

## Sintesis Zeolit NaP Berbahan Dasar *Red Mud* Bauksit Menggunakan Metode Hidrotermal pada Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

### *Synthesis of NaP Zeolite Based on Bauxite Red Mud Using Hydrothermal Method on Mole Ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Variations*

Nur Eviva<sup>a</sup>, Anis Shofiyani<sup>a\*</sup>, Endah Sayekti<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Tanjungpura, Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi, Pontianak 78124, Kalimantan Barat, Indonesia

\*Email : [anis.shofiyani@chemistry.untan.ac.id](mailto:anis.shofiyani@chemistry.untan.ac.id)

(Received 7 December 2022; Revised 17 March 2023; Accepted 29 May 2023; Published 31 May 2023)

#### Abstrak

*Red mud* merupakan limbah industri bauksit berupa lumpur berwarna coklat kemerahan yang memiliki alkalinitas tinggi. *Red mud* juga memiliki kandungan silika dan alumina cukup tinggi, yang dapat dimanfaatkan menjadi bahan baku dalam pembuatan zeolit. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis zeolit NaP dengan kemurnian tinggi dari *red mud* pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sintesis diawali dengan netralisasi *red mud*, diikuti dengan dekomposisi menggunakan metode alkali fusi pada rasio *red mud*:NaOH = 1:1 (b/b). Filtrat hasil alkali fusi diatur pada rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  masing-masing 2,0; 2,5; 3,0; dan 4,0 dengan menambahkan natrium silikat, dilanjutkan dengan proses hidrotermal pada suhu 120°C selama 16 jam. Padatan zeolit yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan XRD dan spektrofotometri FTIR. Hasil XRD memperlihatkan bahwa zeolit yang terbentuk pada seluruh variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang dipelajari adalah jenis NaP dengan kemurnian tinggi dengan tidak dijumpainya fase kristal zeolit lainnya sebagai pengotor. Struktur zeolit yang terbentuk adalah tetragonal dengan derajat kristalinitas sebesar 74,54%; 76,47%; 78,94%; 75,64% dan ukuran kristal 80,2286; 54,3437; 37,7099 dan 40,1226 nm, masing-masing untuk zeolit dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  2,0; 2,5; 3,0; dan 4,0. Berdasarkan hasil penelitian, zeolit NaP murni dapat disintesis dari bahan dasar *red mud* menggunakan metode hidrotermal pada rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0 - 4,0$ .

Kata kunci: hidrotermal, rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , *red mud*, zeolit NaP

#### Abstract

*Red mud* is a bauxite industrial waste of reddish-brown mud with high alkalinity. *Red mud* has relatively high silica and alumina content, so it can be utilized as a raw material in the synthesis of zeolite. This study aims to synthesize high-purity NaP zeolite from *red mud* at various  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mole ratios. The synthesis begins with neutralizing the *red mud*, followed by decomposition using the alkaline fusion method at a ratio of *red mud*:NaOH = 1:1 (w/w). The filtrate produced by the alkaline fusion was adjusted to the mole ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0; 2.5; 3.0; \text{ and } 4.0$ , respectively, by adding sodium silicate, followed by a hydrothermal process using an autoclave at 120°C for 16 hours. The synthesized zeolites were characterized using XRD and FTIR spectrophotometry. The XRD results showed that the zeolite produced in all variations of the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mole ratio studied was a type of high-purity NaP with no other zeolite crystalline phases found as impurities. The structure formed is tetragonal with a degree of crystallinity of 74.54%; 76.47%; 78.94%; 75.64%, and crystal size 80.2286; 54.3437; 37.7099 and 40.1226 nm for zeolite with  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mole ratio 2.0; 2.5; 3.0; and 4.0, respectively. Based on the results of the study, pure NaP zeolite can be synthesized from *red mud* material using the hydrothermal method at the ratio of moles  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0 - 4.0$ .

Keywords: hydrothermal, *red mud*,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio, zeolite NaP



## 1. Latar Belakang

Bijih bauksit merupakan salah satu sumber daya alam yang dimanfaatkan untuk memproduksi alumina. Provinsi Kalimantan Barat merupakan daerah yang memiliki sumber daya bijih bauksit mencapai 3.268,53 juta ton bijih, dan cadangan sebesar 1.129,15 juta ton [1]. Produksi tersebut semakin meningkat seiring dengan tingginya penggunaan alumina dalam kehidupan sehari-hari. Salah satu perusahaan di Kalimantan Barat yang mengolah bijih bauksit menjadi alumina menggunakan metode Bayer adalah PT. *Indonesia Chemical Alumina* (ICA) yang terletak di Tayan Hilir, Kabupaten Sanggau. Metode Bayer adalah metode ekstraksi alumina dari bauksit menggunakan larutan NaOH yang menghasilkan produk samping berupa limbah residu alumina (*red mud*) sekitar 1 sampai 1,5 kali dalam setiap 1 ton bauksit yang diolah [2].

