

Sintesis Zeolit A dari Abu Terbang (*Fly Ash*) Batubara Variasi Rasio Molar Si/Al

Synthesis of Zeolite A From Coal Fly Ash with Variation of Si/Al Molar Ratio

Novita Andarini^{*}), Zuhrotul Lutfia, Tanti Haryati

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember

*E-mail: novita.fmipa@unej.ac.id

ABSTRACT

Fly ash containing 30-36% silica and 14,52-23,78% alumina can be potentially as raw material for synthetic zeolite such as zeolite A. Zeolite A is an aluminosilicate mineral which is rich in alumina so that this zeolite has a good cation exchange capability. Zeolite A has been synthesized by hydrothermal treatment after NaOH fusion. Fly ash has been fused with NaOH at 550⁰C for 40 minutes and hydrothermally treated at 100⁰C for 5 hours. The hydrothermal treatment was conducted in some various Si/Al molar ratios from 0.90; 1.00.; 1.05; to 1.24. The zeolite A was then analyzed using XRD and XRF. The best zeolite A based on XRD result is zeolite with Si/Al molar ratio of 1.1 with crystallinity of 96,80%. The x-ray fluorescence result showed that the Si/Al molar ratios of the four zeolite samples were close to of Si/Al molar ratios of 1, 1.1, 1.21.3 respectively.

Keywords: Fly ash, Zeolite A, Hydrothermal Fusion

PENDAHULUAN

Abu terbang merupakan limbah yang dihasilkan sekitar 80% dari pembakaran batubara (Jumaeri, *et al.*, 2009). Menurut data Kementerian Lingkungan Hidup tahun 2008 limbah abu terbang yang dihasilkan dari pembakaran batubara dapat mencapai 80 ton/hari (Dinas LH Kabupaten Bandung, 2008), di sisi lain abu terbang juga mengandung beberapa komponen-komponen kimia yaitu silika sekitar 30-36% dan Al₂O₃ sebesar 14,52-23,78%, serta beberapa komponen kimia yang lain (PJB Paiton, 2002). Kandungan silika dan alumina yang tinggi menjadikan abu terbang berpotensi sebagai bahan baku dalam pembuatan zeolit sintetis.

Zeolit merupakan suatu mineral dengan komponen utama yaitu alumina dan silika. Kristal zeolit yang terdiri dari SiO₂ dan [AlO₄]⁻ masing-masing membentuk struktur tetrahedral yang nantinya akan bergabung membentuk kerangka dengan cara keduanya akan saling terhubung dengan atom O sebagai atom pengikat. Kondisi [AlO₄]⁻ yang bermuatan negatif tersebut membuat zeolit memiliki sisi aktif yang dapat dinetralkan dengan adanya kation. Zeolit dapat mengikat kation dengan ikatan yang lemah sehingga kation-kation yang terikat pada zeolit akan dapat digantikan dengan kation-kation yang lain. Kation-kation tersebut misalnya antara lain adalah Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ dan yang lainnya. Berdasarkan hal

tersebut maka zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penukar kation (Said dan Widiastuti, 2008), sedangkan jika kation yang terikat adalah proton (H⁺) maka zeolit akan bersifat sangat asam sehingga dapat berguna sebagai katalis.

