

Sintesis Zeolit A Dari *Coal Bottom Ash* Dengan Metode *Step Change Of Synthesis Temperature* Dengan Variasi Suhu Kalsinasi Diaplikasikan Untuk Dehidrasi Etanol

Simparkin Br. Ginting.¹, M. Yassien Nurfiqih¹

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Lampung
email : simparkin.ginting@eng.unila.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan penelitian mengenai pembuatan zeolit A yang diaplikasikan untuk dehidrasi etanol dengan menggunakan metode *step change of synthesis temperature* dengan temperatur awal 90°C selama 1,5 jam kemudian dinaikkan menjadi 95°C selama 2,5 jam. Bahan baku yang digunakan adalah *coal bottom ash* PLTU Tarahan Lampung Selatan, yang dikalsinasi pada suhu yang bervariasi yaitu 500°C, 600°C, 700°C dan 800°C. Tahapan yang dilakukan adalah kalsinasi, sintesis dan adsorpsi. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan zeolit A sintetis dari variasi suhu kalsinasi agar didapatkan persen kristalinitas yang tinggi yang diharapkan dapat menyerap air dalam campuran etanol dengan optimal, sehingga etanol memiliki kemurnian >99% (*Fuel Grade Ethanol*). Karakterisasi zeolit A sintetis menggunakan difraktometer sinar-x (XRD), spektrometer inframerah (FTIR), *scanning electron microscope* (SEM) dan *brunnaur, emmet dan teller* (BET). Berdasarkan analisis XRD didapatkan persen kristalinitas tertinggi pada variasi suhu kalsinasi 500°C yaitu sebesar 34,79 %, hasil analisis FTIR menunjukkan telah terbentuk produk Zeolit A yang ditandai dengan adanya karakteristik Zeolit A pada bilangan gelombang 950-1250cm⁻¹, 650-750cm⁻¹, 500-650cm⁻¹, 420-500cm⁻¹ dan 300-400cm⁻¹, hasil analisis SEM menunjukkan semua variasi suhu kalsinasi terlihat bahwa bentuk partikel didominasi bentuk kubus, berdasarkan analisis BET diketahui Zeolit A berukuran mesopori yang memiliki kisaran diameter 2-50 nm. Dari hasil uji adsorpsi etanol-air diperoleh kemurnian etanol akhir tertinggi pada variasi suhu kalsinasi 500°C yaitu sebesar 99,202 %.

Kata kunci : *coal bottom ash*, kalsinasi, kristalinitas, metode *Step Change Temperature*, zeolit A.

PENDAHULUAN

Telah banyak penelitian mengenai pembuatan bioetanol sebagai langkah untuk mengantisipasi kelangkaan bahan bakar minyak pada kendaraan bermotor. Namun penggunaan bioetanol sebagai pengganti bahan bakar bermotor memiliki kendala yaitu masih mengandung 4-5% air yang dapat mengganggu kinerja mesin dan dapat mengakibatkan kerusakan pada mesin jika digunakan dalam jangka waktu yang lama, sehingga diperlukan pengolahan lebih lanjut [1]. Jika bioetanol ingin digunakan sebagai bahan bakar (*biofuel*) pada kendaraan bermotor perlu dimurnikan sampai 99-100% yang lazim disebut *fuel grade ethanol* (FGE) [2]. Cara pemurnian paling sederhana dan relatif lebih murah untuk diterapkan pada unit pemurnian bioetanol adalah teknik dehidrasi dengan cara penyaringan molekuler menggunakan zeolit atau disebut juga *zeolit molecular sieve* [3].