*Red mud* merupakan limbah berupa lumpur berwarna coklat kemerahan yang memiliki alkalinitas yang tinggi. Berdasarkan hasil analisis menggunakan XRD, *red mud* yang berasal dari PT. ICA memiliki komposisi SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O masing-masing sebesar 7,09%; 25,40%; 34,30%; 6,35%; 4,64%; 2,59%; 0,40%; 0,19% dan komposisi lainnya sebesar 19,04% [3]. Menurut data yang dilaporkan oleh Tim Puslitbang Tekmira (2015), *red mud* yang dihasilkan oleh PT. ICA dapat mencapai 266.000 ton per tahun, sehingga perlu dilakukan upaya untuk memanfaatkan *red mud* menjadi produk yang memiliki nilai fungsional dan ekonomi yang tinggi [4]. Kandungan senyawa alumina-silika yang cukup tinggi pada *red mud* merupakan sumber potensial untuk sintesis zeolit.

Sintesis zeolit dapat dilakukan menggunakan berbagai metode, diantaranya adalah hidrotermal, ionotermal, *solid-state* atau *quasi solid-state*, solvotermal, dan banyak jenis pengembangan metode lainnya [5]. Diantara metode-metode tersebut, hidrotermal merupakan salah satu metode sintesis yang banyak digunakan. Metode hidrotermal merupakan metode kristalisasi pada sistem tertutup dengan memanfaatkan suhu >100°C dan tekanan >1 atm. Kelebihan metode sintesis hidrotermal adalah sintesis hidrotermal dapat menghasilkan nanomaterial dengan kehilangan bahan yang minimal. Komposisi nanomaterial yang disintesis dapat dikontrol

dengan baik melalui reaksi kimia fase cair atau multi-fase dalam reaktor terisolasi [5], sehingga dapat dihasilkan produk dengan kemurnian yang tinggi.

Salah satu tipe zeolit yang banyak dikembangkan untuk pemisahan dan pemurnian adalah NaP. Zeolit NaP mempunyai struktur gismondin (GIS) dengan ukuran pori yang kecil [6], lebih kecil dibandingkan zeolit FAU, LTA, dan MFI [7]. Karena ukuran porinya yang sangat kecil tersebut, zeolit NaP banyak diaplikasikan untuk pemisahan gas [7], penghilangan logam berat Cs, Sr, dan Ni [8], penghilangan limbah ammonium, limbah radioaktif, ekstraksi potassium dari air laut, dan bahan pelunak air [9] atau menurunkan COD pada air limbah [10], serta untuk penyerap uap air [11].

Proses sintesis zeolit Na-P dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, waktu kristalisasi, suhu kristalisasi, dan lama pengadukan. Beberapa hasil penelitian melaporkan bahwa jenis bahan baku yang berbeda juga dapat menghasilkan tipe zeolit yang berbeda, terkait dengan komposisi alumina-silika yang dimiliki serta karakteristik instrinsik material penyusunnya.

Rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menjadi salah satu faktor penting dalam sintesis zeolit karena struktur primer zeolit dibentuk oleh kerangka tiga dimensi yang tersusun oleh tetrahedral [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> dan [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>. Beberapa penelitian menyebutkan bahwa rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dari sumber bahan baku yang berbeda dapat menghasilkan tipe zeolit yang berbeda. Garcia *et al.* melaporkan bahwa zeolit yang disintesis dari bahan dasar PQP dengan rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 2,2 akan menghasilkan zeolit A, sedangkan pada rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 2,2 diperoleh zeolit X, zeolit Y dan zeolit P [12]. Zhang *et al.* yang melakukan sintesis zeolit dari bahan-bahan kimia murni melaporkan bahwa pada rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,5 dihasilkan zeolit A, sedangkan pada rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,5-3,5 dihasilkan zeolit X dengan kemurnian yang tinggi [13]. Di sisi lain, Hildebrando *et al.* melaporkan bahwa Zeolite NaP murni dapat disintesis dari bahan dasar kaolin pada rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,5-5,0 [6].

Penelitian-penelitian tentang sintesis zeolit dari sumber *red mud* bauksit juga telah banyak dilakukan. Hasil-hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa pada variabel terkontrol



dapat dihasilkan zeolit tipe X [14], faujasit dan gismondin [15], zeolite linde type-A (LTA) [16] serta ZSM-5 [17]. Secara khusus, Septiansyah dan Santi [1] berhasil mensintesis zeolit NaP dari *tailing* atau *red mud* bauksit menggunakan metode fusi alkali dilanjutkan dengan kristalisasi dalam reaktor hidrotermal. Penelitian tersebut melaporkan bahwa zeolit NaP dengan kemurnian >90% dapat diperoleh pada waktu kristalisasi selama 12 jam, namun tidak dipelajari pengaruh rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terhadap jenis atau tipe zeolit yang dihasilkan.

Dari hasil-hasil penelitian yang ditelusuri, penelitian pemanfaatan *red mud* bauksit sebagai bahan dasar sintesis zeolit tipe NaP menarik untuk dipelajari lebih lanjut dengan mengkaji pengaruh rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terhadap karakteristik zeolit NaP yang dihasilkan.

