

CHARACTERIZATION AND ACTIVATION OF NATURAL ZEOLIT FROM PONOROGO**Karakterisasi dan Aktivasi Zeolit Alam Ponorogo****Eddy Heraldly, Hisyam SW, Sulistiyono**

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret, Surakarta

ABSTRACT

Characterization and activation of Natural Zeolite from Ponorogo (ZAP) have been done to improve the quality of zeolite as porous material. Analysis of mineral composition is done using X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform-Infra Red (FTIR) Spectroscopy and metal analysis using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Characterization of the activated zeolite covered about number of acidic sites, surface area, ratio Si/Al and metal composition (Na, Ca, K and Fe). Activated processes is done using various mineral acid, i.e HCl, HNO₃, H₂SO₄ and HPO₄ with each concentration at 1 M and 3 3 hours dipping. The result showed that ZAP has composition Ca- clinoptilolit (43.09 %), gismondin (17.57 %), modernit (4.21 %) and quartz (10.37 %). The most efektif of the acid to activate is HCl and is proved to absorp of Zn in waste water. The effect of chemical activation is increasing the ratio of Si/Al, increasing the surface area and reducing some metal composition.

Keywords: natural zeolite, chemical activation, porous material.

PENDAHULUAN

Secara zeolit merupakan bahan alam yang banyak terdapat di sekitar pegunungan api [1]. Oleh karena itu, sebagian besar wilayah Indonesia yang mengandung batuan atau rempah-rempah gunung api-termasuk juga batuan piroklastik berbutir halus (tuf), merupakan sumber mineral zeolit. Menurut Harjanto [2] salah satu wilayah Indonesia yang diduga mengandung batuan zeolit adalah di sekitar Ngendut, Slahung, Ponorogo, Jawa Timur.

Zeolit alam dapat mengandung lebih dari 50 mineral yang berbeda [3]. Tsitsishvili dkk., [4] mengemukakan berbagai jenis mineral zeolit yang umum terdapat di alam, diantaranya mordenite, clinoptilolite, phillipsite, chabazite. Adapun Demir dkk., [5], menyebutkan bahwa clinoptilolite adalah salah satu jenis mineral zeolit alam yang biasa digunakan untuk mengurangi logam berat dan ammonia dalam larutan. Mengingat potensi sumberdaya alam zeolit di Ponorogo yang ada tersebut karakternya belum banyak diketahui dan agar potensi ini dapat dikembangkan secara optimal maka perlu dilakukan karakterisasi dan aktivasi. Karakter yang dilakukan meliputi komposisi kimia, luas permukaan dan keasaman sedangkan aktivasinya menggunakan asam.

Aktivitas zeolit alam diuji pada limbah elektroplating yang mengandung logam berat Seng (Zn), yang dapat menimbulkan efek toksik bagi makhluk hidup maupun lingkungannya, apabila

kadar atau konsentrasinya melebihi dari ambang batas pencemaran.

METODOLOGI**Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian berupa zeolit alam asal Ponorogo (ZAP); zeolit alam Wonosari (ZAW) dari PT. Prima Zeolita Yogyakarta; limbah cair industri elektroplating PT. Global Metal, Boyolali; akuades; HCl pekat p.a Merck; HNO₃ pekat p.a Merck; H₂SO₄ pekat p.a Merck; H₃PO₄ pekat p.a Merck; amonia p.a Merck; ZnCl₂ p.a Merck; Methylen Blue.

Peralatan

Seperangkat alat gelas Pyrex; Difraksi Sinar-X (XRD) Shimadzu 6000; FTIR 8201 PC; Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) AA-6650 SHIMADZU; Thermolyne Furnace 48000; pH meter Corning 430; Spektrofotometer UV-VIS Spectronic 21D; Stirer Hot plate Model 4658 Cole Parmer Instrument Company; neraca analitis Satorius; desikator; ayakan; krus dan tang krus; penangas dan shaker. Mula-mula yang dilakukan adalah identifikasi penentuan mineral penyusun ZAP dengan menggunakan alat XRD, FTIR dan kandungan komposisi logam dengan AAS.

Zeolit alam yang telah lolos ayakan dengan ukuran lolos 120 mesh direndam dalam akuades

selama sehari. Kemudian dilakukan pengeringan dengan suhu 105°C.

