

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLIT MORDENIT (MOR) SECARA HIDROTERMAL MENGGUNAKAN KAOLIN DAN ABU SEKAM PADI SEBAGAI SUMBER SILIKA

Sri Setyaningsih^{1*}, Binar Ayu Dewanti¹

¹*Pendidikan Ilmu Pengetahuan Alam, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Islam Lamongan, Lamongan, Indonesia*

[*srisetyaningsih@unisla.ac.id](mailto:srisetyaningsih@unisla.ac.id)

Received: 27 October 2021 / Accepted: 05 January 2022 / Published: 31 January 2022

ABSTRACT

Synthesis and characterization of mordenite was carried out from kaolin and rice husk waste as a source of silica and alumina. This study aims to investigate the process of developing mordenite from natural materials. Mordenite was successfully synthesized from kaolin and rice husk ash using the hydrothermal method. The molar ratio composition is $100 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ Na}_2\text{O} : 1800 \text{ H}_2\text{O}$. The synthesis of mordenite was carried out without an organic template with the addition of rice husk ash and kaolin. The NaOH solid was dissolved in demineralized aqua then added kaolin and rice husk ash. The mixture was stirred for 8 hours at room temperature and aged for 12 hours at room temperature. Seed mordenite added 1% by mass solids. The mixture was carried out by a hydrothermal process at a temperature of 175°C for 24 hours. The solids obtained were separated and rinsed with distilled water to pH 7 and then dried at 110°C for 24 hours. Mordenite was characterized by X-ray diffraction (XRD) method. The diffractogram shows several characteristic peaks of mordenite at 2θ ($^\circ$) = 6.50; 8.61; 9.76; 10.8; 20.6; 23.2; 26.6; 27.3 and 31.0.

Keywords: mordenite, kaolin, rice husk ash, hydrothermal

ABSTRAK

Sintesis dan karakterisasi mordenit telah dilakukan dari kaolin dan limbah sekam padi sumber silika dan alumina. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji proses pembentukan mordenit yang disintesis dari bahan alam. Mordenit berhasil disintesis dari kaolin dan abu sekam padi menggunakan metode hidrotermal. Komposisi rasio molar $100 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ Na}_2\text{O} : 1800 \text{ H}_2\text{O}$. Sintesis mordenit dilakukan tanpa template organik dengan penambahan abu sekam padi dan kaolin. Padatan NaOH dilarutkan aqua demineralisasi kemudian ditambahkan kaolin dan abu sekam padi. Campuran dilakukan pengadukan selama 8 jam pada suhu ruang dan diperam selama 12 jam pada suhu ruang. *Seed* mordenit ditambahkan 1 % massa padatan. Campuran dilakukan proses hidrotermal pada suhu 175°C selama 24 jam. Padatan yang diperoleh dipisahkan dan dibilas dengan akuades hingga pH 7 kemudian dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam. Mordenit yang diperoleh dikarakterisasi dengan metode difraksi sinar-X (XRD). Pada difraktogram mordenit beberapa puncak karakteristik yang muncul telah sesuai dengan standar mordenit pada 2θ ($^\circ$) = 6,50; 8,61; 9,76; 10,8; 20,6; 23,2; 26,6; 27,3 dan 31,0.

Kata kunci: mordenit, kaolin, abu sekam padi, hidrotermal

PENDAHULUAN

Zeolit adalah kristal aluminosilikat terhidrasi dengan struktur yang tertata berisi rongga dan saluran satu, dua, atau tiga dimensi dengan ukuran hingga 2 nm yang dapat dilalui oleh sejumlah

besar molekul. Keberadaan atom aluminium dalam struktur zeolit menentukan keberadaan muatan kerangka negatif, yang dapat dikompensasi oleh banyak kation logam alkali dan alkali tanah atau dengan beberapa kation organik. Kation yang terlibat dalam struktur zeolit adalah K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , dan H^+ . Rumus struktur zeolit merupakan bagian terkecil dari struktur: $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$, dimana n adalah bilangan oksidasi kation M , w jumlah molekul air, dan x dan y adalah jumlah atom aluminium dan silikon per unit sel. Rasio y/x bervariasi untuk struktur zeolit yang berbeda. Sifat zeolit ditentukan oleh komposisi kimia dalam kombinasi dengan sistem saluran tertentu. Zeolit adalah material berpori yang telah dipelajari dan diterapkan secara ekstensif di berbagai bidang seperti penyulingan minyak, industri petrokimia, produksi deterjen dan bahan pengering, pemisahan campuran gas, dalam ekologi, bidang teknologi tinggi baru seperti elektronik, optik, dan teknologi sensor (Kalvachev et al., 2021). Kisi zeolit sangat stabil, ion dan molekul di pori-pori dapat dihilangkan tanpa merusak kerangka zeolit. Zeolit memiliki permukaan bermuatan negatif, pori-pori internal, komposisi kimia dan sifat fisika yang baik, sehingga menarik untuk diaplikasikan dalam pemisahan, filtrasi, pertukaran ion, katalisis dan proses adsorpsi (Yoldi et al., 2019). Zeolit diidentifikasi oleh Cronsted pada tahun 1756, sifat-sifatnya telah dipelajari pada tahun 1920 dan penggunaan zeolit alam secara komersial dilakukan beberapa tahun kemudian. Zeolit alam terkontaminasi oleh Fe^{2+} , SO_4^{2-} , SiO_2 , zeolit lain atau gelas amorf dengan ukuran pori dan saluran terbatas, sehingga tidak cocok untuk diaplikasikan karena keseragaman dan kemurnian rendah (Yoldi et al., 2019). Zeolit sintesis dikembangkan untuk mengatasi keterbatasan ini. Diantara beberapa jenis zeolit, mordenit (MOR) tersebar luas karena rasio silika/alumina yang tinggi, sehingga bermanfaat untuk menahan paparan suhu tinggi, gas, dan cairan asam.

