

SINTESIS ZEOLIT A BERBAHAN DASAR LIMBAH GEOTERMAL DENGAN METODE HIDROTERMAL

Deni Fajar Fitriyana¹, Sulardjaka¹

¹Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro Semarang
Jl. Prof. Sudarto SH, Tembalang, Semarang, Telp. 024 7460059
Email: fajarfutriyana@yahoo.ac.id

Abstrak

Kandungan silika pada limbah geotermal yang cukup besar berpotensi untuk diolah menjadi bahan lain yang memiliki nilai ekonomis tinggi. Sampai saat ini, penelitian pemanfaatan limbah geotermal hanyalah sebatas sebagai campuran semen atau diolah menjadi silika. Bahan limbah yang memiliki kandungan silika dapat diolah menjadi zeolit (Querol, 2002). Zeolit merupakan material microporous yang banyak digunakan pada riset dan industri serta memiliki nilai komersial yang tinggi. Pada penelitian ini, akan dilakukan proses sintesis limbah geotermal dari PLTP Dieng menjadi zeolit. Limbah geotermal yang bersal dari PLTP Dieng mengandung silika sebesar 80.0426%. Karena besarnya kandungan silika dalam serbuk geothermal, maka limbah ini berpotensi sebagai bahan dasar sintesis zeolit dengan penambahan aluminium hidroksida sebagai sumber alumina. Pada penelitian ini digunakan dua jenis larutan NaOH, yaitu NaOH 5M dan NaOH 1,67M dalam pembuatan larutan natrium silikat. Sintesis dilakukan secara hydrothermal pada suhu operasi 100°C dengan holdingtime selama 5 jam. Karakterisasi produk sintesis dilakukan dengan menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS), spektrometer infra merah (FTIR), difraktometer sinar - x (XRD) dan scanning electron microscope (SEM). Hasil karakterisasi menunjukkan pada variasi konsentrasi NaOH 1,67M terbentuk zeolit A dengan % kristalinitas sebesar 99,07%. Sedangkan pada NaOH 5M dihasilkan zeolit A dan sodalit dengan masing – masing % kristalinitas sebesar 5,263% dan 68,85%.

Kata kunci: sintesis, hidrotermal, zeolit A, Sodalit

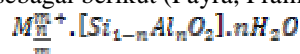
Pendahuluan

Penggunaan energi panas bumi sebagai Pembangkit Listrik Tenaga Panas Bumi (PLTP) memberikan dampak positif pada pembangunan nasional, karena panas bumi merupakan energi terbarukan yang ketersediaannya melimpah. Namun dampak negatif penggunaan panas bumi sebagai sumber energi adalah produksi energi panas bumi menghasilkan limbah. Limbah yang dihasilkan berupa *geothermal brine* dan *sludge*. Limbah padat (*sludge*) berasal dari endapan pada proses pengolahan limbah cair (*geothermal brine*) dan kerak silika dari pipa-pipa instalasi Pusat Listrik Tenaga Panas Bumi (PLTP) (Asy'hari dan Amirulloh, 2010). Salah satu contohnya adalah endapan lumpur yang dihasilkan pada kolom pengendapan di PLTP Dieng setiap bulannya mencapai sekitar 165 ton (Suprpto, 2009). Besarnya limbah panas bumi yang dihasilkan sangat berpotensi sebagai penyebab terjadinya pencemaran lingkungan. Untuk mengatasi permasalahan tersebut, perlu dilakukan usaha untuk meningkatkan pemanfaatan limbah dari geotermal. Melalui rekayasa material, bahan limbah dapat diolah menjadi bahan yang bernilai ekonomis tinggi.

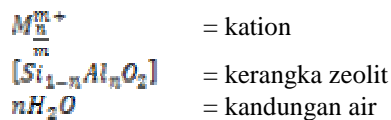
Sampai saat ini, penelitian pemanfaatan limbah geotermal hanyalah sebatas sebagai campuran semen atau diolah menjadi silika. Pada penelitian ini, akan dilakukan proses sintesis limbah geotermal menjadi zeolit sintesis. Hal ini merupakan sesuatu yang baru karena dalam dunia penelitian baru dikembagkan empat jenis limbah yang populer digunakan untuk proses sistesis zeolit yaitu abu sekam padi, abu layang batubara, abu dasar batubara dan limbah padat rumah tangga.

