



TESIS - SK5401

**SINTESIS ZEOLIT NaA DARI KAOLIN BANGKA:
POTENSI PENGGUNAAN KEMBALI FILTRAT
HASIL SINTESIS**

ULUL KHAIRI ZURYATI
01211850010016

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK
DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA

2020



TESIS - SK5401

**SINTESIS ZEOLIT NaA DARI KAOLIN BANGKA:
POTENSI PENGGUNAAN KEMBALI FILTRAT
HASIL SINTESIS**

ULUL KHAIRI ZURYATI
01211850010016

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK
DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA

2020

Halaman ini sengaja dikosongkan



THESIS - SK5401

**SYNTHESIS OF NaA ZEOLITE FROM KAOLIN OF
BANGKA: POTENTIAL REUSED OF SYNTHESIZED
FILTRATES**

ULUL KHAIRI ZURYATI
01211850010016

SUPERVISOR
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.

MAGISTER PROGRAM
INORGANIC CHEMISTRY
CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF SCIENCE AND DATA ANALYTICS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA

2020

Halaman ini sengaja dikosongkan

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si.)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

ULUL KHAIRI ZURYATI

NRP. 01211850010016

Tanggal Ujian: 10 Agustus 2020
Periode Wisuda: September 2020

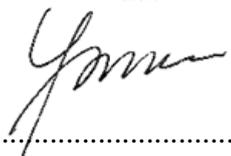
Disetujui oleh:
Pembimbing:

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.
NIP: 19710616 199703 1 002


.....

Penguji:

1. Prof. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.
NIP: 19691017 199412 1 001
2. Dr. Yulfi Zetra, M.S.
NIP: 19600727 198701 2 001
3. Dr. Ir. Endah Mutiara M. P., M.Si.
NIP: 19560102 198502 2 001


.....

.....

.....

Kepala Departemen Kimia
Fakultas Sains dan Analitika Data



Prof. Dr.rer.nat. Fredy Kurniawan, M.Si.
NIP: 19740428 199802 1 001

Halaman ini sengaja dikosongkan

SINTESIS ZEOLIT NaA DARI KAOLIN BANGKA: POTENSI PENGGUNAAN KEMBALI FILTRAT HASIL SINTESIS

Nama mahasiswa : Ulul Khairi Zuryati
NRP : 01211850010016
Pembimbing : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

ABSTRAK

Pengembangan sintesis bahan mikropori saat ini memprioritaskan konsep kimia ramah lingkungan atau *green chemistry*. Untuk mengurangi dampak penggunaan bahan kimia, kaolin Bangka digunakan sebagai bahan baku alami alternatif yang memiliki toksisitas rendah, harga murah, dan kelimpahan tinggi. Sintesis zeolit NaA dari kaolin Bangka dimulai dengan aktivasi melalui kalsinasi pada suhu 650°C selama 2 jam. Aktivasi ini menghasilkan metakaolin dengan fasa amorf sebagaimana yang ditunjukkan oleh pola difraksi sinar-X. Hasil analisis dengan XRF menunjukkan bahwa metakaolin yang dihasilkan dari perlakuan termal sebagian besar terdiri dari Si dan Al dengan rasio Si/Al=1,38 dan komponen logam minor lainnya. Komposisi metakaolin tersebut sesuai untuk digunakan sebagai sumber untuk sintesis zeolit NaA. Sintesis zeolit NaA dilakukan dengan cara mencampurkan metakaolin dan larutan NaOH dengan perbandingan 1g/25mL, diikuti dengan kristalisasi pada suhu 100°C selama 24 jam. Sampel padatan dipisahkan melalui filtrasi. Filtrat yang dihasilkan digunakan kembali untuk sintesis zeolit NaA diikuti dengan penambahan metakaolin. Konsentrasi NaOH awal divariasikan 2, 3, 4, 5, dan 6 M dan kristalisasi dilakukan pada suhu dan waktu konstan yaitu 100°C dan 24 jam. Produk sintesis dikarakterisasi dengan spektroskopi FTIR, XRD, dan SEM. Hasil optimal dengan tingkat kemurnian dan kristalinitas tertinggi serta nilai CBC mencapai 339,7 meq/100g diperoleh dari sampel tahap ulang filtrat pertama dengan konsentrasi NaOH awal 3 M. Sintesis dengan konsentrasi NaOH lebih tinggi dari 3M menghasilkan hidroksisodalit sebagai fase pengotor. Penggunaan kembali filtrat dalam sintesis menunjukkan produk zeolit NaA dengan kristalinitas relatif dan nilai CBC yang tinggi hingga dua tahapan. Penggunaan kembali filtrat lebih lanjut menghasilkan penurunan kemurnian dan tatanan struktural yang signifikan. Investigasi lebih lanjut menunjukkan bahwa faktor lain seperti waktu *aging* selama tiga hari sebelum sintesis dapat menghasilkan zeolit NaA pada suhu kristalisasi yang lebih rendah. Produksi zeolit NaA dari kaolin Bangka menggunakan filtrat yang digunakan kembali dapat menjadi upaya alternatif minimalisasi dampak lingkungan dan mengurangi biaya produksi.

Kata kunci: kaolin, sintesis, zeolit NaA, filtrat, penggunaan kembali

Halaman ini sengaja dikosongkan

SYNTHESIS OF NaA ZEOLITE FROM KAOLIN OF BANGKA: POTENTIAL REUSED OF SYNTHESIZED FILTRATES

By : Ulul Khairi Zuryati
Registration Number : 01211850010016
Supervisor : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

ABSTRACT

The development of the micropore materials synthesis is currently prioritizing the concept of environmentally friendly chemical process or green chemistry. To reduce the impact of using chemicals, Bangka kaolin is used as an alternative natural raw material that has low toxicity, low prices, and high abundance. Synthesis of NaA zeolite from Bangka kaolin begins with activation through calcinations at 650°C for 2 hours. This activation produces an amorphous metakaolin as shown by the XRD pattern. Based on the results of the XRF technique, metakaolin produced from thermal treatment consists mainly of Si and Al with a ratio of Si/Al=1.38 and other minor metal components. The metakaolin composition is suitable for use as a source for the synthesis of NaA zeolite. Synthesis of NaA zeolite was done by mixing metakaolin and NaOH solution at a ratio of 1g/25mL, followed by crystallization at 100°C for 24 hours. Solid samples are separated by filtration. The resulting filtrate was reused for the subsequent synthesis of NaA zeolite with the addition of metakaolin. The initial NaOH concentration varied 2, 3, 4, 5, and 6 M and crystallization were carried out at a constant temperature and time of 100°C and 24 hours respectively. The synthesis product was characterized by FTIR, XRD, and SEM spectroscopy. Optimal results with the highest levels of purity, crystallinity, and CBC values reaching 339.7 meq / 100g are obtained by the sample synthesized from the first stage filtrate with an initial NaOH concentration of 3 M. Synthesis with a concentration of NaOH higher than 3 M produces hydroxisodalite as an impurity phase. The reuse of the filtrate in the synthesis produced NaA zeolite with both high relative crystallinity CBC values in two stages. Further reuse of the filtrate results in a significant reduction in purity and structural order. Further investigation showed that other factors such as aging time for three days before synthesis could produce NaA zeolite at lower crystallization temperatures. The production of NaA zeolite from Bangka kaolin using reused filtrate can be an alternative effort to minimize environmental impacts and reduce production costs.

Keywords: kaolin, synthesis, zeolite NaA, filtrate, reuse

Halaman ini sengaja dikosongkan

KATA PENGANTAR

Segala puji syukur bagi Allah SWT sebab dengan rahmat dan karuniaNya sehingga penulis dapat menyelesaikan proposal tesis dengan judul "Sintesis Zeolit NaA dari Kaolin Bangka: Potensi Penggunaan Kembali Filtrat Hasil Sintesis".

Proposal tesis ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan, dukungan, dan motivasi dari semua pihak. Oleh karena itu penulis berterima kasih kepada:

1. Direktorat Sumber Daya Iptek dan Dikti Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan RI atas yang telah memberikan bantuan dana Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Tenaga Kependidikan Berprestasi(Beasiswa PasTi).
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku dosen pembimbing dan Ketua Kaprodi Pascasarjana Kimia, yang telah memberikan bimbingan dan fasilitas sehingga tugas akhir ini dapat diselesaikan dengan baik.
3. Ibu Dr. Afifah Rosyidah selaku dosen wali yang telah memberikan masukan dan motivasi selama ini.
4. Bapak Dr. Djoko Hartanto selaku Ketua Laboratorium Kimia Material dan Energi, yang telah memberikan fasilitas dan kemudahan dalam melakukan riset.
5. Dekan, Kaprodi Kimia, Ketua Lab. Kimia Dasar dan Lab. Kimia Analisis, serta teman-teman sejawat PLP Universitas Mataram yang telah memberikan dukungan kelancaran studi penulis.
6. Keluarga Mataram dan Keluarga Rungkut Harapan F.16 yang senantiasa memberikan kesempatan, memberikan dukungan penuh doa tiada henti untuk bersegera menyelesaikan studi.
7. Rekan-rekan mahasiswa Pascasarjana Kimia ITS khususnya Tim DPRG yang siap sedia saling menyemangati.
8. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu per satu

Penulis menyadari bahwa Tesis ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan saran maupun masukan yang bersifat konstruktif dari semua pihak.

Surabaya, Juli 2020

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN TESIS	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan.....	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Manfaat Penelitian	5
BAB 2 KAJIAN PUSTAKA	7
2.1 Kaolin	7
2.2 Zeolit NaA	12
2.2.1 Sintesis Zeolit NaA.....	13
2.2.2 Faktor-faktor yang mempengaruhi sintesis Zeolit NaA	15
2.2.3 Aplikasi Zeolit NaA.....	21
2.2.4 <i>Cation Binding Capacity</i> (CBC)	23
2.3 Kimia Ramah Lingkungan.....	24
2.4 Karakterisasi	26
2.4.2 Fluorosensi Sinar-X (XRF)	27
2.4.3 Transformasi Fourier Inframerah (FTIR)	28
2.4.4 Difraksi Sinar-X (XRD).....	30
2.4.5 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM).....	32
2.4.6 <i>Atomic Absorption Spectrometer</i> (AAS)	35
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	37

3.1	Alat dan Bahan.....	37
3.1.1	Alat.....	37
3.1.2	Bahan	37
3.2	Prosedur Sintesis	37
3.2.1	Aktivasi kaolin.....	37
3.2.2	Sintesis zeolit NaA dari filtrat dengan variasi konsentrasi NaOH awal dan variasi tahap penggunaan kembali filtrat	37
3.2.3	Sintesis zeolit NaA dari filtrat dengan variasi waktu aging dan suhu kristalisasi	38
3.3	Karakterisasi	39
3.3.1	FTIR (<i>Fourier Transform Infrared</i>)	39
3.3.2	XRD (Difraksi Sinar-X).....	39
3.3.3	SEM (<i>Scanning Electron Microscope</i>)	40
3.3.4	Uji CBC(<i>Cation Binding Capacity</i>).....	40
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN		41
4.1	Aktivasi Kaolin	41
4.2	Pengaruh Konsentrasi NaOH awal.....	44
4.2.1	Uji <i>Cation Binding Capacity</i> (CBC) sampel dengan variasi konsentrasi NaOH awal	52
4.3	Pengaruh Pengulangan Penggunaan Filtrat	54
4.3.1	Uji <i>Cation Binding Capacity</i> (CBC) variasi penggunaan kembali filtrat	58
4.4	Pengaruh Waktu <i>Aging</i> dan Suhu Kristalisasi	59
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN		65
5.1	Kesimpulan	65
5.2	Saran.....	66
DAFTAR PUSTAKA		67
LAMPIRAN		76
Lampiran A Skema Kerja Penelitian.....		76
Lampiran B Perhitungan.....		80
Lampiran C Data Karakterisasi.....		88

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur kaolinit (Cheng dkk., 2012).....	7
Gambar 2.2 Pola XRD dari kaolin dan metakaolin setelah kalsinasi pada 700°C selama 2 jam (Maia dkk., 2019).....	11
Gambar 2.3 (a) Rangka sodalit (b) Rangka sodalit terhubung oleh cincin T4 ganda (D4R) dan cincin T8 sederhana membentuk zeolit A (c) Rangka sodalit terhubung melalui cincin T4 sederhana (S4R) membentuk sodalit (Prokof'Ev dkk., 2013).....	12
Gambar 2.4 Spektra XRD zeolit hasil sintesis dengan berbagai konsentrasi NaOH (Ayele dkk., 2015).....	16
Gambar 2.5 Komposisi yang digunakan untuk sintesis zeolit A, X, Y dan hidroksisodalit (Ng dkk., 2013).....	17
Gambar 2.6 Pola XRD produk zeolit yang dihasilkan dari berbagai variasi waktukristalisasi (a) 1 hari, (b) 2 hari, (c) 4 hari, dan (d) 6 hari (Ismail dkk., 2010).....	20
Gambar 2.7 Hasil SEM produk zeolit NaA yang melalui variasi suhu (a) 70°C, (b) 90°C, (c) 110°C, (d) 130°C, and (e) 150°C. Kondisi sintesis dilakukan dengan rasio silika/alumina=2, Na ₂ O/SiO ₂ =1.15:1, H ₂ O/SiO ₂ =150 dan waktu kristalisasi 4 hari (Ismail dkk., 2010).	21
Gambar 2.8 Peristiwa yang terjadi pada tabung sinar-X (Atkins dkk., 2010)	27
Gambar 2.9 Spektra zeolit yang disintesis dengan variasi konsentrasi NaOH (a) 4M (b) 6 M, dan (c) 8M (Alkan dkk., 2005).	29
Gambar 2.10 Pola difraksi sinar-X menurut Hukum Bragg (West 2014).	31
Gambar 2.11 Pola puncak difraksi sinar-X zeolit NaA (Ghasemi dkk., 2016).....	32
Gambar 2.12 Skema kerja komponen utama pada SEM (Fahlman, 2018).....	33
Gambar 2.13 Hasil SEM zeolit NaA dengan perbesaran yang berbeda (Loiola dkk., 2012).	34
Gambar 2.14 Diagram skematis cara kerja AAS (Fairulnizal dkk., 2019)	35
Gambar 4.1 Difraktogram sinar-X kaolin sebelum dan setelah kalsinasi 650°C selama 2 jam.....	42

Gambar 4.2 Perubahan struktur kaolin menjadi metakaolin (Sperinck dkk., 2011)	43
Gambar 4.3 Spektra inframerah padatan hasil sintesis (a) ZA, (b) F1, (c) F2, dan (d) F3 berdasarkan variasi konsentrasi NaOH awal.	45
Gambar 4.4 Difraktogram filtrat tahap 1 dengan variasi konsentrasi NaOH awal 2M, 3M, 4M, 5M, dan 6M, dibandingkan dengan zeolit standar (ZAS).	49
Gambar 4.5 Hasil SEM sampel padatan hasil sintesis (a) F1-3M dan (b) ZA-6M51	
Gambar 4.6 Hasil Uji CBC dan persentase kristalinitas relatif filtrat tahap 1 (F1) dengan variasi konsentrasi NaOH awal	52
Gambar 4.7 Struktur kerangka Zeolit-A ((Johnson dan Arshad, 2014)	53
Gambar 4.8 Spektra FTIR padatan hasil sintesis dari NaOH awal 3 M (ZA) dibandingkan dengan hasil sintesis dari filtrat 3 M tahap 1 (F1), (F2) dan F3).	54
Gambar 4.9 Difraktogram padatan hasil sintesis dengan konsentrasi NaOH awal 3M dibandingkan dengan hasil sintesis dengan <i>filtrat</i> 3M tahap 1(F1), (F2) dan F3).	55
Gambar 4.10 Proses filtrasi padatan setelah tahap kristalisasi (Cundy dan Cox, 2005)	57
Gambar 4.11 Hasil SEM padatan hasil sintesis dari filtrat tahap kedua dengan konsentrasi NaOH awal 3M (F2-3M)	58
Gambar 4.12 Kristalinitas relatif dan nilai CBC sampel padatan hasil sintesis dengan variasi tahap penggunaan ulang filtrat.	59
Gambar 4.13 Spektra FTIR zeolit NaA yang disintesis dengan (a) variasi waktu <i>aging</i> , dan (b) variasi suhu kristalisasi	60
Gambar 4.14 Pola XRD sampel padatan yang disintesis dengan waktu <i>aging</i> 1D, 2D, 3D, dan 5D pada (a) suhu kamar, dan (b) suhu 60°C dibandingkan dengan F1-3M	61
Gambar 4.15 Proses pembentukan zeolit (Cundy dan Cox, 2005)	62
Gambar 4.16 Hasil SEM F1 dengan waktu <i>aging</i> 3 hari di suhu ruang (a) tanpa pemanasan lanjut (b) kristalisasi pada 60°C selama 24 jam.	63

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Perbandingan beberapa bahan baku alami untuk sintesis zeolit NaA	8
Tabel 2.2 Perbandingan komposisi kaolin dari beberapa daerah	9
Tabel 2.3 Metode Aktivasi Kaolin.....	10
Tabel 2.4 Kondisi sintesis zeolit NaA menggunakan metakaolin	15
Tabel 2.5 Hasil sintesis zeolit NaA dengan variasi rasio Na/Al (Maia dkk., 2015)	18
Tabel 2.6 Aplikasi Zeolit NaA	22
Tabel 2.7 Hasil XRF metakaolin (Melo dkk., 2012)	28
Tabel 3.1 Kode Sampel Sesuai Parameter Sintesis Zeolit NaA dengan variasi konsentrasi NaOH awal dan tahap penggunaan kembali filtrat	38
Tabel 3.2 Kode Sampel Sesuai Parameter Sintesis Zeolit NaA dengan variasi waktu aging dan suhu kristalisasi	39
Tabel 4.1 Hasil XRF (<i>X-ray Fluorescence</i>) Setelah Kalsinasi 650°C selama 2 jam	44
Tabel 4.2 Perbandingan karakterisasi FTIR padatan hasil sintesis berdasarkan variasi NaOH awal.....	48
Tabel 4.3 Kristalinitas relatif F1 berdasarkan variasi konsentrasi NaOH.....	50
Tabel 4.4 Perhitungan kristalinitas relatif zeolit NaA dengan variasi tahap penggunaan ulang filtrat.....	56

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zeolit NaA ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$) adalah senyawa aluminosilikat berpori dengan berbagai sifat yang sangat baik, seperti tidak beracun, porositas tinggi, stabilitas termal pada suhu tinggi, kemampuan pertukaran ion tinggi, saringan molekuler fungsional, dan ramah lingkungan (Su dkk., 2016). Berbagai keunggulan sifat tersebut menjadikan zeolit NaA digunakan secara luas dalam berbagai aplikasi industri maupun rumah tangga. Dalam industri detergen, zeolit NaA berfungsi sebagai pelunak air, adsorben untuk mengurangi kadar air dan penukar ion (Ayele dkk., 2016). Selain itu zeolit NaA juga digunakan sebagai adsorben gas atau adsorben logam berat (Feng dkk., 2018; Wang dkk., 2018; Zayed dkk., 2017), sebagai katalis (Ng dkk., 2017) dan sebagai bahan membran (Liu dkk., 2020; Shirazian & Ashrafizadeh, 2015).

Zeolit NaA adalah salah satu jenis material mikropori yang diperoleh secara sintesis. Pengembangan sintesis material mikropori saat ini mengutamakan proses kimia ramah lingkungan atau *green chemistry*. Prinsip kimia ramah lingkungan dalam sintesis material mikropori (zeolit) meliputi beberapa konsep, di antaranya (a) pemilihan penggunaan bahan kimia atau material (misalnya toksisitas rendah, harga murah, kelimpahan tinggi, dan dapat diperbaharui), (b) pemilihan metode sintesis (suhu rendah, hemat energi, proses yang cepat dan mudah), dan (c) minimalisasi limbah yang dihasilkan (Ng dkk., 2013).

Sintesis zeolit NaA telah banyak dikembangkan oleh para peneliti dengan bahan baku yang berasal dari bahan alami atau komersial (Singh dkk., 2018). Namun, penggunaan bahan komersial membutuhkan biaya besar sehingga para peneliti mengembangkan penggunaan bahan alami untuk mengurangi biaya produksi dan meningkatkan nilai ekonomi (Hu dkk., 2017). Berbagai bahan alam telah digunakan sebagai prekursor sintesis zeolit NaA seperti *chrysotile*, *clinoptilolite*, abu sekam padi, abu layang, dan kaolin (Bohra dkk., 2014;

Gougazeh & Buhl, 2014; Iqbal dkk.,2019; Kazemian dkk.,2009; Petkowicz dkk., 2008).

Kaolin adalah salah satu bahan alami yang banyak digunakan dalam sintesis zeolit NaA(Gad, 2017; Zhou dkk., 2014). Kaolin mengandung kaolinit [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] sebagai sumber silika dan alumina dengan rasio Si/Al yang rendah yaitu mendekati satu. Rasio Si/Al dari kaolin ini sesuai dengan rasio yang diperlukan dalam sintesis zeolit A (Brigatti, 2013). Selain itu perlakuan awal kaolin agar dapat digunakan dalam sintesis cukup sederhana, yaitu dengan cara mengkalsinasi kaolin pada suhu 550-950 °C menjadi fasa metakaolin yang lebih reaktif (Petrov dan Michalev 2012).

Penggunaan kaolin dari beberapa negara sebagai bahan baku untuk sintesis zeolit A telah banyak dilaporkan seperti kaolin Yordania (Gougazeh dan Buhl, 2014), wilayah Amazon (Maia dkk., 2015), dan kaolin Etiopia (Ayele dkk., 2016). Di sisi lain, Indonesia adalah negara yang memiliki cadangan kaolin mencapai 1.403 juta ton. Kaolin di Indonesia tersebar dari Sumatera hingga Papua, namun cadangan terbesar berada di Kepulauan Bangka Belitung dan Kalimantan Barat (KESDM 2018). Menurut Safitri (2019), kaolin Bangka memiliki rasio massa Si/Al 1,67, mirip dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada zeolit NaA sehingga dapat digunakan sebagai bahan baku sintesis.

Dalam sintesis zeolit NaA dari kaolin, dihasilkan filtrat sebagai sisa penyaringan padatan zeolit yang dihasilkan. Umumnya filtrat sisa sintesis dibuang sebagai limbah, padahal menurut Lin dkk. (2015) yang telah melakukan sintesis zeolit NaA dari bahan baku abu layang, konsentrasi alkalin yang ada pada filtrat tidak jauh berkurang dari konsentrasi alkalin awal. Alkalinitas adalah faktor terpenting yang mempengaruhi hasil sintesis zeolit NaA (Bronić dkk., 2012). Selain itu, pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Gora & Thompson (2002) penambahan filtrat dalam larutan prekursor awal aluminosilikat memperbanyak jumlah *secondary nuclei* di dalam larutan, sehingga dapat meningkatkan jumlah pertumbuhan kristal yang terbentuk dalam sistem sintesis.

Sebagai upaya mengikuti prosedur kimia ramah lingkungan dalam hal mengurangi limbah sintesis, penelitian ini dilakukan untuk mengetahui potensi penggunaan kembali filtrat sisa sintesis zeolit NaA dari kaolin Bangka sebagai

bahan sintesis berikutnya. Optimasi dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi awal NaOH yang digunakan untuk sintesis dan rasio metakaolin terhadap filtrat. Penggunaan ulang filtrat dilakukan sebanyak 3 kali dan efektivitasnya dalam sintesis dikaji melalui karakter zeolit NaA yang dihasilkan.

Selain itu, dalam *green chemistry* prosedur sintesis dengan konsumsi energi yang rendah lebih disukai (Pan dkk., 2010). Kondisi tersebut dilakukan dengan menurunkan suhu sintesis. Untuk memperoleh zeolit NaA dengan kondisi reaksi suhu rendah diperlukan sistem larutan awal dengan alkalinitas tinggi (Tosheva danValtchev, 2005). Penurunan suhu sintesis dapat dilakukan dengan cara melakukan *aging* sebelum kristalisasi zeolit. Prosedur *aging* sebelum sintesis dapat mempersingkat waktu yang dibutuhkan untuk kristalisasi (Hikichi dkk., 2019). *Aging* pada suhu rendah juga dapat mengurangi ukuran partikel zeolit yang diperoleh sehingga meningkatkan aktivitasnya sebagai katalis dan kapasitasnya dalam pertukaran ion (Köroğlu dkk., 2002). Pada sintesis zeolit NaA dari filtrat, juga akan dipelajari karakter zeolit NaA yang dihasilkan jika sebelum kristalisasi dilakukan prosedur *aging* dan kristalisasi dilakukan pada suhu yang lebih rendah.

1.2 Rumusan Masalah

Zeolit NaA dibutuhkan secara luas untuk digunakan dalam berbagai aplikasi. Namun umumnya zeolit NaA disintesis menggunakan bahan kimia komersial yang mahal dan prosedur yang kurang ramah lingkungan. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan sintesis dengan prosedur *green chemistry* yang meliputi pemilihan bahan dan prosedur yang lebih ramah lingkungan serta pengurangan limbah yang dihasilkan. Kaolin Bangka yang memiliki kelimpahan tinggi dan komposisi kimia yang sesuai digunakan sebagai bahan baku sintesis zeolit NaA untuk menggantikan penggunaan bahan kimia komersial.

Pada sintesis zeolit NaA dari kaolin, dihasilkan filtrat sebagai sisa penyaringan padatan zeolit yang dihasilkan. Umumnya filtrat sisa sintesis dibuang sebagai limbah, padahal menurut Lin dkk. (2015) yang telah melakukan sintesis zeolit NaA dari bahan baku abu layang, konsentrasi alkalin yang ada pada filtrat tidak jauh berkurang dari konsentrasi alkalin awal. Untuk mengurangi limbah yang dihasilkan dalam proses sintesis, maka filtrat digunakan kembali sebagai

bahan untuk sintesis selanjutnya. Potensi penggunaan filtrat dipelajari dengan mengoptimasi konsentrasi awal NaOH yang digunakan untuk sintesis, tahap penggunaan ulang filtrat, dan rasio metakaolin yang ditambahkan terhadap filtrat. Konsentrasi awal NaOH divariasikan dari 2; 3; 4; 5; dan 6 M dan penggunaan ulang filtrat dilakukan hingga 3 kali.

Selain itu, dalam *green chemistry* prosedur sintesis dengan konsumsi energi yang rendah lebih disukai (Pan dkk., 2010). Kondisi tersebut dilakukan dengan menurunkan suhu sintesis. Oleh karena itu dilakukan upaya mengurangi konsumsi energi dengan melakukan prosedur *aging* sebelum kristalisasi dan kristalisasi pada suhu yang lebih rendah. Karakterisasi zeolit NaA yang dihasilkan dilakukan melalui pengukuran kristalinitas dengan XRD, morfologi permukaan dengan SEM-EDX, dan gugus fungsi dengan FTIR. Kemudian pada zeolit hasil sintesis dilakukan uji *CBC* (*Cation Binding Capacity*) untuk mengetahui kemampuannya sebagai penukar kation Ca^{2+} .

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. Memperoleh material zeolit NaA yang disintesis menggunakan kaolin Bangka dari filtrat hasil sintesis sebelumnya dengan variasi NaOH awal, tahap pengulangan penggunaan (*reuse*) filtrat, waktu *aging*, dan suhu kristalisasi.
2. Menentukan karakteristik zeolit NaA yang dihasilkan meliputi struktur, kristalinitas, morfologi, serta nilai *CBC*.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah optimasi beberapa parameter dalam sintesis zeolit NaA dari kaolin Bangka menggunakan filtrat sisa sintesis sebelumnya terhadap karakteristik material yang dihasilkan. Variasi yang digunakan adalah konsentrasi NaOH awal, tahap pengulangan penggunaan (*reuse*) filtrat, waktu *aging*, dan suhu kristalisasi.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi mengenai penggunaan kembali filtrat pada proses sintesis zeolit NaA dari kaolin Bangka, serta pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi tentang metode sintesis material dengan metode ramah lingkungan.

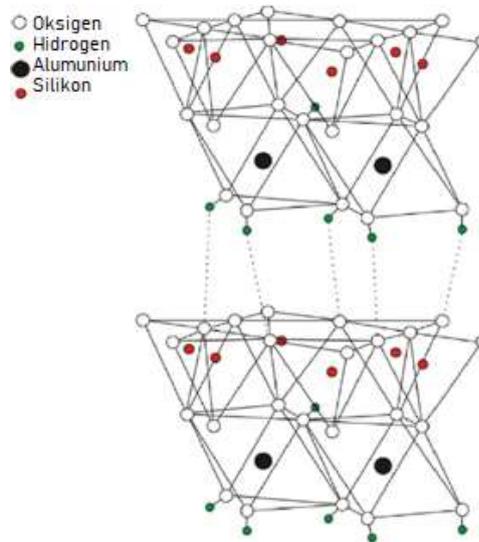
Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB 2

KAJIAN PUSTAKA

2.1 Kaolin

Komponen utama dari kaolin adalah kaolinit. Kaolin utamanya terbentuk dari dekomposisi feldspar, granit, dan aluminium silikat atau secara umum melalui proses pelapukan. Proses pembentukan kaolin disebut kaolinisasi. Kaolin dapat ditemukan dalam warna putih, abu muda, atau sedikit berwarna. Struktur kaolinit terdiri dari lapisan silika tetrahedral dan aluminium oktahedral secara berselang-seling, yang membentuk lapisan mineral lempung dengan perbandingan 1:1 (Brigatti, 2013) sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.1. Lapisan yang berdekatan dihubungkan oleh gaya van der Waals dan ikatan hidrogen. Ikatan antar lapisan ini menginduksi akses terbatas ke grup aluminol interlamellar (Al-OH) yang dapat digunakan untuk reaksi. (Cheng dkk., 2012).



Gambar 2.1 Struktur kaolinit (Cheng dkk., 2012)

Kaolinit tidak dapat mengembang akibat dari kestabilan molekul yang tinggi, sehingga substitusi isomorfis terbatas atau hampir tidak dapat terjadi. (Brigatti, 2013). Perubahan struktur kimia dan sifat-sifat fisikokimia kaolin dapat diamati jika pada kaolin dilakukan tekanan statik atau dihaluskan (Iglesia, 1993). Selain itu peningkatan reaktivitas kaolin juga dapat dilakukan melalui perlakuan

termal atau perlakuan kimia (San Cristóbal dkk., 2010). Penggunaan kaolin sebagai sumber alumina dan silika pada zeolit telah dilaporkan sebelumnya oleh (Barrer, 1981) setelah dikalsinasi antara suhu 700°C hingga 1000°C untuk membentuk metakaolin melalui proses dehidroksilasi.

Peningkatan penggunaan zeolit di beberapa cabang industri mendorong pentingnya pengembangan produksi zeolit dengan metode yang lebih ekonomis. Penggunaan bahan baku alami yang memiliki harga murah dibanding bahan kimia sintesis untuk produksi zeolit adalah salah satu alternatif untuk mengatasi permasalahan tersebut. Beberapa jenis bahan baku alami untuk sintesis zeolit NaA ditampilkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Perbandingan beberapa bahan baku alami untuk sintesis zeolit NaA

No	Bahan Baku Alami	Perlakuan	Kandungan (% berat)		Referensi
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	
1	Chrysotile dan Abu sekam padi Brazil	Kalsinasi dan perlakuan asam	tanpa keterangan	tanpa keterangan	(Petkowicz dkk., 2008)
2	<i>Clinoptilolite tuffs</i> Iran	Pencucian	66,03	12,01	(Kazemian dkk., 2009)
3	<i>Halloysite</i> China	Alkali fusi	46,15	38,7	(Zhao dkk., 2010)
4	Kaolin Jordan	Kalsinasi	53,86	32,45	(Gougazeh and Buhl 2014)
5	Abu sekam padi	Kalsinasi	95,54	0,78	(Bohra dkk., 2014)
6	Abu daun bambu	Perlakuan asam, kalsinasi	7,09	0	(Ng dkk., 2017)
7	Abu layang	Alkali fusi	48,9	40,26	(Feng dkk., 2018)
8	<i>Coal gangue</i>	Alkali fusi	70,01	20,24	(Chen and Lu 2018)
9	<i>Coal fly ash</i>	Langsung	44,93	22,16	(Iqbal dkk., 2019)
10	Silika gel bekas dan sampah aluminium	Langsung	~100	~100	(El-Nahas dkk., 2020)

Tabel 2.1 menunjukkan bahwa mineral kaolin merupakan salah satu alternatif yang baik sebagai sumber bahan baku pembuatan zeolit dengan silika rendah sebagaimana zeolit NaA (Alkan dkk., 2005). Dengan kandungan silika dan alumina yang cukup, maka tidak diperlukan penambahan sumber silika dan alumina dari bahan komersial. Penelitian sebelumnya melaporkan bahwa kaolin juga telah berhasil digunakan sebagai bahan sintesis berbagai jenis zeolit lainnya seperti ZSM-5, zeolit-X, zeolit-P, dan sodalit (Bessa dkk., 2017; Mohiuddin dkk., 2016; Prokof'ev & Gordina, 2014).

Kaolin dapat diperoleh dari berbagai daerah dengan masing-masing komposisi kimia yang khas sebagaimana yang ditampilkan pada Tabel 2.2. Rasio kandungan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada beberapa sumber kaolin tersebut berkisar antara 1~2, sesuai untuk sintesis zeolit A yang juga memiliki komposisi molar yang mirip pada strukturnya (Petrov dan Michalev, 2012). Kandungan mineral kaolin digunakan untuk menentukan metode perlakuan awal dan metode sintesis yang akan digunakan. Safitri (2019) melaporkan bahwa kaolin Bangka memiliki rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1,67. Rasio tersebut mirip dengan kaolin yang berasal dari Jordania (Gougazeh&Buhl, 2014) sehingga pada penelitian ini akan digunakan sintesis menggunakan metode yang sama.

Tabel 2.2 Perbandingan komposisi kaolin dari beberapa daerah

No	Sumber kaolin	Komposisi kaolin (% berat)				Referensi
		SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	
1	Kalemaden, Turki	48,70	36,73	0,01	1,33	(Alkan dkk.,2005)
2	Shuzou, China	66,39	30,84	0	2,15	(Liu dkk., 2013)
3	Jordania	53,86	32,45	0,06	1,65	(Gougazeh&Buhl, 2014)
4	Bombowha, Ethiopia	54,90	33,80	0	1,62	(Ayele dkk., 2016)
5	Aswan, Mesir	47,00	35,00	3,00	1,34	(Zayed dkk., 2017)
6	Capim, Brazil	46,11	38,27	0,05	1,20	(Maia dkk., 2019)
7	Bangka, Indonesia	59,30	35,60	0	1,67	(Safitri, 2019)

2.1.1 Metakaolinisasi

Karakteristik material bahan baku dalam hal variasi komposisi kimia dan mineraloginya dapat mempengaruhi hasil sintesis zeolit dan aplikasinya. Oleh karena itu berbagai prosedur sintesis terus dikembangkan untuk mengadaptasi dan meningkatkan metodologi penggunaan bahan baku kaolin dalam sintesis zeolit (Da Silva Filho dkk., 2017). Salah satu tahap yang penting untuk sintesis zeolit menggunakan kaolin adalah perlakuan awal kaolin untuk membuatnya menjadi fasa yang lebih aktif melalui metakaolinisasi, alkali fusi, atau perlakuan asam sebagaimana ditampilkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Metode Aktivasi Kaolin

No	Sumber kaolin	Kalsinasi		Metode	Referensi
		Suhu (°C)	Waktu (jam)		
1	Kalemaden (Turki)	600	2	Metakaolin	(Alkan dkk., 2005)
2	Cretacean, Spanyol	750	3	Metakaolin	(San Cristóbal dkk., 2010)
3	Caulisa S/A, Brazil	900	2	Metakaolin	(Loiola dkk., 2012)
4	Shuzou city, China	750	2	Metakaolin	(H. Liu dkk., 2013)
5	Proske Resursy, Ukraina	700	4	Metakaolin	(Prokof'Ev dkk., 2013)
6	Fujian, China	x	x	Aktivasi alkalin dan pelarutan asam	(Wang dkk., 2014)
7	South Jordan	650	2	Metakaolin	(Gougazeh and Buhl 2014)
8	Mongolia	730	2	Metakaolin	(Zhou dkk., 2014)
9	Aswan, Mesir	650	5	Metakaolin atau alkali fusi	(Zayed dkk., 2017)
10	ETER Algerian Ceramic	650	2	Metakaolin	(Fardjaoui dkk., 2017)
11	Ansho dan Bombowha, Ethiopia	600	3(M), 1(AF)	Metakaolin(M), alkali fusi(AF)	(Ayele dkk., 2018)
12	Capim, Brazil.	700	2	Metakaolin	(Maia dkk., 2019)

Berdasarkan Tabel 2.3 sebagian besar aktivasi kaolin menggunakan metode metakaolinisasi antara suhu 600-900°C selama 2 sampai 5 jam. Petrov & Michalev (2012) menyebutkan bahwa fasa metakaolin yang lebih reaktif diperoleh setelah dikalsinasi pada suhu antara 550-950°C. Sebagian besar aluminium oksida akan bertransformasi menjadi unit dengan koordinasi tetrahedral dan pentahedral yang lebih reaktif, dan hanya sedikit AlO₆ dengan koordinasi oktahedra yang tertinggal.

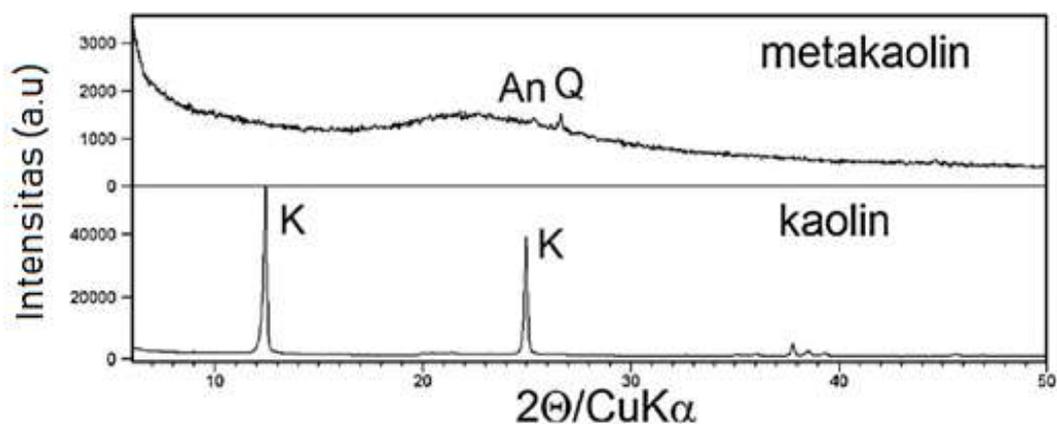
Menurut Jhonson dan Arshad (2014), reaksi yang melibatkan proses metakaolinisasi adalah:



Reaksi ini mengubah keempat gugus hidroksil menjadi dua molekul air, dan meninggalkan 2 buah anion oksigen pada material, atau dapat dituliskan reaksinya sebagai:



Reaktivitas dari metakaolin bergantung pada suhu. Suhu aktivasi termal kaolin berdampak pada sifat produk akhir ketika digunakan sebagai material prekursor dalam sintesis zeolit. Hal ini juga bergantung pada kristalinitas dan komposisi mineral dari kaolin. Berdasarkan Tabel 2.3Tabel 2.3 juga ditunjukkan bahwa melalui tahap metakaolinisasi dengan suhu 650-700°C selama 2 jam dapat diperoleh fasa metakaolin yang aktif untuk sintesis zeolit NaA. Perubahan fasa kaolin menjadi metakaolin dapat diamati melalui teknik difraksi sinar-X sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.2.

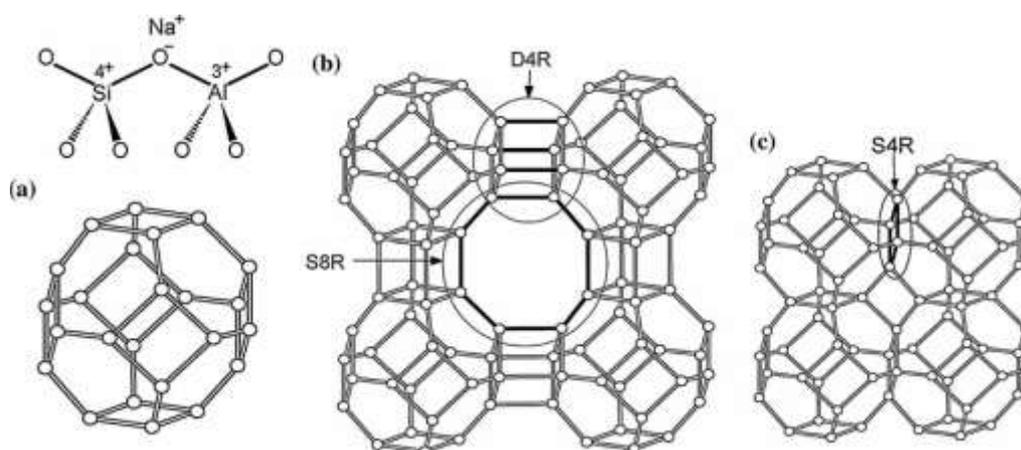


Gambar 2.2 Pola XRD dari kaolin dan metakaolin setelah kalsinasi pada 700°C selama 2 jam (Maia dkk., 2019)

Pola difraksi sinar-X dari kaolin dan metakaolin pada Gambar 2.2 menunjukkan bahwa sampel metakaolin yang telah diberi perlakuan termal menunjukkan fasa amorf dengan menghilangnya puncak yang menunjukkan fasa kaolin. Namun pada metakaolin tersebut masih ditemukan fasa minor dalam bentuk kuarsa dan anatase. Metakaolin yang diperoleh dari dekomposisi termal kaolin terbukti memiliki kristalinitas yang lebih rendah dibandingkan kaolin awal sehingga reaktivitasnya dalam larutan alkali akan meningkat dan sesuai digunakan sebagai bahan sintesis zeolit (Maia dkk., 2019).

2.2 Zeolit NaA

Zeolit NaA ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$) adalah senyawa aluminosilikat berpori dengan berbagai sifat yang sangat baik, seperti tidak beracun, porositas tinggi, stabilitas termal yang baik, kemampuan pertukaran ion yang tinggi, saringan molekuler fungsional, dan ramah lingkungan (Su dkk., 2016). Zeolit-A adalah zeolit sintetis berdiameter pori 4 Å, yang dapat dimodifikasi hingga 5 atau 3 Å melalui pertukaran ion dengan larutan kalsium atau garam kalium.



Gambar 2.3 (a) Rangka sodalit (b) Rangka sodalit terhubung oleh cincin T4 ganda (D4R) dan cincin T8 sederhana membentuk zeolit A (c) Rangka sodalit terhubung melalui cincin T4 sederhana (S4R) membentuk sodalit (Prokof'Ev dkk., 2013).

Zeolit A biasanya disintesis dalam bentuk Na^+ , dan memiliki struktur pori tiga dimensi. Strukturnya terdiri dari sodalit, yang mirip dengan yang faujasit,

tetapi terhubung melalui cincin beranggota empat ganda (D4R) dari $[\text{SiO}_4]$ dan $[\text{AlO}_4]$. Dengan koneksi ini, ada tiga kerangka yaitu D4R, kerangka sodalit, dan kerangka- α . Diameter pori ditentukan oleh cincin oksigen beranggota delapan dengan diameter antara 0,23 dan 0,42 nm sebagaimana diilustrasikan pada Gambar 2.3.

Karena harganya murah dan stabilitas termal yang tinggi, zeolit-A memiliki aplikasi potensial di proses pemisahan dan katalisis selektif. Pentingnya efisiensi produksi zeolit membuat para ilmuwan bekerja keras dalam karakterisasi untuk memahami struktur dan pembentukan zeolit, terutama untuk memahami hubungan antara struktur dan sifatnya. Minat yang besar dalam mempelajari proses sintesis zeolit memberikan banyak wawasan dalam langkah-langkah mekanisme. Hal ini sangat bermanfaat untuk optimalisasi produksi zeolit di tingkat industri, pengembangan teknik sintesis baru, dan produksi zeolit baru untuk tujuan tertentu. Beberapa sifat seperti tingginya potensi pertukaran ion, luas permukaan tinggi yang terdistribusikan di seluruh pori-pori, stabilitas termal yang tinggi, dan keasaman tinggi memungkinkan zeolit-A menjadi material dengan potensial sangat baik untuk berbagai aplikasi penting (Loiola dkk.,2012)

2.2.1 Sintesis Zeolit NaA

Proses hidrotermal merupakan teknik umum yang digunakan dalam sintesis zeolit. Teknik ini diinisiasi oleh Barrer pada tahun 1948 dan Milton pada tahun 1949 melalui reaksi larutan sistem tertutup yang dilakukan di atas suhu kamar dan tekanan 1 bar. Berdasarkan suhunya, sintesis hidrotermal diklasifikasikan menjadi dua, yaitu reaksi sub kritis yang dilakukan pada suhu 100-240°C dan reaksi super kritis yang dapat mencapai suhu 1000°C dengan tekanan mencapai 3000 bar.

