

Pengaruh Variasi Waktu Hidrotermal terhadap Sintesis dan Karakterisasi Nanokristal Zeolit A dari Abu Sekam Padi

Pungki Hanipa^a, Pardoyo^{a*}, Taslimah^a, Arnelli^a, dan Y. Astuti^a

^a Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

* Corresponding author: pardoyoku@live.undip.ac.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: Rice husk, zeolite-A</p>	<p>Rice husk is one of the by-products of rice mill. The amorphous silica extracted from rice husks can be utilized for the synthesis of zeolites. This study aimed to obtain nanocrystalline zeolite-A from rice husk ash and determine the character of the synthesized nanocrystalline zeolite-A product. The result of this research, it was obtained a white zeolite using hydrothermal method with hydrothermal time variation for 1, 2, and 3 days. The analysis using XRD showed that the three synthesized zeolites were zeolite A with the size of the crystal grain decreasing with increasing hydrothermal time which the size were 34,321; 34.21; and 34.144nm and the main peaks were at 2θ of 21°, 23°, 27°, 29° and 34°. Analysis of surface morphology of synthetic zeolite showed that three synthesis zeolites had surface morphology in the form of cubes.</p>
<p>Kata kunci: Sekam padi, zeolite-A</p>	<p>Abstrak</p> <p>Sekam padi merupakan salah satu produk samping dari penggilingan padi. Silika amorf hasil ekstraksi dari sekam padi dapat di manfaatkan untuk pembuatan zeolit. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh nanokristal zeolit A dari abu sekam padi dan menentukan karakter dari produk nanokristal zeolit A hasil sintesis. Hasil dari penelitian ini adalah diperoleh zeolit berupa serbuk putih menggunakan metode hidrotermal dengan variasi waktu hidrotermal selama 1, 2, dan 3 hari. Analisis menggunakan XRD menunjukkan bahwa ketiga zeolit hasil sintesis merupakan zeolit A dengan ukuran bulir kristal semakin menurun dengan bertambahnya waktu hidrotermal di mana masing-masing ukurannya adalah 34,321; 34,21; dan 34,144nm dan puncak utama berada pada 2θ 21°, 23°, 27°, 29° dan 34°. Analisis morfologi permukaan zeolit sintesis menunjukkan ketiga zeolit sintesis memiliki morfologi permukaan berupa kubus.</p>

1. Pendahuluan

Sekam padi merupakan salah satu produk samping dari proses penggilingan padi. Namun pemanfaatan limbah sekam padi masih sangat terbatas, dan belum di manfaatkan secara optimal. Silika dapat diperoleh dari sekam padi karena pada proses pengabuan sekam padi di udara akan menghasilkan abu sekam padi yang bersifat amorf dan mengandung silika sebesar 87,9% [1]. Silika hasil ekstraksi dari sekam padi dapat digunakan sebagai sumber silika alternatif yang murah untuk bahan baku pembuatan zeolit.

Zeolit merupakan aluminosilikat kristalin mikroporous dari aluminosilikat alkali yang memiliki struktur kerangka tiga dimensi terbuka yang dibangun oleh tetrahedral-tetrahedral SiO_4^{4-} dan AlO_4^{5-} dengan atom O sebagai penghubung antara atom Si dan Al dan bermuatan negatif, sehingga memerlukan kation untuk menjadi netral [2]. Jumlah ion penyeimbang yang banyak pada zeolit A disebabkan oleh kadar silika dengan perbandingan Si dengan Al sama dengan satu [3].

Nanoteknologi merupakan salah satu teknologi yang perlu dieksplorasi karena berpotensi memberikan

keuntungan dalam berbagai bidang, terutama di bidang akademik, penelitian dan pengembangan. Salah satu bidang spesifik dalam nanoteknologi adalah pengembangan bahan nanopartikel seperti nanozeolit [4]. Berbagai jenis zeolit berukuran nanometer, seperti NaA, faujasit-X, ZSM-5, dan silikalit-1 yang telah di sintesis dengan metode hidrotermal menggunakan larutan aluminosilikat dengan adanya template organik [5].

