

PENGARUH KONSENTRASI NaOH DAN TEMPERATUR PADA SINTESIS ZEOLIT DARI ABU LAYANG SECARA ALKALI HIDROTERMAL

Jumaeri¹, Sutarno², Eko Sri Kunarti², dan Sri Juari Santosa²

¹) Mahasiswa S3 Program Studi Ilmu Kimia Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

²) Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

Email: jumaeri_unnes@yahoo.com

ABSTRAK

Sintesis zeolit dari abu layang batubara PLTU Tanjung Jati Japara telah dilakukan dengan alkali hidrotermal. Preparasi dilakukan pada abu layang yang telah direfluks dengan HCl 1M dan tanpa refluks. Larutan NaOH dengan konsentrasi tertentu (2, 3, dan 4 M) dicampur dengan abu layang batu bara dengan rasio 10 ml larutan tiap 1 gram abu layang ke dalam tabung Teflon 100 ml dalam suatu *autoclave stainless-steel*. *Autoclave* kemudian dipanaskan dalam oven pada temperatur 120-160^oC. Zeolit sintesis yang dihasilkan selanjutnya diuji secara kualitatif dengan menggunakan Spektroskopi Inframerah, Difraksi Sinar-X dan SEM. Hasil penelitian menunjukkan konsentrasi NaOH, temperatur dan waktu proses alkali hidrotermal abu layang batubara berpengaruh terhadap karakteristik produk zeolit yang dihasilkan. Temperatur yang cukup untuk proses hidrotermal yang optimal ada pada rentangan 140 –160^oC. Kenaikan temperatur menyebabkan kristalinitas produk zeolit yang dihasilkan meningkat. Produk sintesis hidrotermal dari abu layang adalah berupa senyawa silika-alumina, yang merupakan campuran dari beberapa kristal seperti zeolit P, zeolit Y, sodalit, mullit dan quartz.

Kata Kunci : *synthesis zeolite, fly ash,alkali hidrotermal*

ABSTRACT

THE EFFECT OF NaOH CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON ZEOLITE SYNTHETIS FROM FLY ASH BY HIDROTHERMAL ALKALI. *Zeolite synthesis from coal fly ash PLTU Tanjung Jati Japara was conducted by hydrothermal alkali. Preparation was done on fly-ash that has been refluxed with 1M of HCl and without refluxed. NaOH with certain concentration (2, 3, and 4M) was mixed with coal fly-ash by ratio 10 ml each 1 gram of fly ash into Teflon tube 100 ml at autoclave stainless-steel. Then, autoclave was heated on the oven at temperature of 120-160^oC. Synthetic zeolite ouput was qualitative tested by using infrared spectroscopy, X-Ray diffraction, and SEM. The result showed that NaOH concentration, temperature, and hydrothermal alkali period of coal fly ash was affecting characterization of zeolite ouput. The temperature which use for optimally hydrothermal processes exist on range 140 –160^oC. The increase of temperature causes improving crystallization of zeolite products. Hydrothermal synthetic product from fly ash is alumina-silica compound which are a mixture of some crystals such as P zeolite, Y zeolite, sodalite, mullite, and quartz.*

Keywords: *zeolite synthesis, fly ash, hydrothermal alkali*

PENDAHULUAN

Pembangkit listrik dengan bahan bakar batubara akan menghasilkan limbah padat yang berupa abu layang dalam jumlah yang cukup besar, kira-kira mencapai 7,87% dari batubara yang digunakan (Herry,1993). Menipisnya cadangan minyak bumi dan krisis BBM, penggunaan batubara sebagai sumber energi di berbagai industri semakin meningkat.

Konsumsi batubara domestik tahun 2005 diproyeksikan mencapai 45,5 juta ton dan rata-rata meningkat sebesar 9% per tahun. Pembakaran batubara sebanyak itu akan menghasilkan 3,58 juta ton limbah abu

layang. Jumlah abu layang yang dihasilkan terus meningkat sejalan dengan laju konsumsi batubara. Oleh karena itu, Departemen Perindustrian bersama Kementerian Negara Lingkungan Hidup memandang perlu adanya program terpadu penanganan dan pemanfaatan limbah batubaradalam rangka meningkatkan daya saing industri (Anonim, 1997).

Penggunaan batubara sebagai sumber energi akan menghasilkan limbah abu layang yang cukup besar jumlahnya. Produksi abu layang dunia mencapai hampir 500 juta metrik ton setiap harinya, dengan laju daur-ulang global hanya 15 % (Belardi dkk, 1998). Selama tahun 2001 industri pembangkit listrik di

Amerika Serikat menghasilkan 71,2 juta ton abu layang batubara, kira-kira 25,1 juta ton yang telah digunakan, sedangkan sisanya dibuang di permukaan tanah (EPA, 1988) India menghasilkan 90 juta ton abu layang setiap tahunnya (Keka *et al*, 2004), sedangkan Jepang menghasilkan abu layang lebih dari 10 juta ton dalam tahun 2000, dan kira-kira baru 50% yang sudah digunakan (Fukui *et al*, 2006). Akumulasi limbah ini bila tidak dimanfaatkan maka akan memerlukan tempat luas untuk menampungnya dan menimbulkan masalah lingkungan. Karena kandungan SiO_2 dan Al_2O_3 yang tinggi yaitu 60-70 % dan 16-20 %, maka pemanfaatan kembali abu layang batubara merupakan isu yang penting dalam pengolahan limbah. Melalui proses alkali hidrotermal, abu layang batubara dapat diubah menjadi zeolit (Keka *et al*, 2004, Querol, *et al*, 2001). Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh konsentrasi NaOH dan temperatur proses pada sintesis zeolit dari abu layang batubara.

TINJAUAN PUSTAKA

Abu Layang Batubara

Abu layang merupakan salah satu hasil samping pembakaran batubara, terutama tersusun atas oksida-oksida dari senyawa anorganik. Banyak dan karakteristik abu yang dihasilkan sangat ditentukan oleh jenis batubara dan sistem pembakaran yang digunakan. Abu batubara merupakan materi sisa yang ada setelah semua materi yang dapat bakar (*flameable*) pada batubara telah habis terbakar (Hessley, dkk., 1986). Oleh karena itu, abu batubara merupakan campuran yang kompleks sebagai hasil perubahan kimia komponen batubara yang berlangsung selama pembakaran. Berdasarkan ukuran partikel, abu batubara dapat dibedakan menjadi dua macam, yaitu abu layang (*fly ash*) dan abu dasar (*bottom ash*).