Salah satu bahan dasar untuk pembuatan zeolit adalah *coal bottom ash* hasil pembakaran batubara pada Pembangkit Listrik Tenaga Uap (PLTU). *Coal bottom ash* tergolong sebagai limbah B3 (Bahan beracun dan berbahaya) menurut peraturan pemerintah No. 18 tahun 1999. Oleh karena itu perlu dilakukan penanganan khusus

untuk mengurangi limbah *coal bottom ash* serta menjadikannya material yang memiliki manfaat dalam bidang tertentu, dalam hal ini pemurnian bioetanol. Salah satu contoh limbah *coal bottom ash* yaitu terdapat pada Pembangkit Listrik Tenaga Uap (PLTU) Tarahan, Lampung Selatan yang mengandung silikon dioksida (SiO₂) 77,76%, aluminium oksida (Al₂O₃) 16,53%, besi oksida (Fe₂O₃) 1,004%, kalsium oksida (CaO) 1,854% dan sisanya senyawa-senyawa lain dalam jumlah kecil. (Hasil analisis XRF *coal bottom ash* PLTU Tarahan, 2015). Unsur kimia Si dan Al ditemukan dalam fasa amorf maupun fasa kristalin. Unsur – unsur kimia tersebut merupakan komponen penyusun zeolit sehingga dengan proses tertentu *coal bottom ash* dapat diubah menjadi zeolit [4].

Proses sintesis zeolit A masih mengacu pada metode yang digunakan oleh Richard Barrer melalui metode hidrotermal [5]. Sebagian besar peneliti melakukan sintesis zeolit A pada temperatur di bawah 100°C seperti yang dilakukan oleh Leonard (1981), Sun (1983), Vaughan (1985), Kuznicki *et al.* (2002), dan Diaz *et al.* (2010) [3]. Pada penelitian ini digunakan metode sintesis hidrotermal dengan menggunakan metode *step change temperature*, dimana pada metode ini terjadi dalam dua tahap sintesis, sintesis yang pertama menggunakan suhu 90°C selama 1,5 jam kemudian suhu dinaikkan menjadi 95°C selama 2,5

jam. Tahap pertama proses sintesis sangat efektif dalam proses nukleasi, sedangkan pada tahap kedua dimaksudkan untuk pembentukan kristal zeolit A yang optimal [6].

Salah satu perlakuan awal *coal bottom ash* adalah kalsinasi. Telah dilakukan sintesis zeolit dengan menggunakan kaolin, dikatakan bahwa pembentukan zeolit A terbaik pada suhu kalsinasi 600 °C selama satu jam dengan suhu reaksi 100 °C [12]. Juga telah melakukan sintesis zeolit A dengan menggunakan kaolin, dikatakan kondisi sintesis terbaik zeolit A terjadi pada suhu kalsinasi 700 °C dengan temperatur reaksi 100 °C [8]. Telah diamati pembentukan zeolit A dari kaolin yang dikalsinasi pada suhu 800 °C dengan NaOH konsentrasi 4M pada temperatur reaksi 70-100 °C, dikatakan pembentukan zeolit A dapat dipengaruhi oleh kalsinasi *starting material* [19].

Berdasarkan penelitian terdahulu yang telah dilakukan, terlihat bahwa terdapat perbedaan dalam kondisi suhu kalsinasi yang digunakan, namun tetap menghasilkan zeolit A. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dikaji pengaruh suhu kalsinasi dengan menggunakan *coal bottom ash* hasil pembakaran batubara PLTU Tarahan dengan menerapkan metode *step change of synthesis temperature* untuk memperoleh zeolit A dengan persen kristalinitas yang tinggi sehingga dapat digunakan sebagai adsorben dalam dehidrasi etanol-air.

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu kalsinasi dengan menggunakan metode *step change of synthesis temperature* dimana suhu sintesis yang pertama yaitu 90°C kemudian dinaikkan menjadi 95°C. Langkah penelitian yang dilakukan yaitu kalsinasi *coal bottom ash*, pembuatan gel silika alumina, proses sintesis zeolit A, dan karakterisasi zeolit dengan XRD, FTIR, SEM, dan BET.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu mortar, ayakan mesh, *furnace*, erlenmeyer, corong gelas, neraca digital, botol *polypropylene*, *water bath*, pH indikator, desikator, kertas saring dan oven. Sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *coal bottom ash* dari PLTU Tarahan, Lampung Selatan dengan kandungan SiO₂ sebesar 77,76% dan Al₂O₃ sebesar 16,53%, padatan NaOH (*pro analysis* dari UNI-CHEM, kadar 96%), serbuk Al₂O₃ sebagai sumber alumina (*pro analysis* dari UNI-CHEM, kadar 99%), dan aquades didapatkan dari Laboratorium Terpadu, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung.

