

DERAJAT KRISTALISASI SEBAGAI FUNGSI WAKTU AGEING DAN WAKTU KRISTALISASI PADA SINTESIS ZEOLIT A DENGAN RADIASI GELOMBANG MIKRO

Audy D. Wuntu¹ dan Herling D. Tangkuman¹

¹Jurusan Kimia Fakultas MIPA UNSRAT Manado

ABSTRACT

Wuntu A. D. and H. D. Tangkuman. 2008. Degree of crystallization as a function of ageing and crystallization time on zeolite A synthesis using microwave radiation.

A-type zeolite has wide application in the field of catalysis and adsorption in industry and daily use as well. This material is a kind of synthetic material and can be synthesized from various raw materials and using various methods, one of which is conventional hydrothermal condition. The use of microwave is one of the methods that can reduce the time needed for A-type zeolite synthesis. In this research, the power of the microwave is set to 720 Watt with ageing time of 0 hour and period of synthesis is set at the range of 0 to 50 minutes. Characterization of the zeolite synthesized using microwave was performed using infra red spectroscopy and the result was compared to that synthesized at conventional hydrothermal condition. The results showed that conventional hydrothermal condition at 0 hour ageing time and 5 hours crystallization period gave zeolite more crystallized than that resulted using microwave. The period of zero to 50 minutes crystallization time at microwave did not result in crystallized zeolite.

Key words : microwave, synthesis, zeolite A, crystallization, ageing

PENDAHULUAN

Zeolit mulai dikenal sejak pertengahan abad ke-18 dengan ditemukannya mineral zeolit alam yang pertama dan hingga saat ini telah dikenal tidak kurang dari 50 jenis mineral zeolit alam. Sintesis zeolit pertama kali dilaporkan pada tahun 1862 namun perkembangan ilmu yang pesat dalam bidang kristalisasi zeolit baru terjadi pada tahun 1940-an dengan adanya kemajuan teknik karakterisasi yang baru dan lebih cepat. Sampai sekarang, bidang ilmu ini masih terus berkembang dan telah menghasilkan penemuan lebih dari 100 jenis zeolit sintetis dengan sifat-sifat katalitik, sorpsi, dan pemisahan yang baru.

Zeolit A adalah salah satu zeolit sintetis yang banyak digunakan dalam aplikasi industri terutama sebagai katalis dan adsorben. Sintesis zeolit ini umumnya dikerjakan pada kondisi hidrotermal dengan bahan dasar gel reaktif dalam media alkali pada suhu antara 80-200 °C. Deskripsi mula-mula mengenai sintesis zeolit A dikemukakan oleh Milton (1959) dalam proses sintesis pada kondisi hidrotermal. Kajian aspek yang terkait dengan sintesis zeolit seperti aspek kinetika dan modifikasi

proses dalam sintesis zeolit A kemudian telah dilakukan oleh banyak peneliti untuk mendapatkan produk yang diinginkan seperti misalnya oleh Dutta dan Shieh (1986) serta Hu dan Lee (1990) yang mempelajari pengaruh komposisi reaktan dan suhu reaksi. Penelitian-penelitian lain menyangkut pemanfaatan material alami seperti mineral haloisit (Donevska *et al.*, 1985), tufa (Stamboliev *et al.*, 1985) dan sekam padi (Nur, 2001) sebagai bahan baku untuk zeolit A sintetis juga telah dilakukan. Semua penelitian tersebut melibatkan proses sintesis pada kondisi hidrotermal dengan metode konvensional menggunakan oven, penangas, atau *autoclave* sebagai sumber panas.

Gelombang mikro sebagai sumber panas dalam sintesis zeolit mulai dikenal setelah Chu *et al.* (1988) mematenkan metode kristalisasi menggunakan radiasi gelombang mikro. Dalam perkembangannya, kajian penggunaan gelombang mikro untuk kristalisasi zeolit A masing-masing sangat jarang dilakukan. Beberapa contoh kajian sintesis zeolit A dengan memanfaatkan gelombang mikro adalah yang dikerjakan oleh Xu *et al.* (2000) dan Xu *et al.* (2001) yang mengaplikasikan gelombang mikro untuk sintesis membran zeolit A serta Bonaccorsi

dan Proverbio (2004) untuk sintesis zeolit A dalam sistem *batch*.