Abu layang adalah residu halus yang dihasilkan dari pembakaran batubara gilingan (*grounded*) atau serbuk (*powdered*) yang dipindahkan dari tungku pembakaran melalui boiler oleh aliran gas buang. Serbuk halus ini tidak dapat terbakar, mempunyai distribusi ukuran partikel 1-100 μm dan relatif homogen (Maulbetch dan Murakka, 1983). Bila tidak dilewatkan presipitator elektrostatis abu ini akan beterbangan di udara karena ukuran partikelnya relatif kecil. Abu layang mempunyai warna abu-abu terang dan

jumlahnya kira-kira 85 % dari total abu yang dihasilkan. Sifat-sifat fisik lainnya dari abu layang diantaranya berupa serbuk halus yang ringan, titik leleh di atas 1400°C , massa jenis $2.05 - 2.8 \text{ g/cm}^3$, dan tidak larut dalam air. Ukuran partikel abu layang biasanya kurang dari 250 μm . Kira-kira 20% - 40 % dari partikel abu layang berdiameter kurang dari 7 μm , sehingga berpotensi untuk masuk ke dalam sistem pernapasan. Partikel abu layang dibawah pengamatan *Scanning Electron Microscopy*, tampak berbentuk bola *spheric* (bulat, menyerupai bola) dan ini memungkinkan untuk dicampur dengan semen.

Komposisi kimia abu layang atau abu dasar erat kaitannya dengan komponen mineral yang ada dalam batubara dan proses pembakaran yang berlangsung selama pengabuan. Sesuai dengan konstituen batubara, abu layang tersusun terutama dari senyawa silikat (SiO_2), alumina (Al_2O_3) oksida besi dan kalsium serta senyawa Mg, Na, Ti, K dalam jumlah yang lebih kecil. Hal ini menunjukkan bahwa kandungan utama abu layang adalah SiO_2 dan Al_2O_3 . Persamaan komposisi kimia abu layang dan batuan-batuan vulkanik mendorong kelompok-kelompok peneliti mencoba membuat zeolit dari abu layang.

Sintesis Zeolit Secara Alkali Hidrotermal

Mineral zeolit adalah material silikat kristal dengan struktur yang sangat teratur dan porositas tinggi. Rumus umum zeolit adalah $\text{M}_{x/n}(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_2)_{(x+y)} \cdot z \text{H}_2\text{O}$ (M : kation logam dengan muatan n). Zeolit merupakan material yang penting untuk katalis, penukar ion, adsorben dan aplikasi saringan molekuler (*molecular sieve*). Kebanyakan zeolit dibuat melalui sintesis hidrotermal. Kondisi sintesis tergantung pada komposisi material yang diinginkan, ukuran partikel, morfologi dan sebagainya (Schubert dan Husing, 2000). Proses sintesis adalah sensitif terhadap sejumlah variabel seperti temperatur, pH, sumber silika dan alumina, jenis kation alkali dan waktu reaksi maupun surfaktan.

Zeolit dapat disintesis dari larutan silika dan alumina yang mengandung alkali hidroksida atau basa-basa organik untuk mencapai pH yang tinggi. Suatu gel silika alumina akan terbentuk melalui reaksi kondensasi. Jika kandungan silika dari zeolit adalah rendah, produk seringkali dapat dikristalkan pada temperatur $70^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$, sedangkan jika zeolit kaya silika, sebagian besar produk

hidrotermal adalah gel. Dalam kasus ini, gel selanjutnya ditempatkan dalam *autoclave* selama beberapa hari. Produk zeolit dengan struktur tertentu akan terbentuk pada temperatur antara 100°C - 350°C. Variabel yang menentukan tipe produk meliputi komposisi larutan awal, pH, temperatur, kondisi *aging* serta laju pengadukan dan pencampuran. Sungguhpun demikian, sintesis zeolit terjadi sebagian besar melalui pendekatan *trial and error* dari variabel-variabel tersebut (Schubert dan Husing, 2000).

Secara umum proses sintesis zeolit melibatkan penambahan material yang bersifat basa pada *slurry* abu layang pada temperatur yang agak tinggi. Kebanyakan sintesis hidrotermal dilakukan pada temperatur moderat dan tekanan uap rendah sesuai dengan tekanan uap larutan. Bila proses ini dilakukan dengan larutan alkali dikenal sebagai proses alkali hidrotermal. Dalam proses ini, suatu larutan atau lumpur umpan, biasanya terdiri dari oksida, hidroksida atau garam dari logam yang bersangkutan, dimasukkan dalam *autoclave*.

Kapasitas air murni sebagai pelarut pada temperatur yang tinggi seringkali tidak mampu untuk melarutkan zat dalam proses pengkristalan, oleh karena itu perlu ditambahkan *mineralizer*. *Mineralizer* adalah suatu senyawa yang ditambahkan pada larutan yang encer untuk mempercepat proses kristalisasi dengan cara meningkatkan kemampuan melarutnya, sehingga yang biasanya tidak dapat larut dalam air dengan ditambahkan *mineralizer* dapat menjadi larut. *Mineralizer* yang khas adalah suatu hidroksida dari logam alkali, khususnya untuk amfoter dan oksida asam. *Mineralizer* yang digunakan untuk SiO₂ adalah NaOH, KOH, Na₂CO₃ atau NaF, yang reaksinya adalah sebagai berikut:



Penggunaan NaOH dalam campuran reaksi bertindak sebagai aktivator selama peleburan untuk membentuk garam silikat dan aluminat yang larut dalam air, yang selanjutnya berperan dalam pembentukan zeolit selama proses hidrotermal (Keka, 2004). Kation Na⁺ juga berperan penting dalam zeolitisasi. Ion Na⁺ dikenal menstabilkan unit-unit pembentuk *framework* zeolit dan biasanya diperlukan untuk pembentukan zeolit di bawah kondisi hidrotermal. Makin tinggi kandungan natrium hidroksida dalam campuran reaksi, makin

tinggi produksi natrium silikat yang larut dalam air. Bertambahnya pembentukan natrium silikat akan meningkatkan produk material zeolit yang dihasilkan pada tahap-tahap selanjutnya. Adanya alkali dalam campuran leburan, bereaksi dengan silika dan alumina yang ada dalam abu layang dan membentuk garam-garam silikat dan aluminat.