Prosedur penelitian terdiri dari *pretreatment* bahan baku, pembuatan larutan silika alumina dan proses sintesis

1. Pretreatment bahan baku

coal bottom ash sebanyak 11,711 gram dihaluskan menggunakan mortar setelah itu diayak menggunakan ayakan mesh (200 mesh) kemudian di kalsinasi didalam *furnace* dengan variasi kalsinasi 500, 600, 700 dan 800 °C selama satu jam.

2. Pembuatan larutan silika alumina mengacu pada hasil penelitian M. Mirfendereski dan T. Mohammadi, (2016) [7]. dengan komposisi molar gel silika alumina = 1,92SiO₂ : Al₂O₃ : 3,16Na₂O : 128H₂O. Tahapan pembuatannya sebagai berikut :

a. Pembuatan larutan sodium hidroksida

Larutkan NaOH sebanyak 10 gram kedalam 182,269 mL akuades Kemudian larutan NaOH dibagi menjadi 2 bagian dengan jumlah volume yang sama.

b. Pembuatan larutan sodium silikat

Larutkan 11,711 gram *coal bottom ash* kedalam salah satu larutan sodium hidroksida dan diaduk hingga homogen pada suhu 60 °C selama satu jam menggunakan *magnetic stirrer*.

c. Pembuatan larutan sodium aluminat

Larutkan 6,133 gram Al₂O₃ kedalam salah satu larutan sodium hidroksida dan diaduk hingga homogen pada suhu 60 °C selama satu jam menggunakan *magnetic stirrer*.

d. Pembuatan larutan silika alumina

Campurkan larutan sodium silikat dengan larutan sodium hidroksida dan diaduk hingga homogen pada suhu 60 °C selama satu jam menggunakan *magnetic stirrer*.

3. Tahap sintesis

Tahapan sintesis mengacu pada hasil penelitian Hui K.S dan Chao C.Y.H, 2005 [6]. Larutan silika alumina dimasukkan ke dalam botol *polypropylene* (PP) dan direaksikan secara hidrotermal pada *water bath*. Proses sintesis menggunakan metode *step change*, sintesis yang pertama menggunakan suhu 90°C selama 1,5 jam kemudian suhu dinaikkan menjadi 95°C selama 2,5 jam.

Setelah tahap sintesis, sampel disaring menggunakan kertas saring untuk memisahkan padatan dengan *mother liquor* (filtrat). Padatan yang merupakan produk dari sintesis dicuci beberapa kali menggunakan akuades sampai didapatkan nilai pH 7 kemudian padatan dikeringkan didalam oven dengan suhu 100 °C selama dua jam. Padatan yang sudah kering

disimpan didalam desikator sebelum dilakukan analisis. Analisis yang dilakukan berupa XRD, FTIR, SEM, dan BET.

HASIL DAN PEMBAHASAN

X-Ray Diffraction (XRD)