Mordenit tersedia secara komersial sebagai mineral alami dan sebagai bahan sintesis. Mordenit sebagian besar digunakan dalam bentuk sintetik sebagai katalis asam dalam industri petrokimia untuk isomerisasi alkana dan aromatik (Kalvachev et al., 2021). Mordenit memiliki stabilitas termal dan asam yang tinggi, dan telah digunakan sebagai katalis untuk reaksi vital seperti hidroisomerisasi, hidrocracking, reforming, alkilasi, dan produksi dimetil amina. Mordenit telah dipertimbangkan untuk aplikasi dalam semikonduktor, sensor kimia, dan optik nonlinier. Selain itu, mordenit juga telah digunakan dalam pemisahan adsorptif gas atau campuran cair.

Kondisi sintesis konvensional untuk setiap jenis zeolit umumnya dilakukan dalam sistem reaksi tertutup, di mana sumber Al dan Si dicampur untuk menghasilkan larutan lewat jenuh dan dipanaskan pada suhu dari 30 hingga 180 °C selama beberapa menit hingga jam untuk mengembangkan nukleasi dan proses kristalisasi. Kondisi sintesis untuk setiap jenis zeolit ditabulasi dan dilaporkan oleh Asosiasi Zeolit Internasional (IZA) (Treacy, Michael M J & Higgins, 2007). Prosedur sintesis zeolit dari limbah industri memiliki keuntungan dibandingkan dengan zeolit komersial yang disintesis dari bahan kimia murni yaitu limbah zeolit lebih murah daripada konvensional dan menggunakan limbah industri sebagai sumber Al atau Si menyebabkan valorisasi produk sampingan. Mekanisme zeolitisasi dari limbah memiliki empat tahap yaitu pelarutan Al dan Si, pembentukan geopolimer, nukleasi struktur kristal dan pertumbuhan kristal zeolit. Parameter utama sintesis adalah keberadaan kandungan Si dan Al, suhu, tekanan, alkalinitas dan rasio cair/padat (Yoldi et al., 2019).

Saat ini biomassa sebagai sumber terbarukan energi telah meningkatkan perhatian. Sekam padi (SP) merupakan salah satu biomassa yang tersedia secara global di seluruh dunia. Diperkirakan bahwa sekitar 100 juta ton sekam padi dihasilkan setiap tahun di seluruh dunia. Pemanfaatan limbah pertanian sebagai sumber daya alternatif meningkat akibat adanya gangguan lingkungan dari limbah yang menyebabkan penurunan kualitas ekologis di dalam dan di sekitar tempat pembuangan sampah daerah. Sekitar 40 juta ton metrik sekam padi diproduksi setiap tahun dan hanya 2% yang dimanfaatkan sebagai bahan bakar untuk memasak dan pratanak beras di negara berkembang namun, pemanfaatannya tidak sepenuhnya efisien (Banerjee et al., 2017). Abu Sekam Padi (ASP) telah dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk mengembangkan produk teknologi seperti abu silika

kemurnian tinggi, silikon karbida dan zeolit. Komponen anorganik utama ASP adalah silika (20-30 %berat). Setelah pencucian dengan asam mineral dan kalsinasi, silika dengan kemurnian tinggi dalam bentuk amorf dapat diekstraksi dari ASP (Saceda et al., 2011).

ASP adalah produk pirolisis sekam padi (SP). Pembuangan ASP dapat menimbulkan masalah karena produk yang dihasilkan memiliki kepadatan yang lebih rendah. Di beberapa daerah, sejumlah besar ASP diperlakukan sebagai limbah dan ditimbun agar tidak menyebabkan pencemaran udara dan air. Partikel udara telah dikaitkan dengan penyakit pernapasan pada manusia (Banerjee et al., 2017). RHA mengandung lebih dari 60% silika (SiO_2), 10-40% karbon dan komposisi mineral minor lainnya. Karena RHA tersedia dalam jumlah yang melimpah, berkelanjutan dan mudah didapatkan, semakin banyak peneliti yang tertarik bagaimana memanfaatkan limbah industri ini sebagai sumber daya (Shen et al., 2014).