Keuntungan pemanfaatan gelombang mikro dalam sintesis zeolit seperti laju produktivitas yang lebih tinggi, kristal yang dihasilkan lebih halus, dan aktivitas katalitik produk yang lebih besar dibandingkan metode konvensional (Chu *et al.*, 1988) merupakan alasan yang cukup kuat agar dapat dilakukan kajian sintesis zeolit A dengan gelombang mikro. Sintesis zeolit A menggunakan silika gel dan aluminium hidroksida sebagai sumber silikat dan aluminat oleh Wuntu (2002) dengan prosedur yang sangat sederhana pada kondisi hidrotermal konvensional, meskipun belum melibatkan kajian pengaruh waktu *ageing* dan waktu kristalisasi, dapat dijadikan dasar untuk kajian sintesis menggunakan gelombang mikro. Selanjutnya, mengingat bahwa komponen waktu sintesis berkaitan erat dengan produktivitas metode sintesis maka waktu *ageing* dan waktu kristalisasi adalah dua parameter penting yang perlu diteliti pengaruhnya terhadap derajat kristalisasi zeolit A menggunakan gelombang mikro.

Metode kristalisasi zeolit menggunakan radiasi gelombang mikro telah lama diperkenalkan namun belum banyak diaplikasikan pada sintesis zeolit A sehingga dipandang perlu dilakukan kajian sintesis zeolit A dengan metode ini. Dalam kaitannya dengan masalah produktivitas metode ini, berapa lama waktu *ageing* dan waktu kristalisasi yang tepat untuk menghasilkan zeolit A yang terkristal sempurna dengan bahan dasar silika gel dan aluminium hidroksida adalah masalah yang akan dikaji dalam penelitian ini. Penyelesaian masalah ini dapat dilakukan dengan menentukan derajat kristalisasi zeolit A melalui interpretasi spektrum infra merah kristal yang terbentuk pada berbagai periode waktu *ageing* dan periode waktu kristalisasi pada tingkat energi radiasi gelombang mikro tertentu. Hasilnya dapat dibandingkan dengan derajat kristalisasi zeolit A yang diperoleh pada kondisi hidrotermal konvensional di bawah pengaruh parameter yang sama sehingga dapat diketahui metode mana yang memberikan waktu sintesis paling singkat. Diduga bahwa metode kristalisasi menggunakan radiasi gelombang mikro akan memberikan waktu *ageing* dan waktu

kristalisasi yang relatif lebih singkat. Tujuan penelitian ini adalah menentukan waktu *ageing* dan waktu kristalisasi yang menghasilkan zeolit A terkristal sempurna dalam proses sintesis zeolit A menggunakan radiasi gelombang mikro dan membandingkan lama waktu sintesis zeolit A yang menggunakan radiasi gelombang mikro dan lama waktu sintesis zeolit A dengan metode hidrotermal konvensional

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dapat dibagi atas dua kelompok utama: Sintesis zeolit: silika gel, aluminium hidroksida dan natrium hidroksida. Penentuan kadar SiO_2 dan Al_2O_3 : silika gel, aluminium oksida, asam klorida, asam sulfat, amonium molibdat, asam tartrat, anhidrida natrium sulfit, 1-amino-2-naftol-4-sulfonat, natrium bisulfit, Kalsium karbonat, hidroksilamina hidroklorida, kalium ferisianida, natrium asetat, asam asetat glasial, asam tioglikolat dan natrium alizarin-3-sulfonat diperoleh dari MERCK (Darmstadt, Germany). Peralatan utama yang digunakan adalah *microwave* komersial, spektrometer infra merah, dan spektrometer UV-vis.

Metode

Penelitian dilakukan dalam 3 tahap utama, yaitu (1) pencampuran larutan silikat dan aluminat, (2) penentuan waktu *ageing* yang tepat, dan (3) penentuan waktu kristalisasi yang tepat. Semua wadah yang digunakan terbuat dari bahan plastik.