Zeolit sintesis adalah material yang meliki sifat fisik dan kimia yang hampir sama dengan sifak fisik dan kimia zeolit alam. Zeolit merupakan kristal alumina - silika yang mempunyai struktur berongga atau berpori dan mempunyai sisi aktif yang bermuatan negatif yang mengikat secara lemah kation penyeimbang muatan. Zeolit memiliki bentuk kristal yang sangat teratur dengan rongga yang saling berhubungan ke segala arah yang menyebabkan luas permukaan zeolit sangat besar (Lobo, 2003).

Komposisi zeolit dapat dijelaskan sebagai berikut (Payra, Pramatha dan Dutta, 2003) :



Dimana :



Dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis zeolit secara *hydrothermal* dengan bahan dasar lumpur *geothermal* yang didapat dari PLTP Dieng milik PT. Geo Dipa Energy. Hasil akhir sebagai tujuan dari penelitian ini adalah didapatkan zeolit A sebagai unsur tunggal dalam proses sintesis zeolit dengan variasi konsentrasi NaOH.

Metode penelitian

Tahap pertama dalam penelitian ini adalah melakukan karakterisasi pada limbah geotermal dengan pengujian AAS untuk mengetahui komposisi logam dan non logam serta menggunakan pengujian *X-Ray Diffraction (XRD)* untuk mengetahui fase kristalin dan komposisi mineral dari limbah geotermal. Setelah itu dilakukan proses kalsinasi pada suhu 850°C untuk menghilangkan kandungan senyawa organik pada limbah geotermal yang dilanjutkan dengan pengujian AAS dan XRD untuk mengetahui perubahan komposisi kimia dan fase kristalin yang terbentuk setelah kalsinasi.

Pada tahap kedua dilakukan sintesis zeolit berbahan limbah geotermal secara hidrotermal. Sintesis zeolit dimulai dengan membuat larutan natrium aluminat dan natrium silikat. Natrium aluminat dibuat dengan cara melarutkan 4,5 gr Al (OH)₃ sedikit demi sedikit kedalam 100 ml larutan NaOH 5M dengan pengadukan pada suhu 100°C selama 20 menit (Ojha, 2004). Sedangkan natrium silikat dibuat dengan cara melarutkan 3 gr serbuk geotermal kedalam 30 ml larutan natrium aluminat dengan penambahan 30 ml larutan NaOH dengan variasi konsentrasi 1,67M (untuk sampel 1) dan NaOH 5M (untuk sampel 2). Untuk menghasilkan larutan yang homogen, dilakukan pengadukan pada suhu kamar selama 2 jam dengan 300 rpm menggunakan alat *magnetic stirrer*.

Proses sintesis dilakukan secara hidrotermal dengan suhu operasi 100°C selama 5 jam. Hasil yang terbentuk kemudian disaring dengan kertas saring *whatmann* untuk memisahkan antara padatan dan *filtrate*. Padatan yang terbentuk kemudian dicuci dengan larutan *aquabidest*. Padatan lalu dikeringkan dengan *oven* pada suhu 100°C selama 6 jam. Padatan yang dihasilkan dilakukan karakterisasi dengan metode XRD, FTIR dan SEM.