SP adalah sumber silika alternatif yang berasal dari bahan alam dengan sifat kurang selektif dan sangat aktif. SP telah digunakan sebagai sumber silika aktif untuk sintesis zeolit Y, zeolit A, dan ZSM-5. Mula-mula SP benar-benar terbakar untuk menghasilkan abu putih bebas karbon. Kalsinasi RH yang menghasilkan penurunan berat badan sebesar lebih dari 70%, akan mengubah silika organik bahan sekam menjadi abu sekam padi putih yang dianggap tidak reaktif dan mineral silika yang tidak dapat digunakan. Di sisi lain, kondisi kalsinasi pada suhu sedang mampu menurunkan 30% massa, menghasilkan produk dengan campuran karbon material dan silika putih. Dalam beberapa dekade terakhir, RHA telah banyak digunakan sebagai konstruksi bahan untuk produk beton atau sebagai adsorben untuk mengadsorpsi pewarna organik, seperti pewarna indigo karmin, dan logam anorganik seperti seperti ion logam timbal, merkuri. Dengan tingginya kandungan silikon, RHA dapat menjadi bahan baku yang ekonomis untuk produksi silikat dan bahan silikon. Beberapa peneliti telah mensintesis zeolit ZSM-5 atau MCM-48 dari RHA pada suhu 150 °C. Silika amorf dari RHA dapat diekstraksi dengan alkali, seperti natrium hidroksida, dan natrium karbonat (Shen et al., 2014).

Mineral kaolinit tersedia di alam dalam jumlah besar. Kaolin yang mengandung kaolinit sebagai fase primer banyak digunakan skala industri karena memiliki karakteristik unik seperti struktur *platy* (agregat tanah yang berkembang terutama di sepanjang sumbu horizontal, berlapis dan bersisik), inert secara kimia, dan ukuran partikel yang keberadaan silika dan alumina dalam bahan baku berbasis tanah liat memberikan kondisi yang sesuai untuk digunakan sebagai bahan awal sintesis zeolit. Kaolinit mengandung satu lapisan silika tetrahedral dan satu lapisan oktahedral alumina. Kaolin ini dapat digunakan sebagai sumber utama untuk pembuatan zeolit secara hidrotermal reaksi kaolin terkalsinasi, meta-kaolin, dengan larutan natrium hidroksida. Perlakuan kaolin pada suhu tinggi mengubah kaolinit menjadi meta-kaolin. Reaksi antara bahan ini dan natrium hidroksida mengarah pada pembentukan zeolite yang dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH, waktu aging, waktu kristalisasi, dan pengotor kaolin. Dengan demikian, kemurnian kaolin memainkan peran yang berpengaruh dalam mencapai struktur yang sesuai (Foroughi et al., 2021). Faktor lain yang mempengaruhi pembentukan zeolit dari kaolin adalah suhu aktivasi, pengotor seperti besi, rasio Si/Al, kandungan kuarsa, dan kristalinitas awal bahan baku (Kirdeciler & Akata, 2020). Pembentukan zeolit dari kaolinit, metakaolinit dan natrium gel aluminosilikat telah berhasil dilakukan (Covarrubias et al., 2006). Metode hidrotermal adalah teknik umum yang digunakan untuk pembuatan zeolit karena konsumsi energinya rendah, polusi udara yang rendah, dan mudah mengontrol kelarutan (Foroughi et al., 2021).

Zeolit disintesis di bawah kondisi hidrotermal dengan prekursor dari gel alkali berair yang mengandung silika, alumina dan kation. Untuk mengurangi biaya pembuatan zeolit dan mendaur ulang sumber daya alam, berbagai limbah digunakan kembali sebagai bahan baku, seperti limbah biomassa, *fly ash* batubara dan *slag* tungku. Dari kemajuan penelitian terakhir, sumber bio-silika sedang dipertimbangkan sebagai bahan baku Si untuk zeolit sintetis (Wang et al., 2020). Zeolit jenis

mordenit telah disintesis dari beberapa bahan awal baik kimia maupun alam. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari karakteristik zeolit yang dihasilkan dari kaolin dan limbah sekam padi, serta parameter sintesis untuk menghasilkan zeolit yang stabil dan cocok untuk aplikasi industri. Sifat fisik dan kristalinitas zeolit hasil sintesis dibahas berdasarkan hasil yang diperoleh melalui berbagai teknik spektroskopi difraksi sinar X (XRD).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah abu sekam padi yang diperoleh dari limbah pertanian, kaolin, *seed* mordenit, natrium hidroksida (NaOH 97%, Merck) dan air demineralisasi (aqua DM). Semua reagen adalah kelas analitis dan tidak dimurnikan lebih lanjut. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah mortar dan pestel, peralatan gelas, botol timbang, krusibel stainless steel, corong, magnetik separator, pengaduk kaca, autoklaf stainless steel, hot plate, magnetic stirrer, pengaduk stainless steel, oven listrik, furnace, neraca analitik, kertas indikator pH universal, kertas saring lembaran whatman no.36, botol PMP (Polimetilpentana) autoclavable Nalgene, sedangkan instrument yang digunakan *X-ray Diffraction* (XRD) Philips Expert.

Sintesis Mordenit

Sintesis mordenit dilakukan tanpa template organik dengan penambahan abu sekam padi dan kaolin. Langkah pertama yang dilakukan membuat larutan NaOH 1,26 M. Padatan NaOH dilarutkan aqua demineralisasi di dalam gelas beaker sambil diaduk dengan pengaduk magnetik pada kecepatan rendah. Kemudian kaolin 2,6483 g ditambahkan ke dalam larutan NaOH secara perlahan sambil diaduk agar distribusi campuran merata. Selanjutnya abu sekam padi 16,912 g ditambahkan secara perlahan dengan pengadukan kuat agar tidak menggumpal. Akuademin 47,3204 g ditambahkan dan diaduk selama 8 jam dengan kecepatan 600 rpm pada suhu kamar. Campuran dilakukan pengadukan selama 8 jam pada suhu ruang. Kemudian campuran diperam (*agging*) selama 12 jam pada suhu ruang. *Seed* mordenit ditambahkan 1 % massa padatan yaitu 0,2186 g kedalam campuran secara perlahan lalu diaduk selama 30 menit agar benih/*seed* terdistribusi dengan baik. Campuran dilakukan proses hidrotermal pada suhu 175°C selama 24 jam. Setelah proses hidrotermal selesai, dilakukan pemisahan antara padatan dan cairan menggunakan centrifuge. Padatan yang diperoleh dicuci dengan akuades hingga pH 7 kemudian dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam. Selanjutnya, hasilnya ditimbang dan dikarakterisasi.

