

Simulasi Pola Difraksi Sinar-X Berbagai Jenis Mineral Zeolit Alam dengan Program Rietan

Supandi Suminta

Pusat Penelitian dan Pengembangan Iptek Bahan
Badan Tenaga Nuklir Nasional
E-mail: supandi_1@yahoo.com

ABSTRAK

Analisis struktur kristal mineral dapat dilakukan melalui suatu teknik simulasi difraksi sinar-X dengan program Rietan. Program simulasi ini menghasilkan informasi pola difraksi struktur kristal yang representatif bagi material zeolit tersebut. Sebagai masukan pada program ini ada dua bagian besar yakni 1. **parameter global** yaitu parameter untuk mengoreksi titik nol pola difraksi : zero-point shift dan parameter untuk menghitung latar belakang : parameter background, 2. **parameter fasa dependent** yaitu parameter untuk menyesuaikan intensitas yang terintegrasi : faktor skala, preferred-orientation, parameter profil dan parameter struktur seperti lattice, fraksi koordinat, faktor occupation dan vibrasi termal isotropik (B). Keluaran yang diperoleh dari program simulasi ini berupa grafik (Igor pro) profil pola difraksi dan data struktur kristal yang memberikan gambaran tentang profil dan jenis (phase) mineral zeolit tersebut. Sebagai contoh aplikasi pada analisis struktur kristal tujuh jenis mineral zeolit alam yakni clinoptilolite, heulandite, mordenite, analcime, phillipsite, chabazite dan erionite. Hasil simulasi dalam bentuk grafik profil pola difraksi dan informasi data struktur kristal (output) menunjukkan hasil yang signifikan dan representatif dari ke tujuh fasa zeolit tersebut. Aplikasi pada jenis zeolit lain atau pada bahan kristal pada umumnya dapat dengan mudah dilakukan pula. Program ini sifatnya aplikatif dan relatif mudah diterapkan. Program simulasi RIETAN ini diharapkan dapat membantu pihak-pihak yang melakukan analisis karakterisasi/ identifikasi zeolit secara kualitatif seperti peneliti, industriawan, pengusaha, produsen, geolog dan semua pemerhati/pengguna yang menggeluti bidang zeolit.

Kata Kunci: Pola difraksi sinar-X, zeolit alam, program Rietan

ABSTRACT

SIMULATION OF X-RAY DIFFRACTION PATTERN OF A VARIOUS KINDS OF NATURAL ZEOLITE CRYSTAL USING RIETAN PROGRAM. The simulation analysis of natural zeolite crystal structure have been carried out using RIETAN program. The simulation results provide diffraction pattern of some crystal structure data representing as zeolite materials. There are two sets of input data : First Global parameter : a. parameter to correct the zero-point shift of the diffraction pattern : zero-point error,Z, b. parameter to calculate the background : background parameters. Second : Phase-dependent parameters : a. parameter to adjust integrated intensities :scale factor,S, b. preferred orientation parameters, c. profile parameters :FWHM parameters,d parameters to determine peak position : lattice parameters and e.crystal structure parameters: fractional coordinates. The output data contain some information such as:profile diffraction pattern, R factor, final adjusted parameters and their estimated standard deviations, lattice parameters and unit cell volume, structure parameters, number and weight of each species in the unit cell and density,and summary of reflection such as : hkl, 2 theta, d, observation intensity, calculated intensities and structure factors. These output data provide diffraction patterns for some zeolite phases, i.e. : clinoptilolite, heulandite, mordenite, analcime, phillipsite, chabazite and erionite. Results show that was significant and the application can be used for all kind of zeolites and other crystal materials in general applications. The program can be applied easily and the resulting patterns represent all phases significantly. RIETAN simulation program is expected to help hope that helpful suggestion for all people who are identification and characterisation of zeolites qualitatively.

Keywords: X-ray diffraction pattern, natural zeolite, Rietan program

PENDAHULUAN

Potensi zeolit alam di Indonesia sangat besar karena Indonesia dilalui gugusan gunung berapi. Zeolit terbentuk dari abu vulkanik yang telah mengendap jutaan tahun [1]. Para ahli kristalografi dan mineralogi telah mengklasifikasi zeolit ke dalam golongan tersendiri yakni kristal mineral. Kristal mineral ini mempunyai kerangka (*framework*) berbentuk sangkar (*cage*) disertai rongga (*cavity*) dan saluran (*channel*) yang ditempati oleh alkali atau alkali tanah dan air. Kurang lebih telah ditemukan 50 lokasi yang mengandung mineral zeolit yang tersebar di Sumatra, Jawa, Bali, Nusa Tenggara, Sulawesi, Maluku dan Irian Jaya. Deposit yang telah ditambang baru dilakukan di Sumatra dan Jawa antara lain di Lampung, Bayah, Nanggung, Nagrek, Cikalong dan Cipatujuh (Suwardi, IPB) [2].

