

Pembuatan Nanozeolit dari Zeolit Alam Secara *Top Down* Menggunakan *High Energy Milling* dan Aplikasinya untuk Penyerapan Ion Fe^{3+}

Lilis Agusetiani⁽¹⁾, Pardoyo⁽²⁾, Agus Subagio⁽³⁾

Lab Anorganik, Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro
Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275, Telepon (024) 7474754

Abstrak: Telah dilakukan penelitian tentang pembuatan nanozeolit dari zeolit alam secara *top down* dan aplikasinya untuk penyerapan ion Fe^{3+} . Tujuan penelitian ini adalah untuk membuat nanozeolit dari zeolit alam secara *top down* menggunakan *high energy milling* dan menentukan kadar ion Fe^{3+} yang dapat teradsorpsi zeolit biasa dengan zeolit nano. Metode yang dilakukan pada penelitian ini untuk pembuatan nanozeolit dari zeolit alam yaitu secara *top down* menggunakan *high energy milling*. Zeolit alam diayak menggunakan ayakan 225 mesh kemudian di-*milling* dengan *high energy milling* dengan kecepatan rotasi 1000 rpm selama 6 jam. Zeolit alam hasil *milling* selanjutnya diaktivasi dengan HF 1% dan NH_4Cl 2M. Hasil penelitian pada zeolit alam lolos ayakan 225 mesh, zeolit alam setelah *milling*, dan zeolit alam *milling* aktivasi dikarakterisasi menggunakan SEM dan BET yang menunjukkan ukuran morfologi permukaan dengan luas permukaan spesifik berturut-turut 125-250 nm dan $33,997 \text{ cm}^3/\text{g}$, 75-100 nm dan $29,399 \text{ cm}^3/\text{g}$, dan 50-75 nm dan $86,322 \text{ cm}^3/\text{g}$. Konsentrasi ion Fe^{3+} dianalisis menggunakan AAS dengan waktu optimumnya masing-masing 45 menit, 15 menit, dan 150 menit dengan konsentrasi ion Fe^{3+} yang teradsorpsi masing-masing 164,98 ppm, 168,65 ppm, dan 146,52 ppm.

Kata Kunci : Zeolit, Adsorpsi, ion Fe^{3+}

Abstrac: Has done research on facbrication nanozeolites from natural zeolite in top down use high energy milling and its application to adsorption Fe^{3+} Ions. The objective of this research is to fabrication nanozeolites from natural zeolite in top down using high-energy milling and determine levels of Fe^{3+} ions that can be adsorbed by the zeolite usual and zeolite nano. The method used in this research for the fabrication nanozeolites from natural zeolites in top down using high energy milling. Natural zeolites are sieved using a 225 mesh sieve and then milling with high energy milling with rotational speed of 1000 rpm for 6 hours. Natural zeolites product milling were activated by HF 1% and NH_4Cl 2M. The results of research on natural zeolite pass 225 mesh sieve, natural zeolite after milling, and natural zeolite milling activation characterized using SEM and BET that indicates the size of surface morphology with specific surface of 125-250 nm, 75-100 nm, 50-75 nm and $33.997 \text{ cm}^3/\text{g}$, $29.399 \text{ cm}^3/\text{g}$, and $86.322 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively. Concentration Fe^{3+} ions was analyzed using AAS with an optimum time of each 45 minutes, 15 minutes, and 150 minutes with the concentration of Fe^{3+} ions are adsorbed were 164.98 ppm, 168.65 ppm, and 146.52 ppm.

Keyword : Zeolite, Adsorption, Fe^{3+} ions

PENDAHULUAN

Nanopartikel didefinisikan sebagai partikel dengan dimensi karakteristik rata-rata <100 nm. Nanopartikel memiliki nilai lebih karena nanopartikel memiliki luas permukaan yang besar dan sifat fisik yang menguntungkan, termasuk sifat magnetik, sifat optik bersama sifat termal dan sifat kimia seperti reaktivitas [1].