Sebanyak 100 gram zeolit alam yang sudah direndam dimasukkan kedalam 500 mL (1:5 b/v) larutan HCl, HNO₃, H₂SO₄, dan H₃PO₄ dengan konsentrasi masing-masing 1M, kemudian diaduk dengan waktu kontak 3 jam menggunakan pengaduk magnetis. Zeolit yang sudah diaktifkan kemudian disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH filtrat ± 7. Setelah itu, Zeolit alam aktif dikeringkan dalam *furnace* pada suhu 130°C selama 3 jam dan disimpan dalam desikator.

Dua per sepuluh gram zeolit alam dan zeolit alam aktif masing-masing digunakan untuk adsorpsi larutan seng (Zn) 28 ppm sebanyak 10 ml dan digojog dengan *shaker* selama 30, 60, 90, 120, dan 150 menit pada temperatur kamar. Kemudian campuran disaring dan filtrat diukur konsentrasinya dengan AAS.

Untuk menentukan isoterm adsorpsi [5], sebanyak dua per sepuluh gram zeolit alam dan zeolit alam aktif yang mempunyai kemampuan penyerapan optimum ditambahkan 10 ml larutan Seng (Zn) dengan variasi konsentrasi 40, 50, 60, dan 70 ppm. Kemudian dilakukan penggojogan dengan *shaker* selama waktu kontak efektif dan pada suhu kamar. Campuran disaring dan filtrat diukur konsentrasinya dengan AAS

Sampel zeolit alam dan zeolit alam aktif yang mempunyai penyerapan optimum dilakukan karakterisasi fisika kimia yang meliputi rasio Si/Al

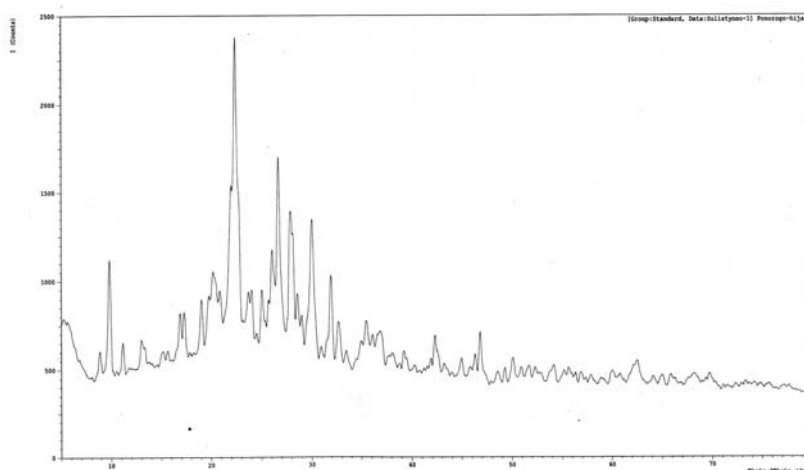
dan komposisi logam (Na, Ca, K, Fe) dengan menggunakan AAS, keasaman dengan metode gravimetri penyerapan amonia, serta luas permukaan dengan metode penyerapan *methylen blue*.

Uji terhadap penyerapan limbah logam berat seng (Zn) dilakukan dengan cara dua per sepuluh gram zeolit alam dan zeolit alam aktif yang mempunyai kemampuan penyerapan paling optimum ditambahkan limbah sebanyak 10ml dan digojog dengan *shaker* menggunakan waktu kontak efektif pada temperatur kamar serta pH disesuaikan dengan pH rata-rata limbah. Kemudian campuran disaring dan filtrat diukur konsentrasinya dengan AAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi Mineral Penyusun ZAP

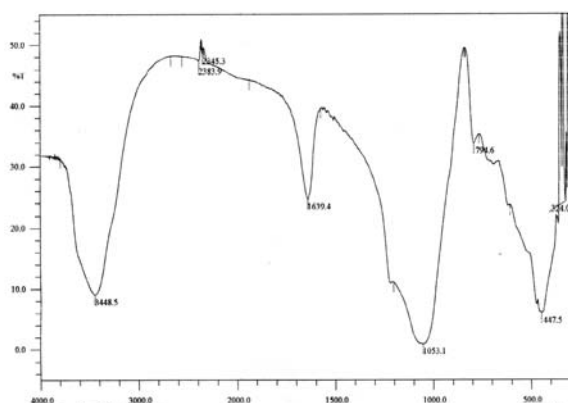
Berdasarkan analisis difraktogram sinar-x pada Gambar 1 maka dapat diketahui kandungan mineral penyusun ZAP seperti tertera dalam Tabel 1. Dengan kandungan mineral seperti tabel 1 tersebut di atas, dapat dikatakan bahwa sampel batuan hijau asal Ponorogo termasuk mineral zeolit karena kandungan mineralnya diatas 60%. Dari komposisi tersebut dapat dinyatakan bahwa mineral penyusun utama ZAP adalah Ca-klinoptilolit karena mempunyai komposisi terbanyak diantara mineral penyusun yang lain, yaitu 43,09 %.



