya pH (Underwood, 1990).

BAHAN DAN METODA

BAHAN

Bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam yang berasal dari Sukabumi, dengan bentuk serbuk berukuran 200 mesh. Bahan kimia yang digunakan adalah natrium silikat sebagai dispersan, natrium ditionat sebagai zat pereduksi, *chelating agent* EDTA, NaOH dan H_2SO_4 .

METODA

Analisa bahan baku

Analisa kimia zeolit bahan baku meliputi analisa kadar SiO_2 dan Al_2O_3 yang merupakan komponen terbesar zeolit, dan kadar Fe_2O_3 yang merupakan zat pengotor.

Pengujian sifat fisik zeolit meliputi derajat putih, kadar air, residu 325 mesh dan distribusi ukuran partikel

Proses Pemutihan Zeolit

Zeolit dilarutkan dalam aquades sampai terbentuk suspensi dengan konsentrasi 25 % padatan. Ke dalam larutan ditambahkan pendispersi natrium silikat sebanyak 0,25 % berat zeolit. Kemudian larutan diaduk selama 30 menit pada suhu kamar agar zeolit terdispersi dengan baik, kemudian atur pH dengan menambah NaOH 1 N dan/atau H_2SO_4 1N. Setelah itu suhu larutan diatur dengan pemanasan dalam *water bath*. Setelah pH dan suhu yang diinginkan tercapai natrium ditionat sebanyak 3% dan EDTA 1% berat zeolit awal ditambahkan ke dalam larutan kemudian larutan diaduk selama 1 jam dengan menjaga suhu operasi. Setelah reaksi pemutihan selesai, padatan zeolit dipisahkan dari larutan dengan alat sentrifuse, kemudian dicuci dengan aquades

lalu dioven pada suhu 105 °C sampai beratnya konstan.

Percobaan pemutihan zeolit dilakukan pada variasi pH 1, 2, 4, 6, 8 dengan variasi suhu kamar, 50 °C, 70 °C dan 80°C.

Analisa hasil

Analisa zeolit hasil pemutihan meliputi analisa derajat putih, kadar air, kandungan Fe_2O_3 dan kandungan SiO_2 .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik zeolit

Karakteristik zeolit sebelum mengalami proses pemutihan dapat dilihat pada Tabel 3 dan Tabel 4.

Tabel 3. Sifat fisika zeolit

Parameter	Nilai
Derajat putih	64,1 %
Kadar air	4,21 %
Residu 325 mesh, %	6,6 %
Distribusi ukuran partikel	
< 10 μm	51,2 %
< 5 μm	33,8 %
< 2 μm	8,4 %

Dari Tabel 3 di atas terlihat bahwa derajat putih zeolit cukup rendah. Selain itu sisa di atas ayakan 325 mesh masih terlalu tinggi dibandingkan syarat mutu menurut SNI 15-0929-1989 (Kaolin sebagai Bahan Pengisi Kertas) yaitu 0,5 %. Sedangkan distribusi ukuran partikelnya masih belum optimal sehingga apabila zeolit ini dipakai sebagai bahan pengisi kertas, akan menyebabkan sifat optik kertas kurang bagus karena penghamburan cahaya kurang.

Tabel 4. Komposisi kimia zeolit

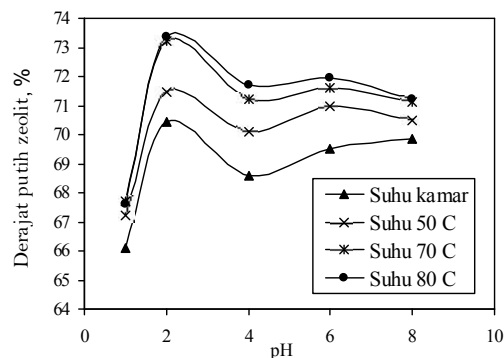
Senyawa	Kadar, %
SiO_2	71,99
Al_2O_3	7,71
Fe_2O_3	0.29

Dari Tabel 4 terlihat kandungan SiO_2 dalam zeolit terlalu tinggi sehingga dapat menyebabkan daya kikis yang tinggi terhadap wire pada mesin kertas. Adanya zat pengotor yaitu Fe_2O_3 dalam zeolit menyebabkan derajat putih zeolit rendah. Untuk meningkatkan derajat

putih zeolit, kandungan Fe_2O_3 dalam zeolit harus diturunkan.