Zeolit A merupakan mineral aluminosilikat yang kaya akan alumina sehingga zeolit ini memiliki kemampuan sebagai penukar kation yang baik. Rasio molar Si/Al untuk mensintesis zeolit A menurut Robson berada pada kisaran 1-1,3 (Nikmah, *et al.*, 2008). Chang dan Shih (2000) yang telah mensintesis zeolit A dan X dari abu terbang dengan metode peleburan hidrotermal pada kondisi yang diperlukan untuk mensintesis zeolit A yaitu suhu peleburan 550⁰C selama 1 jam kemudian diikuti dengan proses hidrotermal pada suhu 60⁰C selama 3 hari, dan penambahan aluminium hidroksida hidrat pada campuran hasil peleburan dengan penentuan rasio molar Si/Al = 1. Fitriyana dan Sulardjaka, (2012) telah mensintesis zeolit A dari limbah geotermal dengan suhu hidrotermal 100⁰C selama 5 jam dan variasi konsentrasi NaOH. Pada penelitian tersebut diperoleh zeolit A murni dengan kristalinitas sebesar 99,07% pada konsentrasi NaOH 1,67 M. Moises, *et al.*, (2013) juga telah mensintesis zeolit Na-A dari abu ampas tebu dengan metode peleburan pada suhu yang sama dengan penelitian Chang dan Shih yaitu 550⁰C tetapi dengan waktu yang berbeda yaitu 40 menit, dengan variasi rasio

molar Si/Al = 1. Pada penelitiannya diperoleh zeolit A murni pada suhu hidrotermal 80°C dari waktu kristalisasi 72 jam sampai 160 jam.

Pada penelitian ini akan disintesis zeolit A dari abu terbang batubara dengan variasi rasio molar Si/Al yaitu 0,90; 1,00; 1,05; dan 1,24 menggunakan metode peleburan alkali hidrotermal. Zeolit A yang dihasilkan dari penelitian ini dikarakterisasi menggunakan spektroskopi XRD (*X-Ray Diffraction*) dan XRF (*X-Ray Fluorescence*).

METODE

Alat

Peralatan gelas, mortar dan *paste*, kertas saring *whatman* No. 41 dan kertas saring halus, autoklaf, oven, ayakan 100 mesh, *magnetic stirrer*, neraca analitik, indikator pH universal, *Muffle furnace*, *X-Ray Fluorescence* (XRF) merk Bruker S2 Ranger, *X-Ray Diffraction* (XRD) merk Philip Analytical X-Ray.

Bahan

Abu terbang PLTU Paiton, NaOH p.a (merck), Al(OH)₃ p.a (merck), HCl p.a 37% (merck), NaCl p.a (merck), fenolftalein p.a (merck), etanol p.a 96% (merck), aquademin, aquades, dan asam oksalat p.a (merck).

Prosedur Penelitian

Preparasi Sampel

Sampel abu terbang sebanyak 200 g digerus kemudian disaring dengan saringan 100 mesh (Kurniawati, 2010) untuk menghomogenkan ukuran abu terbang. Abu terbang yang telah dipreparasi sebanyak 100 gram dicuci dengan HCl 1M sebanyak 200 mL pada suhu ruang selama 30 menit. Abu terbang yang telah diasamkan kemudian dicuci dengan aquade hingga pH menjadi netral (Kurniawati, 2010), yang dikontrol dengan menggunakan indikator pH universal.

Sintesis dan Karakterisasi Zeolit A

Peleburan Alkali

Abu terbang batubara hasil pengasaman dicampur dengan NaOH dalam cawan nikel dengan perbandingan NaOH/ *abu terbang* = 1,5. Campuran tersebut dipanaskan dalam *muffle furnace* pada suhu 550°C selama 40 menit (Moises, *et al.*, 2013). Campuran hasil *furnace* diambil sebanyak 5 gram untuk dianalisis dengan *X-Ray Fruoresence* (XRF) untuk mengetahui kandungan Si dan Al. Campuran kemudian didinginkan, digerus dan dibuat suspensi dengan penambahan aquademin 12 mL/gram abu terbang (Said dan Widiastuti, 2008), diikuti dengan pengadukan dengan laju 300 rpm selama 2 jam pada suhu kamar (Fitriyana dan Sulardjaka, 2012). Campuran kemudian disaring dan diambil ekstraknya sebagai supernatan. Supernatan tersebut

selanjutnya dibuat *slurry* dengan variasi rasio molar Si/Al 0.90; 1,00; 1,05; dan 1,24 dengan penambahan natrium alumina sebagai sumber Al yang dibuat dengan mereaksikan Al(OH)₃ dengan NaOH 5M.