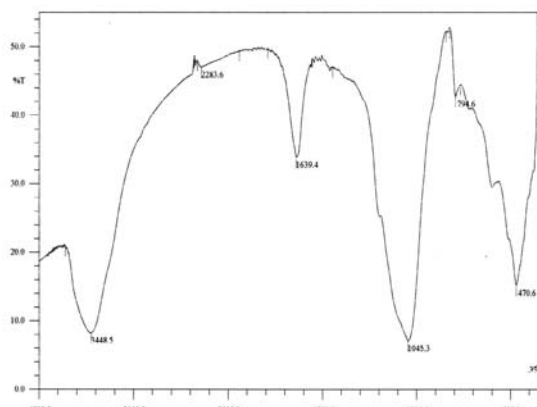
Gambar 1 Difraktogram Sinar X ZAP

Tabel 1 Kandungan mineral (dalam % berat) ZAP

Sampel	Ca-klinoptilolit	Gismondin	Mordenit	Kuarsa
ZAP	43,09	17,57	4,21	10,37



Gambar 2 Spektra FTIR ZAW



Gambar 3 Spektra FTIR ZAP

Tabel 2 Komposisi logam ZAP dan ZAW

Sampel	Komposisi (%)				
	Rasio Si/Al	Fe	Ca	Na	K
ZAP	3,95	2,06	4,99	0,76	1,17
ZAW	4,99	1,75	2,39	0,62	0,55

Selain itu, berdasarkan spektra FTIR dapat dipastikan bahwa sampel batuan hijau asal Ponorogo merupakan mineral zeolit. Hal ini dibuktikan dengan bentuk spektra ZAP pada Gambar 3, hampir sama dengan spektra pembanding ZAW pada Gambar 2, di mana keduanya mempunyai tujuh puncak spektrum dengan nilai yang tidak jauh berbeda.

Untuk ZAP pada puncak spektra 1045,3 cm⁻¹ menunjukkan adanya rentangan asimetris O-Si-O atau O-Al-O. Puncak spektra 470,6 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi bengkokan atau tekukan dan vibrasi ikatan T-O. Puncak spektra 794,6 cm⁻¹ menunjukkan ikatan dari unit struktur utama zeolit yang berbentuk simetris. Adapun pada puncak spektra 331,7 cm⁻¹ menunjukkan adanya sebagian pori dari zeolit alam asal Ponorogo yang terbuka. Untuk puncak spektrum 3448,5 cm⁻¹ menunjukkan gugus OH pada zeolit terhidrasi. Gugus O-Si-O atau O-Al-O dan ikatan T-O tersebut menunjukkan sebagian dari susunan kerangka zeolit, sehingga dapat dipastikan bahwa batuan hijau yang berasal dari Ponorogo tersebut merupakan suatu zeolit.

Dari data komposisi logam hasil analisis AAS, dapat diketahui bahwa ZAP mempunyai rasio Si/Al sebesar 3,95 dan kandungan Ca sebesar 4,99 %. Nilai ini mendekati ketentuan standard Ca-klinoptilolit yang dinyatakan mempunyai rasio Si/Al ≥ 4,0 [1] dengan kandungan miskin silika serta komposisi kalsium lebih banyak daripada natrium dan kalium. Adapun sampel ZAW yang merupakan

zeolit mordenit yang digunakan sebagai pembanding memiliki rasio Si/Al sebesar 4,99 dengan kation yang paling dominan adalah kalsium dan natrium. Data komposisi logam ZAP dan ZAW dapat dilihat dalam Tabel 2.