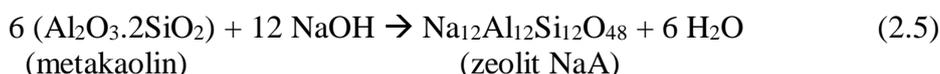
Pada kondisi hidrotermal (suhu dan tekanan tinggi), air berperan sekaligus sebagai pelarut, pengubah sifat kimia dan fisika reaktan dan produk, pemercepat reaksi, terlibat langsung dalam reaksi, dan pentransfer tekanan. Biasanya sintesis hidrotermal dilakukan dalam botol polipropilen, autoklaf PTFE, dan autoklaf teflon yang dilapisi *stainless steel*. Keuntungan menggunakan sintesis hidrotermal adalah reaktivitas reaktan lebih tinggi, penggunaan energi yang rendah, polusi

udara rendah, pengontrolan larutan yang mudah, pembentukan fasa yang metastabil, dan fasa kondensasi yang unik (Johnson and Arshad 2014).

Pembuatan zeolit dari bahan dasar kaolin terdiri dari dua tahap, yaitu (i)metakaolinisasi–perubahan kaolin menjadi metakaolin melalui aktivasi kimia kaolin, dan (ii)zeolitisasi–perlakuan metakaolin dengan larutan alkali untuk membentuk zeolit (Abdullahi dkk., 2017). Dalam proses zeolitisasi, metakaolin melalui proses hidrotermal. Reaksi konversi umum reaktan (polimer silika dan alumina) menjadi kerangka kristal zeolit mikropori dapat ditunjukkan melalui mekanisme sebagai berikut:



Reaksi awal (2.3) adalah pemutusan ikatan dan pembentukan ikatan T-O-T (T dapat berupa Al atau Si) sementara reaksi berikutnya (2.4) adalah reaksi kondensasi membentuk struktur kerangka dasar silikat dan aluminosilikat melalui gaya elektrostatis dan van der Waals. Reaksi ini dikatalisis oleh ion hidroksil (Johnson and Arshad 2014). Pada sintesis zeolit NaA dari metakaolin, menurut Prokof'Ev dkk.(2013) terjadi reaksi yang secara umum dapat dituliskan menurut persamaan di bawah ini:



Sintesis zeolit NaA menggunakan metakaolin dipengaruhi oleh beberapa kondisi. Di antaranya rasio bahan yang digunakan dalam sintesis, konsentrasi dan volume larutan alkali, kondisi aging, dan kondisi kristalisasi. Kondisi sintesis zeolit NaA dari metakaolin yang telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya ditampilkan pada Tabel 2.4. Dari data tersebut, kondisi sintesis optimum yang diperoleh berbeda-beda bergantung pada sumber, kandungan mineral, dan proses metakaolinisasi yang digunakan. Kondisi sintesis yang kurang optimal berpengaruh pada kristalinitas dan kemurnian zeolit yang dihasilkan (Alkan dkk., 2005).

Tabel 2.4 Kondisi sintesis zeolit NaA menggunakan metakaolin

No	Komposisi sintesis			Aging		Kristalisasi		Hasil	Referensi
	MK (g)	V NaOH (mL)	M NaOH (M)	Suhu (°C)	Waktu (jam)	Suhu (°C)	Waktu (jam)		
1	125	25	4	-	-	105	2	NaA + HS, Q, MC	(Alkan dkk., 2005)
2	1	13,3	2,75	-	-	30	18	NaA	(Loiola dkk., 2012)
3	2,3	161	1	60	2	95	8	NaA	(H. Liu dkk., 2013)
4	3	50	1	-	-	90	72	NaA	(Wang dkk., 2014)
5	1	25	3	-	-	100	20	NaA	(Gougazeh and Buhl 2014)
6	1	25	3	-	-	100	20	NaA	(Fardjaoui dkk., 2017)
7	1	1	0,99	Suhu kamar	30	110	28	NaA	(Da Silva Filho dkk., 2017)
8	1,25	12,5	3	Suhu kamar	3	100	3	NaA	(Ayele dkk., 2018)
9	Sesuai rasio	Sesuai rasio	5	Suhu kamar	24	110	20	NaA	(Maia dkk., 2019)

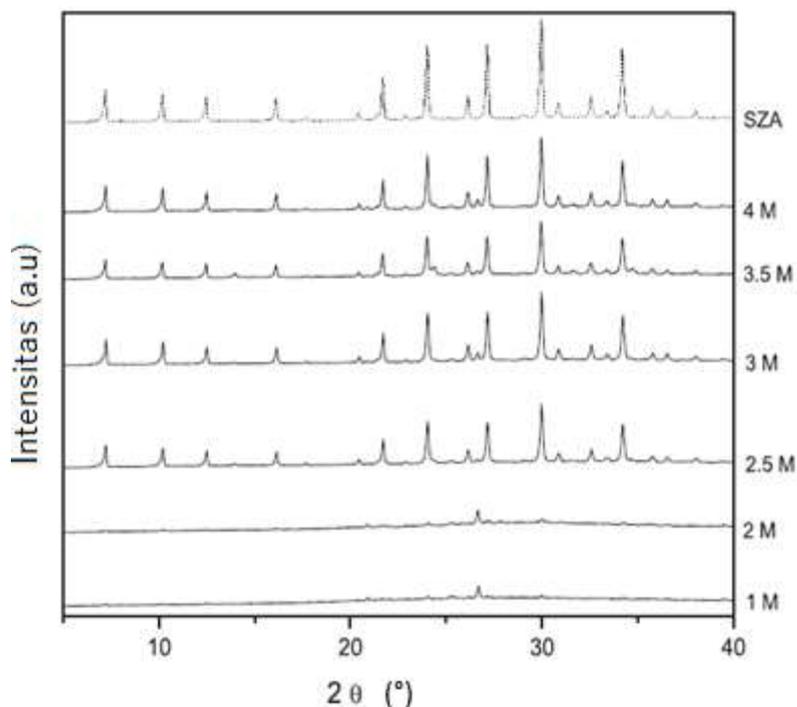
2.2.2 Faktor-faktor yang mempengaruhi sintesis Zeolit NaA

2.2.2.1 Alkalinitas (Konsentrasi NaOH)

Alkalinitas adalah salah satu yang parameter paling penting yang mengontrol kristalisasi zeolit. Peningkatan dalam alkalinitas menyebabkan peningkatan laju kristalisasi melalui kedua tahapan yaitu nukleasi dan pertumbuhan kristal. Selain itu, dengan peningkatan alkalinitas, ukuran partikel biasanya menurun, menghasilkan distribusi ukuran partikel yang lebih kecil dan bentuk kurang teratur karena meningkatnya laju nukleasi dan tingkat polimerisasi antara anion polisilikat dan aluminat (Bronić dkk., 2012).

Setiap jenis kaolin memiliki komposisi mineral yang berbeda, sehingga membutuhkan optimalisasi konsentrasi NaOH untuk mengetahui kondisi yang

terbaik untuk pembentukan zeolit. Optimasi konsentrasi NaOH pada sintesis zeolit NaA ditunjukkan pada Gambar 2.4.

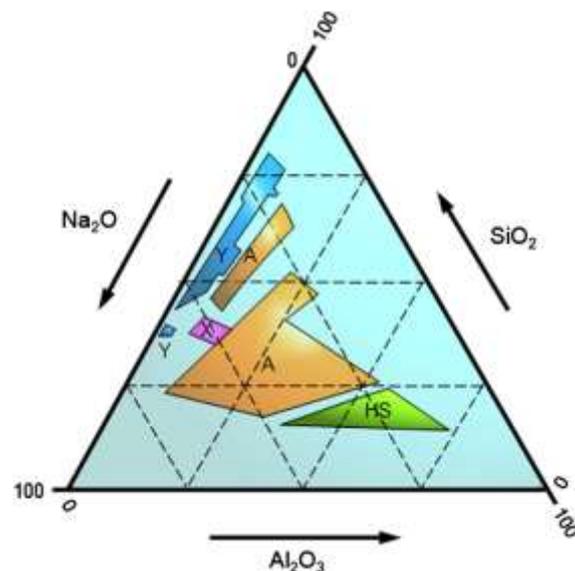


Gambar 2.4 Spektra XRD zeolit hasil sintesis dengan berbagai konsentrasi NaOH(Ayele dkk., 2015)

(Ayele dkk., 2015) melaporkan bahwa variasi konsentrasi alkalin (NaOH) menghasilkan zeolit dengan tipe yang sama dengan standar zeolit NaA yang digunakan (SZA) tetapi berbeda dalam tingkat kristalinitasnya sebagaimana ditunjukkan oleh profil spektra XRD pada Gambar 2.4. Semakin tinggi konsentrasi NaOH yang digunakan maka kristalinitas zeolit NaA yang diperoleh akan meningkat. Namun konsentrasi optimum NaOH yang digunakan juga bergantung pada komposisi kaolin yang digunakan seperti yang tertera pada Tabel 2.4. Umumnya sintesis menggunakan konsentrasi NaOH tinggi yaitu antara 1-5 M. Berdasarkan penelitian sebelumnya oleh Safitri (2019), tidak terdapat kandungan Na_2O pada kaolin Bangka, sehingga pada penelitian ini sumber alkali sepenuhnya berasal dari larutan NaOH. Kemudian menurut Lin dkk. (2015) pada sintesis zeolit NaA yang telah dilakukan, alkalinitas filtrat tidak jauh berkurang dari larutan NaOH awal sehingga pada penelitian ini akan dipelajari kondisi sintesis dari filtrat pada konsentrasi NaOH awal 2-6 M.

2.2.2.2 Pengaruh rasio komposisi

Komposisi campuran dalam reaksi (rasio silika per alumina, OH^- , kation anorganik) dapat mempengaruhi sintesis zeolit yang menggunakan teknik hidrotermal. Peningkatan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sangat berpengaruh pada sifat fisika zeolit yang dihasilkan, dan jumlah OH^- dalam reaksi dapat mempengaruhi waktu nukleasi karena berkaitan dengan transport silikat dari fasa padatan ke fasa larutan. Adapun kation anorganik berperan sebagai agen pengarah struktur dan penyeimbang muatan dalam kerangka zeolit sehingga akan berpengaruh pada kemurnian dan *yield* sintesis (Petrov dan Michalev 2012).



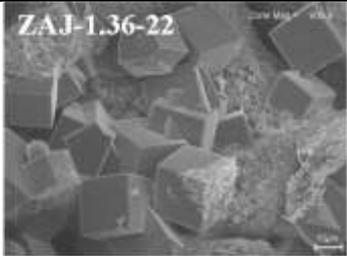
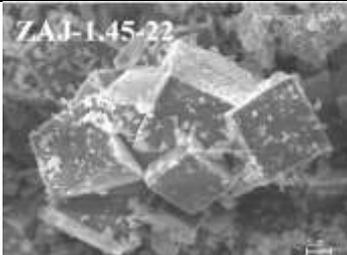
Gambar 2.5 Komposisi yang digunakan untuk sintesis zeolit A, X, Y dan hidroksisodalit (Ng dkk., 2013).

Diagram fasa komposisi sintesis zeolit dari prekursor anorganik murni tanpa penambahan bahan pengarah struktur organik ditunjukkan oleh Gambar 2.5. Fasa zeolit A, X, Y, dan hidroksisodalit (HS) dapat diperoleh dari sistem prekursor yang sama. Pembentukan zeolit yang diinginkan dapat diperoleh dengan cara mengatur dengan seksama komposisi kimia dari reaktan. Sesuai dengan diagram, zeolit Y lebih mudah terbentuk pada alkalinitas yang rendah dan konsentrasi silika yang tinggi, sedangkan zeolit A dan zeolit X terbentuk pada konsentrasi alkali medium dan konsentrasi alumina yang tinggi. Sedangkan pada kondisi sintesis dengan alkalinitas lebih tinggi dan konsentrasi alumina tinggi

akan menghasilkan hidroksisodalit sebagai produk utamanya. Waktu dan suhu yang dibutuhkan untuk kristalisasi zeolit sebanding dengan rasio molar H_2O/Na_2O (Ng dkk., 2013).

Maia dkk. (2015) telah melakukan sintesis zeolit NaA dari metakaolin dan larutan NaOH 5M dengan memvariasikan komposisi Na/Al. Setelah kristalisasi pada suhu $110^\circ C$ selama 22 jam terjadi perbedaan morfologi sampel sebagaimana ditampilkan pada tabel di bawah ini.

Tabel 2.5 Hasil sintesis zeolit NaA dengan variasi rasio Na/Al (Maia dkk., 2015)

Sampel	Rasio Na/Al	Intensitas pada $2\theta = 8.36^\circ$	Hasil SEM
ZA-J-1.36-22	1,36	10,00	
ZA-J-1.45-22	1,45	11,718	
ZA-J-1.64-22	1,64	11,700	

Menurut Tabel 2.5 perubahan rasio Na/Al tidak berpengaruh signifikan pada intensitas pola XRD sampel pada $2\theta = 8.36^\circ$, mengindikasikan bahwa ukuran partikel zeolit yang dihasilkan tidak jauh berbeda. Namun karakterisasi dengan SEM menunjukkan bahwa meningkatnya konsentrasi Na/Al pada sintesis

dapat menurunkan kemurnian zeolit NaA karena terbentuknya pengotor berupa hidroksisodalit.

Pada penelitian ini metode sintesis mengacu pada penelitian yang sudah dilakukan oleh Gougazeh & Buhl (2014). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum sintesis diperoleh menggunakan konsentrasi NaOH 3M dengan komposisi 1 g metakaolin/ 25 mL NaOH. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan optimasi rasio jumlah metakaolin yang ditambahkan pada 25 mL filtrat sisa sintesis dengan konsentrasi NaOH awal 3 M. Filtrat akan digunakan kembali untuk sintesis tanpa penambahan volume NaOH baru. Potensi penggunaan ulang filtrat akan dapat diketahui melalui karakter padatan zeolit NaA yang dihasilkan.

2.2.2.3 Pengaruh suhu gel dan waktu *aging*

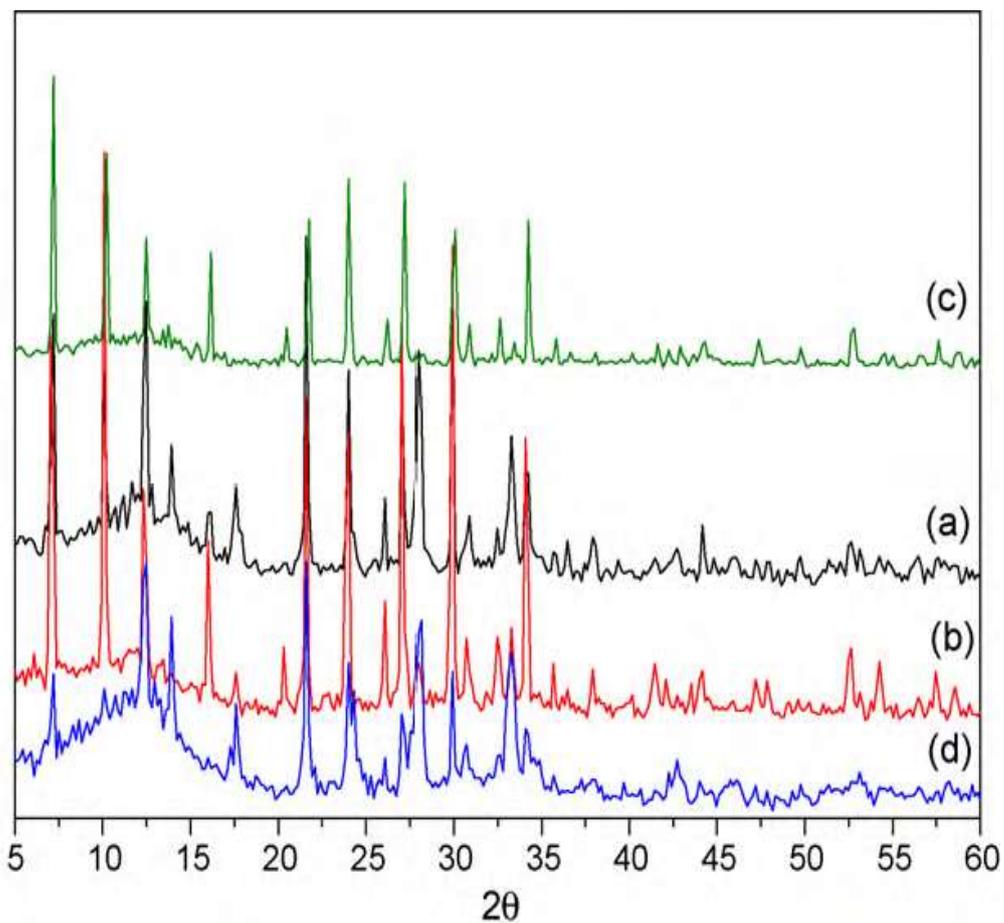
Aging mengacu pada periode antara pembentukan gel aluminosilikat dan kristalisasi. Studi oleh Hartanto (2011) mengungkapkan bahwa pada sintesis ZSM-5 yang telah dilakukan, terbentuk hasil zeolit yang lebih kristalin dengan penerapan waktu *aging* yang lebih lama. *Aging* memiliki efek penting pada kimia gel, yang mempengaruhi nukleasi, dan kinetika pertumbuhan kristal zeolit (Johnson dan Arshad, 2014)

(Maia dkk., 2019) telah melakukan *aging* campuran pada suhu kamar selama 24 jam sebelum dikristalisasi pada suhu 110°C dalam sintesis zeolit-A dari kaolin yang berasal dari daerah Amazon. Hasil kemurnian zeolit-A yang tertinggi diperoleh pada waktu *aging* 18 jam. Zhou dkk. (2014) juga melaporkan hasil sintesis zeolit-A yang sudah dilakukan. Sintesis dilakukan menggunakan kaolin yang dikalsinasi, natrium hidroksida dan air deionisasi. Ketiganya *diaging* dengan pengadukan kuat selama 12 jam pada suhu kamar. Zeolit-A yang dihasilkan memiliki bentuk kubik dengan kristalinitas yang tinggi.

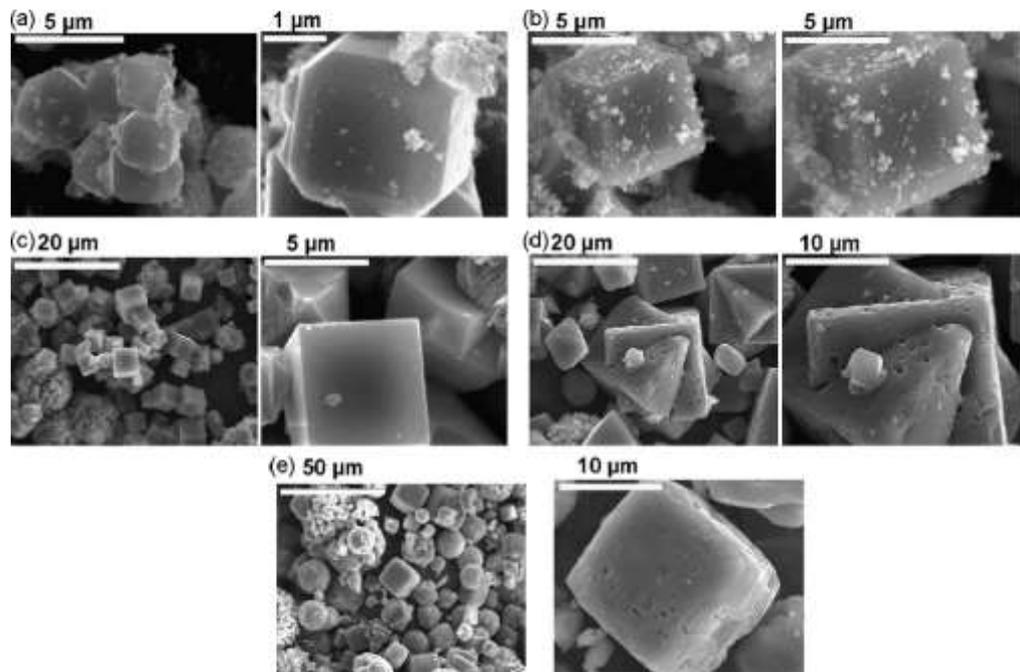
2.2.2.4 Suhu dan Waktu Kristalisasi

Zhou dkk. (2014) melakukan sintesis zeolit-A berbahan dasar kaolin dengan dua tahap kristalisasi yaitu pra-kristalisasi sebagai proses pelarutan metakaolin membentuk gel aluminosilikat dan nuklei pada suhu 70°C kemudian diikuti dengan proses hidrotermal pada suhu 100°C. Suhu yang lebih tinggi dan

waktu yang lebih lama pada proses pra-kristalisasi bermanfaat untuk pembentukan inti (nukleasi) yang memainkan peran penting dalam peningkatan kristalinitas relatif zeolit NaA. Hasil penelitian di atas sejalan dengan yang telah dilaporkan sebelumnya oleh Ismail dkk. (2010) yang membuktikan bahwa temperatur dan waktu kristalisasi sangat berperan dalam kualitas zeolit-A yang dihasilkan sebagaimana yang tampak melalui analisis dengan menggunakan teknik XRD di Gambar 2.6 dan SEM di Gambar 2.7.



Gambar 2.6 Pola XRD produk zeolit yang dihasilkan dari berbagai variasi waktukristalisasi (a) 1 hari, (b) 2 hari, (c) 4 hari, dan (d) 6 hari (Ismail dkk., 2010).



Gambar 2.7 Hasil SEM produk zeolit NaA yang melalui variasi suhu(a) 70°C, (b) 90°C, (c) 110°C, (d) 130°C, and (e)150°C. Kondisi sintesis dilakukan dengan rasio silika/alumina=2, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.15:1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=150$ dan waktu kristalisasi 4 hari (Ismail dkk., 2010).

Kedua gambar di atas menunjukkan bahwa sintesis zeolit NaA membutuhkan kondisi waktu dan suhu kristalisasi yang optimum. Kristalisasi selama 4 hari dan suhu 110°C pada penelitian tersebut merupakan kondisi terbaik untuk menghasilkan zeolit NaA yang memiliki kristalinitas dan kemurnian yang tinggi. Waktu dan suhu yang terlalu rendah menyebabkan proses zeolitisasi belum terjadi secara sempurna sehingga puncak pola XRD pada XRD rendah dan pada gambar SEM masih terlihat adanya fasa amorf. Sedangkan penggunaan waktu dan suhu lebih tinggi dari optimum mengakibatkan terbentuknya fasa selain zeolit NaA.

2.2.3 Aplikasi Zeolit NaA

Zeolit NaA telah dikenal sebagai material pengganti sodium tripolifosfat (STPP), yang berfungsi sebagai agen pelunak air atau *water softener* dalam industri detergen (Chandrasekhar dkk., 1997). Zeolit NaA sebagai pelunak air juga digunakan untuk mengatasi air tanah yang bersifat sadah karena memiliki

kandungan mineral yang tinggi, utamanya kalsium dan dan magnesium. Air sadah dengan kandungan kalsium lebih dari 500 mg/L tidak layak untuk dikonsumsi dan digunakan untuk aplikasi rumah tangga maupun industri karena bersifat korosif dan dapat mengakibatkan penyumbatan saluran pipa (Townsend and Coker 2001). Aplikasi zeolit NaA sebagai pelunak air berkaitan erat dengan kemampuannya sebagai penukar ion.

Pertukaran ion adalah salah satu sifat intrinsik dari sebagian besar zeolit. Sifat ini berkaitan erat dengan sejumlah aplikasinya secara langsung maupun tidak langsung yaitu setelah melalui tahap modifikasi agar dapat digunakan sebagai katalis dan adsorben gas (Townsend and Coker 2001). Dibandingkan dengan agen pertukaran ion yang lain seperti resin penukar ion, penggunaan zeolit lebih ramah lingkungan dan membutuhkan konsumsi energi yang lebih rendah (El-Nahas dkk., 2020).

Tabel 2.6 Aplikasi Zeolit NaA

No	Bahan baku	Aplikasi	Referensi
1	Komersial	Penghambat nyala api dalam sistem karet klorofena	(Yuan dkk., 2011)
2	Kaolin	Pelunak air	(Loiola dkk., 2012)
3	Kaolin	Pengurangan kadar ion logam Cu^{2+} & Pb^{2+}	(H. Liu dkk., 2013)
4	Komersial	Pengurangan kadar methylene blue	(Sapawe dkk., 2013)
5	Abu sekam padi	Pengurangan kadar ion amonium	(Nawog dkk., 2014)
6	Komersial	Membran Na-LTA dan K-LTA melalui ion exchange	(Shirazian, 2015)
7	Komersial	Penyerapan logam Ni (II)	(Ghasemi dkk., 2016)
8	Abu daun bambu	Sianoetilasi metanol	(Ng dkk., 2017)
9	Komersial	Adsorpsi CO_2	(Wang dkk., 2018)
10	Komersial	Membran untuk dehidrasi methanol	(B. Liu dkk., 2020)

Rasio Si/Al pada zeolit berkaitan erat dengan komposisi kimia dari jenis zeolit dan berpengaruh kuat pada jenis spesies yang dapat diadsorpsi. Rasio Si/Al dengan kisaran 1 pada zeolit NaA merupakan nilai paling rendah yang

memungkinkan menurut hukum Lowenstein, sehingga secara khusus sangat sesuai untuk proses pertukaran ion seperti pelunak air (Collins dkk., 2020). Oleh karena itu zeolit NaA paling sering diaplikasikan sebagai pelunak air (*water softener*). Beberapa penelitian lain juga telah memanfaatkan zeolit NaA yang disintesis dari bahan komersial maupun bahan alam untuk berbagai aplikasi lainnya sebagaimana ditampilkan pada Tabel 2.6.

Data Tabel 2.6 memperlihatkan bahwa aplikasi zeolit NaA sangat luas. Selain sebagai pelunak air, zeolit NaA juga dapat digunakan untuk adsorben logam berat dan limbah zat warna, adsorben gas, katalis, material pembuatan membran, dan lain-lain.

2.2.4 Cation Binding Capacity (CBC)

CBC dari lempung dan mineral dapat didefinisikan sebagai jumlah kation dalam larutan yang dapat ditukar oleh material pada pH tertentu. Umumnya CBC diukur pada pH netral atau sekitar 7. Berbagai satuan dapat digunakan untuk menampilkan nilai CBC. Umumnya satuan yang digunakan adalah mili ekuivalen (meq)/100g material. Satuan yang direkomendasikan oleh IUPAC adalah cmol(+)/kg (Bergaya dkk., 2013). Satuan lain yang digunakan secara khusus untuk pengukuran kation kalsium adalah mg CaCO₃/g zeolit (Ayele dkk., 2016).

Parameter penting yang mempengaruhi nilai pengukuran CBC adalah kemurnian sampel. Terdapatnya fasa lain dalam sampel mineral atau lempung dapat mempengaruhi nilai CBC. Selain itu CBC juga dipengaruhi oleh pH, sifat alami kation, suhu pengeringan material sebelum pengukuran, morfologi, ukuran, dan anisotropi partikel. Pemilihan teknik pengukuran juga perlu dipertimbangkan dari beberapa aspek, di antaranya perkiraan konsentrasi kation, sifat kation yang akan ditukar, dan jumlah sampel. Metode klasik yang banyak digunakan melibatkan penggantian kation interlayer dengan kation indeks yang diketahui konsentrasinya di dalam larutan dengan volume tertentu. Kemudian jumlah kation indeks yang tersisa dapat ditentukan melalui teknik titrasi, spektrofotometri, atau AAS (Bergaya dkk., 2013).

Reaksi pertukaran kation pada mineral lempung atau zeolit bersifat stoikiometri, yaitu berhubungan dengan muatan kationnya. Jenis kation yang

berbeda akan memiliki sifat dan kekuatan pertukaran yang berbeda, tergantung pada jenis mineral atau zeolit penukar ion yang digunakan. Dalam pengukuran CBC sangat diutamakan untuk menggunakan kation indeks yang daya ikatnya pada permukaan mineral lebih kuat dibandingkan dengan kation interlayer (Bergaya dkk., 2013). Perbedaan koefisien difusi pertukaran magnesium 200 kali lebih kecil dibandingkan kalsium pada zeolit NaA (Herrmann and Klein 1987). Oleh karena itu uji CBC pada zeolit NaA sebagian besar hanya menghitung kapasitas pengikatan kation kalsium (Ca^{2+}) sebagaimana yang dilakukan oleh Ayele dkk.(2015).

Beberapa peneliti sebelumnya telah melaporkan hasil uji CBC zeolit NaA. Hasil yang diperoleh bervariasi bergantung pada bahan sintesis zeolit, metode sintesis, dan teknik pengujian yang digunakan. Rayalu dkk. (2001) mengungkapkan bahwa zeolit NaA yang disintesis dari abu layang dengan memvariasikan rasio natrium aluminat, waktu kristalisasi, ukuran partikel, dan pemisahan magnetik memiliki nilai CBC antara 290 sampai 560 meq/100g. Wahyuni dkk. (2016) juga melaporkan bahwa zeolit NaA dari abu layang batubara Paiton menghasilkan nilai CBC maksimal sebesar 448,19 meq/100 g dengan sintesis pada waktu fusi 450°C . Sedangkan zeolit NaA yang disintesis dari kaolin Bombowha Ethiopia dapat mencapai nilai CBC 300meq/100g (Ayele dkk., 2018).

2.3 Kimia Ramah Lingkungan

Kimia telah lama dianggap sebagai ilmu yang berbahaya dan sering kali masyarakat mengaitkan kata 'kimia' dengan 'racun'. Merancang bahan kimia dan proses berkelanjutan yang lebih aman membutuhkan upaya untuk mengurangi bahaya intrinsik seminimal mungkin dan karenanya membatasi risiko kecelakaan dan kerusakan. Bahaya didefinisikan sebagai kemampuan untuk menyebabkan konsekuensi yang merugikan bagi manusia atau lingkungan. Bahaya intrinsik suatu bahan kimia atau proses kimia dapat dirancang untuk diminimalkan pada setiap tingkat proses, meliputi toksisitas dan bahaya fisik (Anastas and Eghbali 2010).

Kimia ramah lingkungan atau *green chemistry* saat ini menjadi perhatian utama dalam pengembangan sintesis material. Dalam sintesis material mikropori (zeolit) meliputi beberapa konsep, di antaranya (a) pemilihan penggunaan bahan kimia atau material (misalnya toksisitas rendah, harga murah, kelimpahan tinggi, dapat diperbaharui), (b) pemilihan metode sintesis (suhu rendah, hemat energi, proses yang cepat dan mudah), dan (c) minimalisasi limbah yang dihasilkan (Ng dkk., 2013). Untuk memenuhi prinsip ramah lingkungan dilakukan sintesis menggunakan bahan baku alami yaitu kaolin Bangka yang memiliki komposisi kimia sesuai, toksisitas rendah, dan kelimpahan tinggi dibandingkan dengan bahan kimia komersial.

Selain pemilihan bahan baku yang tepat, kimia ramah lingkungan dilakukan dengan menggunakan kembali filtrat sisa sintesis. Penggunaan filtrat bertujuan untuk mengurangi penggunaan bahan kimia dan mengurangi limbah hasil sintesis. Penggunaan filtrat sebagai tambahan prekursor dalam sintesis zeolit NaA dilaporkan oleh Gora & Thompson (2002). Penambahan filtrat dalam larutan aluminosilikat akan memperbanyak jumlah "*secondary nuclei*" di dalamnya. Hal ini berhubungan dengan jumlah pertumbuhan kristal yang terbentuk dalam sistem sintesis. Penambahan jumlah *nuclei* akan menekan ukuran partikel zeolit yang terbentuk sehingga diperoleh zeolit NaA yang berukuran lebih kecil. Akan tetapi jika jumlah *nuclei* terlalu banyak akan terjadi agregasi sehingga diperoleh partikel dalam bentuk agregat. Berdasarkan analisis kandungan filtrat hasil sintesis zeolit LTA/FAU dari *lithium slag* diketahui bahwa larutan tersebut masih mengandung silikon dan aluminium. Selain itu konsentrasi alkalin yang ada pada filtrat tidak jauh berkurang dari konsentrasi alkalin awal (Lin dkk., 2015).

Prinsip berikutnya dalam kimia ramah lingkungan adalah mengurangi pencemaran lingkungan dan mengurangi konsumsi energi (Anastas and Eghbali 2010). Salah satu aplikasinya adalah melalui sintesis material pada suhu rendah sebagaimana yang dilakukan oleh Zhang dkk. (2014). Sintesis NaA dilakukan pada suhu kamar dan kristalisasi selama 72 jam dengan mengoptimasi beberapa parameter sintesis yang lain, yaitu rasio Na/Al, jenis prekursor yang digunakan, waktu *aging*, dan kecepatan pengadukan. Jika dibandingkan dengan zeolit NaA yang disintesis pada suhu tinggi, zeolit NaA hasil sintesis pada suhu kamar

memiliki ukuran partikel yang lebih kecil yaitu sekitar 300-400 nm dengan bentuk kubik yang kurang sempurna atau agak bundar.

Hasil serupa dilaporkan oleh Valtchev dkk. (2005) bahwa zeolit NaA yang dihasilkan memiliki ukuran kristal kecil, yaitu 100-400 nm. Zeolit NaA tersebut disintesis dengan metode kristalisasi pada suhu kamar selama 3 hari. Hasil penelitian selanjutnya mengungkapkan bahwa sintesis pada suhu rendah membutuhkan waktu yang lebih lama dibandingkan dengan metode hidrotermal konvensional. Proses kristalisasi akan optimal selama 3,5 jam pada suhu 95°C, 36 jam pada suhu 60°C, 48 jam pada suhu 40°C dan 7 hari pada 25°C (Zhang dkk., 2017).

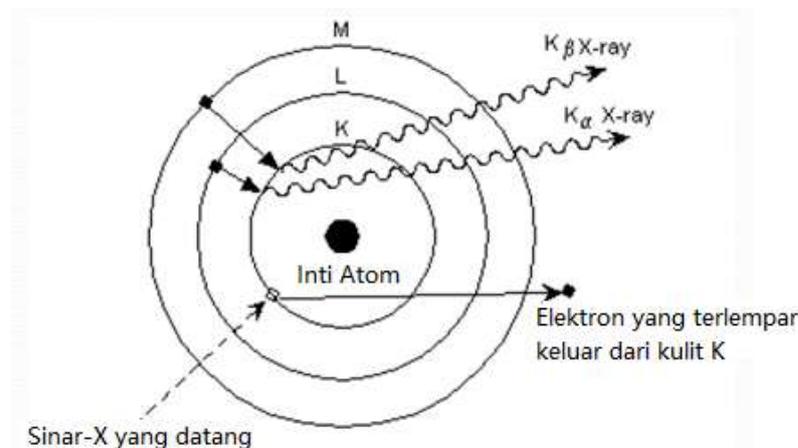
Kedua penelitian di atas menggunakan bahan baku natrium silikat dan natrium aluminat komersial. Sedangkan pada penelitian ini akan dilakukan upaya sintesis zeolit NaA berbahan baku kaolin dan memanfaatkan filtrat sisa sintesis sebelumnya pada suhu yang lebih rendah yaitu pada suhu kamar dan suhu 60°C. Berdasarkan uraian sebelumnya sintesis pada suhu rendah membutuhkan waktu yang lebih lama dibandingkan metode hidrotermal konvensional sehingga pada penelitian ini dilakukan prosedur *aging* selama 1, 3, dan 5 hari untuk mengamati zeolit NaA yang terbentuk.

2.4 Karakterisasi

Karakterisasi merupakan bagian penting dari investigasi material untuk mengetahui sifat kimia dan fisika, reaktivitas, dan sifat magnetik. Secara khusus struktur dari material padatan berhubungan dengan sifatnya yang dapat diamati secara tampak. Penyalinan dan pemodelan fitur struktural ini dapat mengarah pada pengembangan bahan yang baru dengan fungsi yang lebih baik, stabilitas lebih tinggi, toksisitas rendah, dan biaya sintesis yang lebih efisien (Dann, 2000). Karakterisasi dengan beberapa instrumen dilakukan untuk mengetahui karakteristik zeolit NaA yang akan disintesis. Beberapa metode instrumen yang digunakan untuk karakterisasi adalah XRF, XRD, FTIR, SEM dan AAS.

2.4.2 Fluorosensi Sinar-X (XRF)

Fluorosensi sinar-X adalah suatu teknik yang dapat menganalisa unsur-unsur yang membentuk suatu material. Teknik ini juga dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi unsur berdasarkan pada panjang gelombang dan jumlah sinar-X yang dipancarkan kembali setelah suatu material ditembak dengan sinar-X berenergi tinggi. Teknik ini secara langsung dapat menentukan kandungan unsur dalam material tanpa menggunakan material standar dengan akurasi yang tinggi. Prinsip kerja pada XRF dapat dijelaskan melalui Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Peristiwa yang terjadi pada tabung sinar-X (Atkins dkk., 2010)

Berdasarkan Gambar 2.8, sinar-X dalam bentuk foton ditembakkan pada material sehingga menembus lapisan elektron terdalam (kulit K) sehingga elektron tersebut akan memiliki energi yang cukup untuk memutuskan diri dari ikatan inti dan terpental keluar. Dengan demikian maka akan terjadi kekosongan elektron pada orbital tersebut. Kekosongan elektron ini akan digantikan oleh elektron dari orbital yang energinya lebih tinggi disertai dengan pelepasan energi dalam bentuk fluoresensi foton dalam daerah sinar-X.

Sinar-X yang dihasilkan bersifat karakteristik untuk setiap atom dan radiasi fluoresensi ini dapat dianalisa menggunakan sistem energi dispersi (ED-XRF) atau sistem energi panjang gelombang (WD-XRF). Prinsip dasar dari teknik XRF adalah penyesuaian puncak spektrum yang muncul dengan nilai energi karakteristik unsur-unsur sehingga memungkinkan identifikasi keberadaan unsur tertentu. Intensitas dari radiasi karakteristik juga berhubungan langsung dengan

jumlah setiap unsur dalam material sehingga teknik ini dapat digunakan dalam analisa kualitatif dan kuantitatif (Atkins dkk., 2010).

Tabel 2.7 Hasil XRF metakaolin (Melo dkk., 2012)

Komponen	Kandungan dalam metakaolin (% berat)
SiO ₂	53,57
Al ₂ O ₃	45,56
TiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	0.25
CaO	0,02
MgO	<0,01
K ₂ O	0,56
Na ₂ O	0,04
MnO	<0,01
P ₂ O ₅	0.10

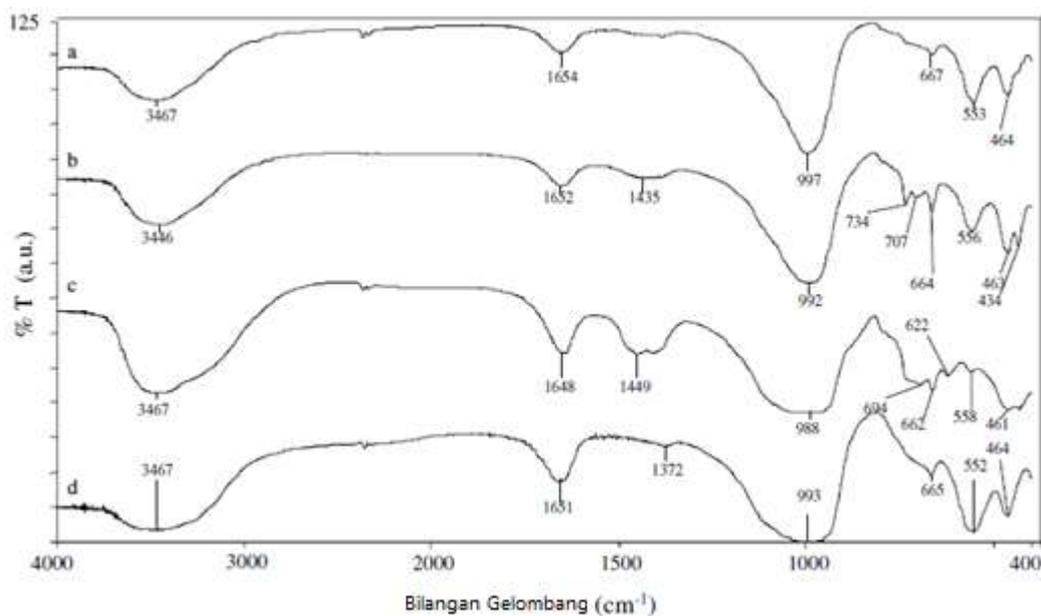
XRF metakaolin hasil kalsinasi dari kaolin komersial pada suhu 925°C selama 2 jam ditunjukkan pada Tabel 2.7. Menurut Melo dkk. (2012) rasio Si/Al dari metakaolin bernilai 1,17. Kandungan besi yang terdapat pada metakaolin juga rendah, yaitu sebesar 0,25% sehingga sangat ideal untuk digunakan dalam sintesis zeolit NaA.

2.4.3 Transformasi Fourier Inframerah (FTIR)

FTIR digunakan untuk mengidentifikasi material, menentukan komposisi dari campuran, dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul. Sampel yang digunakan biasanya berupa material dalam keadaan padat, cair, maupun gas. Analisa dengan metode ini didasarkan pada fakta bahwa molekul mempunyai frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi. Ketika sampel diletakkan dalam berkas radiasi inframerah, sampel akan mengabsorpsi radiasi pada frekuensi yang sesuai

dengan frekuensi vibrasi molekuler dan meneruskan seluruh frekuensi vibrasi yang lain.

Spektrometer IR mengukur frekuensi dari radiasi yang terabsorp, dan plot hasil energi yang terabsorp versus frekuensi dikenal sebagai spectrum IR dari material yang dianalisis. Identifikasi senyawa dapat dilakukan karena perbedaan struktur kimia material akan memberikan vibrasi karakteristik dan menghasilkan spektra IR yang unik di daerah sidik jari untuk setiap material. Pengukuran FTIR standar biasanya berlangsung pada area 4000-400 cm^{-1} . Keuntungan dari metode FTIR ini yaitu radiasi sumber sinar lebih tinggi, perbandingan sinyal/noise meningkat, mengurangi waktu pengukuran, dan akurasi pengukuran yang lebih tinggi (Sibilia, 1996). Spektra IR untuk zeolit NaA dicontohkan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Spektra zeolit yang disintesis dengan variasi konsentrasi NaOH (a)4M (b)6 M, dan (c)8M (Alkan dkk., 2005).

Zeolit NaA disintesis menggunakan konsentrasi NaOH yang berbeda dan hasilnya dibandingkan dengan zeolit NaA komersial. Serapan melebar dari metakaolinit, yang berada pada bilangan gelombang 798 cm^{-1} yang menunjukkan ikatan Al-O dalam Al_2O_3 tidak tampak pada zeolit hasil sintesis. Serapan pada 1071 cm^{-1} dari metakaolinit mengalami pergeseran ke bilangan gelombang 1000 cm^{-1} yang diindikasikan sebagai antisimetrik *stretching* dari ikatan T-O (T = Si

atau Al) dalam aluminosilikat berstruktur zeolit atau sodalit. Serapan dengan intensitas yang lemah terlihat pada daerah sekitar 550 cm^{-1} , puncak ini membuktikan keberadaan zeolit NaA karena menandakan adanya prisma kubik.

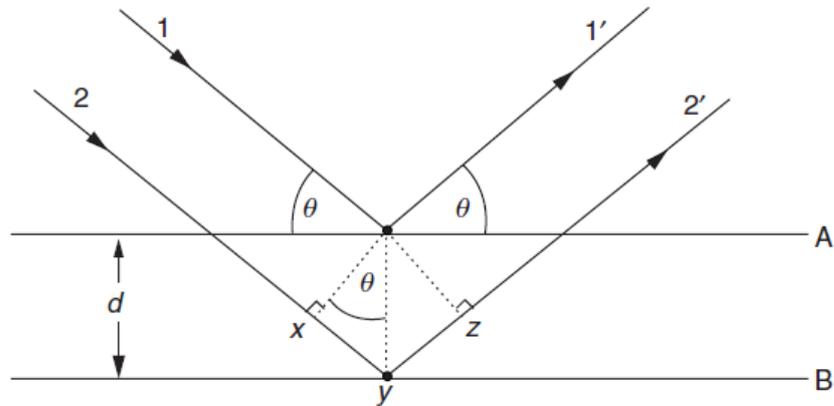
Tiga buah puncak serapan pada 734 , 707 , dan 664 cm^{-1} merupakan serapan khas dari zeolit hidroksisodalit. Demikian pula serapan pada area $500\text{--}420\text{ cm}^{-1}$, yang berhubungan dengan vibrasi deformasi ikatan T–O–T membuktikan adanya hidroksisodalit dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang 463 dan 434 cm^{-1} . Puncak IR pada 1115 and 1008 cm^{-1} menandakan vibrasi asimetrik *stretching* yang muncul pada semua material zeolit. Puncak serapan yang melebar di sekitar 3400 cm^{-1} dan 1650 cm^{-1} menandakan terdapatnya air zeolitik (Alkan dkk., 2005).