Pencampuran larutan silikat dan aluminat

Pembuatan larutan silikat dan aluminat serta pencampuran kedua larutan mengikuti prosedur yang dikemukakan Wuntu (2002):

1. 38,4 g NaOH dilarutkan dalam 80 mL akuades. Larutan ini digunakan untuk melarutkan 12,328 g silika gel. Setelah semua silika gel larut, segera ditambahkan 50 mL akuades. Ini adalah larutan natrium silikat.
2. 38,4 g NaOH dilarutkan dalam 80 mL akuades. Larutan ini digunakan untuk 16 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ disertai pemanasan sedang. Setelah semua $\text{Al}(\text{OH})_3$ larut, segera ditambahkan

50 mL akuades dan dibiarkan mencapai suhu kamar. Ini adalah larutan natrium aluminat.

3. Kedua larutan selanjutnya dicampur perlahan sambil diaduk rata dan segera ditambahkan 420 mL akuades sambil diaduk. Sampai tahap ini terbentuk gel.

Penentuan waktu *ageing* dan analisis data

Ageing dilakukan dengan cara mendinginkan gel hasil pencampuran natrium silikat dan natrium aluminat pada suhu ruang selama periode waktu tertentu. Untuk melihat pengaruh waktu *ageing* terhadap kristalisasi zeolit A, gel campuran natrium silikat dan natrium aluminat didiamkan selama satu periode waktu tertentu dalam kisaran waktu *ageing* 0 sampai 24 jam.

Setelah periode waktu *ageing* yang ditetapkan telah tercapai, gel dipanaskan dalam oven pada suhu 90 °C selama 6 jam. Kristal yang terbentuk selanjutnya disaring diikuti pencucian dengan akuades hingga pH filtrat mencapai netral dan selanjutnya kristal dikeringkan.

Karakterisasi dilakukan untuk menentukan waktu *ageing* yang memberikan kristalisasi paling baik. Untuk mencapai tujuan tersebut dilakukan karakterisasi dengan teknik spektroskopi infra merah. Analisis data melalui interpretasi spektrum infra merah kristal yang dihasilkan memberikan petunjuk perlakuan mana yang menghasilkan zeolit dengan derajat kristalisasi paling tinggi.

Penentuan waktu kristalisasi dan analisis data

Setelah waktu *ageing* yang terbaik untuk kristalisasi zeolit A dapat ditentukan, dalam hal ini diperoleh data bahwa waktu *ageing* tidak berpengaruh sehingga waktu *ageing* yang diaplikasikan adalah 0 jam, dilakukan penentuan waktu kristalisasi yang terbaik untuk sintesis zeolit A menurut kedua metode. Preparasi gel campuran natrium silikat dan aluminat dikerjakan menurut prosedur (1) di atas. Untuk melihat pengaruh waktu kristalisasi terhadap kristal zeolit A, gel campuran natrium silikat dan natrium aluminat dibagi ke dalam 2 kelompok. Kelompok pertama dikristalisasi pada kondisi hidrotermal konvensional menggunakan oven dengan variasi waktu 0, 1, 2, 3, 4, 5, dan 6

jam pada suhu 90 °C. Kelompok kedua dikristalisasi menggunakan instrumen *microwave* yang diset pada daya 720 Watt dengan variasi waktu 0, 10, 20, 30, 40, dan 50 menit.

Karakterisasi selanjutnya dilakukan untuk menentukan waktu kristalisasi yang menghasilkan kristalisasi paling baik. Untuk mencapai tujuan tersebut dilakukan karakterisasi dengan teknik spektroskopi infra merah. Analisis data melalui interpretasi spektrum infra merah kristal yang dihasilkan memberikan petunjuk perlakuan mana yang menghasilkan zeolit dengan derajat kristalisasi paling tinggi. Karakterisasi lain yang dilakukan adalah penentuan rasio SiO₂:Al₂O₃ dalam kristal yang terbentuk dengan cara spektroskopi UV-vis menurut prosedur analisis Priyana *et al.* (1979).