Pengaruh Aktivasi Perlakuan Asam

Aktivasi dengan perlakuan asam menyebabkan terjadinya dealuminasi dan dekationasi. Aktivasi dengan HCl, menyebabkan terjadinya dealuminasi dan dekationasi yaitu keluarnya Al dan kation-kation (Mⁿ⁺) dalam kerangka menjadi Al dan kation-kation non kerangka. Begitu pula dengan HNO₃, H₂SO₄, dan H₃PO₄ juga mengalami dealuminasi dan dekationisasi pada kerangka zeolit. Menurut Weitkamp [7], zeolit dapat terdealuminasi dengan perlakuan asam menggunakan HCl pada konsentrasi 0,1 N sampai 11 N, sedangkan asam nitrat memberikan dealuminasi terbesar pada konsentrasi 4-10 N dengan berkurangnya sebagian besar aluminium kerangka. Terjadinya proses dealuminasi akan menyebabkan bertambahnya luas permukaan zeolit karena berkurangnya logam pengotor yang menutupi pori-pori zeolit. Dengan bertambahnya luas permukaan tersebut maka akan mengakibatkan proses penyerapan yang terjadi semakin besar.

Analisis Penyerapan Logam Berat Seng (Zn) dalam Larutan

Analisis penyerapan logam berat seng (Zn) dilakukan berdasarkan konsentrasi yang terserap,

kemampuan penyerapan, dan persentase penyerapan. Hasil penyerapan logam berat Zn oleh ZAP dapat dilihat pada Tabel 3, sedangkan data kemampuan penyerapan dapat dilihat pada Tabel 4 dan data persentase penyerapan pada Tabel 5.

Berdasarkan data Tabel 3 dan Tabel 4 diketahui adsorben yang mempunyai rata-rata

konsentrasi terserap yang efektif adalah ZAAP-HCl dengan waktu kontak 90 menit. Begitu pula, pada ZAAP-HCl dapat terjadi penyerapan yang lebih efektif dibanding yang lain karena mempunyai kemampuan penyerapan sebesar 1,35 mg/g yang diikuti dengan kenaikan persentase penyerapan sebesar 96,49%.

Tabel 3 Data rata-rata konsentrasi terserap dengan ZAP

Sampel	Rata-rata konsentrasi terserap C (ppm)				
	30 menit	60 menit	90 menit	120 menit	150 menit
ZAP	25,23	25,35	25,67	26,47	25,63
ZAAP-HCl	26,46	26,69	27,02	26,36	25,51
ZAAP-HNO ₃	25,79	25,95	26,66	26,64	26,47
ZAAP-H ₂ SO ₄	26,19	26,27	26,92	26,90	26,87
ZAAP-H ₃ PO ₄	26,20	26,33	26,92	25,93	25,54

Tabel 4 Kemampuan penyerapan dari ZAP

Sampel	Kemampuan Serap (mg/g)				
	30 menit	60 menit	90 menit	120 menit	150 menit
ZAP	1,26	1,27	1,28	1,32	1,28
ZAAP-HCl	1,32	1,33	1,35	1,32	1,28
ZAAP-HNO ₃	1,29	1,30	1,33	1,33	1,32
ZAAP-H ₂ SO ₄	1,31	1,31	1,35	1,34	1,34
ZAAP-H ₃ PO ₄	1,31	1,32	1,35	1,30	1,28

Tabel 5 Persentase penyerapan dari ZAP

Sampel	Persentase Penyerapan (%)				
	30 mnt	60 mnt	90 mnt	120 mnt	150 mnt
ZAP	90,07	90,55	91,68	94,52	91,53
ZAAP-HCl	94,50	95,33	96,49	94,14	91,12
ZAAP-HNO ₃	92,10	92,69	95,21	95,14	94,55
ZAAP-H ₂ SO ₄	93,55	93,81	96,15	96,07	95,97
ZAAP-H ₃ PO ₄	93,57	94,02	96,15	92,61	91,22