Pembuatan Larutan Natrium Alumina

Natrium alumina dibuat dengan memasukkan aluminium hidroksida sedikit demi sedikit ke dalam larutan NaOH 5M 25 mL pada suhu 100 C kemudian diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 20 menit.

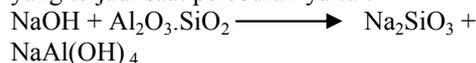
Proses Hidrotermal

Slurry yang telah dibuat dengan variasi rasio molar Si/Al pada prosedur sebelumnya dihidrotermal dalam autoklaf pada suhu 100°C selama 5 jam, selanjutnya difiltrasi dan dicuci dengan aquademin (Fitriyana dan Sulardjaka, 2012). Residu hasil filtrasi dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C selama 30 menit kemudian ditimbang. Keempat sampel kemudian dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffractometer* dan *X-Ray Fluorescence*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Zeolit A

Abu terbang sebelum digunakan untuk sintesis zeolit dipreparasi dengan larutan asam yang bertujuan untuk menghilangkan logam-logam oksida seperti Fe₂O₃, CaO, dan logam-logam pengotor lain karena logam-logam oksida tersebut dapat larut dalam asam (Shivpuri, *et al.*, 2011). Abu terbang hasil pengasaman kemudian dilebur bersama NaOH. Penggunaan NaOH dalam sintesis zeolit berfungsi sebagai aktivator selama proses peleburan. Silika dan Alumina dalam abu terbang direaksikan dengan NaOH untuk membentuk garam silikat dan aluminat yang dapat larut dalam air sehingga garam silikat dan aluminat tersebut akan bereaksi membentuk zeolit. Semakin tinggi kandungan NaOH dalam campuran selama proses peleburan, maka akan semakin banyak ion Na⁺ yang akan bereaksi dengan alumina dan silika yang terdapat dalam abu terbang sehingga produk natrium silikat dan natrium aluminat akan semakin banyak. Reaksi yang terjadi saat peleburan yaitu :



(Ojha, *et al.*, 2004).

Abu terbang dan NaOH yang telah dilebur, dianalisa menggunakan XRF untuk mengetahui kadar silika dan alumina dan sisa-sisa logam pengotor setelah proses pengasaman. Hasilnya ditunjukkan pada Tabel 1.

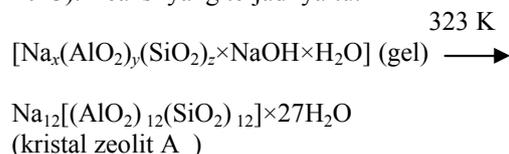
Tabel 1. Komposisi abu terbang hasil analisa XRF sebelum dan setelah pengasaman

No	Senyawa	Komposisi Abu terbang Sebelum	Komposisi Abu terbang Setelah
1	SiO ₂	38,23 %	20,16 %
2	Al ₂ O ₃	15,37 %	5,47 %
3	Fe ₂ O ₃	26,77 %	29,28 %
4	CaO	10,79 %	7,68 %
5	Cl	1,09 %	1,06 %
6	Na ₂ O	-	19,55 %
7	K ₂ O	2,20 %	4,98 %
8	TiO ₂	2,56 %	2,19 %
9	SO ₃	1,34 %	1,13 %
10	P ₂ O ₅	1,09 %	1,28 %

Berdasarkan Tabel 1, abu terbang setelah proses pengasaman dan peleburan masih mengandung banyak pengotor terutama kandungan besi. Komposisi alumina dalam abu terbang menjadi sangat kecil dibandingkan komposisi awal sebelum pengasaman karena senyawa alumina (Al₂O₃) merupakan senyawa amfoter yang dapat bereaksi dengan asam maupun basa sehingga dalam larutan asam klorida (HCl), alumina akan bereaksi dengan molekul HCl membentuk senyawa aluminium klorida (AlCl₃) yang dapat larut dalam air. Selain itu, terbentuk senyawa natrium oksida (Na₂O) dalam abu terbang karena sebelum analisa XRF dilakukan, abu terbang telah dicampur dan dilebur dengan natrium hidroksida. Kondisi panas dalam peleburan dan

adanya udara tersebut menyebabkan terbentuknya oksida natrium.

