

KONVERSI ABU LAYANG BATU BARA MENJADI ZEOLIT DAN PEMANFAATANNYA SEBAGAI ADSORBEN MERKURI (II)

CONVERSION OF COAL FLY ASH INTO ZEOLITE AND ITS APPLICATION FOR MERCURY(II) ADSORBENT

Sunardi*, Abdullah

Program Studi Kimia, FMIPA, UNLAM, Banjarbaru

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang konversi abu layang batu bara menjadi new material jenis zeolit dengan metode peleburan menggunakan NaOH serta aplikasinya sebagai adsorben logam merkuri (II). Proses adsorpsi logam merkuri(II) dilakukan dalam sistem batch-shaker selama 4 jam dengan variasi konsentrasi larutan merkuri(II) 10, 25, 50 dan 100 mg/L.

Hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah dan difraktometer sinar X menunjukkan bahwa telah terbentuk zeolit tipe faujasit dari abu layang batu bara. Hasil karakterisasi dengan spektrofotometer serapan atom menunjukkan bahwa kemampuan adsorpsi zeolit dari abu layang terhadap logam merkuri(II) sangat kecil, sehingga pemanfaatannya sebagai adsorben merkuri(II) kurang efektif.

Kata kunci: abu layang, zeolit, adsorpsi, merkuri

ABSTRACT

A reseach of converting coal fly ash into new material zeolite type with fusion methode with NaOH and its application for merkuri(II) adsorbent has been conducted. Adsorption process of merkuri(II) was carried out in batch-shaker system for 4 hours with variation of merkuri(II) solution concentration of 10, 25, 50 and 100 mg/L

The result of characterization with infrared spectrophotometer and x-ray diffractometer showed that zeolite faujasite type had been formed from coal fly ash. The result of analysis using atomic absorption spectrophotometer showed that absorption capacity of zeolite from fly ash for mercury(II) metal was too small, so its application for mercury(II) is less effective.

Key word: fly ash, zeolite, adsorption, mercury

* email: embunabila@telkom.net

PENDAHULUAN

Dalam pembakaran batu bara untuk PLTU tidak semua bahan yang terkandung di dalamnya dapat dioksidasi dengan sempurna. Secara kimiawi, hasil pembakaran batu bara adalah bahan-bahan volatil seperti CO_2 , SO_2 , NO_2 dan H_2O serta bahan non-volatil berupa abu batu bara yang dikenal dengan abu dasar (*bottom ash*) dan abu layang (*fly ash*). Jumlah limbah abu layang yang dihasilkan tiap tahun cukup besar, yaitu sekitar 750.000 ton/tahun untuk PLTU Suralaya-Jawa Barat dan 350.000 ton/tahun untuk PLTU Paiton-Jawa Timur (Supriyono dan Sutopo, 1994). Jumlah limbah yang besar tersebut bila tidak ditangani secara serius akan menimbulkan permasalahan baru antara lain membahayakan lingkungan hidup serta akan meningkatkan biaya produksi

Abu layang mengandung oksida-oksida logam dengan komponen utama SiO_2 dan Al_2O_3 , dimana hal tersebut menunjukkan adanya kemiripan komponen kimia antara abu layang dengan zeolit. Adanya kemiripan tersebut telah mendorong para peneliti untuk memanfaatkan abu layang sebagai bahan dasar sintesis zeolit.

Sintesis zeolit dari abu layang telah dilakukan dengan beberapa metode dan menghasilkan tipe zeolit yang berbeda-beda. Perlakuan termal dengan kebasaaan yang tinggi pada abu layang memberikan