Tabel 6 Data rata-rata konsentrasi terserap dengan ZAW

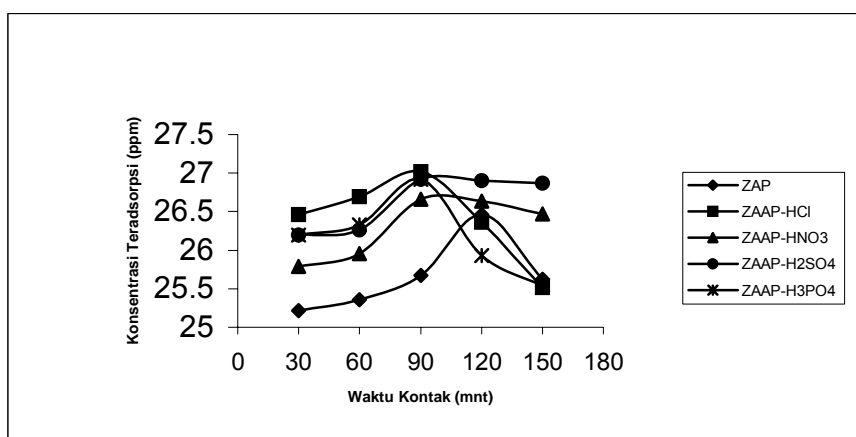
Sampel	Rata-rata konsentrasi terserap C (ppm)				
	30 menit	60 menit	90 menit	120 menit	150 menit
ZAW	23,92	24,97	25,29	25,54	25,42
ZAAW-HCl	24,97	25,77	25,90	25,06	25,09
ZAAW-HNO ₃	25,03	25,36	25,61	23,17	22,87
ZAAW-H ₂ SO ₄	25,12	25,24	25,72	24,93	24,71
ZAAW-H ₃ PO ₄	25,17	25,36	25,68	23,35	23,02

Tabel 7 Kemampuan penyerapan dari ZAW

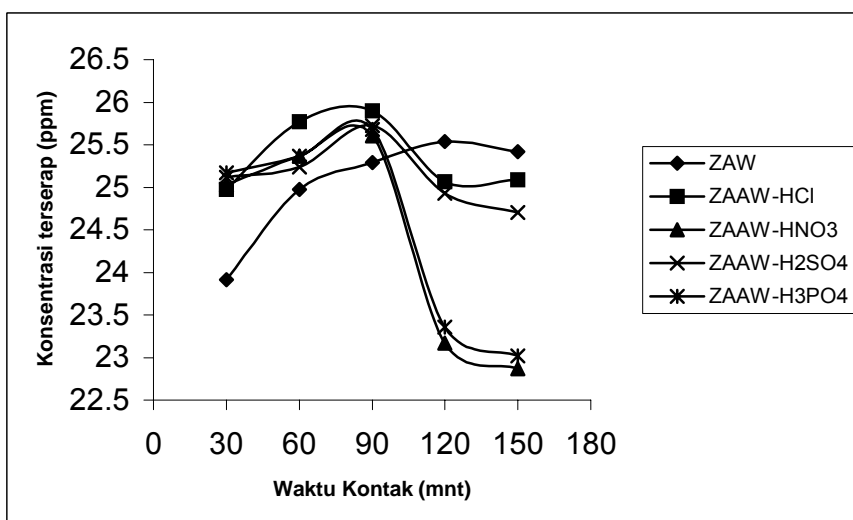
Sampel	Daya Serap (mg/g)				
	30 menit	60 menit	90 menit	120 menit	150 menit
ZAW	1,20	1,25	1,26	1,28	1,27
ZAAW-HCl	1,25	1,29	1,29	1,25	1,25
ZAAW-HNO ₃	1,25	1,27	1,28	1,16	1,14
ZAAW-H ₂ SO ₄	1,26	1,26	1,28	1,25	1,23
ZAAW=H ₃ PO ₄	1,26	1,27	1,28	1,17	1,15

Tabel 8 Persentase penyerapan dari ZAW

Sampel	Persentase Penyerapan (%)				
	30 menit	60 menit	90 menit	120 menit	150 menit
ZAW	85,42	89,19	90,33	91,28	90,79
ZAAW-HCl	89,60	89,52	92,49	92,04	89,20
ZAAW-HNO ₃	81,67	82,76	91,46	90,58	89,39
ZAAW-H ₂ SO ₄	88,24	89,04	91,87	90,13	89,71
ZAAW-H ₃ PO ₄	82,21	83,41	91,72	90,58	89,88



Gambar 4 Grafik hubungan konsentrasi teradsorpsi vs waktu kontak dari ZAP



Gambar 5 Grafik hubungan konsentrasi teradsorpsi vs waktu kontak dari ZAW

Adapun hasil penyerapan dengan ZAW dapat dilihat pada Tabel 6 dan kemampuan penyerapan pada Tabel 7, serta persentase penyerapan pada Tabel 8.

Berdasarkan tabel-tabel tersebut dapat diketahui bahwa adsorben ZAW yang efektif untuk menyerap logam berat Seng (Zn) adalah ZAAP-HCl dengan waktu kontak 90 menit. Grafik hubungan konsentrasi terserap versus waktu kontak dapat dilihat pada Gambar 4 dan 5.