Sampai saat ini baru 7-8 jenis mineral zeolit dalam batuan sedimen yang diketahui mempunyai arti ekonomi dan ditemukan di Indonesia yaitu *Clinoptilolite*, *Heulandite*, *Mordenite*, *Analcime*, *Filipsite*, *Erionite*, *Ferrierite* dan *Kharbazite* [3]. *Clinoptilolite*, dan *Mordenite* adalah dua jenis zeolit alam yang populer dan banyak ditemukan di Indonesia. Zeolit dapat digunakan untuk berbagai keperluan di bidang industri, pertanian, perikanan, peternakan, perlindungan terhadap lingkungan, kosmetik, dll. Dengan banyaknya fungsi zeolit ini, maka pendaayagunaan dapat lebih ditingkatkan sehingga potensi sumber alam yang melimpah ini menjadi lebih bermanfaat. Pada umumnya para pengusaha dan pengelola bahkan peneliti sekalipun memiliki pengetahuan sangat terbatas tentang struktur kristal, dan sifat-sifat zeolit serta informasi tentang kegunaannya. Oleh karena itu zeolit yang melimpah sampai saat ini belum dimanfaatkan secara optimal.

Karena zeolit merupakan bahan yang dapat digunakan untuk berbagai keperluan, maka sebaiknya identifikasi struktur kristal zeolit untuk masing-masing keperluan harus diketahui dengan jelas. Informasi tentang kualitas zeolit sangat diperlukan baik oleh konsumen maupun produsen. Standar kualitas ditentukan berdasarkan parameter yang berkaitan dengan kegunaan zeolit.

Standar kualitas untuk industri berbeda dengan standar kualitas untuk pertanian. Untuk keperluan ekspor standar kualitas zeolit harus memperhatikan permintaan negara pengimpor. Penelitian implementasi zeolit artinya penelitian yang langsung dapat dimanfaatkan oleh masyarakat khususnya para petani dan industriawan telah banyak dilakukan, tetapi hasil penelitian ini setelah digunakan di lapangan ada yang berhasil dan ada pula yang tidak. Faktor ketidakberhasilan ini banyak sekali diantaranya karena kondisi tanah atau jenis zeolit (*phase*) yang tidak cocok atau kualitas zeolit yang tidak baik.

Difraksi Sinar-X [4]

Dari sudut pandang kristalografi sinar-X, kristal merupakan ruang pola tiga-dimensi kerapatan elektron (*electron density*). Susunan internal elektron dalam kisi kristal ini dapat menentukan kedudukan arah dan intensitas hamburan sinar-X. Terjadinya pengumpulan atom-atom dalam kristal dapat menghasilkan **simetri** distribusi kerapatan elektron dan bentuk serta ukuran pengulangan bagian terkecil dari ruang tiga-dimensi suatu kristal. Bagian terkecil ini dikenal sebagai sel satuan atau disebut juga volume sel satuan. Di dalam sel satuan banyak mengandung informasi **struktur** seperti **posisi atom** dan **simetri** kristal.

Volume sel satuan dibatasi oleh parameter tiga sumbu (kisi) a, b dan c dan tiga sudut α, β dan γ . Tujuh bentuk sel satuan yang berbeda dapat dibentuk oleh parameter-parameter ini, dikenal sebagai sistim kristal konvensional. Tujuh sel satuan ini, bila dikombinasikan dengan posisi atom-atomnya akan menghasilkan 14 kisi Bravais.

Dalam sebuah atom, elektron-elektron didistribusikan secara kontinu sebagai kerapatan awan elektron (*electron density*). Persamaan hukum Bragg menunjukkan bahwa famili tiap bidang (hkl) merefleksikan sinar-X pada sudut yang berbeda. Selama bidang refleksi (indeks Miller) dihubungkan dengan parameter sel, posisi puncak dalam profil pola difraksi sinar-X secara langsung dapat memberikan penggunaan *space group* suatu kristal. Pengukuran intensitas (I_{hkl}) ditentukan oleh penguatan bidang(hkl) dari refleksi sinar-X.

Tambahan, bahwa tiap atom r , mempunyai kerapatan elektron yang berbeda. Dalam sinar-x tiap atom memberikan hamburan elektron masing-masing. Hamburan dari distribusi elektron atom r , diwakili oleh faktor hamburan, f_r .

Sejumlah kontribusi seluruh atom dalam *lattice*, dan *scattering* dengan *atomic positions* x, y, z didefinisikan sebagai F_{hkl} (faktor struktur) dinyatakan dengan rumus berikut :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1)$$

Keterangan :

f_j = faktor hamburan(*scattering*) atom yang ke j

hkl = indeks Miller bidang refleksi (hkl)

x_j, y_j, z_j = raksi koordinat atom ke j dalam sel satuan

Intensitas difraksi dihitung dengan rumus :
 $I = (F_{hkl})^2$.

Penentuan struktur kristal mineral zeolit dapat dilakukan dengan metode difraksi. Difraksi adalah suatu metode eksperimen hamburan elastis, dimana proses transfer/perubahan energi dapat diabaikan dalam proses hamburan tersebut. Informasi yang diperoleh dari metode difraksi ini yakni data koordinat atom-atom dalam kristal mineral zeolit yang mendasari sifat dan karakteristik bahan pada umumnya.

Beberapa metode difraksi yang dapat dilakukan sehubungan dengan penentuan koordinat atom-atom yaitu difraksi sinar-X dan neutron. Kedua metode ini saling mengisi (komplemen), ada bahan yang baik ditentukan oleh sinar-X dan sebaliknya tidak baik oleh neutron. Sebagai contoh suatu bahan yang baik ditentukan oleh neutron yakni yang mempunyai unsur ringan seperti oksigen dan hidrogen. Dalam beberapa hal penggunaan neutron untuk penelitian bahan sering memberikan informasi yang tidak mungkin diperoleh dengan teknik lainnya. Hal ini disebabkan neutron mempunyai sifat-sifat khusus yang menguntungkan.

