

PENGARUH SUHU *HYDROTHERMAL* TERHADAP KARAKTERISTIK ZEOLIT YANG DISINTESIS DARI LIMBAH *GEOTHERMAL***Deni Fajar Fitriyana^{1*}, Sulardjaka¹, Norman Iskandar¹, M. Dzulfikar²**¹Departemen Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. H. Soedarto, Tembalang, Kota Semarang 50275.²Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Wahid Hasyim
Jl. Menoreh Tengah X/22, Sampangan, Semarang 50236*Email: deniifa89@gmail.com**Abstrak**

Telah dilakukan sintesis zeolite berbahan dasar limbah geothermal dari Pembangkit Listrik Tenaga Panas Bumi (PLTP) Geo Dipa Energi, Dieng, Wonosobo, Jawa Tengah. Penelitian ini bertujuan untuk meneliti pengaruh suhu hidrotermal terhadap karakteristik zeolit yang disintesis dari limbah geothermal. Sebelum digunakan sebagai bahan dasar sintesis, lumpur geothermal terlebih dahulu dilakukan kalsinasi pada suhu 850°C selama 3 jam. Sintesis menggunakan metode hidrotermal dengan variasi suhu 100°C, 110°C dan 120°C selama 5 jam dengan pH > 12. Karakterisasi produk sintesis dilakukan dengan menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS), difraktometer sinar-x (XRD) dan scanning electron microscope (SEM). Dari hasil uji AAS kandungan silika pada lumpur geothermal setelah proses kalsinasi meningkat dari 49,1% menjadi 80.0426%. Dari hasil analisis data XRD dan SEM, proses sintesis menghasilkan zeolit A (variasi suhu 100°C, 110°C) dan sodalit (variasi suhu 120°C).

Kata Kunci: Sintesis, hidrotermal, zeolit A, Sodalit**PENDAHULUAN**

Zeolit merupakan mineral yang istimewa karena struktur kristalnya mudah diatur, sehingga dapat dimodifikasikan sesuai dengan keperluan pemakai dan dapat digunakan untuk tujuan tertentu. Karena keistimewaannya itu zeolit dapat digunakan dalam berbagai kegiatan yang luas, seperti penukar ion, adsorben, dan katalisator. Akhir-akhir ini banyak peneliti yang melakukan penelitian daur ulang limbah menjadi bahan baku untuk zeolit sintesis. Misalnya abu sekam padi, abu layang batu bara, abu dasar batu bara dan limbah padat rumah tangga telah direkayasa untuk menghasilkan zeolit sintesis.

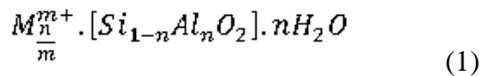
Putro dan Prasetyoko, (2007), telah melakukan penelitian mengenai penggunaan abu sekam padi sebagai sumber silika pada sintesis zeolit ZSM-5 tanpa menggunakan templat organik. Penelitian yang lain mengenai sintesis zeolit dengan bahan baku abu sekam padi dilakukan dengan menggunakan abu sekam padi untuk membuat zeolit beta. Ojha dkk (2004) telah melakukan sintesis zeolit berbahan abu layang batu bara untuk bahan sintesis zeolit X dengan metode hidrotermal. Sintesis zeolit berbahan dasar abu layang batu bara juga dilakukan oleh Adamczyk dkk (2005) dengan menggunakan metode hidrotermal. Sedangkan untuk peneliti lokal juga melakukan penelitian tentang preparasi dan karakterisasi zeolit dari abu layang batubara

secara alkali hidrotermal. Penelitian tersebut dilakukan Jumaeri dkk (2007). Bayati dkk (2008) telah melakukan penelitian tentang efek parameter sintesis terhadap kristalisasi dan ukuran inti zeolit pada zeolit NaA dengan metode hidrotermal.

Selain sintesis zeolit juga telah dilakukan banyak penelitian tentang modifikasi struktur zeolit dengan melakukan penambahan surfraktan. Salah satunya dilakukan oleh Warsito dkk (2008) yang melakukan penelitian terhadap Pengaruh penambahan *surfraktan Cetyltrimethylammonium bromide* (n-CTMABr) pada sintesis zeolit-Y (Milton, 1989). Penelitian inilah yang digunakan sebagai referensi dalam pembuatan natrium aluminat pada penelitian ini dengan berbagai modifikasi. Lain halnya dengan bahan – bahan diatas, pada penelitian ini bahan baku yang digunakan untuk sintesis zeolit adalah lumpur *geothermal* (*geothermal sludge*).