HASIL DAN PEMBAHASAN

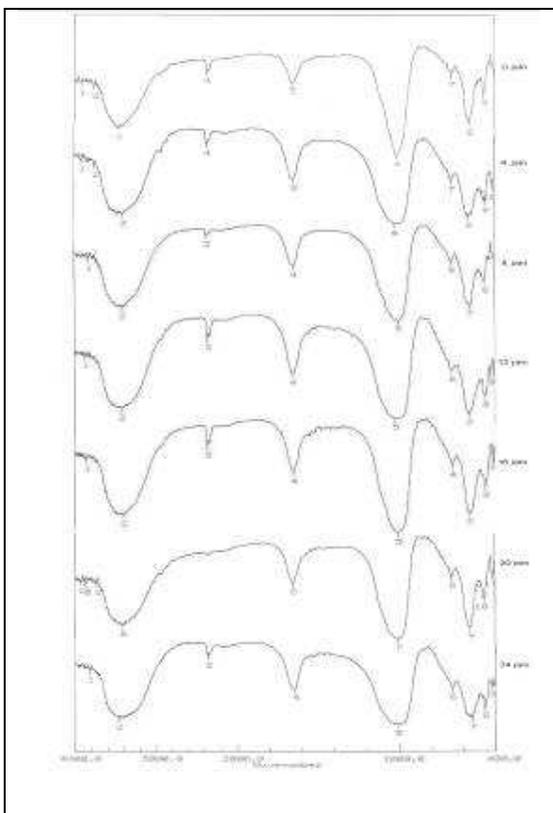
Pada pencampuran larutan natrium silikat dan aluminat terbentuk dua fase yang ada dalam kesetimbangan, yaitu gel amorf dan larutan super jenuh. Silikat dan aluminat tersusun mengelilingi kation Na⁺ dalam lingkungan ionik. Pada kondisi ini terjadi depolimerisasi silika sol pada kondisi alkalin yang meningkatkan konsentrasi silikat terlarut dan selanjutnya terbentuk monomer yang mengalami polimerisasi menghasilkan spesies silikat oligomer dalam larutan. Dipostulasikan bahwa laju pelarutan lebih cepat dari laju pengintian sehingga kesetimbangan antara gel amorf dengan larutan super jenuh dapat dijaga. Dalam penataan kristal yang terbentuk, diperkirakan bahwa aluminat tetrahedral dikelilingi oleh silikat tetrahedra dan sebaliknya. Atom-atom oksigen pada inti kristal terletak dalam setiap ujung tetrahedral. Atom-atom ini mengikat baik atom silikon maupun aluminium. Ujung oksigen berpasangan dengan dua tetrahedral sehingga dapat dikatakan bahwa setiap atom silikon atau atom aluminium dalam sangkat tetrahedral berikatan dengan empat sangkar tetangga melalui atom oksigen.

Pengaruh Waktu *Ageing*

Spektra IR pada kisaran 4000 – 400 cm⁻¹ untuk zeolit yang disintesis dari bahan baku silika gel dan aluminium hidroksida dengan kondisi waktu *ageing* 0 sampai 24 jam dan kondisi hidrotermal pada suhu 90 °C selama

6 jam ditunjukkan pada Gambar 1. Vibrasi kerangka zeolit menghasilkan model pita serapan yang khas pada daerah infra merah tengah dan jauh. Vibrasi pita serapan ini dibedakan atas vibrasi eksternal dan vibrasi internal dari tetrahedral SiO_4^{4-} atau SiO_4^{5-} (Karge, 2001). Vibrasi internal disebabkan oleh vibrasi antar atom-atom dalam satu tetrahedral sedangkan vibrasi eksternal disebabkan oleh vibrasi antar tetrahedral.

Spektra IR pada Gambar 1 memperlihatkan serapan kuat pada rentang bilangan gelombang $1016,58 \text{ cm}^{-1}$ – $995,35 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan karakteristik vibrasi ulur asimetrik internal O-Si-O atau O-Al-O dalam kerangka bangun primer tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 . Pada frekuensi yang lebih rendah, yaitu pada rentang bilangan gelombang $669,39 \text{ cm}^{-1}$ – $665,50 \text{ cm}^{-1}$ terdapat pita serapan lemah akibat vibrasi ulur simetrik O-Si-O atau O-Al-O dalam kerangka bangun primer tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 .