Penambahan larutan natrium aluminat pada filtrat sebelum proses hidrotermal mengubah larutan menjadi gel berwarna putih. Pembentukan gel ini menunjukkan terjadinya interaksi antara natrium aluminat dan natrium silikat yang kemudian membentuk inti kristal. Inti-inti kristal akan tumbuh menjadi kristal-kristal yang lebih besar pada saat proses hidrotermal berlangsung (Sholichah, *et al.*, 2013). Reaksi yang terjadi yaitu:



Tabel 2. Rendemen hasil sintesis

Hasil	Rasio Si/Al (0,90) = 1,19	Rasio Si/Al (1,00) = 1,24	Rasio Si/Al (1,05) = 1,27	Rasio Si/Al (1,24) = 1,35
Massa	1,18 g	1,27 g	1,16 g	1,17 g
Rendemen	28,9 %	31,1 %	28,9 %	37,3 %

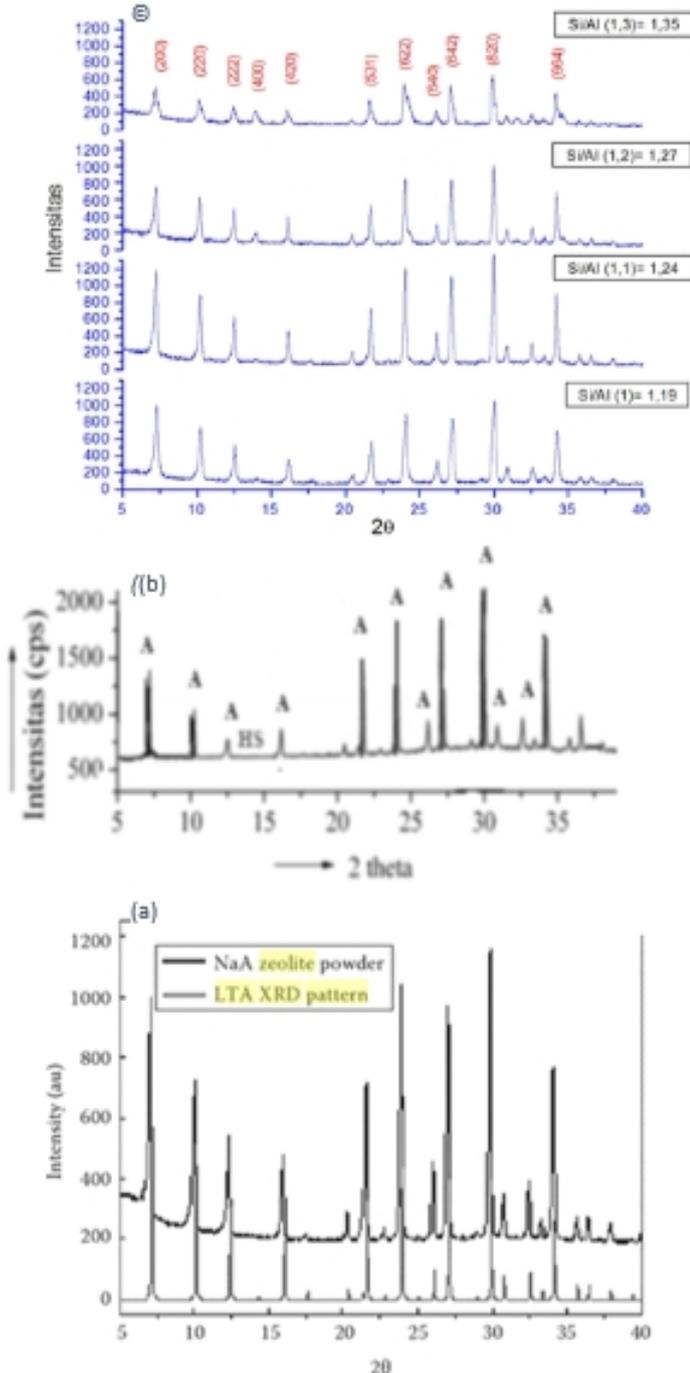
Karakterisasi Zeolit A

Zeolit yang telah disintesis pada penelitian ini dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui kemurnian dan kristalinitas zeolit A yang dihasilkan dengan membandingkan difraktogram hasil analisa sampel zeolit dengan zeolit A standar. Difraktogram sampel zeolit dan zeolit A standar disajikan pada Gambar 1. Berdasarkan Gambar 1, pada sampel zeolit rasio Si/Al = 1,19 dan 1,24 menghasilkan zeolit murni. Semua puncak-puncak yang muncul pada difraktogram kedua rasio tersebut merupakan puncak zeolit A setelah dicocokkan dengan

difraktogram zeolit A standar (a). Pada rasio Si/Al = 1,24 intensitas puncak-puncak zeolit A yang dihasilkan lebih tinggi dibandingkan dengan rasio Si/Al = 1,19 yang menunjukkan bahwa kristal zeolit A yang terbentuk lebih banyak pada rasio Si/Al = 1,24. Pada rasio Si/Al = 1,27 mulai muncul puncak hidroksi sodalit yaitu pada sudut 2θ = 13,9678^o yang sesuai dengan difraktogram zeolit A hasil penelitian Said dan Widiastuti (2008) (b), selain itu juga terjadi penurunan intensitas pada puncak-puncak zeolit A. Pada rasio Si/Al = 1,35 puncak-puncak zeolit A semakin menurun