Prinsip dasar dari masing-masing metode difraksi adalah sama yaitu harus memenuhi hukum Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$). Bila seberkas sinar-X jatuh pada suatu bahan, maka berkas ini akan didifraksikan oleh bidang kristal yang disusun oleh atom-atom

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

(ion). Besarnya sudut difraksi θ , tergantung pada panjang gelombang target λ , dan jarak antar bidang d . Interferensi konstruktif akan muncul jika perbedaan lintasan adalah kelipatan bilangan bulat n untuk panjang gelombang tersebut.

Rietan [5]

Penggunaan program komputer dalam simulasi merupakan pilihan yang sangat menarik dan semakin penting. Dengan tersedianya sarana komputer yang dapat melakukan perhitungan dengan cepat maka peranan program simulasi menjadi semakin menonjol dalam menyelesaikan hasil-hasil penelitian. Pemanfaatan program simulasi dapat menghemat waktu dengan hasil akhir yang dapat diandalkan.

RIETAN (**RIET**veld **AN**alysis) adalah merupakan suatu paket perangkat lunak (*software*) komputer yang telah dikembangkan penggunaannya dalam metode **Rietveld** untuk menganalisis data difraksi neutron maupun difraksi sinar-x. Keunggulan metode Rietveld dibanding dengan metode lain adalah dapat memisahkan puncak-puncak pola difraksi yang saling bertumpuk dan kompleks. Simulasi pola difraksi dapat dilakukan pula oleh program ini.

Prinsip dasar dari metode Rietveld adalah menghitung intensitas pola difraksi titik demi titik berdasarkan model perhitungan yang kemudian dicocokkan dengan intensitas pola difraksi dari pengamatan. Perhitungan intensitas tersebut melibatkan fungsi profil puncak difraksi yang tergantung dari ukuran butiran, resolusi alat dan lain-lain. Proses pencocokan itu sendiri dapat dilakukan dengan metode *least squares* atau metode optimasi [6]. Software RIETAN menggunakan metode *least squares marquardt*. Untuk software simulasi RIETAN metode *least squares marquardt* tidak digunakan.

Metode Rietveld menganggap bahwa setiap titik pada pola difraksi sebagai suatu pengamatan tunggal yang mungkin mengandung kontribusi sejumlah refleksi Bragg yang berbeda. Untuk mewujudkan hal ini dipilih fungsi yang sesuai dengan bentuk profil puncak yang muncul pada pola difraksi suatu kristal. Intensitas yang diamati (hasil percobaan), $Y_i(0)$ pada step tertentu i , dimodelkan/dicocokkan oleh

intensitas hasil perhitungan $Y_i(c)$ sebagai berikut :

$$Y_i(\theta) = \sum_k s |F_k|^2 m_k P_k L(\theta) G(\Delta\theta_{ik}) + Y_{ib}(c)$$

$$|F_k|^2 = |F_k(\text{crystal})|^2$$

bila bahan bersifat magnetik, maka persamaan menjadi :

$$|F_k|^2 = |F_k(\text{crystal})|^2 + |F_k(\text{magn})|^2$$

(4)

$$\Delta\theta_{ik} = \theta_i - \theta_k$$

(5)

Keterangan :

k	= jumlah refleksi
s	= faktor skala
F_k	= faktor struktur
m_k	= multiplisitas
P_k	= faktor koreksi untuk kecenderungan berorientasi
$L(\theta_k)$	= faktor Lorentz dan polarisasi
$G(\Delta\theta_{ik})$	= fungsi bentuk profil
$Y_{ib}(c)$	= intensitas latar belakang (<i>background</i>)
θ_i	= sudut hamburan
θ_k	= sudut Bragg
$F_k(\text{crystal})$	= faktor struktur kristal
$F_k(\text{magn})$	= faktor magnetik = 0 untuk bahan yang tidak bersifat magnetik

Penelitian tentang struktur kristal zeolit sangat jarang dilakukan di Indonesia, oleh karena itu penulis mencoba mempelajari penelitian struktur ini dengan cara simulasi menggunakan program RIETAN. Penelitian ini bertujuan untuk identifikasi struktur pada tujuh jenis zeolit alam sehingga dapat memberikan gambaran profil pola difraksi yang representatif. Data informasi ini dapat diaplikasikan sebagai acuan untuk identifikasi cuplikan zeolit alam secara kualitatif. Hasil penelitian ini diharapkan dapat membantu dan memudahkan identifikasi serta dapat dilakukan sendiri oleh pihak-pihak yang melakukan analisis identifikasi zeolit secara kualitatif seperti peneliti, industriawan, pengusaha, produsen, geolog dan semua pengguna yang menggeluti bidang zeolit. Sedangkan data struktur material zeolit yang lengkap tersedia dalam Atlas Zeolit yang disusun oleh IZA (International Zeolite Association).

METODE

Program simulator RIETAN dibuat oleh F.Izumi dan Y.Hamaguchi dan dipasang pada Macintosh Computer. Metode yang digunakan adalah analisis struktur dengan teknik Rietveld menggunakan program RIETAN. Simulasi profil pola difraksi dapat dilakukan pula oleh program ini. Analisis metode Rietveld yang akan dilakukan adalah dengan cara memasukkan dua jenis data yaitu data parameter struktur kristal dan intensitas.