Penelitian sebelumnya nanozeolit telah berhasil disintesis dengan abu sekam padi sebagai sumber silika. Nawog *dkk.* [4] melaporkan, telah mensintesis nanozeolit dari sekam padi tanpa template organik. Ghasemi dan Younesi [5] menambahkan, nanokristal NaA dengan ukuran bulir kristal 50-120 nanometer dapat disintesis pada suhu kamar dengan proses ageing selama tiga hari. Lamanya waktu dalam pembentukan zeolit sangat berpengaruh karena secara alamiah pembentukan zeolit terjadi selama bertahun-tahun, sehingga perlu adanya variasi waktu sintesis untuk mendapatkan nanokristal zeolit A secara optimum.

Berdasarkan hasil studi literatur diatas, maka dilakukan penelitian sintesis nanokristal zeolit A dari abu sekam padi sebagai sumber silika dengan variasi waktu hidrotermal untuk mengetahui karakter dari nanokristal zeolit A yang dihasilkan.

2. Metodologi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Silika hasil ekstraksi, Alumunium Hidroksida, HCl 37%, NaOH, aquades. Alat yang digunakan berupa neraca analitik, magnetic stirrer, *Handmade Autoclave Hydrothermal*. Instrumen yang digunakan meliputi spektrofotometer FT-IR, XRD dan SEM-EDX.

Ekstraksi Silika.

Sekam padi dilakukan pencucian dengan akuades. Sekam padi dikeringkan di udara terbuka. Sekam padi hasil pengeringan direndam dengan HCl 1M selama 8 jam. Kemudian sekam padi disaring dan di cuci dengan akuades hingga netral. Selanjutnya dilakukan pemanasan dengan *furnace* pada suhu 700°C selama 6 jam dengan laju kenaikan suhu 5°C/menit. Sepuluh gram abu sekam padi yang diperoleh dilarutkan dalam NaOH 2M, kemudian di refluks selama 6 jam. Larutan yang diperoleh ditambahkan dengan HCl pekat. Suspensi disaring dan residu padatannya dicuci dengan air destilasi hingga netral, kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama 6 jam.

Sintesis Nanokristal Zeolit A dengan Variasi Waktu Hidrotermal.

Nanokristal zeolit dihasilkan dengan metode hidrotermal menggunakan variasi waktu hidrotermal. Abu sekam padi hasil ekstraksi digunakan sebagai sumber silika dan alumunium hidroksida sebagai sumber alumina. Serbuk silika hasil ekstraksi sebanyak 1,44 gram dimasukkan kedalam larutan natrium hidroksida 2,59M dengan pemanasan pada suhu 80°C selama 2 jam. Alumunium hidroksida sebanyak 2,04 gram ditambah kedalam akuades panas diaduk dengan

magnetic stirrer, kemudian ditambahkan 5,6 gram natrium hidroksida dengan pemanasan pada suhu 80°C selama 2 jam. Larutan natrium silikat sedikit demi sedikit ditambahkan kedalam larutan natrium aluminat disertai pengadukan pada suhu 80°C selama 2 jam. Campuran dipindahkan ke dalam autoclaf dan dipanaskan pada temperatur 80°C menggunakan hidrotermal dengan variasi waktu hidrotermal selama satu, dua dan tiga hari. Kode untuk zeolit sintesis berturut-turut adalah Z-1, Z-2 dan Z-3 hari. Suspensi yang diperoleh di saring dan residu padatannya di cuci dengan akuades hingga pH 8. Hasil yang diperoleh dikeringkan pada suhu 110°C selama 6 jam.

3. Hasil dan Pembahasan

Ekstraksi Silika dari Sekam Padi.