sedangkan puncak hidroksi sodalit semakin tinggi. Hasil penelitian ini serupa dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Nikmah, *et al.*, (2008) dimana peningkatan rasio Si/Al menyebabkan

intensitas zeolit A menjadi menurun. Kristalinitas tertinggi zeolit A pada penelitian ini yaitu pada rasio molar Si/Al (1,1) = 1,24 dengan kristalinitas sebesar 96,80 %.



(a) zeolit A standar (Sumber: Pabby, *et al.*, 2015), (b) zeolit A hasil sintesis dari penelitian sebelumnya yang masih berupa campuran dengan hidroksi sodalit pada $2\theta = 13,9$ (Sumber: Said dan Widiastuti, 2008), dan (c) zeolit hasil sintesis pada penelitian ini

Gambar 1. Difraktogram zeolit A

Tabel 3. Komposisi unsur-unsur dalam zeolit A pada berbagai variasi rasio molar Si/Al hasil analisa XRF

Kandungan Unsur	Komposisi			
	Rasio Si/Al (0,90)= 1,19	Rasio Si/Al (1,00) = 1,24	Rasio Si/Al (1,05) = 1,27	Rasio Si/Al (1,24) = 1,35
Si	16,66 %	17,82 %	18,65 %	20,68 %
Al	13,45 %	13,77 %	14,11 %	14,76 %
Na	18,72 %	18,06 %	16,24 %	12,57 %
O	42,75 %	43,22 %	43,69 %	44,98 %
Mg	4,14 %	2,71 %	2,36 %	1,79 %
Cl	1,20 %	1,45 %	1,41 %	1,45 %
P	0,98 %	0,97 %	0,91 %	0,90 %
K	0,78 %	0,82 %	0,83 %	0,89 %
S	0,59 %	0,65 %	0,61 %	0,60 %
Ca	0,42 %	0,37 %	0,82 %	0,91 %
La	0,08 %	-	-	0,10 %
Zn	0,06 %	0,03 %	0,20 %	0,19 %
Fe	0,05 %	0,04 %	0,07 %	0,08 %
Nd	0,03 %	-	0,03 %	0,02 %
Cr	0,01 %	0,01 %	0,01 %	-
V	0,01 %	0,02 %	0,02 %	0,01 %
Sr	-	-	-	0,01 %
Mn	-	-	-	0,02 %