2.4.4 Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraksi sinar-X (XRD) adalah teknik yang digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristal pada suatu material atau bentuk struktur material padatan, sifat struktur material seperti ukuran kristalin, komposisi fasa, orientasi atom-atom, dan cacat struktur yang dimiliki material sampel (West 2014). XRD juga digunakan untuk menentukan ketebalan film tipis, multilayer, dan pengaturan atom dalam bahan amorf (termasuk polimer) dan pada *interface*. XRD menawarkan akurasi yang baik dalam pengukuran jarak atom tidak melalui kontak langsung dengan sampel sehingga bersifat non-destruktif sehingga sampel yang digunakan tidak rusak dan dapat digunakan kembali pada analisis menggunakan teknik yang berbeda (Atkins dkk., 2010).

Dasar dari prinsip difraksi adalah terjadinya hamburan elastik foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi. Hamburan monokromatik sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif. Dasar dari penggunaan XRD untuk mempelajari kisi kristal berdasarkan hukum Bragg. Menurut pendekatan hukum Bragg, kristal dalam suatu material terdiri atas bidang-bidang datar berupa kisi kristal, yang setiap kisi kristalnya masing-masing berfungsi sebagai cermin. Oleh karena itu, jika suatu material ditumbuk oleh berkas sinar-X dengan panjang gelombang tertentu, maka sebagian sinar-X dipantulkan oleh bidang tersebut yang merupakan atom-atom penyusun material dengan sudut

pantul sama dengan sudut datangnya seperti yang diilustrasikan oleh Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Pola difraksi sinar-X menurut Hukum Bragg (West 2014).

Berkas sinar yang dipantulkan oleh dua buah bidang pemantulan atau lebih hanya saling menguatkan apabila memenuhi hukum Bragg sebagai berikut:

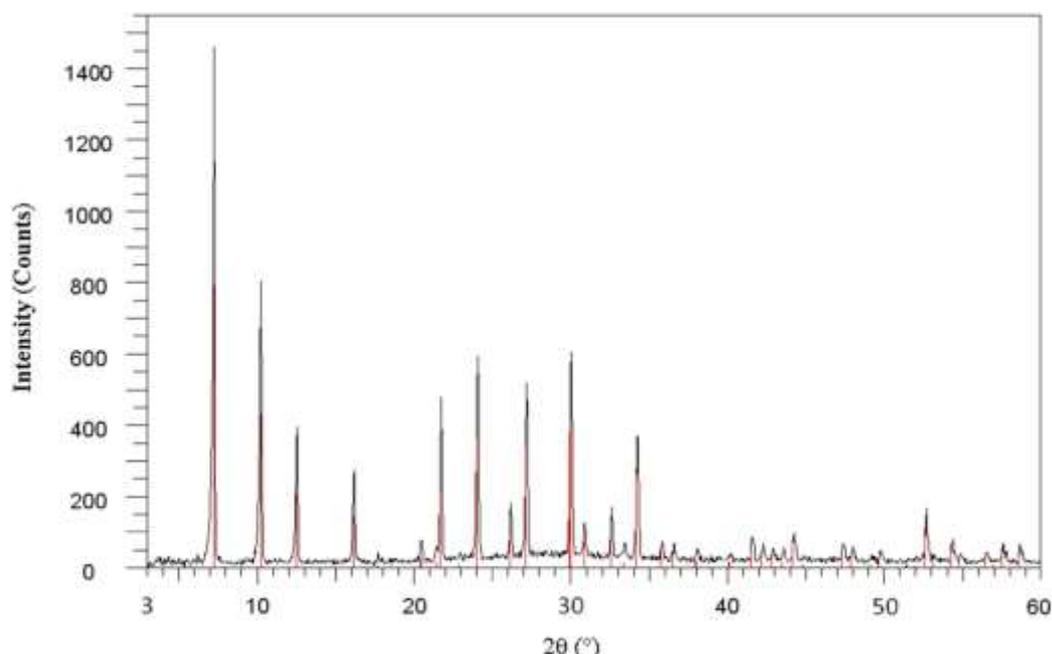
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.5)$$

Dimana n adalah orde sinar (bilangan bulat, mulai dari 1), λ adalah panjang gelombang dari berkas sinar, θ adalah sudut pantulan (sama dengan 90° dikurangi dengan sudut normal berkas sinar datang), dan d adalah jarak antar bidang pemantulan. Dengan mencocokkan nilai-nilai d tersebut dengan indeks Hanawalt, maka dapat diketahui senyawa pada sampel yang dikarakterisasi dengan XRD tersebut (West 2014).

Pola difraksi suatu material kristalin dihasilkan sesuai dengan susunan atom-atom pada kristal dari material sampel. Sebagaimana diketahui bahwa suatu sistem kristal memiliki susunan atom yang tersusun secara teratur dan berulang, serta memiliki jarak antar atom yang ordenya sama dengan panjang gelombang sinar-X. bentuk pola difraksi oleh bidang kisi kristalin dideteksi dengan memposisikan sumber sinar-X, sampel, dan detektor secara benar. Sehingga pola difraksi yang dihasilkan berupa deretan puncak-puncak difraksi dengan intensitas yang bervariasi sepanjang nilai sudut 2θ . Tingginya identitas yang terdeteksi bergantung pada jumlah atom, ion, dan distribusinya pada material sampel yang

dikarakterisasi. Pola difraksi yang dihasilkan bersifat khas dan karakteristik, bergantung pada kisi kristal, parameter sel, dan panjang gelombang sinar-X yang digunakan .

Gambar 2.11 menunjukkan pola puncak difraksi sinar-X pada zeolit NaA. Berdasarkan JCPDS No. 39-222 pola difraksi zeolit NaA memiliki beberapa puncak spesifik dengan intensitas kuat pada sudut 2θ 7,2°; 10,3°; 12,6°; 16,2°; 21,8°; 24°; 26,2°; 27,2°; 30°; 30,9°; 31,1°; 32,6°; 33,4° dan 34,3°.



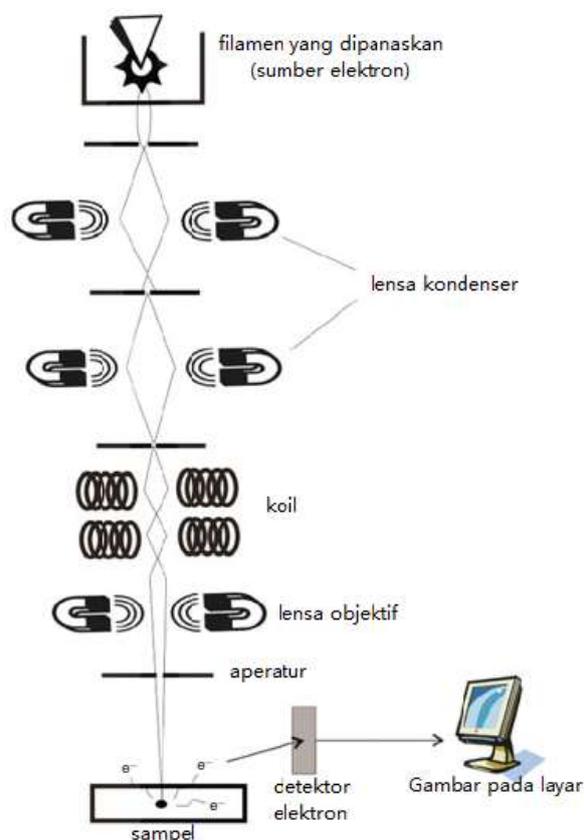
Gambar 2.11 Pola puncak difraksi sinar-X zeolit NaA (Ghasemi dkk., 2016)

2.4.5 *Scanning Electron Microscope (SEM)*

Mikroskop elektron telah menjadi bagian yang sangat penting untuk penentuan struktur material, karena dapat menghasilkan informasi tentang morfologi, struktur permukaan dan komposisi elemen material yang baru atau pun yang telah diketahui. Penggunaan jumlah sampel material yang dibutuhkan untuk analisis sangat sedikit sehingga mikroskop elektron dapat digunakan tidak hanya untuk analisis penentuan pada material curah, tetapi juga pada kristal tunggal. Prinsip SEM melibatkan penggunaan sinar-X (berkas elektron) untuk menggambarkan struktur atomik. Panjang gelombang yang sangat pendek memungkinkan resolusi yang lebih tinggi dibandingkan dengan mikroskop optik

standar. Ada dua jenis mikroskop elektron yang memungkinkan berbagai jenis gambar terbentuk. Yaitu mikroskop elektron yang beroperasi dalam mode transmisi (elektron melewati sampel) atau mode refleksi (elektron dipantulkan dari permukaan).

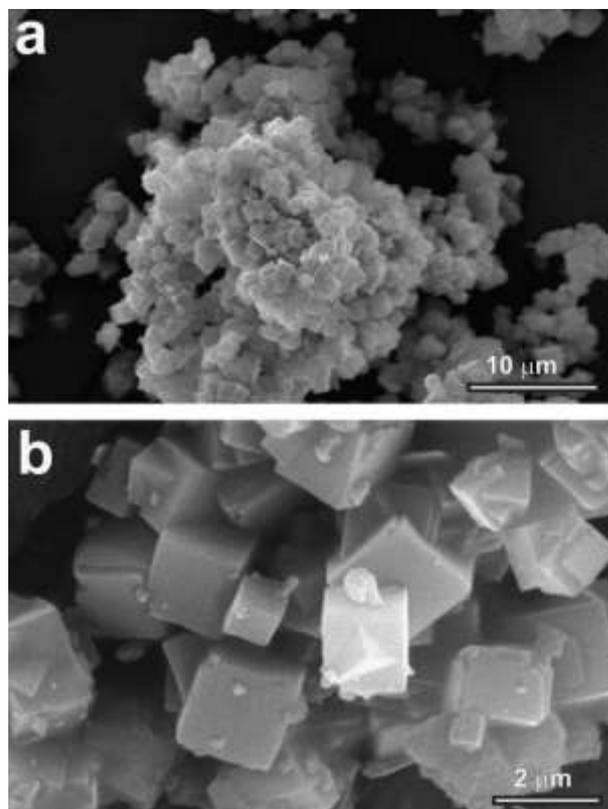
Scanning electron microscopy (SEM) menggunakan elektron yang dipantulkan dari permukaan suatu bahan untuk membentuk gambar, sedemikian rupa. *Probe* menghasilkan fokus berkas elektron berintensitas tinggi, yang dihamburkan kembali dari permukaan dan diukur secara kontinu sebagai pergerakan mikroskop dari titik ke titik di atas permukaan. Dalam sampel non-konduksi permukaan dilapisi emas atau grafit untuk mencegah penumpukan muatan permukaan (*surface charging*). SEM dapat digunakan untuk gambar pada rentang perbesaran yang sangat besar 1-100 pm, memungkinkan studi tentang morfologi dan ukuran partikel, detail tekstur permukaan, dan cacat pada permukaan atau rongga (Dann 2000). Cara kerja SEM diilustrasikan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Skema kerja komponen utama pada SEM (Fahlman, 2018)

Elektron dihasilkan dengan cara mengalirkan arus yang tinggi ke filamen yang terbuat dari tungsten atau kristal LaB_6 . Kemudian elektron yang ditembakkan dari katoda filamen difokuskan oleh silinder bermuatan negatif dan diteruskan ke piringan anoda bermuatan positif dengan apertur yang kecil. Elektron yang melalui lubang akan terfokus memindai (*scan*) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai. Ketika elektron mengenai sampel maka sampel akan mengeluarkan elektron baru yang akan diterima oleh detektor dan dikirim ke layar monitor (CRT) sehingga menghasilkan gambar yang tampak pada layar.

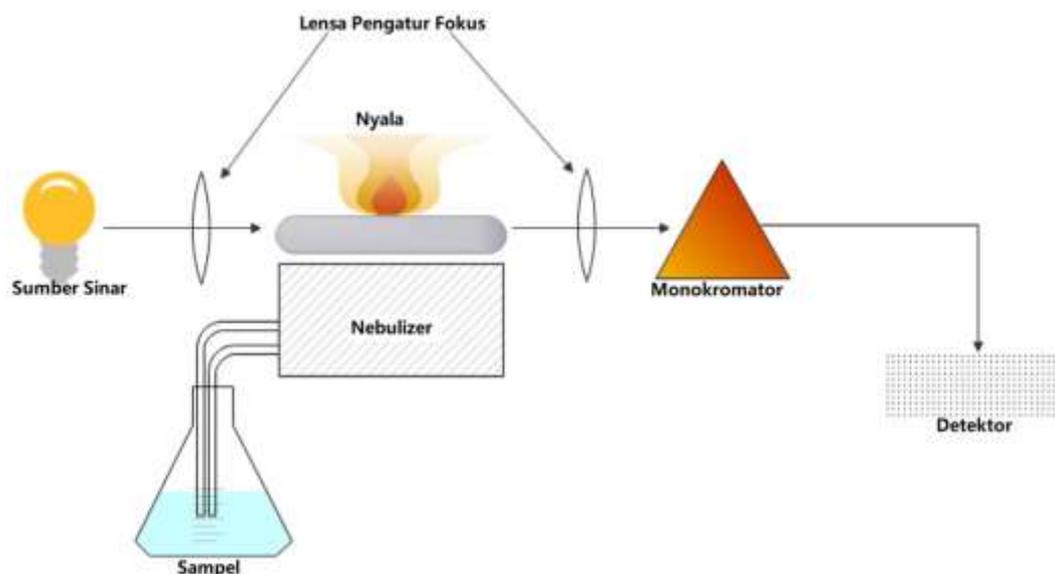
Gambar 2.13 menunjukkan gambar SEM dari sampel zeolit NaA dari kaolin. Gambar tersebut menunjukkan zeolit yang disintesis memiliki bentuk kristal dengan keseragaman morfologi dalam bentuk kubik dengan ukuran yang sedikit bervariasi yaitu memiliki diameter rata-rata sekitar $2 \mu\text{m}$. Selain itu, tidak terdeteksi adanya fasa amorf pada material, menunjukkan zeolit NaA hasil sintesis memiliki tingkat kristalinitas dan kemurnian yang tinggi (Loiola dkk., 2012).



Gambar 2.13 Hasil SEM zeolit NaA dengan perbesaran yang berbeda (Loiola dkk., 2012).

2.4.6 Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

AAS merupakan metode kualitatif untuk identifikasi atom. Prinsip AAS yaitu pengubahan ion logam yang terlarut dalam air menjadi atom bebas (proses atomisasi) dengan metode nyala api. Sampel berupa larutan masuk ke nebulizer karena adanya tekanan yang tinggi dari pembakaran gas sehingga larutan ini terpecah membentuk bulir-bulir kabut. Aerosol yang berupa kabut tersebut bercampur dengan gas pembakaran di nebulizer selanjutnya pada saat pembakaran, energi panas dari nyala akan melarutkan aerosol tersebut menjadi aerosol kering yang berupa partikel padatan kecil. Selanjutnya molekul, ion, unsur bebas dan senyawa logam akan berubah menjadi atom-atomnya kemudian terjadi penyerapan sinar oleh atom. Banyaknya sinar yang diserap berbanding lurus dengan kadar zat. Skema komponen utama yang menyusun peralatan AAS diilustrasikan pada Gambar 2.14.



Gambar 2.14 Diagram skematis cara kerja AAS (Fairulnizal dkk., 2019)

Sumber sinar yang digunakan yaitu *hollow cathode lamp* (HCL) yang terdiri dari katoda dan anoda yang tertutup dan diisi dengan gas Ne atau Ar pada tekanan yang rendah. Ketika potensial melewati elektroda, gas akan terionisasi. Muatan ion positif bertabrakan dengan muatan ion negatif dari katoda pada permukaan katoda. Kemudian sebagian atom tereksitasi dan memancarkan radiasi karakteristik dari logam yang dihasilkan oleh katoda.

Pada AAS yang terukur di detektor adalah serapan (absorbansi) yang dialami oleh sinar yang melalui kumpulan atom-atom. Serapan akan bertambah dengan bertambahnya atom yang menyerap sinar tersebut. Sinar tersebut bersifat monokromatik dan mempunyai panjang gelombang (λ). Suatu atom unsur X akan menyerap sinar yang panjang gelombangnya sesuai dengan unsur X tersebut. Dengan menyerap sinar tertentu, atom tersebut tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi.

Serapan yang dialami oleh sinar dengan konsentrasi analit dipergunakan untuk menganalisa larutan sampel yang tidak diketahui, yaitu dengan mengukur serapan yang diakibatkan oleh larutan sampel terhadap sinar yang sama. Oleh karena itu didapatkan hubungan yang linier antara serapan (A), dengan konsentrasi (c), tebal kuvet (b), dan koefisien absorbansi (a).

$$A = a \times b \times c \quad (2.6)$$

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, *hotplate*, stirrer (pengaduk magnetik), tanur, oven, neraca analitik, termometer, instrumen *X-Ray Fluorescence*, *X-Ray Diffractometer* Phillips Expert, FTIR Shimadzu, Instrumen SEM-EDX Hitachi Flexsem 1000, dan AAS Thermofischer.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah kaolin Bangka, NaOH p.a (Merck), NaCl p.a (Merck), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a (Ajax Chemical), kertas saring Whatman No.42 (Merck), dan air terdeionisasi (aqua DM).

3.2 Prosedur Sintesis

3.2.1 Aktivasi kaolin

Zeolit NaA disintesis dari kaolin dengan metode tanpa templat. Tahap awal dimulai dengan proses aktivasi kaolin melalui metode kalsinasi pada suhu 650°C selama 2 jam untuk membentuk fasa metakaolin yang bersifat lebih aktif. Metakaolin yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan XRF untuk mengetahui kandungan unsur yang terdapat di dalamnya dan menentukan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang digunakan pada sintesis.

3.2.2 Sintesis zeolit NaA dari filtrat dengan variasi konsentrasi NaOH awal dan variasi tahap penggunaan kembali filtrat

Sintesis zeolit NaA membutuhkan larutan alkali sebagai prekursor sintesis yaitu sumber Na_2O . Sintesis dilakukan menurut metode yang digunakan oleh Gougazeh dan Buhl (2014). Penyiapan NaOH sebagai prekursor alkali dilakukan melalui pembuatan masing-masing sebanyak 500mL NaOH dengan konsentrasi 2 sampai 6M dengan cara melarutkan padatan NaOH menggunakan aqua DM. Selanjutnya 2 gram metakaolin ditambahkan pada 50 mL larutan NaOH masing-masing konsentrasi dengan rasio solid/liquid sebesar 1,0g/25mL sambil dilakukan pengadukan selama 15 menit pada suhu ruang. Campuran yang diperoleh

kemudian dikristalisasi pada suhu 100°C selama 24 jam. Hasil sintesis disaring dengan menggunakan penyaring Buchner dan filtrat yang diperoleh ditampung untuk digunakan sebagai prekursor alkalin dalam sintesis zeolit NaA tahap berikutnya. Padatan yang diperoleh dicuci dengan aqua DM hingga mencapai pH 8 dan dikeringkan pada suhu 100 °C selama 12 jam. Prosedur ini diulangi sampai penggunaan filtrat tahap 3. Padatan hasil sintesis dari larutan NaOH awal dinotasikan sebagai ZA, dan hasil sintesis dari filtrat dinotasikan dengan F. Variasi dilakukan dalam bentuk konsentrasi awal NaOH (x) dan tahap penggunaan ulang filtrat (y). Untuk lebih jelasnya tabel parameter sintesis ditampilkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Kode sampel sintesis dengan variasi konsentrasi NaOH awal dan tahap penggunaan kembali filtrat

Tahap Ulang Filtrat Konsentrasi NaOH	NaOH awal	Filtrat ke-1	Filtrat ke-2	Filtrat ke-3
2 M	ZA-2M	F1-2M	F2-2M	F3-2M
3 M	ZA-3M	F1-3M	F2-3M	F3-3M
4 M	ZA-4M	F1-4M	F2-4M	F3-4M
5 M	ZA-5M	F1-5M	F2-5M	F3-5M
6 M	ZA-6M	F1-6M	F2-6M	F3-6M

3.2.3 Sintesis zeolit NaA dari filtrat dengan variasi waktu aging dan suhu kristalisasi

Dalam upaya menerapkan kimia ramah lingkungan, dilakukan sintesis zeolit NaA dari filtrat sisa sintesis sebelumnya pada suhu kristalisasi yang lebih rendah. Sintesis ini dilakukan menggunakan filtrat pertama (F1) hasil sintesis sampel dengan konsentrasi 3M. Untuk menyiapkan F1, sebanyak 10 gram metakaolin dicampurkan dengan 250 mL NaOH 3M. Campuran diaduk selama 15 menit pada suhu ruang, kemudian dikristalisasi selama 24 jam pada suhu 100°C Padatan yang diperoleh disaring, dan filtratnya ditampung untuk sintesis berikutnya. Variasi waktu *aging* dilakukan selama 1, 3, dan 5 hari sedangkan suhu

kristalisasi diturunkan menjadi suhu kamar dan suhu 60°C. Parameter sintesis untuk variasi ini ditampilkan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Kode sampel sintesis zeolit NaA dengan variasi waktu aging dan suhu kristalisasi

Suhu Sintesis Waktu Aging	Suhu kamar	60°C
1 hari	F1-1D	F1-1D-60
3 hari	F1-3D	F1-3D-60
5 hari	F1-5D	F1-5D-60

3.3 Karakterisasi

3.3.1 FTIR (*Fourier Transform Infrared*)

Spektroskopi inframerah digunakan untuk mengkarakterisasi padatan hasil sintesis sehingga dapat diketahui gugus fungsi yang ada pada padatan hasil sintesis. Sampel ditambahkan padatan KBr sebagai pendispersi dengan perbandingan 1-2:99-98. Keduanya dihaluskan dan dibentuk *pellet* kemudian diletakkan pada sampel holder dan dianalisa dengan spektrofotometer inframerah. Spektrum inframerah direkam dengan pemisahan spektrum 2 cm⁻¹ pada suhu 20°C pada daerah bilangan gelombang 4000-400 cm⁻¹.

3.3.2 XRD (*Difraksi Sinar-X*)

Untuk mengetahui intensitas kristal pada sampel hasil sintesis digunakan difraktometer sinar-X. Sejumlah kecil sampel padatan ditumbuk sampai halus kemudian diletakkan pada sampel holder dan diratakan. Hasil sintesis yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) untuk mengidentifikasi fasa kristal dan kekrystalan katalis dengan radiasi Cu K_α (λ= 1.5405 Å) pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA, serta 2θ 5 sampai 50° dengan laju scan 0,02°/detik.

3.3.3 SEM (*Scanning Electron Microscope*)

Untuk mengetahui morfologi dari sampel yang telah disintesis, dilakukan analisis dengan Hitachi Flexsem 1000. Sebelum dilakukan analisis, sampel terlebih dahulu diletakkan pada alas *carbon tape* dan dilakukan proses *coating* dengan karbon selama 15 menit pada tekanan 6×10^{-2} mBar menggunakan *Sputter Coater* untuk mencegah terjadinya efek charging.

3.3.4 Uji CBC(*Cation Binding Capacity*)

Cation Binding Capacity (CBC) zeolit NaA hasil sintesis diukur dengan teknik *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) menggunakan metode yang telah dilakukan oleh Rayalu dkk. (2001). Untuk pengujian ini, 0,1 g zeolit dikeringkan pada suhu 110°C selama 1 jam kemudian didinginkan pada suhu kamar di dalam desikator. Setelah itu zeolit ditimbang kembali untuk mengetahui berat yang tepat dan dimasukkan ke dalam gelas kimia yang mengandung 100 ml $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,005 M. Penghilangan ion Ca^{2+} dari larutan diukur dengan kesadahan air awal 500 mg CaCO_3/L , karena nilai ini dianggap sebagai air yang sangat keras. Campuran diaduk dengan kuat pada suhu kamar selama 15 menit setelah itu disaring. Konsentrasi residu Ca^{2+} dalam filtrat sebelum dan sesudah proses penukaran kation diukur dengan AAS.

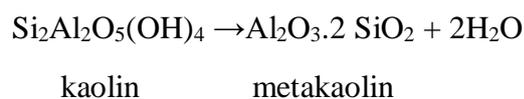
BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Aktivasi Kaolin

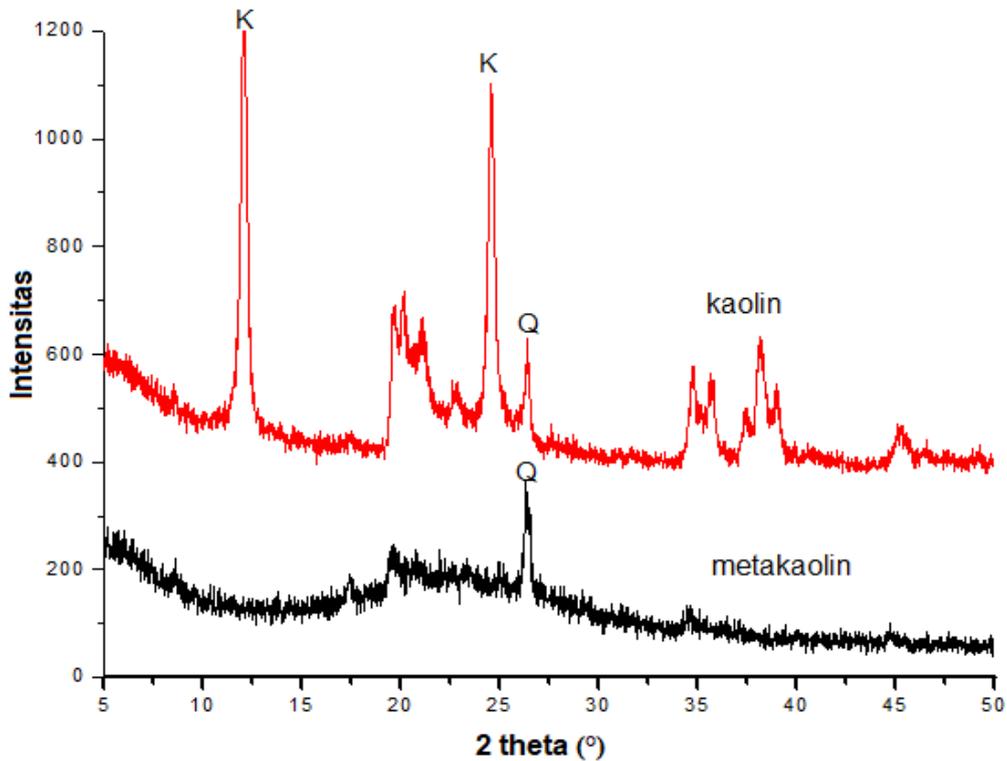
Metakaolin yang berbentuk amorf dapat diperoleh dengan melakukan kalsinasi suhu 400-650°C. Kalsinasi di bawah 400°C hanya akan menghilangkan molekul air yang teradsorpsi pada permukaan eksternal kaolin, dan jika dilakukan pada suhu di atas 700°C akan mengakibatkan terbentuknya struktur spinel (Cheng dkk., 2012). Proses aktivasi kaolin Bangka-Belitung dilakukan melalui kalsinasi pada suhu 650°C selama 2 jam menurut metode yang digunakan oleh Gougazeh & Buhl (2014) pada kaolin Jordania. Prosedur ini dipilih karena karakteristik kandungan kaolin Bangka mirip dengan kaolin Jordania sebagaimana dilaporkan oleh Safitri (2019).

Proses kalsinasi pada suhu 400-650°C mengakibatkan terjadinya dehidroksilasi kaolin, yaitu hilangnya molekul air yang terserap pada kisi-kisi kristal dari mineral kaolin membentuk metakaolin. Kaolin yang memiliki struktur kristalin berubah menjadi silika dan alumina amorf. Adapun reaksi perubahan fasa dari kaolin menjadi metakaolin menurut Johnson dan Arshad (2014) adalah :



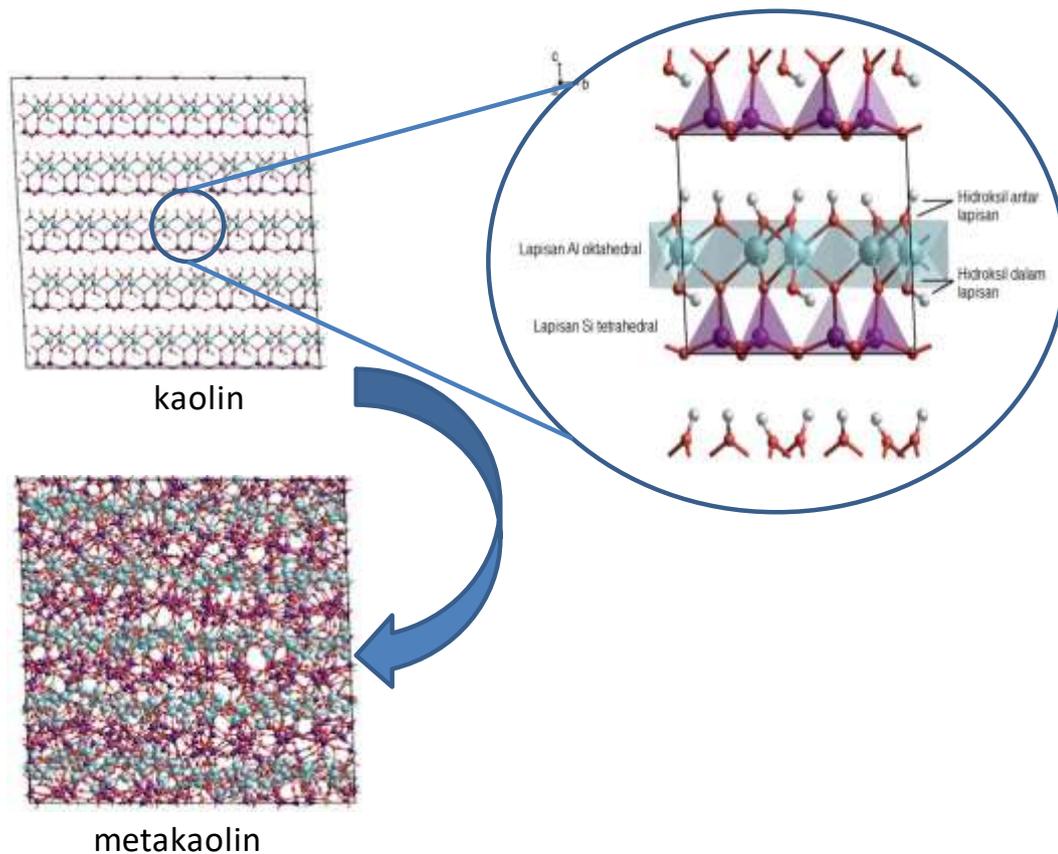
Keberhasilan proses aktivasi kaolin Bangka dapat diamati melalui karakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD) yang ditampilkan pada Gambar 4.1. Perbandingan antara kedua pola XRD menunjukkan bahwa setelah kalsinasi terjadi perubahan fasa menjadi metakaolin aluminosilika amorf, ditandai dengan hilangnya puncak-puncak karakteristik kaolinit pada sudut 2θ 12,34° dan 24,64°. Hasil ini mirip dengan yang dilaporkan oleh Gougazeh & Buhl (2014), namun pada metakaolin yang dihasilkan masih terdapat puncak di sudut 2θ 26,46°. Puncak tersebut menandai terdapatnya impuritis berupa fasa kuarsa yang secara

umum ditemukan pada metakaolin. Selain kuarsa, fasa mika juga masih sering ditemukan sebagai impuritis dalam pembentukan metakaolin (Ayele dkk., 2016).



Gambar 4.1 Difraktogram sinar-X kaolin sebelum dan setelah kalsinasi 650°C selama 2 jam

Perubahan fasa menjadi bentuk amorf akan meningkatkan reaktivitas material sebagai bahan dasar sintesis zeolit. Metakaolin lebih reaktif daripada kaolin dan mineral lain dapat berubah menjadi bentuk oksidanya. Dalam struktur kaolin atom Al terkoordinasi secara oktahedral pada dua simpul oksigen dari lapisan SiO₄ tetrahedral menjadi satu gugus (OH) di satu sisi dan tiga gugus (OH) secara paralel di sisi yang lain. Sedangkan dalam metakaolin, atom Al berubah konfigurasi menjadi koordinasi tetrahedral sebagaimana dalam struktur zeolit sehingga metakaolin lebih reaktif jika digunakan sebagai bahan sintesis zeolit (Loiola dkk., 2012). Pemodelan struktur kaolin dan metakaolin yang diperoleh setelah dehidroksilasi diilustrasikan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Perubahan struktur kaolin menjadi metakaolin (Sperinck dkk., 2011)

Hasil analisa kandungan unsur penyusun metakaolin menggunakan teknik *X-Ray Fluorescence* (XRF) ditampilkan pada Tabel 4.1. Data yang tertera menunjukkan bahwa metakaolin hasil perlakuan termal mengandung Si dan Al dalam bentuk oksidanya dengan persentase berat yang cukup tinggi, masing-masing sebesar 57,9% dan 35,6%. Dengan demikian rasio molar Si/Al pada metakaolin Bangka adalah sebesar 1,38 . Hal tersebut mengindikasikan metakaolin yang diperoleh sesuai digunakan sebagai bahan dasar pembuatan zeolit NaA yang memiliki nilai Si/Al rendah (San Cristóbal dkk., 2010). Metakaolin tersebut tidak mengandung natrium (Na) sehingga sumber Na_2O dalam sintesis seluruhnya berasal dari NaOH yang ditambahkan pada campuran. Selain itu, terdapat kandungan unsur-unsur lain yang berjumlah minor, di antaranya kalium (K), besi (Fe) dan fosfor (P). Kandungan besi dalam metakaolin mengakibatkan warnanya tampak putih

kemerahan. Namun kandungan besi dalam metakaolin terbilang rendah, yaitu sebesar 2,28% sehingga tidak mengganggu reaksi sintesis zeolit.

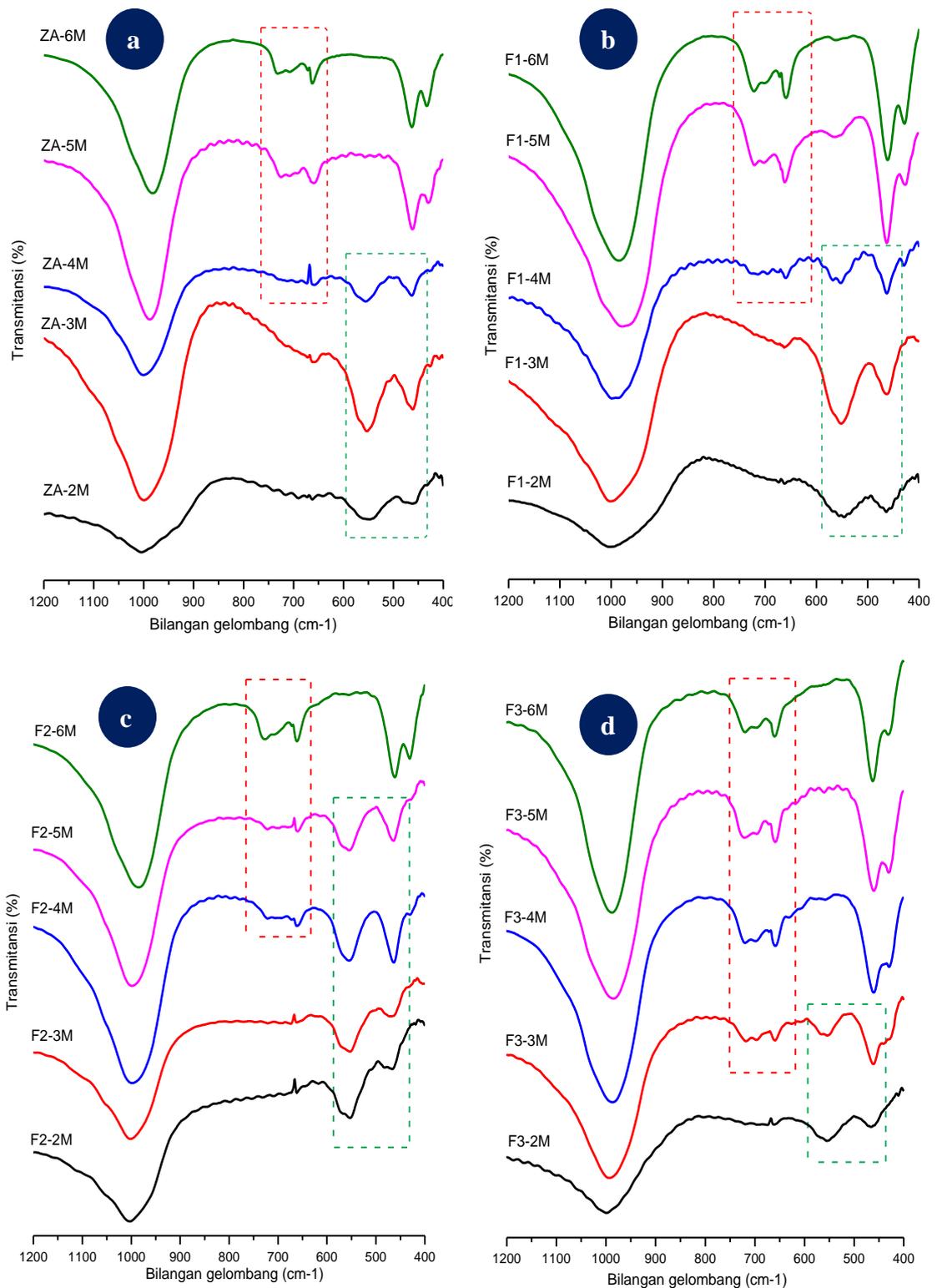
Tabel 4.1 Hasil Analisis XRF Kaolin Setelah Kalsinasi 650°C selama 2 jam

Unsur	Persentase berat (%)
Al ₂ O ₃	35,6
SiO ₂	57,9
P ₂ O ₅	0,92
K ₂ O	2,44
CaO	0,31
TiO ₂	0,38
V ₂ O ₅	0,02
MnO	0,023
Fe ₂ O ₃	2,28
CuO	0,056
Rb ₂ O	0,057
ZrO ₂	0,035

4.2 Pengaruh Konsentrasi NaOH awal

Penentuan konsentrasi optimum untuk pembuatan zeolit NaA dari filtrat diawali dengan pembuatan larutan NaOH dengan variasi konsentrasi 2, 3, 4, 5, dan 6 M. Filtrat yang dihasilkan dari sintesis digunakan kembali (*reuse*) untuk sintesis berikutnya dengan menambahkan metakaolin. Rasio massa metakaolin berbanding volume larutan NaOH maupun filtrat adalah 1:25 (g/mL). Penggunaan kembali filtrat sisa sintesis dilakukan sampai 3 tahapan.

Karakterisasi awal padatan dilakukan dengan menggunakan FTIR. Hasil karakterisasi sampel disusun berdasarkan variasi konsentrasi setiap tahapan penggunaan ulang filtrat sebagaimana ditampilkan pada Gambar 4.3 pada rentang bilangan gelombang 1200-400 cm⁻¹. Dengan demikian diperoleh 4 susunan spektra inframerah, yaitu padatan yang dihasilkan dari larutan NaOH awal (ZA), dan padatan yang disintesis dari filtrat tahap 1, 2, dan 3 (F1, F2, dan F3).



Gambar 4.3 Spektra inframerah padatan hasil sintesis (a) ZA, (b) F1, (c) F2, dan (d) F3 berdasarkan variasi konsentrasi NaOH awal.

Keseluruhan spektra memperlihatkan adanya serapan kuat pada rentang bilangan gelombang 998-1003 cm^{-1} yang merupakan karakteristik vibrasi ulur asimetrik internal O-Si-O atau O-Al-O dalam kerangka bangun primer tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 . Selain itu muncul pita serapan pada bilangan gelombang $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ akibat vibrasi ulur simetrik O-Si-O atau O-Al-O dalam kerangka bangun primer tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 dan pita serapan pada rentang bilangan gelombang 467 –461 cm^{-1} akibat dari vibrasi tekuk Si-O atau Al-O. seluruh spektra inframerah yang diperoleh membuktikan bahwa metakaolin telah berhasil ditransformasikan menjadi material zeolitik. Adapun serapan karakteristik metakaolin yang pada bilangan gelombang 1071 dan 798 cm^{-1} tidak ditemukan, sehingga dapat disimpulkan bahwa semua metakaolin telah bereaksi dalam sintesis.

Pada frekuensi yang lebih rendah, yaitu pada bilangan gelombang 800-400 cm^{-1} dapat diamati terjadinya perbedaan struktur padatan yang terbentuk berdasarkan munculnya perbedaan pola dan serapan vibrasi karakteristik. Spektra inframerah yang diperoleh secara umum menunjukkan dua bentuk pola yang berbeda yaitu pola yang menunjukkan terbentuknya zeolit NaA dan pola yang menunjukkan terbentuknya hidroksisodalit. Terbentuknya zeolit NaA ditandai dengan perbedaan intensitas yang jelas pada pita serapan yang muncul pada rentang bilangan gelombang 558– 546 cm^{-1} . Serapan tersebut sebagai indikasi telah terbentuknya cincin ganda (*double ring*) sebagai ciri khas struktur kristal zeolit NaA . Sedangkan ciri khas terbentuknya hidroksisodalit adalah munculnya 3 buah puncak pada rentang bilangan gelombang 750-650 cm^{-1} (Alkan dkk., 2005).

Padatan ZA (Gambar 4.3.a) dan F1(Gambar 4.3.b) menunjukkan perubahan pola pita serapan yang mirip dengan bertambahnya konsentrasi NaOH. Pada konsentrasi yang terendah (2M), muncul pita serapan pada rentang bilangan gelombang 558–546 cm^{-1} sebagai ciri terbentuknya zeolit NaA. Pita serapan karakteristik ini juga diperoleh pada konsentrasi 3 M dan 4 M. Akan tetapi dimulai dari konsentrasi 4 M dapat diamati munculnya 3 buah serapan baru pada rentang bilangan gelombang 750-650 dan pita serapan pada bilangan gelombang 423 cm^{-1} sebagai indikasi terbentuknya fasa hidroksisodalit. Sintesis dengan

konsentrasi NaOH tinggi yaitu 5 M dan 6 M mengindikasikan padatan lebih condong ke fasa hidroksisodalit karena puncak yang menandai adanya cincin ganda pada bilangan gelombang 558–546 cm^{-1} telah menghilang.

Hasil pengamatan tersebut sesuai dengan yang disebutkan oleh Zhang dkk. (2014) yaitu proses kristalisasi zeolit NaA membutuhkan kondisi alkalinitas yang sedang. Alkalinitas yang lebih tinggi akan menghasilkan terbentuknya hidroksisodalit. Barrer (1981) menjelaskan bahwa peningkatan konsentrasi OH^- dapat mempercepat pertumbuhan kristal dan mempersingkat periode induksi sebelum nuklei terbentuk. Namun pada pH melebihi optimum terjadi penurunan hasil produk utama yang bersifat metastabil karena transformasi progresif dari produk/fasa lain yang lebih stabil. Ini adalah contoh hukum transformasi suksepsi Ostwald, di mana fasa metastabil muncul lebih dahulu kemudian digantikan fasa berikutnya yang lebih stabil. Di dalam penelitian ini fasa hidroksisodalit merupakan bentuk yang lebih stabil daripada zeolit NaA.

Padatan hasil sintesis dari filtrat tahap 2 (Gambar 4.3.c) menunjukkan bahwa serapan yang mengindikasikan terbentuknya hidroksisodalit mulai muncul pada konsentrasi 4 M. Namun pada konsentrasi 5 M serapan yang menunjukkan adanya cincin ganda masih tampak jelas. Pola serapan khas hidroksisodalit diperoleh pada konsentrasi 6 M. Hal ini kemungkinan disebabkan karena filtrat sudah digunakan sebanyak 2 kali, sehingga sisa Na_2O yang terdapat pada F2 di konsentrasi 4 dan 5 M menjadi tidak terlalu tinggi sehingga cukup baik untuk pembentukan zeolit NaA dan juga fasa hidroksisodalit. Sedangkan pada F3, karakteristik zeolit NaA hanya muncul pada konsentrasi 2 M. Sintesis menggunakan konsentrasi di atasnya mengindikasikan munculnya serapan fasa hidroksisodalit. Dengan demikian maka penggunaan ulang filtrat sebanyak 3 kali dianggap kurang efektif karena tidak menghasilkan zeolit NaA sebagai hasil yang diharapkan pada penelitian ini.

