

Kajian Pengaruh Rasio Berat NaOH/Abu Layang Batubara terhadap Kristallinitas dalam Sintesis Faujasit

Effect of NaOH/Coal Fly Ash Ratio to Crystallinity of Faujasite Synthesis

Sutarno¹⁾, Yateman Arryanto¹⁾ dan Arief Budyantoro²⁾
¹Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gajah Mada
²Departemen MIPA, Universitas Surabaya

ABSTRACT

Research on effect of NaOH/Coal Fly Ash ratio in faujasite synthesis to faujasite crystallinity has been conducted. Faujasite synthesis has been conducted by destructed coal fly ash using sodium hydroxide (NaOH) with NaOH/Coal Fly Ash ratio = 1.0;1.2; 1.5; 2.0; 2.5 and 3.0 (w/w) on the solid phase. The solid mixtures cured at 550 °C for 1 h and followed by cooling process. Addition of distilled water to the solid mixtures and agitation for 24 h were done until we have slurry. The slurry kept on bomb autoclave and hydrothermal reaction has done at 100 °C for 72 h. The solid products are dried on oven and characterized using XRD. Al and Si were analyzed using UV-Vis spectroscopy method. The Faujasite has been produced by this research using of NaOH/Coal Fly Ash ratio ranging from 1 to 1.5 ratios (w/w). The range of NaOH/Coal Fly Ash ratio from 2 to 3 ratio (w/w) gave hidroxysodalite as hydrothermal product. The best ratio was by 1,2 NaOH/Coal Fly Ash ratio (w/w), it showed the highest crystallinity of faujasite and Si/Al ratio of Faujasite was higher than others. This research concluded that the high concentration of OH⁻ on the hydrothermal system can transform faujasite to hidroxysodalite.

Keywords: Coal fly ash, NaOH destruction, faujasite, hidroxysodalite.

PENDAHULUAN

Kandungan Si dan Al yang tinggi dalam abu layang batubara memberikan inspirasi para peneliti untuk memanfaatkannya sebagai sumber silikat dan aluminat dalam sintesis zeolit. Dari hasil analisa kimia yang telah dilakukan dilaporkan bahwa kandungan Si dalam abu layang batubara mencapai 60% dan kandungan Al mencapai 28% (Amrhein *et al.* 1996).

Beberapa peneliti telah mensintesis zeolit dari abu layang batubara menggunakan metode refluks abu layang batubara dengan larutan NaOH dan diperoleh hasil yang berbeda-beda sesuai dengan kondisi sintesis yang digunakan. Lin & Hsi (1995) telah mensintesis zeolit dari abu layang batubara melalui metode refluks abu layang batubara dengan larutan NaOH 4-10 M pada temperatur 70-200°C selama 24 jam. Hasil sintesis pada konsentrasi NaOH 2-4 M dan temperatur 70-130°C diperoleh zeolit P, pada konsentrasi NaOH 2-4 M dan temperatur 130-170°C diperoleh analsim dan pada konsentrasi NaOH 4-10 M dan temperatur 130-200°C diperoleh hidroxysodalit. Singer & Bergault (1996) dan

Amrhein *et al.* (1996) menggunakan larutan NaOH 4,5 M pada temperatur 100°C selama 2-48 jam. Hasil yang diperoleh adalah zeolit A yang bercampur dengan kuarsa dan hidroxysodalit. Zeolit hasil sintesis memiliki kemampuan adsorpsi dan selektivitas terhadap beberapa ion logam berikut : Pb²⁺ > Sr²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺ > Cs²⁺ > Ni²⁺.

Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan (Lin & Hsi 1995, Singer & Bergault 1996, Amrhein *et al.* 1996) nampak bahwa hasil yang diperoleh berupa zeolit dengan pengotor zeolit lain atau masih bercampur dengan kuarsa yang merupakan mineral utama penyusun abu layang batubara. Masih adanya kuarsa dalam hasil sintesis karena kuarsa merupakan mineral yang stabil sehingga sulit larut dengan sempurna dalam larutan NaOH. Faktor lain yang menyebabkan terjadinya kesulitan untuk memperoleh zeolit A atau zeolit X tanpa campuran zeolit lain seperti zeolit P atau hidroxysodalit dalam hasil sintesis adalah secara terdinamika zeolit A dan zeolit X bersifat metastabil dibandingkan zeolit P dan hidroxysodalit (Breck 1974).