Pada Tabel 3 menunjukkan bahwa keempat sampel zeolit A hasil sintesis masih mengandung beberapa pengotor. Banyaknya logam-logam pengotor dapat mengganggu proses sintesis zeolit A terutama logam Fe dan Ca karena logam-logam tersebut dapat berkontribusi pada proses hidrotermal untuk membentuk fase lain. Hal ini dapat dilihat pada Tabel 3 bahwa kandungan pengotor terbanyak berada pada rasio 1,35 terutama kandungan Fe dan Ca sedangkan komposisi pengotor paling kecil berada pada rasio 1,24. Hal ini sesuai dengan data XRD bahwa pada rasio Si/Al = 1,35 terbentuk zeolit X dengan intensitas

puncak yang lebih tinggi dibandingkan pada rasio Si/Al = 1,27, sedangkan pada rasio Si/Al = 1,24 puncak-puncak yang dihasilkan adalah murni zeolit A dengan kristalinitas yang paling tinggi dibandingkan pada rasio Si/Al yang lain. Seperti yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya yaitu Kurniawan dan Widiastuti, (2017) membuktikan bahwa adanya pemisahan Fe dan Ca dari abu terbang menyebabkan peningkatan kristalinitas zeolit A yang dihasilkan.

Berdasarkan data pada Tabel 3 juga dapat ditentukan komposisi molar Si/Al yang disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Komposisi molar unsur-unsur dalam sampel zeolit A pada berbagai variasi rasio molar Si/Al

Keterangan	Komposisi			
	Rasio Si/Al = 0,90	Rasio Si/Al = 1,00	Rasio Si/Al = 1,05	Rasio Si/Al = 1,24
Si	0,216	1,09	0,238	0,266
Al	0,181	0,869	0,187	0,197
Si/Al (molar)	1,19	1,24	1,27	1,35

Rasio molar Si/Al pada keempat sampel zeolit berdasarkan Tabel 4 mengalami peningkatan. Hal ini terjadi karena adanya perbedaan kemampuan alumina dan silika untuk bereaksi dengan basa. Alumina merupakan senyawa ion, akan tetapi oksidanya bersifat amfoter karena dapat bereaksi dengan asam maupun basa kuat, sedangkan silika merupakan senyawa oksida non logam yang berikatan kovalen dan dapat bereaksi dengan basa terutama basa kuat. Pada tabel periodik unsur-unsur dalam satu periode dari kiri ke kanan, karakter logamnya semakin berkurang. Dengan demikian sifat oksidanya juga berubah dari bersifat basa menjadi amfoter kemudian bersifat asam. Oksida logam normal biasanya bersifat basa dan oksida non logam bersifat asam (Chang, 2002). Oleh karena itu meskipun kedua senyawa tersebut mampu bereaksi dengan basa akan tetapi berdasarkan tabel periodik, posisi unsur Si berada di sebelah kanan unsur Al yang berarti bahwa sifat asam oksida silikon lebih kuat dibandingkan oksida aluminium, sehingga saat bereaksi dengan basa, silika akan cenderung lebih cepat bereaksi dibandingkan dengan alumina. Hal ini mengakibatkan produk garam silikat yang dihasilkan lebih banyak dibandingkan garam aluminat pada selang waktu reaksi yang sama.