Berdasarkan persentase penyerapan dari kedua adsorben dapat diketahui bahwa ZAP lebih efektif untuk menyerap logam berat Seng (Zn) dibandingkan dengan ZAW.

Isoterm Adsorpsi

Berdasarkan data adsorpsi isoterm maka didapatkan analisis regresi linear berupa parameter konstanta korelasi (r) dan Jumlah Kuadrat Galat (JKG) dari masing-masing penyerap pada Tabel 9.

Berdasarkan nilai dari pada Tabel 9 yang menunjukkan nilai JKG persamaan Freundlich lebih kecil dibandingkan dengan persamaan Langmuir, maka dapat dikatakan proses penyerapan logam berat Seng (Zn) menggunakan ZAP dan ZAW sesuai dengan isoterm Freundlich.

Karakterisasi Fisika Kimia

Karakterisasi fisika kimia yang dilakukan meliputi rasio Si/Al, luas permukaan, keasaman, dan komposisi logam. Data karakter fisika kimia dari zeolit alam dan zeolit alam aktif dapat dilihat pada Tabel 10.

Kenaikan rasio Si/Al yang terjadi pada ZAAW sebesar 0,57 sedangkan pada zeolit alam aktif Ponorogo sebesar 0,83. Naiknya rasio Si/Al menunjukkan terjadinya dealuminasi pada situs aktif Al-OH dan Si-O-Al, dengan lepasnya Al dari

situs aktif Si-O-Al akan menyebabkan penataan kembali Si-O-Si dari luar kerangka sehingga menyebabkan jumlah komposisi Si dalam kerangka akan bertambah.

Untuk ZAAP mengalami penurunan komposisi logam Fe, Ca, dan K, sedangkan pada ZAAW mengalami penurunan hanya pada logam Fe saja. Penurunan komposisi logam tersebut menunjukkan bahwa pada ZAAP lebih banyak terjadi pengurangan logam pengotor sehingga adsorpsi yang terjadi lebih besar dibandingkan dari ZAAW. Adanya kenaikan komposisi logam dimungkinkan pada proses pencucian dan proses destruksi logam menggunakan akuades bukan akuabides. Telah diketahui bahwa di dalam akuades masih banyak terdapat logam terlarutnya.

Tingkat keasaman dari suatu adsorben akan menunjukkan banyaknya H^+ dari asam yang terikat pada struktur zeolit. Hasil analisis keasaman menunjukkan bahwa pengaruh aktivasi dengan perlakuan asam akan meningkatkan keasaman dari zeolit alam. Semakin besar keasaman dari suatu adsorben maka akan meningkatkan situs aktif dari adsorpsi. Hal ini dibuktikan dengan bertambahnya keasaman yang diikuti dengan semakin banyaknya konsentrasi Zn yang teradsorpsi atau terserap oleh zeolit alam aktif. Keasaman ini menunjukkan terikatnya NH_3 oleh kation H^+ dalam struktur zeolit sehingga kation yang terikat dalam struktur menjadi NH_4^+ .

Hasil analisis luas permukaan menunjukkan adanya peningkatan luas permukaan pada zeolit alam aktif. Hal ini membuktikan adanya pengaruh aktivasi dengan perlakuan asam terhadap luas permukaan zeolit alam. Semakin banyak dealuminasi yang terjadi dan pengotor dalam pori zeolit yang hilang maka permukaan semakin bersih dan luas.

Tabel 9 Data hasil isoterm adsorpsi

Sampel	Isoterm Langmuir		Isoterm Freundlich	
	r	JKG	r	JKG
ZAP	0,9084	2265,50	0,9326	0,006
ZAAP-HCl	0,9698	1367,66	0,9546	0,008
ZAW	0,8952	3290,15	0,8705	0,017
ZAAW-HCl	0,9887	486,89	0,9842	0,002

Tabel 10 Karakter fisika kimia

Sampel	Keasaman (mmol/g)	Luas Perm.(m ² /g)	Rasio Si/Al	Komposisi logam (%)			
				Fe	Ca	Na	K
ZAP	0,91	71,89	3,95	2,06	4,99	0,76	1,17
ZAAP-HCl	2,37	73,35	4,78	0,90	3,18	0,94	1,09
ZAW	0,85	71,66	4,99	1,75	2,39	0,62	0,55
ZAAW-HCl	2,20	73,23	5,56	1,04	2,70	0,98	0,56