hasil beberapa tipe zeolit, seperti Na-P dan sodalit, dimana zeolit terbentuk seperti putih telur menutupi partikel abu layang di intinya (Shigemoto et al., 1995). Dengan metode peleburan NaOH hampir semua partikel abu layang berubah menjadi natrium silikat dan natrium aluminat. Reaksi hidrotermal hasil peleburan akan menghasilkan zeolit dengan kuantitas dan kristalinitas lebih tinggi dibandingkan tanpa melalui peleburan NaOH (Chang dan Shih, 1998). Pada penelitian Yulianto (2000) dilakukan penelitian tentang pengaruh waktu hidrotermal, rasio berat NaOH/abu layang dan penambahan larutan natrium silikat pada sintesis zeolit dari abu layang PLTU Suralaya dengan metode peleburan NaOH untuk pembentukan zeolit tipe faujasit. Peleburan dilakukan pada temperatur optimum $550\text{ }^\circ\text{C}$, lalu ditambahkan 100 ml akuades dan diaduk selama 12 jam dan dihidrotermal pada temperatur $90\text{ }^\circ\text{C}$. Dari penelitian tersebut, faujasit dengan rasio Si/Al rendah (1,5) dapat terbentuk pada kondisi rasio NaOH/abu layang 1,0 – 1,4 dan waktu hidrotermal 6 – 72 jam.

Adanya peningkatan luas permukaan zeolit sintetik dari abu layang menyebabkan sifat penukar ionnya menjadi cukup tinggi. Abu layang yang mempunyai luas permukaan sekitar 2 – 3 m^2/gram dapat mengalami peningkatan luas permukaan hingga 250 – 650 m^2/gram dalam bentuknya sebagai faujasit

(Chang dan Shih, 1998). Terjadinya perubahan luas permukaan dan kapasitas pertukaran ion pada zeolit dari abu layang tersebut, dapat dikembangkan dalam aplikasinya sebagai adsorben logam-logam berbahaya pada limbah cair dan sebagai katalis maupun pengemban katalis.

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Alat utama yang dipergunakan dalam penelitian ini antara lain: autoklaf dengan bejana teflon 140ml, hot plate, seker penukar ion, satu set alat kalsinasi. Alat yang dipergunakan untuk analisis adalah spektrofotometer Inframerah merk FTIR 8201 PC, spektrometer sinar X merk Shimadzu XD-3H, spektrofotometer Serapan Atom merk AA 782 Nipon Jareel Ash. Beberapa bahan yang digunakan antara lain abu layang PLTU Suralaya, NaOH (E.Merck), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (E.Merck).

Konversi abu layang batu bara

Konversi abu layang batu bara menjadi zeolit dilakukan berdasarkan metode peleburan yang dilakukan oleh Yulianto (2000). Sebanyak 10 gram abu layang dan 14 gram NaOH dicampur dan dihomogenkan lalu dilebur pada temperatur 550°C selama 60 menit. Hasil peleburan ditambah 100 ml akuades dan diaduk selama 12 jam dan dihidrotermal pada temperatur 90°C selama 24 jam.

Fase padat hasil hidrotermal dipisahkan, dinetralkan dengan akuades dan dikeringkan pada temperatur $90\text{-}120^\circ\text{C}$. Karakterisasi terhadap abu layang dan hasil sintesis dilakukan dengan metoda spektrofotometri inframerah dan difraktometer sinar-X.

Adsorpsi Merkuri(II)

Di buat seri larutan yang mengandung merkuri(II) dengan konsentrasi 10, 25, 50, 100 mg/L. Sebanyak 50 mL larutan tersebut masing-masing dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang telah berisi 1 gram zeolit sintetik. Adsorpsi dilakukan dalam sistem *batch-shaker* selama 4 jam. Supernatan disaring, kemudian diukur konsentrasi merkuri(II) dengan menggunakan AAS. Hal yang sama dilakukan dengan menggunakan sampel abu layang sebagai pembanding.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Faujasit dari Abu Layang

Pada penelitian ini dilakukan sintesis faujasit dari abu layang dengan metode peleburan menggunakan NaOH. Fungsi peleburan adalah untuk mendekomposisi komponen silika dan alumina yang sebagian besar dalam bentuk kuarsa dan mullit menjadi natrium silikat dan natrium aluminat, yang merupakan spesies reaktif untuk sintesis zeolit. Faktor penting yang mempengaruhi pembentukan zeolit yang terjadi antara lain rasio NaOH/abu layang dan waktu hidrotermal. Dalam hal ini

penggunaan NaOH untuk mendekomposisi komponen silika dan alumina harus sesuai dengan jumlah abu layang yang dilebur agar proses berjalan efektif, waktu hidrotermal juga harus cukup untuk sintesis zeolit yang dilakukan. Dalam penelitian ini, kondisi sintesis menggunakan rasio NaOH/abu layang 1,4 dan waktu hidrotermal 24 jam dengan temperatur 90 °C, dimana menurut Yulianto (2000) telah cukup untuk sintesis zeolit tipe faujasit. Untuk melihat hasil sintesis zeolit tipe faujasit dari abu layang dilakukan karakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah dan difraktometer sinar X.