## 2. Metodologi

### Preparasi Sampel Red Mud

Sampel *red mud* diperoleh dari PT. ICA, Tayan, Kalimantan Barat. *Red mud* dalam bentuk lempung dicuci dengan larutan HCl 0,05 M hingga pH bilasan menjadi netral (pH 6-7). Padatan selanjutnya disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C. Setelah kering, sampel digerus menggunakan mortar kemudian diayak menggunakan ayakan berukuran 200 mesh untuk mendapatkan ukuran sampel yang seragam. Sebelum digunakan sebagai bahan dasar sintesis zeolit, senyawa besi yang terkandung di dalam sampel *red mud* terlebih dahulu dipisahkan menggunakan magnet *neodymium*.

### Dekomposisi Red Mud Menggunakan Metode Alkali Fusi

Dekomposisi dilakukan pada suhu 500-600°C dengan rasio *red mud*:NaOH = 1:1 (b/b) selama 3 jam. Hasil dekomposisi atau produk fusi alkali yang dihasilkan didinginkan dalam desikator dan ditimbang untuk mengetahui berat hasil fusi [18].

Produk fusi alkali yang dihasilkan dari proses sebelumnya digerus dan dilarutkan dengan akuades dengan perbandingan padatan:akuades= 1:20 (b/v) sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Campuran yang dihasilkan kemudian disaring untuk memisahkan filtrat dan residu. Filtrat yang diperoleh diupayakan menjadi setengah dari volume awal. Filtrat digunakan sebagai prekursor pada proses selanjutnya. Untuk mengetahui komposisi SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang

terkandung didalam filtrat dan residu, dilakukan analisis menggunakan XRF (PANalitycal Epsilon3).

### Sintesis Zeolit Menggunakan Metode Hidrotermal

Pembuatan zeolit dilakukan dengan cara mencampurkan filtrat produk fusi alkali, larutan NaOH 5 M dan natrium silikat (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) dengan variasi seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi bahan sintesis zeolit

Bahan Penyusun	Rasio SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	2,0	2,5	3,0	4,0
NaOH 5M (mL)	10	10	10	10
Filtrat alkali fusi (mL)	87,4	85,2	82,9	78,5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> yang ditambahkan (mL)	2,6	4,8	7,1	11,5
Total volume (mL)	100	100	100	100

Campuran sesuai komposisi pada Tabel 1 diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam, selanjutnya dimasukkan ke dalam autoklaf hidrotermal. Kristalisasi dilakukan pada suhu 120°C selama 16 jam. Kristal zeolit yang terbentuk disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH filtrat 9, kemudian padatan zeolit dikeringkan dalam oven pada suhu 105° selama 2 jam. Produk zeolit hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD (PHILIPS-binary) dan spektrofotometri FTIR (Shimadzu 820 IPC).

## 3. Hasil dan Pembahasan

### Karakteristik Red Mud dari PT. ICA

Karakterisasi awal dilakukan dengan metode XRF untuk mengetahui persentase komposisi unsur kimia dalam *red mud*. Hasil analisis XRF memperlihatkan bahwa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> merupakan senyawa mayor. Selain komponen tersebut komponen lain dalam persentase yang lebih kecil seperti MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub> dan lain-lain. Hasil analisis XRF *red mud* disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi *red mud* berdasarkan hasil XRF

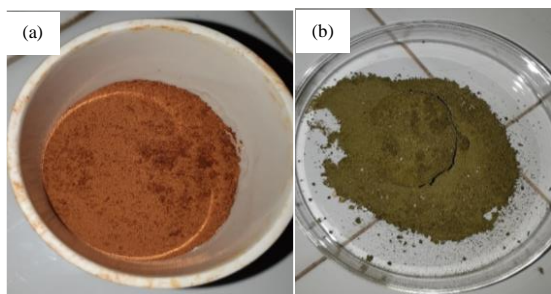
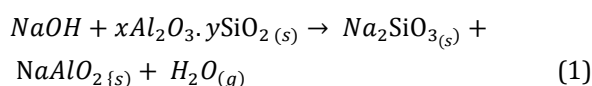
Komponen oksida	Berat relatif (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,16
SiO <sub>2</sub>	18,09
MgO	4,46
TiO <sub>2</sub>	3,47
CaO	3,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,56
K <sub>2</sub> O	0,21
Lainnya	0,51



Dari Tabel 2 dapat diketahui bahwa silika dan alumina yang terkandung dalam *red mud* memiliki persentase masing-masing sebesar 18,087% dan 18,16%. Kandungan silika dan alumina dalam *red mud* yang cukup tinggi dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku material berbasis alumina-silikat seperti zeolit.

### Dekomposisi *Red Mud* Menggunakan Metode Alkali Fusi

Pada proses fusi alkali terjadi reaksi antara NaOH dengan senyawa alumina silika dalam *red mud* membentuk garam natrium silikat dan garam natrium aluminat. Reaksi yang terjadi dalam proses fusi alkali ditunjukkan pada persamaan reaksi (1) [19]



Gambar 1. (a) Sampel sebelum alkali fusi, (b) produk hasil alkali fusi

Produk alkali fusi yang diperoleh dari penelitian ini berupa padatan yang berwarna kehijauan. Padatan berwarna kehijauan yang terbentuk tersebut menunjukkan bahwa *red mud* dan NaOH telah melebur dan membentuk garam alkali. Warna hijau yang terbentuk mengindikasikan keberadaan komponen besi Fe(II) pada *red mud*. Produk fusi alkali yang dihasilkan bersifat higroskopis sehingga cepat bereaksi dengan uap air.