Untuk memperoleh hasil sintesis zeolit tunggal dari abu layang batubara, Shigemoto *et*

al. (1993) melakukan sintesis dengan metode peleburan menggunakan NaOH yang dilanjutkan dengan reaksi hidrotermal. Hasil yang diperoleh berupa zeolit X atau zeolit A tanpa adanya campuran zeolit yang lain. Zeolit A diperoleh dengan menambahkan sumber aluminium dalam campuran reaksi. Chang & Shih (1998) dan Chang & Shih (2000) menunjukkan bahwa proses peleburan dengan NaOH yang dilanjutkan dengan reaksi hidrotermal dapat digunakan untuk sintesis zeolit X dari abu layang dengan komposisi kimia yang berbeda-beda. Selama proses peleburan dengan NaOH pada temperatur 550°C, reaksi fasa padat-padat antara serbuk NaOH dengan fasa kristalin abu layang seperti kuarsa dan mullit dapat terjadi. Hasil yang diperoleh adalah natrium silikat dan aluminat yang lebih mudah larut dalam air daripada kuarsa dan mullit dalam abu layang mula-mula. Dengan peleburan ini, jumlah Si dan Al terlarut dapat ditingkatkan dan zeolit yang diperoleh juga meningkat.

Mengingat pentingnya faktor konsentrasi larutan NaOH dan juga waktu hidrotermal terhadap jenis zeolit yang dihasilkan maka dalam penelitian ini dilakukan sintesis faujasit dari abu layang batubara dengan mengkaji pengaruh rasio berat NaOH/abu layang dalam proses peleburan dan waktu hidrotermal. Peleburan dilakukan pada temperatur 550°C selama 1 jam dan reaksi hidrotermal dilakukan pada temperatur 100°C. Parameter yang dikaji berupa kristalinitas faujasit hasil sintesis yang ditentukan dengan metode difraksi sinar-X.

METODE

Abu layang batubara yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari PLTU Suralaya, Serang-Banten. Sintesis faujasit dari abu layang batubara dilakukan melalui peleburan menggunakan NaOH dengan berbagai variasi rasio berat NaOH/abu layang yaitu 1,0; 1,2; 1,5; 2,0; 2,5; dan 3,0. Peleburan dilakukan pada temperatur 550°C selama 1 jam. Hasil peleburan kemudian di larutkan dalam akuades dengan perbandingan 1 : 5 (b/v), dan diaduk selama 24 jam pada temperatur kamar. Larutan hasil pengadukan kemudian dihidrotermal selama 3 hari pada temperatur 100°C. Padatan hasil kemudian disaring dan dicuci hingga netral dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Karakterisasi yang dilakukan adalah dengan metode difraksi sinar-X, sedangkan analisis logam Si dan Al dilakukan menggunakan metode spektroskopi UV-Vis. Luas permukaan ditentukan dengan metode adsorpsi nitrogen.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi sinar-x hasil sintesis dari abu layang batubara pada berbagai variasi rasio berat NaOH/abu layang dalam proses peleburan diberikan pada Gambar 1. Dari Gambar 1 dapat ditunjukkan bahwa faujasit terbentuk dalam proses hidrotermal pada rasio NaOH/abu layang = 1 sampai dengan 1,5. Terbentuknya faujasit ini ditandai dengan munculnya puncak-puncak difraksi pada 2θ ($^{\circ}$) = 7,7; 10,27; 15,36; 21,04; 23,87; 27,44; 26,70 dan 30,75 yang merupakan puncak-puncak karakteristik untuk faujasit.