Sebagai ringkasan uraian di atas, disusun Tabel 4.2 dari analisa padatan yang dihasilkan menurut serapan puncak yang muncul pada masing-masing spektra inframerah. Spektra yang menunjukkan terdapatnya serapan karakteristik zeolit NaA diberi kode NaA, dan yang menunjukkan terbentuknya hidroksisodalit diberi kode HS. Dari ringkasan tersebut, dapat disimpulkan bahwa kondisi

alkalinitas yang optimum untuk pembentukan zeolit NaA dari metakaolin Bangka tanpa adanya pengotor hidroksisodalit adalah menggunakan konsentrasi NaOH 3 M. Konsentrasi optimum ini mirip dengan sintesis yang dilakukan oleh Gougazeh dan Buhl (2014) yang menggunakan bahan baku kaolin Jordan serta Ayele dkk. (2015) yang menggunakan bahan baku kaolin Ethiopia.

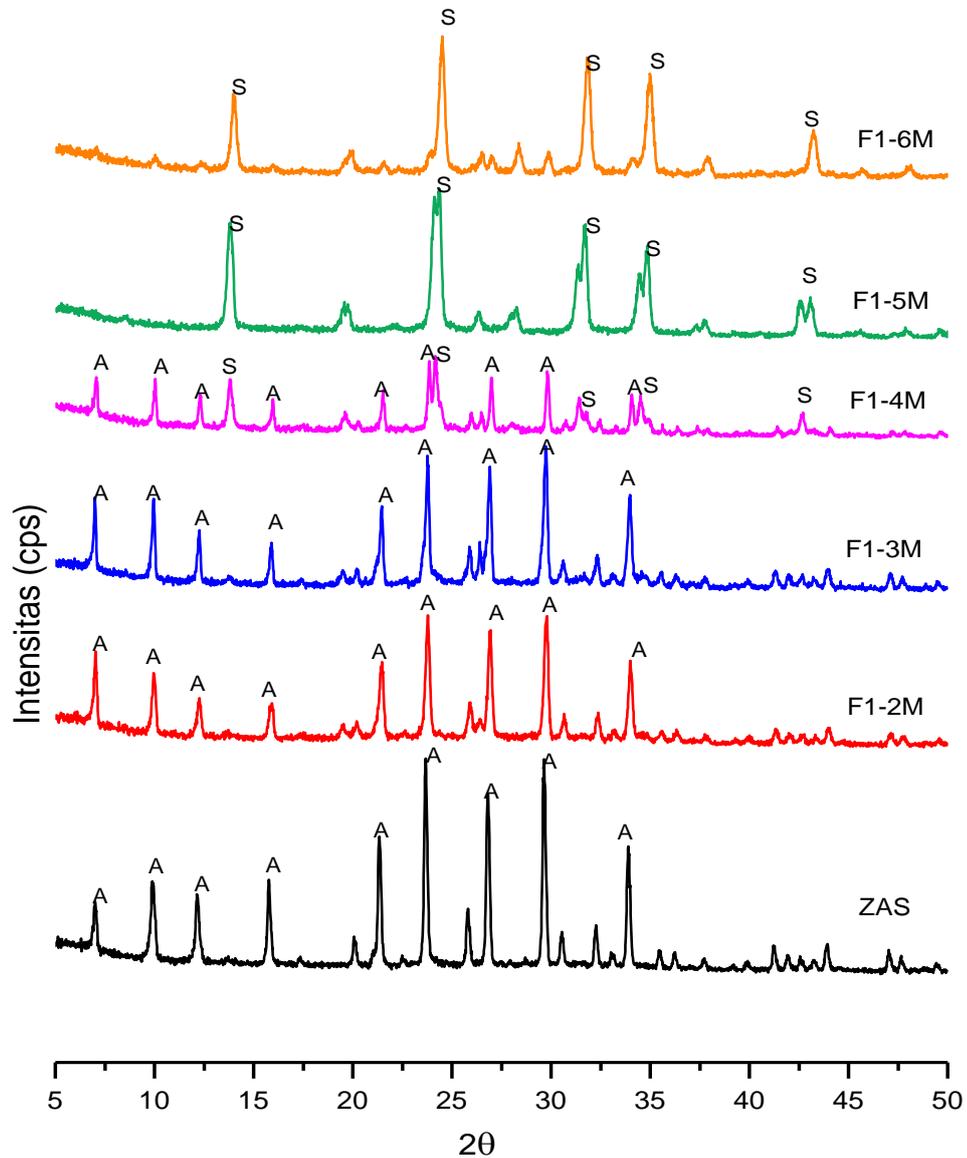
Tabel 4.2 Perbandingan karakterisasi FTIR padatan hasil sintesis berdasarkan variasi NaOH awal

Konsentrasi NaOH awal	ZA	F1	F2	F3
2M	NaA	NaA	NaA	NaA
3M	NaA	NaA	NaA	NaA/HS
4M	NaA	NaA/HS	NaA/HS	HS
5M	HS	HS	NaA/HS	HS
6M	HS	HS	HS	HS

Kemudian selanjutnya dilakukan karakterisasi difraksi sinar-X (XRD) untuk mengkonfirmasi pengaruh konsentrasi NaOH awal pada hasil sintesis zeolit NaA. Hasil padatan sintesis dari filtrat 1 (F1) dipilih sebagai sampel karakterisasi XRD karena menurut hasil FTIR jika dibandingkan dengan F2 dan F3 perubahan struktur padatan yang terbentuk dapat diamati dengan lebih baik. Pola XRD yang diperoleh ditampilkan pada Gambar 4.4.

Karakterisasi XRD yang dilakukan menampakkan hasil yang mendukung analisa FTIR. Puncak-puncak yang muncul mengarah pada dua bentuk fasa material padatan, yaitu fasa zeolit NaA dan fasa zeolit hidroksisodalit. Pola XRD F1-2M dan F1-3M menunjukkan karakteristik puncak yang sama dengan standar pola XRD zeolit NaA JCPDS No. 00-039-222. Deretan puncak khas zeolit NaA terdapat pada sudut 2θ 7,2°; 10,3°; 12,6°; 16,2°; 21,8°; 24°; 26,2°; 27,2°; 30°; 30,9°, 31,1°; 32,6°; 33,4°; dan 34,3°. Konsentrasi 3M lebih optimum dibandingkan dengan 2 M ditandai dengan intensitas puncak yang lebih tinggi, mengindikasikan bahwa zeolit NaA yang terbentuk memiliki kristalinitas yang lebih tinggi. Meningkatnya konsentrasi NaOH di atas 3M mengakibatkan

terbentuknya fasa lain berupa hidroksisodalit ditunjukkan dengan menghilangnya beberapa puncak khas zeolit A dan munculnya puncak hidroksisodalit pada sudut 2 theta 13,96°; 19,98°; 24,42°; dan 35° sebagaimana pola XRD standar hidroksisodalit menurut JCPDS 00-031-1271.



Gambar 4.4 Difraktogram filtrat tahap 1 dengan variasi konsentrasi NaOH awal 2M, 3M, 4M, 5M, dan 6M, dibandingkan dengan zeolit standar (ZAS).

Untuk mengetahui tingkat kristalinitas dan jumlah fasa padatan zeolit NaA dilakukan penghitungan kristalinitas relatif. Persentase kristalinitas relatif dihitung

dengan membandingkan intensitas puncak-puncak khas zeolit NaA dari metakaolin Bangka terhadap puncak-puncak zeolit NaA yang disintesis dari bahan komersial mengikuti rumus di bawah ini:

$$\% \text{ kristalinitas relatif} = \frac{\Sigma \text{ intensitas puncak utama padatan hasil sintesis}}{\Sigma \text{ intensitas relatif zeolit NaA standar}} \times 100\%$$

Hasil perhitungan kristalinitas relatif relatif zeolit NaA dari filtrat berdasarkan variasi konsentrasi NaOH awal disajikan dalam Tabel 4.3.

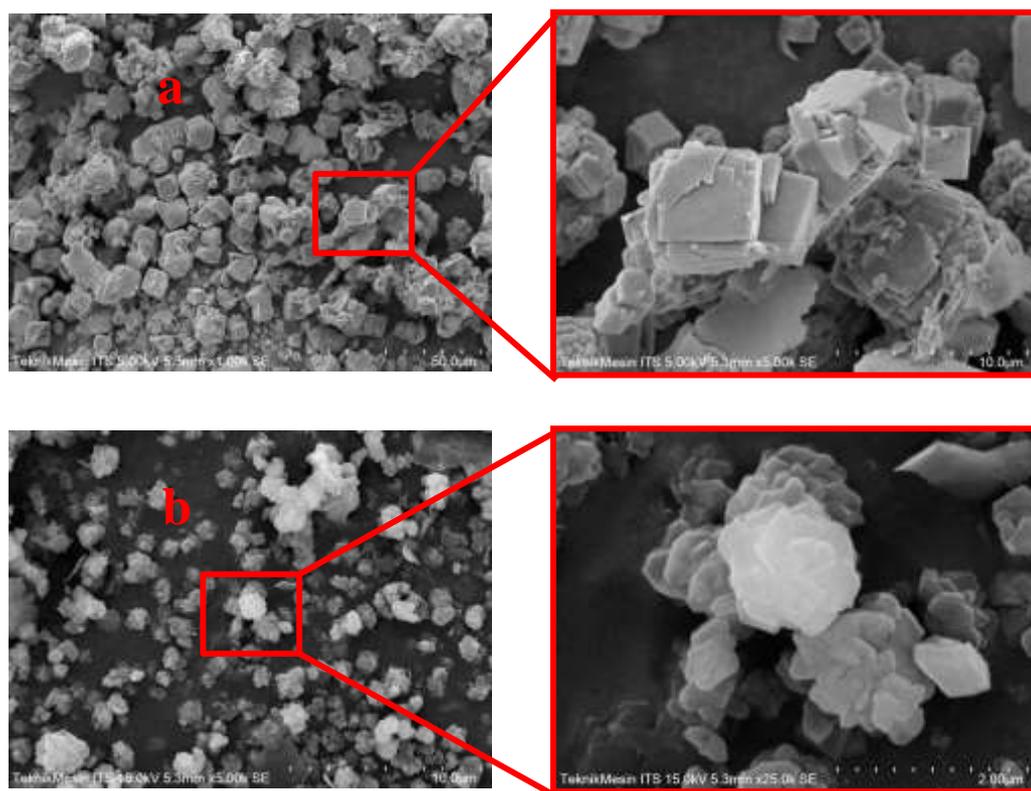
Tabel 4.3 Kristalinitas relatif F1 berdasarkan variasi konsentrasi NaOH

Sudut 2θ	Intensitas Puncak (cts)					
	ZA standar	F1-2M	F1-3M	F1-4M	F1-5M	F1-6M
7,02	287,06	431,59	470,60	204,38	175,42	0,00
9,97	494,24	385,45	531,31	296,35	120,08	0,00
12,30	424,51	211,63	344,17	199,28	89,23	0,00
15,96	541,97	203,16	235,79	186,80	80,03	0,00
21,41	808,32	472,68	529,72	250,90	91,68	0,00
23,78	1281,90	789,59	859,23	439,90	147,48	0,00
25,89	302,04	249,17	202,81	119,90	0,00	0,00
26,94	1120,62	725,02	791,45	357,12	127,08	0,00
29,81	1282,22	807,70	920,22	341,99	151,89	0,00
34,00	796,11	548,60	607,01	260,61	119,16	0,00
Total Intensitas (cts)	7338,99	4824,59	5492,31	2657,23	1102,05	0,00
Kristalinitas Relatif (%)	100,00	65,74	74,84	36,21	15,02	0,00

Nilai kristalinitas relatif tersebut menunjukkan jumlah fasa zeolit NaA dalam sampel padatan. Persentase kristalinitas relatif sebanding dengan jumlah fasa zeolit NaA yang terbentuk. Menurut perhitungan yang dilakukan, kristalinitas

relatif awalnya meningkat dengan naiknya konsentrasi NaOH yang digunakan yaitu sebesar 65,74% pada F1-2M menjadi 74,84% pada konsentrasi 3M. Namun penggunaan konsentrasi yang lebih tinggi kemudian menurunkan persentase kristalinitas relatif secara signifikan. Hasil ini sesuai dengan penampakan pola XRD yang diperoleh yaitu intensitas tertinggi tanpa fasa hidroksisodalit diperoleh pada sintesis menggunakan filtrat dengan konsentrasi NaOH awal 3 M. Pada F1-6M tingkat kristalinitas adalah 0%, mengarahkan pada kesimpulan bahwa pada konsentrasi ini tidak ada zeolit NaA yang terbentuk dan semuanya adalah fasa lain dalam bentuk hidroksisodalit.

Mikrograf SEM sampel dengan intensitas puncak zeolit NaA tertinggi (F1-3M) dan intensitas puncak hidroksisodalit tertinggi (ZA-6M) ditampilkan pada Gambar 4.5.



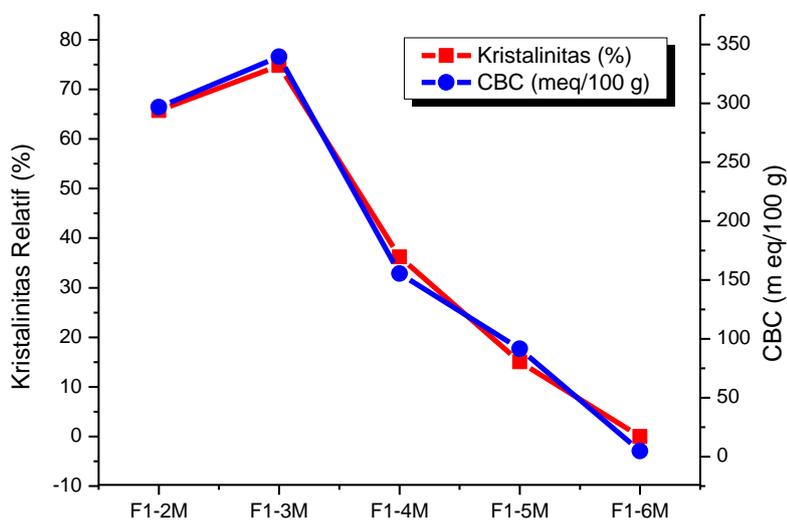
Gambar 4.5 Hasil SEM sampel padatan hasil sintesis (a) F1-3M dan (b) ZA-6M

Berdasarkan gambar di atas terlihat bahwa sampel kristal F1-3M memiliki penampilan kristal kubik. Ukuran partikel-partikel primer ini berkisar antara 4-6 μm (Gambar 4.5.a). Alkalinitas yang terlalu tinggi menghasilkan partikel bola

dengan ukuran yang lebih kecil, diidentifikasi sebagai partikel hidroksisodalit (Gambar 4.5.b).

Penampakan morfologi ini sejalan dengan hasil analisis XRD yang diperoleh sebelumnya yaitu produk zeolit NaA dapat diperoleh pada konsentrasi alkalinitas medium dan konsentrasi tinggi mendorong terbentuknya fasa hidroksisodalit. Pembentukan fasa kristal zeolit NaA akan menurun jika alkalinitas yang digunakan lebih tinggi daripada nilai optimum. Hal ini diakibatkan karena peningkatan alkalinitas yang terlalu tinggi akan melarutkan kembali kristal zeolit yang disintesis dalam campuran alkali (Mirfendereski dan Mohammadi, 2016). Hasil ini juga menegaskan bahwa fasa zeolit NaA kurang stabil dibandingkan dengan fasa hidroksisodalit dan alkalinitas memiliki pengaruh signifikan dalam pembentukan kristal (Liu dkk., 2013).

4.2.1 Uji *Cation Binding Capacity* (CBC) sampel dengan variasi konsentrasi NaOH awal

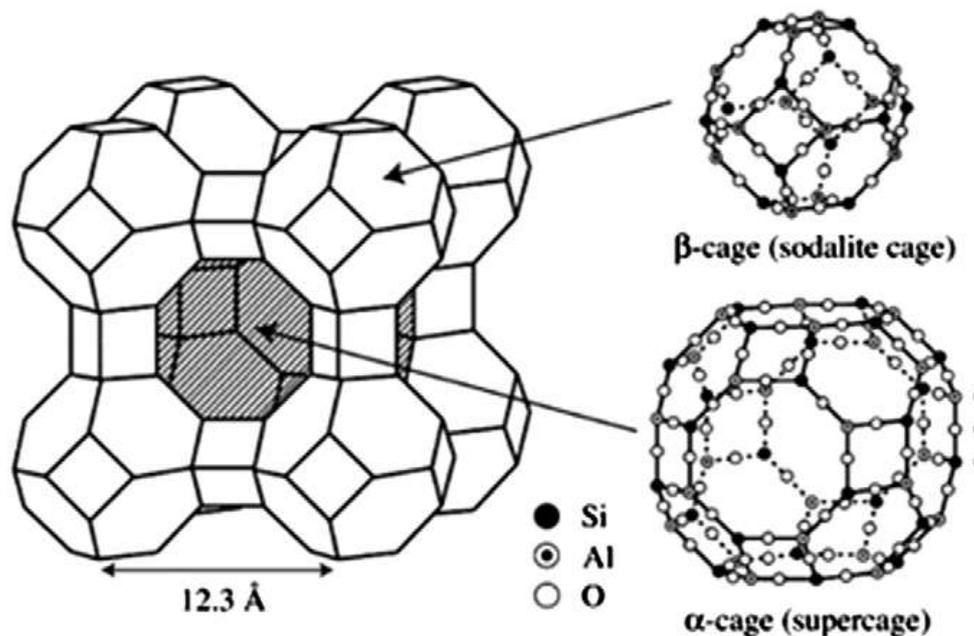


Gambar 4.6 Hasil Uji CBC dan persentase kristalinitas relatif filtrat tahap 1 (F1) dengan variasi konsentrasi NaOH awal

Uji CBC dilaksanakan berdasarkan metode yang telah dilakukan oleh Rayalu dkk. (2001). Hasil uji terhadap kation Ca^{2+} menunjukkan nilai CBC sebanding dengan kristalinitas relatif zeolit NaA sebagaimana disajikan pada

grafik di **Error! Reference source not found.** Nilai CBC pada sampel NaA dengan konsentrasi terendah yang digunakan yaitu F1-2M adalah sebesar 296, 76 meq/100 g. Nilainya meningkat menjadi optimum pada F1-3M menjadi 339, 70 meq/100 g. Namun nilai CBC menurun drastis pada konsentrasi di atas 3 M. Pada F1-6M yang menurut hasil karakterisasi adalah murni fasa hidroksisodalit nilai CBC sangat rendah yaitu hanya 4,77 meq/100 g.

Data ini menunjukkan bahwa zeolit NaA yang dihasilkan memiliki nilai CBC yang lebih tinggi dibandingkan dengan hidroksisodalit. Menurut Loiola dkk.(2012) struktur zeolit A terdiri dari sodalit, yang terhubung melalui cincin beranggota empat ganda (D4R) dari $[\text{SiO}_4]$ dan $[\text{AlO}_4]$. Dengan koneksi ini, ada tiga kerangka: D4R, kerangka sodalit, dan kerangka- α . Diameter pori ditentukan oleh cincin oksigen beranggota delapan dengan diameter antara 0,23 dan 0,42 nm. Struktur zeolit A yang disusun oleh kerangka sodalit diilustrasikan pada **Error! Reference source not found.**



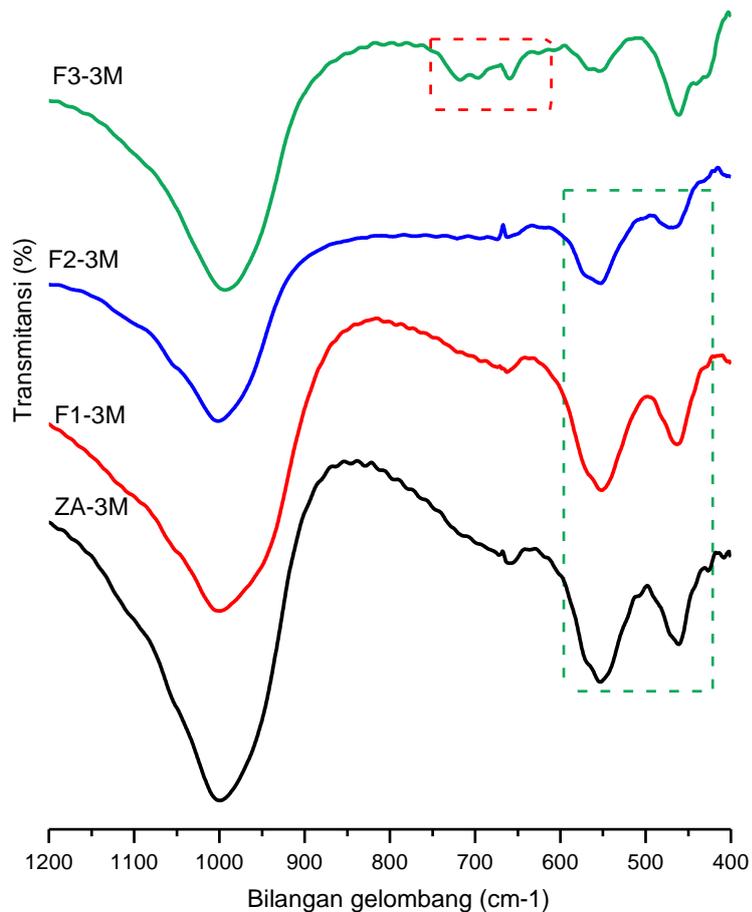
Gambar 4.7 Struktur kerangka Zeolit-A ((Johnson danArshad, 2014)

Ilustrasi pada Gambar 4.7 menunjukkan bahwa zeolit NaA memiliki pori kerangka- α yang berukuran lebih besar (1,23 nm) dibandingkan dengan pori pada kerangka sodalit. Ukuran pori yang lebih besar memungkinkan difusi partikel

menjadi lebih mudah dan kapasitas adsorpsi ion Ca^{2+} meningkat sehingga diperoleh nilai CBC yang lebih tinggi pada sintesis menggunakan alkalinitas yang optimum.

4.3 Pengaruh Pengulangan Penggunaan Filtrat

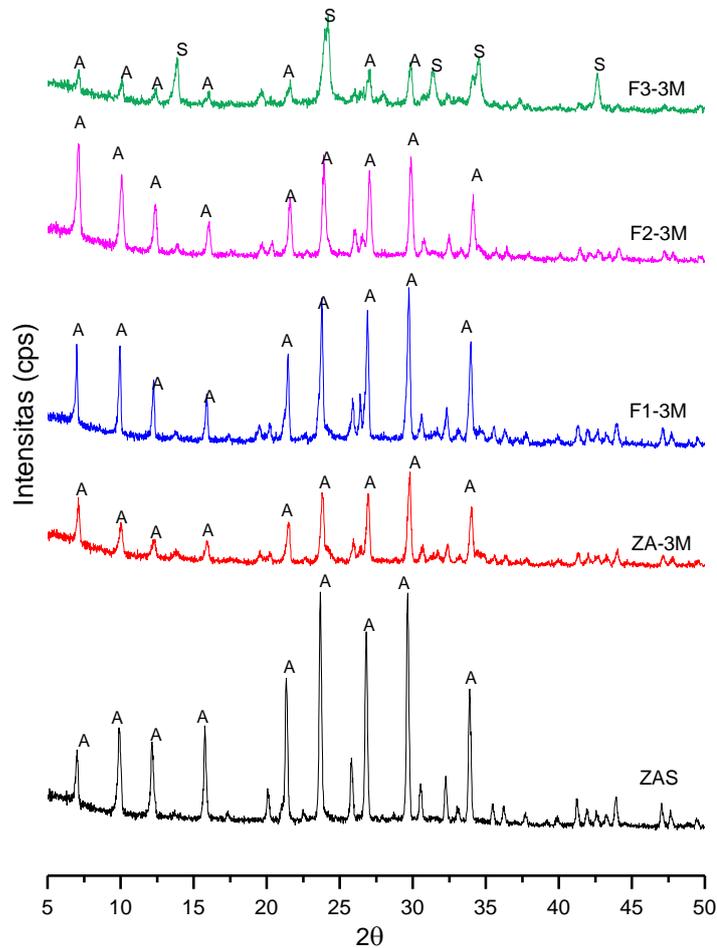
Efektifitas penggunaan kembali (*reuse*) filtrat diamati sampai 3 tahapan. Pengamatan penggunaan ulang filtrat diamati pada padatan hasil sintesis dengan NaOH 3 M yang merupakan konsentrasi optimum. Karakter zeolit hasil sintesis dengan filtrat dibandingkan dengan zeolit NaA hasil sintesis dengan NaOH secara langsung (ZA-3M) melalui karakterisasi FTIR dan XRD. Spektra inframerah dari penggunaan ulang filtrat ditampilkan pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Spektra FTIR padatan hasil sintesis dari NaOH awal 3 M (ZA) dibandingkan dengan hasil sintesis dari filtrat 3 M tahap 1 (F1), (F2) dan F3).

Menurut data FTIR pada Gambar 4.8. terlihat bahwa pada ZA-3M, F1-3M, dan F2-3M terdapat pita serapan pada rentang bilangan gelombang 558–546 cm^{-1} sebagai indikasi adanya cincin ganda (*double ring*) yang merupakan ciri khas struktur kristal zeolit NaA. Namun pita serapan tersebut mengalami perubahan pola pada hasil sintesis dengan filtrat tahap 3 (F3). Selain itu pada F3 juga tampak adanya 3 buah puncak pada rentang bilangan gelombang 750-650 cm^{-1} yang mengindikasikan terbentuknya struktur hidroksisodolit.

Selanjutnya pada semua padatan hasil sintesis dari filtrat di atas dilakukan karakterisasi difraksi sinar-X untuk menegaskan hasil FTIR. Susunan pola XRD yang diperoleh ditampilkan pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Difraktrogram padatan hasil sintesis dengan konsentrasi NaOH awal 3M dibandingkan dengan hasil sintesis dengan *filtrat* 3M tahap 1(F1), (F2) dan F3).

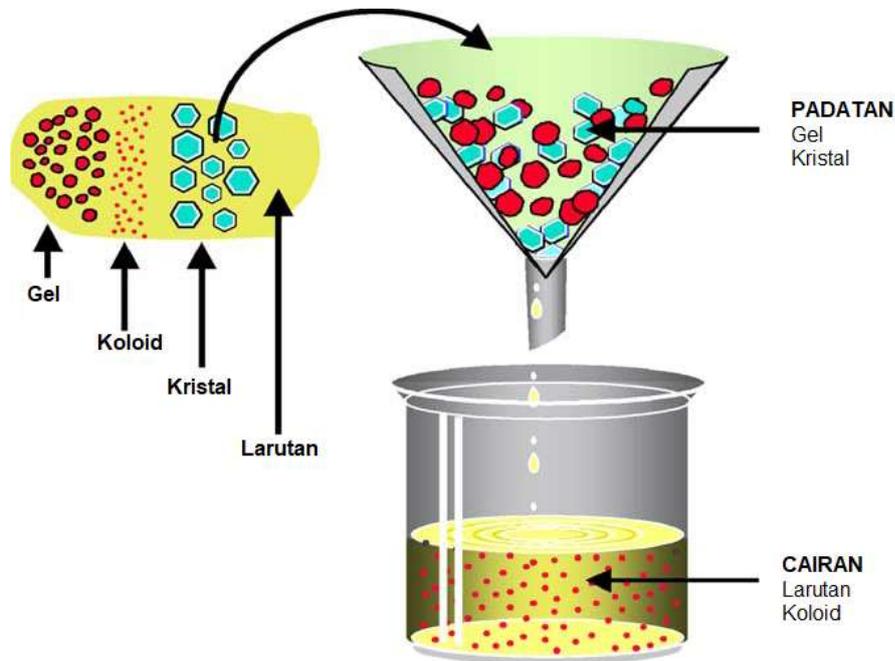
Pola XRD menunjukkan bahwa pada seluruh padatan hasil sintesis dari filtrat dengan konsentrasi 3M diperoleh fasa zeolit NaA. Intensitas puncak-puncak khas zeolit NaA tampak paling optimum pada F1-3M. Pada penggunaan ulang tahap 2 (F2) dan tahap 3 (F3) terjadi penurunan intensitas. Sesuai dengan spektra FTIR pada F3 juga dipastikan munculnya fasa hidroksisodalit ditandai dengan keberadaan puncak baru pada sudut 2 theta 13,96°; 19,98°; 24,42°; dan 35°. Untuk mengetahui kristalinitas relatif padatan dibandingkan dengan zeolit NaA standar dilakukan perhitungan yang datanya ditampilkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Perhitungan kristalinitas relatif zeolit NaA dengan variasi tahap penggunaan ulang filtrat

Sudut 2 θ	Intensitas Puncak (cts)				
	ZA standar	ZA-3M	F1-3M	F2-3M	F3-3M
7.02	287.06	357.98	470.60	534.68	112.77
9.97	494.24	240.56	531.31	439.60	103.75
12.30	424.51	146.15	344.17	251.38	70.46
15.96	541.97	132.43	235.79	187.74	56.43
21.41	808.32	241.11	529.72	326.56	129.20
23.78	1281.90	398.73	859.23	539.83	402.11
25.89	302.04	134.06	202.81	152.30	87.77
26.94	1120.62	401.30	791.45	478.05	179.89
29.81	1282.22	531.21	920.22	604.34	250.32
34.00	796.11	318.67	607.01	343.23	182.34
Total Intensitas (cts)	7338.99	4824.59	5492.31	2657.23	1102.05
Kristalinitas Relatif (%)	100.00	39.54	74.84	52.56	21.46

Kristalinitas relatif zeolit NaA dari F1 sebesar 74,84%. Nilai ini lebih tinggi dibandingkan dengan ZA-3M yang hanya 39,54%. Hal ini diduga karena pada filtrat masih terdapat kandungan nuklei aluminosilikat yang terbentuk pada sintesis sebelumnya dalam bentuk koloid amorf ataupun maupun yang terlarut sempurna. Sedangkan padatan yang tidak dapat lolos pada proses penyaringan

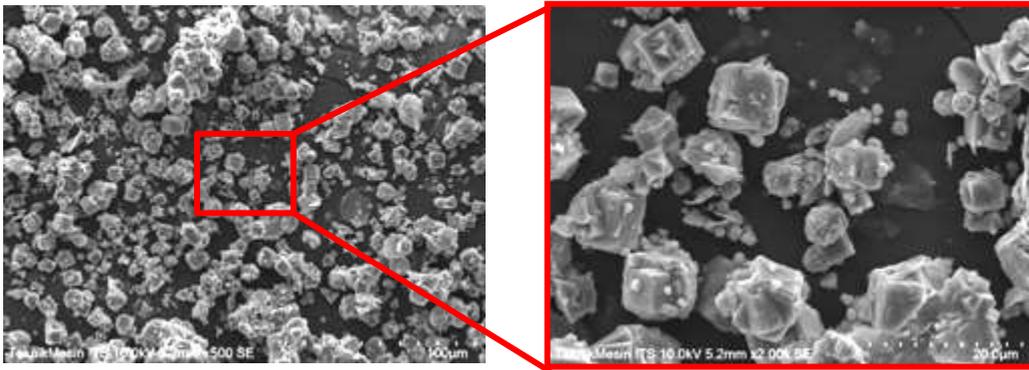
adalah partikel yang lebih besar yaitu kristal dan gel (Cundy dan Cox, 2005). Terdapatnya nuklei ini akan mempermudah proses kristalisasi sehingga jumlah fasa zeolit NaA padatan hasil sintesis dari filtrat meningkat. Proses filtrasi padatan setelah sintesis diilustrasikan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Proses filtrasi padatan setelah tahap kristalisasi (Cundy dan Cox, 2005)

Penggunaan filtrat sintesis untuk tahap lanjut yaitu F2 dan F3 mengakibatkan penurunan kristalinitas zeolit NaA yang dihasilkan. Hal ini disebabkan karena pada tahap berikutnya terjadi penurunan alkalinitas larutan. Alkalinitas yang lebih rendah dari konsentrasi optimum juga dapat mengakibatkan terbentuknya hidroksisodalit. Hidroksisodalit merupakan fasa yang mudah terbentuk dan memiliki kestabilan yang tinggi.

SEM sampel F2-3M ditampilkan pada Gambar 4.11. Penggunaan kembali filtrat pada tahap lebih lanjut masih menghasilkan kristal kubik khas zeolit NaA. Namun kristal tersebut memiliki tepi yang kurang tajam dan ukuran partikelnya kurang homogen, dengan ukuran berkisar antara 1-10 μm .



Gambar 4.11 Hasil SEM padatan hasil sintesis dari filtrat tahap kedua dengan konsentrasi NaOH awal 3M (F2-3M)

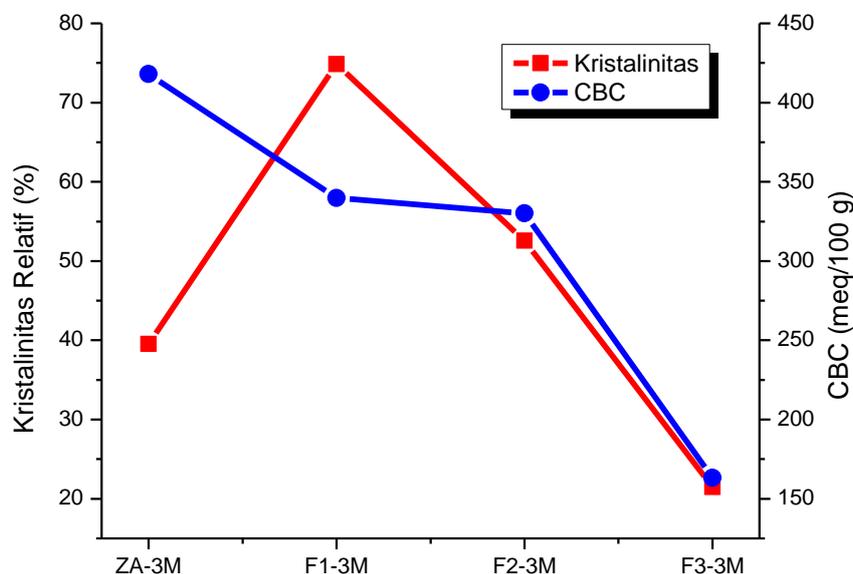
Fenomena ini mirip dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Bronić dkk. (2012). Selain itu, koeksistensi jenis morfologi lain dapat ditunjukkan dengan distribusi partikel bola yang lebih kecil pada zeolit NaA yang diindikasikan sebagai partikel hidroksisodalit. Hasil ini menegaskan bahwa filtrat yang sering digunakan kembali akan menurunkan kristalinitas dan kemurnian produk zeolit NaA. Namun secara umum hasil ini membuktikan bahwa penggunaan ulang filtrat dapat dilakukan sampai 2 tahapan. F1 dan F2 masih dapat digunakan kembali untuk sintesis zeolit NaA hanya dengan menambahkan metakaolin dan tanpa penambahan sumber larutan alkali (NaOH).

4.3.1 Uji *Cation Binding Capacity* (CBC) variasi penggunaan kembali filtrat

Pada F1-3M, F2-3M, dan F3-3M dilakukan uji *Cation Binding Capacity* (CBC). Grafik yang memperlihatkan hubungan antara nilai CBC padatan zeolit NaA dengan kristalinitas ditampilkan pada

Gambar 4.12. Penggunaan ulang filtrat memperlihatkan nilai CBC yang baik sampai 2 tahapan. Dari ZA-3M sampai F2-3M hanya terjadi sedikit penurunan nilai CBC dari 420 meq/100 g ke 330 meq/100 g. Namun pada tahap selanjutnya yaitu F3-3M diperoleh nilai CBC yang sangat rendah dengan nilai 163 meq/100 g. Data yang diperoleh mendukung hasil analisa XRD, bahwa dengan bertambahnya tahapan penggunaan ulang filtrat akan terjadi penurunan jumlah fasa (kemurnian) zeolit NaA sehingga kemampuannya sebagai penukaran kation Ca^{2+} menjadi

berkurang. Kristalinitas relatif dan nilai CBC tertinggi di antara padatan hasil sintesis menggunakan filtrat diperoleh pada F1-3M.



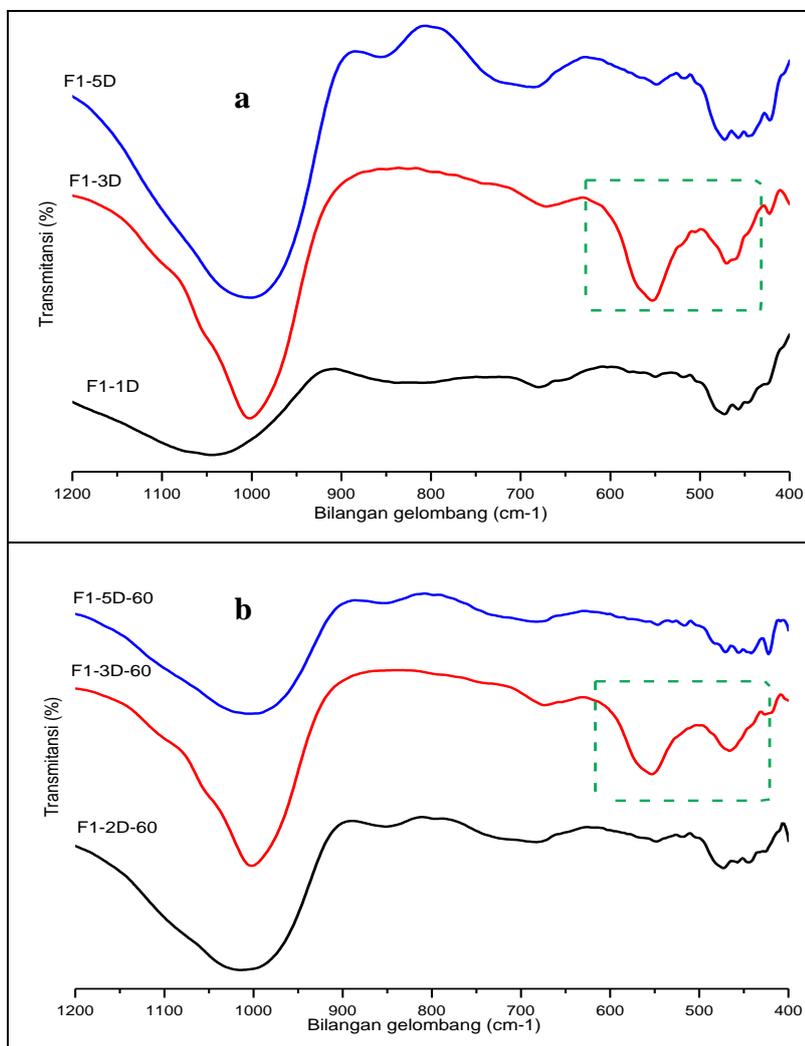
Gambar 4.12 Kristalinitas relatif dan nilai CBC sampel padatan hasil sintesis dengan variasi tahap penggunaan ulang filtrat.

Fenomena yang unik ditemukan pada ZA-3M. Walaupun kristalinitas relatif padatan jauh lebih rendah dibandingkan dengan F1-3M, namun diperoleh nilai CBC yang lebih tinggi. Kondisi ini diduga terjadi karena pada F1-3M keberadaan sisa nuklei pada filtrat menginisiasikan terjadinya agregasi kristal zeolit. Agregasi mengakibatkan jumlah luas permukaan yang dapat digunakan untuk difusi kation menjadi berkurang sehingga nilai CBC menurun.

4.4 Pengaruh Waktu *Aging* dan Suhu Kristalisasi

Prosedur yang lebih ramah lingkungan untuk sintesis zeolit NaA dari filtrat, dilakukan melalui serangkaian percobaan yang dilakukan pada suhu yang lebih rendah (suhu kamar dan 60°C) dengan menambahkan langkah *aging* selama beberapa waktu (1 hari (1D), 2D, 3D dan 5D) dengan komposisi prekursor

konstan. Gambar 4.13 menunjukkan spektra inframerah produk akhir dengan variasi waktu aging dan suhu kristalisasi.

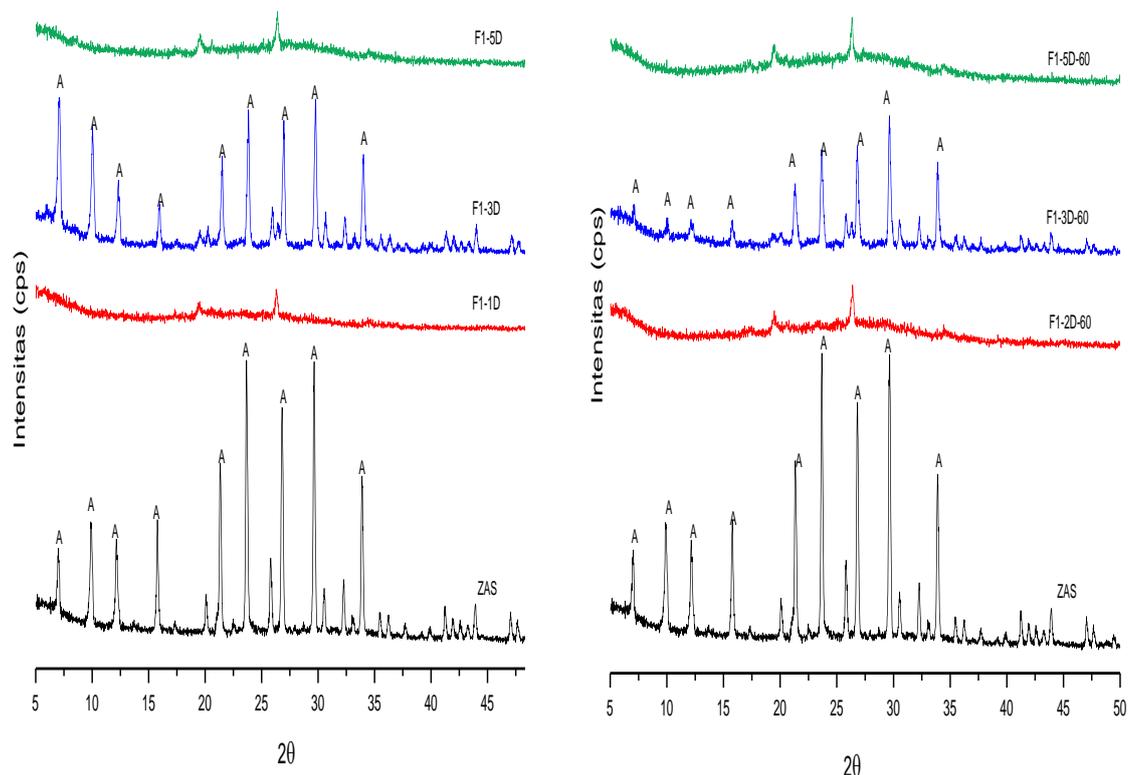


Gambar 4.13 Spektra FTIR sampel padatan yang disintesis dengan waktu *aging* 1D, 2D, 3D, dan 5D pada (a) suhu kamar, dan (b) suhu 60°C dibandingkan dengan F1-3M

Indikasi keberadaan zeolit NaA hanya muncul pada sampel dengan *aging* selama 3 hari baik untuk suhu kamar (F1-3D) dan pada 60°C (F1-3D-60). Penyerapan karakteristik muncul di bilangan gelombang 558–546 cm^{-1} sebagai tanda terdapatnya cincin ganda. Pada waktu *aging* 1 hari dan 5 hari, baik pada proses kristalisasi di suhu kamar maupun suhu 60°C tidak ditemukan adanya serapan yang khas. Serapan yang kuat hanya terdapat pada bilangan gelombang 998-1003 cm^{-1} , menandai vibrasi ulur asimetrik internal O-Si-O atau O-Al-O dalam kerangka bangun primer tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 . Selain itu muncul pita

serapan pada rentang bilangan gelombang $467 - 461 \text{ cm}^{-1}$ akibat dari vibrasi tekuk Si-O atau Al-O. Kedua jenis serapan tersebut menunjukkan bahwa pada padatan memiliki struktur primer aluminosilikat.