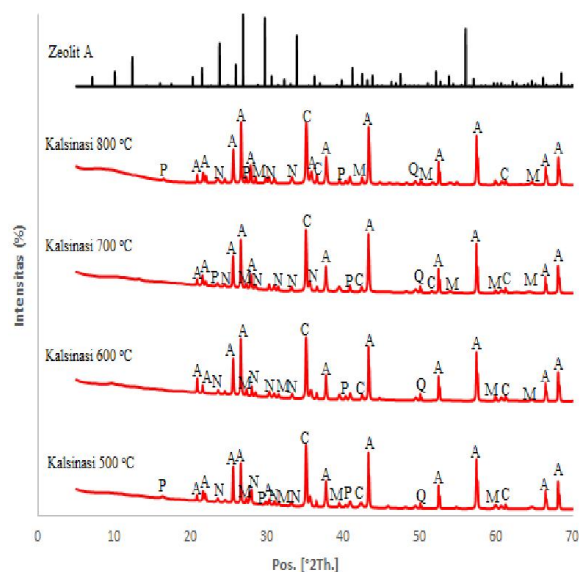
Analisis dengan XRD dilakukan untuk mengetahui struktur kristal, baik dalam fasa amorf maupun kristal serta komposisi mineral-mineral penyusunnya. Karakterisasi XRD ini menggunakan radiasi Cu K α , dengan tegangan 40 Kv, arus 30 mA, dan rentang sudut $2\theta = 5-70^\circ$, yang dilakukan di Laboratorium Fisika Terpadu Universitas Negeri Padang (UNP). Analisis XRD dilakukan pada sampel *coal bottom ash* sebelum kalsinasi, setelah kalsinasi dan setelah proses sintesis. Kemudian dihitung nilai persen kristalinitas, berdasarkan jurnal *Estimation Of Crystallinity In FAZ-A Using XRD And IR Spectroscopy* [11].

Hasil analisis XRD *coal bottom ash* sebelum kalsinasi menunjukkan persen kristalinitas *quartz* sebesar 131,89%. Hal ini menandakan bahwasanya *coal bottom ash* memiliki fasa kristal yang kuat, sehingga perlu dilakukan peluruhan kristal *quartz* agar mempermudah proses pembentukan kristal yang baru. Peluruhan kristal *quartz* dilakukan dengan cara kalsinasi, persen kristalinitas *quartz coal bottom ash* setelah kalsinasi 500, 600, 700 dan 800°C ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Persen Kristalinitas *Quartz*

Suhu Kalsinasi	Kristalinitas (%)
500°C	102,154 %
600°C	106,575 %
700°C	104,748 %
800°C	104,482 %

Berdasarkan Tabel 1. dapat dilihat bahwa nilai kristalinitas *quartz* pada *coal bottom ash* masih cukup tinggi yaitu berkisar antara 102 – 104%, dan juga menunjukkan bahwa variasi suhu kalsinasi *coal bottom ash* 500, 600, 700 dan 800°C tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap nilai persen kristalinitas *quartz*. Kemudian hasil karakterisasi XRD setelah proses sintesis ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil XRD Zeolit A Kalsinasi 500, 600, 700 dan 800°C dibandingkan dengan zeolit A standar [9]

Keterangan Gambar :

A = Zeolit A ($\text{Al}_{12}\text{Na}_{12}\text{O}_{48}\text{Si}_{12}$)

M = Mullite ($\text{Al}_{2,34}\text{O}_{4,83}\text{Si}_{0,66}$)

C = Corondum (Al_2O_3)

Ca = Potassium Aluminum Silicate ($\text{Al}_{14,52}\text{K}_{14,52}\text{O}_{48}\text{Si}_{9,48}$)

N = Anorthite ($\text{Al}_2\text{CaO}_8\text{Si}_2$)

Q = Quartz (SiO_2)

Dari hasil karakterisasi XRD setelah proses sintesis untuk keempat produk zeolit A secara umum dapat terlihat bahwa pada produk sintesis menunjukkan adanya puncak spesifik dari zeolit A standar pada sudut $2\theta = 25,5^\circ; 35^\circ; 37^\circ; 43^\circ; 52^\circ; 57^\circ; 66^\circ$ dan 68° . Puncak-puncak ini sesuai dengan puncak-puncak zeolit A [9]. Hal ini menunjukkan bahwa variasi suhu kalsinasi *coal bottom ash* 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C berhasil disintesis menjadi zeolit A.