Analisis difraksi sinar-X

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X (XRD Powder Patterns for Zeolites (Treacy, Michael M J & Higgins, 2007) Analisis difraksi serbuk sinar-X (XRD) dilakukan pada difraktometer Philips X-Pert MPD) untuk mengetahui struktur kristal, menentukan fase kristal, tingkat kristalinitas, dan ukuran partikel. Padatan sebanyak 1 gram ditumbuk sampai halus kemudian diletakkan pada holder sampel dan diratakan sambil ditekan. Holder dimasukkan ke dalam alat, kemudian diberi sumber radiasi sinar $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, pada 40 kV dan 30 mA) pada sudut 2θ antara 5 - 50° dengan kecepatan scan 0.05°/detik. Selanjutnya, pola difraktogram dicocokkan dengan Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (Treacy, Michael M J & Higgins, 2007).

HASIL PENELITIAN

Sintesis zeolit dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain komposisi, sumber reaktan, rasio Si/Al, alkalinitas, kation anorganik, pemeraman, pengadukan, templat organik, pelarut, komponen air, seed, suhu dan tekanan hidrotermal (Johnson & Arshad, 2014). Metode sintesis menggunakan teknik hidrotermal menjadi rute dasar untuk mensintesis zeolit. Metode hidrotermal diawali oleh Barrer pada tahun 1948 dan Milton pada tahun 1949. Sintesis menggunakan metode ini reaksinya dilakukan di atas suhu kamar dengan tekanan 1 bar pada sistem tertutup dalam pelarut air. Berdasarkan suhu reaksi, hidrotermal dapat diklasifikasikan menjadi dua yaitu reaksi subkritisal dan superkritisal. Reaksi subkritisal terjadi pada suhu 100-240 °C, sedangkan reaksi superkritisal terjadi pada suhu >1000 °C dengan tekanan >3000 bar (Johnson & Arshad, 2014).

Pada dasarnya proses hidrotermal dalam sintesis zeolit terdiri dari dua tahap yaitu permulaan pembentukan gel aluminosilikat hidrat dan proses kristalisasi gel. Proses kristalisasi terdiri dari empat langkah yaitu kondensasi polisilikat dan anion aluminat, pembentukan inti (nukleasi), pertumbuhan inti kristal, dan pertumbuhan kristal ("Structural Chemistry of Microporous Materials," 2007). Dalam proses hidrotermal air berfungsi sebagai pelarut, mengubah sifat fisika dan kimia dari produk dan reaktan, mempercepat reaksi dan transfer tekanan (Johnson & Arshad, 2014). Sintesis zeolit membutuhkan adanya agen mineralisasi yang berfungsi untuk merubah reaktan menjadi bentuk yang mudah berpindah dalam bentuk larutan atau uap. Menjadikan reaktan aktif dengan merubahnya menjadi anion silikat, sehingga dapat membentuk ikatan baru dan menghasilkan kerangka zeolit. Selain itu, agen mineralisasi juga berfungsi untuk menstabilkan padatan yang terbentuk. Ion hidoksida (OH⁻) dapat digunakan sebagai agen mineralisasi karena sangat efektif digunakan dan memenuhi ketiga fungsi di atas (Cundy & Cox, 2005).

Silika adalah oksida paling melimpah di kerak bumi, namun dalam aplikasi teknologi sebagian besar silika dibuat secara sintetis. Silika alami terdapat pada limbah agro dapat dimanfaatkan menjadi sumber alternatif untuk menggantikan prekursor silika komersial. Sekam padi (SP) merupakan residu pertanian yang melimpah tersedia di negara-negara penghasil beras. Sebagian besar kulitnya dihasilkan dari pengolahan beras baik dibakar atau dibuang sebagai limbah. Sekam padi dapat dimanfaatkan menjadi bahan baku dan adsorben, namun sebagian besar dibakar secara terbuka. Pembakaran menyebabkan permasalahan lingkungan dan kesehatan terutama pada masyarakat miskin di negara berkembang. Oleh karena itu, sangat penting untuk menemukan metode pemanfaatan sekam padi. Silika dapat dipirolisis pada suhu tertentu untuk membentuk abu sekam padi (ASP) atau diekstraksi dari sekam padi menjadi natrium silikat menggunakan metode ekstraksi pelarut. Pada aplikasinya abu sekam padi lebih disukai dibandingkan dengan sekam padi. ASP adalah istilah umum yang menggambarkan semua bentuk abu yang dihasilkan dari pembakaran SP. Proses daur ulang limbah untuk menghasilkan bahan ramah lingkungan akan bermanfaat bagi lingkungan (Mohamed et al., 2015).