Pengaruh pH

Nilai derajat putih zeolit hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Nilai derajat putih zeolit pada variasi suhu dan pH

Pada pH 1 reaksi pemutihan tidak berjalan dengan baik, sehingga Fe_2O_3 yang dapat dipisahkan sangat sedikit. Hal ini terlihat dari nilai derajat putih yang hanya naik sedikit dari nilai derajat putih bahan baku zeolit. Pada pH yang sangat rendah $Na_2S_2O_4$ terurai oleh ion H^+ menjadi SO_2 , S dan H_2O sehingga jumlah ion ditionat untuk mereduksi Fe_2O_3 menjadi FeO sangat berkurang. Pada pH tersebut kemampuan EDTA untuk mengikat ion besi juga sangat rendah. Faktor yang dominan pada proses pemutihan pada pH ini adalah reaksi pelarutan Fe_2O_3 dalam air pada suasana asam.

Derajat putih mengalami kenaikan yang cukup signifikan pada kenaikan pH 1 ke pH 2. Pada pH 2 kelarutan Fe_2O_3 dalam air cukup besar. Selain itu pada pH 2, $Na_2S_2O_4$ masih cukup stabil dan hanya sedikit mengalami peruraian oleh ion H^+ . Ion ditionat akan mereduksi Fe_2O_3 menjadi FeO yang mempunyai kelarutan dalam air lebih tinggi sehingga Fe_2O_3 yang dipisahkan semakin banyak. Dengan adanya EDTA akan terjadi pengikatan ion besi yang terlarut sehingga reaksi pelarutan Fe_2O_3 dan FeO akan bergeser ke kanan dan makin banyak oksida besi yang dapat dipisahkan. Walaupun kemampuan EDTA untuk mengikat ion besi pada pH tersebut tidak cukup tinggi karena nilai tetapan kestabilan Fe-EDTA masih agak rendah, tetapi pada pH yang rendah kelarutan Fe_2O_3 dan FeO dalam air sangat tinggi sehingga Fe_2O_3 dan FeO yang terlarut dalam air cukup tinggi.

Pada pH 2 ke pH 4 nilai derajat putih menjadi turun. Hal ini karena kelarutan Fe_2O_3 dalam air semakin turun. Sedangkan kemampuan EDTA untuk mengikat ion besi belum mampu mengimbangi turunnya kelarutan Fe_2O_3 dalam air karena naiknya pH.

Pada pH 4 ke pH 6 nilai derajat putih kembali naik karena ion ditionat yang terdekomposisi semakin berkurang sehingga jumlah Fe_2O_3 yang tereduksi menjadi FeO semakin banyak. Jumlah Fe_2O_3 dan FeO yang terlarut akan diperbesar dengan pengikatan ion besi oleh EDTA sehingga keseimbangan reaksi pelarutan besi oksida akan bergeser ke kanan. Walaupun kelarutan Fe_2O_3 dan FeO dalam air semakin berkurang, tetapi kemampuan EDTA dalam mengikat ion besi naik dengan naiknya pH.

Pada pH dari 6 ke 8 nilai derajat putih kembali turun. Hal ini karena kemampuan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ dalam mereduksi tidak mengalami kenaikan yang cukup berarti sedangkan kelarutan besi oksida menurun. Walaupun kemampuan EDTA untuk mengkomplekskan ion logam meningkat tetapi tidak dapat mengimbangi penurunan kelarutan besi oksida. Pada temperatur kamar nilai derajat putih zeolit masih naik sedikit. Hal ini disebabkan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ tidak terurai pada suhu kamar dan pH mendekati netral.