Hasil dan pembahasan

Karakterisasi Serbuk Geothermal

1. Pengujian AAS

Tabel 1 Hasil pengujian AAS sebelum dikalsinasi

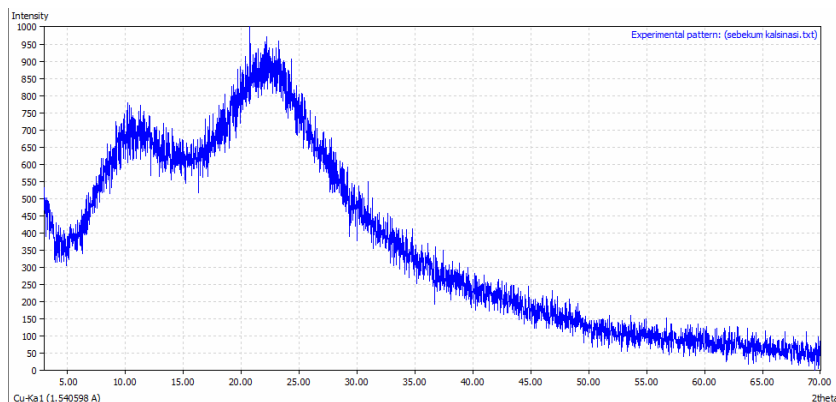
NO	KODE SAMPEL	PARA METER	HASIL PENGUKURAN			METODE
1	Serbuk Geothermal	Al ₂ O ₃	0,0572	0,0533	0,0572	AAS
2		Fe ₂ O ₃	0,1888	0,1926	0,1944	“
3		Na ₂ O	0,5960	0,6216	0,6088	“
4		SiO ₂	49,1000	47,9961	50,2040	“

Tabel 2 Hasil analisis AAS setelah dikalsinasi

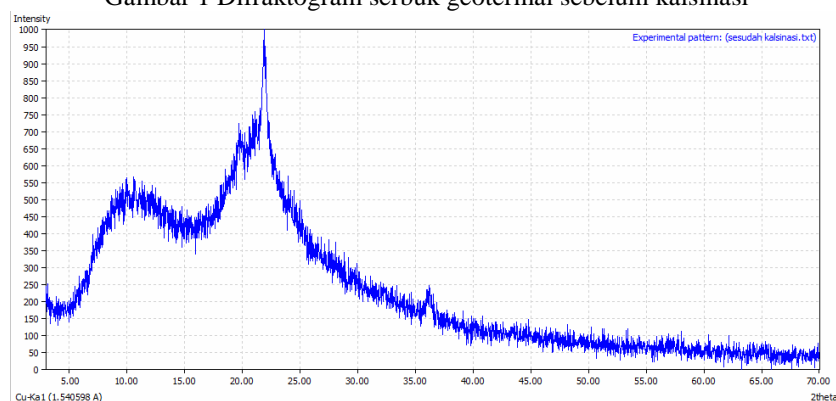
NO	KODE SAMPEL	PARA METER	HASIL PENGUKURAN			METODE
1	Serbuk Geothermal	Al ₂ O ₃	0,1414	0,1394	0,1454	AAS
2		Fe ₂ O ₃	0,4506	0,4551	0,4461	“
3		Na ₂ O	0,7473	0,7729	0,7601	“
4		SiO ₂	80,0426	78,8210	81,2642	“

Tabel 1 dan Tabel 2 merupakan hasil pengujian AAS pada serbuk geotermal sebelum dan setelah kalsinasi. Dari kedua hasil pengujian tersebut didapatkan bahwa setelah kalsinasi terjadi peningkatan kandungan senyawa SiO₂ yang merupakan bahan baku dalam sintesis zeolit dari 49,10 % menjadi 80,0426 % dan senyawa Al₂O₃ dari 0.0059 % menjadi 0.14 %. Karena kandungan Al₂O₃ yang kecil, maka dalam pembuatan larutan natrium alumina dilakukan penambahan Al(OH)₃ (Warsito, Sriatun dan Taslimah, 2009).