SP memiliki kandungan silika (15–28 %berat). Produksi beras dunia pada tahun 2012 sebesar 489,1 juta ton, sekitar 122-163 juta ton bio massa sekam padi dihasilkan secara global pada tahun 2012. ASP diperoleh saat sekam padi dibakar, dan dihasilkan 85–98% silika. Kemurnian ASP tergantung pada kondisi pembakaran, varietas padi, iklim regional dan geografis situasi untuk budidaya padi. Sekam padi tidak direkomendasikan sebagai pakan ternak karena nilai gizi rendah dan juga sulit dicerna oleh hewan. Metode pembuangan yang paling umum digunakan adalah pembakaran lapangan terbuka dan penimbunan, yang mengakibatkan pemborosan energi, emisi gas rumah kaca, polusi udara, dan ruang TPA yang besar karena rendahnya kepadatan massa. ASP dapat digunakan sebagai sumber silika murah untuk produksi bahan berbasis silikon dengan kepentingan industri dan teknologi untuk mengatasi permasalahan lingkungan. ASP telah dilaporkan

memiliki keunggulan fisika dan sebagai adsorben. Kandungan ASP terdiri dari selulosa, hemiselulosa, lignin dan abu mineral masing-masing 32,24%, 21,34%, 21,44% dan 15,05% dengan persentase silika yang lebih tinggi 96,34%. ASP memiliki ketidaklarutan dalam air, kekuatan mekanik, stabilitas kimia dan morfologi granular yang baik sebagai adsorben (Banerjee et al., 2017).

Zeolit adalah kristal aluminosilikat berpori terhidrasi dengan struktur kerangka terdiri dari unit tetrahedral TO_4 . Kristal ini memiliki struktur jaringan tiga dimensi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ yang dihubungkan oleh atom oksigen bersama. Struktur tersebut menghasilkan karakter material yang dapat mengalami pertukaran kation dan kelarutan selektif terhadap air (Banerjee et al., 2017). Zeolit dapat dibuat dengan sintesis secara hidrotermal mulai dari gel atau suspensi yang mengandung silika, alumina, zat pengatur struktur (organik/anorganik) dan air. Sumber silika yang berbeda dapat diterapkan untuk menghasilkan zeolit dari gel atau suspensi prekursor yang sama berdasarkan pada banyak variabel selama kristalisasi, zeolit dengan berbagai morfologi, ukuran dan komposisi kimia yang diperoleh. Sumber silika komersial yang digunakan dalam sintesis zeolit tersedia dalam bentuk sol, gel, fumed solid, atau turunan organik seperti tetraetilortosilikat (Ng et al., 2015).

Sintesis zeolit hierarkis terdiri dari agregasi, ekstraksi dan kristalisasi, yang dapat diterapkan satu proses sintesis, dalam dua atau sintesis yang lebih berbeda. Ada dua jenis metode sintesis zeolit yaitu (1) Metode *bottom-up*: zeolit disintesis dengan menggunakan templat atau mengubah kondisi sintesis (metode tanpa templat). Templat keras, templat lunak, perakitan zeolit berukuran nano dan zeolitisasi bahan adalah metode *bottom-up* dan (2) Metode *top-down*: Zeolit dibuat dengan perpaduan dari material zeolite yang sudah ada. Terdiri dari dealuminasi, desilikasi, iradiasi dan rekristalisasi adalah metode *top-down*.

Mordenit diperkenalkan sebagai mineral setelah ditemukan di wilayah Morden, Nova Scotia di Kanada. Mineral baru ini memiliki kandungan silikon yang tinggi dengan komposisi kimia $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_4(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Zeolit mordenit termasuk golongan pentasil, terdiri dari lima cincin beranggota sebagai unit bangunan sekunder. Struktur mordenit terdiri dari cincin beranggota 5 yang terhubung membentuk building unit komposit "mor".

Keberhasilan dalam mensintesis jenis zeolit tertentu ditentukan oleh beberapa parameter, salah satunya adalah komposisi reaktan. Zeolit target bisa didapatkan jika komposisi reaktan yang digunakan juga tepat. Reaktan dasar yang digunakan untuk mensintesis zeolit adalah sumber silika, sumber alumina, ion logam, basa, agen mineralisasi dan air ("Structural Chemistry of Microporous Materials," 2007). Abu sekam padi berfungsi sebagai bahan silika. Kaolin digunakan sebagai sumber silika dan alumina. Sintesis zeolit dimulai dengan melarutkan NaOH dalam akuademineralisasi. NaOH berfungsi sebagai agen mineralisasi yang dapat meningkatkan kelarutan, sehingga dapat mempercepat kristalisasi (Cubillas & Anderson, 2010). OH^- adalah media alkali yang berfungsi untuk melarutkan reaktan, sedangkan alkali digunakan kristalisasi yang berperan sebagai agen mineralisasi (Wu et al., 2006). Silika akan membentuk ion $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ pada $\text{pH} > 12$. Keberadaan ion ini sangat penting karena menjadi ion utama dalam pembentukan zeolit. Akuademineralisasi berperan penting sebagai pelarut untuk mengubah sifat fisikokimia reaktan dan produk. Pengadukan campuran dilakukan selama 16 jam pada suhu kamar (Izidoro et al., 2013). Pengadukan dilakukan untuk menghomogenkan campuran.