Hasil penelitian sintesis zeolit dari abu layang menunjukkan bahwa makin tinggi konsentrasi larutan NaOH, produk zeolit yang diperoleh akan semakin besar (Fukui *et al*, 2006). Kristalisasi material zeolit terjadi melalui reaksi nukleasi dan pertumbuhan kristal. Nukleasi tergantung pada alkalinitas. Dengan demikian kristalinitas produk yang diperoleh tergantung pada alkalinitas campuran reaksi yang digunakan dan kondisi proses yang dilangsungkan. Kondisi-kondisi yang mempengaruhi produk zeolit dalam proses hidrotermal antara lain temperatur, waktu reaksi serta kondisi *aging*. Zhao *et al*, 1997, menyatakan bahwa *aging* memegang peranan penting dalam pencapaian aluminosilikat secara hidrotermal untuk pembentukan zeolit.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Abu layang batubara digunakan sebagai sumber SiO₂ dan Al₂O₃. Sampel abu layang yang digunakan diperoleh dari hasil pembakaran batubara PLTU Tanjung Jati Jepara. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: NaOH, HCl, dan aquades. Adapun alat-alat yang digunakan meliputi: seperangkat alat-alat gelas, *autoclave stainless-steel* 100 ml, oven pemanas merk Memmert, mufler furnace 1100°C, Termoline, shaker mekanik, pH meter Hanna Instruments, timbangan listrik merk Ohaus Explorer, sentrifuge, Seperangkat alat Spektrofotometer Inframerah merk Perkin Elmer, Difraksi Sinar X merk Shimadzu - XRD 600, SEM JEOL JSM 6063 LA, XRF Advant 'XP 502 Merk Thermo ARL dan alat-alat yang lainnya.

Preparasi Sampel Abu Layang

Sebelum digunakan untuk sintesis, abu layang dicuci terlebih dahulu dengan aquades, dikeringkan dan diayak 100 mesh. Abu layang PLTU Tanjung Jati, karena masih banyak mengandung karbon yang tidak

terbakar, diperlakukan kalsinasi dalam mufler furnace pada 600°C selama 2 jam. Kandungan oksida pada abu layang ditentukan dengan menggunakan metode X-Ray Fluorescence, dengan menggunakan XRF Tipe ARL Advant'XP 502 Merk Thermo ARL. Sampel abu layang ini selanjutnya direfkuks dengan larutan HCl 1 M untuk meningkatkan aktivitasnya pada pembentukan zeolit.

Sintesis dan Karakterisasi Zeolit

Sintesis zeolit dilakukan tanpa peleburan abu layang terlebih dahulu. Larutan NaOH dengan konsentrasi tertentu (2, 3, dan 4 M) dicampur dengan abu layang batu bara, dengan rasio 10 ml larutan tiap 1 gram abu layang, ke dalam tabung Teflon dalam suatu autoclave stainless-steel. Autoclave kemudian dipanaskan pada berbagai temperature 140°C dan 160°C) dan waktu reaksi tertentu. Setelah waktu inkubasi, autoclave didinginkan dan fase padatan disaring dari fase cair. Produk padatan dicuci dengan aquades, dikeringkan di udara pada 40°C selama satu hari. Karakterisasi struktur zeolit dilakukan dengan menggunakan Spektroskopi Inframerah, Difraksi Sinar-X, dan SEM. Data kandungan oksida dianalisis secara deskriptif dengan memperhatikan hasil analisis XRF. Spektra IR dianalisis dengan memperhatikan puncak serapan yang diperoleh. Difraktogram dari XRD dicocokkan melalui data JCPDS atau membandingkan dengan defraktogram serupa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Sampel Abu Layang

Sampel abu layang yang diambil dari PLTU Tanjung Jati berwarna abu-abu kehitaman. Hal ini menunjukkan bahwa masih ada karbon dalam komponen abu layang yang belum terbakar. Oleh karena itu perlu dikalsinasi terlebih dahulu pada 600°C, sehingga semua karbon terbakar. Hasil penelitian analisis XRF kandungan oksida sampel abu layang batubara dari ketiga PLTU Tanjung Jati tercantum pada tabel 1.

Berdasarkan hasil penelitian pada tabel 1 tampak bahwa kandungan utama abu layang PLTU Tanjung Jati adalah SiO₂ dan Al₂O₃ dan Fe₂O₃ yang masing-masing adalah 42,27; 22,33; dan 12,45. Hal ini sejalan dengan keadaan fisik abu layang berwarna coklat setelah proses kalsinasi.

Tabel 1. Komposisi oksida sampel abu layang batubara

No	Komponen	(% berat)
1.	SiO ₂	42,27
2.	Al ₂ O ₃	22,33
3.	CaO	7,60
4.	MgO	3,41
5.	Fe ₂ O ₃	12,45
6.	MnO	0,0855
7.	Na ₂ O	2,04
8.	K ₂ O	2,05
9.	CuO	0,0098
10.	As ₂ O ₃	0,0038
11.	P ₂ O ₅	0,294
12.	SO ₃	1,21
13.	LOI	0,04

Pengaruh Konsentrasi NaOH

Spektroskopi Inframerah (IR). Spektra IR diperoleh dengan menggunakan metode pelet KBr pada bilangan gelombang 4000 – 350 cm⁻¹. Spektra inframerah untuk zeolit sintesis dengan variasi konsentrasi, temperatur 140°C dan waktu reaksi 8 jam tercantum pada gambar 1.

Berdasarkan gambar 1 tampak bahwa pita serapan abu layang muncul pada 3425,58 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi ikatan O-H. Gugus Si-O dalam abu layang diperlihatkan oleh munculnya spektra pada bilangan gelombang 1033,85, 771,53, cm⁻¹, berupa vibrasi rentangan Si-O-Si dan 470,63 vibrasi tekuk Si-O. Pembukaan pori ditunjukkan oleh daerah serapan 385,76 cm⁻¹. Hasil sintesis melalui proses alkali hidrotermal menggunakan larutan NaOH 2, 3 dan 4 M selama 8 jam menunjukkan adanya pergeseran pita serapan yaitu pada 1080,14, 1002,98, 779,24 dan munculnya puncak baru 501,49 yang merupakan serapan rentangan asimetri TO₄.

Hasil spektra ini kemudian dibandingkan dengan interpretasi spektra IR senyawa silika alumina yang dikemukakan Keka (2004) pada tabel 2.

Munculnya spektra pada sekitar 3448 cm⁻¹ dan 1651 cm⁻¹, yang menunjukkan vibrasi rentang dan vibrasi tekuk molekul air dalam zeolit, merupakan bukti terbentuknya zeolit melalui proses alkali hidrotermal. Hal ini sejalan yang diperoleh Vucinic, *et al* (2003). Pita serapan karakteristik yang menunjukkan adanya zeolit ditandai dengan linkage internal dan eksternal tetrahedral yang teramati pada daerah 400 - 1200 cm⁻¹ (Mimura, *et al* 2001).