Secara umum ada dua metode yang digunakan untuk pembuatan nanopartikel, yaitu *top down* dan *bottom up*. Metode *top down* yaitu pembuatan partikel berukuran nano secara langsung atau mekanik. Sedangkan *bottom up* adalah menyusun atom-atom atau molekul-molekul hingga membentuk partikel berukuran nanometer dari larutan [1].

Material yang mendapat perhatian dalam nanoteknologi karena memiliki sifat yang khas adalah zeolit. Zeolit merupakan senyawa anorganik dengan struktur aluminasilikat yang memiliki kerangka tiga dimensi yang terdiri dari SiO_4 dan AlO_3 dan strukturnya memiliki pori-pori. Zeolit alam memiliki potensi aplikasi sebagai adsorben, pertukaran ion, molekul penyaring, dan memiliki luas permukaan yang relatif tinggi [5]. Salah satu cara untuk meningkatkan daya guna zeolit alam adalah dengan aktivasi dan modifikasi [4].

Proses aktivasi zeolit alam dapat dilakukan dengan 2 cara, yang pertama yaitu secara fisika melalui kalsinasi dengan tujuan untuk menguapkan air yang terperangkap di dalam pori-pori kristal zeolit, sehingga luas permukaannya bertambah. Proses kalsinasi zeolit dikontrol, karena pemanasan yang berlebihan kemungkinan akan menyebabkan zeolit tersebut rusak. Proses pemanasan (kalsinasi) dilakukan pada suhu 200-400°C selama 2-4 jam [6]. Cara yang kedua adalah aktivasi zeolit secara kimia dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor dan mengatur kembali letak atom yang dapat dipertukarkan. Aktivasi secara kimia dapat dilakukan dengan penambahan asam dan penambahan basa. Asam yang digunakan adalah H_2SO_4 , HF, dan HCl, sedangkan basa yang digunakan adalah NaOH. Proses aktivasi zeolit menyebabkan zeolit mengalami dealuminasi dan dekationisasi, yaitu keluarnya Al dan kation-kation dalam kerangka zeolit sehingga menyebabkan bertambahnya luas permukaan zeolit karena berkurangnya pengotor yang menutupi pori-pori zeolit. Luas permukaan yang bertambah diharapkan meningkatkan kemampuan zeolit dalam proses penjerapan [7].

Salah satu aplikasi dari nanozeolit ini digunakan sebagai adsorben logam, salah satunya adalah Fe(III). Fe(III) merupakan salah satu logam yang paling banyak digunakan dalam dunia industri mencapai 95%. Kandungan Fe(III) yang berlebihan khususnya dalam air menyebabkan kekeruhan, rasa tidak enak dan bau. Hal ini menyebabkan warna kecoklatan pada kain dan noda pada pipa yang mengakibatkan penyumbatan. Besi ditemukan secara alami dalam konsentrasi yang besar dalam bentuk tidak larut yang dapat menyebabkan pencemaran air [2].

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan: Zeolit alam bayat, aquades, etanol teknis, larutan HF 1% (p.a, Merck), Larutan NH_4Cl 2M (p.a, Merck), dan padatan FeCl_3 (p.a, Merck)

Alat: Ayakan lolos ukuran 225 mesh, gelas beker, gelas ukur, erlenmeyer, pipet tetes, pipet gondok, pengaduk, corong, kertas saring watchman 42, botol vial, *High Energy Ball Milling-Ellipse 3D* (HEM-E3D), *shaker*, BET (Nova Station C), SEM (Jeol jsm 6360 LA) dan AAS (Parkin elmer 3110).

Prosedur Penelitian:

a. Pembuatan Nanozeolit dari Zeolit Alam

Zeolit Bayat diayak dengan ayakan 225 mesh. Pembuatan nanozeolit dilakukan dengan metode *top down* menggunakan *high energy milling* (HEM-E3D) yaitu dengan menggiling bahan awal (zeolit alam) ke dalam alat *milling*. Rasio yang digunakan yaitu 1:8. Setiap kali melakukan *milling*, zeolit sebanyak 4,84 gram dengan 11 buah bola penggiling

yang memiliki berat masing masing 3,52 gram dimasukkan dalam tabung (*jar*) HEM-E3D. Proses *milling* berlangsung selama 6 jam pada kecepatan 1000 rpm. Tabung HEM-E3D dan bola penghancur sebelum digunakan dicuci terlebih dahulu menggunakan etanol.