Garam aluminat dan silikat yang dihasilkan dari proses alkali fusi dapat larut dalam air, sedangkan besi oksida tidak dapat larut [20]. Hal ini dikonfirmasi dengan hasil XRF dimana pada filtrat alkali fusi, komposisi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> turun sangat signifikan (menjadi 0,31%), sedangkan komposisi berat relatif Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan SiO<sub>2</sub> mengalami peningkatan (menjadi 27,44% dan 22,82%). Kelarutan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam basa lebih besar dibandingkan SiO<sub>2</sub>, ditandai dengan komposisi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang lebih tinggi

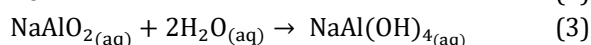
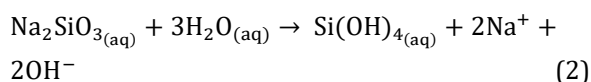
dibandingkan SiO<sub>2</sub> pada hasil XRF, seperti terlihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Komponen oksida dalam padatan hasil alkali fusi

Komponen oksida	Berat relatif (%)	
	Filtrat hasil fusi alkali	Residu hasil fusi alkali
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	57,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,44	9,72
SiO <sub>2</sub>	22,82	16,34
TiO <sub>2</sub>	0,13	4,23
CaO	3,79	3,03
K <sub>2</sub> O	1,57	0,10

### Karakteristik Zeolit Hasil Sintesis

Sintesis zeolit dilakukan dengan menggunakan natrium silikat hasil fusi alkali sebagai prekursor. Bahan lain yang ditambahkan dalam pembuatan zeolit adalah larutan Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> dan larutan NaOH 5,0 M. Larutan Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> digunakan sebagai sumber silika tambahan, sedangkan larutan NaOH berfungsi sebagai *mineralizer*. Penggunaan NaOH sebagai *mineralizer* karena pada struktur zeolit yang berbentuk tetrahedral, kedudukan atom pusat ditempati oleh atom Al yang berkoordinasi dengan 4 atom oksigen pada sudut-sudutnya, sehingga atom Al pada struktur akan bermuatan negatif, sehingga dibutuhkan kation-kation lain seperti Na<sup>+</sup> yang terdapat untuk menyeimbangkan muatan zeolite [21]. *Mineralizer* merupakan suatu senyawa yang ditambahkan pada larutan encer untuk mempercepat proses kristalisasi dengan cara meningkatkan kemampuan melarutnya. Kapasitas air pada suhu dan homogenitas yang tinggi tidak mampu untuk melarutkan zat dalam proses pengkristalan, sehingga diperlukan penambahan *mineralizer* agar dapat mempercepat proses pengkristalan [22]. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:

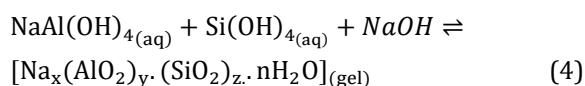


Reaksi pada persamaan (2) dan (3) merupakan tahap hidrolisis pada sintesis zeolit, dimana bahan prekursor terhidrolisis dengan adanya penambahan air pada kondisi basa menghasilkan sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya).

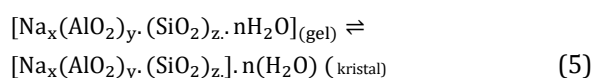
Pada proses pencampuran natrium aluminat dan natrium silikat diperoleh hasil berupa gel



berwarna putih. Hal ini menunjukkan terjadinya proses polimerisasi silikat dan aluminat. Pembentukan kristal zeolit terjadi dari proses kondensasi disertai polimerisasi spesies aluminat dan silikat dalam larutan jenuh. Pada penelitian ini terdapat 2 fasa yaitu fasa padat sebagai gel amorf dan fasa larutan sebagai larutan lewat jenuh. Kedua fasa ini berada pada keadaan setimbang, dimana gel amorf akan larut dan mengalami penataan struktur kembali untuk membentuk bibit inti kristal atau mengalami nukleasi [23]. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:



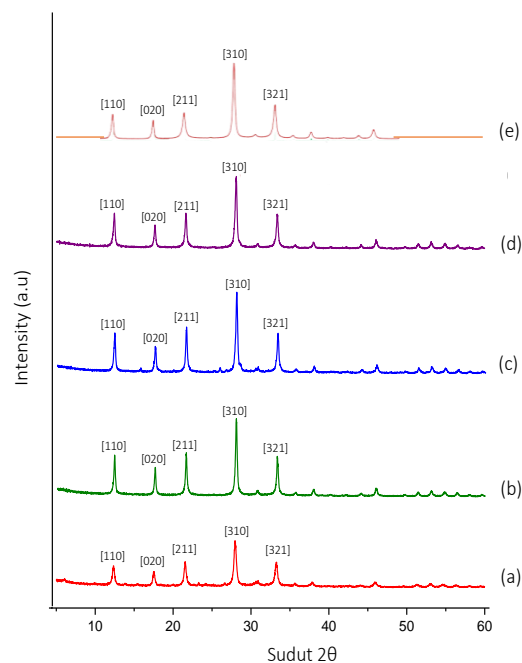
Gel (*slurry*) yang berwarna putih dari masing-masing variasi kemudian dimasukkan ke dalam reaktor hidrotermal dan dipanaskan pada suhu 120°C selama 16 jam. Proses hidrotermal bertujuan untuk menyempurnakan pertumbuhan inti kristal dan menyeragamkan kristal zeolit yang terbentuk. Pada proses hidrotermal, inti kristal akan terbentuk dan saling bergabung membentuk struktur kristalin yang lebih kompak (kristalisasi). Proses kristalisasi ini terjadi secara kontinyu, diawali dengan reaksi kondensasi dan diikuti oleh polimerisasi larutan jenuh membentuk ikatan Si-O-Al dan menghasilkan kluster yang berukuran nano. Nanokluster ini selanjutnya mengalami penataan menjadi agregat yang lebih besar melalui pemanasan [24]. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:



Hasil proses hidrotermal yang diperoleh pada penelitian ini berbentuk padatan berwarna putih dalam larutan jenuh. Hasil proses hidrotermal memiliki pH 13, yang menandakan terdapat NaOH berlebih dalam larutan. Hasil yang diperoleh kemudian disaring untuk memisahkan padatan dan larutan yang terbentuk. Padatan yang terbentuk kemudian dicuci berulang menggunakan akuades hingga pH mencapai 9, dan dikeringkan pada suhu 105°C. Produk sintesis zeolit yang dihasilkan berupa padatan kering berwarna putih. Produk zeolit dikarakterisasi menggunakan XRD dan spektrofotometer FTIR.

### Karakterisasi Zeolit Hasil Sintesis

Karakterisasi zeolit hasil sintesis dilakukan menggunakan XRD untuk mengidentifikasi tipe



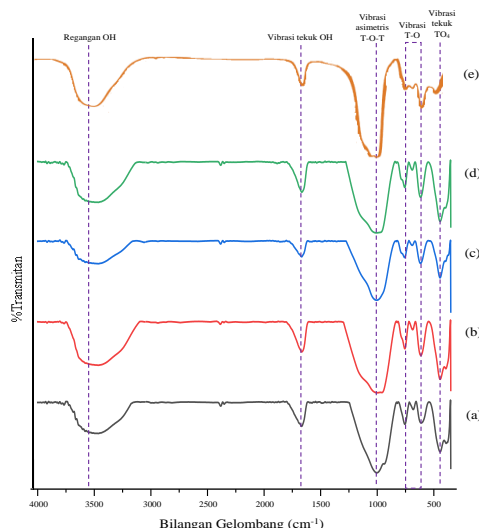
Gambar 2. Difraktogram zeolit hasil sintesis pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a) 2,0; (b) 2,5 (c) 3,0 (d) 4,0 (e) zeolit NaP standar (JCPDS No. 97-000-9550)

mineral, struktur kristal, kristalinitas dan ukuran kristal zeolit yang dihasilkan. Analisis XRD dilakukan pada rentang sudut  $2\theta$  antara 5-60°. Difraktogram zeolit sintesis dengan variasi rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  2,0; 2,5; 3,0 dan 4,0 ditampilkan pada Gambar 2.

Difraktogram zeolit pada semua variasi rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  memperlihatkan nilai  $2\theta$  pada 12,5°; 17,7°; 21,7°; 28,2° dan 33,5°, masing-masing untuk nilai  $d_{\text{hkl}}$  [110], [020], [211], [310], dan [321]. Puncak-puncak ini adalah puncak karakteristik zeolit NaP sesuai referensi JCPDS No. 97-000-9550. Hasil XRD memperlihatkan bahwa pada seluruh variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang diteliti, tipe zeolit yang dihasilkan adalah NaP dan tidak mengandung fase kristal zeolit lainnya sebagai pengotor. Berdasarkan hal tersebut, dapat disimpulkan bahwa produk zeolit yang disintesis pada rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0-4,0$  merupakan zeolit NaP dengan kemurnian tinggi. Pola difraktogram memperlihatkan bahwa peningkatan rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  tidak menyebabkan perubahan posisi puncak namun mengubah intensitasnya. Perubahan intensitas puncak tersebut mengindikasikan adanya perbedaan-ukuran kristal.

Zeolit hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR untuk melacak perubahan gugus fungsi karakteristik pada





Gambar 3. Spektrum FTIR zeolit hasil sintesis pada variasi rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) 2,0; (b) 2,5 (c) 3,0 (d) 4,0

variasi sintesis yang dipelajari. Serapan FTIR pada rentang bilangan gelombang 500-400cm<sup>-1</sup> ditunjukkan pada Gambar 3.