Dapat dilihat pada Gambar 1. Selain terbentuk zeolit A, ditemukan juga puncak-puncak lain seperti *corondum*, *anorthite* dan *mullite* yang ditunjukkan dengan intensitas tajam pada daerah $2\theta = 23,785^\circ; 28,621^\circ; 31,013^\circ; 33,483^\circ; 35,173^\circ; 36,629^\circ; 42,069^\circ; 61,485^\circ$ dan $64,943^\circ$. Produk samping ini dapat terbentuk karena pengaruh sumber silika, konsentrasi NaOH dan temperatur [10]. Selanjutnya nilai persen kristalinitas produk ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Persen Kristalinitas Zeolit A

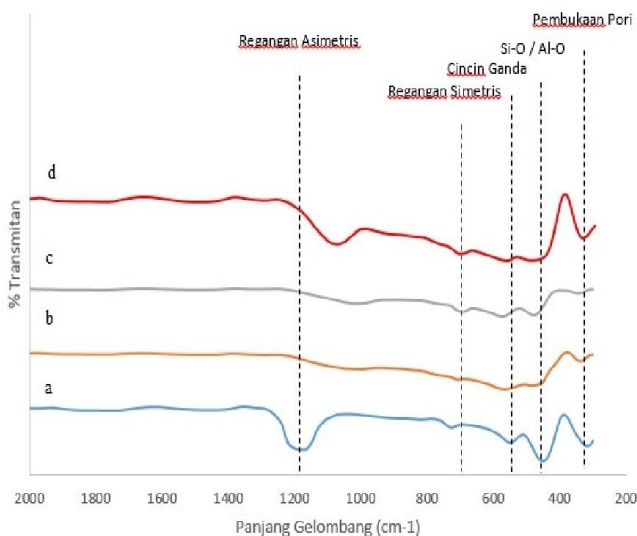
Suhu Kalsinasi	Kristalinitas (%)
500°C	34.79 %
600°C	32.42 %
700°C	33.48 %
800°C	33.95 %

Berdasarkan Tabel 2. dapat dilihat bahwa persen kristalinitas zeolit A sintesis yang dihasilkan sangat rendah, yaitu berkisar antara 32 – 34 %. Dapat disimpulkan bahwa perlakuan suhu kalsinasi *coal bottom ash* tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kristalinitas produk. Namun demikian variasi suhu kalsinasi 500°C memiliki nilai kristalinitas produk yang paling tinggi, hal ini dikarenakan variasi suhu kalsinasi 500°C memiliki fasa kristal *quartz* yang paling sedikit dari variasi suhu kalsinasi yang lain yang dapat dilihat pada Tabel 1. Nilai kristalinitas *quartz* yang rendah menunjukkan fasa amorf yang terbentuk nilainya tinggi yang menyebabkan zeolit A yang terbentuk nilai kristalinitasnya juga tinggi [12].

Pada Tabel 1. dapat dilihat bahwa variasi suhu kalsinasi 500°C memiliki nilai kristalinitas *quartz* yang paling rendah yang menjadikan fasanya paling amorf dari variasi suhu kalsinasi 600, 700 dan 800°C sehingga menyebabkan nilai kristalinitasnya paling besar. Hal yang serupa juga terdapat pada variasi suhu kalsinasi 600, 700 dan 800 °C. Pada tabel 1. semakin besar nilai kristalinitas *quartz* maka akan menjadikan kristalinitas produk yang terbentuk semakin kecil yang dapat dilihat pada Tabel 2. Hal ini dikarenakan fasa kristal *quartz* yang masih ada pada *coal bottom ash* akan sulit diubah menjadi kristal yang lain dikarenakan fasa kristal lebih kokoh dibandingkan fasa amorf. Sehingga fasa amorf sangat diinginkan setelah proses kalsinasi [12]. Berdasarkan hal tersebut, dapat disimpulkan bahwa kenaikan suhu kalsinasi tidak selalu meningkatkan persen kristalinitas produk. Ada suhu optimum melakukan kalsinasi dalam sintesis zeolit A. dimana pada penelitian ini suhu optimumnya adalah 500 °C.

