

SINTESIS MATERIAL NANOPORI ZEOLIT (ZSM-5) DARI COAL FLY ASH

Bambang Sunendar Purwasasmita^{*)}, Agung Kurnia^{**)}, Arie Wibowo^{*)},

^{*)} Kelompok Keahlian Teknik Fisika, Prodi Teknik Fisika FTI, ITB

^{**)} Program Studi Teknik Material, FTMD, ITB

Email: purwa@tf.itb.ac.id

ABSTRAK

Coal fly ash (CFA) merupakan limbah pemakaian batu bara yang membutuhkan perhatian serius dalam penanganannya karena jumlahnya yang sangat besar dan mengandung substansi yang berbahaya terhadap lingkungan. Salah satu metode pengolahan limbah CFA yang menarik adalah memanfaatkan CFA sebagai bahan baku zeolit karena CFA kaya akan silika dan alumina. Dalam penelitian ini, CFA dimanfaatkan sebagai bahan baku sintesis nanoporous zeolit (ZSM-5) sehingga diharapkan dapat menjadi solusi dalam penanganan limbah CFA sekaligus menghasilkan material berharga yang banyak dibutuhkan pada berbagai aplikasi. Berdasarkan hasil karakterisasi XRD dan SEM, diketahui bahwa struktur ZSM-5 dan zeolit lain ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Na}_{0,3}\text{Al}_{2,564}\text{Si}_{100}\text{O}_{203,996}$) telah berhasil disintesis pada proses hidrotermal pada temperatur 97°C dan tekanan 1,3 bar.

Kata kunci: coal fly ash, zeolit, ZSM-5, proses hidrotermal

ABSTRACT

SYNTHESIS MATERIAL OF ZEOLITE NANOPOROUS (ZSM-5) FROM COAL FLY ASH. Coal fly ash (CFA) is the waste of coal usage that requires serious attention on handling because it is have the large quantity and containing a dangerous substances for environmental. The interesting method of waste processing of CFA is using CFA as zeolite raw material because CFA have a rich silicate and alumina. In this study, CFA is used as a raw material for zeolite synthesis nanoporous (ZSM-5) so that expected could be a solution for waste processing of CFA and also could be deliver a valuable materials that needed on many applications. Based on the result of characterization XRD and SEM, was known that structure of ZSM-5 and other zeolites ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_{0,3}\text{Al}_{2,564}\text{Si}_{100}\text{O}_{203,996}$) have been successfully synthesized on hydrothermal processing at temperature of 97°C and the pressure of 1,3 bar.

Keywords: coal fly ash, zeolite, ZSM-5, hydrothermal process

PENDAHULUAN

Harga yang relatif murah dan ketersediaan cadangan yang masih melimpah menjadikan batubara sebagai salah satu primadona sumber energi di dunia. Hal ini dapat terlihat dari pemenuhan 50% sumber energi amerika serikat yang berasal dari batu bara (EIA-Official Energy Statistics from the U.S. Government, 2008) [1]. Akan tetapi, konsumsi batu bara melalui pembakaran akan menghasilkan limbah berupa coal fly ash (CFA) dan coal bottom ash dalam jumlah yang sangat besar. Jumlah CFA yang dihasilkan beberapa negara dunia dapat dilihat pada tabel 1 berikut ini.

Sampai sejauh ini pemanfaatan terbesar CFA adalah dalam bidang konstruksi yaitu sebagai bahan baku semen, beton, aspal dan batu bata. Namun pemanfaatan tersebut hanya sekitar 15% dari total fly ash yang dihasilkan,

sedangkan 85% sisa CFA masih dibuang begitu saja ke laut ataupun ditimbun (Prashant Kumar *et al.*, 2001) [2]. Penimbunan ataupun pembuangan langsung akan menimbulkan permasalahan serius terhadap lingkungan karena CFA mengandung substansi berbahaya seperti arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu), lead (Pb), zinc (Zn), selenium (Se) and mercury (Hg) serta zat radioaktif seperti uranium (U), thorium (Th), radium (Ra), dan radon (Rn) (Baba and Gurdal, 2006) [3].

Selain sebagai bahan baku konstruksi, CFA memiliki potensi lain yang belum banyak digali, yaitu sebagai sumber logam berharga, sebagai bahan baku dalam proses sintesis zeolit, dan sebagai bahan baku dalam berbagai aplikasi keramik lainnya seperti untuk fireproofing material (Vinay Kumar *et al.*, 2006) [4].