Untuk konsentrasi NaOH 3 M (1c), puncak-puncak serapan utama muncul pada 3448,72; 1651,07; 979,84 dan 586,36 cm^{-1} . Puncak serapan yang hampir sama, juga muncul pada zeolit hasil yang menggunakan NaOH 4M (1d), yaitu pada 3448,72; 1643,35; 987,55; 663,51; 563,21; 424,34; dan 378,05.

Spektra yang dihasilkan (gambar 1 dan 2) merupakan hasil overlap vibrasi dari fase abu layang dan kristal baru yang terbentuk. Secara umum spektra IR dapat dibagi menjadi dua kelompok vibrasi, yaitu (i) vibrasi *internal framework* TO_4 , yang intense terhadap vibrasi struktural dan (ii) vibrasi yang berhubungan dengan linkage eksternal unit TO_4 . Untuk material zeolit pita yang paling intense terjadi pada daerah 860 – 1230 cm^{-1} dan 420 – 500 cm^{-1} (Keka dkk,2004). Pita absorbans antara bilangan gelombang 980 – 1320 cm^{-1} , menyatakan adanya atom Al tersubstitusi dalam bentuk tetrahedral dari framework silika. Pada 440 cm^{-1} merupakan mode bending Si(Al)-O dan 380 – 403 merupakan pembukaan pori (Mimura, 2001).

Dari gambar 1 tampak terjadi pergeseran dan pembentukan pita serapan baru dibandingkan dengan abu layang asal. Hal ini menunjukkan terjadinya material baru hasil hidrotermal, namun demikian intensitas spektra tidak begitu tajam. Kenaikan konsentrasi NaOH dari 2M sampai 4M dengan waktu reaksi 8 jam belum menunjukkan perubahan pita serapan yang berarti. Namun demikian pada waktu reaksi yang lebih lama, yaitu 12 dan 24 jam, temperatur 140 $^{\circ}$ C pita serapan zeolit produk menunjukkan puncak-puncak yang lebih tajam (gambar 2).

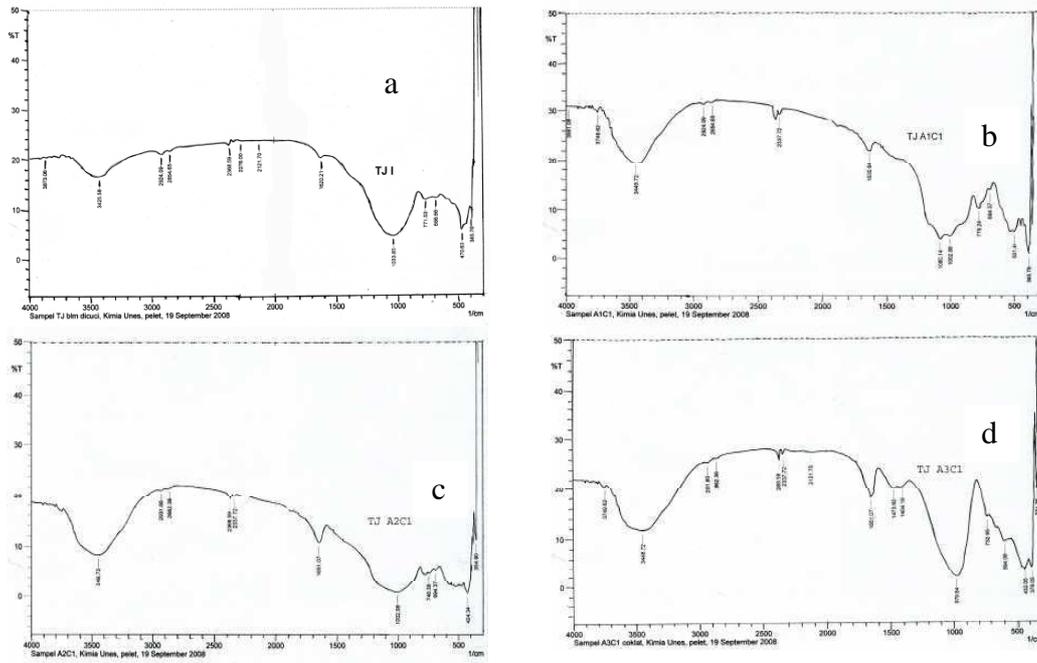
Berdasarkan tabel 2 dan gambar 1 dapat dinyatakan bahwa perlakuan alkali hidrotermal terhadap abu layang batubara dapat menghasilkan material yang mempunyai struktur mirip zeolit (*zeolit-like*). Dengan demikian terjadi perubahan struktur sebagai hasil proses alkali hidrotermal abu layang batubara. Spektra yang tercantum pada gambar 2 (a, b, c) menunjukkan bahwa ada kemiripan puncak serapan hasil proses hidrotermal dengan waktu 12 jam untuk konsentrasi NaOH 2, 3 dan 4 M.

Puncak-puncak serapan yang merupakan penciri senyawa silika alumina, muncul pada bilangan gelombang (1635,64; 1651,07; 1643,35); serapan air zeolit, (1002,98; 979,84; 987,55); rentang asimetri Al dalam situs tetrahedral, (586,36; 663,51; 563,21); struktur dengan dua cincin (424,34); vibrasi tekuk T-O; (370,33 dan 378,05 cm^{-1}) pembukaan pori. Pita serapan cenderung makin tajam dengan bertambahnya konsentrasi NaOH.