Asy'hari, dkk (2010), yang melakukan sintesis silika gel berbahan *geothermal sludge* dengan Metode Caustic Digestion. Dalam penelitian ini hanya menjelaskan pembuatan silika gel, atau bisa juga disebut pembuatan natrium silika karena hasil akhir dari penelitian ini menghasilkan natrium silika. Penelitian inilah yang menjadi referensi pembuatan natrium silika dalam penelitian ini dengan berbagai modifikasi.

Zeolit sintesis adalah material yang memiliki sifat fisik dan kimia yang hampir sama dengan sifat fisik dan kimia dari material zeolit alam. Zeolit merupakan kristal alumina-silika yang mempunyai struktur berongga atau berpori dan mempunyai sisi aktif yang bermuatan negatif yang mengikat secara lemah kation penyeimbang muatan. Komposisi zeolit dapat dengan baik dijelaskan dengan tiga komponen sebagai berikut:



Dimana:

$\frac{M_n^{m+}}{n}$ merupakan extraframework kation (unsur logam)
 $[Si_{1-n}Al_nO_2]$ merupakan kerangka zeolit
 nH_2O merupakan sorbed phase

Karena kandungan silika dalam lumpur geothermal cukup besar yaitu 80,0426%, maka limbah ini berpotensi sebagai bahan dasar untuk mensintesis zeolit. Dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis zeolit secara hidrotermal dengan bahan dasar lumpur geothermal yang didapat dari PLTP Dieng dengan variasi suhu hidrotermal yang dilakukan pada suhu 100°C, 110°C dan 120°C selama 5 jam dengan pH>12.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan secara dua tahap. Tahap pertama meliputi tahap preparasi dan identifikasi lumpur *geothermal* menggunakan metode *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) untuk mengetahui komposisi kimia lumpur *geothermal* dan *X-Ray Diffractometer* (XRD) untuk mengetahui fase yang terbentuk pada lumpur *geothermal*. Preparasi dilakukan dengan pengeringan lumpur *geothermal* yang dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada suhu 850°C selama 3 jam. Pada tahap kedua dilakukan sintesis zeolit berbahan lumpur *geothermal* dengan metode hidrotermal. Untuk sintesis zeolit dimulai dengan membuat larutan natrium aluminat dengan cara melarutkan 4,5 gr Al (OH)₃ sedikit demi sedikit kedalam 50 ml larutan NaOH 5M dengan pengadukan pada suhu 100°C. Sedangkan natrium silikat dibuat dengan cara 3 gram serbuk *geothermal* yang telah dilakukan preparasi ditambah dengan 30 mL NaOH 5 M kedalam 30 ml larutan natrium aluminat, kemudian diaduk pada suhu kamar selama 2 jam dengan 200 rpm. sehingga diperoleh larutan natrium silikat yang homogen.

Untuk mengetahui pengaruh suhu hidrotermal terhadap pembentukan zeolit dilakukan variasi

pemanasan pada suhu 100°C, 110°C dan 120°C selama 5 jam. Hasil yang terbentuk kemudian disaring dengan kertas saring *whatmann* untuk memisahkan antara padatan dan *filtrate*. Padatan yang terbentuk kemudian dicuci dengan larutan *aquabidest*. Padatan lalu dikeringkan dengan oven pada suhu 70°C selama 3 jam untuk mendapatkan hasil akhir yaitu serbuk zeolite.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Serbuk Geothermal