Tabel 1. Jumlah limbah CFA dunia di ambil dari beberapa negara ^[1].

Negara	Limbah CFA (juta ton)		
	2005	2006	2007
Cina	2.333	2.584	2.893
Amerika	1.125	1.112	1.128
India	506	551	579
Jepang	196	197	206
Australia	156	156	146
Indonesia	25	24	50

Dalam penelitian ini, kami memanfaatkan CFA sebagai bahan baku sintesis ZSM-5 karena ZSM-5 adalah salah satu *nanoporous material* yang berharga dengan aplikasi sebagai katalis selektif dalam industri minyak, filter, absorben dan biomaterial (Vinay Kumar *et al.*, 2006). Diharapkan dengan adanya studi pendahuluan ini, limbah CFA dapat dimanfaatkan menjadi *nanoporous material* yang berharga sekaligus menjadi salah satu solusi penanganan limbah CFA.

METODOLOGI PENELITIAN

Sintesis zeolit dari CFA

Sebelum digunakan sebagai bahan baku pembuatan zeolit, CFA di-*leaching* terlebih dahulu dengan menggunakan HCl 10 M untuk menghilangkan pengotor yang tidak diinginkan. Selanjutnya CFA tersebut dicampurkan dengan NaOH padatan dengan perbandingan berat 1 : 1,2 dan dipanaskan pada temperatur 550°C selama 1 jam. Campuran yang dihasilkan kemudian didinginkan pada temperatur kamar dan dihaluskan dengan *ball milling* selama 24 jam dengan bola alumina hingga didapatkan masa fusi. Kemudian ditambahkan aqua dm dengan perbandingan berat 1:4 untuk selanjutnya disaring sehingga didapatkan larutan supernatant,

Sebanyak 57 ml larutan supernatant ditambahkan kedalam 22,5 ml larutan Sodium dodecyl sulphate (SDS) 0,21 M dan NH₄OH hingga pH 9,5-10. Kemudian campuran ini dihidrotermal selama 5 hari pada temperatur 97°C dan tekanan 1,3 bar dan di-*aging* selama 3 hari. Selanjutnya sampel dipanaskan pada temperatur 550°C selama 5 hari dan didinginkan pada temperatur kamar hingga didapatkan produk akhir.

Karakterisasi

Untuk mengetahui kandungan di dalam sampel CFA sebelum dan sesudah *leaching*, dan larutan supernatant yang dihasilkan, dilakukan karakterisasi dengan menggunakan metode Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Struktur kristal dari sampel yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan metoda X-Ray Diffraction (XRD) (Philips Analytical X-Ray B.V, dengan CuK α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Morfologi dan kandungan unsur dari sampel yang dihasilkan dikarakterisasi dengan menggunakan metoda Scanning Electron Microscopy dan Energy Disperse X-ray Spectroscopy (SEM-EDS) (JSM – 35 C). Sedangkan untuk mengetahui berbagai gugus fungsi dan ikatan yang terbentuk, digunakan metoda Fourier Transform Infra Red (FTIR).

HASIL DAN ANALISIS

Perlakuan Awal CFA

Sifat kimia CFA banyak dipengaruhi oleh karakteristik batu bara yang dibakar dan teknik yang digunakan selama pengelolaan dan penyimpanannya. Tabel 2 menunjukkan kisaran normal komposisi kimia dari tiga jenis CFA yang diperoleh dari tiga jenis batu bara yaitu bituminous, subbituminous dan lignite.

Oleh karena itu, sebelum digunakan sebagai bahan baku sintesis zeolit, kandungan senyawa didalam CFA karakterisasi terlebih dahulu dengan menggunakan metoda AAS. Selain itu, pengukuran AAS juga dilakukan terhadap CFA setelah proses *leaching* dan larutan supernatant untuk mengetahui kandungan senyawa didalamnya. Hasil pengukuran AAS tersebut dapat dilihat pada tabel 3 berikut ini.