b. Aktivasi Zeolit

Zeolit hasil penggilingan sebanyak 12 gram direndam dengan 50 ml larutan HF 1% selama 30 menit, disaring, dicuci dengan aquabides sampai pH zeolit netral dan dioven pada suhu 120°C selama 4 jam. Kemudian direndam dengan 50 ml NH₄Cl 2M selama 4 jam, disaring dan dicuci sampai pH netral. Kemudian dipanaskan di dalam *furnace* dengan suhu 250°C selama 2 jam.

c. Karakterisasi zeolit alam

Tiga macam zeolit yaitu zeolit lolos ayakan 225 mesh, zeolit hasil *milling* dan zeolit hasil *milling* teraktivasi dikarakterisasi menggunakan SEM dan BET untuk diketahui morfologi permukaan, luas permukaan, ukuran pori dan volume pori totalnya.

d. Penyerapan ion Fe³⁺ oleh Zeolit

Penyerapan ion Fe³⁺ dilakukan pada tiga macam zeolit : zeolit alam lolos ayakan 225 mesh, zeolit alam hasil *milling*, zeolit alam hasil *milling* diaktivasi. 0,5 g masing-masing zeolit ditambahkan dengan 25 ml larutan FeCl₃ dengan konsentrasi 170 ppm, sampel dishaker dengan variasi waktu 5 menit, 15 menit, 30 menit, 45 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit dan 150 menit. Hasilnya disaring dan diambil filtratnya. Kemudian dianalisis dengan AAS.

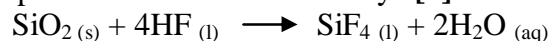
HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Pengayakan zeolit alam Bayat

Zeolit awal sudah lolos ayakan 100 mesh kemudian diayak kembali dengan ayakan 225 mesh. Tujuan dari pengayakan dengan ayakan 225 mesh adalah untuk mendapatkan ukuran zeolit yang homogen. Struktur dari lubang ayakan menyebabkan zeolit yang lolos tersebut mempunyai ukuran sama. Penggunaan ayakan 225 mesh dimaksudkan agar zeolit dapat memenuhi kondisi yang diperlukan untuk proses *milling* menggunakan *high energy milling*. Semakin kecil ukuran partikel yang digunakan, maka proses penggilingan menjadi semakin efektif dan efisien.

b. Aktivasi Zeolit

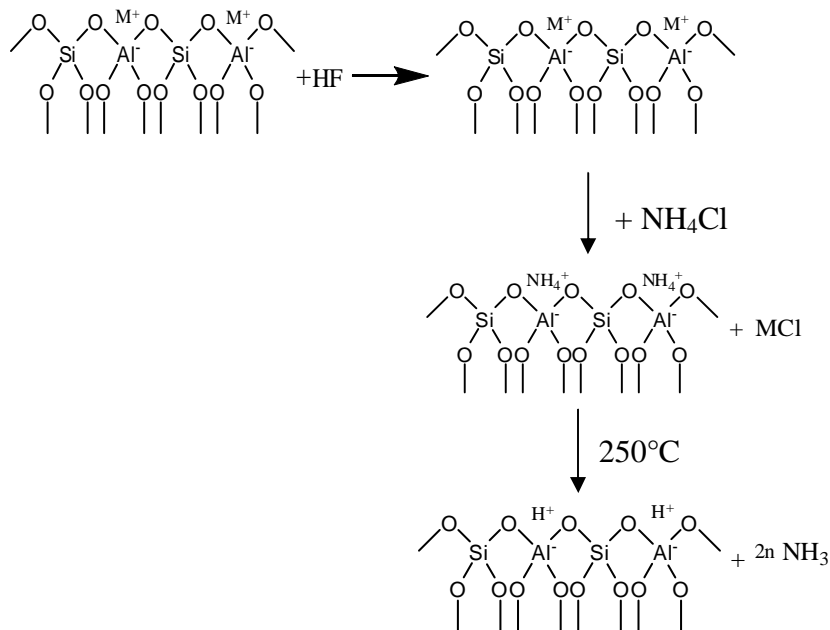
Zeolit alam hasil *milling* sebanyak 12 gram direndam dalam larutan HF 1% selama 30 menit untuk melarutkan oksida silika bebas berupa SiO₂ amorf dan oksida pengotor. Konsentrasi HF yang ditambahkan tidak boleh terlalu tinggi, agar sifat kristal zeolit tetap dipertahankan. Sehingga pada penelitian menggunakan konsentrasi HF 1%. HF ditambahkan terlebih dahulu karena HF merupakan asam yang lebih reaktif terhadap SiO₂ amorf di antara asam halida lainnya, sehingga diharapkan pengotor seperti SiO₂ amorf yang berada di sekitar kristal zeolit dapat terikat oleh HF. Reaksinya [3] :