Tabel 11 Konsentrasi terserap dan persentase penyerapan limbah logam berat Seng (Zn)

Sampel Adsorben	Hasil Penyerapan	
	Konsentrasi terserap (mg/L)	Persentase Penyerapan (%)
ZAP	18,69	67,70
ZAAP-HCl	24,98	90,50
ZAW	15,68	56,81
ZAAW-HCl	20,95	75,88

Analisis karakterisasi fisika kimia menunjukkan perbedaan sifat zeolit alam dengan zeolit alam aktif. Aktivasi zeolit alam dengan perlakuan asam menyebabkan kenaikan rasio Si/Al, keasaman, luas permukaan, dan pengurangan sebagian komposisi logamnya. Naiknya karakter fisika kimia dan berkurangnya logam pengotor dari zeolit alam yang diikuti dengan naiknya daya serap dan persentase adsorpsi menyebabkan konsentrasi Zn yang terserap oleh zeolit alam aktif semakin besar.

Penyerapan Limbah Logam Berat Seng (Zn)

Hasil dari penyerapan logam berat seng (Zn) dalam limbah industri elektroplating dapat dilihat pada Tabel 11. Berdasarkan data pada Tabel 11, adsorben ZAAP-HCl menunjukkan penyerapan yang paling efektif yaitu 24,98 ppm, sedangkan pada ZAAW-HCl hanya menyerap sebesar 20,95 ppm. Hal ini disebabkan penyerapan limbah logam berat seng (Zn) oleh sampel ZAAP-HCl mempunyai persentase penyerapan sebesar 90,50%, sedangkan untuk ZAAW-HCl mempunyai persentase penyerapan sebesar 75,88%. Pada ZAP setelah diaktivasi mengalami kenaikan persentase penyerapan sebesar 22,8%, sedangkan pada ZAW mengalami kenaikan persentase penyerapan sebesar 19,07%. Dari nilai persentase penyerapan tersebut dapat disimpulkan bahwa ZAP lebih efektif untuk mengadsorpsi logam berat seng (Zn) dalam limbah industri elektroplating dibandingkan dengan ZAW.

KESIMPULAN

1. Zeolit alam asal Ponorogo mempunyai mineral penyusun Ca-klinoptilolit (43,09%) serta kandungan mineral gismondin (17,57%), mordenit (4,21%) dan kuarsa (10,37%).

2. Larutan asam yang efektif untuk aktivasi zeolit alam dalam menyerap logam berat seng (Zn) adalah HCl.
3. Aktivasi dengan perlakuan asam akan meningkatkan karakter rasio Si/Al ZAP sebesar 21,01% dan ZAW sebesar 11,42%, meningkatkan luas permukaan ZAP sebesar 1,99% dan ZAW sebesar 2,19%, meningkatkan keasaman ZAP sebesar 160,44% dan ZAW sebesar 158,82%, serta pengurangan komposisi logam Fe, Ca, dan K untuk ZAP, sedangkan ZAW hanya terjadi pengurangan komposisi logam Fe saja
4. Zeolit alam aktif asal Ponorogo lebih efektif untuk menyerap limbah logam berat Seng (Zn) yaitu sebesar 90,5%, dibandingkan zeolit alam aktif asal Wonosari sebesar 75,88%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Armbruster, T., 2001, *Zeolites and Mesoporous Materials at Dawn of the 21st Century*, Elsevier Science B.V.
2. Harjanto S., 1987, *Lempung Zeolit, Dolomit dan Magnesit Jenis, Sifat Fisik, Cara Terjadi dan Penggunaannya*, Direktorat Sumberdaya Mineral, Bandung.
3. Gaydardjief, S., Lambert, Ch., and Frenay, J., 2001, *Acta Metallurgica Slovaca*, 4, 4, 51-57.
4. Tsitsishvili, G.V., 1992, *Natural Zeolite*, Ellis Horwood Ltd, Chichester. Demir, A., Gunay, A., and Debik, E., 2002, *Water*, 28, 3.
5. Muhammad, N., Parr, J., Smith, M.D. and Wheatly, A.D., 1998, *Adsorption of Heavy Metals in Slow Sand Filters*, 24th WEDC Conference, Sanitation and Water for All, Islamabad, Pakistan.
6. Weitkamp, L and Puppe, L., 1999, *Catalysis and Zeolite*, Springer, New York.