Spektrum FTIR dari masing-masing variasi hasil sintesis zeolit menunjukkan bahwa puncak serapan dari semua sampel mempunyai pola yang mirip. Serapan pada bilangan gelombang 3700-3200 cm<sup>-1</sup> dari regangan O-H diikuti vibrasi tekuknya pada 1800-1600 cm<sup>-1</sup> menunjukkan keberadaan molekul air yang terikat pada permukaan zeolit.] Serapan karakteristik zeolit ditunjukkan pada bilangan gelombang 430-470 cm<sup>-1</sup>; 605-744 cm<sup>-1</sup>; dan 981-1006 cm<sup>-1</sup>, masing-masing mengonfirmasi vibrasi tekuk dari gugus TO<sub>4</sub> (dengan T adalah Si atau Al); vibrasi ikatan dari Si-O dan Al-O; dan vibrasi ulur internal asimetris T-O-T [25]. Dari hasil FTIR diperlihatkan bahwa tidak terdapat puncak baru dan puncak serapan yang berbeda pada setiap variasi. Hasil FTIR tersebut menguatkan data XRD dimana variasi rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tidak berpengaruh terhadap kemurnian produk zeolit NaP yang diperoleh. Hasil yang sama dilaporkan oleh Sharma *et al.* [11], yang melaporkan bahwa sintesis zeolit pada rasio Si/Al 5-11 dapat diperoleh jenis NaP1 dengan kemurnian yang tinggi.

**Struktur Kristal, Kristalinitas dan Ukuran Kristal Zeolit Hasil Sintesis pada Variasi Rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Difraktogram zeolit hasil sintesis seluruh variasi memperlihatkan karakteristik zeolit NaP yang mempunyai struktur kristal tetragonal dengan rumus molekul Na<sub>6</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>32</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>. Hal

serupa dilaporkan oleh Hildebrando *et al.* [6] yang mensintesis zeolit dari prekursor kaolin. Hasil penelitian tersebut melaporkan bahwa struktur kristal tetragonal zeolit dapat terbentuk pada rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 3,5 dan 4,0.

Berdasarkan difraktogram yang dihasilkan, ditentukan kristalinitas dan ukuran kristal zeolit. Persen kristalinitas dihitung menggunakan metode luas puncak terintegrasi, sedangkan ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan *Debye-scherrer*. Hasil perhitungan ukuran kristal dan kristalinitas zeolit hasil sintesis pada masing-masing variasi rasio mol dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Ukuran kristal dan persen kristalinitas zeolit pada variasi rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rasio mol SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sudut 2θ (°)	FWHM	Rata-rata FWHM	%Kristalinitas	Rerata ukuran kristal (nm)
2	12.3566	0.0836	0,1241	74,54	80,2286
	17.5269	0.2342			
	21.5157	0.0669			
	27.9410	0.1020			
	33.2627	0.1338			
2,5	12.3608	0.1338	0,1405	76,47	54,3437
	17.5761	0.1673			
	21.5660	0.1506			
	27.9720	0.1506			
	33.2587	0.1004			
3	12.3844	0.1673	0,1673	78,94	37,7099
	17.6481	0.1506			
	21.6035	0.1840			
	28.0165	0.2175			
	33.3213	0.1171			
4	12.4340	0.1171	0,1251	75,64	40,1226
	17.6814	0.1004			
	21.6062	0.1224			
	28.0539	0.2040			
	33.3257	0.0816			

Data pada Tabel 3 memperlihatkan bahwa semakin tinggi rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maka nilai rata-rata FWHM (*Full Width Half Maximum*) relatif naik dan semakin tinggi juga persentase kristalinitasnya. Puncak-puncak yang tinggi dan sempit pada difraktogram menandakan kristalinitas zeolit yang tinggi, sedangkan puncak-puncak yang lebar menandakan bahwa kristalinitas relatif rendah [26] Perbedaan intensitas ini terjadi karena jumlah bidang kristal yang dihasilkan pada pada masing-masing sampel berbeda, sehingga jumlah sinar yang dipantulkan dari bidang kristal juga akan berbeda. Sampel yang mampu memantulkan sinar lebih banyak akan menghasilkan intensitas yang tinggi yang menandakan kristalinitas dari produk zeolit yang dihasilkan juga semakin tinggi. Dari hasil penelitian, rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terlihat tidak berpengaruh terhadap kristalinitas karena



kristalinitas produk zeolit yang dihasilkan relatif sama yaitu pada rentang 74-78%.

Ukuran kristal yang kecil menyebabkan jarak antarpartikel menjadi kecil, sehingga struktur kristal yang terbentuk semakin rapat [27]. Hasil penelitian menunjukkan bahwa produk zeolit NaP yang dihasilkan tergolong sebagai nanokristal dengan ukuran <100 nm.

**Perbandingan Zeolit Hasil Sintesis pada Prekursor Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> dari Berbagai Sumber Material Alam**

Sintesis zeolit telah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti dengan menggunakan bahan alam maupun limbah sebagai sumber silika dan

alumina, seperti ditunjukkan pada Tabel 4. Dari Tabel 4, dapat diketahui bahwa zeolit dapat disintesis menggunakan berbagai bahan limbah yang mengandung alumina silikat. Zeolit yang disintesis dari berbagai macam sumber prekursor Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> pada berbagai variasi rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan tipe zeolit yang berbeda-beda pula. Hal tersebut dipengaruhi oleh kandungan silika dan alumina yang terdapat pada masing-masing sumber prekursor serta sifat intrinsik dari sumber bahan bakunya. Kandungan silika dan alumina juga dapat mempengaruhi jumlah dan distribusi gugus Si-O-Al dalam stuktur, yang dapat menghasilkan struktur kristal yang berlainan.