Data parameter struktur kristal adalah data masukan suatu model perhitungan yang diajukan sedangkan data intensitas berasal dari intensitas difraksi sinar-X suatu sampel. Untuk analisis simulasi data intensitas yang berasal dari XRD tidak perlu dimasukkan. Hasil pengolahan program RIETAN akan memberikan informasi berupa data parameter struktur, data intensitas hasil perhitungan dan profil pola difraksi.

File program yang akan dirubah nilai parameternya (misalnya *mordenit*) disimpan dalam file ***mordenit.ins***, Dengan cara *drop and drag* melalui software ***BBE.dit.lite*** akan keluar teks program. Setelah semua nilai parameter struktur dimasukkan, kemudian diproses melalui software ***RIETAN'97***. Dengan keluaran berupa teks RIETAN. Teks ini adalah *print out* hasil proses Rietan (*output from RIETAN*) dan disimpan dalam file ***mordenit.lst***. Kemudian *mordenit.lst* diproses dengan software *Igor Pro* untuk menampilkan profil pola difraksi sampel tersebut dan disimpan dalam file ***mordenit.pat***. Selanjutnya dilakukan pula analisis pada zeolit lainnya dengan prosedur yang sama.

Data lengkap parameter struktur kristal dari beberapa jenis mineral zeolit alam yang akan diajukan sebagai data masukan yakni *clinoptilolite*, *heundalite*, *mordenite*, *erionite*, *chabazite*, *analcime* dan *phillipsite* dapat dicari pada buku *Atlas of Zeolite Structure types*, IZA Structure commission (1978). Proses simulasi RIETAN dilakukan dengan cara mengasumsikan bahwa setiap jenis zeolit (disebut fasa) memiliki parameter kisi, grup ruang dan posisi atom dalam sel satuan sebagai data masukan seperti berikut :

1. **Clinoptilolite, HEU (fasa 1)**
 - parameter kisi : $a = 17,662$, $b = 17,911$, $c = 7,407 \text{ \AA}$
 - sudut antar kisi : $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116,4^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$
 - grup ruang : [C12/m1](#) (No. 12)
2. **Heulandite, HEU (fasa 2)**
 - parameter kisi : $a = 17,767$, $b = 17,958$, $c = 7,431 \text{ \AA}$
 - sudut antar kisi : $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115,93^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$
 - grup ruang : [C12/2m1](#) (No. 12)
3. **Mordenite, MOR (fasa 3)**
 - parameter kisi : $a = 18,11 \text{ \AA}$, $b = 20,53 \text{ \AA}$, $c = 7,528 \text{ \AA}$
 - sudut antar kisi : $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$
 - grup ruang : [Cmcm](#) (No. 63)
4. **Eriorite, ERI (fasa 4)**
 - parameter kisi : $a = 13,27 \text{ \AA}$, $b = 13,27 \text{ \AA}$, $c = 15,05 \text{ \AA}$
 - sudut antar kisi : $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 90,00^\circ$ dan $\gamma = 120,00^\circ$
 - grup ruang : P63/mmc (No.194)
5. **Chabazite, CHA (fasa 5)**
 - parameter kisi : $a = 9,459 \text{ \AA}$, $b = 9,459 \text{ \AA}$, $c = 9,459 \text{ \AA}$
 - sudut antar kisi : $\alpha = 94,07^\circ$, $\beta = 94,07^\circ$ dan $\gamma = 94,07^\circ$
 - grup ruang : R-3mR (No. 166)
6. **Analcime, ANA (fasa 6)**
 - parameter kisi : $a = 13,73 \text{ \AA}$, $b = 13,73 \text{ \AA}$, $c = 13,73 \text{ \AA}$
 - sudut antar kisi : $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$

- grup ruang : Ia-3d (No. 230)
7. **Phillipsite, PHI (fasa 7)**
 - parameter kisi : $a = 9,865 \text{ \AA}$, $b = 14,30 \text{ \AA}$, $c = 8,668 \text{ \AA}$
 - sudut antar kisi : $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 124,2^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$
 - grup ruang : P21/m (No. 11)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Puncak refleksi yang muncul pada kondisi simetri sangat banyak (berdasarkan parameter masukan yang diajukan). Untuk memudahkan analisis diambil tiga sampai empat puncak pada sudut 2 theta kecil atau d_{hkl} besar seperti terlihat pada Tabel 1 sampai dengan 7 berikut :

Fasa 1 (clinoptilolite) dan Fasa 2 (Heulandite)

Fasa 1 dan 2 memiliki sistim kristal yang sama yakni monoklinik. Fasa ini menunjukkan nilai data struktur yang tidak jauh berbeda, sehingga kedua jenis zeolit *clinoptilolite* dan *heulandite* ini sulit untuk dibedakan dan keduanya termasuk kategori *structure type code* : HEU. Yang membedakan kedua zeolit ini adalah jumlah atom Si dan Al dalam sel satuan : untuk klinoptilolit : Si =30 dan Al = 6 atom, dan untuk heulandit : Si = 27 dan Al = 9 atom.