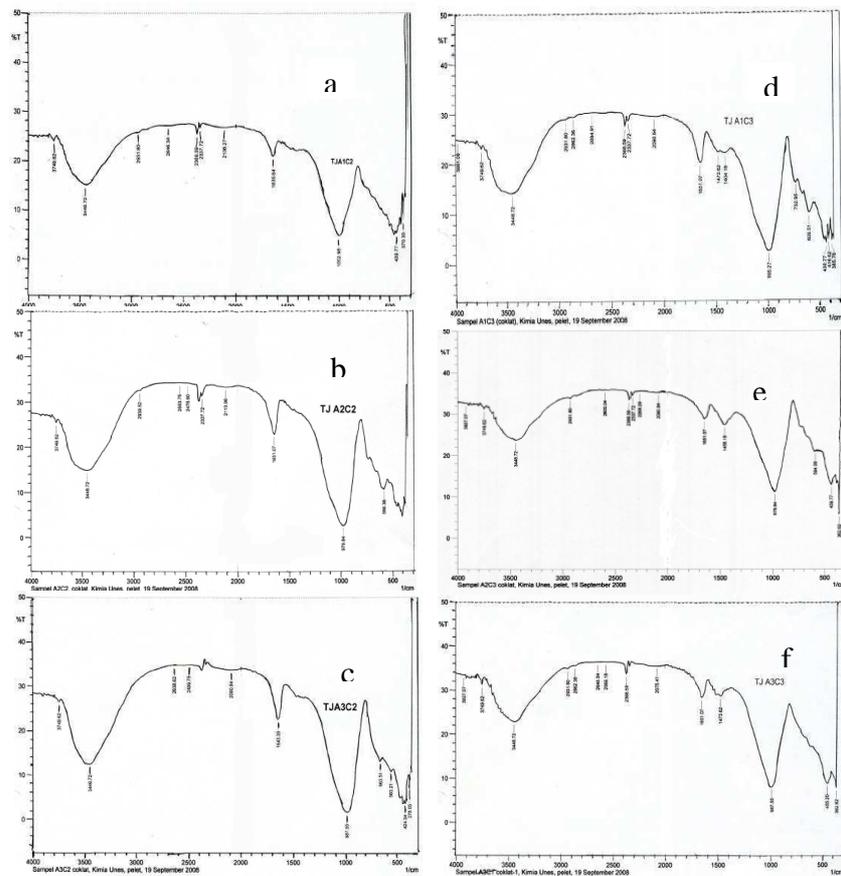
Proses hidrotermal dengan waktu 24 jam konsentrasi 2, 3, dan 4M menghasilkan spektra seperti tercantum pada gambar 2 (d, e, f). Pita serapan yang khas muncul pada (1651,07); (1473,62; 1404,18; 1458,18), (995,27; 732,95; 979,84; 987,55) (609,51; 594,08), (439,77; 416,62; 385,76; dan 362,62) cm^{-1} . Munculnya pita baru, (1473,62; 1404,18; 1458,18) cm^{-1} , yang tidak ada pada waktu reaksi 12 jam, menunjukkan terbentuknya ikatan SiO dan AlOH. Makin lama waktu reaksi, pita serapan pada bilangan gelombang tersebut semakin tajam dan produk zeolit semakin bertambah.

Tabel 2. Gambaran umum spektra IR dari zeolit

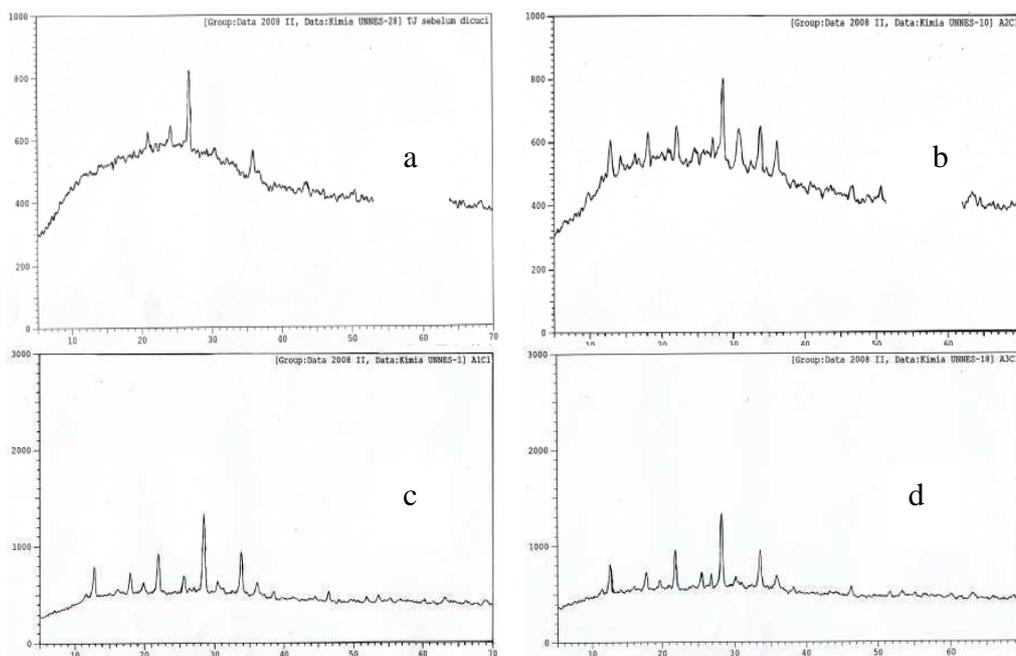
Mode vibrasi	Bilangan gelombang (cm^{-1})
Internal tetrahedral	
Asymmetric stretch	1250- 950
Symetric stretch	720- 650
T-O bend	500- 420
External linkage	
Double ring	650- 500
Pore opening	420- 300
Symetric stretch	820- 750
Asymmetric stretch	1150- 1050



Gambar 1. Spektra IR abu layang (a) dan zeolit produk pada berbagai konsentrasi NaOH: (b) 2M, (c) 3M dan (d) 4 M, waktu 8 jam



Gambar 2. Spektra IR zeolit hasil pada berbagai konsentrasi NaOH: (a) 2M, (b) 3M dan (c) 4 M, waktu 12 jam, (d) 2M, (e) 3M dan (f) 4 M, waktu 24 jam



Gambar 3. Difraktogram dari abu layang (a) dan zeolit hasil dengan konsentrasi NaOH: 2M (b), 3M (c) dan 4 M (d), waktu 8 jam

Hasil Analisis Difraksi Sinar-X.