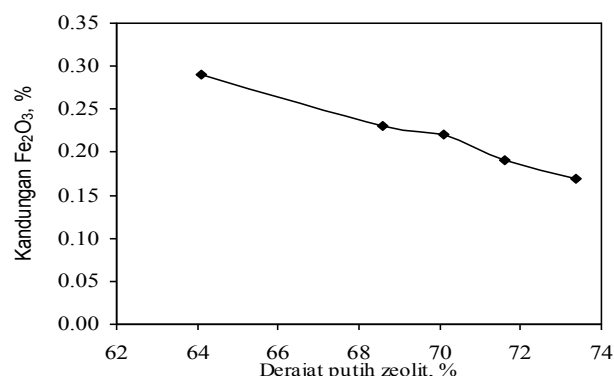
Pengaruh suhu

Kenaikan suhu proses pemutihan akan meningkatkan nilai derajat putih karena kelarutan besi oksida dalam air makin meningkat. Pengaruh suhu terhadap derajat putih mempunyai kecenderungan makin besar pada pH makin rendah, karena pada pH makin rendah kelarutan besi oksida dalam air makin besar. Pengecualian terjadi pada pH 1 dari kenaikan suhu 70 °C sampai 80 °C derajat putih turun sedikit karena pada pH rendah dan suhu tinggi ion ditionat dalam air tidak stabil dan terurai menjadi HSO_3^- dan $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Hubungan derajat putih zeolit dan kandungan Fe_2O_3 dalam zeolit

Hubungan antara derajat putih zeolit dengan kandungan Fe_2O_3 pada zeolit dapat dilihat pada Gambar 2.

Derajat putih zeolit dipengaruhi oleh kandungan Fe_2O_3 dalam zeolit. Seperti terlihat pada Gambar 2, derajat putih zeolit makin naik dengan berkurangnya kandungan Fe_2O_3 .



Gambar 2. Hubungan derajat putih zeolit dengan kandungan Fe_2O_3

Berdasarkan percobaan yang dilakukan, kondisi optimum proses pemutihan zeolit menggunakan natrium ditionat sebanyak 3% dan EDTA 1% diperoleh pada pH 2 dan suhu 70 °C, yang menghasilkan zeolit dengan karakteristik sebagai berikut :

- Derajat putih : 73,2 %
- Kadar air : 4,76 %
- SiO_2 : 82,12 %
- Fe_2O_3 : 0,17 %

Selain meningkatkan derajat putih zeolit, proses pemutihan ini ternyata juga meningkatkan kandungan SiO_2 dalam zeolit. Kadar air dalam zeolit hasil pemutihan relatif tidak berubah dan memenuhi syarat mutu menurut SNI 15-0929-1989, untuk kadar air yaitu maksimum 5 %.

Apabila dibandingkan dengan syarat mutu menurut SNI 15-0929-1989, untuk derajat putih yaitu minimal 78 % maka zeolit hasil percobaan belum memenuhi persyaratan.

KESIMPULAN

1. Kondisi optimum proses pemutihan zeolit menggunakan natrium ditionat sebanyak 3 % dan EDTA 1 % diperoleh pada pH 2 dan suhu 70 °C dan dapat meningkatkan derajat putih zeolit sebesar 9,1 % sehingga diperoleh hasil derajat putih 73,2 %.
2. Penggunaan zeolit sebagai bahan pengisi kertas mempunyai prospek untuk menggantikan kaolin walaupun nilai derajat putih yang diperoleh belum mencapai persyaratan minimal SNI 15 –

0929 – 1989 (Kaolin sebagai Bahan Pengisi Kertas). Untuk itu perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk meningkatkan derajat putih zeolit

DAFTAR PUSTAKA

1. Indriati, L., Rismijana J, 2005, *Kajian Prospek Pemanfaatan Zeolit pada Industri Kertas*, Berita Selulosa vol 40, No. 2, Des 2005
 2. Kirk Othmer , 1992, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4-ed, vol. 4, John Wiley & Sons.
 3. Munson, R.A., 1974, *Natural Zeolites: Their Properties, Occurences, and Uses*, Mineral, Sci.Eng, Vol. 6.
 4. Nugroho, A., Agung, 2000, *Proses Pemutihan Kaolin Cicalengka untuk Pelapis Kertas*, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri ITB.
 5. SNI 15-0929-1989 *Kaolin sebagai Bahan Pengisi Kertas*.
 6. Sumaryono, 1974, *Percobaan Pendahuluan Proses Pemutihan Kaolin Belitung dan Trenggalek*, Direktorat Pertambangan Balai Penelitian Tambang dan Pengolahan Bahan Galian
 7. Sumaryono, 1975, *Percobaan Percobaan Dasar Pemutihan Kaolin*, Direktorat Pertambangan Balai Penelitian Tambang dan Pengolahan Bahan Galian
 8. Underwood, Day, 1990, *Analisa Kimia Kuantitatif*, ed. 2, Erlangga, Surabaya.
 9. Vogel, 1990, *Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semi Makro*, ed. 5, PT Kalman Media Pustaka, Jakarta.
-