Tabel 1 : Data struktur dan refleksi yang muncul pada zeolit clinoptilolite

parameter kisi : $a = 17,662$, $b = 17,911$, $c = 7,407 \text{ \AA}$, Volume sel satuan = $2098,8 \text{ \AA}^3$
 sudut antar kisi : $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116,4^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$, grup runag : C12/m1 (No. 12)
monoclinic, rumus kimia dalam sel satuan : $\text{Na}_{1,84} \text{K}_{1,76} \text{Mg}_{0,20} \text{Ca}_{1,24} (\text{Si}_{29,84} \text{Al}_{6,16} \text{O}_{72}) \cdot 21,36 \text{H}_2\text{O}$

hkl	2 theta	d_{hkl}	$I(\text{cal}) = I_t/I_o$	F (struktur)	Multiplisitas
110	7.45	11.86	50.26	26.17	4
020	9.87	8.96	100.00	219.00	2
200	11.18	7.91	19.82	156.71	2

Tabel 2 : Data struktur dan refleksi yang muncul pada zeolit heulandite

parameter kisi : $a = 17,767$, $b = 17,958$, $c = 7,431 \text{ \AA}$, Volume sel satuan = $2132,2 \text{ \AA}^3$
 sudut antar kisi: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115,93^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$, grup ruang : [C12/2m1](#) (No. 12)
monoclinic, rumus kimia dalam sel satuan : $\text{K}_{8,48} (\text{Si}_{26,64} \text{Al}_{9,36} \text{O}_{72}) \cdot 18,00 \text{H}_2\text{O}$

hkl	2 theta	d_{hkl}	$I(\text{cal}) = I_t/I_o$	F (struktur)	Multiplisitas
110	7.43	11.94	32.94	26.17	4
020	9.85	8.98	100.00	219.00	2
200	11.12	7.98	19.82	156.71	2

Fasa 3 (Mordenite)

Fasa 3, memiliki sistim kristal ortorombik. Bila dibandingkan dengan fasa 1 dan 2 (pada 2 theta antara 5 -12 derajat), fasa 3 memiliki nilai indeks Miller refleksi bidang (hkl) yang sama, akan tetapi letak posisi 2 theta atau d berbeda. Namun bila kita perhatikan pada refleksi bidang hkl (020) fasa 1,2 dan refleksi bidang hkl (200) fasa 3 terletak pada sudut 2 theta yang berimpit berturut turut yakni 9,87, 9,85 dan 9,76 derajat. Data inilah yang menyulitkan analisis berdasarkan Tabel Hanawalt. Untuk membedakan fasa 1, 2 dari fasa 3 adalah dengan melihat puncak dari bidang yang sama yakni refleksi bidang hkl (110) yang muncul pada posisi sudut 2theta berbeda. Fasa 1,2 muncul pada sudut 2 theta 7,45 derajat atau $d = 11,9 \text{ \AA}$, sedangkan fasa 3 pada sudut 6,50 derajat atau $d = 13,6 \text{ \AA}$. Yang lebih jelas lagi untuk membedakan kedua fasa HEU dan MOR ini adalah dengan memperhatikan indeks Miller refleksi bidang hkl (200) yang pada fasa 1,2 terletak pada sudut 2 theta 11,18 derajat atau $d = 7,91 \text{ \AA}$, sedangkan pada fasa 3 terletak pada posisi sudut 2 theta 9,76 derajat atau $d = 9,1 \text{ \AA}$. Puncak-puncak

lain pada sudut 2 theta yang lebih besar atau jarak antar bidang d yang lebih kecil dari kedua fasa tersebut tidak dapat dianalisis karena terletak pada sudut yang sangat berdekatan sehingga puncaknya berimpit.

Fasa 4 (Eriorite)

Pada fasa 4 (eriorite) puncak yang berasal dari refleksi bidang hkl dengan indeks Miller (100) muncul pada posisi sudut 2 theta 7,69 derajat atau jarak antar bidang, $d = 11,49 \text{ \AA}$ (100), diikuti dengan refleksi bidang hkl (101) dan seterusnya (Tabel 4). Fasa 4 memiliki sistim kristal heksagonal.

Fasa 5 (Chabazite)

Pada fasa 5 (chabazite) puncak yang berasal dari refleksi bidang hkl dengan indeks Miller (100) muncul pada posisi sudut 2 theta 9,41 derajat dan mendekati nilai yang sama dengan jarak antar bidang, $d = 9,39 \text{ \AA}$, diikuti refleksi bidang hkl (-110) atau jarak antar bidang, $d = 6,92 \text{ \AA}$ dan seterusnya (Tabel 5). Fasa 5 memiliki sistim kristal Trigonal.

Tabel 3 : Data struktur dan refleksi yang muncul pada zeolit mordenite

parameter kisi: $a = 18,11 \text{ \AA}$, $b = 20,53 \text{ \AA}$, $c = 7,528 \text{ \AA}$, Volume sel satuan = $2798,9 \text{ \AA}^3$
sudut antar kisi : $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$, grup ruang : **Cmcm** (No. 63) *Orttorombic*,
rumus kimia dalam sel satuan : $\text{Na}_{8,0} (\text{Si}_{40,0} \text{Al}_{8,0} \text{O}_{96}) \cdot 25,0 \text{ H}_2\text{O}$

hkl	2 theta	d_{hkl}	$I(\text{cal}) = I_t/I_o$	F (struktur)	Multiplisitas
110	6.50	13.58	100.00	149.55	4
020	8.61	10.27	13.08	101.39	2
200	9.76	9.06	56.57	239.19	2