Tahapan selanjutnya adalah proses aging atau pemeraman. Proses pemeraman dilakukan selama 2 jam (Zhang et al., 2013). *Aging* atau yang disebut dengan pemeraman adalah periode diantara proses pembentukan gel aluminosilikat dan proses kristalisasi. Pemeraman mempengaruhi nukleasi dan kinetika pembentukan kristal zeolit. Pemeraman akan meningkatkan laju nukleasi, membantu menurunkan waktu kristalisasi, mengecilkan ukuran partikel dan meningkatkan jumlah kristal (Schoeman et al., 1994). Derajat kekristalan juga akan meningkat jika dilakukan pada kondisi

yang tepat (Johnson & Arshad, 2014). Sintesis zeolit menggunakan metode hidrotermal merupakan reaksi yang melibatkan berbagai fase untuk proses kristalisasi (Liu et al., 2013). Hidrotermal dilakukan pada suhu 175 °C (Izidoro et al., 2013). Setelah melalui proses hidrotermal, padatan yang didapatkan disaring dan dicuci menggunakan aqua demineralisasi hingga pH filtrat <9. pH dapat diketahui menggunakan kertas pH universal. Padatan yang diperoleh dikeringkan pada suhu 100 °C selama 24 jam. Padatan yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan instrumen XRD. Hasil karakterisasi difraksi sinar x digunakan untuk mengetahui struktur dan fasa kristal, kristalinitas serta ukuran partikel.

Pada penelitian ini, mordenit telah disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan memanfaatkan bahan alam yaitu kaolin Bangka Belitung dan abu sekam padi. Mordenit disintesis dengan komposisi rasio molar $100 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ Na}_2\text{O} : 1800 \text{ H}_2\text{O}$ (Qoniah et al., 2020). Bahan utama yang digunakan untuk sintesis mordenit adalah kaolin sebagai sumber silika dan alumina, serta abu sekam padi sebagai sumber silika tambahan. Bahan lain yang digunakan yaitu NaOH sebagai sumber ion Na^+ , akuademin sebagai sumber H_2O , dan benih sebagai pengarah struktur mordenit. Padatan mordenit disintesis menggunakan larutan NaOH. Kaolin ditambahkan ke dalam larutan NaOH secara perlahan sambil diaduk agar distribusi campuran merata. Selanjutnya abu sekam padi ditambahkan secara perlahan dengan pengadukan kuat agar tidak menggumpal. Campuran dilakukan pengadukan selama 8 jam pada suhu ruang. Kemudian campuran diperam (agging) selama 12 jam pada suhu ruang. Pemeraman adalah langkah dalam proses nukleasi pada sintesis zeolit yang dapat mempengaruhi proses kristalisasi dan produk akhir zeolit. Proses pemeraman akan mengarahkan pemutusan dan represipitasi dari monomer silika menjadi struktur gel yang lebih kuat dengan pori yang diinginkan. *Seed* ditambahkan 1 % dari massa padatan. Benih memiliki fungsi sebagai pengarah struktur kerangka inti kristal menjadi zeolit mordenit.

Metodologi sintesis terdiri dari reaksi di bawah kondisi basa (NaOH 3,5 mol/L). Sistem reaksi dibagi menjadi dua bagian yang sama volumenya. Bagian pertama digunakan untuk melarutkan ASP dan bagian kedua untuk menguraikan metakaolin menurut massa dalam gram setiap bahan baku untuk mendapatkan Si/Al rasio yang tepat. Kedua larutan tersebut kemudian dicampur dengan hati-hati dan dibiarkan pada suhu kamar untuk memungkinkan transformasi proses sol-gel (Klunk et al., 2020). Zat antara campuran dapat terbentuk setelah mencampurkan benih dan gel bahan baku dengan keseimbangan yang mendukung zat antara mordenit pada suhu kamar, dengan demikian waktu pemeraman diperlukan. Kehadiran fase campuran selama pertumbuhan kristal dalam sintesis zeolit tergantung pada tingkat kristalisasi yang diusulkan berdasarkan spesies silikat yang stabil dan perannya ion OH^- selama periode induksi (Mohamed et al., 2015).

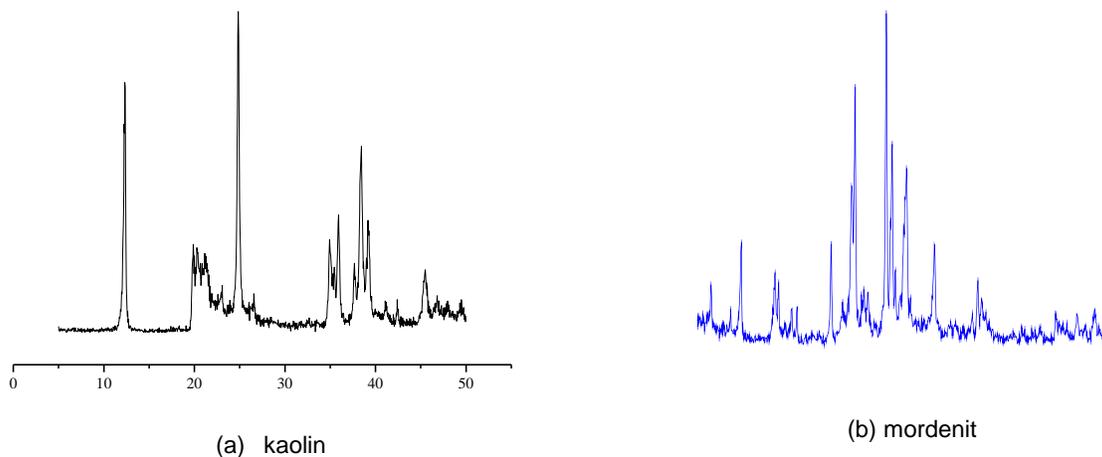
Campuran dilakukan proses hidrotermal pada suhu 175°C selama 24 jam. Setelah proses hidrotermal selesai, dilakukan pemisahan antara padatan dan cairan menggunakan centrifuge. Padatan yang diperoleh dicuci dengan akuades hingga pH 7 kemudian dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam. Hidrotermal adalah proses pembentukan kristal pada waktu dan tekanan tertentu. Proses pencucian dan pengeringan berfungsi untuk membersihkan padatan yang diperoleh dari kontaminan. Zeolit yang dihasilkan berupa padatan serbuk berwarna putih.