Zeolit yang sudah aktif kemudian dilakukan proses pertukaran ion dengan ion ammonium. Pertukaran ion antara kation-kation dalam zeolit dengan NH₄⁺ bertujuan untuk mengganti semua pengotor berupa kation didalam zeolit karena didalam zeolit kemungkinan masih terdapat kation alkali atau alkali tanah seperti K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ yang berperan sebagai penyeimbang zeolit yang dapat dipertukarkan dengan kation lain sehingga semua kation-kation tersebut akan tertukar menjadi NH₄⁺ dengan mendesak ion-ion logam tersebut.

Pembentukan zeolit-H dilakukan secara termal, setelah proses pertukaran ion dilakukan pemanasan pada suhu 250°C dikarenakan pada suhu tersebut diharapkan NH₃ akan lepas dan terbentuk zeolit-H. Pemanasan dilakukan selama 2 jam.

Mekanisme Reaksinya [7] :



Gambar VI.1 Mekanisme reaksi aktivasi zeolit

c. Penggilingan Menggunakan HEM-E3D

Penggilingan (*milling*) merupakan sintesis nanopartikel secara *top-down*. Penggerusan material dari tingkat ruah (*bulk material*) menjadi dimensi yang lebih kecil menyebabkan ukuran partikel material tersebut mengalami penurunan. Penggunaan HEM-E3D sebagai alat *milling* dalam penelitian ini bertujuan untuk memperoleh serbuk zeolit yang lebih kecil, yang tentunya menjadi nanomaterial.

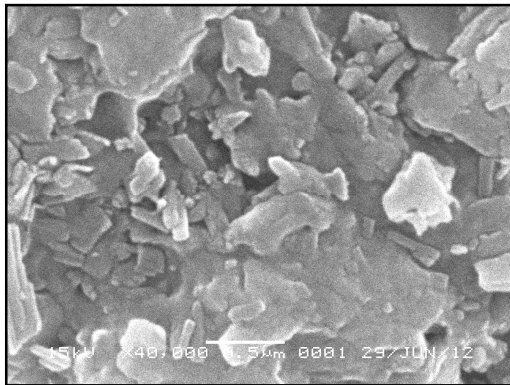
Rasio masa bola terhadap serbuk (*ball to powder ratio*) yang digunakan pada penelitian ini adalah 8:1. Penggunaan rasio 8:1 disesuaikan dengan kapasitas *jar* HEM-E3D yang bervolume 100 ml. Rasio ini cocok untuk kondisi pengisian serbuk dan bola penghancur ke dalam *jar* yang tidak boleh melebihi 2/3 volume *jar*. Hal ini bertujuan untuk menyediakan ruang yang cukup bagi bola penghancur dan serbuk zeolit dapat bergerak bebas dalam *jar* sehingga penggilingan berjalan efektif. Bila menggunakan rasio yang lebih kecil dapat memperlambat benturan antara bola dan serbuk, sedangkan rasio yang terlalu besar akan mempersempit gerak bola dan serbuk di dalam *jar*. Satu bola giling memiliki berat 3,52 gram. Pada penelitian ini menggunakan 11 bola penghancur sehingga setiap kali melakukan penggilingan memerlukan zeolit sebanyak 4,84 gram.