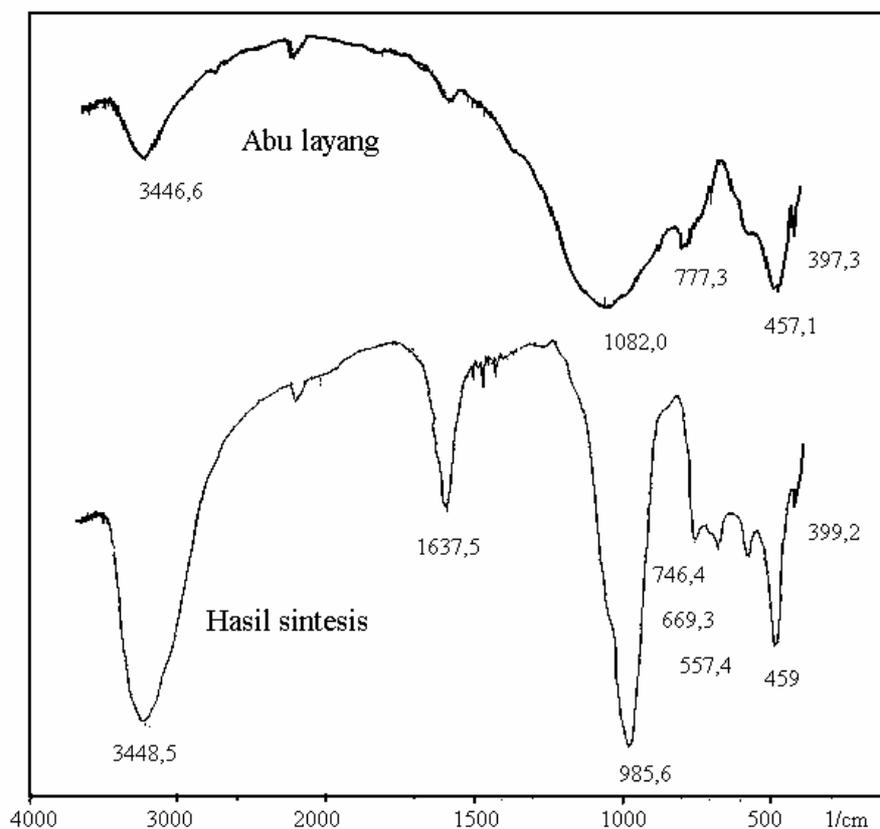
Interpretasi Spektrogram Inframerah

Karakterisasi terhadap abu layang dan hasil sintesis dengan metoda spektrofotometri inframerah berfungsi untuk menentukan struktur kerangka dari komponen abu layang dan hasil sintesis yang terjadi. Spektrogram inframerah abu layang dan hasil sintesis dengan rasio NaOH / abu layang 1,4 dan waktu hidrotermal 24 jam ditampilkan pada **gambar 1**. Dari spektrogram tersebut

terdapat perubahan pola serapan yang cukup jelas dari abu layang dan hasil sintesis

Daerah antara 4000 – 1250 cm⁻¹

Pita serapan pada bilangan gelombang 3700 – 3400 cm⁻¹ berhubungan dengan gugus hidroksil (-OH) dari molekul H₂O yang merupakan vibrasi ulur gugus -OH. Gugus ini dimungkinkan berasal dari air hidrat pada kristal (Hamdan, 1992). Pada abu layang dan hasil sintesis serapan ini muncul pada bilangan gelombang sekitar 3446 cm⁻¹. Pada hasil sintesis serapan menjadi sangat lebar dibanding dengan abu layang, hal ini disebabkan oleh kemampuan -OH untuk membentuk ikatan hidrogen dengan gugus -OH lain dikarenakan semakin banyak molekul air yang diserap, yang sebanding dengan terbentuknya fasa kristal yang semakin homogen dari zeolit. Pita serapan baru muncul pada bilangan gelombang 1637,5 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi tekuk -OH dari molekul H₂O. Pita serapan ini muncul karena terjadi penyerapan air dari udara disebabkan oleh sifat zeolit yang cukup higroskopis.