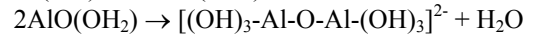
Hasil hidrotermal dengan kristalinitas faujasit tertinggi dihasilkan pada rasio berat NaOH/abu layang = 1,2 dengan kristalinitas relatif terhadap zeolit NaY perdagangan (digunakan sebagai pembanding) sebesar 63%, sedangkan kristalinitas faujasit pada rasio berat NaOH/abu layang=1 dan 1,5 masing-masing secara beurutan adalah 48% dan 19,9% (Tabel 1). Hasil hidrotermal pada rasio berat NaOH/abu layang = 2; 2,5 dan 3 berupa hidroksisodalit, yang ditandai munculnya puncak-puncak difraksi pada 2θ ($^{\circ}$) = 16,3; 26,5 dan 36,5 yang merupakan puncak-puncak karakteristik untuk hidroksisodalit.

Dari Tabel 1 dapat ditunjukkan bahwa kristalinitas memiliki hubungan yang linear dengan rasio mol Si/Al, kristalinitas semakin tinggi dengan naiknya rasio mol Si/Al. Kondisi optimum sintesis dicapai pada saat menggunakan rasio berat NaOH/abu layang = 1,2 yang ditandai dengan kristalinitas tertinggi dan juga rasio Si/Al tertinggi. Fenomena rendahnya kristalinitas faujasit pada rasio berat NaOH/abu layang = 1 diperkirakan disebabkan adanya jumlah atau konsentrasi ion silikat dan aluminat hasil peleburan abu layang dengan NaOH dalam sistem larutan adalah relatif kecil sehingga laju pembentukan faujasit selama proses hidrotermal relatif lambat. Kondisi optimum sistem larutan/gel silikat-aluminat diberikan oleh rasio NaOH/abu layang = 1,2 yang ditandai dengan tingginya intensitas puncak difraksi sinar-X faujasit, sedangkan pada rasio NaOH/abu layang = 1,5 kristalinitas faujasit yang dihasilkan sangat rendah. Harga luas permukaan spesifik faujasit hasil sintesis pada rasio berat NaOH/abu layang = 1,2 sebesar 407,3 m²/g jauh lebih kecil daripada zeolit NaY namun jauh lebih besar daripada abu layang (Tabel 1). Rendahnya luas permukaan faujasit hasil sintesis kecuali karena

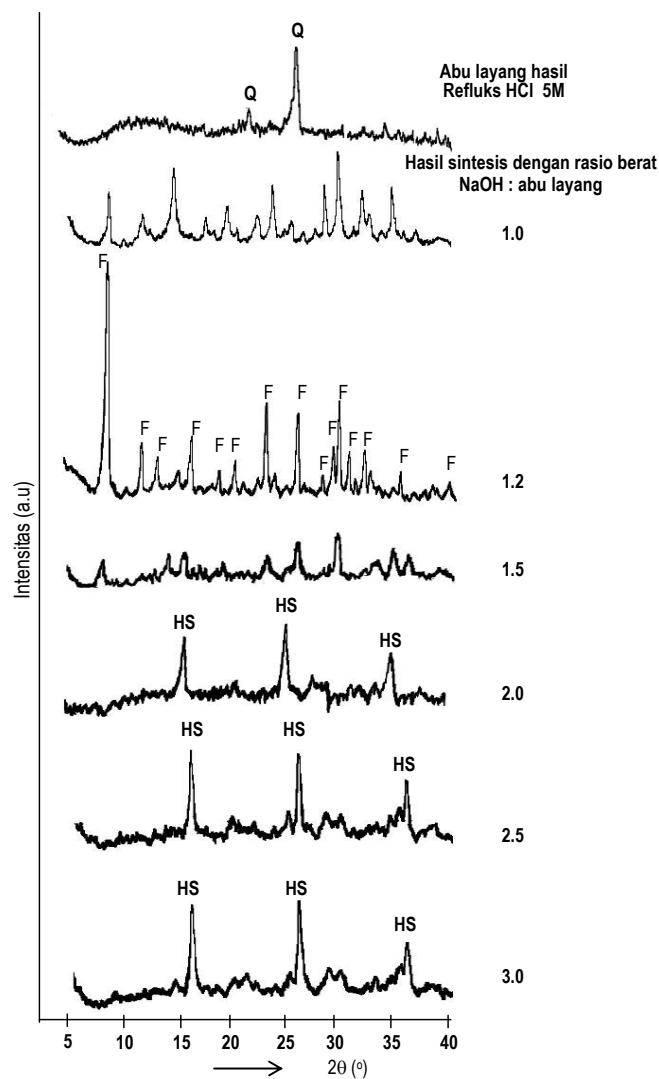
kristalinitas yang rendah juga karena masih bercampur dengan abu layang yang tidak bereaksi.