2. Pengujian XRD



Gambar 1 Difraktogram serbuk geotermal sebelum kalsinasi

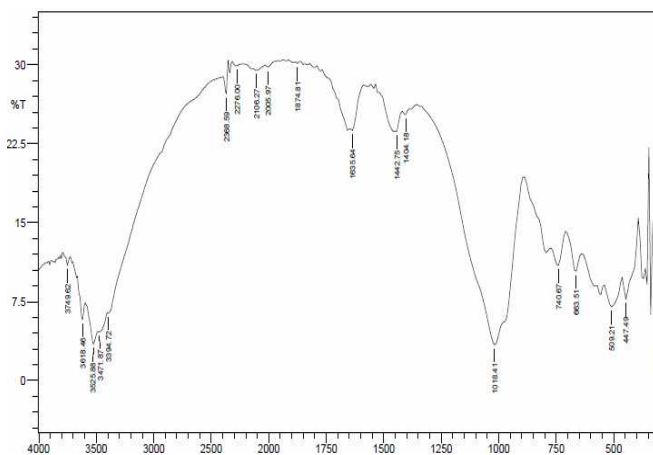


Gamar 2 Difraktogram serbuk geotermal setelah kalsinasi

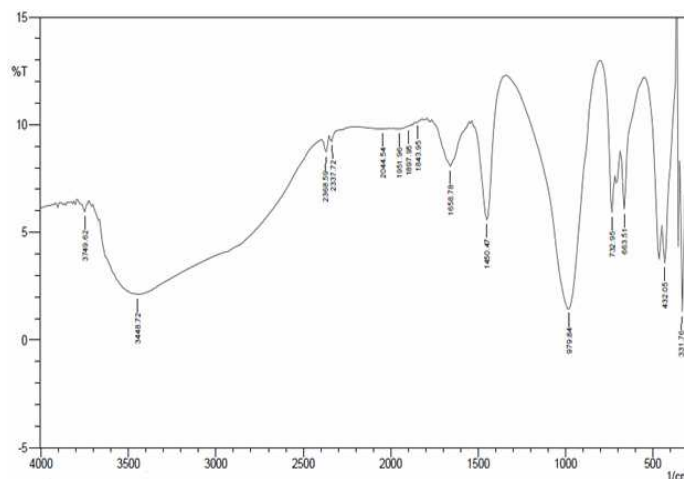
Pada serbuk geotermal sebelum kalsinasi masih dalam bentuk *amorphous* dan belum terbentuk struktur kristal karena hasil pengujian XRD pada Gambar 1 tidak ditemukan adanya *peak* yang dominan. Sedangkan hasil pengujian XRD untuk serbuk geotermal setelah dikalsinasi ditunjukkan yang pada Gambar 2, ditemukan adanya *peak* dominan yaitu pada 2θ 21,91 dan 20,88 yang memiliki intensitas relatif sebesar 100 dan 40. *Peak* tersebut menunjukkan terbentuknya silika mikrokristal yaitu *crystalite* karena sesuai dengan data JCPDS nomer 03-0267 (*crystalite*) yang memiliki *peak* dengan intensitas 100 dan 40 pada 2θ sebesar 21.819 dan 20.984.

Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis

1. Hasil pengujian FTIR



Gambar 4 Spektra FTIR sampel 1



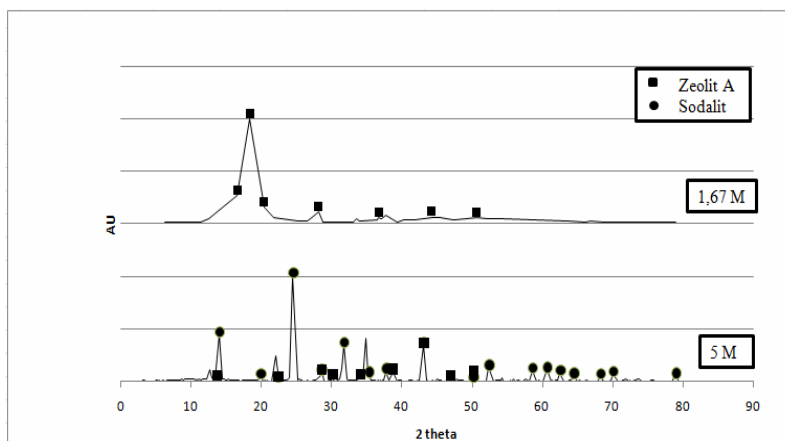
Gambar 5 Spektra FTIR sampel 2

Berdasarkan Gambar 4 dan 5, dapat dilakukan analisa seperti yang tercantum pada Tabel 3. Berdasarkan Tabel 3, bilangan gelombang yang pada Gambar 4 dan 5 menunjukkan keberadaan komposisi pembentuk struktur zeolit yaitu adanya air dan kerangka Si – Al. Perbedaan pada ke 2 sampel tersebut terdapat pada bilangan gelombang 500 – 650 cm^{-1} yang menunjukkan Vibrasi eksternal dari cincin ganda D4R atau D6R. Vibrasi ini merupakan cirri khusus yang membedakan zeolit A dan sodalit. Zeolit A tersusun oleh cincin ganda D4R atau D6R, sedangkan sodalit hanya tersusun dari cincin 4 tunggal (4R) dan cincin 6 tunggal (6R). Jadi hasil FTIR ini semakin memperkuat hasil XRD yang menunjukkan terbentuknya zeolit A pada sampel 1 dan sodalit pada sampel 2.

Tabel 3 Perbandingan spectra FTIR pada sampel 1 dan sampel 2 (Hamdan, 1992)

Keterangan	Bilangan Gelombang (cm^{-1})		
	Standar *	Sampel 1	Sampel 2
Pembukaan Pori	300 - 400	308,61	331.76
Vibrasi bengkokan Si-O/Al-O	420-500	447,49	432.05
Vibrasi eksternal dari cincin ganda D4R atau D6R	500-650	509,21	-
Regangan simetris O-Si-O atau O-Al-O	650-750	740,67	663.51
Regangan asimetris O-Si-O atau O-Al-O	950-1250	1018,41	979.84
Vibrasi tekuk dari molekul air	Sekitar 1600	1635,64	1658.78
Ikatan hydrogen OH	Sekitar 3400	3471,87	3448.72

2. Hasil pengujian XRD



Gambar 3 Difraktogram 2 variasi zeolit hasil sintesis

Padatan hasil sintesis pada kedua sampel mengindikasikan terbentuknya struktur zeolit, yaitu zeolit A dan sodalit karena adanya kesesuaian *peak* dari difraktogram pada Gambar 3 dengan data JCPDS nomor 11-0401 (Sodalite) dan nomor 31-1269 (Zeolit A). Pada sampel 1 dengan NaOH 1,67M hanya ditemukan *peak* dominan yang menunjukkan zeolit A. Sedangkan pada sampel 2 dengan NaOH 5M ditemukan *peak* dominan yang menunjukkan keberadaan struktur sodalit dan zeolit A. Hasil perhitungan % kristalinitas yang terbentuk pada sodalit dan zeolit A dengan menggunakan persamaan *scherrer* sebagai berikut (Hamdan, 1992) :

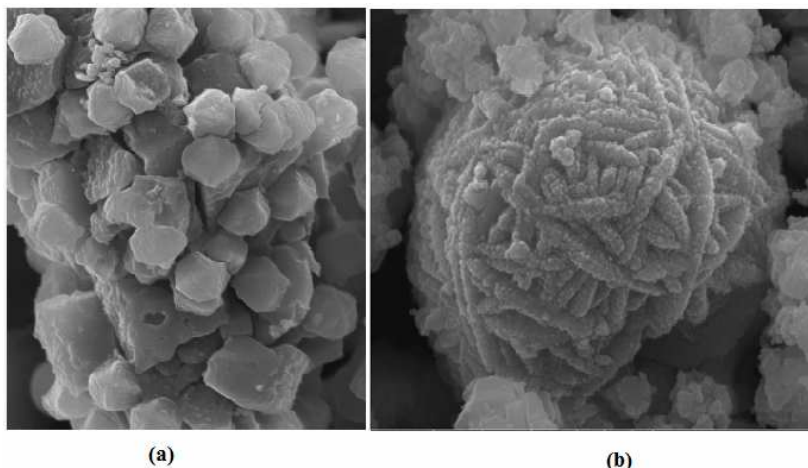
$$\text{Kristalinitas (\%w)} = \frac{\frac{I}{I_0} \text{ sample}}{\frac{I}{I_0} \text{ standard JCPDS}} \times 100\%$$

Dengan menggunakan rumus diatas didapatkan besarnya % kristalinitas zeolit A pada sampel 1 dan sampel 2 masing – masing adalah 99,07% dan 5,263%.