Hasil pengujian AAS

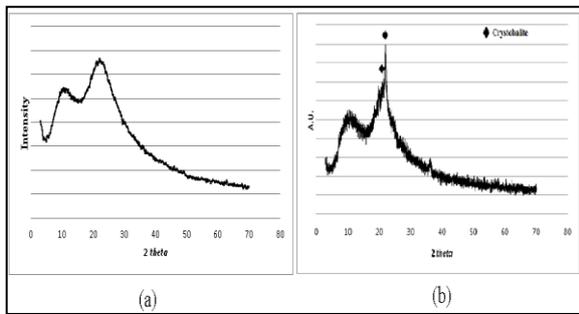
Tabel 1 menunjukkan komposisi kimia serbuk *geothermal* dari hasil pengujian AAS. Sebelum preparasi, kandungan SiO₂ serbuk *geothermal* sebesar 49,10%. Sedangkan kandungan Al₂O₃ sangat kecil yaitu hanya 0,0559 %. Untuk mendapatkan serbuk geothermal dengan kandungan SiO₂ yang lebih tinggi maka harus dilakukan kalsinasi pada suhu 850°C selama 3 jam. Proses kalsinasi ini bertujuan untuk menghilangkan komponen organik yang dapat menguap pada temperatur yang cukup tinggi. Setelah preparasi, kandungan SiO₂ serbuk *geothermal* sebesar 80,0426 % dan kandungan Al₂O₃ sebesar 0,142067%.

Tabel 1 Hasil pengujian AAS sebelum dikalsinasi

NO	Parameter	Sebelum Preparasi (%)	Setelah Preparasi (%)
1	Al ₂ O ₃	0.0559	0.142067
2	Fe ₂ O ₃	0.1919	0.4506
3	Na ₂ O ₃	0.6088	0.7601
4	SiO ₂	49.1	80.0426

Hasil pengujian XRD

Gambar 1 menunjukkan difraktogram serbuk geothermal sebelum kalsinasi (a) dan setelah preparasi (b). Pada serbuk *geothermal* sebelum preparasi menunjukkan belum adanya peak dominan sehingga dapat disimpulkan serbuk *geothermal* hanya mengandung silika non kristal atau berbentuk amorf. Sedangkan setelah preparasi ditemukan peak pada 2θ 21.91 dan 20.88 yang memiliki intensitas relatif sebesar 100 dan 40. Berdasarkan data pada software JCPDS, peak tersebut menunjukkan terbentuknya silika mikrokristal yaitu cristobalite (JCPDS nomer 03-0267).



Gambar 1. Difraktogram serbuk geotermal sebelum preparasi (a) dan setelah preparasi (b)

Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis Hasil pengujian AAS

Tabel 2 menunjukkan hasil uji AAS pada produk hasil sintesis. Berdasarkan hasil AAS, rasio Si/Al dalam zeolit sintesis dengan metode *hydrothermal* sebesar 1,788. Hal ini sesuai dengan literatur bahwa zeolit A memiliki perbandingan rasio Si/Al 1-3,5 dan sodalit dengan rasio Si/Al kurang dari 2.

Tabel 2. Hasil analisis rasio Si/Al dengan AAS

No	Parameter	Komposisi (%)
1	Al	5.865333
2	Si	10.48667

Hasil pengujian XRD

Gambar 2 menunjukkan hasil uji XRD pada zeolit setelah proses sintesis dengan variasi suhu hidrotermal 100°C, 110°C dan 120°C selama 5 jam. Berdasarkan hasil XRD menunjukkan adanya kesesuaian *peak* dari difraktogram zeolit hasil sintesis terhadap data JCPDS nomor 11-0401 (Sodalite) dan nomor 31-1269 (Zeolit A). Sehingga dapat disimpulkan pada ketiga variasi waktu hidrotermal terbentuk zeolit A dan sodalit. Dari hasil analisis XRD juga dapat menentukan ukuran butir suatu kristal dan derajat kristalinitasnya. Metode ini dilakukan dengan cara mencocokkan data hasil percobaan dengan data yang terdapat pada JCPDS. Setelah kedua data dicocokkan, maka harus diambil tiga *peak* yang paling dominan yang terdapat pada data JCPDS (metode *scherrer*).

Dengan persamaan *scherrer*, dapat digunakan untuk menentukan ukuran kristal yang terbentuk.

$$L = \frac{57.3 \times k \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad (2)$$

Keterangan:

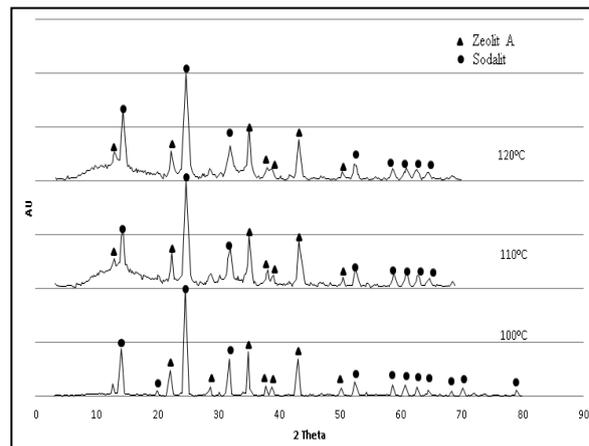
- L = Ukuran bulir Kristal (nm)
- k = Suatu konstanta oksida (0,94)
- λ = Panjang gelombang sinar X