Dari hasil pengukuran, diketahui bahwa CFA yang menjadi bahan baku dalam percobaan ini tergolong CFA yang berasal dari batubara jenis bituminous. Seperti terlihat pada tabel 3,

diketahui bahwa didalam CFA telah mengandung bahan baku awal pembuatan zeolit ZSM-5 yaitu silika (31,66%), alumina (21,96%) dan Na₂O (0,49%). Akan tetapi didalam CFA juga masih mengandung Fe₂O₃ dan CaO yang merupakan pengotor yang tidak diinginkan dalam sintesis ZSM-5. Oleh karena itu, sebelum digunakan, CFA di-*leaching* terlebih dahulu dengan HCl 10 M untuk menghilangkan pengotor yang tidak diinginkan. Dari hasil karakterisasi AAS diketahui bahwa jumlah pengotor didalam CFA telah berkurang sebanyak 90% setelah proses *leaching*.

Proses selanjutnya adalah penambahan NaOH berlebih terhadap CFA yang telah mengalami proses *leaching*. Hal ini bertujuan untuk meningkatkan jumlah Na didalam supernatant, meningkatkan kelarutan silika dan alumina serta mengurangi kelarutan Fe³⁺ dan Ca²⁺ yang tidak diinginkan dalam proses sintesis ZSM-5. Kandungan utama dalam supernatant dapat dilihat pada tabel 2.

Hasil XRD

Hasil XRD sampel dapat dilihat pada gambar 1 berikut ini. Dari pola tersebut, dapat terlihat bahwa terdapat puncak pada 2θ = 8,935° yang berdasarkan literatur merupakan puncak

spesifik dari ZSM-5 (Si_{11,96}Al_{0,04}O₂₄) (PDF #800922). Selain ZSM-5 yang terbentuk, didalam sampel terdapat pula zeolit tipe lain yaitu Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·27 H₂O (PDF #470162) dan Na_{0,3}Al_{2,564}Si₁₀₀O_{203,996} (PDF #430040). ZSM-5 yang masih sedikit pada sampel dipengaruhi oleh adanya kandungan senyawa lain (pengotor) yang dapat menghambat pembentukan struktur ZSM-5.

Spektrum FTIR

Berbagai ikatan yang terbentuk dapat dibuktikan dengan menggunakan metoda FTIR yang hasilnya dapat dilihat pada gambar 2. Munculnya puncak pada daerah sekitar 1100 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus Si-O-Si didalam sampel. Sedangkan puncak pada daerah 800 cm⁻¹ menunjukkan terbentuknya gugus Si-OH selain gugus Si-O-Si. Hal ini diperkuat dengan adanya puncak pada daerah 3300 cm⁻¹ yang merupakan indikasi adanya gugus OH (Silverstein *et al.*, 1991) [5]. Semua puncak tersebut menunjukkan adanya gugus silicate didalam sampel. Sedangkan keberadaan gugus Al-O-Al dapat diketahui dari munculnya puncak pada daerah 593 cm⁻¹ (Kazuo Nakamoto, 1986) [6].

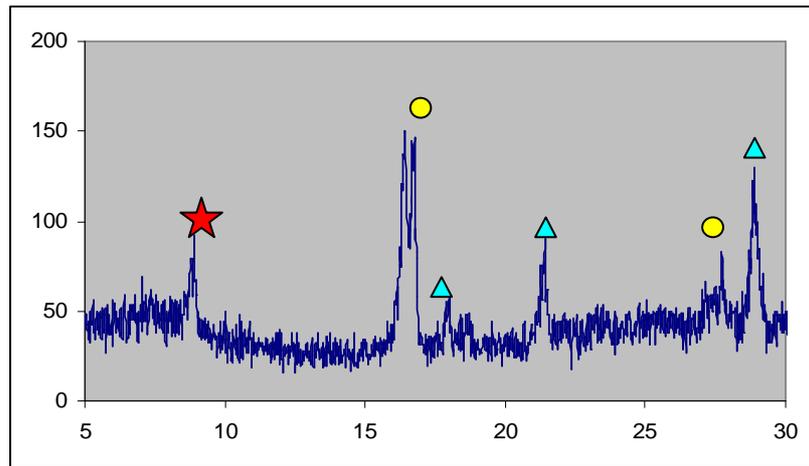
Tabel 2.. Komposisi kimia CFA dihasilkan dari jenis batubara yang berbeda ^[4].