Tabel 4 : Data struktur dan refleksi yang muncul pada zeolit eriorite

parameter kisi : $a = 13,27 \text{ \AA}$, $b = 13,27 \text{ \AA}$, $c = 15,05 \text{ \AA}$, Volume sel satuan = $2295,1 \text{ \AA}^3$
sudut antar kisi : $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$ dan $\gamma = 120.0^\circ$, grup ruang : **P 63/m m c** (No. 194) *hexagonal*
rumus kimia dalam sel satuan: $\text{Na}_{1,86} \text{K}_{2,00} \text{Mg}_{0,68} \text{Ca}_{1,32} (\text{Si}_{27,00} \text{Al}_{9,00} \text{O}_{72}) \cdot 10,92 \text{ H}_2\text{O}$

hkl	2 theta	d_{hkl}	$I(\text{cal}) = I_t/I_o$	F (struktur)	Multiplisitas
100	7.69	11.49	100.00	183.13	6
101	9.68	9.13	17.66	68.59	12
002	11.75	7.52	16.83	199.53	2
110	13.33	6.63	27.49	167.27	6

Tabel 5 : Data struktur dan refleksi yang muncul pada zeolit *chabazite*

parameter kisi : $a = 9,459 \text{ \AA}$, $b = 9,459 \text{ \AA}$, $c = 9,459 \text{ \AA}$, Volume sel satuan = $838,1 \text{ \AA}^3$
 sudut antar kisi: $\alpha = 94,07^\circ$, $\beta = 94,07^\circ$ dan $\gamma = 94,07^\circ$
 grup ruang : R-3mR (No. 166) *Trigonal (Rhombohedral Setting)*
 rumus kimia dalam sel satuan : $\text{Na}_{4,16} (\text{Si}_{8,16} \text{ Al}_{3,84} \text{ O}_{24}) \cdot 8,39 \text{ H}_2\text{O}$

hkl	2 theta	d_{hkl}	$I(\text{cal}) = I_t/I_o$	F (struktur)	Multiplisitas
100	9.41	9.39	100.00	63.28	6
-110	12.78	6.92	19.27	37.63	6
111	17.52	5.05	11.24	69.54	2
-210	20.43	4.34	50.16	69.38	12

Tabel 6 : Data struktur dan refleksi yang muncul pada zeolit *analcime*

parameter kisi : $a = 13,73 \text{ \AA}$, $b = 13,73 \text{ \AA}$, $c = 13,73 \text{ \AA}$, Volume sel satuan = $2588,3 \text{ \AA}^3$
 sudut antar kisi : $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$
 grup ruang : Ia-3d (No. 230) *cubic*
 rumus kimia dalam sel satuan : $\text{Na}_{16,08} (\text{Si}_{32,16} \text{ Al}_{15,84} \text{ O}_{96}) \cdot 16,00 \text{ H}_2\text{O}$

hkl	2 theta	d_{hkl}	$I(\text{cal}) = I_t/I_o$	F (struktur)	Multiplisitas
211	15.79	5.61	55.68	153.74	24
220	18.26	4.85	13.94	126.14	12
400	25.94	3.43	100.00	686.17	6
332	30.51	2.93	51.78	292.78	24

Tabel 7: Data struktur dan refleksi yang muncul pada zeolit *phillipsite*

parameter kisi : $a = 9,865 \text{ \AA}$, $b = 14,30 \text{ \AA}$, $c = 8,668 \text{ \AA}$, Volume sel satuan = $1011,3 \text{ \AA}^3$
 sudut antar kisi : $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 124,2^\circ$ dan $\gamma = 90^\circ$, grup ruang : P21/m (No. 11) *monoclinic*,
 rumus kimia dalam sel satuan : $\text{K}_{2,00} \text{ Ca}_{1,50} (\text{Si}_{10,00} \text{ Al}_{5,00} \text{ O}_{32}) \cdot 12,00 \text{ H}_2\text{O}$

hkl	2 theta	d_{hkl}	$I(\text{cal}) I_t/I_o$	F (struktur)	Multiplisitas
-101	10.92	8.09	47.06	53.54	2
001	12.33	7.17	70.44	74.08	2
011	13.81	6.41	37.86	43.04	4
120	16.47	5.38	38.95	52.22	4
041	27.86	3.20	100.00	143.95	4

Fasa 6 (Analcime)

Pada fasa 6 (*Analcime*) puncak yang berasal dari refleksi bidang hkl dengan indeks Miller (211) muncul pada posisi sudut 2 theta yang cukup besar yakni 15,79 derajat dengan jarak antar bidang, d yang kecil yakni $5,61 \text{ \AA}$ (Tabel 6). Fasa 6 memiliki sistim kristal kubik.

Fasa 7 (Phillipsite)

Pada fasa 7 (*Phillipsite*) puncak yang berasal dari refleksi bidang hkl dengan indeks Miller (-101) muncul puncak pada posisi sudut 2 theta 10,92 derajat dengan jarak antar bidang, $d = 11,49 \text{ \AA}$. Selanjutnya

puncak ini diikuti oleh refleksi bidang hkl

(001) pada posisi sudut 2 theta 12,33 derajat dengan jarak antar bidang, $d = 7,17 \text{ \AA}$ dan seterusnya (Tabel 7). Fasa 7 memiliki sistim kristal *monoclinic*.

Gambar 1 dan 2 adalah profil pola difraksi ketujuh jenis zeolit alam hasil simulasi dan zeolit Bayah (*raw data*) hasil pengukuran XRD-P3IB-BATAN pada sudut 2 theta = $5^\circ - 50^\circ$, yang menggambarkan *sidik jari* dari zeolit alam. Gambar 1 adalah profil pola difraksi zeolit alam hasil simulasi (a)

mordenite (b) *heulandite* (c) *clinoptilolite* dan (d) zeolit Bayah (*raw data*).