Keberadaan konsentrasi ion OH^- yang relatif besar dalam sistem larutan menyebabkan spesies $Al(OH)_4^-$ yang sangat penting dalam proses sintesis zeolit berkurang jumlahnya dikarenakan adanya proses dehidrasi membentuk ion AlO_2^- atau sebagai dimernya yaitu $[(OH)_3Al-O-Al(OH)_3]^{2-}$.

Proses dimerisasi dan dehidrasi tersebut menurut Barrer, 1982 adalah sebagai berikut :



Proses ini tentu sangat menghambat terbentuknya kerangka silika alumina pada zeolit terutama faujasit, tetapi akan lebih mudah membentuk struktur kerangka polimer silika alumina yang lebih stabil.



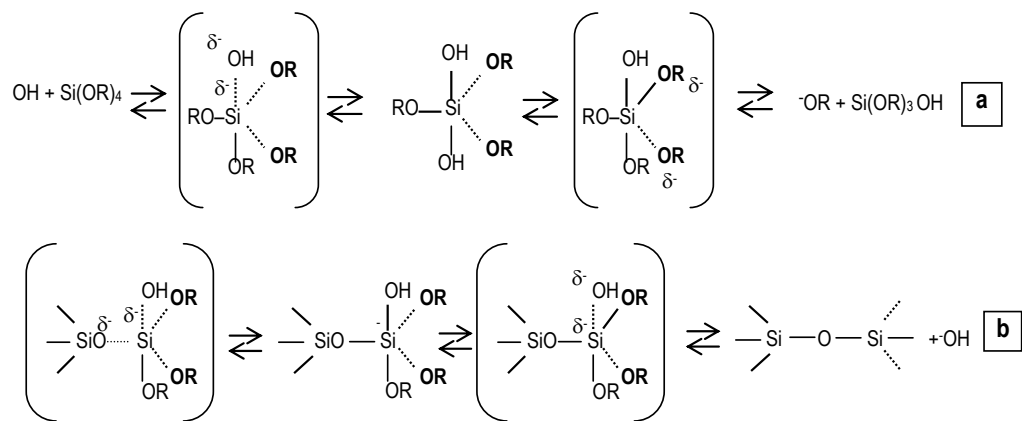
Gambar 1. Pola difraksi sinar-X hasil sintesis pada berbagai variasi berat NaOH/abu layang (F=Faujasit; HS=Hidroksisodalit; Q = kuarsa).

Tabel 1. Rasio Si/Al dan luas permukaan abu layang dan faujasit hasil sintesis pada berbagai rasio berat NaOH/abu layang.

Sampel	Kristalinitas (%)	Rasio Si/Al	Luas permukaan (m ² /g)
Abu layang	td	2.14	63,5
Abu layang refluks	td	2.79	td
Fau* 1,0	48	1.99	td
Fau* 1,2	63	2.68	407,3
Fau* 1,5	19,9	1.71	td
Zeolit NaY	100	3.31	587,7

(pembanding)

*Faujasit hasil sintesis dengan rasio NaOH/abu layang; td=tidak ditentukan



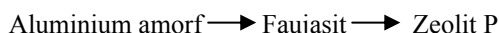
Gambar 2. Proses pembentukan kerangka faujasit.