- FWHM = saat pengujian (1,5406 Å)
- = Full width half maximum (lihat data pengujian)
- θ = Sudut posisi puncak difraksi Kristal
- 57,3 = Faktor koreksi dari derajat ke radian

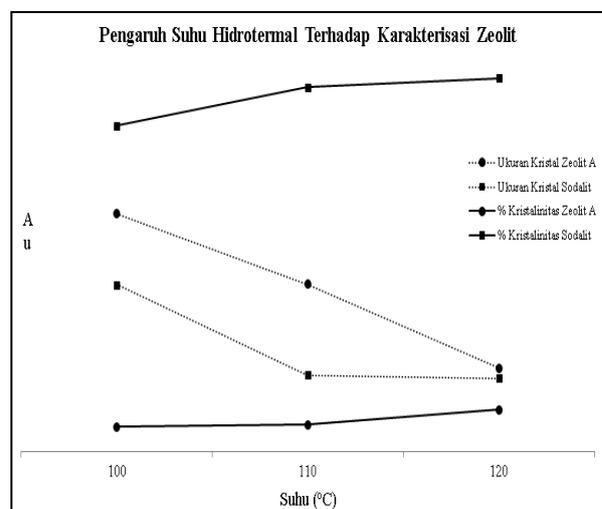
Sedangkan untuk persen kristalinitas (%w) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan dibawah ini

$$\text{Kristalinitas (\%w)} = \frac{\frac{I}{I_0} \text{ sample}}{\frac{I}{I_0} \text{ standard JCPDS}} \times 100\%$$

I/I₀ = Intensitas pada grafik XRD



Gambar 2. Difraktogram tiga variasi zeolit hasil sintesis

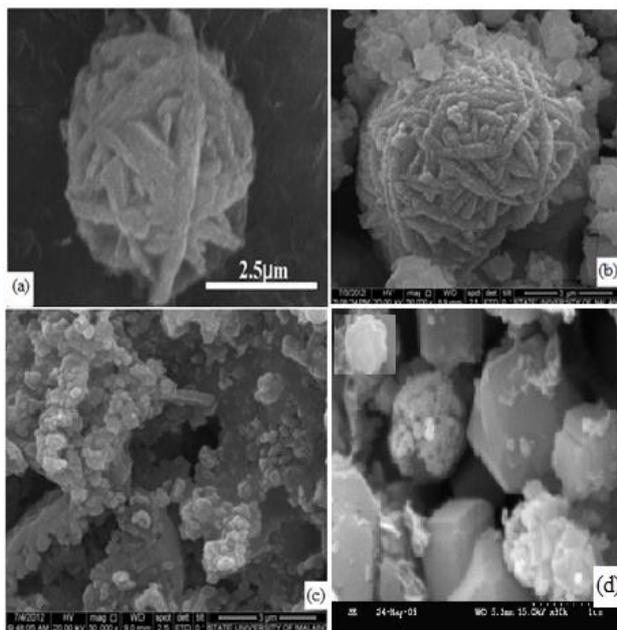


Gambar 3. Pengaruh suhu *hydrothermal* terhadap ukuran kristal dan % kristalinitas zeolit hasil sintesis

Semakin tinggi suhu *hydrothermal* akan mengakibatkan ukuran kristal yang terbentuk akan semakin kecil pada zeolite A dan sodalit

seperti yang ditunjukkan Gambar 3. Peningkatan suhu hidrotermal berpengaruh dalam tahap pembentukann kristal, yaitu terjadi pada fase stabil dimana gel amorf akan mengalami penataan ulang pada strukturnya oleh adanya pemanasan sehingga dapat terbentuk embrio inti kristal. Semakin tinggi suhu hidrotermal maka pembentukann inti kristal semakin banyak sehingga pertumbuhan kristalnya semakin lama yang mengakibatkan ukuran kristalnya semakin kecil. Hal ini terjadi karena peningkatan suhu hidrotermal akan menyebabkan terjadinya peningkatan %kristalinitas sampai batas tertentu sehingga tingkat nukleasi dan laju pertumbuhan akan semakin meningkat.