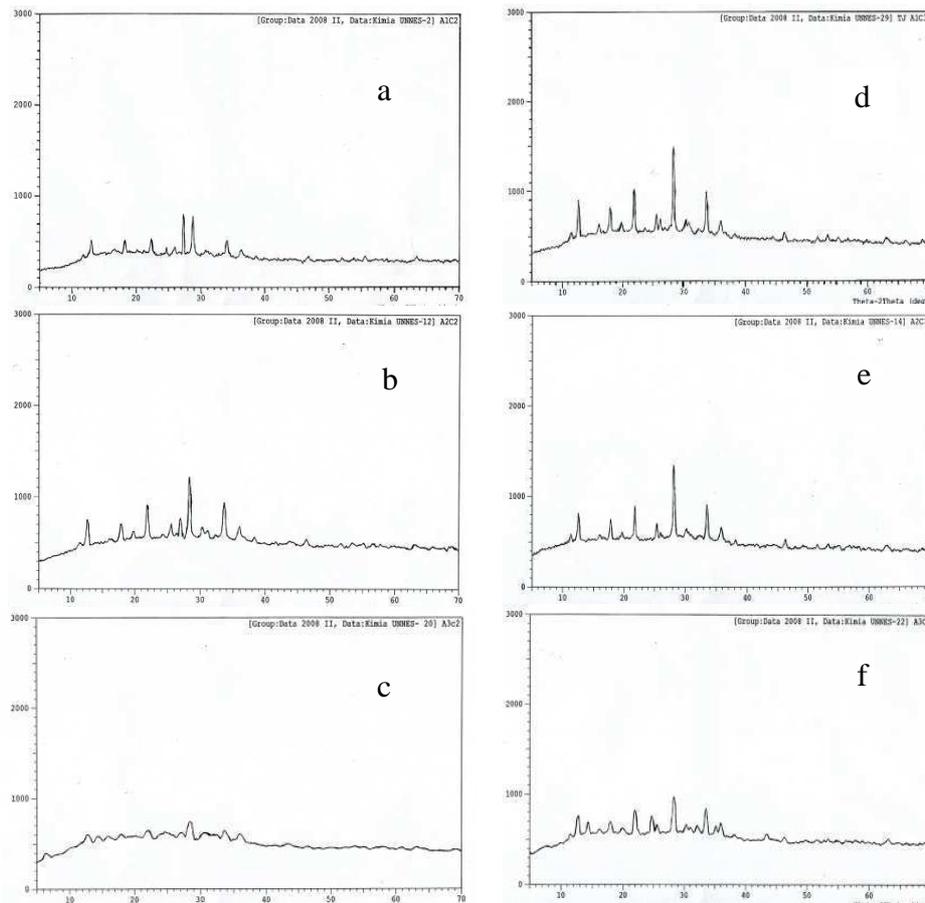
Pola difraksi sinar X dari sampel abu layang dan material zeolit sintetis diperoleh dengan menggunakan Difraktometer XRD- 6000, merk Shimadzu, pada 40.0 kV 30 mA. dan 2θ ($2^{\circ} - 70^{\circ}$). Hasil pengukuran difraksi sinar-X zeolit produk pada berbagai kondisi sintesis disajikan pada gambar 3 dan 4.

Gambar 3 menyajikan difraktogram abu layang dan zeolit hasil pada konsentrasi 2, 3, dan 4M waktu 8 jam dan temperatur 140°C . Dari gambar ini tampak terjadi perubahan puncak, beberapa puncak hilang dan muncul puncak yang baru. Abu layang asal menunjukkan puncak utama pada 2θ : 26,77; 35,83 dan 24,14 sebagian besar merupakan fase amorf (puncak serapan melebar) dan sebagian fase kuarsa, mulit dan hematit. Perlakuan refluks dengan HCl 1 jam, dilanjutkan proses hidrotermal 8 jam dengan larutan NaOH 2, 3 dan 4M menimbulkan puncak-puncak baru dan meningkatkan fase kristalin.

Pada konsentrasi NaOH 2M, puncak utama muncul pada 2θ : 28,45; 33,73; dan 12,82, dengan fase amorf yang masih dominan. Kenaikan konsentrasi NaOH (3M dan 4M) menghasilkan puncak utama yang praktis sama, yaitu masing-masing ada pada 2θ :

(28,42; 33,73; 22,00; 12,82) dan (28,22; 33,47; 21,80). Bila dibandingkan dengan abu layang asal, pada perlakuan hidrotermal dengan NaOH 3M dan 4M mengurangi fase amorf dan meningkatkan fase kristalin yang ditandai dengan munculnya puncak baru yang cukup intens. Hal ini menunjukkan terjadinya kristal baru, hasil proses zeolitisasi abu layang. Selain itu penurunan puncak pada 2θ : 26,67 menunjukkan penurunan fase kuarsa.

Gambar 4 menyajikan difraktogram zeolit hasil proses hidrotermal dengan variasi konsentrasi NaOH 2, 3, dan 4M, temperatur 140°C , waktu 12 jam dan 24 jam. Pada proses hidrotermal 12 jam, konsentrasi 2M, 3M, dan 4M, tiga puncak utama muncul masing-masing pada 2θ : (27,29; 28,72; 33,97), (28,32; 33,58; 21,90) dan (28,40; 12,71; 33,69). Dari ketiga difraktogram ini tampak intensitas puncak meningkat dari 2M ke 3M, dan paling rendah pada konsentrasi 4M. Sedangkan pada proses hidrotermal 24 jam, konsentrasi 2M, 3M, dan 4M, tiga puncak utama muncul masing-masing pada 2θ : (28,36; 33,63; 21,93), (28,20; 33,49; 21,77) dan (28,31; 33,54; 21,92). Dari ketiga difraktogram ini tampak ada kemiripan tiga puncak utama yang dihasilkan, dan intensitas puncak meningkat dari 2M ke 3M, dan paling rendah pada konsentrasi 4M, seperti yang terjadi proses hidrotermal 12 jam.



Gambar 4. Defraktogram zeolit hasil dengan waktu 12 jam konsentrasi NaOH: 2M (a), 3M (b) dan 4 M (c), dan waktu 24 jam, konsentrasi NaOH: 2M (d), 3M (e) dan 4 M (f)

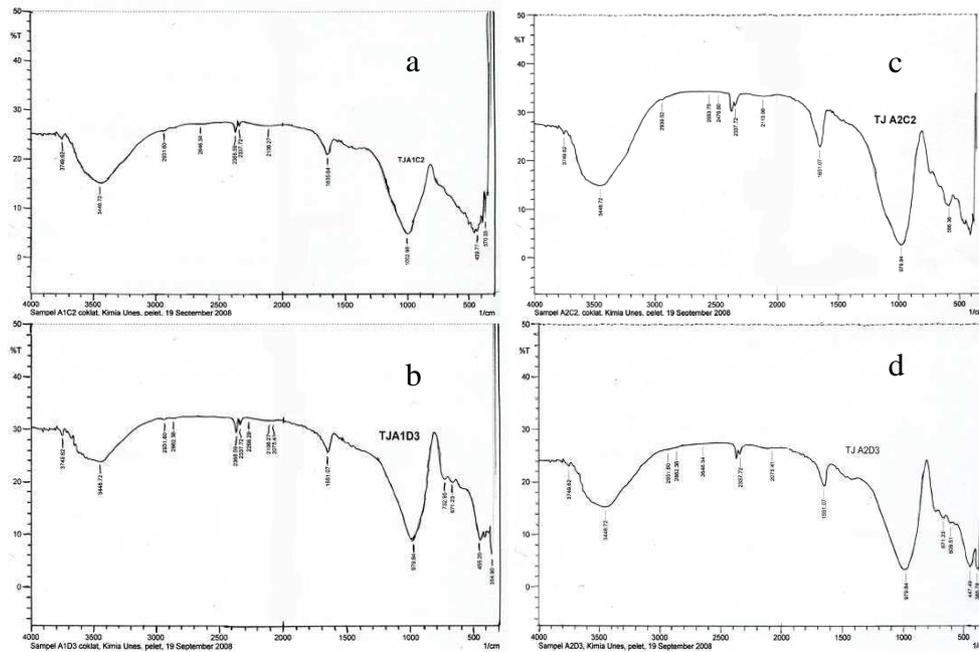
Bila hasil proses hidrotermal ini dicermati, tampak bahwa kristalinitas dengan waktu hidrotermal 24 jam lebih tinggi dibandingkan 12 jam untuk konsentrasi yang sama. Dengan bertambahnya waktu reaksi pembentukan kristal zeolit semakin bertambah, yang diikuti dengan penurunan fase amorf selama reaksi berlangsung. Hasil ini serupa dengan yang diperoleh Mimura (2001), intensitas XRD zeolit K-H, hasil proses sintesis hidrotermal abu layang, cenderung meningkat dengan bertambahnya waktu reaksi. Selain itu pada 24 jam, untuk ketiga konsentrasi mempunyai tiga puncak utama yang serupa, sedangkan pada 12 jam, menunjukkan puncak yang lebih bervariasi.