Setiap kristal memiliki bidang yang tersusun dari atom-atom yang teratur. Identifikasi pembentukan struktur kristal MOR tanpa template organik dilakukan analisis menggunakan XRD. Adanya difraksi sinar-X yang disebabkan suatu bidang kristal tertentu ditandai dengan sudut difraksi yang khas. Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi XRD dengan sudut 2θ antara 5-50°.

Pola difraksi kaolin dan mordenit ditunjukkan pada **Gambar 1**. Terdapat perbedaan antara puncak difraktogram A dan B yang menunjukkan bahwa terjadi perubahan jenis kristal. Hasil XRD pada puncak antara 2θ dari 5° dan 30° sesuai untuk mordenit di semua SAR berdasarkan *Joint*

Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tentang standar difraksi padatan. Difraktogram hasil sintesis mordenit dicocokkan dengan standar mordenit (*Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*). Difraktogram mordenit memiliki puncak karakteristik zeolit mordenit pada $2\theta = 5,60^\circ$ sesuai dengan tabel identifikasi zeolit dalam *International Zeolit Association* (IZA) (Treacy, Michael M J & Higgins, 2007). Pada difraktogram mordenit beberapa puncak karakteristik yang muncul telah sesuai dengan standar mordenit pada $2\theta (^\circ) = 6,50; 8,61; 9,76; 10,8; 20,6; 23,2; 26,6; 27,3$ dan $31,0$. Kristalinitas kaolin menurun dan kristalinitas mordenit yang terbentuk meningkat.

Mordenit lebih disukai dengan penambahan metakaolin karena jumlah unsur kalsium dan kalium yang tinggi merupakan bagian dari kisi kristalnya. Difraktogram mengungkapkan pembentukan kaolinit, mulit, dan kuarsa antara 2θ dari 31° - 50° (puncak dengan rendah intensitas) menggunakan sumber aluminium eksternal. Pembentukan kaolinit dan mulit berhubungan dengan reaksi yang terjadi antara SiO_2 (ASP) dan $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (metakaolin). Secara umum, kuarsa tidak dapat dilarutkan oleh proses hidrotermal dan tetap dalam bahan zeolitik. Senyawa ini ditemukan dalam jumlah yang bervariasi di semua sampel. Aluminium adalah elemen yang membentuk jaringan kristal zeolit, dengan demikian kuantitasnya secara langsung mempengaruhi pembentukan adsorben. Identifikasi fase kristal dalam sampel dengan penambahan dari metakaolin digunakan untuk mendapatkan rasio Si/Al yang tepat. Rasio molar yang digunakan sebagai parameter kondisi sintesis mendukung pembentukan dari bahan zeolitik (Klunk et al., 2020).



Gambar 1. Difraktogram (a) Kaolin dan (b) Mordenit Hasil Sintesis

Kontribusi metakaolin memainkan peran penting dalam penyesuaian muatan efektif dalam kisi kristal dari bahan zeolit. Senyawa utama yang digunakan adalah SiO_2 dan Al_2O_3 . Tidak seperti ASP yang memiliki SiO_2 90%, metakaolin (MK) memasuki mordenit tidak untuk mengagregasi SiO_2 ke struktur, tetapi untuk menyeimbangkan alumina (defisit AlO_4^{5-}) dalam molekul saringan lamela tetrahedral. MK memiliki kontribusi SiO_2 dalam pembentukan zeolit, meskipun kurang signifikan dibandingkan dengan Al_2O_3 . Karakteristik dari dua bahan baku, prekursor dari bahan zeolit penting dalam proses pembentukan mordenit. Aplikasi potensial ASP dan MK ditentukan oleh komposisi kimia, yang ditentukan oleh fluoresensi sinar-X.