Tabel 4. Perbandingan Zeolit Hasil Sintesis Dari Berbagai Sumber Limbah

Raw material	Rasio SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hasil Penelitian			Referensi
		Jenis zeolit yang dihasilkan	Kristalinitas (%)	Ukuran kristal (nm)	
Kaolin	5,0-9,0	NaY	75-90	45,00 – 160,00	[28]
Fly ash	0,8-1,2	Zeolit A+ sodalit	45,61-76,36	22,97-26,76	[29]
Abu vulkanik	1,0-2	Zeolit A + Zeolit X	-	122,48-163,05	[30]
Lumpur lapindo	7,35-9,35	Zeolit Y	-	37,27-47,57	[31]
Red mud	2,0-4,0	Zeolit	74,54-78,94	37,71-80,23	Penelitian ini

Berbeda dengan penelitian-penelitian lainnya, pada penelitian ini jenis zeolit yang terbentuk hanya satu macam yaitu zeolit NaP. Berdasarkan hal tersebut, sintesis zeolit NaP dengan kemurnian tinggi dapat direkomendasikan menggunakan rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang rendah yaitu 2,0-4,0 menggunakan metode fusi alkali dilanjutkan dengan kristalisasi secara hidrotermal. Berbagai bahan limbah yang mengandung alumina silikat dapat dimanfaatkan sebagai prekursoranya.

**4. Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan dapat disimpulkan bahwa zeolit yang disintesis dari *red mud* pada rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,0-4,0 merupakan zeolit NaP yang dikarakterisasi melalui sudut 2θ = 12,5°; 17,7°; 21,7°; 28,2° dan 33,5°. Hasil spektrofotometri FTIR memberikan puncak-puncak serapan karakteristik zeolit yang mirip dan tidak dijumpai serapan. Dari hasil XRD dan FTIR dapat disimpulkan bahwa zeolit Nap yang terbentuk mempunyai kemurnian tinggi. Karakteristik zeolit yang dihasilkan berupa serbuk berwarna putih. Struktur kristal yang terbentuk adalah tetragonal dengan derajat kristalinitas 74,54% - 78,94% dan ukuran kristal 37,7099 – 80,2286 nm.

**Daftar Pustaka**

- [1] Septiansyah, S. I. and Santi, M. , Pemanfaatan Alumina Waste dari Tailing Bauksit Menjadi Zeolit Adsorben, *Eksplorium*, **39**(2), pp.123–130, 2019.
- [2] Liu, D.Y. and Wu, C.S. Stockpiling and comprehensive utilization of red mud research progress. *Materials*. , 5(7) , 1232–1246. (2012).
- [3] Wahyudi, A. , Kurniawan, W. , Husaini , Azhari , Aziz, M. , and Hinode, H. , Potential Application of Red Mud (Bauxite Residue) in Indonesia, *Seminar-Workshop On The Utilization of Waste Materials*, pp.57–62, 2015.
- [4] Tim Puslitbang Tekmira , Pengolahan dan Pemanfaatan Residu Bauksit (Red mud) untuk Bahan Pembenah Lahan Gambut dan Penetralisir Air Asam Tambang, *Badan Litbang Energi dan Sumber Daya Mineral*, Bandung, 2015.
- [5] Derbe, T., Temesgen, S., and Bitew, M. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. *Advances in Materials Science and Engineering*. , 2021, 1–17. (2021).
- [6] Hildebrando, E. A. , Andrade, C. G. B. , Rocha Junior, C. A. F. Da , Angélica, R. S. , Valenzuela-