Prinsip kerja dari HEM-E3D adalah pemanfaatan energi tumbukan antara bola-bola penghancur dan dinding *jar* yang diputar dan digerakkan mengikuti pola gerakan *jar* yang berbentuk elips. Pergerakan *jar* saat proses penggilingan menyerupai angka 8 sehingga proses penghancuran serbuk menjadi lebih cepat dan lebih homogen. Pola gerakan elips memungkinkan pembentukan partikel-partikel serbuk berskala nanometer akibat tingginya frekuensi tumbukan yang terjadi. Tingginya frekuensi yang terjadi antara campuran serbuk zeolit dengan bola-bola penghancur disebabkan karena *jar* diputar pada kecepatan tinggi yaitu 1000 rpm dan bentuk pola gerakan berbentuk elips tiga dimensi tersebut.

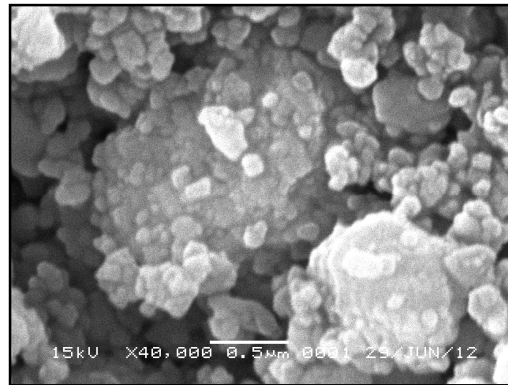
d. Karakterisasi zeolit

Karakterisasi zeolit menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) untuk mengetahui morfologi permukaan zeolit dan BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) untuk

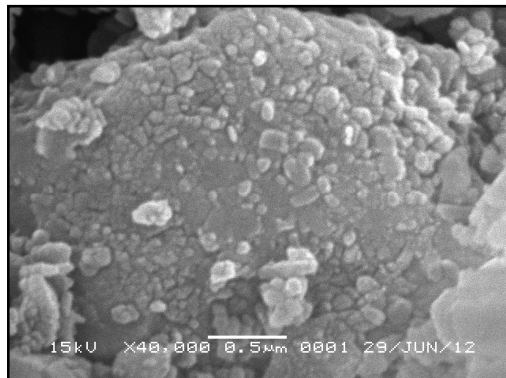
mengetahui luas permukaan spesifik zeolit. Hasil analisis SEM dapat dilihat pada gambar VI.2, VI.3, dan VI.4 :



Gambar.IV.2 Hasil SEM Zeolit alam lolos ayakan 225 mesh



Gambar.IV.3 Hasil SEM zeolit alam hasil *milling*



Gambar.IV.4 Hasil SEM zeolit alam hasil *milling* aktivasi

Pada hasil SEM tersebut dapat diketahui ukuran morfologi permukaan masing-masing zeolit, yang ditunjukkan pada tabel VI.1 :

Tabel IV.1 : Hasil Analisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Sampel	Morfologi permukaan (nm)
Zeolit alam lolos ayakan 225 mesh	125-250
Zeolit alam hasil <i>milling</i>	75-100
Zeolit alam hasil <i>milling</i> aktivasi	50-75

Hasil analisis SEM (Tabel IV.1) pada zeolit alam hasil ayakan 225 mesh morfologi permukaannya berbentuk batang dan ukurannya belum nanometer, sedangkan pada zeolit alam hasil *milling* dan zeolit alam hasil *milling* aktivasi memiliki morfologi permukaan berbentuk silinder dan sudah berukuran nano karena dilakukan *milling*, dan terlihat pada nanozeolit teraktivasi ukuran morfologi permukaannya lebih kecil dengan adanya aktivasi. Perlakuan *milling* pada sampel zeolit menyebabkan partikel zeolit mengalami penurunan ukuran sehingga morfologinya pun semakin kecil. Dengan perlakuan aktivasi menyebabkan sampel zeolit yang sudah memiliki morfologi nano menjadi sedikit mengalami penurunan ukuran morfologinya. Hasil analisis BET ditunjukkan pada Tabel VI.2 :