Bila kita perhatikan Gambar 1a sampai dengan 1c menunjukkan puncak-puncak yang tajam dan ramping karena diperoleh dari hasil simulasi, sedangkan Gambar 1d adalah profil zeolit Bayah, terlihat puncak-puncak yang gemuk karena mempunyai *background* dan parameter profil yang tinggi (resolusi alat yang rendah). Untuk mengidentifikasi zeolit Bayah secara kualitatif, kita perhatikan Gambar 1a, b, c dan d. Pada fasa *clinoptilolite*, *heulandite* dan *mordenite* puncak untuk bidang refleksi dengan indeks Miller hkl (110), (020), dan (200) muncul pada posisi sudut 2 theta berturut-turut 6,50; 7,45; 8,61; 9,87; 9,76 dan 11,18 derajat. Kemudian tarik garis lurus secara vertikal, maka akan tampak puncak hasil bidang refleksi hkl (110) pada posisi sudut 2 theta = 6,50 derajat milik fasa *mordenite*. Sedangkan pada posisi sudut 2 theta = 7,45 derajat ada puncak hasil refleksi bidang hkl (110) yang sama milik fasa *clinoptilolite*. Pada posisi sudut 2 theta 8,61 derajat ada puncak hasil refleksi bidang hkl (020) milik fasa *mordenite*. Sedangkan pada posisi sudut 2 theta = 9,87 derajat ada puncak hasil refleksi bidang hkl (020) milik fasa *clinoptilolite* (Gambar 1c) yang berimpit dan menunjukkan dua puncak pada posisi sudut 2 theta = 9,76 derajat hasil refleksi bidang hkl (200) milik fasa *mordenite* (Gambar 1a). Pada sudut 2 theta = 11,18 derajat ada puncak hasil refleksi bidang hkl (200) milik fasa *clinoptilolite* (Gambar 1c). Bila kita tarik garis lurus secara vertikal dari Gambar 1a sampai dengan 1d, maka pada pola difraksi zeolit Bayah ada puncak pada posisi sudut 2 theta = \pm 11,18 derajat dan bila diidentifikasi sebagai puncak hasil refleksi bidang dengan indeks Miller hkl (200) (Gambar 1d) akan dengan jelas menunjukkan puncak kepunyaan fasa *clinoptilolite*. Meskipun puncak-puncak lainnya sulit dipisahkan. Dengan mencermati beberapa puncak lain yang ada pada pola difraksi dari zeolit Bayah dapatlah dikatakan bahwa secara kualitatif zeolit Bayah termasuk jenis zeolit *clinoptilolite*.

Gambar 2a sampai dengan 2d adalah profil pola difraksi zeolit alam hasil simulasi program RIETAN yang menggambarkan *sidik jari* dari jenis zeolit *Erionite*,

Phillipsite, *Chabazite* dan *Analcime*. Bila kita perhatikan Gambar 2a, b, c dan d, menunjukkan puncak-puncak yang tajam dan ramping karena diperoleh dari hasil simulasi (sama seperti Gambar 1a, b dan c). Idealnya zeolit di alam memiliki profil seperti Gambar 2, namun sangat sulit diperoleh. Biasanya zeolit alam dengan preparasi proses pemurnian yang baik, hasil pengukuran XRD akan memperlihatkan profil pola difraksi dengan puncak-puncak yang lebih tajam dan ramping, hampir menyamai profil pola difraksi zeolit hasil sintesa.

Gambar 3 adalah profil pola difraksi campuran dua jenis zeolit hasil simulasi program RIETAN yang menggambarkan *sidik jari* dari campuran dua fasa yakni fasa *mordenite* dengan *clinoptilolite*. Perbandingan komposisi fasa didasarkan pada perbandingan *scale factor*, s, *clinoptilolite* : *mordenite* = 95 : 5 (Gambar 3a), *clinoptilolite* : *mordenite* = 5 : 95 (Gambar 3b), *clinoptilolite* : *mordenite* = 70 : 30 (Gambar 3c) dan *clinoptilolite* : *mordenite* = 30 : 70 (Gambar 3d). Hasil analisis simulasi program RIETAN akan memberikan hasil komposisi fasa masing-masing seperti dijelaskan berikut ini. Perbandingan komposisi fasa *clinoptilolite* dan *mordenite* diperoleh nilai berturut-turut 91,97% dan 8,03% yang didominasi oleh *clinoptilolite* (Gambar 3a). Gambar 3b adalah profil campuran dua jenis zeolit yang didominasi oleh fasa *mordenite* dengan perbandingan komposisi fasa *clinoptilolite* dan *mordenite* masing-masing 3,07% dan 96,93%. Gambar 3c adalah gambaran campuran 2 jenis zeolit yang mempunyai perbandingan komposisi fasa *clinoptilolite* dan *mordenite* dengan fraksi hampir sama yakni masing-masing 58,44% dan 41,56%. Gambar 3d mempunyai perbandingan komposisi fasa *clinoptilolite* dan *mordenite* masing-masing 20,53 % dan 79,47 % yang didominasi oleh fasa *mordenite*.