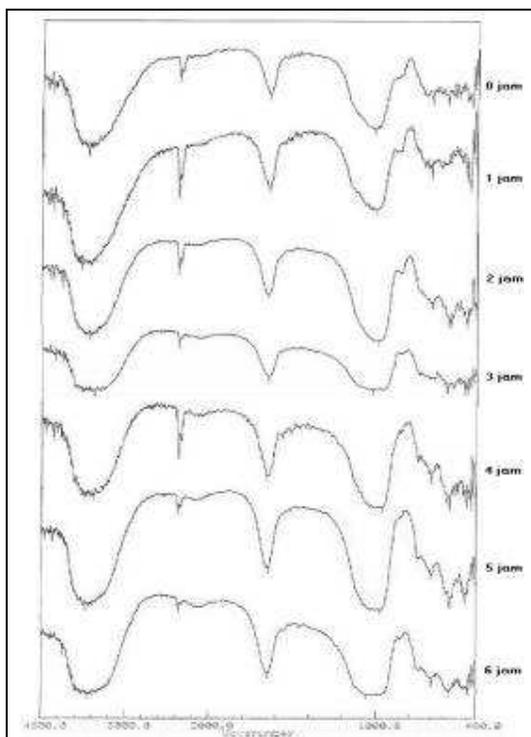


Gambar 1. Spektra infra merah padatan zeolit A yang disintesis dari silika gel dan aluminium hidroksida pada waktu ageing 0, 4, 8, 12, 16, 20, dan 24 jam dan kondisi hidrotermal $90 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 6 jam

Pita serapan kuat yang muncul pada rentang bilangan gelombang $565,19 \text{ cm}^{-1}$ – $553,62 \text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan telah terbentuknya cincin ganda (*double ring*) yang merupakan ciri khas struktur kristal zeolit A. Pita serapan pada rentang bilangan gelombang 468 cm^{-1} – $446,82 \text{ cm}^{-1}$ adalah karakteristik dari vibrasi tekuk Si-O atau Al-O sedangkan pita serapan pada $3460,61 \text{ cm}^{-1}$ – $3402,74 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus hidroksil yang ada pada permukaan padatan. Pita-pita serapan yang merupakan karakteristik zeolit A, seperti ditunjukkan pada Gambar 1, dapat diamati untuk keseluruhan spektra IR padatan zeolit yang disintesis pada waktu *ageing* 0 hingga 24 jam. Ini mengindikasikan bahwa sintesis zeolit A dengan bahan dasar silika gel dan aluminium hidroksida menurut prosedur dalam penelitian ini tidak dipengaruhi oleh waktu *ageing*. Gel yang terbentuk dari pencampuran silikat dan aluminat dapat langsung diberi perlakuan hidrotermal tanpa harus melalui tahap *ageing* dan ini mengimplikasikan bahwa waktu sintesis menjadi lebih singkat.