Hasil pengujian SEM



Gambar 4. Hasil pengujian SEM terhadap zeolit sintesis.

Dari hasil pengujian SEM pada zeolit yang disintesis dengan variasi 100°C dan 120°C selama 5 jam didapatkan hasil seperti Gambar 4 (b) dan (c). Gambar 4 (a) dan (d) masing – masing merupakan gambar hasil penujian SEM pada sodalite yang dilakukan oleh Wajima *et al.* / Journal of Hazardous Materials B132 (2005) 244–252 dan SEM zeolite A yang di hasilkan Maysson Salam pada penelitian sistesis zeolit dengan bahan dasar municipal solid waste dengan metode hydrothermal menghasilkan beberapa jenis zeolit, seperti zeolit A dan sodalite. Gambar 4 (b) dan (c) menunjukkan bentuk kubus dengan ukuran lebih kecil dan halus merupakan bentuk dari kristal sodalite. Sedangkan kubus

dengan ukuran yang lebih besar merupakan kristal dari zeolit A. Dari Gambar 4 (b) dan (c), dapat dilihat bahwa kubus dengan ukuran kecil lebih dominan jika dibandingkan dengan kubus yang berukuran lebih besar. Hal ini sesuai dengan %kristalinitas pada Gambar 3 dimana didapatkan hasil bahwa sodalite lebih banyak jika dibandingkan dengan zeolit A.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat di ambil kesimpulan:

1. Serbuk geothermal memiliki kandungan silika sebesar 80,0426 % sehingga dapat digunakan sebagai sumber silika dalam sintesis zeolit.
2. Zeolit yang disintesis dari serbuk *geothermal* menghasilkan zeolit jenis zeolit A dan Sodalite. Peningkatan suhu *hydrothermal* berpengaruh terhadap struktur kristal yang terbentuk. Dengan peningkatan suhu *hydrothermal*, %kristalinitas akan meningkat dan penurunan ukuran kristal zeolit sintesis dengan bahan dasar serbuk *geothermal*.

DAFTAR PUSTAKA

- Adamczyk, Z & Bialecka, B. 2005. Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Polish Coal Fly Ash. Institute of Applied Geology & Central Mining Institute. Poland.
- Asy'hari, Khoirul Anwar & Amirulloh, Afifudin. 2010. Sintesa Silika Gel dari Geothermal Sludge dengan Metode Caustic Digestion. Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS. Surabaya.
- Bayati, B. Babaluo, A.A & Karimi, R. 2008. Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity. Sahand University of Technology Tabriz. Islamic Republic of Iran.
- Downsd, Robert T. Rakovan, John F. 2005. Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90°C) with addition of diatomite. Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto .Japan.
- Jumaeri, W. Astuti dan W.T.P. Lestari. 2007. Preparasi dan Karakterisasi Zeolit dari Abu Layang Batubara Secara Alkali Hydrothermal. Jurusan Kimia Fakultas MIPA UNNES. Semarang.
- Milton, Robert M. Molecular Sieve Science and Technology. Ocelli, Mario L. & Robson, Harry E (editor). 1989. Zeolite Synthesis. Louisiana State University. Washington DC.
- Ojha, Keka. Pradhan, Narayan C & Samanta, Amar Nath.2004. Zeolite from fly ash:

- synthesis and characterization. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur. India.
- Putro, Andhi Laksono & Prasetyoko, Didik. 2007. Abu Sekam Padi Sebagai Sumber Silika Pada Sintesis Zeolit ZSM-5 Tanpa Menggunakan Templat Organik. Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Keputih. Surabaya.
- Wajima, Takaaki. Hagua, Mioko. Kuzawa, Keiko. Ishimoto, Hiroji. Tamadaa, Osamu. Ito, Kazuhiko. Nishiyama, Takashi.
- Warsito, Sri. Sariatun & Taslimah. (2008) The Influence Of Cetyltrimethylammonium bromide (n-CTMABr) Surfactant Addition On Zeolite -Y Synthesis. Kimia Anorganik, Jurusan kimia, Fak. MIPA, Universitas Diponegoro. Semarang.