Gambar 1. Spektrogram inframerah abu layang dan hasil sintesis

Daerah antara 1250 – 900 cm^{-1}

Pita serapan pada daerah ini menunjukkan adanya serapan vibrasi asimetris internal tetrahedra TO_4 dan eksternal. Pada abu layang muncul pita serapan lebar pada bilangan gelombang 1082 cm^{-1} yang menunjukkan adanya regangan asimetrik eksternal jalinan antar tetrahedra. Pita serapan ini muncul lebih sempit dengan puncak bergeser menjadi $985,6 \text{ cm}^{-1}$ pada hasil sintesis. Pita serapan yang lebar pada abu layang dikarenakan ikatan T-O yang bervibrasi berasal dari beberapa jenis spesies kristal yang berbeda. Senyawa dengan rasio molar Si/Al tinggi menyerap sinar pada bilangan gelombang yang lebih rendah, sedangkan senyawa

kaya Al akan menyerap sinar pada bilangan gelombang yang lebih tinggi sehingga terbentuk pita serapan yang melebar. Penyempitan pita serapan diperkirakan berhubungan dengan bertambah homogenya jenis spesies Si dan Al setelah proses sintesis (Yulianto, 2000).

Daerah antara 850 – 650 cm^{-1}

Pita serapan pada daerah $850 - 650 \text{ cm}^{-1}$ merupakan hasil vibrasi rentangan simetris, yaitu vibrasi internal pada $720 - 650 \text{ cm}^{-1}$ (Flanigen et al., 1971) dan vibrasi eksternal pada $780 - 720 \text{ cm}^{-1}$ (Hamdan, 1992). Pita serapan kecil pada bilangan gelombang $777,3 \text{ cm}^{-1}$ dan $694,3 \text{ cm}^{-1}$ pada abu layang berturut-turut merupakan

vibrasi eksternal dan internal rentangan simetris T-O yang pada hasil sintesis juga muncul pada bilangan gelombang 746,6 cm^{-1} dan 669,3 cm^{-1} . Pita serapan yang semakin jelas dan tajam pada hasil sintesis berhubungan dengan kristalinitas yang semakin tinggi (Balkus dan Kieu, 1991).

Daerah antara 650 – 500 cm^{-1}

Pita serapan pada daerah 650 – 500 cm^{-1} dapat dihubungkan dengan adanya cincin ganda (Flanigen et al., 1971). Pita serapan baru yang tajam pada bilangan gelombang 567,4 cm^{-1} muncul pada hasil sintesis merupakan hasil vibrasi cincin-6 ganda yang menghubungkan sangkar sodalit (Balkus dan Kieu, 1991), yang menunjukkan telah terbentuknya zeolit tipe faujasit.

Daerah antara 500 – 300 cm^{-1}

Pita serapan pada daerah 500 – 420 cm^{-1} berhubungan dengan vibrasi tekuk T-O sedangkan pita serapan 420 – 300 cm^{-1} berhubungan dengan adanya pori terbuka pada kristal (Flanigen et al., 1971). Pita serapan vibrasi tekuk T-O pada abu layang muncul pada bilangan gelombang 457,0 cm^{-1} sedangkan pada hasil sintesis pada bilangan gelombang 459,0 cm^{-1} , dimana serapan pada hasil sintesis lebih tajam dan kuat. Hal tersebut menunjukkan semakin baiknya kristalinitas hasil yang terbentuk. Menurut Flanigen et al. (1971), pita serapan vibrasi tekuk T-O pada daerah 475 – 450 cm^{-1} sesuai dengan

vibrasi tekuk T-O milik zeolit tipe faujasit. Pada kedua spektra juga muncul pita serapan pada daerah sekitar 420 – 300 cm^{-1} yang menunjukkan adanya pori terbuka pada abu layang maupun hasil sintesis.