Abu sekam padi diperoleh dengan pemanasan dengan *furnace* pada suhu 700°C selama 6 jam dengan laju kenaikan suhu 5°C per menit untuk memperoleh abu sekam padi berwarna putih. Silika dari abu sekam padi diekstraksi melalui proses refluks dengan NaOH 2M selama 6 jam pada suhu 80°C. Menurut Sugiyarto [6], fungsi larutan NaOH adalah untuk melarutkan atau mereaksikan SiO₂ yang terdapat dalam abu sekam padi karena SiO₂ hanya larut dalam alkali hidroksida dan leburan-leburan karbonat. Ekstraksi silika dari abu sekam padi dengan larutan NaOH akan menghasilkan natrium silikat. Filtrat yang diperoleh selanjutnya ditambahkan HCl pekat untuk mengalami proses pengendapan lebih sempurna hingga mencapai pH 7. Pemilihan nilai pH 7 didasarkan pada sifat silika yang tidak mudah larut dengan suasana netral, sehingga pengendapan pada kondisi tersebut diharapkan akan berlangsung secara optimal [7]. Peran dari larutan HCl adalah sebagai asam kuat yang menetralkan larutan filtrat silika agar terbentuk endapan silika. Endapan yang diperoleh dicuci dengan akuades sampai sisa ion klorida hilang. Silika yang terbentuk kemudian dikeringkan pada suhu 80°C sampai kering, sehingga kandungan air dalam silika hilang.

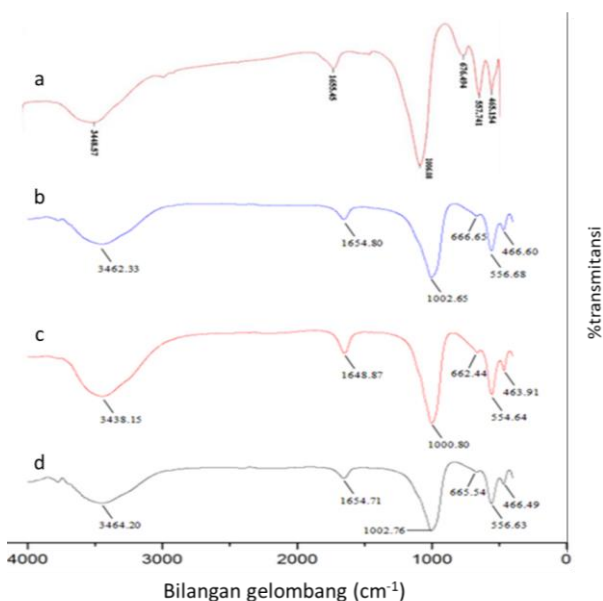
Sintesis Nanokristal Zeolit A

Dalam penelitian ini, nanokristal zeolit A dibentuk dari pencampuran natrium silikat dan natrium aluminat. Natrium aluminat dicampurkan kedalam natrium silikat dengan pemanasan pada suhu 80°C dan disertai pengadukan 250 rpm selama dua jam, hal ini bertujuan supaya terbentuk larutan putih yang homogen. Hasil dari pencampuran tersebut adalah sampel yang berupa larutan putih seperti koloid, di mana pada proses tersebut telah terbentuk zeolit metastabil yang berfasa amorf dan terjadi interaksi antara natrium silikat dan natrium aluminat dalam sampel. Menurut West [8], reaksi antara natrium aluminat dengan natrium silikat yang dilanjutkan dengan proses hidrotermal akan membentuk kristal zeolit fasa stabil. Hasil yang diperoleh dengan variasi waktu hidrotermal 1 hari, 2 hari, dan 3 hari pada suhu 80°C menunjukkan hasil yang sama yaitu terbentuk dua fasa larutan, di mana fasa satu (bawah) merupakan zeolit, sedangkan fasa dua (atas) merupakan larutan.

Produk zeolit yang dihasilkan berdasarkan variasi waktu hidrotermal diperoleh zeolit berupa serbuk halus berwarna putih.

Menentukan Gugus Fungsi dari Produk Sintesis.

Karakterisasi produk menggunakan FTIR bertujuan untuk melihat keberhasilan sintesis melalui analisis gugus-gugus fungsi yang terdapat pada produk. Transmisi spektrum FTIR zeolit A berkisar pada 400–4000 cm^{-1} . Pola spectra FTIR pada produk dengan variasi waktu hidrotermal yaitu 1 hari, 2 hari, dan 3 hari disajikan pada gambar 1. Berdasarkan spektra FTIR pada gambar 1, produk hasil sintesis dengan variasi waktu hidrotermal satu, dua dan tiga hari menunjukkan pola spektra yang sesuai dengan zeolit A. Dari gambar 1 dapat disajikan tabel 1 tentang interpretasi gugus fungsional yang terdapat dalam seluruh produk.