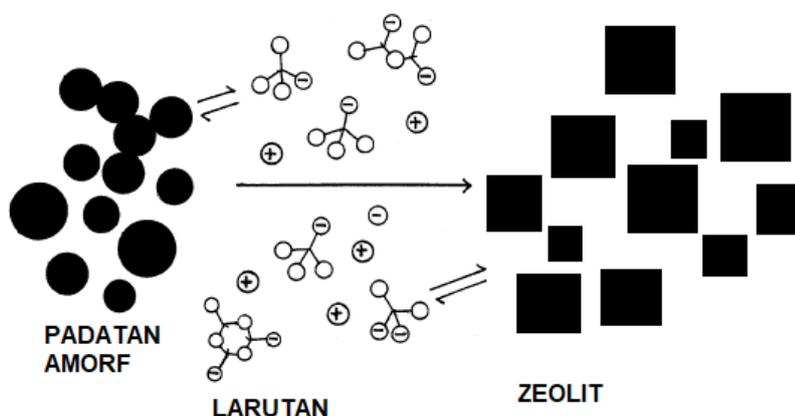
Dalam rangka mengkonfirmasi spektra inframerah, dilakukan karakterisasi XRD dengan hasil yang ditampilkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Pola XRD sampel padatan yang disintesis dengan waktu *aging* 1D, 2D, 3D, dan 5D pada (a) suhu kamar, dan (b) suhu 60°C dibandingkan dengan F1-3M

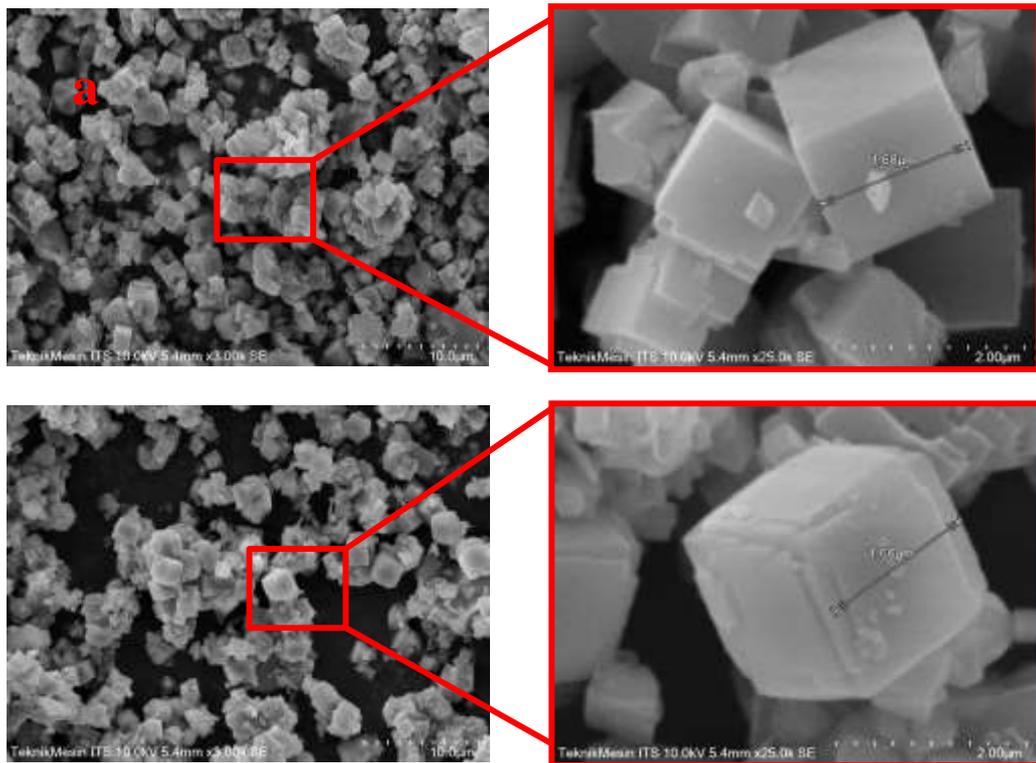
Waktu *aging* kurang dari 3 hari menunjukkan struktur fasa amorf sesuai dengan pola XRD. Maia dkk. (2015) menjelaskan bahwa waktu *aging* yang singkat tidak cukup untuk melangsungkan proses nukleasi dan pertumbuhan kristal, sehingga padatan masih berada sebagai fasa metakaolin. Sedangkan hasil sintesis dengan waktu *aging* 5 hari mengungkapkan bahwa produk yang disintesis bersifat metastabil. Kedua spektrum inframerah dan pola XRD sampel dalam suhu kamar dan suhu 60°C juga menunjukkan terbentuknya fasa amorf.

Hasil ini memperlihatkan bahwa waktu *aging* yang tepat sangat diperlukan untuk memperoleh zeolit NaA dengan karakter yang optimum. Waktu *aging* yang berlebih mengakibatkan kristal kembali ke fasa amorf. Proses sintesis pada suhu rendah merupakan jenis reaksi yang reversibel karena zeolit yang sudah terbentuk menjadi rusak kembali strukturnya disebabkan oleh alkalinitas tinggi. Data ini sesuai dengan yang disebutkan oleh Cundy dan Cox (2005), bahwa pembentukan zeolit dari aluminosilikat amorf merupakan reaksi yang bersifat reversibel. Reaksi ini bergantung pada kondisi reaksi dan perbandingan konstanta kelarutan reaktan dan produk yang dihasilkan.



Gambar 4.15 Proses pembentukan zeolit (Cundy dan Cox, 2005)

Bukti menarik ditampilkan oleh mikrograf SEM di Gambar 4.16. Kedua sampel yang disintesis pada suhu rendah yaitu F1-3D dan F1-3D-60 menunjukkan morfologi yang sama yaitu memiliki bentuk kristal kubik dengan ukuran 1-2 μm . Ukuran kristal ini lebih kecil daripada ukuran kristal zeolit NaA yang diperoleh dari sintesis tanpa proses *aging* dan tahap kristalisasinya dilakukan pada suhu 100°C. Hasil di atas mendukung laporan sebelumnya yang menyebutkan bahwa pada suhu yang lebih rendah laju pertumbuhan kristal melambat sehingga memberikan ledakan energi tinggi yang mengarah pada kristalisasi inti yang cepat dan menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil (Brar dkk., 2001).



Gambar 4.16 Hasil SEM F1 dengan waktu *aging* 3 hari di suhu ruang (a) tanpa pemanasan lanjut (b) kristalisasi pada 60°C selama 24 jam.

Perbesaran lanjutan pada Gambar. 13(b) dan 13(d) memperlihatkan dengan lebih jelas perbedaan morfologi dari kedua sampel. Sintesis dengan waktu *aging* selama 3 hari pada suhu kamar tanpa pemanasan lebih lanjut menunjukkan kristal dengan tepi yang tajam, sedangkan kristalisasi yang dilakukan pada 60°C selama 24 jam menghasilkan kristal kubik dengan tepi kasar. Gambar tersebut mengindikasikan bahwa pemanasan lebih lanjut setelah tercapainya puncak kristalinitas maksimum mendorong terjadinya distorsi kristal. Perolehan data mendukung hasil penelitian sebelumnya bahwa peningkatan suhu melebihi optimum menyebabkan berkurangnya intensitas relatif (Liu dkk., 2013).

Halaman ini sengaja dikosongkan.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Sintesis zeolit NaA dari kaolin Bangka telah berhasil dilakukan dengan menggunakan filtrat hasil sintesis sebelumnya. Aktivasi kaolin melalui kalsinasi pada suhu 650°C selama 2 jam mampu menghasilkan metakaolin dengan fasa amorf. Teknik XRF mengungkapkan bahwa metakaolin yang diperoleh sebagian besar tersusun atas Si dan Al dengan rasio $Si/Al=1,38$ dan beberapa oksida logam minor lainnya. Variasi terhadap kondisi sintesis dilakukan pada konsentrasi NaOH awal dan tahap penggunaan ulang filtrat. Konsentrasi NaOH yang digunakan adalah 2, 3, 4, 5, dan 6 M, sedangkan penggunaan ulang filtrat dilakukan hingga 3 tahap.

Hasil optimasi menunjukkan alkalinitas medium yaitu konsentrasi 3 M dibutuhkan untuk memperoleh zeolit NaA dengan kristalinitas dan kemurnian yang tinggi. Penggunaan konsentrasi NaOH yang lebih tinggi dari optimum menginisiasi terbentuknya pengotor berupa hidroksisodalit. Penggunaan filtrat secara berulang dengan hasil kristal NaA yang baik dapat dilakukan sampai 2 kali tahapan. Efektifitas penggunaan ulang filtrat pada tahapan yang lebih lanjut terus berkurang, yang ditunjukkan dengan tingkat kristalinitas dan kemurnian zeolit NaA yang lebih rendah. Hal ini diakibatkan oleh berkurangnya konsentrasi alkali pada larutan prekursor. Uji *Cation Binding Capacity* (CBC) juga membuktikan nilai CBC yang diperoleh sebanding dengan kemurnian dan kristalinitas zeolit NaA. Zeolit NaA dari filtrat tahap 1 konsentrasi 3M (F1-3M) memiliki nilai CBC tertinggi sebesar 339.7 meq/100g.

Bentuk lain dalam sintesis ramah lingkungan adalah sintesis pada suhu rendah sehingga mengurangi konsumsi energi. Sintesis pada suhu rendah dapat dilakukan dengan menambahkan tahapan *aging* pada proses sintesis. Investigasi lebih lanjut menunjukkan bahwa waktu *aging* selama 3 hari dan kristalisasi pada suhu kamar dapat menghasilkan zeolit NaA dengan kristalinitas yang tinggi dan

ukuran partikel yang lebih kecil. Dengan demikian, produksi zeolit NaA dari kaolin Bangka menggunakan filtrat yang digunakan kembali sebagai prekursor dapat menjadi alternatif yang baik untuk meminimalkan dampak lingkungan dan mengurangi biaya sintesis.

5.2 Saran

Dalam rangka upaya lebih lanjut dalam sintesis ramah lingkungan, perlu dikaji kembali kondisi sintesis apabila dilakukan penambahan larutan alkali pada filtrat yang akan digunakan dalam sintesis. Dengan mengetahui proses dan kondisi yang tepat diharapkan penggunaan ulang filtrat dapat melalui tahapan yang lebih panjang atau bahkan penggunaan ulang filtrat dapat berlangsung secara kontinyu.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullahi, T., Harun, Z., Othman, M.H.D. 2017. "A Review on Sustainable Synthesis of Zeolite from Kaolinite Resources via Hydrothermal Process." *Advanced Powder Technology* 28(8): 1827–40.
- Alkan, M., Hopa, C., Yilmaz, Z., Güler, H. 2005. "The Effect of Alkali Concentration and Solid/Liquid Ratio on the Hydrothermal Synthesis of Zeolite NaA from Natural Kaolinite." *Microporous and Mesoporous Materials* 86(1–3): 176–84.
- Anastas, P., Eghbali, N. 2010. "Green Chemistry : Principles and Practice." *The Royal Society of Chemistry* 39: 301–12.
- Atkins, P. 2010. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry 5th Edition*. 5th ed. New York: Oxford University Press.
- Ayele, L., Pérez, E., Mayoral, Á., Chebude, Y., Díaz, I. 2018. "Synthesis of Zeolite A Using Raw Kaolin from Ethiopia and Its Application in Removal of Cr(III) from Tannery Wastewater." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 93(1): 146–54.
- Ayele, L., Pariente, J. P., Chebude, Y., Díaz, I. 2015. "Synthesis of Zeolite A from Ethiopian Kaolin." *Microporous and Mesoporous Materials* 215: 29–36.
- Ayele, L., Pariente, J. P., Chebude, Y., Díaz, I. 2016. "Conventional versus Alkali Fusion Synthesis of Zeolite A from Low Grade Kaolin." *Applied Clay Science* 132–133: 485–90.
- Azizi, S. N., Dehnavi, A. R., Joorabdoozha, A. 2013. "Synthesis and Characterization of LTA Nanozeolite Using Barley Husk Silica: Mercury Removal from Standard and Real Solutions." *Materials Research Bulletin* 48(5): 1753–59.
- Barrer, R. M. 1981. "Zeolites and Their Synthesis." *Zeolites* 1(3): 130–40.

- Bergaya, F, Lagaly, G., Vayer, M. 2013. 5 Handbook of Clay Science *Cation and Anion Exchange*. 2nd ed. Elsevier Ltd.
- Bessa, R. A., Costa, L. S., Oliveira, C. P., Bohn, F. Nascimento, R.F., Sasaki, J.M., Loiola, A. R.. 2017. “Kaolin-Based Magnetic Zeolites A and P as Water Softeners.” *Microporous and Mesoporous Materials* 245: 64–72.
- Bohra, S., Kundu, D., Naskar, M. K., 2014. “One-Pot Synthesis of NaA and NaP Zeolite Powders Using Agro-Waste Material and Other Low Cost Organic-Free Precursors.” *Ceramics International* 40(1 PART A): 1229–34.
- Brar, T., France, P., Smirniotis, P. G. 2001. “Control of Crystal Size and Distribution of Zeolite A.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40(4): 1133–39.
- Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K., 2013. Structure and mineralogy of clay minerals.
- Bronić, J. Palčić, A., Subotić, B., Itani, L., Valtchev, V. 2012. “Influence of Alkalinity of the Starting System on Size and Morphology of the Zeolite A Crystals.” *Materials Chemistry and Physics* 132(2–3): 973–76.
- Chandrasekhar, S., Raghavan, P., Sebastian, G., Damodaran, A. D. 1997. “Brightness Improvement Studies on ‘kaolin Based’ Zeolite 4A.” *Applied Clay Science* 12(3): 221–31.
- Chen, J. L., Lu. X. W. 2018. “Synthesis and Characterization of Zeolites NaA and NaX from Coal Gangue.” *Journal of Material Cycles and Waste Management* 20(1): 489–95.
- Cheng, H. F., Liu, Q. F., Yang, J., Ma, S. J., Frost, R. L. 2012. “The Thermal Behavior of Kaolinite Intercalation Complexes-A Review.” *Thermochimica Acta* 545: 1–13.
- Collins, F., Rozhkovskaya, A., Outram, J. G., Millar, G. J. 2020. “A Critical Review of Waste Resources, Synthesis, and Applications for Zeolite LTA.” *Microporous and Mesoporous Materials* 291(March 2019): 109667.
- Cundy, C. S., Cox, P. A. 2005. “The Hydrothermal Synthesis of Zeolites:

- Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism.” *Microporous and Mesoporous Materials* 82(1–2): 1–78.
- Dann, S. E. 2000. *The Royal Society of Chemistry Reactions and Characterization of Solids*. Cambridge, United Kingdom: Royal Society of Chemistry.
- El-Nahas, S., Osman, A. I., Arafata, A. S., Al-Muhtaseb, A. H., Salman, H. M. 2020. “Facile and Affordable Synthetic Route of Nano Powder Zeolite and Its Application in Fast Softening of Water Hardness.” *Journal of Water Process Engineering* 33(November 2019): 101104.
- Fahlman, B. D. 2018. *Materials Chemistry 3rd Edition*. 3rd ed. Michigan: Springer.
- Fairulnizal, M. N. M., Vimala, B., Rathi, D. N., and Naeem, M. N. M. 2019. *Evaluation Technologies for Food Quality 9 - Atomic Absorption Spectroscopy for Food Quality Evaluation*. Elsevier Inc.
- Fardjaoui, N.-E.-H., El Berrichi, F.Z., Ayari, F. 2017. “Kaolin-Issued Zeolite A as Efficient Adsorbent for Bezanyl Yellow and Nylomine Green Anionic Dyes.” *Microporous and Mesoporous Materials* 243: 91–101.
- Feng, W., Wan, Z., Daniels, J., Li, Z., Xiao, G., Yu, J., Xu, D., Guo, H., Zhang, D., May, E. F , Li, G. (K). 2018. “Synthesis of High Quality Zeolites from Coal Fly Ash: Mobility of Hazardous Elements and Environmental Applications.” *Journal of Cleaner Production* 202: 390–400.
- Ghasemi, M., Javadian, H., Ghasemi, N., Agarwal, S., Gupta, V. K. 2016. “Microporous Nanocrystalline NaA Zeolite Prepared by Microwave Assisted Hydrothermal Method and Determination of Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Parameters of the Batch Sorption of Ni (II).” *Journal of Molecular Liquids* 215: 161–69.
- Gora, L., Thompson. R. W. 2002. “Controlled Addition of Aged Mother Liquor to Zeolite NaA Synthesis Solutions.” *Zeolites* 18(2–3): 132–41.

- Gougazeh, M., Buhl, J. C. 2014. "Synthesis and Characterization of Zeolite A by Hydrothermal Transformation of Natural Jordanian Kaolin." *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 15(1): 35–42.
- Herrmann, C. C., Klein, G. 1987. "Zeolite a for Selective Calcium Removal from Brackish Water?" *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents* 5(3): 281–93.
- Hikichi, N., Iyoki, K., Naraki, Y., Yanaba, Y., Ohara, K., Okubo, T., Wakihara, T. 2019. "Role of Sodium Cation during Aging Process in the Synthesis of LEV-Type Zeolite." *Microporous and Mesoporous Materials* 284: 82–89.
- Hu, T., Gao, W., Liu, X., Zhang, Y., Meng, C. 2017. "Synthesis of Zeolites Na-A and Na-X from Tablet Compressed and Calcinated Coal Fly Ash." *Royal Society Open Science* 4(10).
- Iqbal, A., Sattar H., Haider, R., Munir, S. 2019. "Synthesis and Characterization of Pure Phase Zeolite 4A from Coal Fly Ash." *Journal of Cleaner Production* 219: 258–67.
- Ismail, A. A., Mohamed, R. M., Ibrahima, I. A., Kinib, G., Koopman, B. 2010. "Synthesis, Optimization and Characterization of Zeolite A and Its Ion-Exchange Properties." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 366(1–3): 80–87.
- Johnson, E. B. G., Arshad, S.E., 2014. "Hydrothermally Synthesized Zeolites Based on Kaolinite: A Review." *Applied Clay Science* 97–98: 215–21.
- Jumaeri, Jananti, P. D., Kusumastuti, E. 2013. Sintesis Zeolit A Dari Abu Layang Batubara Melalui Modifikasi Proses Hidrotermal, Saintekno. Vol. 11 No.2, 155-166
- Köroğlu, H. J., Sarioğlu, A., Tatlier, M., Şenatalar, A. E., Savaşçı, O. E. 2002. "Effects of Low-Temperature Gel Aging on the Synthesis of Zeolite Y at Different Alkalinities." *Journal of Crystal Growth* 241(4): 481–88.

- Kazemian, H., Modarress, H., Kazemi, M., Farhadi, F. 2009. "Synthesis of Submicron Zeolite LTA Particles from Natural Clinoptilolite and Industrial Grade Chemicals Using One Stage Procedure." *Powder Technology* 196(1): 22–25.
- KESDM. 2018. Indonesian minerals yearbook 2018. eds. Bayu Sayekti et al. Bandung: Center Mineral Coal and Geothermal Resources. Geological Agency. Ministry of Energy and Mineral Resources.
- Kurniawan, R. F., Widiastuti, N. 2017. "Sintesis Zeolit-A Dari Abu Dasar Batubara Dengan Pemisahan Fe Dan Ca." *Jurnal Sains dan Seni ITS* 6(1): 17–20.
- Lin, G., Zhuang, Q., Cui, Q., Wang, H., Yao, H. 2015. "Synthesis and Adsorption Property of Zeolite FAU/LTA from Lithium Slag with Utilization of Mother Liquid." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 23(11): 1768–73.
- Liu, B., Kita, H., Yogo, K. 2020. "Preparation of Si-Rich LTA Zeolite Membrane Using Organic Template-Free Solution for Methanol Dehydration." *Separation and Purification Technology* 239(September 2019): 116533.
- 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): 1539–46.
- Liu, X. D., Wang, Y. P., Cui, X. M., He, Y., Mao, J. 2013. "Influence of Synthesis Parameters on NaA Zeolite Crystals." *Powder Technology* 243: 184–93.
- Loiola, A. R., Andrade, J. C. R. A., Sasaki, J. M., da Silva, L. R. D. 2012. "Structural Analysis of Zeolite NaA Synthesized by a Cost-Effective Hydrothermal Method Using Kaolin and Its Use as Water Softener." *Journal of Colloid and Interface Science* 367(1): 34–39.
- Maia, A. A. B., Dias, R. N., Angélica, R. S., Neves, R. F. 2019. "Influence of an Aging Step on the Synthesis of Zeolite NaA from Brazilian Amazon Kaolin Waste." *Journal of Materials Research and Technology* 8(3): 2924–29.

- Maia, A. A. B., Neves, R. F., Angélica, R. S., Maia, Pöllmann, H. 2015. “Synthesis, Optimisation and Characterisation of the Zeolite NaA Using Kaolin Waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA.” *Applied Clay Science* 108: 55–60.
- Melo, C. R., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Angioletto, E., Melo, A.R., Bernardin, A. M., da Rochab, M. R., da Silva, L. 2012. “Synthesis of 4A Zeolites from Kaolin for Obtaining 5A Zeolites through Ionic Exchange for Adsorption of Arsenic.” *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 177(4): 345–49.
- Mirfendereski, M., Mohammadi, T. 2016. “Effects of Synthesis Parameters on the Characteristics of NaA Type Zeolite Nanoparticles.” *Proceedings of the World Congress on Recent Advances in Nanotechnology*: 1–8.
- Gad, A. M. 2017. “Removing of Hardness Salts from Groundwater by Thermogenic Synthesis Zeolite.” *SDRP Journal of Earth Sciences & Environmental Studies* 1(3).
- Mohiuddin, E., Isa, Y. M., Mdleleni, M. M., Sincadu, N., Key, D., Tshabalala, T. 2016. “Synthesis of ZSM-5 from Impure and Beneficiated Grahamstown Kaolin: Effect of Kaolinite Content, Crystallisation Temperatures and Time.” *Applied Clay Science* 119: 213–21.
- Nawog, M. A., Muhid, M. N. M., Malek, N. A. N. M., Hamdan, H. 2014. “Eco-Friendly Synthesis of Nanozeolite NaA from Rice Husk Ash and Its Efficiency in Removing Ammonium Ions.” *Key Engineering Materials* 594–595: 168–72.
- Ng, E. P., Chow, J. H., Mukti, R. R., Muraza, O., Ling, T. C., Wong, K. L. 2017. “Hydrothermal Synthesis of Zeolite a from Bamboo Leaf Biomass and Its Catalytic Activity in Cyanoethylation of Methanol under Autogenic Pressure and Air Conditions.” *Materials Chemistry and Physics* 201: 78–85.
- Ng, E. P., Zou, X. Q., Mintova, S. 2013. New and Future Developments in Catalysis: Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts

Environmental Synthesis Concerns of Zeolites. Elsevier B.V.

- Pan, H., Pan, Q., Zhao, Y., Luo, Y., Shu, X., He, M. 2010. "A Green and Efficient Synthesis of ZSM-5 Using NaY as Seed with Mother Liquid Recycling and in the Absence of Organic Template." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49(16): 7294–7302.
- Petkowicz, D. I., Rigo, R. T., Radtke, C., Pergher, S. B., dos Santos, J. H. Z. 2008. "Zeolite NaA from Brazilian Chrysotile and Rice Husk." *Microporous and Mesoporous Materials* 116(1–3): 548–54.
- Petrov, I., Michalev, T. 2012. "Synthesis of Zeolite A: A Review." (*Proceedings - Chemical Technologies*) (51, Book 9.1): 30–35.
- Prokof'ev, V. Y., Gordina, N. E. 2014. "Preparation of Granulated LTA and SOD Zeolites from Mechanically Activated Mixtures of Metakaolin and Sodium Hydroxide." *Applied Clay Science* 101: 44–51.
- Prokof'Ev, V. Y, Gordina, N. E., Efremov, A. M. 2013. "Synthesis of Type A Zeolite from Mechanoactivated Metakaolin Mixtures." *Journal of Materials Science* 48(18): 6276–85.
- Rayalu, S. S., Udhoji, J. S., Munshi, K. N., Hasan, M. Z. 2001. "Highly Crystalline Zeolite - A from Flyash of Bituminous and Lignite Coal Combustion." *Journal of Hazardous Materials* 88(1): 107–21.
- Safitri, L. E. 2019. Sintesis Zeolit Y dari Metakaolin dengan Perlakuan Asam Sulfat dan Aplikasinya sebagai Katalis pada Reaksi Esterifikasi. Tesis. Departemen Kimia ITS.
- San Cristóbal, A. G., Castelló, R., Luengo M. A. M., Vizcayno, C. 2010. "Zeolites Prepared from Calcined and Mechanically Modified Kaolins. A Comparative Study." *Applied Clay Science* 49(3): 239–46.
- Sapawe, N, Jalil, A.A., Triwahyono, S., Shah, M.I.A., Jusoh, R., Salleh, N.F.M., Hameed, B. H., Karim, A. H. 2013. "Cost-Effective Microwave Rapid Synthesis of Zeolite NaA for Removal of Methylene Blue." *Chemical*

Engineering Journal 229: 388–98.

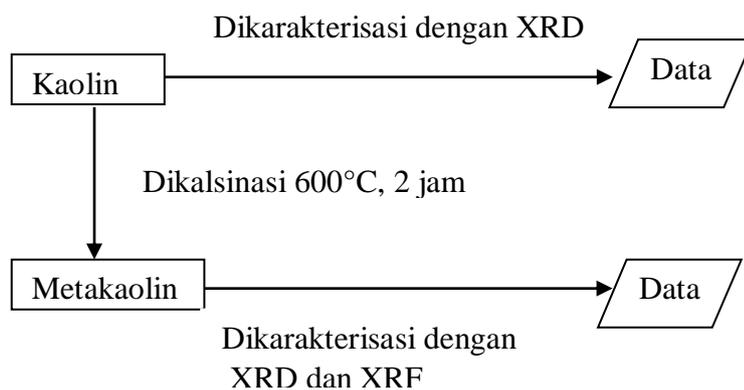
- Shirazian, S., Ashrafizadeh, S. N. 2015. “LTA and Ion-Exchanged LTA Zeolite Membranes for Dehydration of Natural Gas.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22: 132–37.
- Da Silva Filho, S. H., Bieseki, L., Maia, A. A. B., Treichel, H., Angelica, R. S., Pergher, S. B. 2017. “Study on the NaOH/Metakaolin Ratio and Crystallization Time for Zeolite a Synthesis from Kaolin Using Stistical Design.” *Materials Research* 20(3): 761–67.
- Singh, P. S., Aswal, V. K., Chaudhri, S. G., Schwieger, W. 2018. “Structural Evolution during Nucleation of Si-Rich LTA Nanocrystals from Colloidal Solution.” *Microporous and Mesoporous Materials* 259: 99–110.
- Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N., Wright, K. 2011. “Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin - A Molecular Dynamics Study.” *Journal of Materials Chemistry* 21(7): 2118–25.
- Su, S., Ma, H., Chuan, X. 2016. “Hydrothermal Synthesis of Zeolite A from K-Feldspar and Its Crystallization Mechanism.” *Advanced Powder Technology* 27(1): 139–44.
- Tosheva, L., Valtchev, V. P. 2005. “Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications.” *Chemistry of Materials* 17(10): 2494–2513.
- Townsend, R. P., Coker, E. N. 2001. “Ion e x c h a n g e in Zeolites.” In *Studies in Surface Science and Catalysis*, eds. H van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, and J.C Jansen. Elsevier Science B.V., 467–524.
- Valtchev, V. P., Bozhilov, K. N., Smaih, M., Tosheva, L. 2005. “Room Temperature Synthesis: An Efficient Way for Studying the Zeolite Formation.” *Studies in Surface Science and Catalysis* 158 A: 73–80.
- Wahyuni, T., Suprpto, Prasetyoko, D. 2016. “Pengaruh Suhu Fusi Terhadap Pembentukan Zeolit A Dari Abu Layang Batubara Paiton: Kapasitas Penukar Kation (Ca²⁺).” *Akta Kimia Indonesia* 1(1): 42.

- Wang, J. Q., Huang, Y. X., Pan, Y., Mi, J. X. 2014. "Hydrothermal Synthesis of High Purity Zeolite A from Natural Kaolin without Calcination." *Microporous and Mesoporous Materials* 199: 50–56.
- Wang, Y., Du, T., Jia, H., Qiu, Z, Song, Y. 2018. "Synthesis, Characterization and CO₂ Adsorption of NaA, NaX and NaZSM-5 from Rice Husk Ash." *Solid State Sciences* 86: 24–33.
- West, A. R. 2014. John Wiley & Sons, Ltd. *Solid State Chemistry and Its Applications 2nd Edition*. 2nd ed. West Sussex, United Kingdom: Wiley.
- Yuan, W., Chen, H., Chang, R., Li, L. 2011. "Synthesis and Characterization of NaA Zeolite Particle as Intumescent Flame Retardant in Chloroprene Rubber System." *Particuology* 9(3): 248–52.
- Zayed, A. M., Selim, A.Q., Mohamed, E. A., Abdel Wahed M. S. M., Seliem , M. K., Sillanpää, M. 2017. "Adsorption Characteristics of Na-A Zeolites Synthesized from Egyptian Kaolinite for Manganese in Aqueous Solutions: Response Surface Modeling and Optimization." *Applied Clay Science* 140: 17–24.
- Zhang, X., Sun, G., Yang, R. 2017. "Synthesis of Zeolite NaA at Low Temperatures: Characterization, Cobalt Exchange and Enhanced Catalytic
- Zhang, X., Tong, D., Jia, W., Tang, D., Li, X., Yang, R. 2014. "Studies on Room-Temperature Synthesis of Zeolite NaA." *Materials Research Bulletin* 52: 96–102.
- Zhao, Y., Zhang, B., Zhang, X., Wang, J., Liu, J., Chen, R. 2010. "Preparation of Highly Ordered Cubic NaA Zeolite from Halloysite Mineral for Adsorption of Ammonium Ions." *Journal of Hazardous Materials* 178(1–3): 658–64.
- Zhou, Z., Jin, G., Liu, H., Wu, J., Mei, J. 2014. "Crystallization Mechanism of Zeolite A from Coal Kaolin Using a Two-Step Method." *Applied Clay Science* 97–98: 110–14.

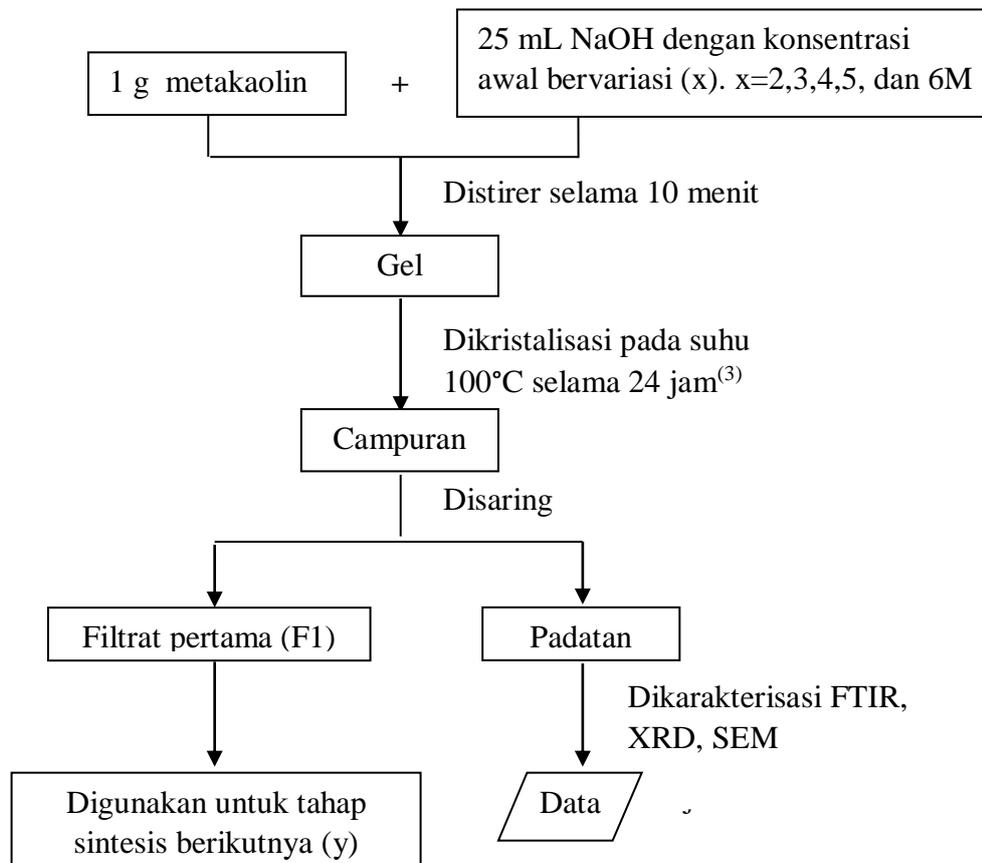
LAMPIRAN

Lampiran A Skema Kerja Penelitian

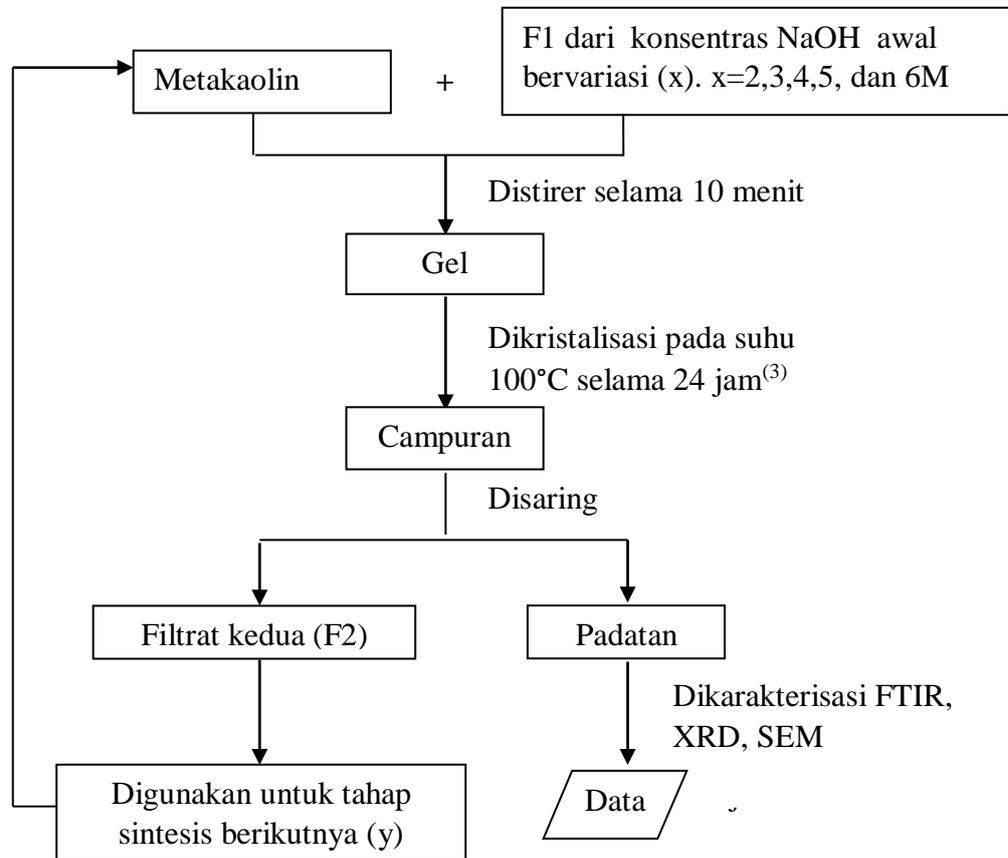
1. Tahap Metakaolinisasi



2. Sintesis Zeolit NaA dari Larutan NaOH dan Perolehan Filtrat 1



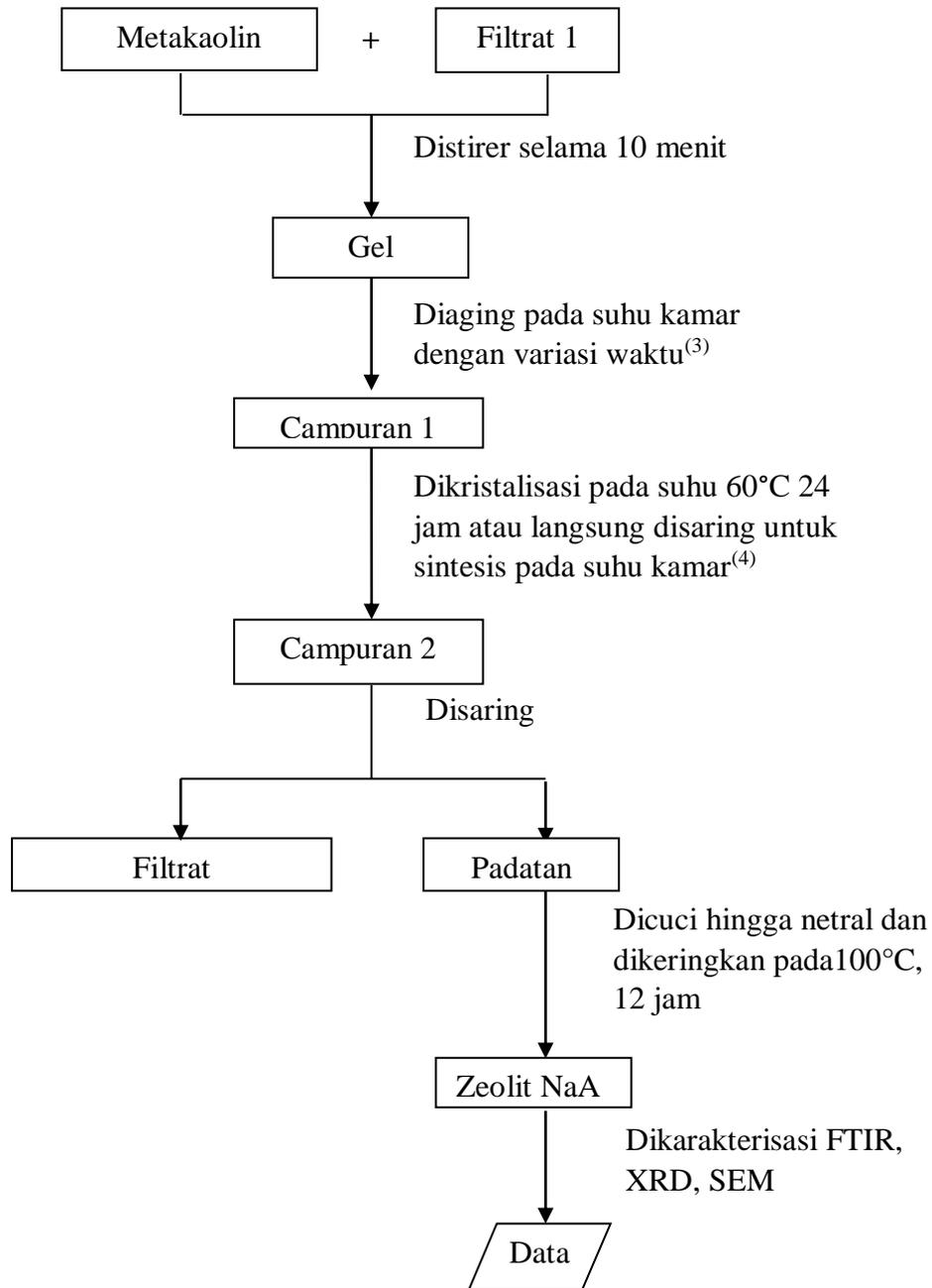
3. Optimasi Konsentrasi NaOH awal pada sintesis zeolit NaA dari Filtrat dan Optimasi Tahap Penggunaan Kembali Filtrat



Keterangan:

- (1) Variasi konsentrasi NaOH awal :2, 3, 4, 5, dan 6M
- (2) Variasi tahap penggunaan kembali: 1, 2, dan 3x
- (3) Rasio metakaolin yang digunakan adalah 1 g per 25 mL filtrat

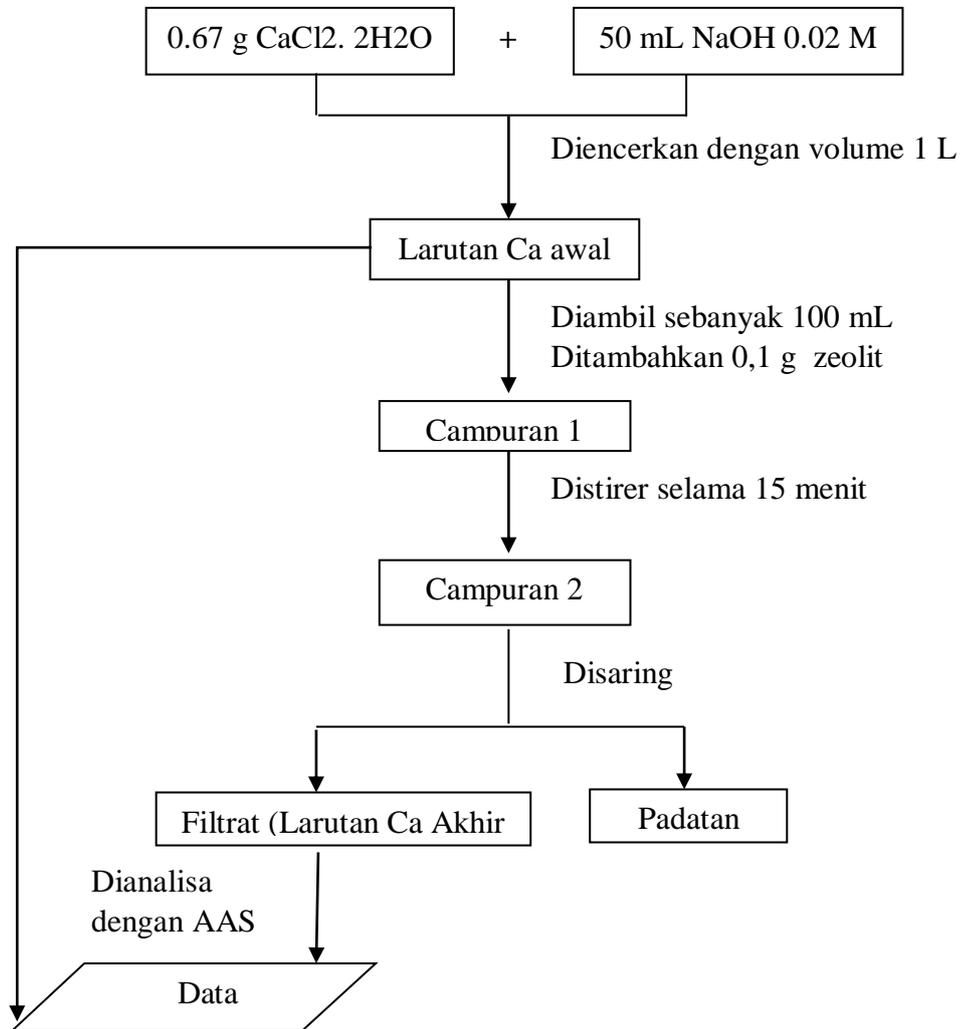
4. Sintesis Zeolit NaA dari Filtrat 1 dengan Variasi Waktu Aging dan Suhu Kristalisasi



Keterangan:

- (4) Variasi konsentrasi waktu aging 1, 3, dan 5 hari (D)
- (5) Variasi suhu kristalisasi pada suhu kamar dan 60°C

5. Uji Cation Binding Capacity (CBC) (Rayalu et al. 2001)



Lampiran B Perhitungan

1. Pembuatan Larutan NaOH awal masing-masing sebanyak 50 mL

a. Larutan NaOH 2 M

$$\text{Mr NaOH} = 40 \text{ g/mol}$$

$$\text{Volume (V) yang akan dibuat} = 50 \text{ mL} = 0,05 \text{ L}$$

$$\text{Molaritas (M)} = 2 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NaOH (m) yang dibutuhkan} &= M \times V \times \text{Mr} \\ &= 2 \times 0,05 \times 40 \\ &= 4 \text{ g} \end{aligned}$$

b. Larutan NaOH 3 M

$$\text{Volume (V) yang akan dibuat} = 50 \text{ mL} = 0,05 \text{ L}$$

$$\text{Molaritas (M)} = 3 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NaOH (m) yang dibutuhkan} &= M \times V \times \text{Mr} \\ &= 3 \times 0,05 \times 40 \\ &= 6 \text{ g} \end{aligned}$$

c. Larutan NaOH 4 M

$$\text{Volume (V) yang akan dibuat} = 50 \text{ mL} = 0,05 \text{ L}$$

$$\text{Molaritas (M)} = 4 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NaOH (m) yang dibutuhkan} &= M \times V \times \text{Mr} \\ &= 4 \times 0,05 \times 40 \\ &= 8 \text{ g} \end{aligned}$$

d. Larutan NaOH 5 M

$$\text{Volume (V) yang akan dibuat} = 50 \text{ mL} = 0,05 \text{ L}$$

$$\text{Molaritas (M)} = 5 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NaOH (m) yang dibutuhkan} &= M \times V \times \text{Mr} \\ &= 5 \times 0,05 \times 40 \\ &= 10 \text{ g} \end{aligned}$$

e. Larutan NaOH 6 M

$$\text{Volume (V) yang akan dibuat} = 50 \text{ mL} = 0,05 \text{ L}$$

$$\text{Molaritas (M)} = 6 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NaOH (m) yang dibutuhkan} &= M \times V \times \text{Mr} \\ &= 6 \times 0,05 \times 40 \\ &= 12 \text{ g} \end{aligned}$$

2. Perhitungan mol SiO₂ dan Al₂O₃ dalam metakaolin

Dari data XRF, diketahui kandungan komponen dalam metakaolin sebagai berikut:

$$\text{SiO}_2 = 57,9 \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 35,6 \%$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 0 \%$$

$$\text{Mr SiO}_2 = 60,09 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr Al}_2\text{O}_3 = 101,96 \text{ g/mol}$$