KESIMPULAN

Penelitian ini mengembangkan metode sintesis mordenit dengan pendekatan modifikasi perkursor dari bahan alam berupa kaolin dan limbah sekam padi. Kondisi sintesis diatur agar sifat-sifat penting mordenit seperti kristalinitas, sifat asam, dan stabilitas termal-asam tidak hilang. Kaolin dan limbah sekam padi digunakan dengan baik dalam sintesis zeolit mordenit (MOR). Sifat fisikokimia dari zeolit yang dihasilkan telah dioptimalkan pada rasio $10 \text{ Na}_2\text{O} : 100 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1800 \text{ H}_2\text{O}$ dengan kondisi sintesis dilakukan pengadukan selama 8 jam pada suhu ruang, proses pemeraman selama 12 jam pada suhu ruang, dan proses hidrotermal pada suhu 175°C selama 24 jam. Zeolit mordenit berhasil disintesis dari kaolin dan abu sekam padi dengan penambahan *seed* menggunakan metode hidrotermal. Berdasarkan hasil analisis XRD menunjukkan difraktogram yang didapatkan memiliki puncak karakteristik pada 2θ ($^\circ$) = 6,50; 8,61; 9,76; 10,8; 20,6; 23,2; 26,6; 27,3 dan 31,0 yang menunjukkan struktur zeolit mordenit.

DAFTAR PUSTAKA

- Banerjee, S., Barman, S., & Halder, G. (2017). Sorptive elucidation of rice husk ash derived synthetic zeolite towards deionization of coalmine waste water: A comparative study. *Groundwater for Sustainable Development*, 5, 137–151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.06.004>
- Covarrubias, C., García, R., Arriagada, R., Yáñez, J., & Garland, M. T. (2006). Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1), 220–231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.007>
- Cubillas, P., & Anderson, M. W. (2010). Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation. In *Zeolites and Catalysis* (pp. 1–55). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527630295.ch1>
- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1), 1–78. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>
- Foroughi, M., Salem, A., & Salem, S. (2021). Characterization of phase transformation from low grade kaolin to zeolite LTA in fusion technique: Focus on quartz melting and crystallization in presence of NaAlO_2 . *Materials Chemistry and Physics*, 258, 123892. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123892>
- Izidoro, J. de C., Fungaro, D. A., Abbott, J. E., & Wang, S. (2013). Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. *Fuel*, 103, 827–834. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.060>
- Johnson, E. B. G., & Arshad, S. E. (2014). Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, 97–98, 215–221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.005>
- Kalvachev, Y., Todorova, T., & Popov, C. (2021). Recent Progress in Synthesis and Application of Nanosized and Hierarchical Mordenite—A Short Review. In *Catalysts* (Vol. 11, Issue 3). <https://doi.org/10.3390/catal11030308>
- Kirdeciler, S. K., & Akata, B. (2020). One pot fusion route for the synthesis of zeolite 4A using kaolin. *Advanced Powder Technology*, 31(10), 4336–4343. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.09.012>
- Klunk, M. A., Schröpfer, S. B., Dasgupta, S., Das, M., Caetano, N. R., Impiombato, A. N., Wander, P. R., & Moraes, C. A. M. (2020). Synthesis and characterization of mordenite zeolite from

- metakaolin and rice husk ash as a source of aluminium and silicon. *Chemical Papers*, 74(8), 2481–2489. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01095-4>
- Liu, H., Peng, S., Shu, L., Chen, T., Bao, T., & Frost, R. L. (2013). Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu²⁺, Pb²⁺. *Chemosphere*, 91(11), 1539–1546. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.038>
- Mohamed, R. M., Mkhaid, I. A., & Barakat, M. A. (2015). Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(1), 48–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.013>
- Ng, E.-P., Awala, H., Tan, K.-H., Adam, F., Retoux, R., & Mintova, S. (2015). EMT-type zeolite nanocrystals synthesized from rice husk. *Microporous and Mesoporous Materials*, 204, 204–209. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.11.017>
- Qoniah, I., Prasetyoko, D., Hartati, & Nikmah, Y. L. (2020). Optimization of Hydrothermal Temperature and Time Parameters in the Synthesis of Hierarchical ZSM-5 from Kaolin by Taguchi Method. *Materials Science Forum*, 981, 104–111. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.981.104>
- Saceda, J.-J. F., Leon, R. L. de, Rintramee, K., Prayoonpokarach, S., & Wittayakun, J. (2011). Properties of silica from rice husk and rice husk ash and their utilization for zeolite y synthesis. *Química Nova*, 34(8), 1394–1397. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800018>
- Schoeman, B. J., Sterte, J., & Otterstedt, J.-E. (1994). Colloidal zeolite suspensions. *Zeolites*, 14(2), 110–116. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90004-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90004-3)
- Shen, Y., Zhao, P., & Shao, Q. (2014). Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. *Microporous and Mesoporous Materials*, 188, 46–76. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.01.005>
- Structural Chemistry of Microporous Materials. (2007). In *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials* (pp. 19–116). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470822371.ch2>
- Treacy, Michael M J, & Higgins, J. B. (2007). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition*. Elsevier.
- Wang, Y., Jia, H., Chen, P., Fang, X., & Du, T. (2020). Synthesis of La and Ce modified X zeolite from rice husk ash for carbon dioxide capture. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 4368–4378. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.061>
- Wu, D., Zhang, B., Yan, L., Kong, H., & Wang, X. (2006). Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash. *International Journal of Mineral Processing*, 80(2), 266–272. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.05.005>
- Yoldi, M., Fuentes-Ordoñez, E. G., Korili, S. A., & Gil, A. (2019). Zeolite synthesis from industrial wastes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 287, 183–191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.06.009>
- Zhang, X., Tang, D., & Jiang, G. (2013). Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. *Advanced Powder Technology*, 24(3), 689–696. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.12.010>