Gambar 1. Pola Spektra IR pada Zeolit A (a), produk Z-1 hari (b), Z-2 hari (c), dan Z-3 hari (d)

Tabel 1. Interpretasi Spektra IR

Range	Panjang Gelombang (cm^{-1})				Interpretasi
	Referensi	Z-1 hari	Z-2 hari	Z-3 hari	
3600 - 3200	3448,57	3462,33	3438,15	3464,20	Ikatan ulur O-H
1655 - 1645	1655,45	1654,80	1648,87	1654,71	Vibrasi tekuk Si-OH / Al-OH
1250 - 950	1006,08	1002,65	1000,80	1002,76	Vibrasi ulur asimetris Si-O-Si atau Al-O-Al
820 - 650	676,49	666,65	662,44	665,54	Vibrasi ulur simetris O-Si-O atau O-Al-O
650 - 500	557,74	556,68	554,64	556,63	Double ring
500 - 420	465,15	466,60	463,91	466,63	Vibrasi tekuk Si-O-Si / Al-O-Al

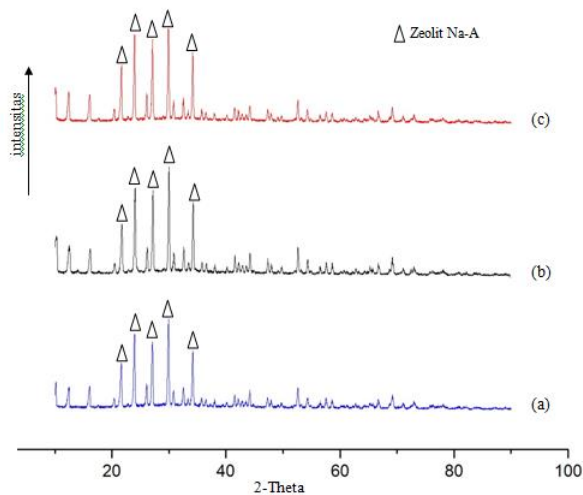
Berdasarkan tabel 1 produk sintesis memiliki bilangan gelombang yang tidak berbeda secara

signifikan dengan referensi zeolit A. Perbedaan terjadi pada bilangan gelombang sekitar 3400-an, di mana pada produk hasil sintesis mengalami pergeseran bilangan gelombang ke sebelah kiri, sedangkan pergeseran dari bilangan gelombang 420-1655 cm^{-1} cenderung bergeser ke sebelah kanan. Namun pergeseran tersebut hanya sedikit ($<15 \text{ cm}^{-1}$) dan masih berada dalam range bilangan gelombang untuk zeolit A, sehingga produk hasil sintesis bisa disimpulkan menghasilkan produk dengan gugus fungsi untuk zeolit. Pada struktur zeolit terdapat jalinan internal dan jalinan eksternal. Jalinan internal zeolit produk muncul pada daerah serapan sekitar 1250-950 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetris Si-O dan Al-O dari kerangka alumino silikat. Serapan pada daerah ini ditunjukkan oleh semua zeolit hasil sintesis. *Double ring* merupakan karakter spesifik zeolit yang ditunjukkan dengan munculnya serapan pada daerah 650-500 cm^{-1} . *Double ring* merupakan jalinan eksternal antara lapisan zeolit satu dengan yang lainnya, serapan pada daerah ini ditunjukkan oleh semua zeolit sintesis.