Maka dalam 2 g metakaolin terdapat:

$$\text{SiO}_2 = \frac{57,9 \% \times 2}{60,09} = 19,28 \text{ mmol}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{35,6 \% \times 2}{101,96} = 6,98 \text{ mmol}$$

$$\text{Rasio mol SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,28/6,98 = 2,76$$

$$\text{Rasio Si/Al} = 2,76/2 = 1,38$$

3. Mol H₂O dalam campuran:

Jumlah H₂O ~ 50 mL

Berat jenis H₂O = 1g/mL

Massa H₂O = 50 g

Mr H₂O = 18

mol H₂O dalam 50 mL larutan NaOH:

$$\text{mol} = \frac{m}{\text{Mr}}$$

$$= \frac{50}{18}$$

$$= 2777,78 \text{ mmol}$$

4. Mol Na₂O dalam larutan NaOH

mol Na₂O = 1/2 x mol NaOH

Mol Na₂O dalam sintesis

Konsentrasi NaOH (M)	Volume NaOH (mL)	Massa NaOH teoritis (g)	Massa NaOH praktek (g)	Mol NaOH (mmol)	Mol Na ₂ O (mmol)
2	50	4	4,03	100,75	50,38
3	50	6	6,04	151	75,5
4	50	8	8,00	200	100
5	50	10	10,04	251	125,5
6	50	12	12,03	300,75	150,38

5. Rasio Sintesis dengan variasi NaOH awal

M NaOH	Mol Al ₂ O ₃	Mol Na ₂ O	Rasio Na ₂ O/Al ₂ O ₃
2	6,98	50,38	7,22
3	6,98	75,5	10,81
4	6,98	100	14,33
5	6,98	125,5	17,98
6	6,98	150,38	21,54

6. Perhitungan Derajat Kristalinitas

Persentase kristalinitas relatif dihitung dengan membandingkan intensitas puncak-puncak khas zeolit NaA dari kaolin Bangka terhadap puncak-puncak zeolit NaA standar :

$$\% \text{ kristalinitas relatif} = \frac{\sum \text{intensitas relatif zeolit NaA hasil sintesis}}{\sum \text{intensitas relatif zeolit NaA standar}} \times 100\%$$

Perhitungan kristalinitas zeolit NaA dari filtrat pertama dengan variasi konsentrasi NaOH awal

Sudut 2 theta	Intensitas Puncak (cts)					
	ZA standar	F1-2M	F1-3M	F1-4M	F1-5M	F1-6M
7,02	287,06	431,59	470,60	204,38	175,42	0,00
9,97	494,24	385,45	531,31	296,35	120,08	0,00
12,30	424,51	211,63	344,17	199,28	89,23	0,00
15,96	541,97	203,16	235,79	186,80	80,03	0,00
21,41	808,32	472,68	529,72	250,90	91,68	0,00
23,78	1281,90	789,59	859,23	439,90	147,48	0,00
25,89	302,04	249,17	202,81	119,90	0,00	0,00
26,94	1120,62	725,02	791,45	357,12	127,08	0,00
29,81	1282,22	807,70	920,22	341,99	151,89	0,00
34,00	796,11	548,60	607,01	260,61	119,16	0,00
Total Intensitas (cts)	7338,99	4824,59	5492,31	2657,23	1102,05	0,00
Kristalinitas Relatif (%)	100,00	65,74	74,84	36,21	15,02	0,00

Perhitungan kristinitas zeolit NaA dari filtrat pertama dengan variasi konsentrasi tahap pengulangan

Sudut 2 theta	Intensitas Puncak (cts)				
	ZA standar	ZA-3M	F1-3M	F2-3M	F3-3M
7,02	287,06	357,98	470,60	534,68	112,77
9,97	494,24	240,56	531,31	439,60	103,75
12,30	424,51	146,15	344,17	251,38	70,46
15,96	541,97	132,43	235,79	187,74	56,43
21,41	808,32	241,11	529,72	326,56	129,20
23,78	1281,90	398,73	859,23	539,83	402,11
25,89	302,04	134,06	202,81	152,30	87,77
26,94	1120,62	401,30	791,45	478,05	179,89
29,81	1282,22	531,21	920,22	604,34	250,32
34,00	796,11	318,67	607,01	343,23	182,34
Total Intensitas (cts)	7338,99	4824,59	5492,31	2657,23	1102,05
Kristalinitas Relatif (%)	100,00	39,54	74,84	52,56	21,46

7. Perhitungan Cation Binding Capacity (CBC)

Cation Binding Capacity (CBC) sampel hasil sintesis diukur dengan instrument Atomic Absorbption Spectroscopy (AAS) menggunakan metode yang dilakukan oleh Rayalu dkk, (2005),

7.1 Pembuatan larutan Ca^{2+} awal

Larutan Ca awal dibuat dengan melarutkan 0,67 gram $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dengan 50 mL larutan NaOH 0,02 M, Larutan Ca diencerkan sampai volume 1 L,

Perhitungan konsentrasi larutan Ca^{2+} awal:

$$\text{Mr CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 147,02$$

$$\text{Ar Ca} = 40,08$$

$$\text{Massa Ca dalam 1 L larutan (g)} = \frac{\text{Ar Ca} \times \text{massa CaCl}_2}{\text{Mr CaCl}_2}$$

$$= \frac{40,08 \times 0,67}{147,02} = 0,1826 \text{ g}$$

Konsentrasi Ca awal = 0,1826g/L
 = 182,6 mg/L
 = 182,6 ppm

7.2 Pembuatan larutan standar baku Ca 1000 ppm sebanyak 50 mL

1000 ppm Ca = 1 g Ca/L larutan

Massa Ca dalam 50 mL larutan = $\frac{50 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times 1 \text{ g} = 0,05 \text{ g}$

Jumlah CaCl₂·2H₂O yang dibutuhkan:

$$= \frac{\text{massa Ca} \times \text{Mr CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{Ar Ca}} = \frac{0,05 \times 147,02}{40,08} = 0,1834 \text{ g}$$

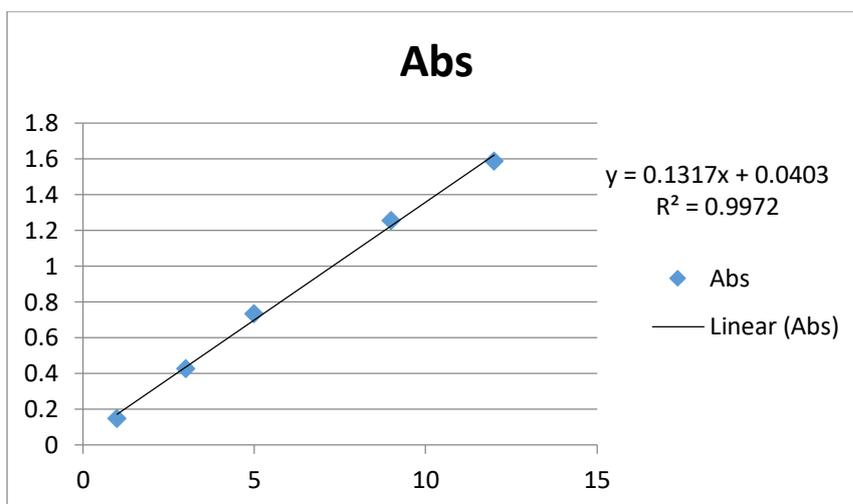
Dari larutan standar baku 1000 ppm, selanjutnya dibuat deret larutan standar 1, 3, 5, 9, dan 12 ppm sebanyak masing-masing 500 mL dengan menggunakan rumus pengenceran:

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

7.3 Hasil pengukuran absorbansi larutan standar Ca²⁺

No	Larutan standar (ppm)	Absorbansi
1	1	0,148
2	3	0,427
3	5	0,734
4	9	1,255
5	12	1,587

Menggunakan tabel di atas dapat dibuat grafik larutan standar sebagai berikut



Grafik larutan standar

Dari grafik diperoleh nilai kurva regresi linier sebagai berikut

$$R^2 = 0,997$$

$$y = 0,131x + 0,040$$

Dimana y = nilai Absorbansi

x = konsentrasi sampel (ppm)

$$\text{sehingga } x = \frac{y(\text{Abs}) - 0,040}{0,131}$$

Dengan memasukkan nilai Absorbansi ke dalam persamaan maka diperoleh konsentrasi sampel dalam satuan ppm,

7.4 Pengukuran konsentrasi larutan sampel

Sejumlah 100 mL larutan Ca awal ditambah dengan zeolit NaA hasil sintesis dan diaduk selama 15 menit, Campuran disaring dengan kertas saring, dan absorbansi filtratnya diukur menggunakan AAS,

Dalam pengukuran AAS, pengukuran filtrat secara langsung menghasilkan nilai pengukuran yang kurang baik karena terlalu pekat, sehingga masing-masing sampel diencerkan dari 1 mL menjadi 25 mL,

Oleh karena itu hasil perhitungan konsentrasi sampel yang diperoleh melalui hasil pengukuran (ppm pengenceran) dikalikan 25 untuk mendapatkan nilai konsentrasi yang sebenarnya (ppm asli),

Tabel hasil perhitungan konsentrasi Ca (ppm)

No	Sampel	Abs	ppm pengenceran	ppm asli
1	F1 2M	0,665	4,770992366	119,2748
2	F1 3M	0,62	4,427480916	110,687
3	F1 4M	0,813	5,900763359	147,5191
4	F1 5M	0,88	6,41221374	160,3053
5	F1 6M	0,971	7,106870229	177,6718
6	ZA 3M	0,538	3,801526718	95,03817
7	F2 3M	0,63	4,503816794	112,5954
8	F3 3M	0,805	5,839694656	145,9924
9	Ca awal	0,976	7,145038168	178,626

7.5 Penghitungan nilai CBC

CBC ditentukan menggunakan persamaan berikut:

$$CBC = \frac{C_{awal} - C_{akhir} \left(\frac{mg}{L} \right) \times eq \times V \text{ larutan (L)}}{Ar \left(\frac{g}{mol} \right) \times \text{massa zeolit}} \times 100$$

Dengan:

- CBC : kapasitas penukar kation (meq/100 g)
- C awal : konsentrasi larutan Ca awal (ppm)
- C akhir : konsentrasi larutan Ca akhir (ppm)
- Eq : Equivalen muatan (2)
- V larutan : Volume larutan Ca (100 mL)
- 100 : faktor kali massa padatan (100 g)
- Ar : Massa atom relatif Ca (40,08 g/mol)
- Massa zeolit : Jumlah zeolit A yang digunakan (0,1 g)

Dengan memasukkan data konsentrasi Ca pada tabel di atas (ppm asli), equivalen muatan, volume larutan, faktor kali massa padatan, massa atom relative Ca, dan massa zeolit yang digunakan pada rumus CBC akan diperoleh nilai CBC sebagaimana ditampilkan pada tabel di bawah ini:

Tabel hasil perhitungan nilai CBC

No	Sampel	CBC
1	F1 2M	296,7557
2	F1 3M	339,6947
3	F1 4M	155,5344
4	F1 5M	91,60305
5	F1 6M	4,770992
6	ZA 3M	417,9389
7	F2 3M	330,1527
8	F3 3M	163,1679

Lampiran C Data Karakterisasi

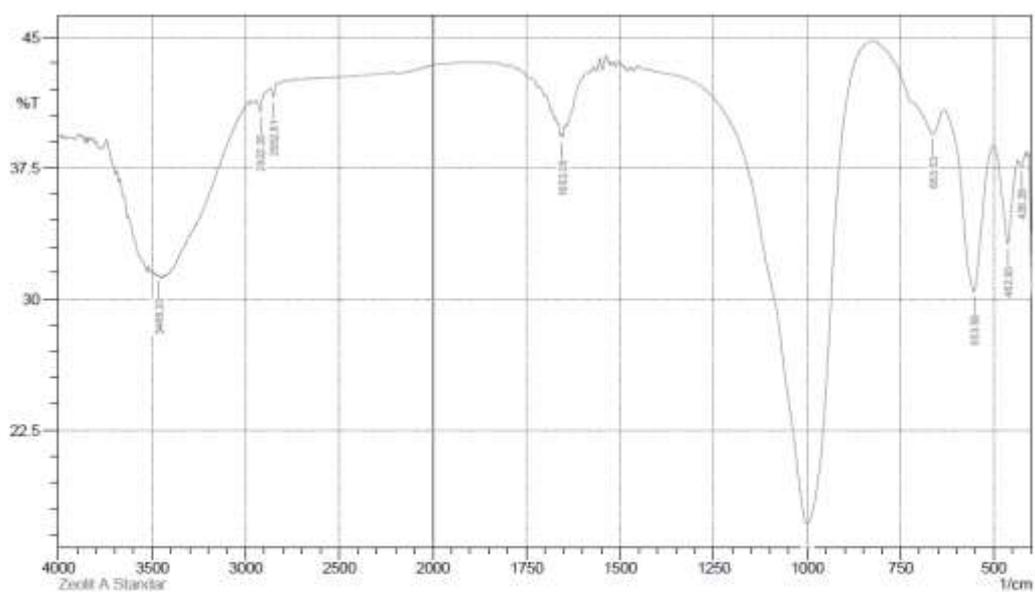
1. XRF metakaolin

El - 539											
Suhu : 22.2 C.											
Kelembaban : 49%.											
Berat : 0,2846 gram.											
Metode:											
1. Tanpa Standar											
2. Tanpa Filter											
3. Medium Udara											
4. Waktu 60											
5. Energi 30 KV											
Hasil											
Compound	Conc	Unit	Compound	Conc	Unit	Compound	Conc	Unit	Compound	Conc	Unit
Al	30.1	0%	Al	30.3	0%	Al ₂ O ₃	35.6	0%	Al ₂ O ₃	35.3	0%
Si	58.9	0%	Si	58.8	0%	SiO ₂	57.9	0%	SiO ₂	58.2	0%
P	0.9	0%	P	0.93	0%	P ₂ O ₅	0.92	0%	P ₂ O ₅	0.87	0%
K	5.51	0%	K	5.51	0%	K ₂ O	2.44	0%	K ₂ O	2.46	0%
Ca	0.84	0%	Ca	0.62	0%	CaO	0.31	0%	CaO	0.3	0%
Ti	0.66	0%	Ti	0.65	0%	TiO ₂	0.38	0%	TiO ₂	0.38	0%
V	0.02	0%	V	0.02	0%	V ₂ O ₅	0.02	0%	V ₂ O ₅	0.02	0%
Mn	0.052	0%	Mn	0.054	0%	MnO	0.023	0%	MnO	0.021	0%
Fe	4.8	0%	Fe	4.75	0%	Fe ₂ O ₃	2.28	0%	Fe ₂ O ₃	2.29	0%
Cu	0.14	0%	Cu	0.14	0%	CuO	0.056	0%	CuO	0.054	0%
Rb	0.17	0%	Rb	0.17	0%	Rb ₂ O	0.057	0%	Rb ₂ O	0.057	0%
Zr	0.087	0%	Zr	0.084	0%	ZrO ₂	0.035	0%	ZrO ₂	0.034	0%

2. FTIR

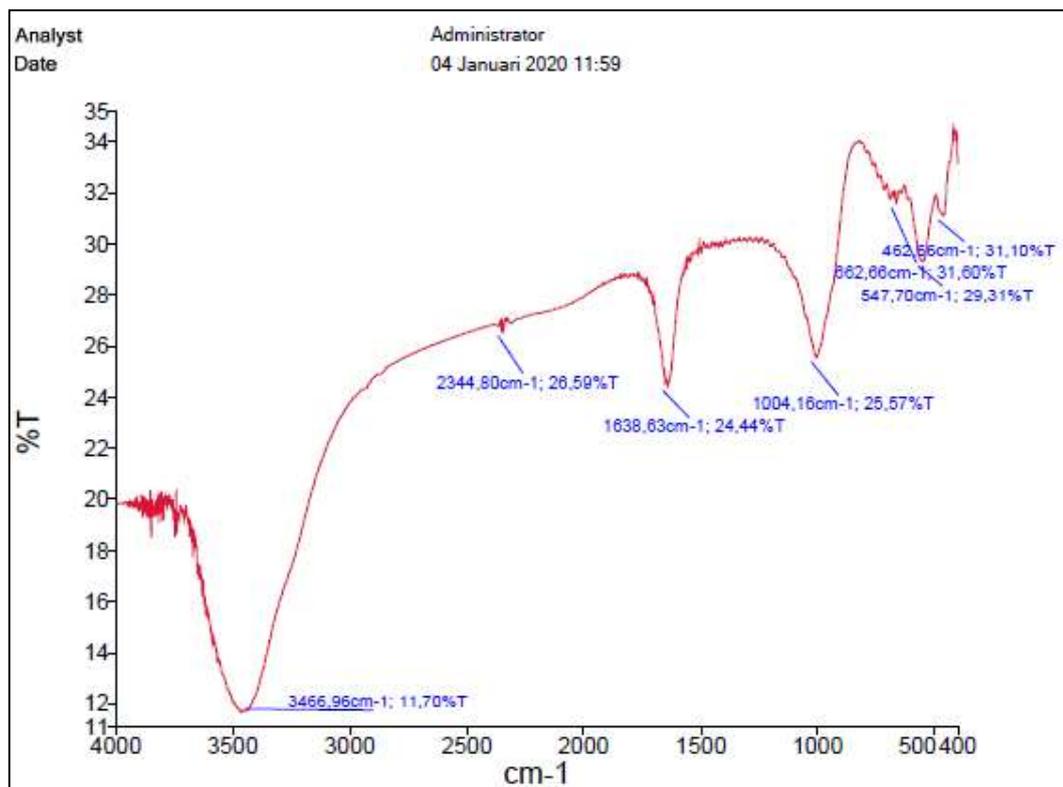
2.1 Zeolit NaA standar

SHIMADZU

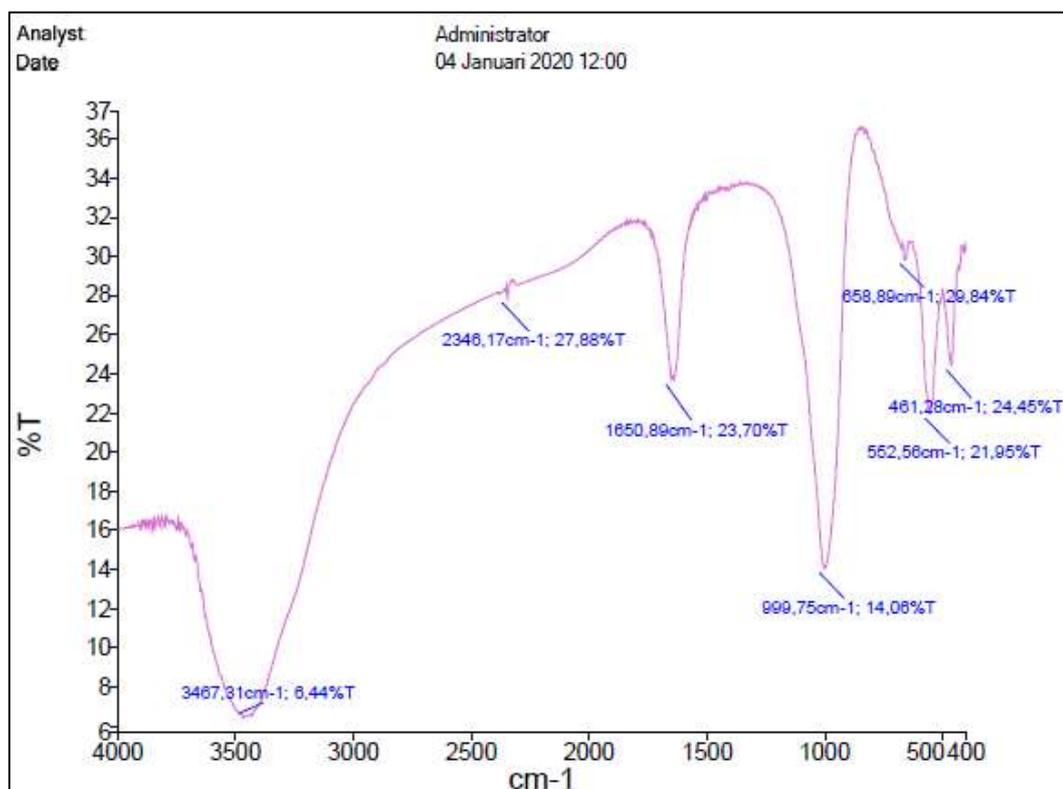


Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area	
1	426.28	37.619	0.605	437.86	414.71	9.754	0.086
2	462.93	33.17	5.123	503.44	437.86	28.99	1.725
3	553.59	30.414	9.188	630.74	603.44	57.034	0.072
4	663.53	39.417	2.046	819.77	632.67	70.59	1.568
5	969.16	17.118	27.032	1350.22	819.77	251.768	61.677
6	1653.05	39.253	0.43	1656.91	1647.26	3.898	0.022
7	2852.81	41.585	0.614	2870.17	2835.45	13.1	0.091
8	2922.25	40.722	0.872	2945.4	2870.17	28.732	0.189
9	3466.2	31.339	0.01	3468.13	3462.34	2.915	0