Component	Composition / mass%		
	Bituminous	Subbituminous	Lignite
SiO ₂	20-60	40-60	15-45
Al ₂ O ₃	5-35	20-30	10-25
Fe ₂ O ₃	10-40	4-10	4-15
CaO	1-12	5-30	15-40
MgO	0-5	1-6	3-10
SO ₃	0-4	0-2	0-10
Na ₂ O	0-4	0-2	0-6
K ₂ O	0-3	0-4	0-4
LOI	0-15	0-3	0-5

Tabel 3. Data kuantitatif hasil AAS

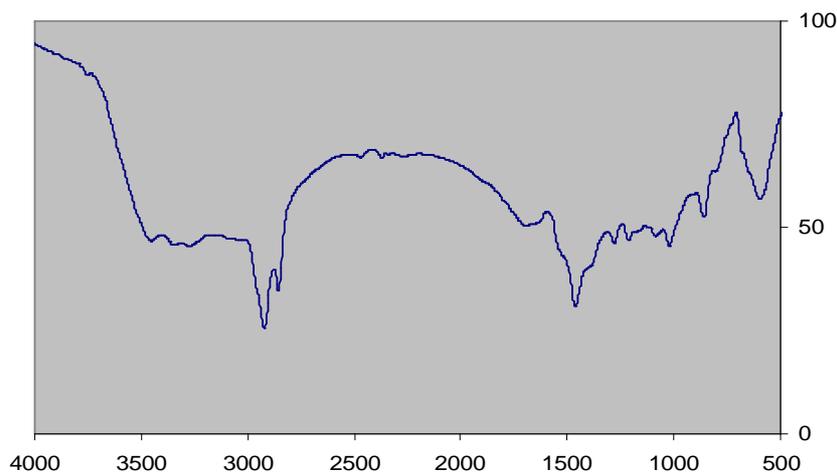
Komponen	CFA awal (%)	CFA akhir (%)	Supernatant (ppm)
SiO ₂	31,66	tk	10100
Al ₂ O ₃	21,96	tk	600
Fe ₂ O ₃	13,96	1,72	tk
CaO	9,06	0,44	60
MgO	4,26	tk	tk
K ₂ O	0,68	tk	tk
Na ₂ O	0,49	tk	31800
HP	6,92	tk	tk

Keterangan, tk= tidak dilakukan karakterisasi pada unsur tersebut



Gambar 1. Spektrum XRD Sampel

- Keterangan:
- ★ ZSM-5 (PDF # 800922)
 - ▲ $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ (PDF # 470162)
 - $\text{Na}_{0,3}\text{Al}_{2,564}\text{Si}_{100}\text{O}_{203,996}$ (PDF # 430040)