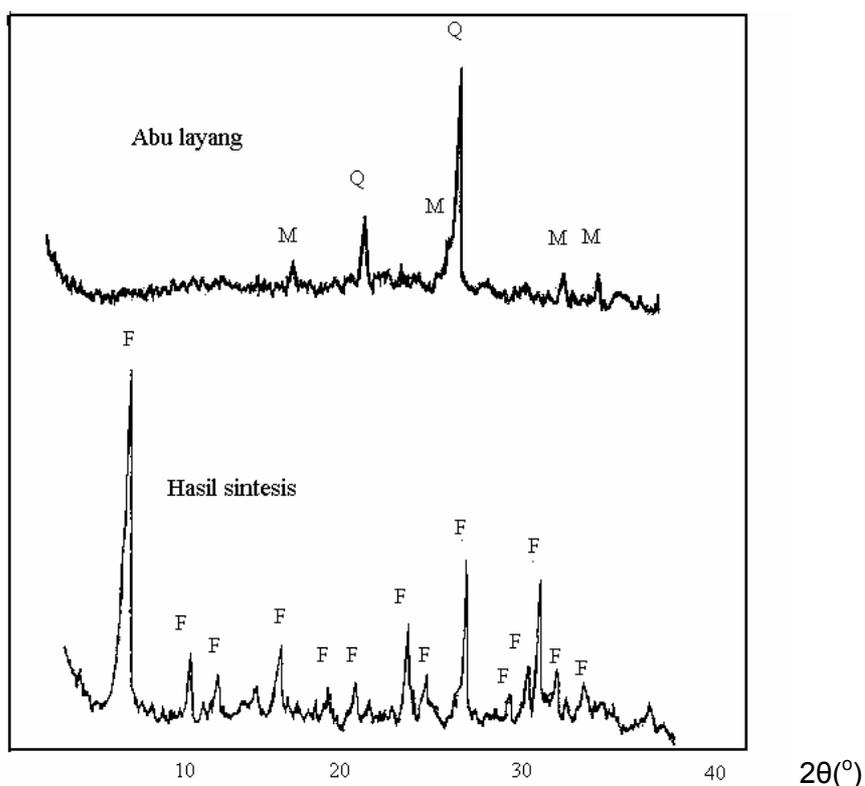
Dari interpretasi spektrogram inframerah tersebut dapat dijelaskan bahwa telah terjadi perubahan struktur komponen silika dan alumina abu layang dari beberapa fasa kristal menjadi bentuk yang lebih homogen dan teratur. Untuk memberikan informasi tentang struktur kristal yang terjadi dilakukan karakterisasi dengan menggunakan difraktometer sinar X.

Interpretasi difraktogram sinar X

Difraksi sinar X merupakan teknik yang umum digunakan dalam karakterisasi struktur kristal padatan, hal tersebut didasarkan fakta bahwa setiap material kristal memiliki pola difraksi sinar X yang karakteristik. Uji karakterisasi dengan metoda difraksi sinar X dilakukan dengan mengukur abu layang dan hasil sintesis pada daerah sudut difraksi (2θ): 3-38°, kemudian difraktogram yang diperoleh dibandingkan dengan standar. Difraktogram abu layang dan hasil sintesis ditampilkan pada **gambar 2**.

Dari difraktogram abu layang tersebut dapat diketahui munculnya puncak pada $2\theta = 20,8^\circ$ dan $26,6^\circ$ yang merupakan puncak karakteristik milik kuarsa serta puncak pada $2\theta = 16,4^\circ$; $25,9^\circ$; $30,9^\circ$ dan

33,2° yang merupakan puncak karakteristik untuk mullit. Sehingga dari hasil tersebut dapat ditentukan bahwa komponen kristal penyusun abu layang terutama adalah kuarsa dan mullit. Setelah proses sintesis terjadi perubahan puncak yang cukup jelas, yaitu dengan munculnya puncak-puncak baru pada $2\theta = 6,2^\circ ; 10,1^\circ ; 11,83^\circ ; 15,59^\circ ; 18,48^\circ ; 20,21^\circ ; 22,6^\circ ; 23,51^\circ ; 26,81^\circ ; 29,4^\circ ; 30,53^\circ ; 31,24^\circ ; 32,31^\circ ;$ dan $33,88^\circ$. Difraktogram tersebut sesuai dengan puncak karakteristik utama zeolit tipe faujasit standar (Breck, 1974), yaitu pada $2\theta = 6,18^\circ ; 10,11^\circ ; 11,86^\circ ; 15,6^\circ ; 18,64^\circ ; 20,27^\circ ; 22,74^\circ ; 23,54^\circ ; 23,99^\circ ; 25,67^\circ ; 26,94^\circ ; 27,70^\circ ; 29,58^\circ ; 30,62^\circ ; 31,27^\circ ; 32,32^\circ ; 32,93^\circ ; 33,96^\circ ; 34,50^\circ$.