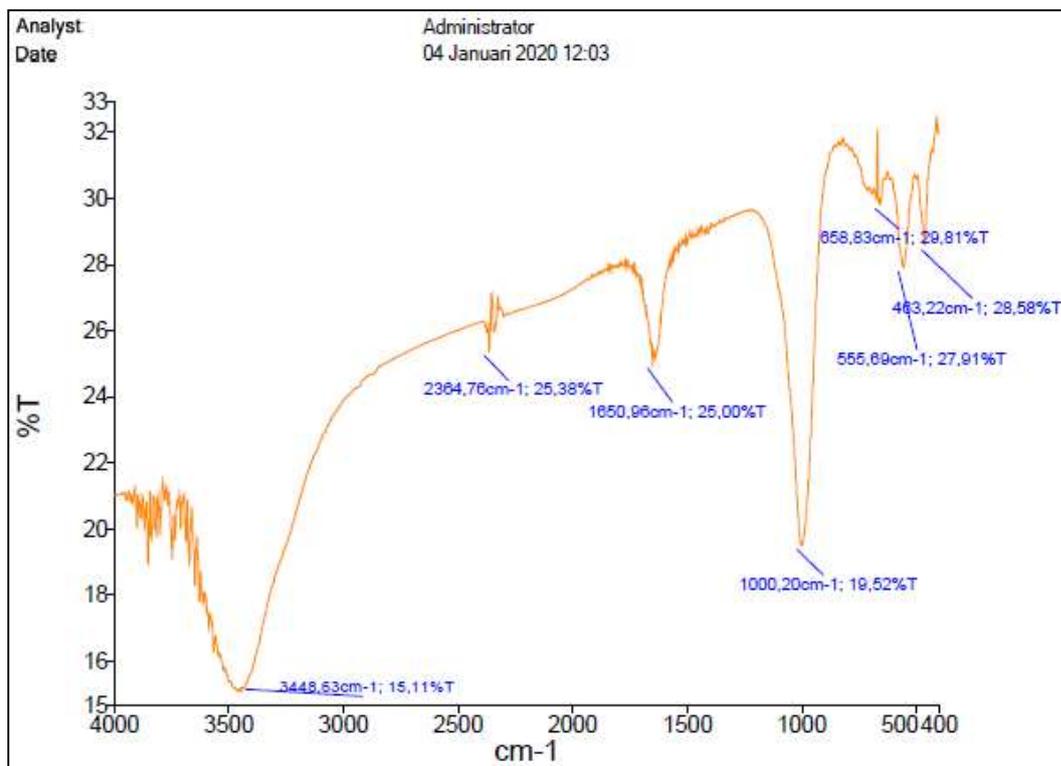
2.2 ZA-2M



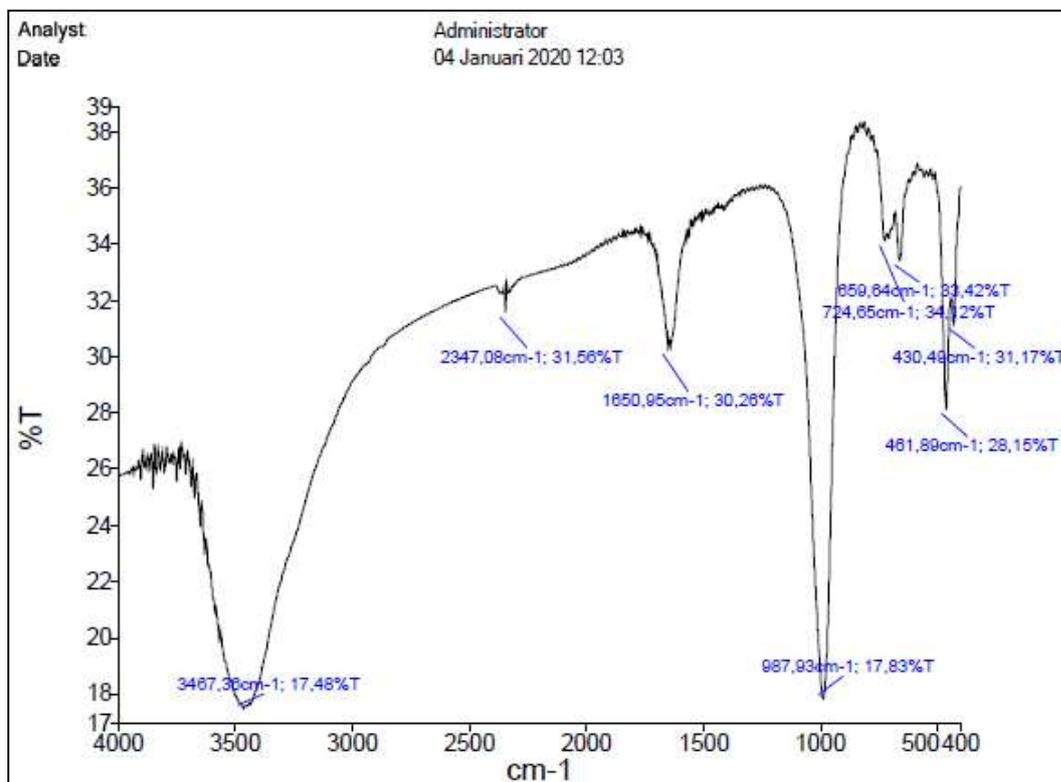
2.3 ZA-3M



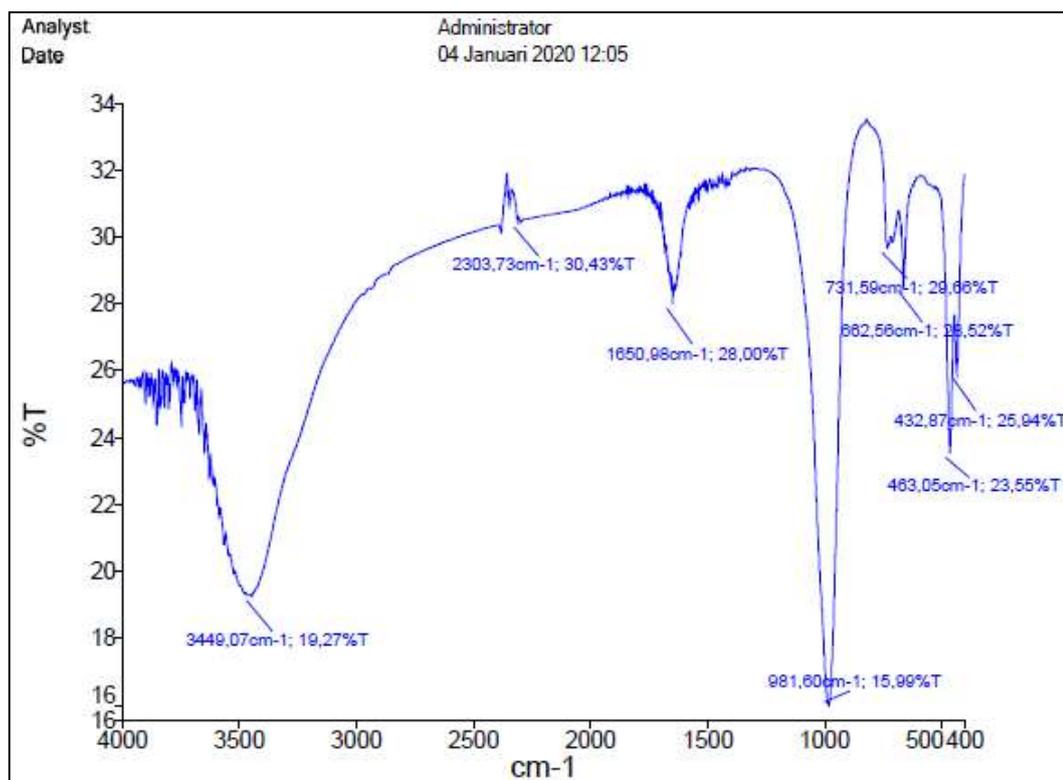
2.4 ZA-4M



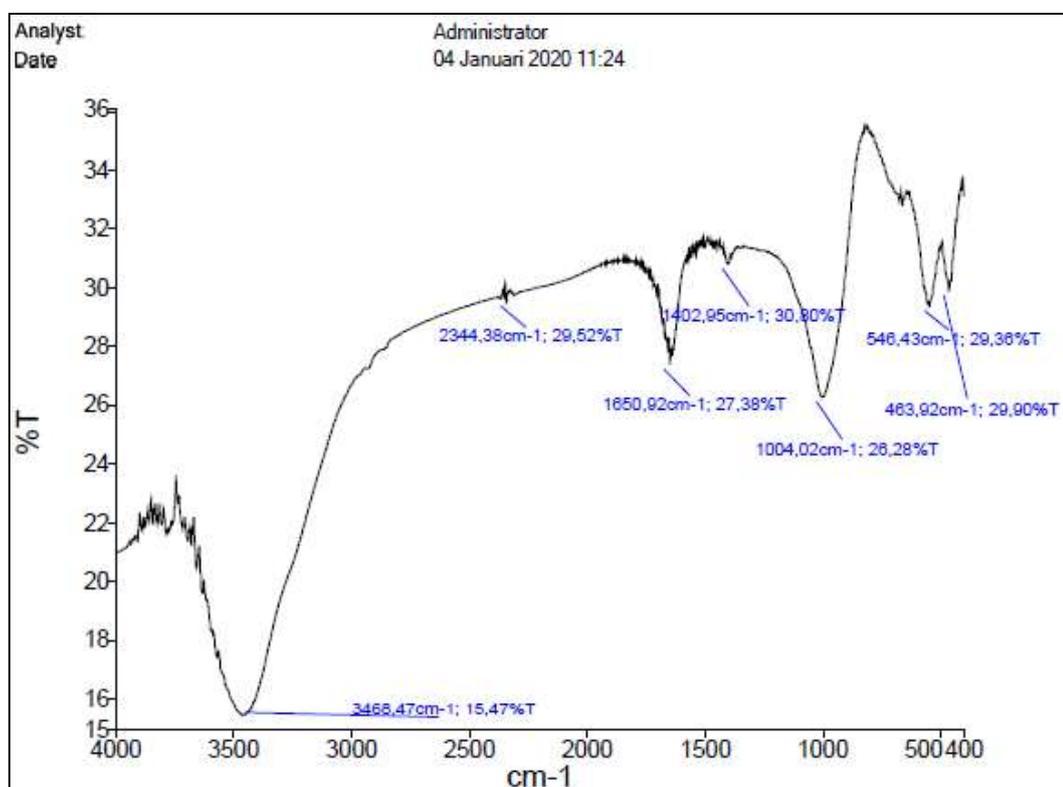
2.5 ZA-5M



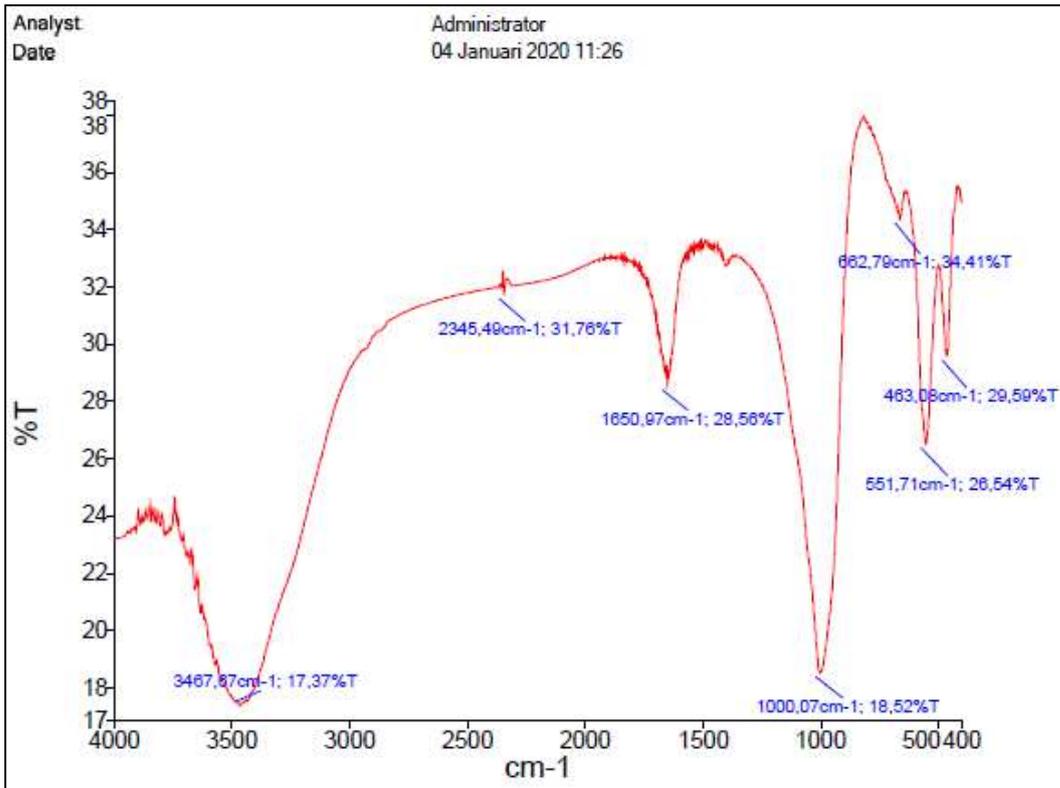
2.6 ZA-6M



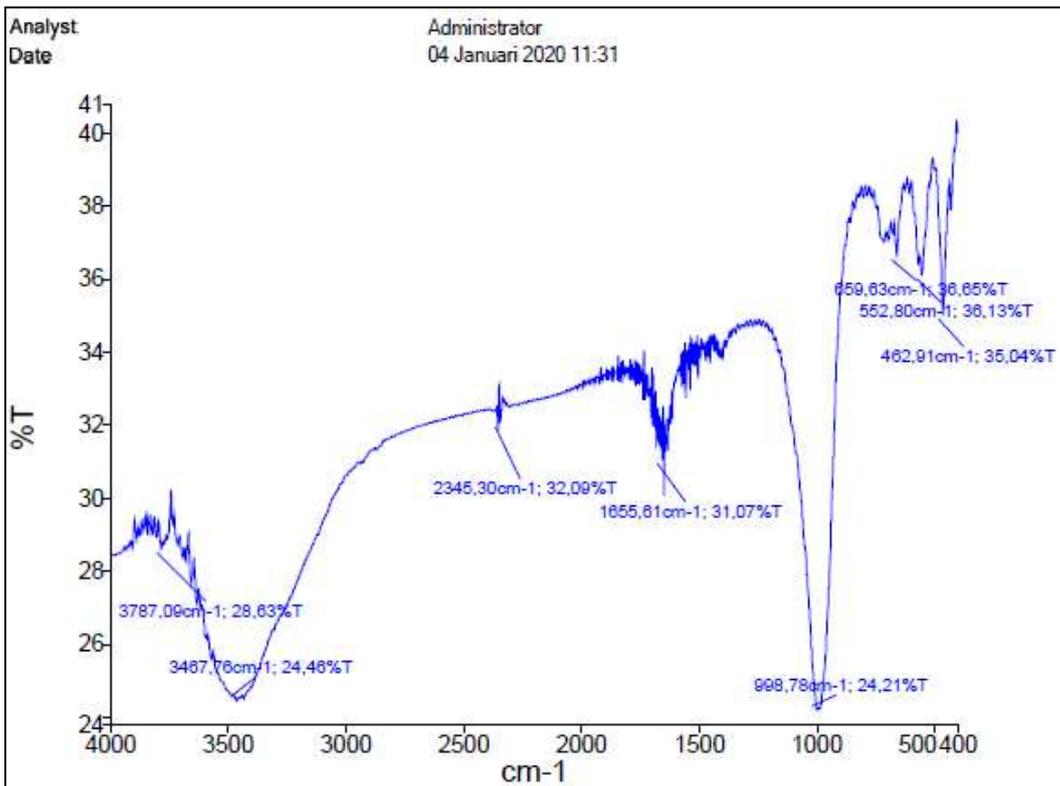
2.7 F1-2M



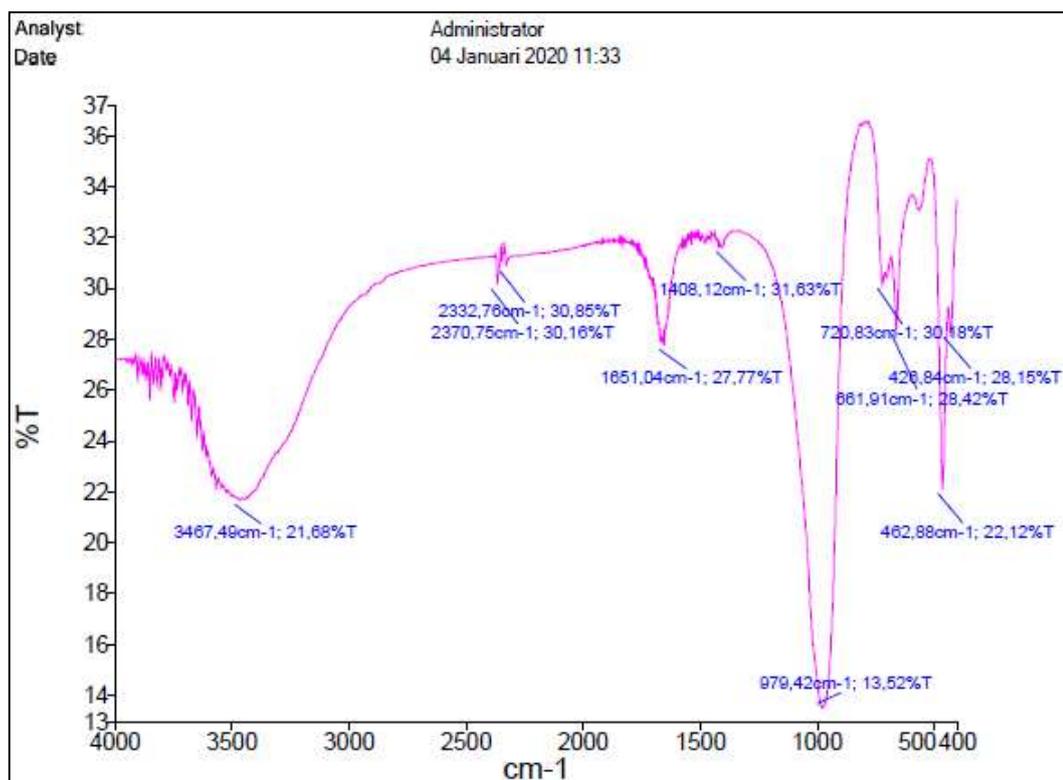
2.8 F1-3M



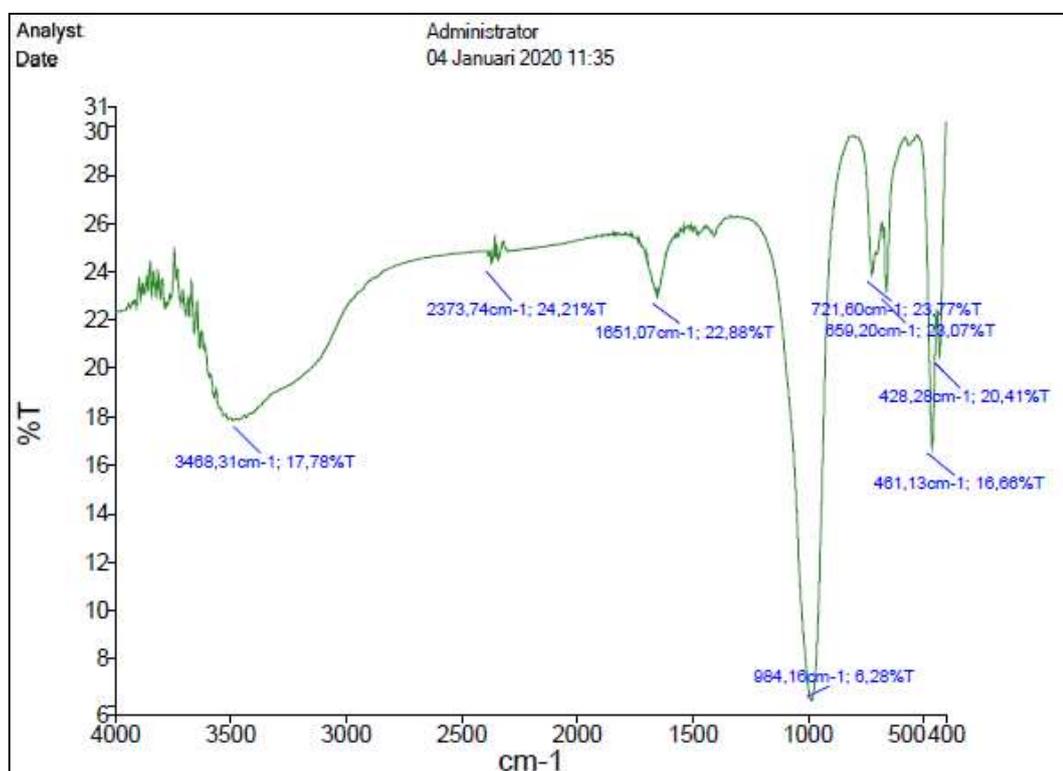
2.9 F1-4M



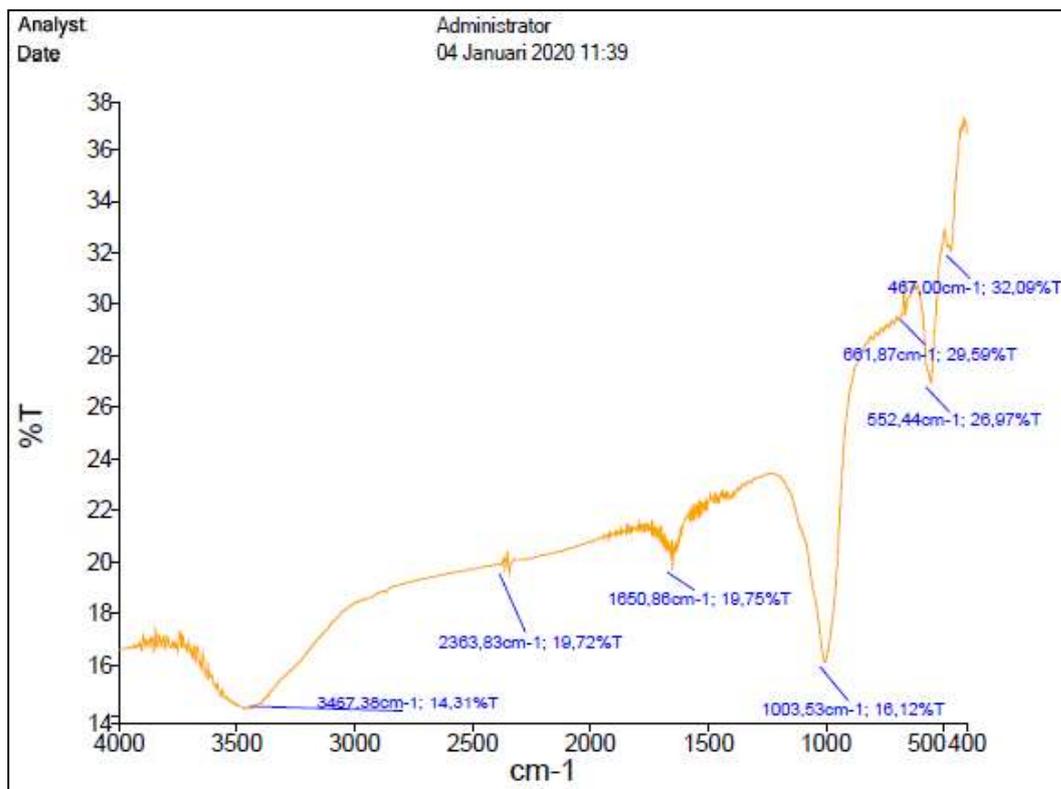
2.10 F1-5M



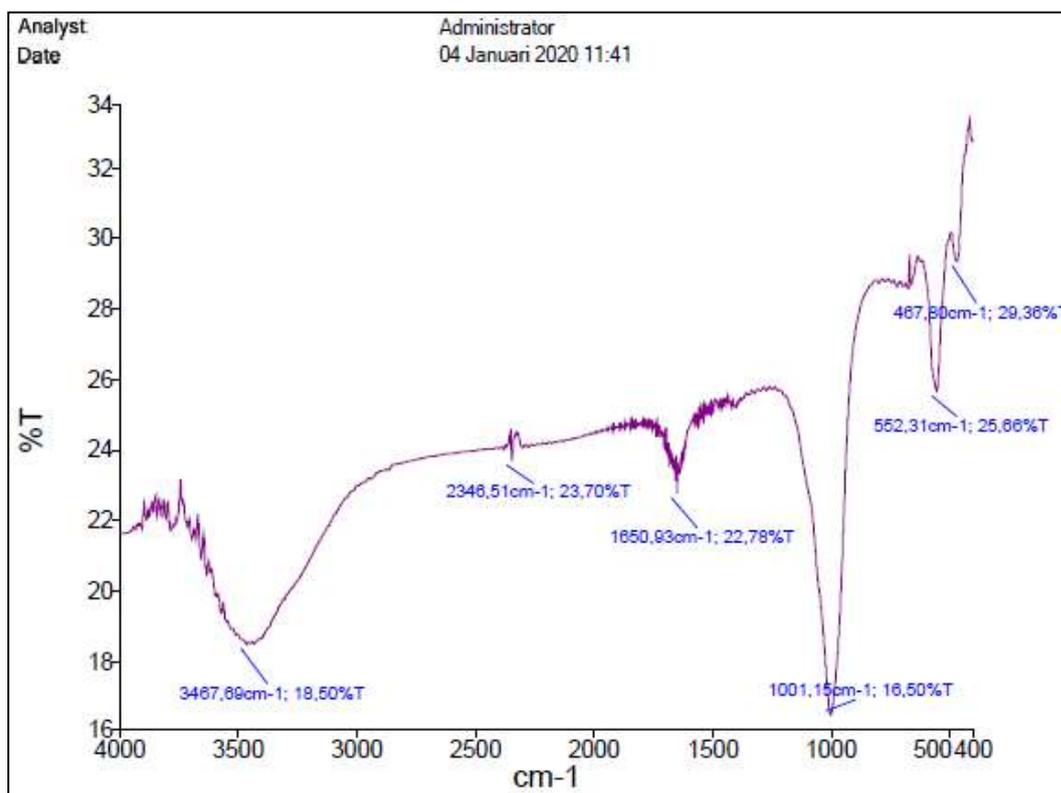
2.11 F1-6M



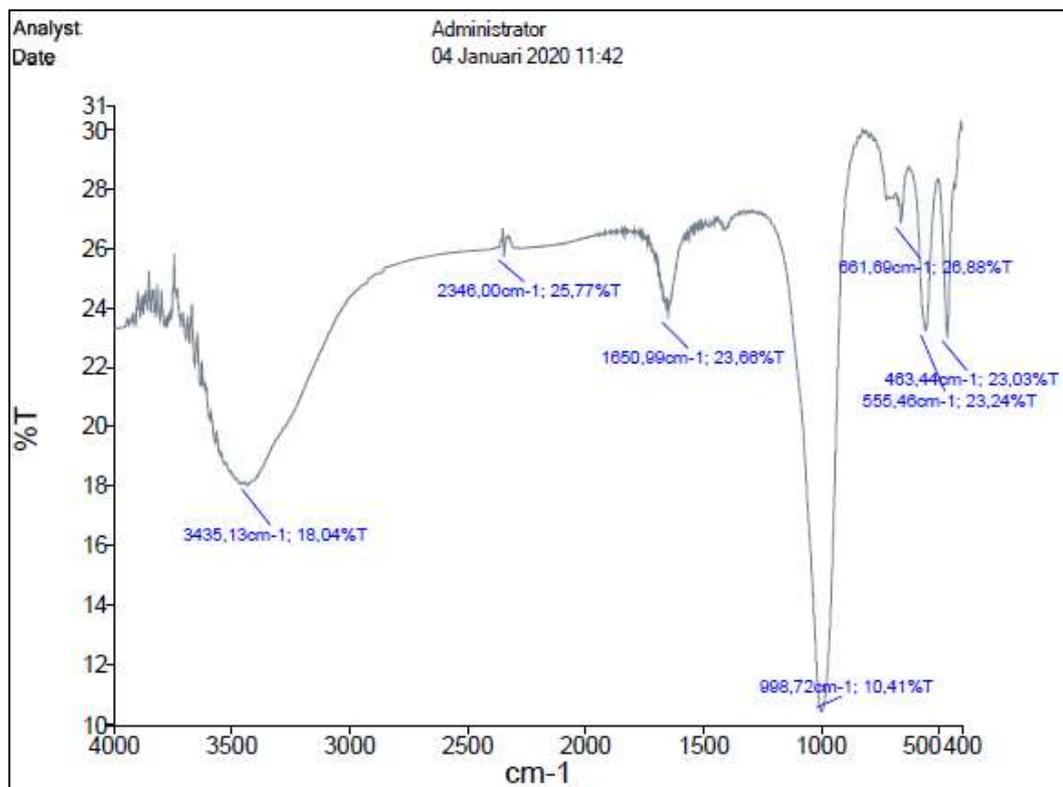
2.12 F2-2M



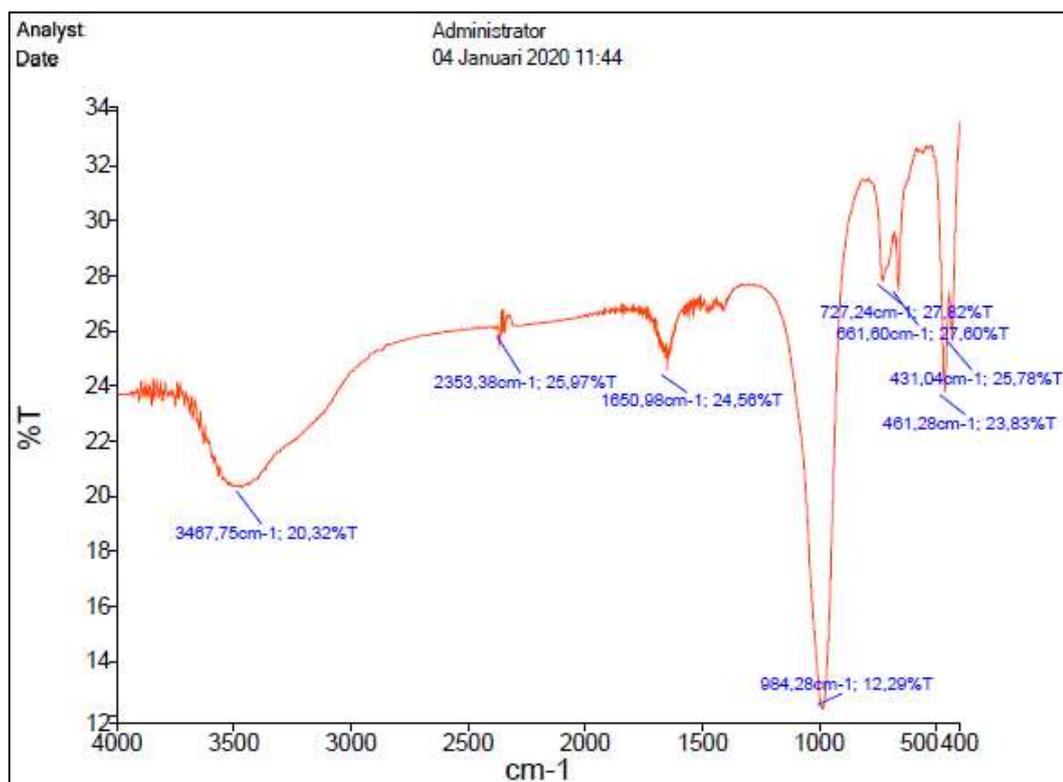
2.13 F2-3M



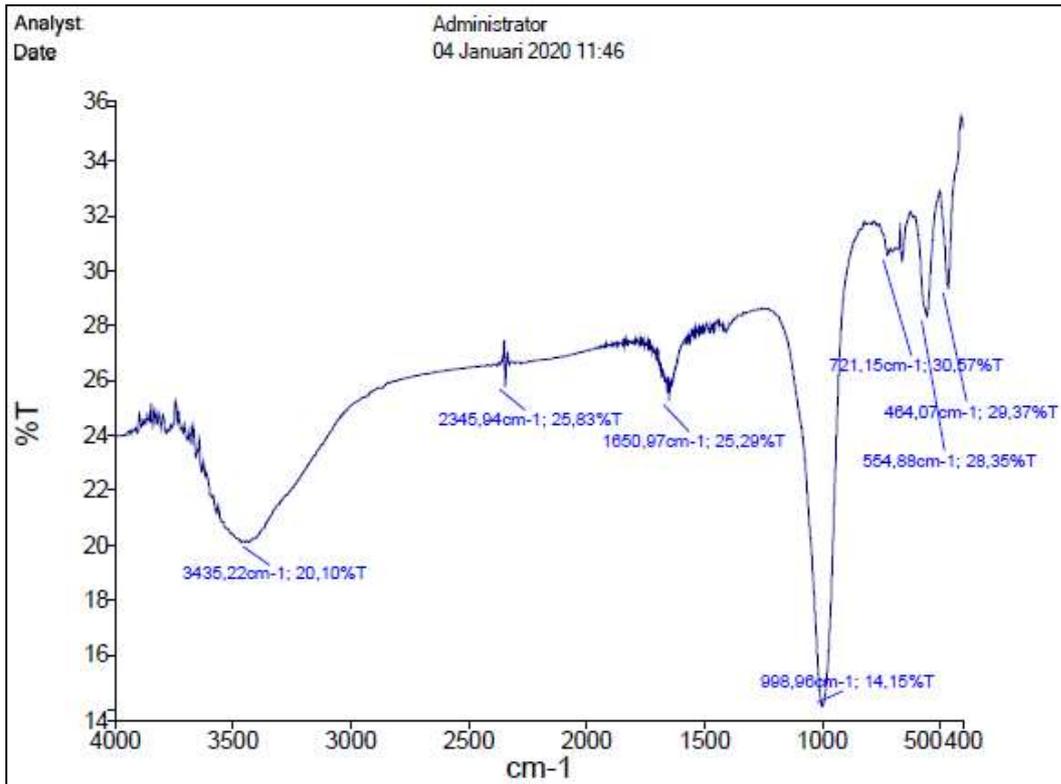
2.14 F2-4M



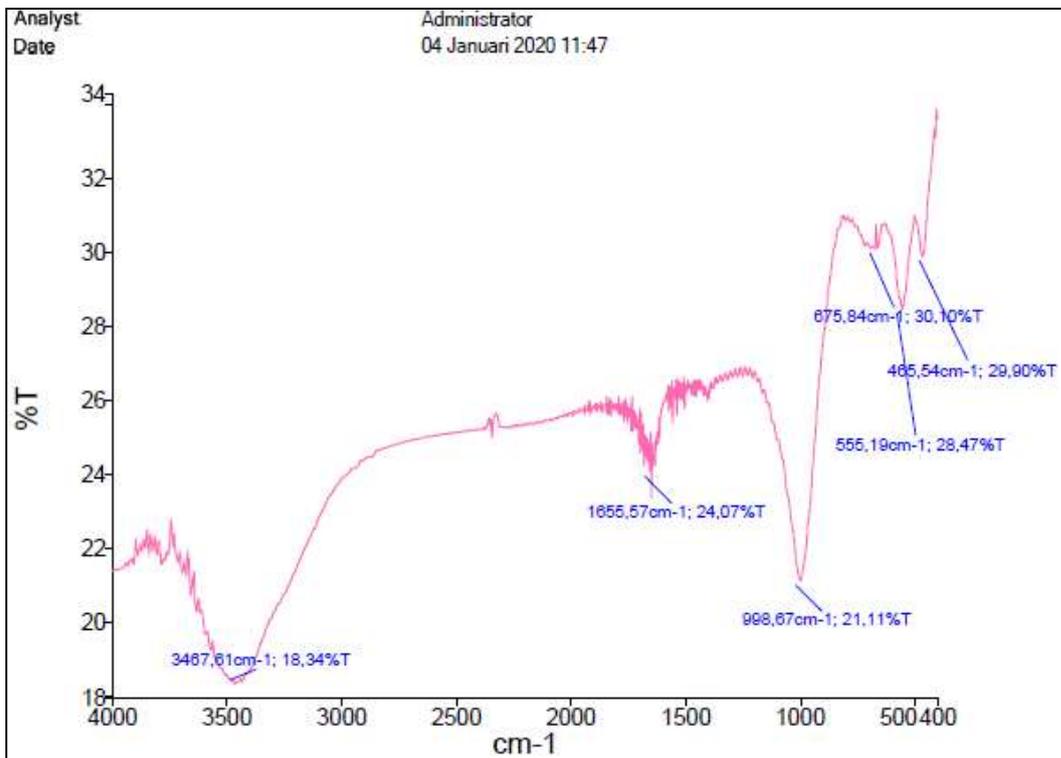
2.15 F2-5M



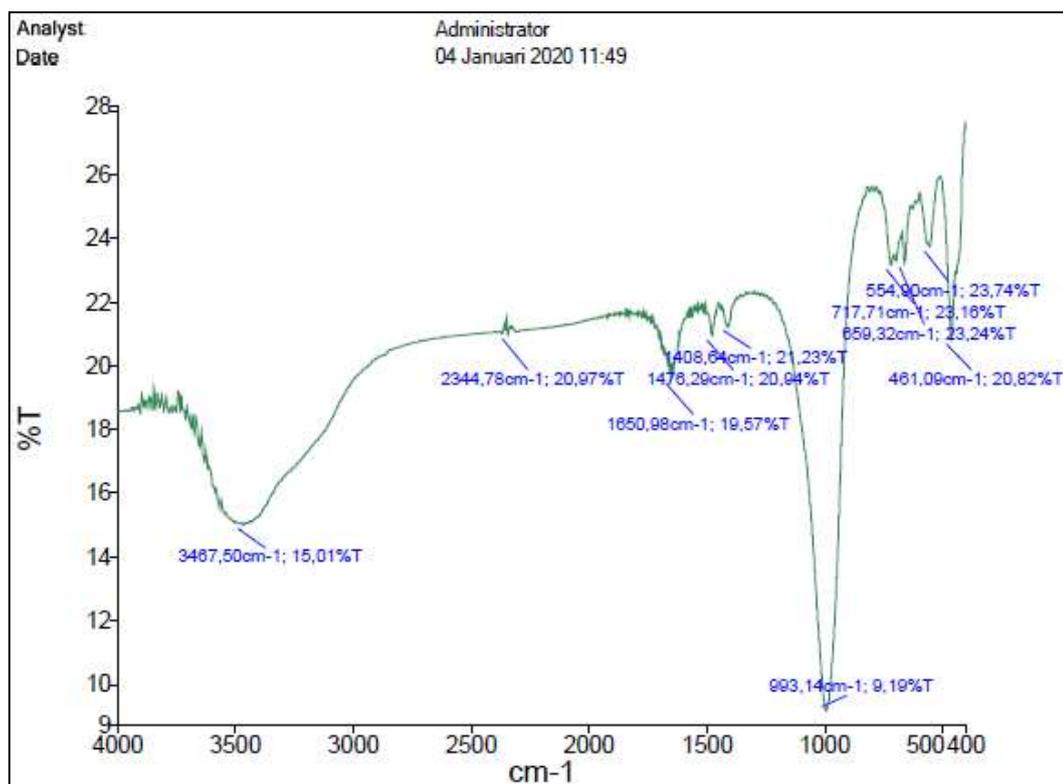
2.16 F2-6M



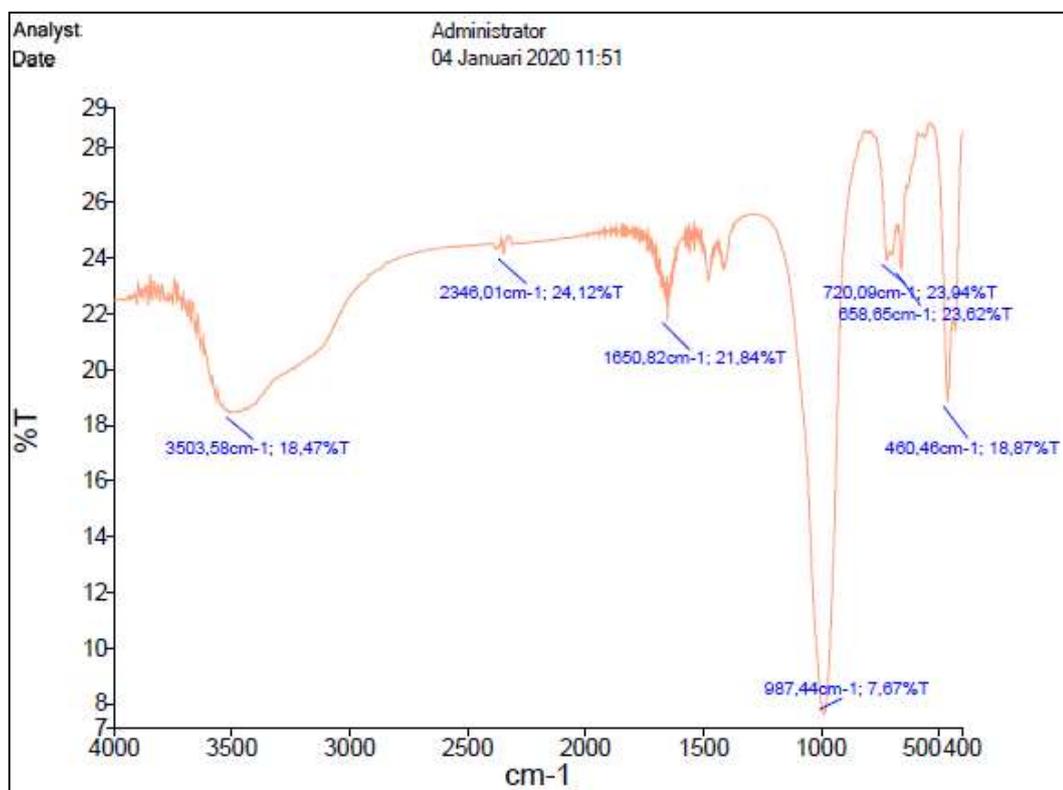
2.17 F3-2M



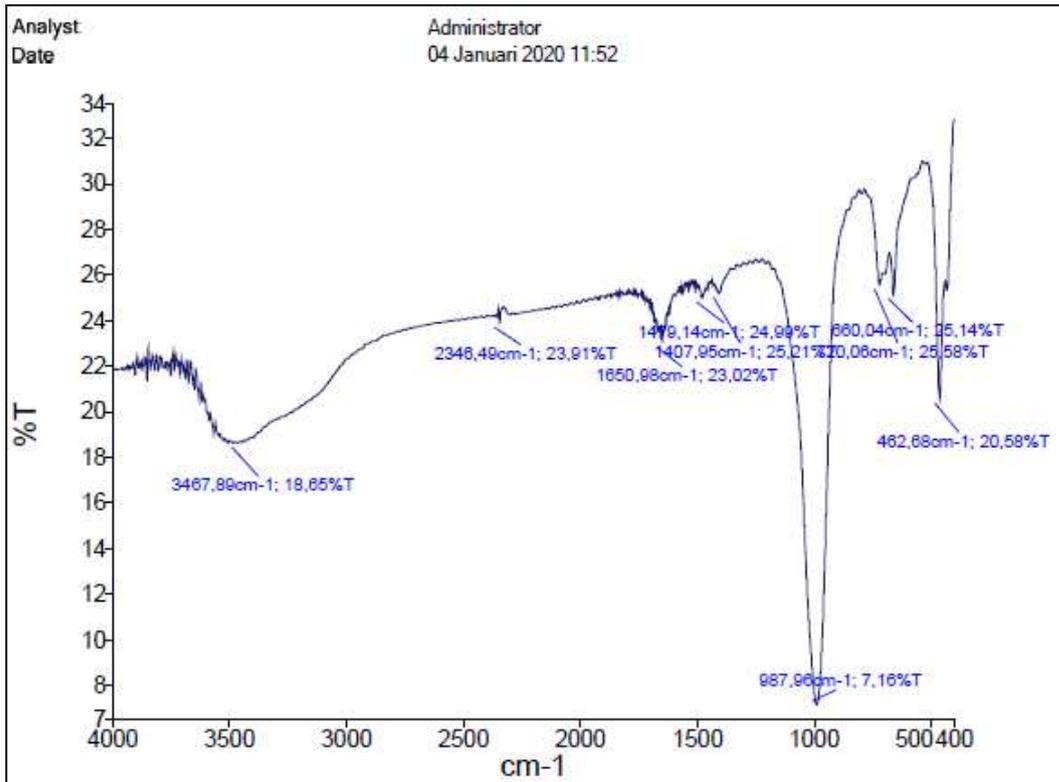
2.18 F3-3M



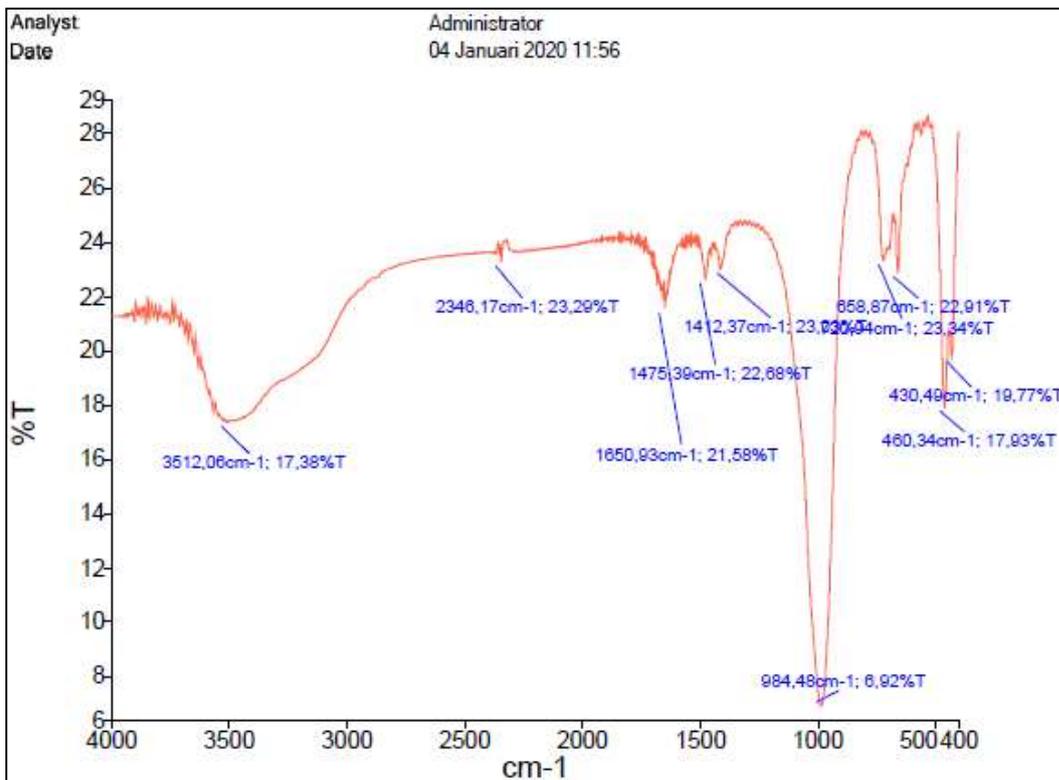
2.19 F3-4M



2.20 F3-5M

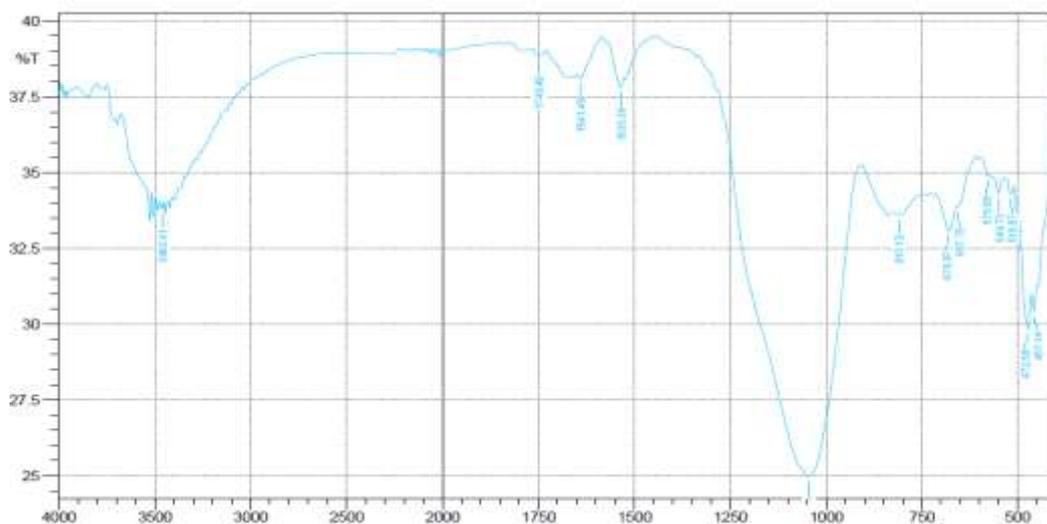


2.21 F3-6M



2.22 F1-1D

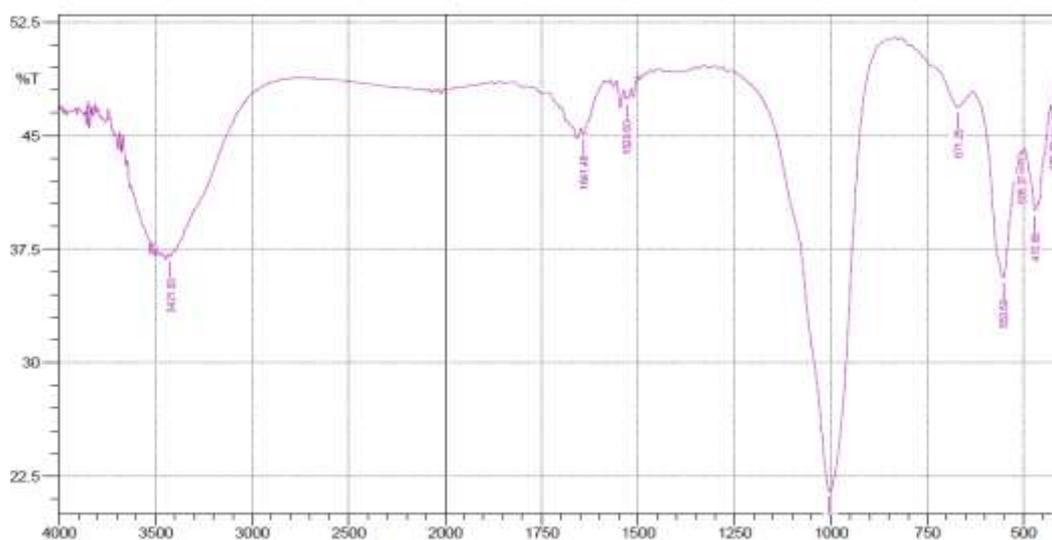
SHIMADZU



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	457.14	30.42	0.684	462.93	449.43	6.907	0.064
2	472.58	29.833	1.732	509.22	464.86	22.136	0.53
3	518.87	34.296	0.358	532.37	511.15	9.797	0.042
4	549.73	34.312	0.509	563.23	532.37	14.215	0.075
5	578.66	34.898	0.132	597.95	574.81	10.493	0.003
6	657.75	33.853	0.074	659.68	609.53	23.067	0.008
7	678.97	33.078	0.935	713.69	659.68	25.567	0.313
8	810.13	33.5	0.132	819.77	748.41	33.519	0.055
9	1045.45	24.967	11.191	1280.78	908.5	196.565	33.411
10	1535.39	37.804	0.553	1572.04	1525.74	19.204	0.12
11	1641.48	38.116	0.267	1649.19	1585.54	26.227	0.089
12	1749.49	38.859	0.194	1766.85	1730.21	15.014	0.048
13	3460.41	33.82	0.199	3471.98	3454.62	8.151	0.023

2.23 F1-3D

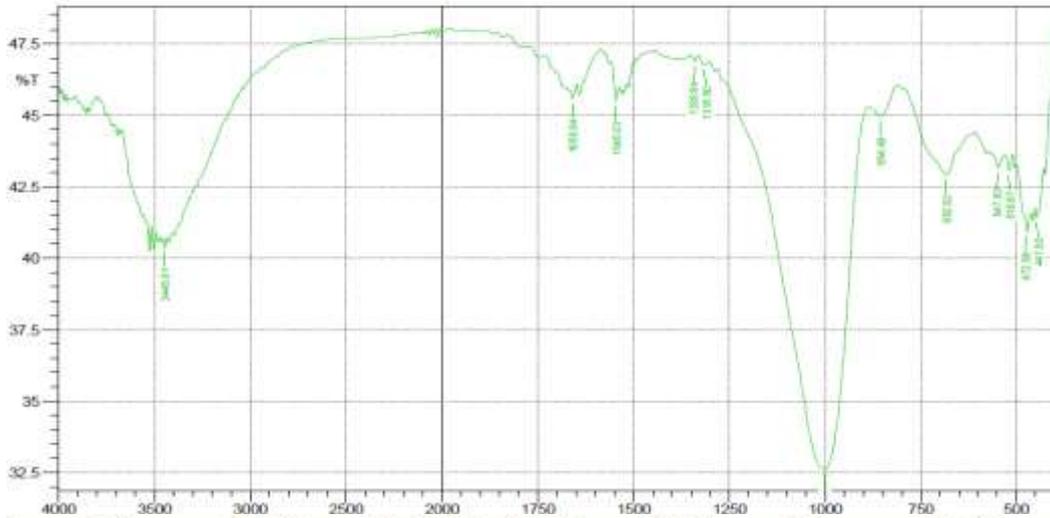
SHIMADZU



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	422.42	45.97	1.622	428.21	410.85	5.679	0.128
2	470.85	40.017	5.231	497.85	430.14	24.919	1.863
3	505.37	43.796	0.188	509.22	489.58	3.447	0.01
4	553.59	35.584	9.785	630.74	509.22	46.364	5.185
5	671.25	46.847	1.708	736.83	630.74	33.803	0.696
6	1003.02	21.498	29.074	1251.84	856.42	162.333	44.332
7	1529.6	47.367	0.336	1535.39	1525.74	3.114	0.018
8	1641.48	45.068	0.725	1647.26	1585.54	20.311	0.082
9	3421.83	36.983	0.245	3429.55	3402.54	11.597	0.024

2.24 F1-5D

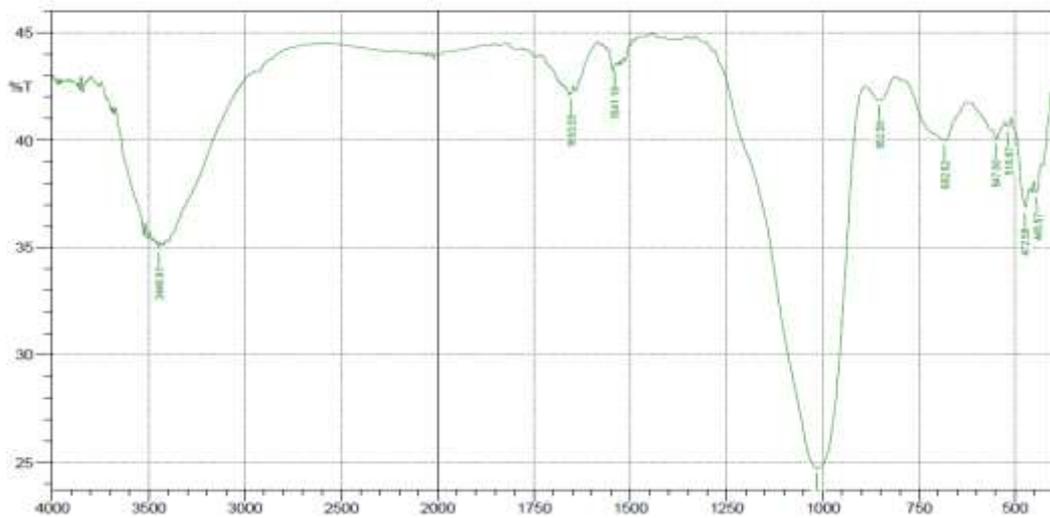
SHIMADZU



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	447.5	41.437	0.559	451.36	428.21	8.714	0.102
2	472.58	40.936	1.038	499.58	484.86	13.13	0.205
3	518.87	43.068	0.542	526.58	511.15	5.613	0.052
4	547.8	43.17	0.455	563.23	532.37	11.179	0.061
5	682.82	42.939	1.919	792.77	624.96	59.796	1.763
6	854.49	44.967	0.636	885.36	810.13	25.837	0.232
7	1001.09	32.619	12.943	1263.42	887.28	152.433	24.657
8	1315.5	46.744	0.223	1330.93	1303.82	8.89	0.031
9	1338.64	46.9	0.203	1348.29	1330.93	5.693	0.017
10	1545.03	45.491	0.812	1558.54	1537.32	7.14	0.069
11	1658.94	45.578	0.386	1664.82	1648.19	5.24	0.035
12	3446.91	40.375	0.332	3454.62	3435.34	7.562	0.034

2.25 F1-2D-H60

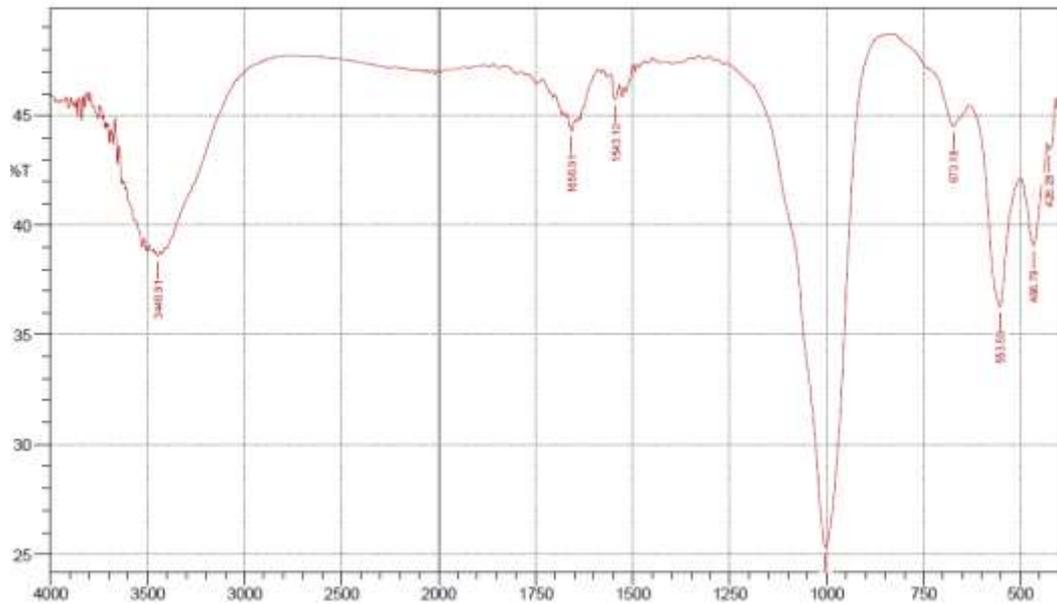
SHIMADZU



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	445.57	37.568	0.745	451.38	434	7.3	0.089
2	472.58	36.863	1.433	509.22	464.86	18.341	0.34
3	518.87	40.614	0.349	526.58	511.15	6.015	0.034
4	547.8	40.048	1.016	624.96	526.58	38.183	0.415
5	682.82	39.882	2.143	786.98	626.89	61.988	2.116
6	852.56	41.836	0.886	889.21	810.13	29.572	0.376
7	1014.59	24.714	18.328	1280.78	891.14	194.909	43.417
8	1541.18	43.434	0.045	1543.1	1535.39	2.79	0.002
9	1653.05	42.136	0.174	1656.91	1647.26	3.605	0.006
10	3446.91	35.036	0.237	3454.62	3439.19	7.008	0.025

2.26 F1-3D-H60

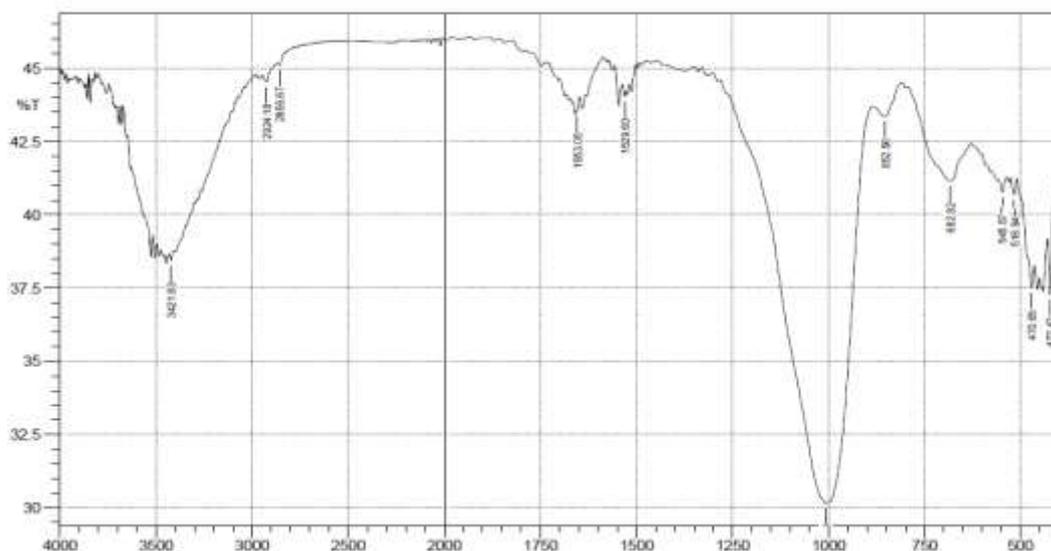
SHIMADZU



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	426.28	43.414	0.701	430.14	408.92	7.543	0.136
2	466.79	39.07	3.754	495.72	432.07	24.745	1.38
3	553.59	36.274	7.183	628.81	503.44	48.943	3.91
4	673.18	44.51	1.611	839.06	630.74	68.666	0.465
5	1003.02	25.342	22.853	1257.63	840.99	165.641	33.013
6	1543.1	45.72	0.894	1556.61	1533.46	7.773	0.108
7	1656.91	44.295	0.293	1660.77	1647.26	4.745	0.017
8	3446.91	38.608	0.181	3458.48	3435.34	9.547	0.027

2.27 F1-5D-H60

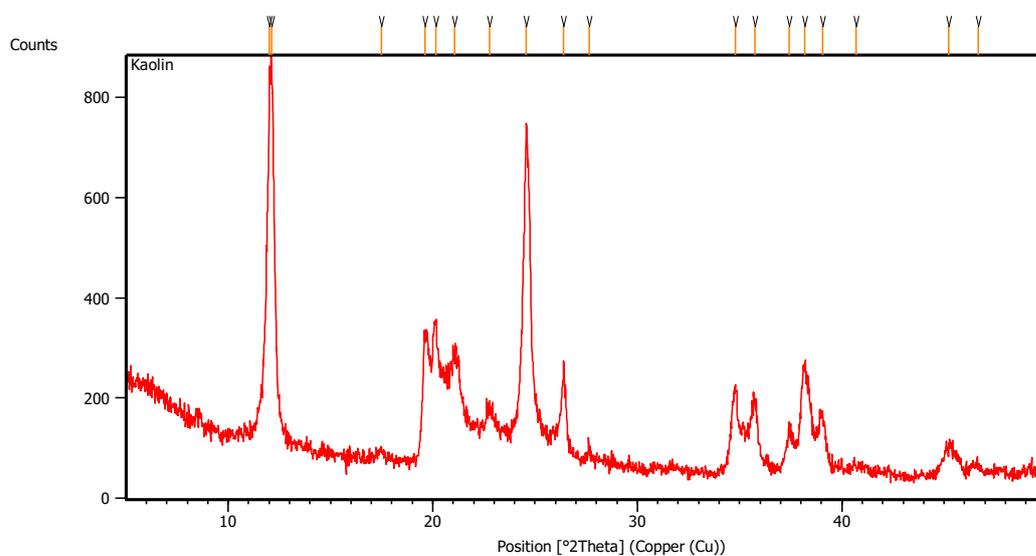
SHIMADZU



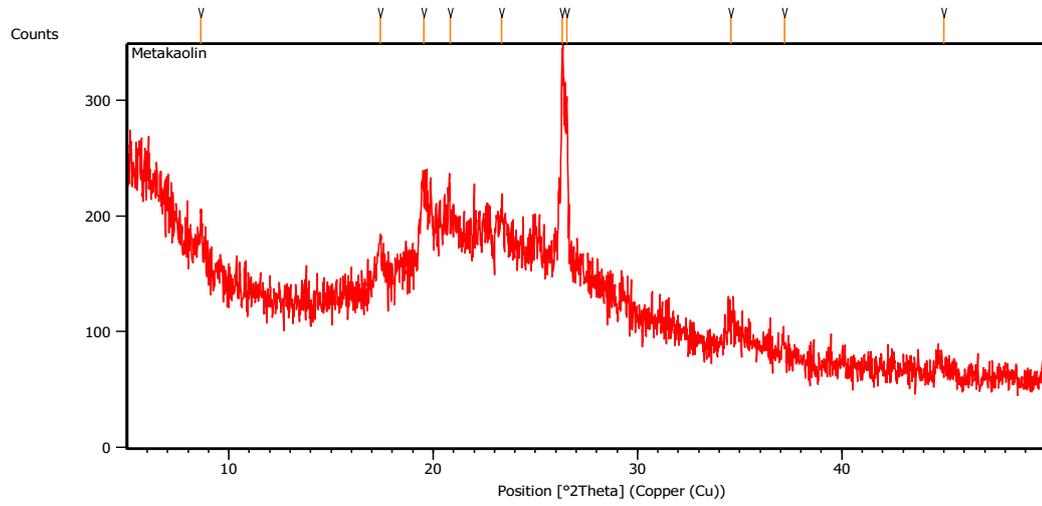
Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area	
1	422.42	37.255	2.782	430.14	410.85	7.879	0.253
2	470.65	37.489	0.887	480.29	464.86	6.489	0.076
3	516.94	40.683	0.57	526.58	509.22	6.728	0.053
4	545.87	40.78	0.449	557.45	534.3	8.851	0.044
5	682.82	41.15	1.91	792.77	628.81	61.368	1.901
6	852.56	43.357	0.683	885.36	808.2	27.686	0.251
7	1006.88	30.158	13.81	1280.78	887.28	168.924	29.173
8	1529.8	44.031	0.241	1537.32	1527.67	3.418	0.011
9	1653.05	43.545	0.179	1654.98	1649.19	2.08	0.006
10	2856.87	45.107	0.184	2870.17	2833.52	12.622	0.032
11	2924.18	44.529	0.346	2945.4	2870.17	26.191	0.075
12	3421.83	38.435	0.276	3429.55	3412.19	7.183	0.029