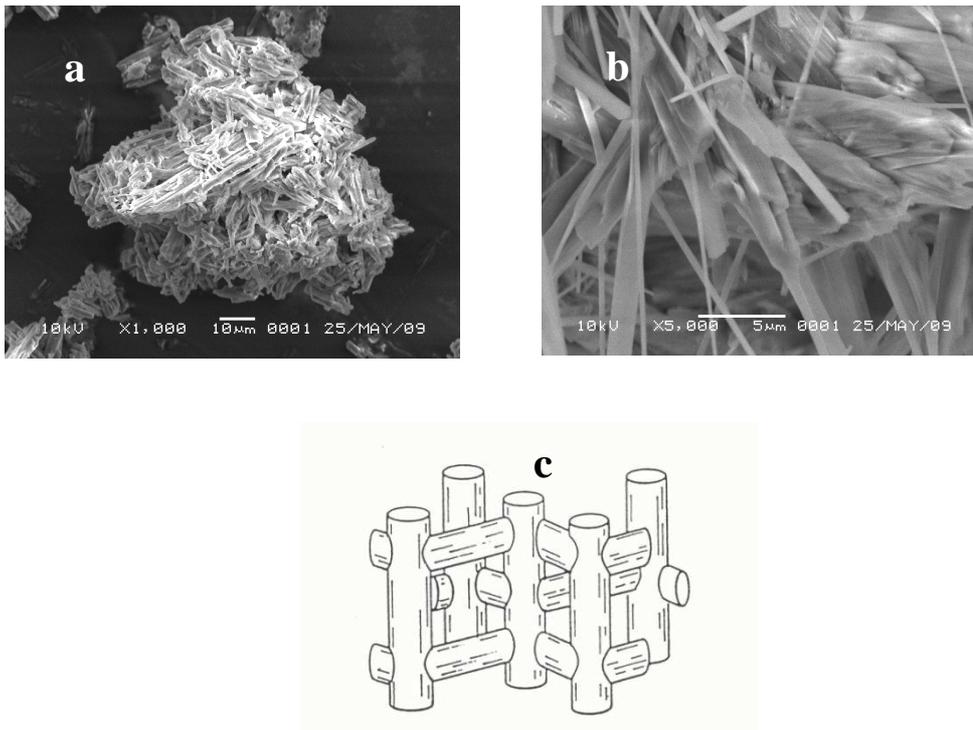
Gambar 2. Spektrum FTIR sampel

Selain gugus silikat tersebut, adanya puncak pada daerah 2900 cm^{-1} dan 1400 cm^{-1} yang mengindikasikan masih adanya pengotor karbon^[5] yang berasal dari proses penghilangan SDS yang tidak sempurna.

Hasil SEM-EDS

Untuk mengetahui morfologi sampel yang terbentuk, dilakukan karakterisasi SEM yang hasilnya dapat dilihat pada gambar 3 berikut

ini. Sebagaimana terlihat pada gambar 3, morfologi sampel terlihat memanjang beraturan seperti fiber. Morfologi memanjang ini sesuai dengan model struktur ZSM-5 yang berasal pada literatur (University of Limerick, 2005) [7]. Hasil SEM ini memperkuat hasil XRD yang menunjukkan struktur ZSM-5 sudah terbentuk dalam sampel.



Gambar 3. Gambar (a) dan (b) SEM sampel , dan (c) model struktur ZSM-5^[7]

Untuk mengidentifikasi kandungan unsur-unsur didalam sampel, dilakukan karakterisasi dengan metoda EDS. Dari hasil EDS (tabel 4) diketahui bahwa kandungan unsur-unsur terbesar adalah oksigen (O), sodium (Na), silikon (Si) dan aluminium (Al). Kandungan unsur-unsur ini mendukung ke arah pembentukan zeolit ZSM-5. Namun pada sampel juga masih terkandung pengotor yang tidak diinginkan yaitu karbon dan kalsium. Pengotor karbon berasal dari proses penghilangan SDS yang tidak sempurna, sedangkan kalsium berasal dari CFA yang masih tersisa. Adanya pengotor ini dapat penghambat proses pembentukan struktur berpori ZSM-5.

Tabel 4. Data kuantitatif hasil EDS pada sampel

Unsur	Massa (%)
C	11,27
O	52,93
Na	32,73
Al	0,23
Si	2,80
S	-
Ca	0,03

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil AAS, diketahui bahwa CFA yang digunakan dalam percobaan ini berasal dari batubara jenis bituminous. Selain itu, proses *leaching* telah berhasil menghilangkan pengotor Ca^{2+} dan Fe^{3+} dari CFA sebanyak 90%. Berdasarkan data XRD dan SEM, diketahui bahwa Zeolit ZSM-5 telah berhasil disintesis dengan bahan baku CFA dengan menggunakan metoda hidrotermal pada tekanan 1,3 bar dan temperatur 97°C. Meskipun begitu, zeolit yang dihasilkan masih berupa campuran dengan zeolit lain yaitu dengan $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27 H_2O$ dan $Na_{0,3}Al_{2,564}Si_{100}O_{203,996}$.

DAFTAR PUSTAKA

1. Energy Information Administration (EIA)- Official Energy Statistics from the U.S. Government. 2008. "International Energy Annual Report 2006", Energy Information Administration, December.
2. Prashant Kumar, N Mal, Y Oumi, K Yaman, T Sano. 2001. "Mesoporous Materials Prepared Using Coal Fly Ash as Silicon and Aluminium Source", Journal of Materials Chemistry, 11, 3285-3290.
3. Baba, A., Gurdal, G., 2006, "Concentrations of heavy metals in fly ash from CAN coal combustion thermal power

- plant (Canakkale-Turkey)-II", Chinese Journal Geochemistry, Vol. 25 (Suppl.)
4. Vinay Kumar JHA, M Matsuda, M Miyake. 2006. "Resource Recovery from Coal Fly Ash Waste: an Overview Study", Journal of Ceramic Society of Japan 116 [2] 167-175.
 5. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1991. "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, 5th edition.
 6. Kazuo Nakamoto, 1986, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, 4th edition.
 7. University of Limerick. 2005. "Zeolites", Summer School in Energy and Environmental Catalysis. July.