Semakin tinggi konsentrasi NaOH yang digunakan akan berakibat pada penurunan % kristalinitas dan dapat mempengaruhi kemurnian jenis zeolit yang dihasilkan (Wang, 2008). Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3, dengan tingginya konsentrasi NaOH yang digunakan ditemukan adanya sodalit dengan % kristalinitas sebesar 68,85% yang jauh lebih dominan terhadap % kristalinitas zeolit A.

NaOH dalam sintesis zeolit merupakan aktivator selama peleburan untuk membentuk garam silikat dan aluminat yang larut didalam air, kemudian berperan dalam pembentukann zeolit selama proses hidrotermal. Semakin besar konsentrasi NaOH yang digunakan maka akan semakin banyak ion Na⁺ yang bereaksi dengan SiO₂ membentuk natrium silikat. Tetapi dengan semakin besar konsentrasi NaOH akan mengakibatkan turunnya rasio SiO₂/Al₂O₃ (Yoshimura, 2001).

Hasil pengujian SEM



Gambar 6 Hasil pengujian SEM (a) sampel 1 dan (b) sampel 2

Gambar 6 merupakan hasil pengujian SEM pada kedua sampel. Bentuk kubus dengan ukuran yang lebih besar merupakan kristal dari zeolit A (a). Sedangkan kubus dengan ukuran lebih kecil dan halus serta memanjang yang saling berikatan merupakan bentuk dari kristal sodalit (b) (Wajima, 2005). Dari Gambar 6 (b) kubus dengan ukuran kecil yang saling berikatan membentuk geometri memanjang lebih dominan jika dibandingkan dengan kubus yang berukuran lebih besar. Hal ini sesuai dengan perhitungan kristalinitas yang menunjukkan sodalit terbentuk paling banyak yaitu sebesar 68,85% dan zeolit A hanya sebesar 5,263% pada suhu operasi 100^oC selama 5 jam. Sedangkan pada Gambar 6 (a), kristal yang dihasilkan seluruhnya berbentuk kubik karena tingginya % kristalinitas yang mencapai 99,07%.

Kesimpulan

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

1. Serbuk *geothermal* memiliki kandungan silika dan alumina sebesar 80.0366% dan 0.14206% sehingga dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam sintesis zeolit.
2. Zeolit yang disintesis dari serbuk *geothermal* mengasilkan seluruhnya zeolit A pada variasi NaOH 1,67M dengan % kristalinitas zeolit A sebesar 99,07% dan menghasilkan zeolit A dan sodalit pada variasi NaOH 5M dengan % kristalinitas zeolit A hanya sebesar 5,263%.
3. Semakin besar konsentrasi NaOH yang digunakan akan memperkecil % kristalinitas dari zeolit yang dihasilkan.