Fenomena tersebut semakin jelas dengan terbentuknya hidroksi sodalit pada rasio NaOH/abu layang = 2; 2,5 dan 3 dalam proses hidrotermal tersebut. Feijen.*et al.* (1994), menyatakan bahwa adanya konsentrasi ion ⁻OH yang relatif besar dalam sistem larutan/gel silikat-aluminat akan meningkatkan rasio Si/Al terlarut namun hal tersebut juga dapat menyebabkan terjadinya proses hidrolisis gel silikat-aluminat dan menyebabkan terbentuknya keadaan transisi Si dalam bilangan koordinasi lima yang akan melemahkan terjadinya ikatan siloksan. Peningkatan ion ⁻OH dalam sistem gel silika aluminat juga menyebabkan penurunan kemampuan hidrolisis (a) dan kemampuan kondensasi (b) spesies silikat melalui proses deprotonasi, seperti yang digambarkan berikut, namun akan meningkatkan laju pembentukan kerangka silika alumina.

Peningkatan laju kristalisasi tersebut mengakibatkan pembentukan kerangka silika

alumina cenderung mengarah ke struktur silika alumina yang memiliki kestabilan relatif lebih tinggi dan lebih mudah terbentuk, dalam hal ini adalah struktur kerangka hidroksi sodalit. Sedangkan proses pembentukan kerangka faujasit membutuhkan laju kristalisasi yang relatif lambat dengan rasio Si/Al sistem gel silikat-aluminat relatif tinggi.

Barrer (1982) yang menyatakan bahwa tahap transformasi fasa pertumbuhan kristal zeolit adalah diawali dengan pembentukan amorf silika alumina, kristal faujasit dan diakhiri dengan kristal struktur zeolit P dan sodalit sebagai suatu struktur yang paling stabil, seperti tampak pada diagram berikut ini:



Selain itu, Breck (1974) menyatakan bahwa faujasit atau zeolit P dapat mengalami transformasi menjadi hidroksisodalit. Ditinjau

dari satuan pembangun sekundernya, sodalit merupakan zeolit dengan satuan pembangun sekunder cincin-6 tunggal, sedangkan faujasit satuan pembangun sekundernya adalah cincin-6 ganda sehingga secara termodinamik hidroksisodalit lebih stabil daripada faujasit.

KESIMPULAN

Faujasit secara selektif dapat dihasilkan melalui peleburan menggunakan NaOH dengan rasio berat NaOH/abu layang = 1 – 1,5 sedangkan sintesis dengan rasio berat NaOH/abu layang = 2 – 3 menghasilkan hidroksisodalit. Faujasit hasil sintesis terbaik diperoleh pada rasio berat NaOH/abu layang = 1,2 yang ditandai dengan kristalinitas dan rasio Si/Al yang paling tinggi. Kondisi sintesis dengan konsentrasi OH⁻ (rasio berat NaOH/abu layang) yang tinggi dapat menyebabkan terjadinya transformasi fasa dari faujasit menjadi hidroksisodalit.

DAFTAR PUSTAKA

- Amrhein C, Haghnia GH, Kim TS, Mosher PA, Gagajena RC, Amanios T, Torre, TDL. 1996, "Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash", *Environ. Sci. Technol.* **30**(3):735-742.
- Barrer RM. 1982. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, London.
- Breck D. 1974. *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley&Sons. New York.
- Chang HL & Shih WH. 1998. A General Method for the Conversion of Fly Ash into Zeolites as Ion Exchangers for Cesium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**:71-78.
- Chang HL & Shih WH. 2000. Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-Exchange Behavior with Cobalt Ions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**:4185-4191.
- Feijen EJP, Martens JA, Jacobs PA. 1994. "Zeolites and their Mechanism of Synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **84**:3-19.
- Lin CF & Hsi HC. 1995. Resources Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis of Zeolite-like Materials. *Environ. Sci. Technol.* **29**(4):1109-1117.
- Shigemoto N, Hayashi H, Miyaura K. 1993. Selective Formation of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash by Fusion with Sodium Hydroxide Prior to Hydrothermal Reaction. *J. Mater. Sci.* **28**:4781-4786.
- Singer A & Bergaut V. 1995. Cation Exchange Properties of Hydrothermal Treated Coal Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.* **27**(7):1748-1753.