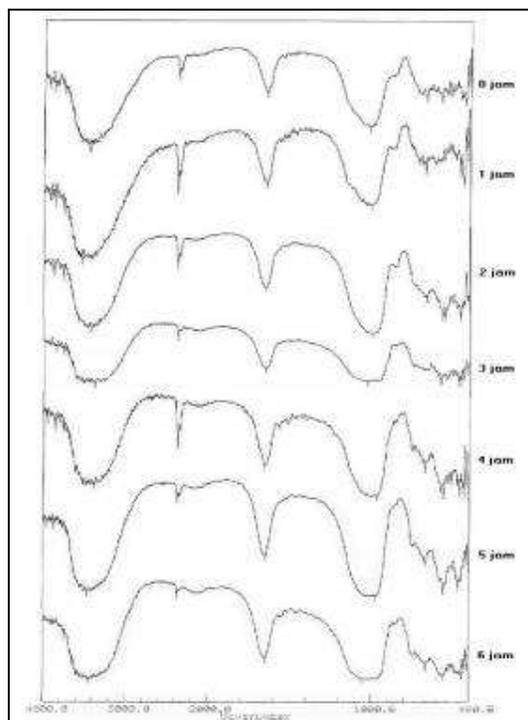
Pengaruh Waktu Kristalisasi

Dalam penelitian pengaruh waktu kristalisasi, baik dengan kondisi hidrotermal konvensional maupun dengan radiasi gelombang mikro, gel yang terbentuk dari pencampuran larutan silikat dan aluminat tidak diberi perlakuan *ageing* karena hasil penelitian tahap sebelumnya mengindikasikan bahwa waktu *ageing* tidak memberi pengaruh pada kristalisasi zeolit A yang dipreparasi dari silika gel dan aluminium hidroksida menurut prosedur sintesis dalam penelitian ini. Spektra IR padatan zeolit A yang disintesis pada kondisi hidrotermal konvensional dengan suhu $90 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 0, 1, 2, 3, 4, 5, dan 6 jam ditampilkan pada Gambar 2 sedangkan yang disintesis menggunakan radiasi gelombang mikro dengan daya *microwave* diset pada 720 watt selama 0, 10, 20, 30, 40, dan 50 menit ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 2. Spektra infra merah padatan zeolit A yang disintesis dari silika gel dan aluminium hidroksida pada kondisi hidrotermal konvensional dengan suhu 90 °C selama 0, 1, 2, 3, 4, 5, dan 6 jam

Secara umum spektra infra merah padatan zeolit yang disintesis pada kondisi hidrotermal konvensional (Gambar 3) memperlihatkan kemiripan pita serapan pada bilangan gelombang $1050\text{ cm}^{-1} - 950\text{ cm}^{-1}$, $1653\text{ cm}^{-1} - 1637\text{ cm}^{-1}$, dan $3749\text{ cm}^{-1} - 3377\text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pada $1050\text{ cm}^{-1} - 950\text{ cm}^{-1}$ merupakan karakteristik vibrasi ulur asimetrik O-Si-O dan Al-O-Al. Pita serapan pada $1653\text{ cm}^{-1} - 1637\text{ cm}^{-1}$ merupakan karakteristik dari adanya asam Brönsted pada permukaan padatan. Pita serapan pada $3749\text{ cm}^{-1} - 3377\text{ cm}^{-1}$ merupakan karakteristik vibrasi ulur -OH pada permukaan zeolit. Adanya -OH merupakan karakteristik dari zeolit terhidrasi. Berdasarkan definisi, zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminosilikat terhidrasi yang bisa mengikat kation dari golongan alkali dan alkali tanah dalam struktur tiga dimensinya. Ion-ion logam tersebut dapat saling digantikan tanpa merusak struktur zeolit (Davis, 1991).



Gambar 3. Spektra infra merah padatan zeolit A yang disintesis dari silika gel dan aluminium hidroksida menggunakan radiasi gelombang mikro dengan daya *microwave* diset pada 720 watt selama 0, 10, 20, 30, 40, dan 50 menit

Perbedaan antar zeolit A yang disintesis pada kondisi hidrotermal konvensional dengan lama waktu kristalisasi yang berbeda ditunjukkan oleh pita serapan pada $750\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$. Spektra infra merah yang disintesis dengan lama waktu kristalisasi 0 dan 1 jam belum memperlihatkan puncak serapan untuk vibrasi tekuk Si-O dan Al-O pada bilangan gelombang sekitar 463 cm^{-1} . Vibrasi ulur simetris intenal pada sekitar 665 cm^{-1} telah dapat diamati mulai dari lama waktu kristalisasi 0 jam. Perbedaan paling jelas terlihat pada pembentukan kerangka zeolit A, yaitu pada pembentukan cincin ganda yang merupakan ciri khas zeolit A. Pembentukan cincin ganda yang ditandai dengan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang sekitar 554 cm^{-1} teramati pada zeolit yang diberi perlakuan waktu kristalisasi 4 sampai 6 jam. Meskipun demikian, pada zeolit yang disintesis dengan lama waktu kristalisasi 4 jam masih teramati puncak serapan yang

bukan merupakan karakter zeolit A. Dapat dikatakan bahwa waktu kristalisasi paling singkat yang dapat diaplikasikan dalam sintesis zeolit A menurut prosedur dalam penelitian ini adalah 5 jam.