Gambar 2. Difraktogram abu layang dan hasil sintesis (M = mullit, Q = kuarsa, dan F = Faujasit)

Puncak kuarsa dan mullit tidak nampak lagi setelah proses sintesis, yang menunjukkan kedua senyawa tersebut sudah tidak ada lagi. Data ini memperkuat informasi yang diperoleh dari spektogram inframerah. Dengan membandingkan kedua difraktogram tersebut dapat

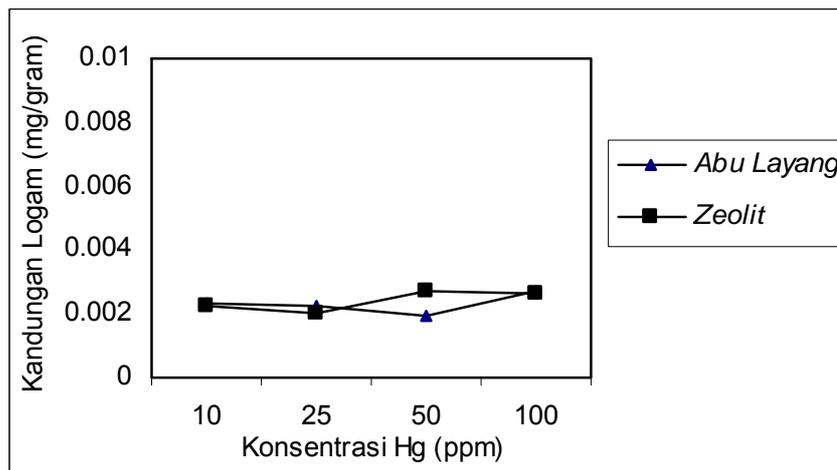
disimpulkan bahwa telah terbentuk zeolit tipe faujasit dengan perlakuan diatas.

Adsorpsi Merkuri (II)

Penentuan kandungan logam merkuri(II) setelah proses adsorpsi dalam abu layang dan zeolit hasil sintesis dilakukan dengan metode

spektrofotometer serapan atom (SSA). Kandungan merkuri(II) terukur merupakan jumlah merkuri total dalam padatan setelah dikeringkan. Proses adsorpsi dilakukan dengan metode pertukaran ion menggunakan larutan merkuri(II) nitrat dengan konsentrasi yang bervariasi yaitu 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm dan 100 ppm. Proses adsorpsi dilakukan terhadap kedua padatan tersebut selama 4 jam pada temperatur kamar dengan menggunakan seker penukar ion. Data kandungan logam merkuri dalam setiap padatan disajikan dalam **gambar 3**.

Dari gambar tersebut terlihat bahwa kandungan logam merkuri(II) dalam setiap padatan cenderung sangat kecil, yaitu berkisar 1,9 ppm hingga 2,7 ppm (0,0019 mg/gram hingga 0,0027 mg/gram) saja. Nilai tersebut sangat kecil dibanding dengan konsentrasi larutan kesetimbangan untuk proses adsorpsi. Hal tersebut menggambarkan tidak adanya interaksi baik secara fisika maupun kimia dari kedua bentuk padatan tersebut dengan logam merkuri (II).



Gambar 3. Kurva kandungan Hg setelah proses adsorpsi

Abu layang tanpa perlakuan dapat dipahami bukan merupakan adsorben yang baik, hal tersebut dapat ditinjau dari ukuran pori dan luas permukaan yang sangat kecil, yaitu sekitar $2\text{-}3\text{m}^2/\text{gram}$, cenderung sangat kecil jika dibandingkan dengan ukuran luas permukaan zeolit yaitu sekitar $250 - 650\text{ m}^2/\text{gram}$ (Chang dan Shih, 1998). Selain itu, abu layang juga

mempunyai struktur yang tidak teratur dan banyak mengandung pengotor seperti hematit dan magnetik sehingga kemampuan adsorpsinya rendah.