3. XRD

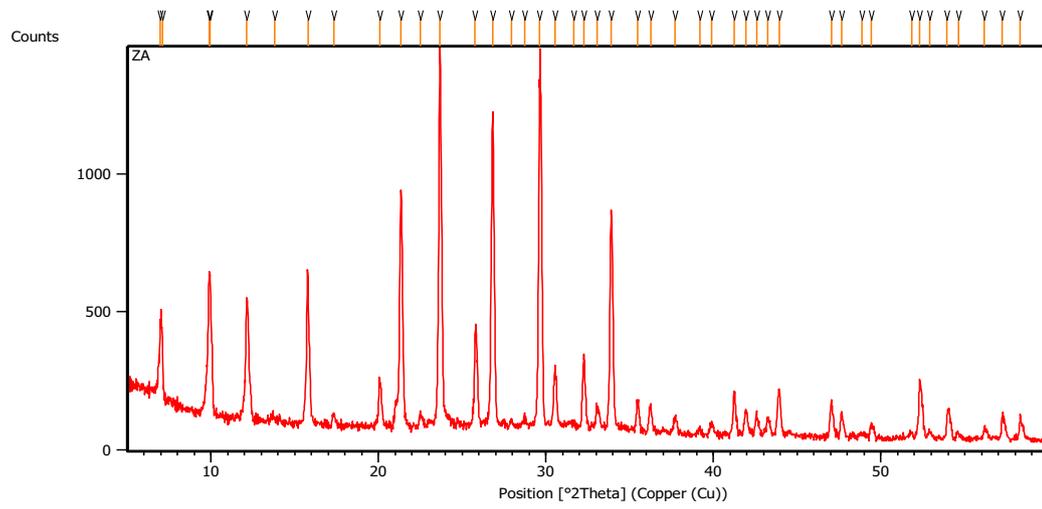
3.1 Kaolin



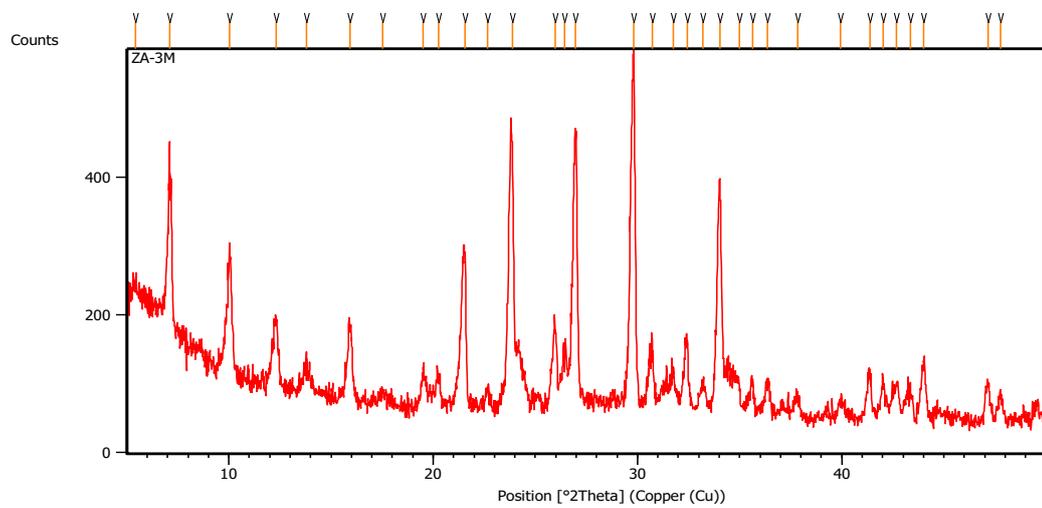
3.2 Metakaolin



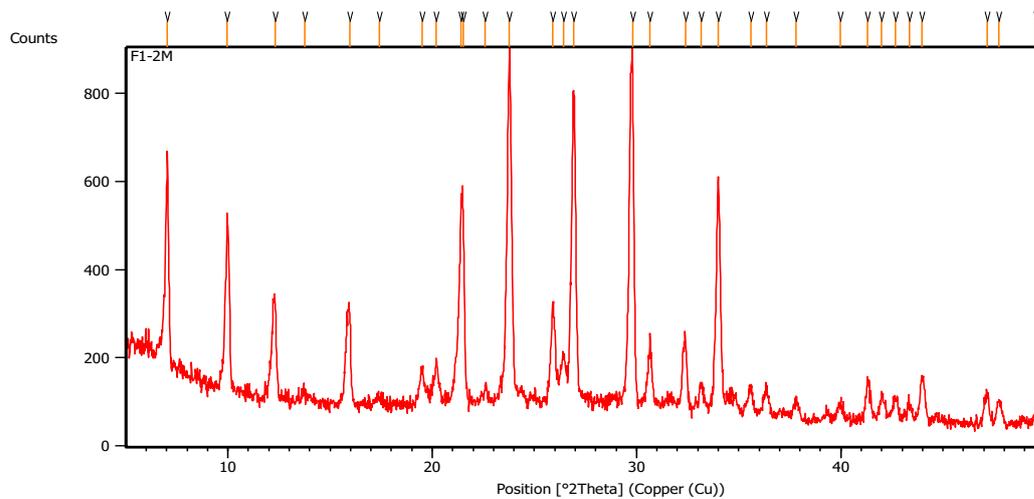
3.3 Zeolit NaA standar



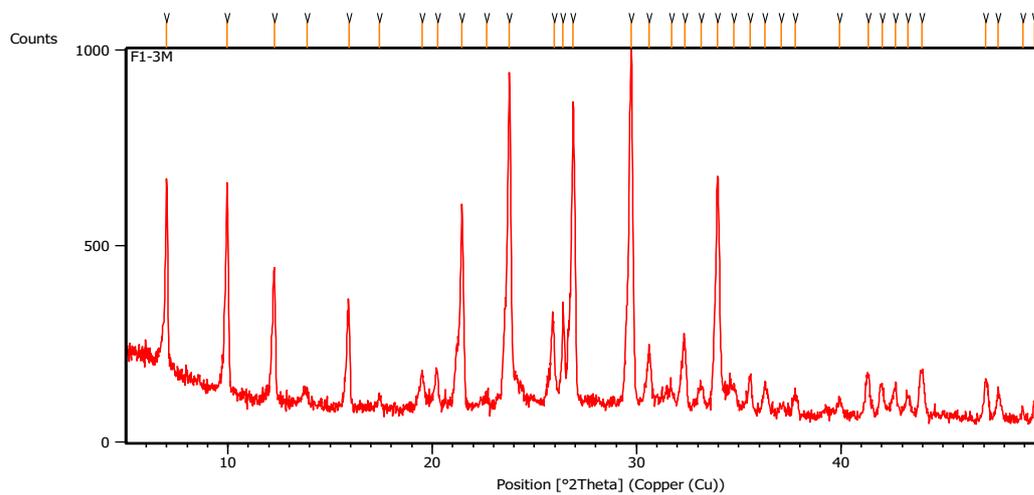
3.4 ZA-3M



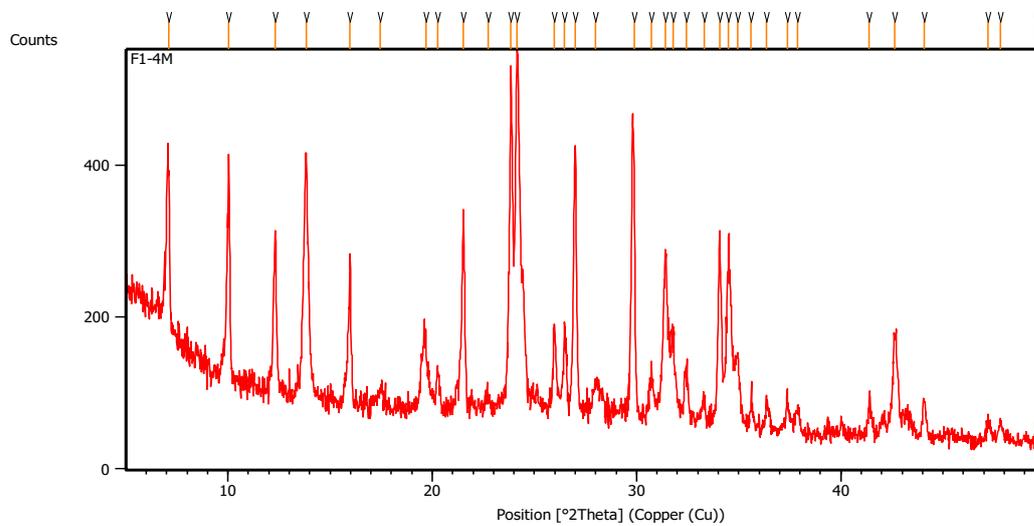
3.5 F1-2M



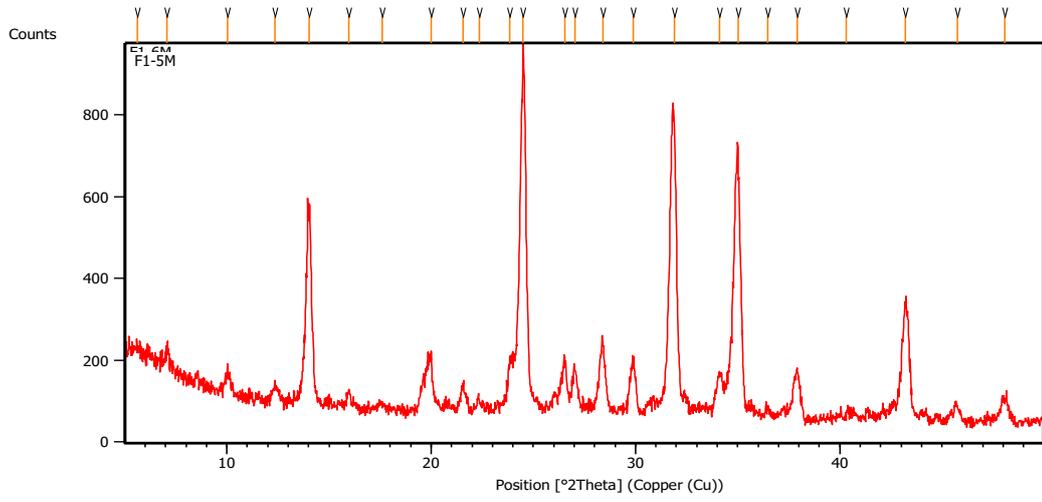
3.6 F1-3M



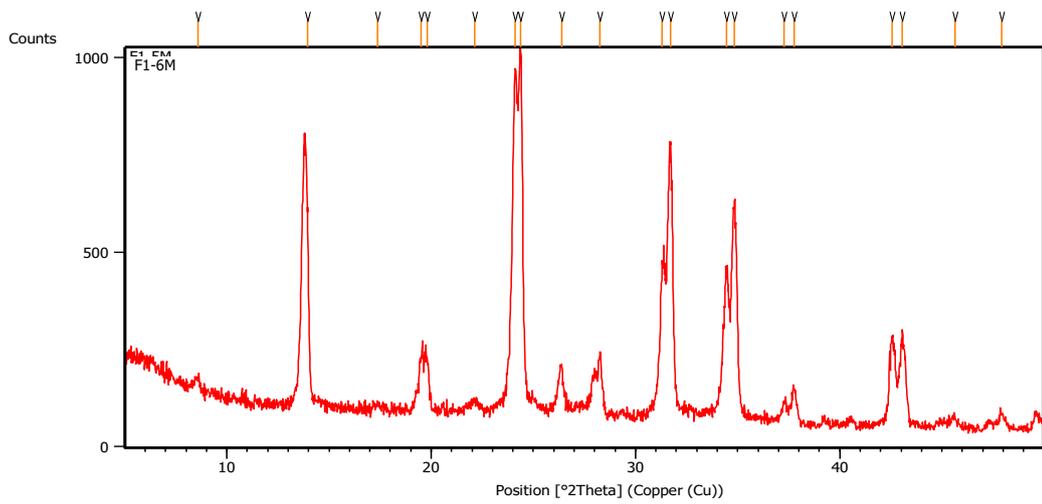
3.7 F1-4M



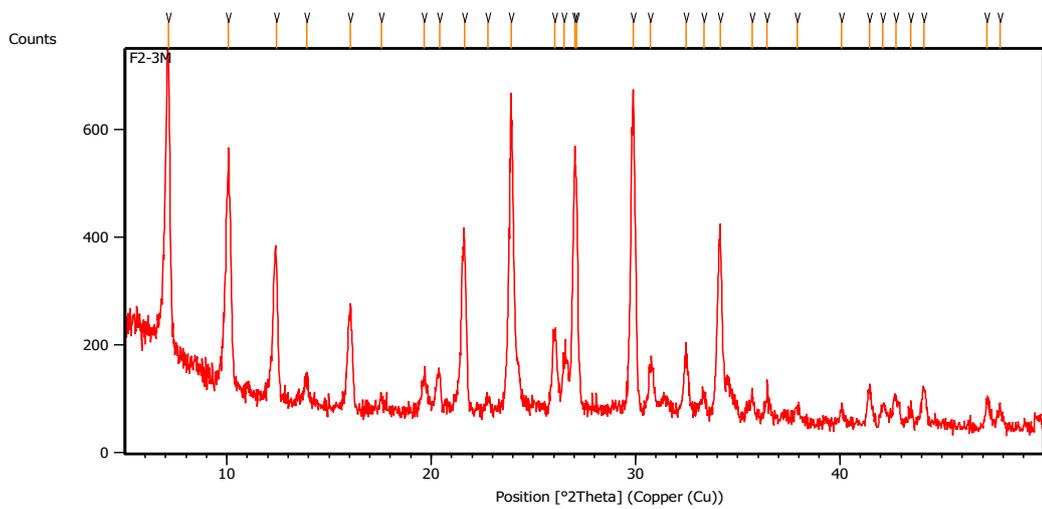
3.8 F1-5M



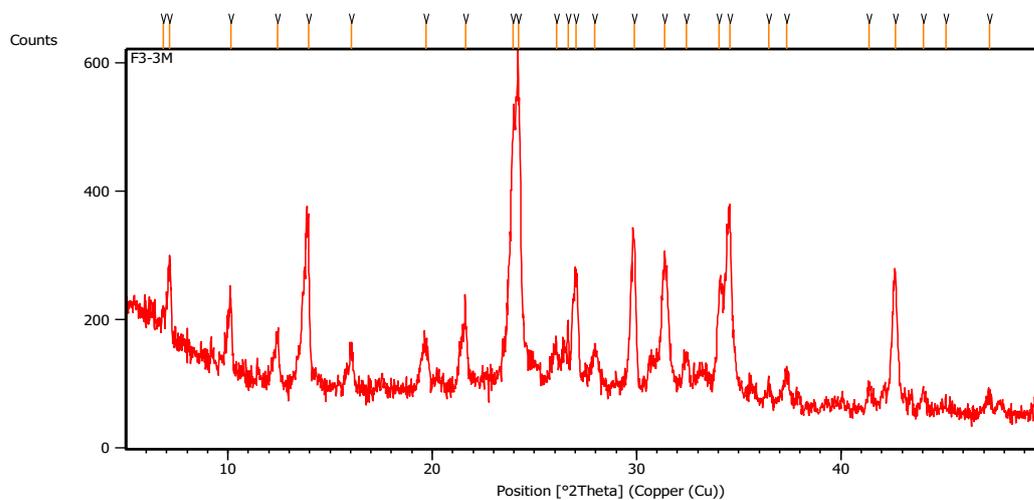
3.9 F1-6M



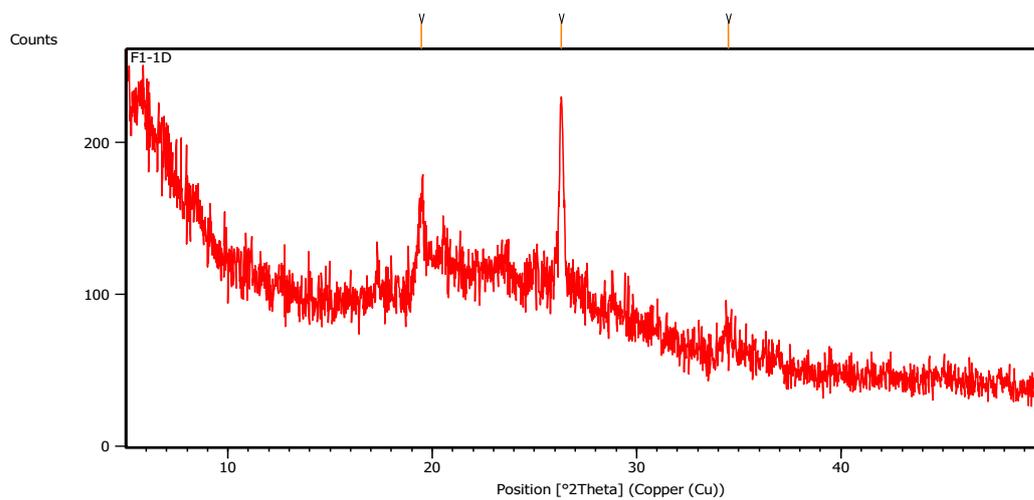
3.10 F2-3M



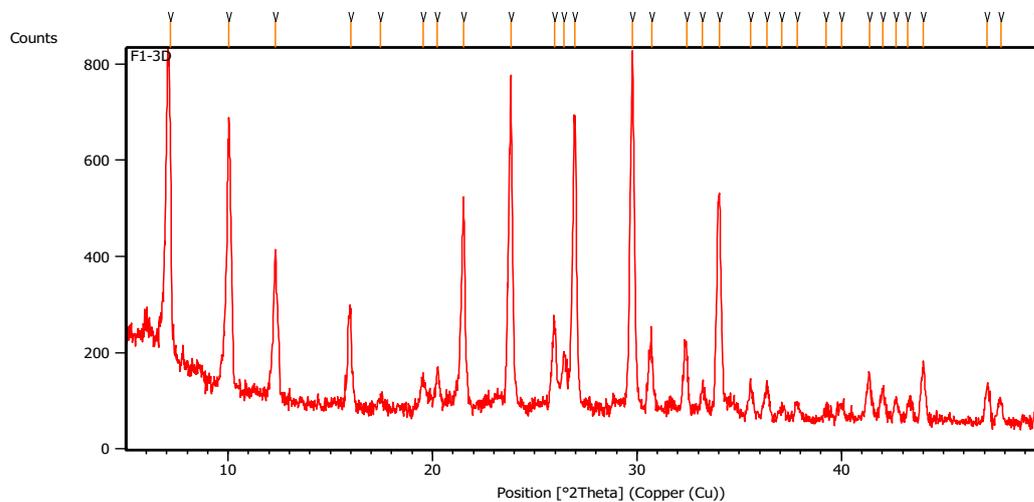
3.11 F3-3M



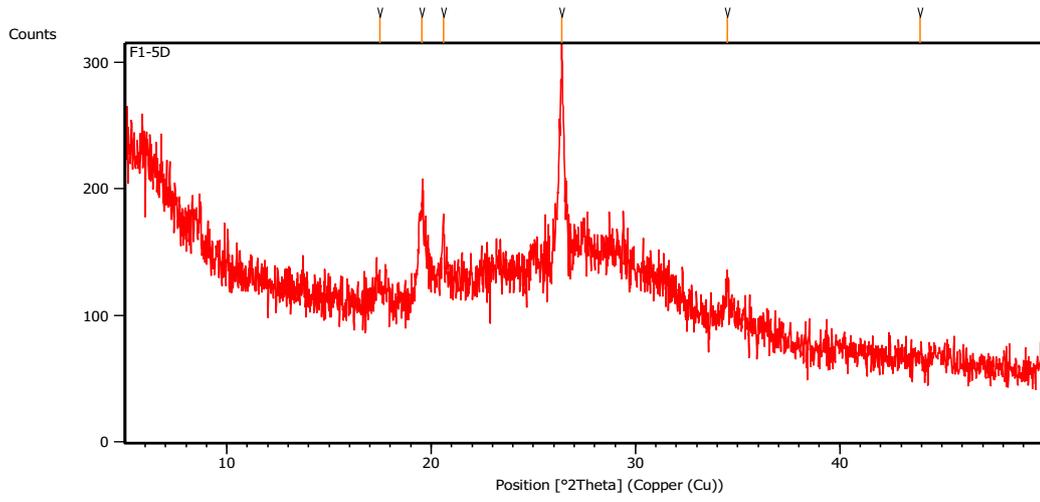
3.12 F1-1D



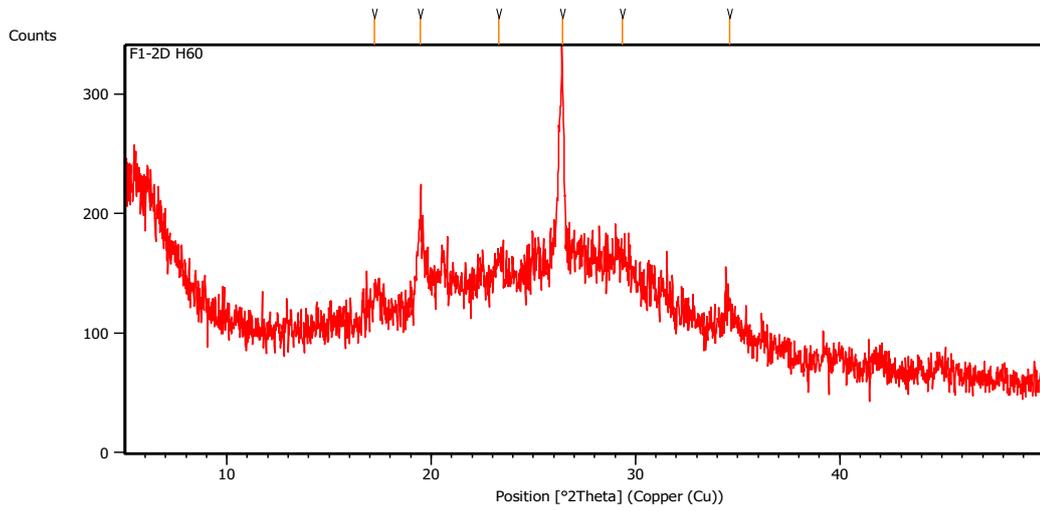
3.13 F1-3D



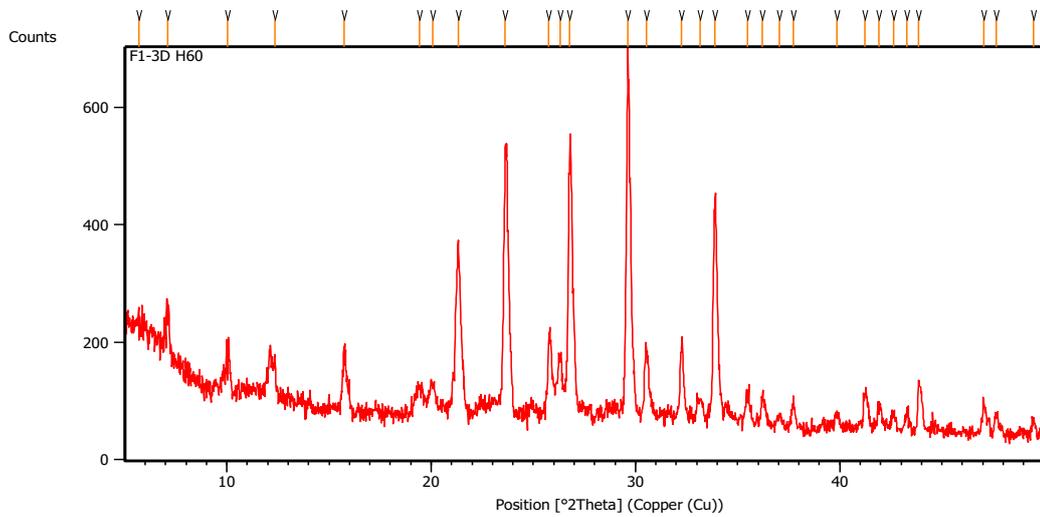
3.14 F1-5D



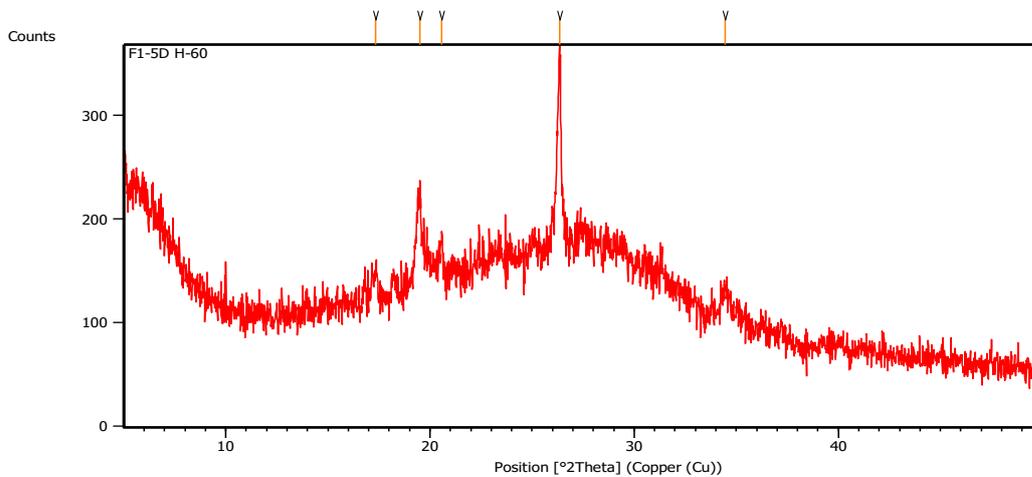
3.15 F1-2D-H60



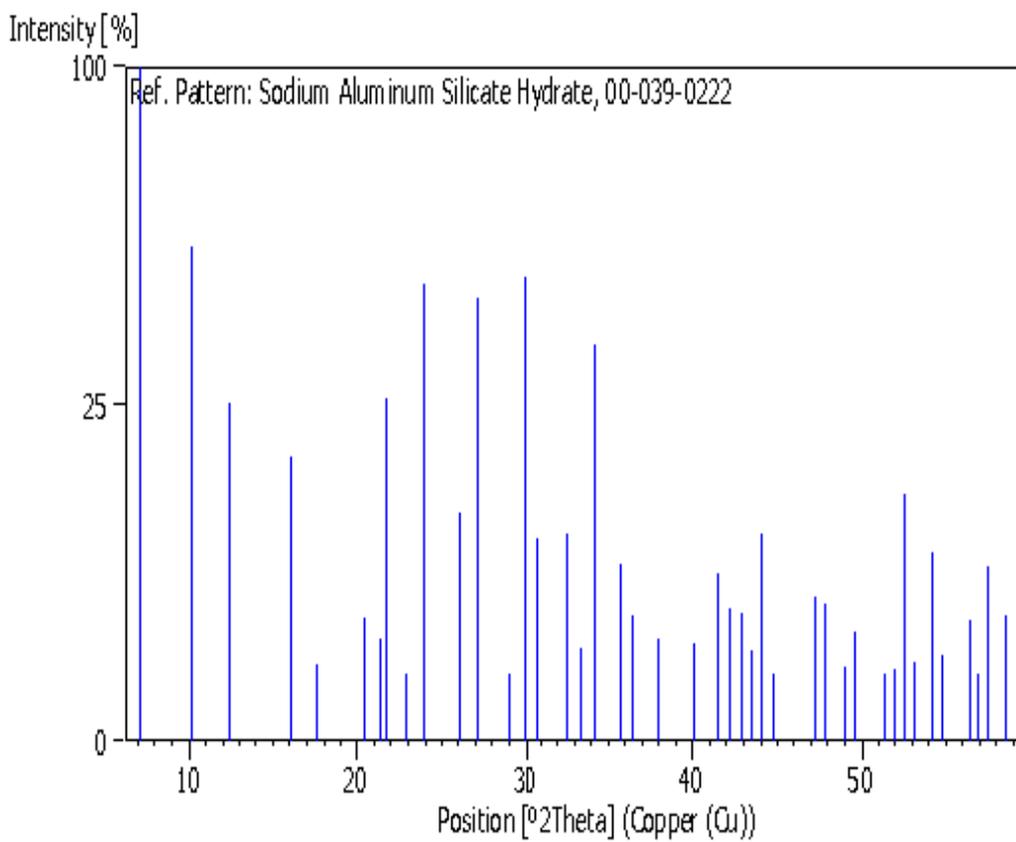
3.16 F1-3D-H60



3.17 F1-5D-H60



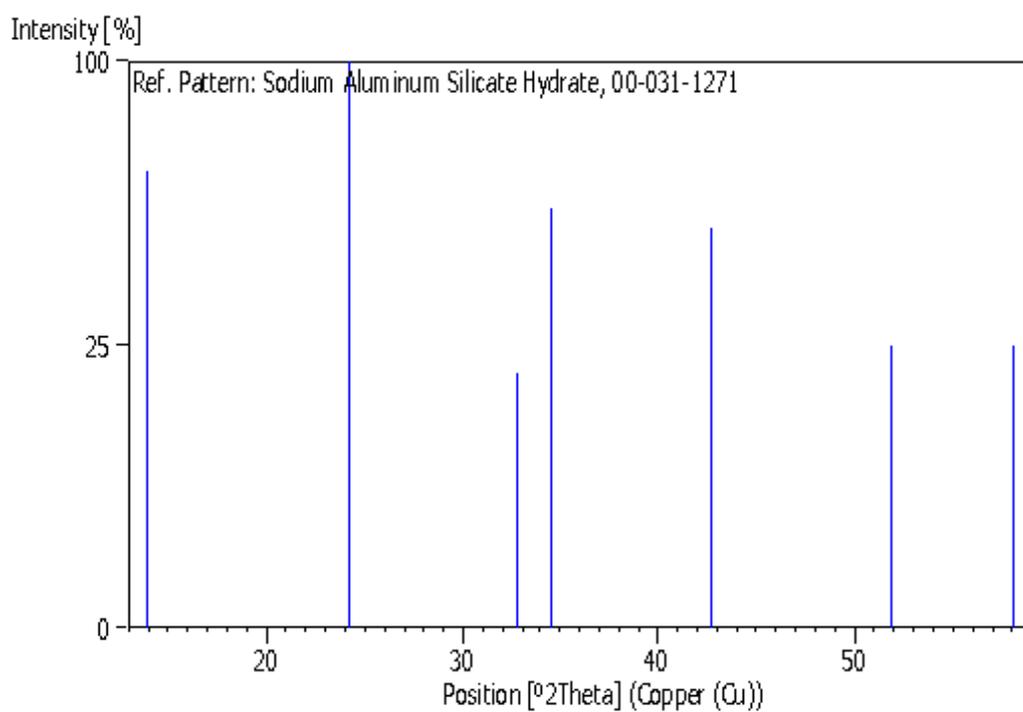
3.18 JPCDS zeolit NaA



Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	12.30500	7.178	100.0
2	2	2	0	8.70100	10.158	54.1
3	2	2	2	7.10400	12.450	25.4
4	4	2	0	5.50300	16.093	17.8
5	4	2	2	5.02300	17.643	1.3
6	4	4	0	4.35000	20.400	3.3
7	5	3	1	4.16000	21.342	2.3
8	6	0	0	4.10200	21.647	26.1
9	6	2	0	3.89100	22.837	0.7
10	6	2	2	3.71000	23.967	46.3
11	6	4	0	3.41300	26.088	11.3
12	6	4	2	3.28900	27.090	43.3
13	8	0	0	3.07600	29.005	0.5
14	6	4	4	2.98400	29.920	47.6
15	6	6	0	2.90000	30.808	9.0
16	8	4	0	2.75100	32.521	9.4
17	8	4	2	2.68500	33.344	1.9
18	6	6	4	2.62300	34.156	34.6
19	8	4	4	2.51200	35.715	6.9
20	10	0	0	2.46100	36.481	3.4
21	10	2	2	2.36800	37.967	2.3
22	10	4	2	2.24700	40.097	2.1
23	8	8	0	2.17500	41.484	6.1
24	10	4	4	2.14200	42.153	3.9
25	10	6	0	2.11000	42.824	3.6
26	10	6	2	2.08000	43.473	1.8
27	12	0	0	2.05100	44.119	9.4
28	12	2	0	2.02300	44.763	0.7
29	10	8	0	1.92200	47.254	4.5
30	10	8	2	1.89900	47.862	4.1
31	12	4	4	1.85500	49.071	1.2
32	10	8	4	1.83400	49.671	2.6
33	8	8	8	1.77600	51.409	0.7
34	12	6	4	1.75800	51.974	1.1
35	10	10	0	1.74000	52.553	13.4
36	14	2	2	1.72300	53.112	1.4
37	12	8	2	1.69000	54.233	7.7
38	14	4	2	1.67400	54.794	1.6
39	10	8	8	1.63000	56.403	3.2
40	14	6	0	1.61600	56.936	0.7
41	10	10	6	1.60200	57.480	6.7
42	12	10	0	1.57500	58.560	3.4

3.19 JPCDS sodalit

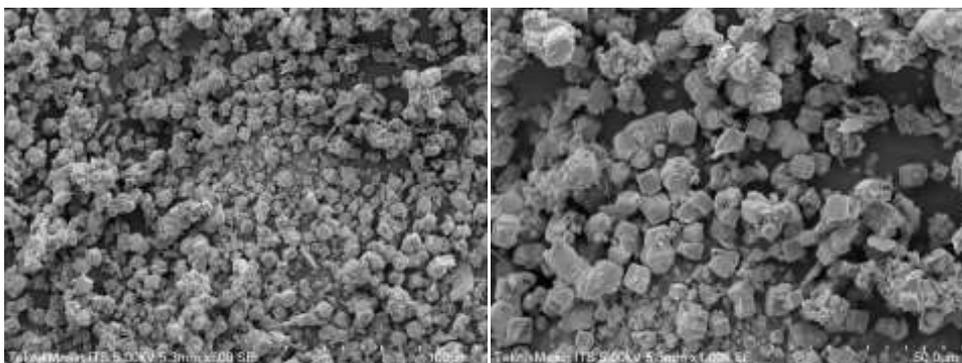


Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	6.36000	13.913	65.0
2	2	1	1	3.67000	24.232	100.0
3	3	1	1	2.73000	32.778	20.0
4	2	2	2	2.59000	34.605	55.0
5	4	1	1	2.11400	42.739	50.0
6	5	1	0	1.76100	51.879	25.0
7	4	4	0	1.58800	58.035	25.0

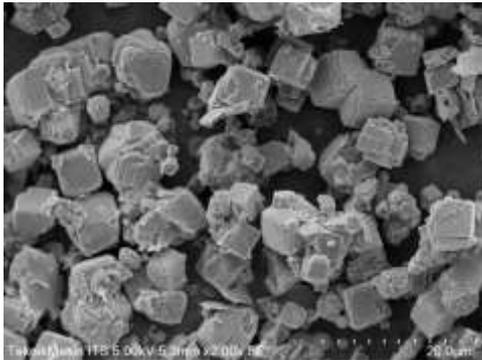
4. SEM

4.1 F1-3M

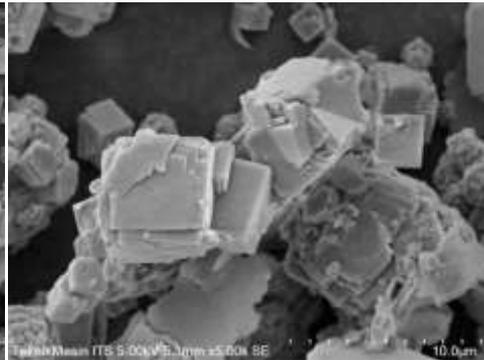


Perbesaran 500x

Perbesaran 1000x

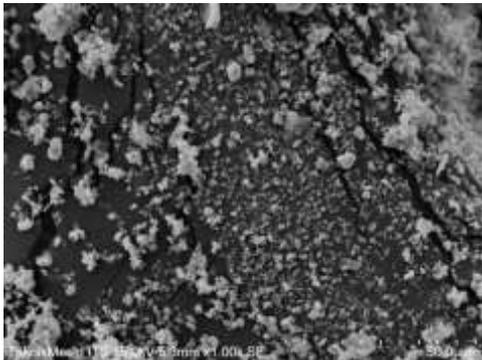


Perbesaran 2000x

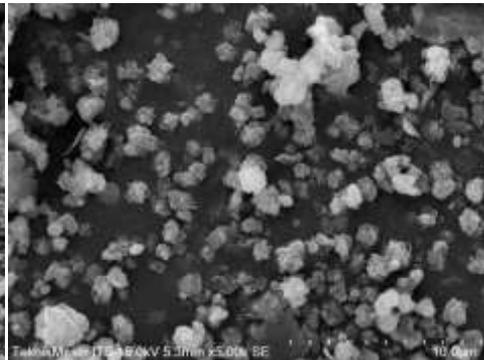


Perbesaran 5000x

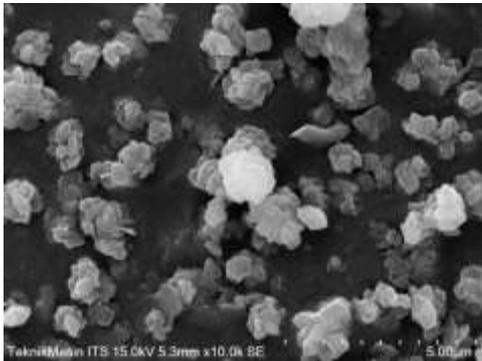
4.2 ZA 6M



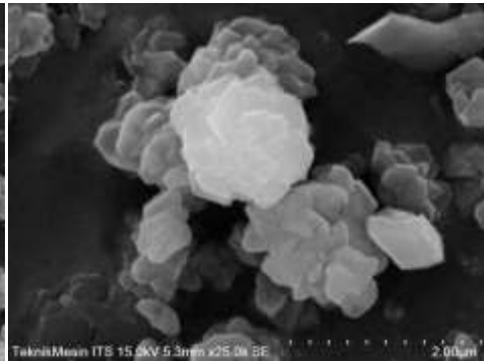
Perbesaran 1000x



Perbesaran 2000x

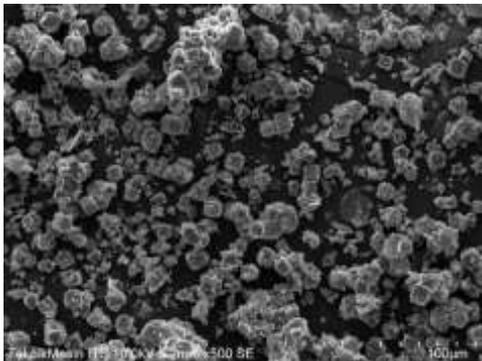


Perbesaran 10,000x

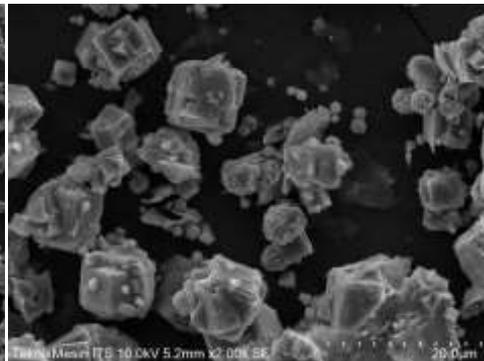


Perbesaran 25,000x

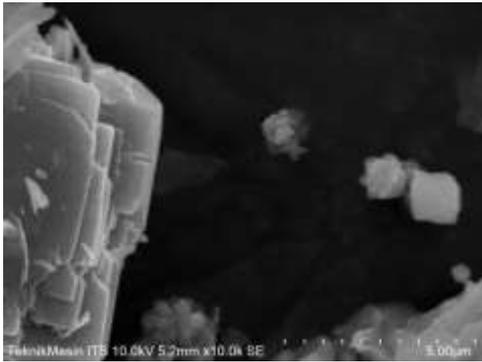
4.3 F2-3M



Perbesaran 500x



Perbesaran 2K

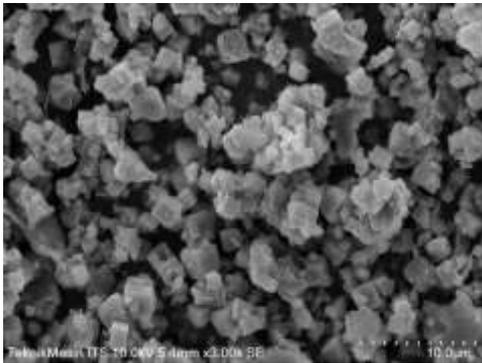


Perbesaran 10K

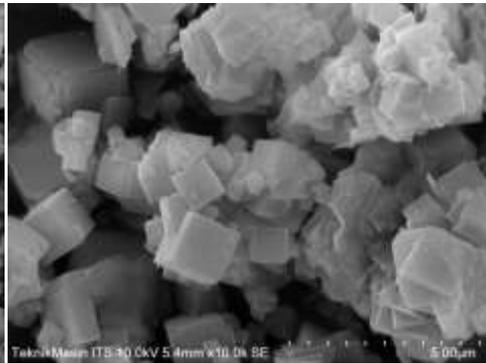


Perbesaran 35K

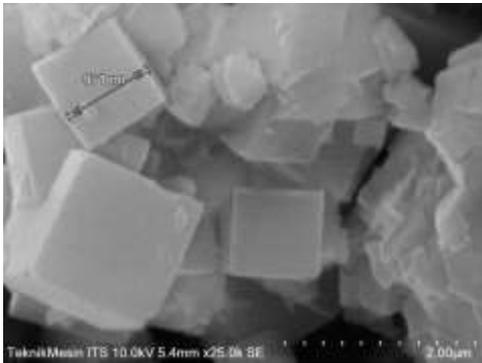
4.4 F1-3D



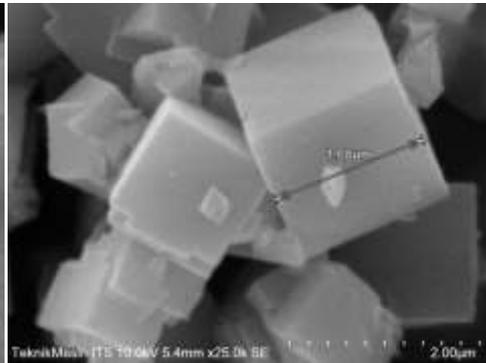
Perbesaran 3K



Perbesaran 10K

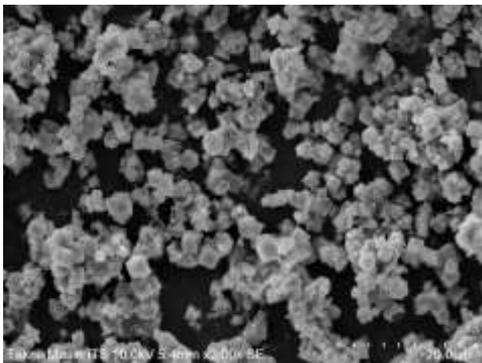


Perbesaran 25K

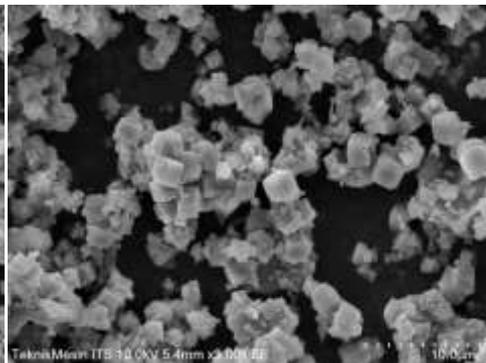


Perbesaran 25K

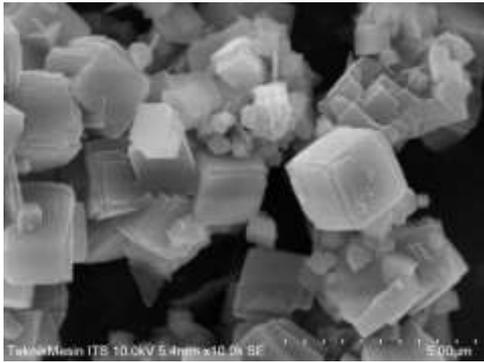
4.5 F1-3D-H60



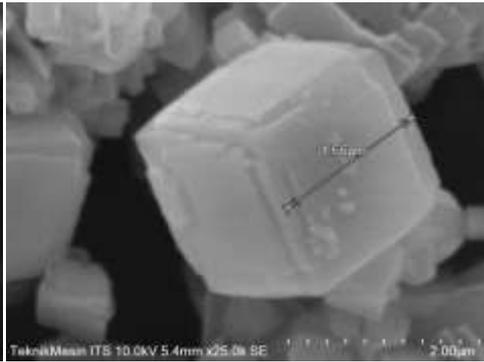
Perbesaran 2K



Perbesaran 3K



Perbesaran 10K



Perbesaran 25K

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Ulul Khairi Zuryati dan biasa dipanggil Luluk, Lahir di Mataram 10 Januari 1983, Penulis merupakan anak ketiga dari H, M, Arif dan Hj. Hairi Huryati, Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN 1 Karang Baru (1988-1994), SMPN 2 Mataram (1994-1997), SMAN 1 Mataram (1997-2000), Pada tahun 2000 penulis diterima di jurusan Kimia FMIPA UGM melalui jalur UMPTN dan mendapatkan gelar sarjana pada tahun 2005, Sejak tahun 2006 penulis berkerja sebagai PNS dengan jabatan fungsional Pranata Laboratorium Pendidikan di FMIPA Universitas Mataram dan aktif sebagai Bendahara PLP Satker Unram (2013-sekarang), Penulis telah mengikuti berbagai pelatihan pengelolaan laboratorium dan instrumentasi, di antaranya pelatihan manajemen laboratorium dan teknik pengoperasian instrumen di Mataram (2009-2016), Bimtek PLP Ahli di Unila (2016) dan Short Term Training di Tokyo (2017) yang diselenggarakan oleh Direktorat Sumberdaya Iptekdikti, Pada tahun 2018, penulis memperoleh kesempatan untuk melanjutkan kembali studinya di Departemen Kimia ITS melalui program beasiswa Pascasarjana Tenaga Kependidikan Berprestasi (PasTi) yang didanai oleh Dikti. Selama perkuliahan di ITS penulis aktif di kegiatan mahasiswa muslim Pascasarjana (HIMMPAS ITS) sebagai sekretaris umum, Pada akhir masa studi penulis melakukan penelitian tentang “Sintesis zeolit NaA dari kaolin Bangka: Potensi penggunaan kembali filtrat hasil sintesis” di bawah bimbingan Prof, Dr, Didik Prasetyoko, M,Sc, Penulis menyadari bahwa penulisan tugas akhir ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun, Penulis dapat dihubungi melalui

Email : ululkhair@gmail.com

Atau No, HP +628170402637