Menentukan Kristalinitas dari Produk Sintesis

Karakterisasi produk dengan sinar-X bertujuan untuk menentukan jenis mineral dan kristalinitasnya. *Diffractogram* dari produk di sajikan pada gambar 2. Pola *diffractogram* dari gambar 2 tidak banyak perbedaan yang signifikan dilihat dari nilai 2 theta nya. Hasil dicocokkan dengan JCPDS (*Joint Committee Powder Diffraction Standar*) yang menunjukkan bahwa ketiga data difraktogram tersebut memberikan pola difraktogram yang tidak terlalu berbeda dengan *database* zeolit A, karena ketiga difraktogram tersebut memiliki puncak sudut 2θ yang berdekatan dengan puncak 2θ untuk zeolit A sesuai dengan *database* JCPDS no 39-0222 dengan selisih pergeseran 2θ sebesar $< 0,05$, diduga bahwa zeolit sintesis merupakan zeolit A dengan struktur kristal berbentuk kubus. Difraktogram produk menunjukkan bahwa puncak utama berada pada 2θ 21°, 23°, 27°, 29° dan 34°. Pada hasil analisis produk dengan menggunakan XRD menunjukkan bahwa ketiga produk hasil sintesis memiliki kristalinitas tinggi. Hal ini ditunjukkan dengan adanya puncak-puncak tinggi di daerah pergeseran dua theta sekitar 21°-34°, pada pergeseran tersebut terdapat puncak yang lancip dengan intensitas yang tinggi.

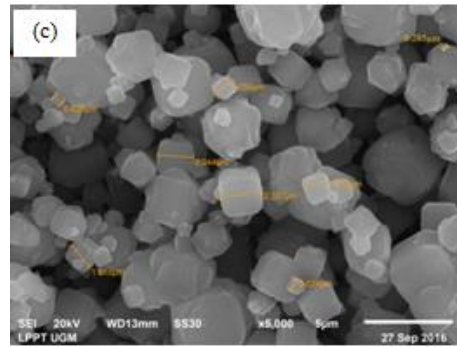
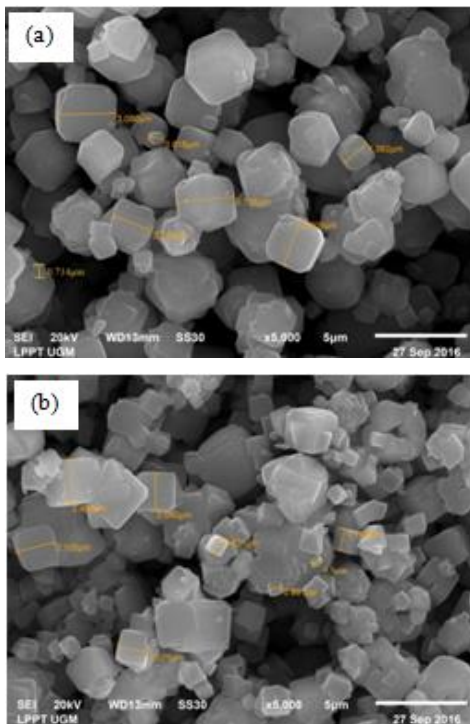
Data hasil analisis produk sintesis dengan XRD dapat digunakan untuk menentukan ukuran bulir kristal. Bulir kristal dapat di tentukan melalui persamaan scherrer. Ukuran bulir kristal untuk masing-masing produk Z-1, Z-2 dan Z-3 hari adalah 34,321; 34,211; dan 34,144 nm. Secara umum, semakin lama waktu kristalisasi maka akan menurunkan laju pertumbuhan kristal dan laju nukleasi sehingga menghasilkan ukuran bulir kristal yang kecil. Pada penelitian ini, nanokristal zeolit berhasil di sintesis dengan variasi waktu hidrotermal satu, dua dan tiga hari.



Gambar 2. Pola Diffractogram pada produk Z-1 hari(a), Z-2 hari(b), dan Z-3 hari(c)

Menentukan Ukuran Morfologi Permukaan Produk Sintesis

Analisis SEM-EDX bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dan komposisi yang ada pada suatu sampel. Hasil karakterisasi SEM produk sintesis pada perbesaran 5000x memperlihatkan morfologi permukaan yang berbentuk kubus. Hasil analisis ditunjukkan pada gambar 3. Ukuran morfologi permukaan zeolit dapat ditentukan dengan mengukur ukuran panjang kubus. Ukuran morfologi permukaan zeolit dengan variasi waktu hidrotermal 1, 2 dan 3 hari masing-masing adalah 714-3126, 500-2400 dan 285-2387 nm.