Tidak adanya interaksi yang kuat antara logam dan zeolit yang mengakibatkan kapasitas adsorpsi yang terjadi sangat kecil juga dapat dijelaskan dengan konsep keasaman berdasarkan

teori asam basa keras dan lunak (*Hard and Soft Acids and Bases*). Jika dihubungkan dengan konsep HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*, atom O dalam struktur zeolit termasuk dalam golongan basa keras. Sedangkan ion Hg^{2+} termasuk dalam golongan asam lunak. Menurut konsep HSAB, asam keras akan berinteraksi/berikatan dengan kuat dengan basa keras sedangkan asam lunak akan berinteraksi dengan basa lunak. Hal tersebut mengakibatkan interaksi antara ion Hg^{2+} dengan O cenderung lemah dan tidak stabil karena asam lunak dan basa keras cenderung tidak dapat berinteraksi sehingga merkuri(II) tidak mampu teradsorb oleh zeolit dengan baik.

Kandungan logam merkuri yang terdapat pada padatan setelah proses adsorpsi merupakan kandungan logam yang terdapat pada permukaan padatan saja, sehingga dengan adanya proses pencucian setelah adsorpsi menyebabkan sebagian besar logam yang menempel terlepas dari padatan karena tidak adanya interaksi yang kuat baik secara fisika maupun kimia.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disusun beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Proses peleburan menggunakan NaOH dan hidrotermal pada temperature 90°C selama 24 jam

cukup efektif untuk sintesis zeolit tipe faujasit.

2. Kemampuan adsorpsi zeolit dari abu layang terhadap logam merkuri(II) sangat kecil, sehingga pemanfaatannya sebagai adsorben merkuri(II) kurang efektif.

SANWACANA

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional yang telah mendanai penelitian ini melalui Penelitian Dosen Muda 2006.

DAFTAR PUSTAKA

- Amrhein, C., Haglina, G.H., Kim ,S.I., Mosher ,P.A., Gagajena ,R.C., Amanios, T., and De la Torre, L., 1996, Synthesis and Properties of Zeolite from Fly Ash, **Environ. Sci. Technol.**, 30 (3), 735-742
- Balkus, K.J.J., and Kieu, T.L., 1991, The Preparation and Characterization of an X-type Zeolite, **J. Chem. Ed.**, 68 (10), 875-877
- Barrer, R.M, 1982, **Hydrothermal Chemistry of Zeolite**, First Edition, Academic Press, New York
- Breck, D.W., 1974, **Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry and Use**, John Wiley and Sons Inc., New York
- Chang, H.L. and Shih, W.H., 1998, A General Methods for the Conversion of Fly Ash Into Zeolites as Ion Exchangers for Cesium, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 37 (1), 71-78
- Dyer, A., 1988, **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**, Wiley and Sons, New York

- Flanigen ,E.M., Khatami, H., Szymanski, H.A., 1971, Infrared Structural Studies of Zeolite Framework, Molecular Sieves Zeolite-1, **American Society Advanced in Chemistry Series** No. 102, 201-227
- Hamdan, H, 1992, **Introduction to Zeolites Synthesis, Characterization and Modification**, First Edition, University Teknologi Malaysia, Kualalumpur
- Querol, X., Alastuey, A., Soler, A.L.,and Plana, F., 1997, A Fast Method for Recycling Fly Ash : Microwave-Assisted Zeolite Synthesis, **Environ. Sci. Technol.**, 31 (9), 2527-2533
- Shigemoto, N., Sugiyama, S., Hayashi, H. and Miyaura, K., 1995, Characterization of Na-X, Na-A and Coal Fly Ash Zeolite and Their Amorphous Precursors by IR, MAS NMR and XPS, **Mater. Sci.**, 30, 5777-5783
- Supriyono, H.S., dan Sutopo, R.FX., 1994, Pengkajian Pemanfaatan Abu Layang Batu bara PLTU Suralaya Untuk Bahan Bangunan, **Buletin PPPTM-16**. No. 10, Bandung, 19-25
- Yulianto, I., 2000, *Pengaruh Peleburan dengan Natrium Hidroksida pada Sintesis Faujasit dari Abu Layang*, Skripsi, F.MIPA UGM, Yogyakarta