Tabel IV.2 : Hasil Analisis BET 3 macam zeolit

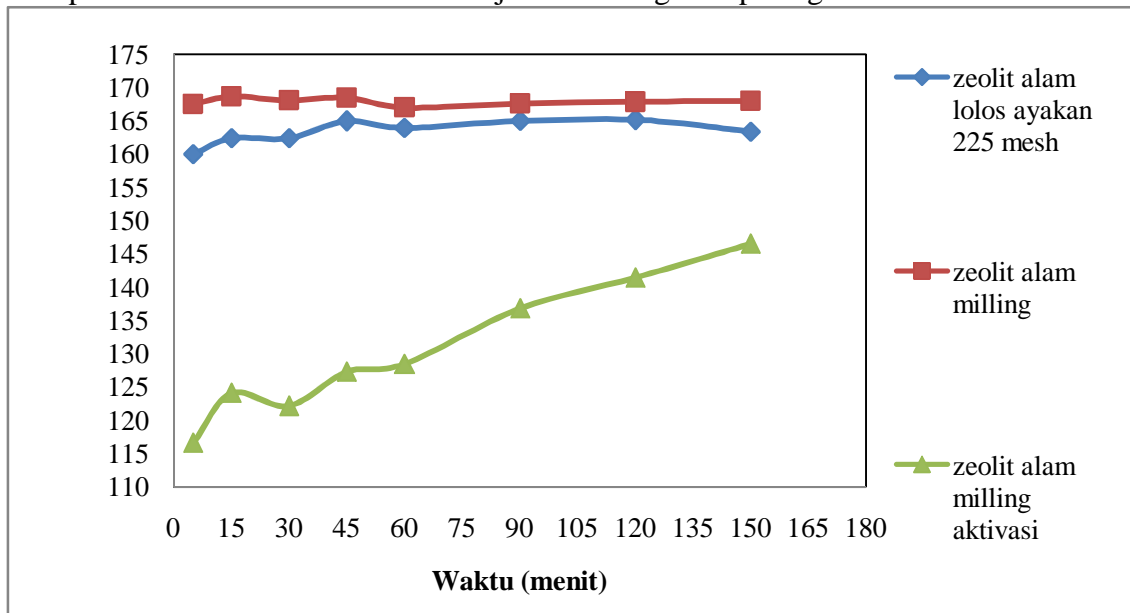
Sampel	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	Volume pori total (cc/g)	Ukuran pori rata-rata (Angstrom)
Zeolit alam lolos ayakan 225 mesh	33,997	9,743	1,1464
Zeolit alam hasil <i>milling</i>	29,399	9,754	1,3271
Zeolit alam hasil <i>milling</i> aktivasi	86,322	1,42	6,5813

Hasil analisis BET (Tabel VI.2) menunjukkan pada luas permukaan zeolit alam hasil *milling* aktivasi paling besar, hal tersebut menunjukkan pengaruh pemanasan dan pengasaman pada proses aktivasi. Pemanasan bertujuan agar air yang terikat di celah-celah molekul dapat teruapkan, sehingga luas permukaan adsorben meningkat. Pengasaman bertujuan untuk mempertinggi daya pemurnian karena asam mineral dapat bereaksi dengan komponen berupa garam Ca dan Mg yang menutupi pori-pori sehingga struktur zeolit menjadi bersih dengan keluarnya Ca dan Mg dari struktur zeolit tersebut.

Hasil analisis luas permukaan sampel zeolit alam lolos ayakan 225 mesh dan setelah *milling* tidak berbeda jauh yaitu berturut-turut sebesar 33,997 m²/g dan 29,399 m²/g, hal tersebut dapat terjadi karena terbentuknya aglomerasi (gumpalan). Aglomerasi merupakan proses bergabungnya partikel-partikel kecil menjadi struktur yang lebih besar melalui mekanisme pengikatan fisis.

e. Uji Adsorpsi

Penyerapan ion Fe³⁺ dilakukan dengan variasi waktu yang bertujuan untuk mengetahui waktu optimum zeolit dalam adsorpsi. Larutan yang digunakan adalah FeCl₃ dengan konsentrasi 170 ppm. Pengaruh waktu adsorpsi dapat dilihat dari nilai adsorbat yang teradsorpsi. Hasil dari analisis AAS ditunjukkan oleh grafik pada gambar IV.5 :