Gambar 3. SEM dari sampel Z-1 hari(a), Z-2 hari(b), dan Z-3 hari(c)

Berdasarkan gambar 3 menunjukkan bahwa semakin lama waktu hidrotermal maka ukuran morfologi permukaannya akan semakin kecil. Sintesis zeolit pada penelitian ini menghasilkan ukuran morfologi permukaan yang masih cukup besar dan belum berukuran nano karena belum pada range 1-100 nm. Hal ini terjadi karena dimungkinkan temperatur pembentukan kristal zeolit dengan metode hidrotermal pada penelitian ini cukup tinggi yaitu 80°C. Merujuk Zhan *dkk.* [9], memaparkan bahwa dalam sintesis nanokristal NaA pembentukan inti kristal lebih disukai pada temperatur kamar (35-45°C).

Produk hasil sintesis kemudian dianalisis menggunakan EDX untuk menentukan komposisi unsur yang ada pada produk. Data EDX dari produk sintesis disajikan dalam tabel 2.

Tabel 2. Data EDX

Unsur	Massa (%)		
	Z-1 Hari	Z-2 Hari	Z-3 Hari
Na	14,46	13,03	13,64
Al	16,12	13,62	14,05
Si	16,12	13,21	13,11
O	51,90	51,91	50,93

Berdasarkan tabel 2 rasio Si/Al adalah 1:1, hal ini menunjukkan bahwa zeolit hasil sintesis tiap variasi waktu hidrotermal telah terbentuk zeolit tipe A dengan rumus empiris $Na_x(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot mH_2O$ untuk $x=y$.

4. Kesimpulan

Nanokristal zeolit A telah berhasil disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan variasi waktu hidrotermal pada 1, 2 dan 3 hari dengan hasil masing-masing berupa serbuk berwarna putih. Hasil analisis dengan menggunakan XRD menunjukkan difraktogram yang sesuai dengan zeolit A dan melalui perhitungan scherrer semakin lama waktu hidrotermal maka bulir kristal yang terbentuk semakin kecil, ukuran bulir kristal yang diperoleh untuk z-1, z-2 dan z-3 hari adalah 34,321; 34,211 dan 34,144 nm. Hasil analisis menggunakan SEM menunjukkan morfologi permukaan zeolit A berbentuk kubus.

5. Daftar Pustaka

- [1] Yue Cheng, Mang Lu, Jiansheng Li, Xiaoyuan Su, Shunlong Pan, Chuang Jiao, Maohua Feng, Synthesis of MCM-22 zeolite using rice husk as a silica source under varying-temperature conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, 1, (2012) 388-394 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.024>
- [2] Halimatun Hamdan, Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur, 1992.
- [3] Lesley Smart, Elaine Moore, Solid State Chemistry: An Introduction, Springer US, 2013.
- [4] Methodius Anak Nawog, Mohd Nazlan Mohd Muhid, Nik Ahmad Nizam Nik Malek, Halimatun Hamdan, Eco-Friendly Synthesis of Nanozeolite NaA from Rice Husk Ash and its Efficiency in Removing Ammonium Ions, *Key Engineering Materials*, 594-595, (2013) 168-172 <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.594-595.168>
- [5] Zahra Ghasemi, Habibollah Younesi, Preparation and Characterization of Nanozeolite NaA from Rice Husk at Room Temperature without Organic Additives, *Journal of Nanomaterials*, 2011, (2011) 8 10.1155/2011/858961
- [6] Kristian Handoyo Sugiyarto, Kimia Anorganik II, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta.
- [7] Irwan Ginting Suka, Wasinton Simanjuntak, Simon Sembiring, Evi Trisnawati, Karakteristik Silika Sekam Padi dari Provinsi Lampung yang Diperoleh Dengan Metode Ekstraksi, *MIPA dan Pembelajarannya*, 37, 1, (2008) 47-52
- [8] Anthony R. West, Solid State Chemistry and Its Applications, Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- [9] Bi-Zeng Zhan, Mary Anne White, Michael Lumsden, Jason Mueller-Neuhaus, Katherine N. Robertson, T. Stanley Cameron, Michael Gharghour, Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite, *Chemistry of Materials*, 14, 9, (2002) 3636-3642 <http://dx.doi.org/10.1021/cm011635f>