- Diaz, F. R. , and Freitas Neves, R. De , Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum, *Materials Research*, **17**pp.174–179, 2014.
- [7] Kakanson, L. , Falth, S. , and Hansen , Structure of A High Silica Variety of Zeolite NaP, *Acta Crystal*, **1364**1990.
- [8] Hong, S. and Um, W. , Top-down synthesis of nap zeolite from natural zeolite for the higher removal efficiency of cs, sr, and ni, *Minerals*, **11**(3), pp.1–15, 2021.
- [9] Behin, J. , Kazemian, H. , and Rohani, S. , Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite, *Ultrasonics Sonochemistry*, **28**pp.400–408, 2016.
- [10] Bambang Irawan and Rudianto , Pemanfaatan Coal Fly Ash Sebagai Zeolit Sintetis Untuk menurunkan Nilai COD Pada Air Limbah, *Jurnal Teknik Mesin dan Industri*, **01**(02), pp.24–30, 2022.
- [11] Sharma, P. , Song, J. S. , Han, M. H. , and Cho, C. H. , GIS-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties, *Scientific Reports*, **6**:22734pp.1–26, 2016.
- [12] García-Soto, A. R. , Rodríguez-Niño, G. , and Trujillo, C. A. , Zeolite LTA synthesis: Optimising synthesis conditions by using the modified sequential simplex method, *Ingenieria e Investigacion*, **33**(3), pp.22–27, 2013.
- [13] Zhang, X. , Tang, D. , Zhang, M. , and Yang, R. , Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the particulate properties of zeolite crystals, *Powder Technology*, **235**pp.322–328, 2013.
- [14] Qiang, Z. , Shen, X. , Guo, M. , Cheng, F. , and Zhang, M. , A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO<sub>2</sub> at room temperature, *Microporous and Mesoporous Materials*, **287**pp.77–84, 2019.
- [15] Belviso, C. , Kharchenko, A. , Agostinelli, E. , Cavalcante, F. , Peddis, D. , Varvaro, G. , Yaacoub, N. , and Mintova, S. , Red mud as aluminium source for the synthesis of magnetic zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **270**pp.24–29, 2018.
- [16] Belviso, C. , Piancastelli, A. , Sturini, M. , and Belviso, S. , Synthesis of composite zeolite-layered double hydroxides using ultrasonic neutralized red mud, *Microporous and Mesoporous Materials*, **299**pp.1–7, 2020.
- [17] Wang, X. , Li, F. , Ali, A. , Gu, H. , Fu, H. , Li, Z. , and Lin, H. , Preparation of sodium silicate/red mud-based ZSM-5 with glucose as a second template for catalytic cracking of waste plastics into useful chemicals, *RSC Advances*, **12**(34), pp.22161–22174, 2022.
- [18] Qiang, Z. , Shen, X. , Guo, M. , Cheng, F. , and Zhang, M. , A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO<sub>2</sub> at room temperature, *Microporous and Mesoporous Materials*, **287**pp.77–84, 2019.
- [19] Ojha, K. , Pradhan, N. C. , and Samanta, A. N. , Zeolite from fly ash: Synthesis and characterization, *Bulletin of Materials Science*, **27**(6), pp.555–564, 2004.
- [20] Wahyuni . Pengaruh Suhu Fusi Terhadap Pembentukan Zeolit A Dari Abu Layang Batubara Paiton. Institut Teknologi Surabaya. 2009, 2009.
- [21] Las, T. and Zamroni, H. , Penggunaan Zeolit Dalam Bidang Industri dan Lingkungan, *Jurnal Zeolit Indonesia*, **1**(1), pp.27–34, 2002.
- [22] Jumaeri, J. , Astuti, W. , and Lestari, W. T. P. , Preparasi dan karakterisasi zeolit dari abu laying batu bara secara alkali hidrotermal, *Reaktor*, **11**(1), pp.38–44, 2007.
- [23] Sriatun , Sintesis Zeolit A dan Kemungkinan Penggunaannya sebagai Penukar Kation, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, **7**pp.61–67, 2004.
- [24] Cundy, C. S. and Cox, P. A. , The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials*, **82**pp.1–78, 2005.
- [25] Bohra, S. , Kundu, D. , and Naskar, M. K. , One-pot synthesis of NaA and NaP zeolite powders using agro-waste material and other low cost organic-free precursors, *Ceramics International*, **40**pp.1229–1234, 2014.
- [26] Rosanti, A. D. , Wardani, A. R. K. , and Anggraeni, H. A. , Pengaruh Suhu Kalsinasi Terhadap Karakterisasi dan Aktivasi Fotokatalisis N/TiO<sub>2</sub> pada Penjernihan Limbah Batik Tenun





- Ikat Kediri, Cakra Kimia (Indonesian E-Journal of Applied Chemistry), **8**pp.26–23, 2020.
- [27] Setiadji, S. , Wahyuni, A. S. , Suhendar, D. , and Sundari, C. D. D. , Pemanfaatan Rumput Gajah Sebagai Sumber Silika Untuk Sintesis Zeolit T, Al-Kimiya, **4**pp.51–60, 2017.
- [28] Nguyen, H. D. , Ta, D. N. , and Ta, H. N. , Effect of Synthetic Conditions on Structure of Nanocrystals Zeolite Y from Vietnamese Kaolin, Journal of Applicable Chemistry, **6**pp.50–68, 2017.
- [29] Fitri Febrianti, R. , Anita Zaharah, T. , Jurusan Kimia, A. , and Universitas Tanjungpura, F. , Sintesis Zeolit A Berbahan Dasar Abu terbang (FLy Ash) Limbah PT. Indonesia Chemical Alumina Menggunakan Metode Alkali Hidrotermal, Indo. J. Pure App. Chem, **5**(1), pp.28–39, 2022.
- [30] Bahri, S. , Sintesis dan Karakterisasi Zeolit X dari Abu Vulkanik Gunung Kelud dengan Variasi Rasio Molar Si/Al menggunakan Metode Sol-Gel, Skripsi, pp.22–24, 2015.
- [31] Andarini, N. , Prambudi, R. , Haryati, T. , and Aris, Y. , Synthesis of Zeolite Y from Lapindo Mud with the Comparative Variation of the Weight of NaOH / Mud and Molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pp.8–12, 2022.