Daftar Pustaka

- Saptadji, 1998, *Teknik Panas Bumi*, ITB, Bandung.
- Safitri, W., 2008, *Potensi Energi Panas Bumi di Indonesia*, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Jakarta.
- Bourcier, B., 2005, *Mining Geothermal Resources*, Lawrence Livermore National Laboratory, U.S.A..
- Asy'hari, K. dan Amirulloh, A., 2010, *Sintesa Silika Gel dari Geothermal Sludge dengan Metode Caustic Digestion*, Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS. Surabaya.
- Widiawati, 2005, *Ragam Zeolit pada berbagai konsentrasi Natrium Aluminat*, Fakultas matematika dan ilmu pengetahuan alam UNS. Surakarta.
- Putro, Andhi Laksono dan Prasetyoko, Didik., *Abu Sekam Padi Sebagai Sumber Silika Pada Sintesis Zeolit ZSM-5 Tanpa Menggunakan Templat Organik*, Akta Kimindo Vol. 3 No. 1 Oktober 2007 : 33 – 36, Laboratorium Kimia Anorganik Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Keputih, Surabaya 60111.
- Warsito, Sri., Sriatun dan Taslimah, *The Influence Of Cetyltrimethylammonium bromide (n-CTMABr) Surfactant Addition On Zeolite -Y Synthesis*, Kimia Anorganik, Jurusan kimia, Fak. MIPA, Universitas Diponegoro, Semarang.
- Prasetyoko, D., Endud, S., Ramli, Z., Hamdan, H., dan Sulikowski, B., 2005, *Conversion of rice husk ash to zeolite beta*. Waste Management (26): 1173–1179.
- Foletto, E. L., Castoldi, M. M., Oliveira, L. H., Hoffmann, R., and Jahn, S. L., *Conversion Of Rice Husk Ash Into Zeolitics Materials*, Latin American Applied Research 39:75-78 (2009), Chemical Engineering Department, Federal Universtiy of Santa Maria, 97150-900, Santa Maria,RS, Brazil.
- Chayakorn, B. and Pesak, R., *Synthesis of Zeolite A Membrane from Rice Husk Ash*, Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.19 No.2 pp.79-83, 2009, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.
- Ojha, K., Pradhan, N., dan Samanta, A., 2004, *Zeolite from fly ash: synthesis and characterization*. Bull. Mater. Sci.(27) : 555–564. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721 302, India.
- Wang, C. F., Sheng Li, J., Jun Wang, L., Sun, X. Y., *Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method*, Journal of Hazardous Materials 155 (2008) 58–64. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, PR China.
- Adamczyk, Z. and Bialecka, B., *Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Polish Coal Fly Ash*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 14, No 6 (2005), 713-719.
- Murayama, N., Takahashi, T., Shuku, K., Lee, H., Shibata, J., *Effect of reaction temperature on hydrothermal syntheses of potassium type zeolites from coal fly ash*, International Journal of Mineral Processing 87 (2008) 129–133, Department of Chemical Energy and Environmental Engineering, Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University, Japan, 3-3-35, Yamate-cho, Suita-shi, Osaka, 564-8680 Japan.
- Jumaeri, W., Astuti dan Lestari W.T.P., *Preparasi dan Karakterisasi Zeolit dari Abu Layang Batubara secara Alkali Hidrotermal*, Reaktor, Vol. 11 No.1, Juni 2007, Hal. : 38-44.
- Londar, E., Fansuri, H., Widiastuti, Nurul., *Pengaruh Karbon Terhadap Pembentukan Zeolit dari Abu Dasar Batubara dengan Metode Hidrotermal Langsung*, Laboratorium Kimia Anorganik, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Keputih, Surabaya 60111.
- Sallam, Maysson, *Zeolite synthesis from municipal solid waste ash using fusion and hydrothermal treatment*, 2006, *Theses and Dissertations*. Paper 2688. University of South Florida.
- Suprpto, S. J., 2009, "Panas Bumi Sebagai Sumber Energi dan Penghasil Emas", Warta Geologi Volume 4 No. 2, Bandung.
- Syakur, A., Tumiran, Berahim, H., Rochmadi, 2011, "Pengujian Karakteristik Limbah Pasir PLTP Dieng Sebagai Bahan Pengisi Isolator Resin Epoksi Silane", Jurnal Rekayasa Elektrika Vol. 9, No. 4.
- Milton, Robert M. *Molecular Sieve Science and Technology in Occelli*, Mario L., Robson, Harry E (editor), 1989, *Zeolite Synthesis*, Louisiana State University, Washington DC. U.S.A.
- Barrer, R.M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites in Occelli*, Mario L., Robson, Harry E (editor), 1989, *Zeolite Synthesis*. Louisiana State University. Washington DC. U.S.A.
- Payra, Pramatha dan Dutta, Prabir K., *Zeolite : A Primer*, The Ohio State University, Columbus Ohio. U.S.A. in Auerbach, Scott M. Carrado, Kathleen A & Dutta, Prabir K (editor), 2003, *Handbook Of Zeolite Science And Technology*, The Ohio State University Columbus Ohio, U.S.A..
- Byrappa, K., Yoshimura, Masahiro., 2001, *Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites in Handbook Of Hydrothermal Technology*, University of Mysore Manasagangotri Mysore, India & Tokyo Institute of Technology Yokohama, Japan.