Gambar.IV.5 Hubungan antara waktu dan ion Fe³⁺ yang teradsorpsi

Dari gambar IV.5 yaitu zeolit alam lolos ayakan 225 mesh menunjukkan waktu optimum pada menit ke 45 dengan konsentrasi ion Fe³⁺ yang teradsorpsi sebanyak 164, 98 ppm dan zeolit alam hasil *milling* menunjukkan waktu optimum pada menit ke 15 dengan

konsentrasi ion Fe^{3+} yang teradsorpsi sebanyak 168,65 ppm. Pada zeolit alam hasil *milling* memiliki waktu optimum yang paling cepat dengan konsentrasi yang teradsorpsi paling banyak dibandingkan dengan zeolit alam tanpa *milling*. Dengan morfologi yang nano pada zeolit ini (Gambar IV.3), zeolit dapat mengadsorpsi lebih banyak dan zeolit lebih cepat jenuh. Pada zeolit ini, terjadi kesetimbangan dengan perbedaan adsorpsi setelah optimum. Hal ini terjadi karena pada proses adsorpsi disertai dengan terjadinya desorpsi.

Pada zeolit *milling* aktivasi menunjukkan waktu optimum pada 150 menit dengan konsentrasi yang teradsorpsi sebanyak 146,52 ppm. Hasil yang kurang optimal ini dimungkinkan pada pemanasan suhu 250°C gugus aktif yang diharapkan pada zeolit ini terbentuk kurang maksimal sehingga masih terdapat senyawa pengotor alam struktur zeolit tersebut. Pada hasil BET (Tabel IV.2) zeolit alam *milling* aktivasi memiliki volume pori yang paling kecil. Dimungkinkan masih terdapat senyawa NH_4Cl yang menutupi pori-pori zeolit sehingga konsentrasi yang teradsorpsi pada zeolit ini juga paling kecil.

KESIMPULAN

1. Metode *top-down* dengan alat *high energy milling* sangat efektif untuk pembuatan nanozeolit
2. Pembuatan nanozeolit dapat dilakukan dengan alat *high energy milling* pada kecepatan rotasi 1000 rpm selama 6 jam dengan morfologinya 75-100 nm
3. Penyerapan ion Fe^{3+} terbaik pada nanozeolit hasil *milling* dengan ion Fe^{3+} yang teradsorpsi sebesar 168,65 ppm dengan waktu optimum 15 menit.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ayoup, M., Ghrair, J.I., and Thilo, S., 2009, *Journal of Nanoparticulate Zeolitic Tuff for Immobilizing Heavy Metals in Soil: Preparation and Characterization*, *Water Air Soil Pollut.* 203: 155-168 DOI 10.1007/s11270-009-9999-6
- [2] Ostroski, I.C., Barros, M.A., Silva, E.A., Dantas, J.H., Arroyo, P.A., Lima, Oswaldo C.M., 2009, *A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY*, State University of Maringá, Chemical Engineering Department, Maringá–Brazil
- [3] Prativi, R.M., 2009, *Imprgnasi Zeolit-H oleh Cu Secara Batch dengan Waktu Kontak 8 dan 10 Jam Sebagai Sediaan Bahan Antiseptic Carrier*, Program Latihan Akademis Kimia, UPI, Bandung
- [4] Setyawan, D., dan Handoko, P., 2003, *Aktivitas katalis cr/zeolit dalam reaksi konversi katalitik fenol dan metil isobutil keton*, *Jurnal ILMU DASAR* Vol. 4 No. 2, 2003: 70-76
- [5] Shavandi, M.A., Haddadian, Z., Ismail M.H.S., Abdullah, N., and Abidin, Z. Z., 2012, *Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite*, Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Universiti Putra Malaysia, Malaysia
- [6] Suwardi, 1998, *Penetapan Kualitas Mineral Zeolit dan Prospeknya di Bidang Pertanian*, Bogor, Departemen Manajemen Sumber Daya Lahan, Fakultas Pertanian, IPB
- [7] Weitkamp, L., and Puppe, L., 1999, *Catalysis and Zeolite*, Springer, New York