Gambaran tentang dominasi fasa dapat dibuktikan pula dengan memperhatikan profil pola difraksi Gambar 3a, b, c dan d. Pada posisi sudut 2 theta = 11,18 derajat hasil refleksi bidang dengan indeks Miller hkl (200) muncul puncak yang sangat tajam. Hasil refleksi bidang profil ini menunjukkan puncak milik fasa *clinoptilolite* (Gambar 3a). Sedangkan Gambar 3b pada posisi sudut 2 theta

muncul puncak hasil refleksi bidang dengan indeks Miller hkl yang sama milik fasa *mordenite*. Ini berarti bahwa Gambar 3a didominasi oleh fasa *clinoptilolite* dan Gambar 3b oleh *Mordenite*. Begitu pula Gambar 3c didominasi fasa *clinoptilolite* dan Gambar 3d oleh fasa *mordenite*. Dominasi jenis zeolit (Gambar 3) dapat juga dibuktikan dengan memperhatikan puncak hasil refleksi bidang dengan indeks Miller hkl (110) pada posisi sudut $2\theta = 6,50$ derajat. Pada pola ini muncul puncak yang sangat tajam dan tinggi (kecuali Gambar 3a). Profil ini menunjukkan puncak milik fasa *mordenite*, seperti terlihat pada Gambar 3b, dan 3d yang didominasi oleh *mordenite*. Pada Gambar 3c posisi sudut $2\theta = 6,50$ derajat muncul puncak 100 % dari refleksi bidang dengan indeks Miller hkl (110). Hal ini disebabkan fasa *clinoptilolite* dan *mordenite* mengandung komposisi yang hampir sama yakni masing-masing 58,44 % dan 41,56 %.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian simulasi dengan menggunakan metode Rietveld menggunakan program RIETAN dapat disimpulkan bahwa :

1. Berdasarkan data parameter struktur yang diajukan dari ketujuh zeolit alam yakni *clinoptilolite*, *heulandite*, *mordenite*, *erionite*, *phillipsite*, *chabazite* dan *analcime*, menunjukkan bahwa ketujuh jenis zeolit alam tersebut menghasilkan profil pola difraksi dan puncak-puncak refleksi cukup signifikan dan representatif.
2. Metode Rietveld yang menggunakan program RIETAN dapat juga digunakan untuk campuran dua jenis zeolit atau lebih.
3. Aplikasi pada jenis zeolit lain atau pada bahan kristal pada umumnya dapat dengan mudah dilakukan pula. Program ini sifatnya aplikatif dan relatif mudah diterapkan.
4. Informasi hasil simulasi program RIETAN ini diharapkan dapat membantu pihak-pihak yang akan melakukan analisis identifikasi zeolit alam secara kualitatif.

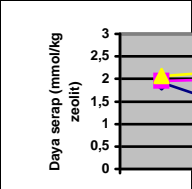
UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada DR.F.Izumi dan Prof.Y. Hamaguchi

yang telah memberikan kuliah dan bimbingan praktek RIETAN dan *CrystalMaker* hingga dapat menggunakan sendiri . Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada kepala P3IB-BATAN dan ketua beserta anggota KPTP-P3IB yang telah memberikan bantuan, bimbingan dan dorongan hingga selesainya percobaan ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Endang R.,Muta'alim., Arief S., Karakterisasi Zeolit Indonesia Untuk Industri Argo, Puslitbang Teknologi Mineral Direktorat Jendral Pertambangan Umum (1999)
2. Suwardi., Penetapan Kualitas Mineral Zeolit dan Prospeknya di Bidang Pertanian, Jurusan Tanah Fak.Pertanian IPB (1999)
3. Nur A. Latif., dkk, Zeo-Agroindustri, Direktorat Jendral Geologi dan Sumberdaya Mineral, Bandung (1999).
4. <http://suzy.unl.edu/bruno/zeodat/XRD>. ht, X-Ray Diffraction Zeolit Database, Created by Bruno Herreros on October 28,1995.
5. IZUMI F., " Rietveld Analysis System", RIETAN, Part I. A Software Package for the Rietveld Analysis and Simulation of X-Ray and Neutron Diffraction Patterns, Rigaku J 6, No.1, 10 (1989).
6. H. William, at all, Numerical Recipes in C, Cambridge University, June 1992
7. K.Koyama and Y.Takeuchi, Z.Kristallography, 145, 216-239 (1977)
8. MEIER W.M., The crystal Structure of Mordenite (ptilolite), Zeitschrift fur Kristallographie, Bd.115, S. 439-449 (1961)
9. E.Galli., G. Gottardi., H.Mayer., A.Preisinger and Passaglia, Acta Cryst, B39, 189-197 (1983)
10. V.Gramlich, PhD dissertation, ETH, Zurich (1971)
11. J.A. Gard and J.M. Tait, G. Nardin and L. Randaccio, Zeolites 3, 205-208 (1983)
12. G. Ferraris, D.W. Jones and J.Yerkess, Z./ Kristallography. 135, 240-252 (1972)
13. M.Calligaris, G.Nardin and L.Randaccio, Zeolites 3, 205-208 (1983)
14. R. Rinaldi, J.J. Smith. Acta Cryst. B30, 2426-2433 (1974)



15. A..ALBERTI., at all., "The crystal structure refinement of a natural mordenite", Zeitschrift Kristallographie 175. 249-256 (1986).
16. IZUMI F., " The Rietveld Method", Oxford University Press, Chap. 13 (1993).