Pengaruh Temperatur Hidrotermal

Spektroskopi Inframerah. Spektra IR produk zeolit sintesis pada temperatur 120°C dan 160°C tercantum pada gambar 5.

Berdasarkan gambar 5 tampak bahwa proses hidrotermal dengan temperatur 160°C (5a, 5b) menghasilkan pita serapan yang lebih tajam dari pada 140°C (5c, 5d), baik untuk konsentrasi 2 M maupun 3M.

Dari keempat spektra tersebut dapat dikatakan pada kenaikan temperatur dan konsentrasi menghasilkan zeolit dengan pita serapan yang lebih tajam. Dengan bertambahnya temperatur proses hidrotermal akan meningkatkan frekuensi tumbukan antara abu layang dan NaOH, meningkatkan tumbukan efektif yang terjadi dan selanjutnya mempercepat dan meningkatkan pembentukan kristal zeolit. Secara kualitatif peningkatan kristalinitas dan perubahan struktur yang terjadi selama proses hidrotermal dapat dikonfirmasi dengan pola XRD dan spektra IR.

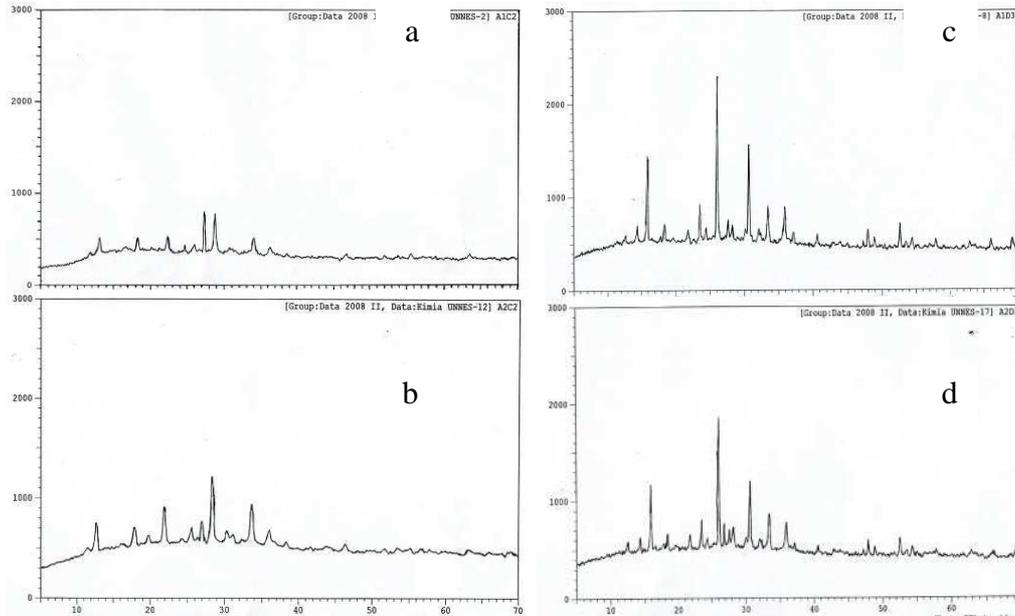


Gambar 5. Spektra IR zeolit dengan konsentrasi NaOH 2M : (a) 140°C, (b) 160°C dan konsentrasi 3 M (c) 140°C dan (d) 160°C

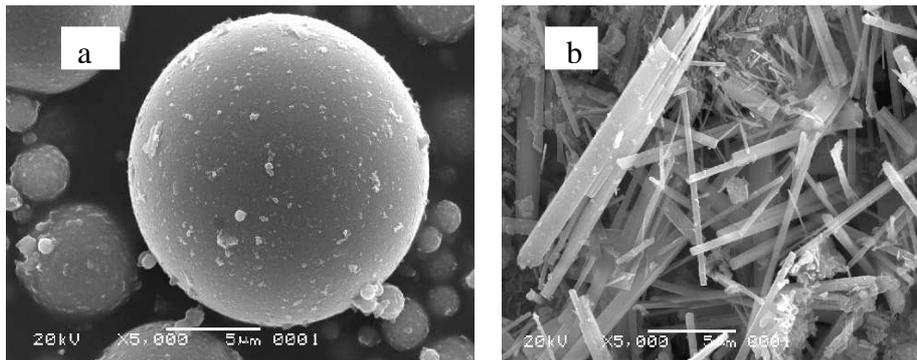
Hasil Difraksi Sinar-X

Gambar 6 menyajikan difraktogram zeolit hasil proses hidrotermal dengan variasi temperatur (140 °C dan 160°C) dan konsentrasi NaOH 2 dan 3M, waktu reaksi 12 jam. Pada temperatur yang lebih tinggi, 160°C, intensitas puncak difraktogram lebih tinggi dari pada temperatur 140°C. Hal ini berarti terjadi kenaikan kristalinitas produk hidrotermal, baik untuk konsentrasi 2M maupun 3M. Pada temperatur 120°C, konsentrasi 2M, dan 3M, tiga puncak utama muncul masing-masing pada 2θ : (27,29; 28,72; 33,97) dan (28,32; 33,58; 21,90). Sedangkan pada temperature 140°C tiga puncak utama muncul masing-masing pada 2θ : (26,12; 30,69; 15,98) dan 26,04; 30,62; 15,91). Dari difraktogram tersebut teramati bahwa kenaikan temperatur menyebabkan kenaikan intensitas yang berarti dan pergeseran puncak defraktogram.