Hasil yang sangat berbeda ditemukan pada padatan yang disintesis menggunakan radiasi gelombang mikro dengan daya *microwave* diset pada 720 Watt di mana tak satupun spektra infra merah yang diperoleh memperlihatkan karakteristik zeolit A (Gambar 3) meskipun analisis kandungan Si/Al sebagai data pendukung menunjukkan angka pada kisaran 1,13 – 1,43. Tidak terbentuknya zeolit mengindikasikan bahwa sintesis zeolit A dari bahan dasar silika gel dan aluminium hidroksida menurut prosedur dalam penelitian ini tidak dapat dikerjakan pada kondisi hidrotermal dengan suhu tinggi dalam waktu singkat. Kenaikan suhu yang tinggi dengan sangat cepat sepertinya tidak mendukung kristalisasi sehingga pembentukan zeolit tidak terjadi. Ini ditunjukkan dengan tidak adanya perubahan spektra infra merah padatan yang disintesis menggunakan radiasi gelombang mikro antara 0 hingga 50 menit dan tidak ditemukannya puncak-puncak serapan yang merupakan ciri khas untuk zeolit A.

KESIMPULAN

Dari penelitian ini disimpulkan bahwa sintesis zeolit A dari bahan dasar silika gel dan aluminium hidroksida menurut prosedur dalam penelitian ini tidak dapat dikerjakan pada kondisi hidrotermal menggunakan radiasi gelombang mikro dengan *microwave* yang diset pada 720 Watt. Sintesis zeolit A pada kondisi hidrotermal konvensional dengan suhu 90 °C memberikan hasil yang lebih baik dengan terbentuknya zeolit pada waktu ageing 0 jam dan waktu kristalisasi 5 jam.

DAFTAR PUSTAKA

Bonaccorsi, L. and E. Proverbio. 2004. Hydrothermal Synthesis of Zeolite

- LTA by Microwave Irradiation. *Mat. Res. Innovat.* 8:53-57.
- Chu, P., F. G. Dwyer, and J. C. Vartuli. 1988. Crystallization Method Employing Microwave Radiation. US Patent No.4778666. <http://www.freepatentsonline.com>
- Davis, M. E. 1991. *Zeolite and Molecular Sieves: not Just Ordinary Catalysts*. Chemical Engineering Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg Virginia.
- Donevska, S., J. Tanevski, and N. Daskalova. 1985. Synthesis of Zeolite A from Silicate Raw Materials and Its Application in Formulations of Detergents. *Zeolites*:579-584.
- Dutta, P. K. and D. C. Shieh. 1986. Crystallization of Zeolite A: a Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem.* 90:2331-2334.
- Hu, H. C. and T. Y. Lee. 1990. Synthesis Kinetics of Zeolite A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29:749-754.
- Milton, R. M. 1959. Molecular Sieve Adsorbents. US Patent No.2882243. <http://www.freepatentsonline.com>
- Nur, H. 2001. Direct Synthesis of NaA Zeolite from Rice Husk and Carbonaceous Rice Husk Ash. *Indonesian Journal of Agricultural Sciences.* 1:40-45.
- Stamboliev, Ch., N. Scpova, K. -H. Bergk, and M. Porsch. 1985. Synthesis of Zeolite A and P from Natural and Waste Materials. *Zeolites*:155-160.
- Wuntu, A. D. 2002. Sintesis dan Karakterisasi Aluminosilikat Serupa Zeolit. *Jurnal Ilmiah Sains.* 2:4-7.
- Xu, X. C., W. S. Yang, J. Liu, and L. W. Lin. 2000. Fast Formation of NaA Zeolite Membrane in the Microwave field. *Chinese Science Bulletin.* 45:1179-1181.
- Xu, X. C., W. S. Yang, J. Liu, and L. W. Lin. 2001. Synthesis of NaA Zeolite Membrane by Microwave Heating. *Sep. Purif. Technosl.* 25:24.