KESIMPULAN

Zeolit A terbaik dihasilkan pada rasio Si/Al = 1,24 berdasarkan hasil XRD. Pada rasio Si/Al = 1,27-1,35 terbentuk puncak hidroksi sodalit pada sudut $2\theta = 13,9678^\circ$. Rasio Si/Al semakin meningkat, intensitas puncak hidroksi sodalit semakin tinggi. Sementara berdasarkan hasil XRF keempat sampel zeolit masih mengandung logam-logam pengotor dengan kandungan terbesar padarasio Si/Al = 1,35 dan terkecil pada rasio Si/Al = 1,24.

DAFTAR PUSTAKA

- Chang, H. L dan W. H. Shih. 2000. Synthesis of Zeolite A and X from Fly Ashes and Their Ion Exchange Behavior with Cobalts ion. *Industrial and Engineering Chemical Research*. 39(11): 4185-4191.
- Chang, R. 2002. *General Chemistry* Terjemahan oleh S. S. Achmadi.
- Fitriyana, D.F. dan Sulardjaka. 2012. Sintesis Zeolit Berbahan Dasar Limbah Geotermal dengan Metode Hidrotermal. *Simposium Nasional RAPI XI FT UMS*. ISSN: 1412-9612: 42-46.
- Jumaeri, Sutarno, Kunarti, dan Santosa. 2009. Pengaruh Konsentrasi NaOH dan Temperatur pada Sintesis Zeolit dari Fly Ash Secara Alkali Hidrotermal. *Jurnal Zeolit Indonesia*. 8(1): 22-32.
- Kurniawan, R.Y dan Widiastuti, N. 2017. Sintesis Zeolit A dari Abu Dasar Batubara dengan Pemisahan Fe dan Ca. *Jurnal Sains dan Seni ITS*. 6(1): C17-C20.
- Kurniawati, D. 2010. Sintesis Zeolit dari Fly ash Batubara Secara Hidrotermal Melalui Proses Peleburan dan Aplikasinya Untuk Penurunan Logam Cr (Krom) dalam Limbah Industri Penyamakan Kulit. *Skripsi*. Semarang: Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang.
- Moises, Murilo P, et al. 2013. Synthesis of zeolite Na A from Sugarcane Bagasse Ash. *Material Letters*. 108: 243-246.
- Nikmah, R. A. S., N. Widiastuti, dan H. Fansuri. 2008. Pengaruh Waktu dan Perbandingan Si/Al Terhadap Pembentukan Zeolit A dari Abu Dasar Bebas Karbon dari PLTU PT. IPMOMI dengan Metode Hidrotermal. *Jurnal Zeolit Indonesia*. 7(1): 42-52.
- Ojha, K., N. C. Pradhan, dan A. N. Samantha. 2004. Zeolite from Fly Ash: Synthesis and Characterization. *The Bulletin of Material Science*. 27(6): 555-564.
- Pabby, A. K., S. S. H. Rizvi., dan A. M. Sastre. 2015. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*. Second Edition. New York: CRC Press.
- PJB Paiton. 2002. *Material Safety Data Sheet*. Probolinggo: PT. Pembangkitan Jawa Bali Unit Pembangkitan Paiton.
- Said, N. F. dan N. Widiastuti. 2008. Adsorpsi Cu(II) pada Zeolit A yang Disintesis dari Abu Dasar Batubara PT IPMOMI Paiton. *Jurnal Zeolit Indonesia*. 7(1): 1-11.
- Shivpuri, K., B. Lokeshappa, D. Kulkarni, dan A. Dikshit. 2011, Metal Leaching Potential in Coal Fly Ash. *American Journal of Environmental Engineering*. Vol 1(1): 21-27.
- Sholichah, F., Arnelli, dan A. Suseno. 2013. Pengaruh Waktu Hidrotermal pada Sintesis Zeolit dari Abu Sekam Padi Serta Aplikasinya sebagai *Builder* Deterjen. *Chem Info*. 1(1): 121-129.