Kenaikan temperatur pada dasarnya tidak menimbulkan perubahan 2θ produk hidrotermal yang berarti. Fenomena yang muncul akibat kenaikan temperature bertambahnya intensitas fase kristalin dan semakin berkurangnya fase amorf, seperti yang terlihat pada gambar 6. Produk hidrotermal pada kondisi temperatur aktivasi 160°C mempunyai tingkat kristalinitas lebih baik dibandingkan tingkat kristalinitas pada temperatur hidrotermal 140°C. Penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Mimura (2001) juga memberikan hasil yang sama, bahwa pada temperatur 160°C produk hidrotermal memiliki kristalinitas paling baik. Jumaeri, 2007, memperoleh hasil yang serupa dengan menggunakan abu layang PLTU Suralaya. Demikian juga memperoleh zeolit P dari abu layang batubara. Zeolit P dan mullit ada pada intensitas maksimal pada konsentrasi NaOH 2M.



Gambar 6. Difraktogram zeolit hasil pada temperatur hidrotermal 140°C, konsentrasi NaOH: 2M (a), 3M (b) dan temperatur 160°C, konsentrasi NaOH: 2M (c), 3M (d)



Gambar 7. (a) Morfologi permukaan abu layang dan (b) produk zeolit hasil proses alkali hidrotermal

Scanning Electron Microscope (SEM)

Dengan menggunakan SEM dapat diperoleh mengetahui morfologi permukaan suatu material padatan. Gambar SEM dari abu layang dan produk yang diperoleh setelah perlakuan dengan NaOH 4M, temperatur 160°C dan waktu reaksi 72 jam, disajikan pada gambar 7.

Abu layang batubara terdiri dari sejumlah partikel halus dan bulat (spherical), yang diselingi dengan suatu bagian kecil agregat senyawa kristalin (gambar 7a). Partikel-partikel bola halus dengan diameter kurang dari 20 μm menunjukkan fase glass dan aluminium silikat amorf. Agregat-agregat kecil

mungkin merupakan kristal mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) dan a-quartz (SiO_2). Produk hidrotermal tersusun atas campuran material berpori, dalam hal ini, fase kristal yang diidentifikasi sebagai zeolit P, mullit sodalit dan hidroksosodolit melalui difraksi sinar-X. Dengan demikian proses alkali hidrotermal terhadap abu layang dapat menghasilkan zeolit.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan sebelumnya dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Konsentrasi NaOH pada proses alkali hidrotermal abu layang batubara berpengaruh terhadap karakteristik produk zeolit yang dihasilkan. Konsentrasi yang cukup untuk proses hidrotermal yang optimal berada pada rentangan 2M – 4M. Makin besar konsentrasi, proses zeolitisasi makin efektif.
2. Temperatur proses hidrotermal mempengaruhi kristalinitas zeolit yang dihasilkan. Pada temperatur yang lebih tinggi, yaitu 160°C kristalinitas zeolit produk lebih tinggi dari pada temperatur 140°C.
3. Produk hidrotermal dari abu layang adalah berupa senyawa alumina-silika, yang merupakan campuran dari beberapa kristal seperti zeolit P, zeolit Y, sodalit, mullit dan quartz.

Saran

Untuk mendapatkan produk zeolit melalui proses hidrotermal perlu dipilih bahan asal (abu layang) yang kandungan silika-aluminanya (SiO_2 dan Al_2O_3) yang tinggi dan kandungan Fe_2O_3 yang rendah. Perlakuan dengan larutan HCl encer (1M) perlu dilakukan terlebih dahulu untuk membersihkan pengotor yang berasal dari oksida-oksida logam yang ada pada abu layang batubara. Dalam sintesis hidrotermal dengan target terbentuknya zeolit tertentu, variabel proses yang meliputi temperatur, waktu, pH dan konsentrasi NaOH perlu dilakukan optimasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Herry P., 1993, Abu Terbang dan Pemanfaatannya, Makalah Seminar Nasional Batubara Indonesia, UGM Yogyakarta 7 –8 September 1993.
2. Anonim, 1997, Research in Chemical Technology and Materials Science, Delft University of Technology Netherlands.
3. Belardi, G., Massimilla, S., and Piga L., 1998, *Resour. Conserv. Recycl.*, 24. 167.
4. EPA, 1988, Wastes from the Combustion of Coal by Electric Utility Power Plant, US Environ. Prot Agency EPA/530-DW-8-002.
5. Keka O, Narayan C.P, dan Amar N.S., 2004, Zeolite from Fly Ash : *Synthesis and Characterization*, Bull. Mater. Sci., vol 27 No 6, 555 –564.
6. Fukui K., Nishimoto T., Takiguchi M., Yoshida H., 2006, Effect of NaOH Concentration Synthesis from Fly Ash with a Hydrothermal Treatment Method. *KONA*. 24. 2006.
7. Querol, X., Natalia M, Juan C.U, Roberto, J., Susana H, Constantino FP, Carles A, Maria J, Javier G, Angel L and Diego C, 2001, *Fly Ash Zeolitization Product Applied to Waste Water and Flue Gas Decontamination.*, Int. Ash Util. Symp, Center for Appl Eng. Res, Univ. of Kentucky, paper 29.
8. Hessley, R.K., Reasoner J.W., dan Riley J.T., 1986, Coal Science, John Wiley and sons, New York, 81- 87.
9. Maulbetch, J.S. dan Murakka, I.P., 1983, Coal Fired Power Plant Waste Management, Environmental and Solid Waste, 25–52.
10. Schubert, U dan Husing, N., 2000. *Synthesis of Inorganic Materials*. Federal Republic of Germany. WILEY-VCH.
11. Zhao X.S., Lu G.Q. and Zhu H.Y. 1997, Effects of Ageing and Seeding on the Formation of Zeolite Y from Coal Fly Ash. *Journal of Porous Materials* 4, 245–251 1997), Kluwer Academic Publishers. *Manufactured in The Netherlands*.
12. Vucinic D, Miljavonic I, Rosic A and Ladic P, 2002. *Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ mole Ratio on the Crystal Type of Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash*. J. Serb. Chem. Soc. 68 (6) 471-478.
13. Mimura H, Kenji Y, Kenichi A and Yoshio O., 2001. *Alkali Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash and Their Uptake Properties of Cesium Ion*. Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 38, No. 9, p. 766-772.
14. Jumaeri, 2007, Pengaruh Perlakuan Alkali Hidrotermal Pada Sintesis Zeolit dari Abu Layang Batubara Terhadap Kemampuan Adsorpsi Ion Logam Berat Fe dan Zn dari Air Limbah Industri, Penelitian Dasar, DIPA UNNES.