Fourier Transmission Infra Red (FTIR)

Produk zeolit A hasil sintesis dikarakterisasi dengan FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) Perkin Elmer yang dilakukan di Laboratorium Kimia Instrumen Fakultas MIPA, Universitas Negeri Padang dan spektrum gelombangnya dari 300-2000 cm^{-1} . Analisa FTIR digunakan untuk menentukan ikatan antar atom dan mengetahui gugus fungsi pada sampel [11]. Hasil Karakterisasi FTIR dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. FTIR Zeolit A Kalsinasi (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C dan (d) 800°C

Perbandingan bilangan gelombang pada zeolit A standar [13] dan zeolit A sintesis variasi suhu kalsinasi 500, 600, 700 dan 800 °C disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Karakteristik FTIR Zeolit A Sintesis

Karakteristik dan Bilangan Gelombang (cm^{-1}) Zeolit A (Hamdan, 1992)	Kalsinasi 500 °C	Kalsinasi 600 °C	Kalsinasi 700 °C	Kalsinasi 800 °C
Regangan Asimetris (950-1250)	1171	1067	1000	1073
Regangan Simetris (650-750)	720	697	696	704
Vibrasi Cincin Ganda (500-650)	549	564	582	560
Vibrasi tekuk ikatan Si-O/Al-O (420-500)	451	464	481	479
Pembukaan Pori (300-400)	317	345	333	335

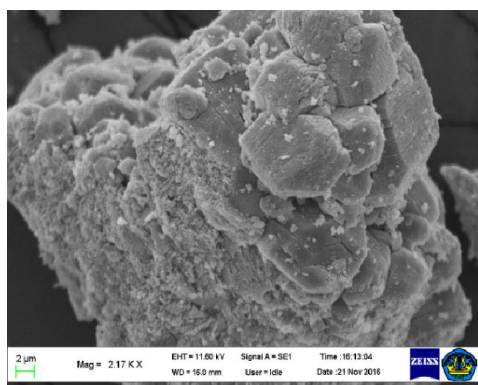
Pita absorpsi pada bilangan gelombang antara 950-1250 cm^{-1} menunjukkan adanya struktur internal tetrahedral O-T-O yang disebabkan vibrasi regangan asimetris pada sampel [14]. Selanjutnya

puncak pada bilangan gelombang $420-500\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk ikatan Si-O/Al-O yang menunjukkan bahwa telah terbentuknya cincin 4R dan 6R akibat dari tekukan antara ikatan T-O-T [13]. Selain itu, terdapat puncak lain yang menunjukkan karakteristik zeolit A yaitu puncak pada bilangan gelombang $500-650\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan rentang vibrasi cincin ganda yang menunjukkan bahwa telah terbentuknya *cages* yang merupakan *Secondary Building Unit* dari zeolit A [13]. Vibrasi eksternal dari cincin ganda D4R atau D6R merupakan vibrasi yang menjadi ciri khas terbentuknya struktur zeolit A [15]. Terakhir, pita absorpsi pada bilangan gelombang antara $300 - 400\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa terjadinya pembukaan pori pada susunan *cages* yang terbentuk [13].

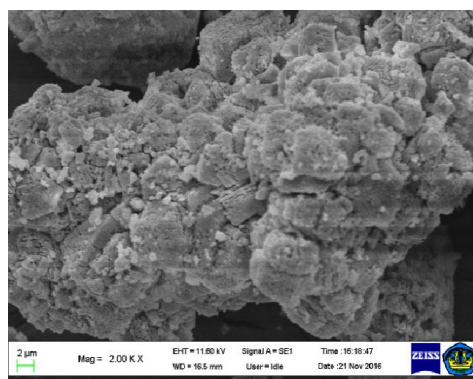
Tabel 3. menunjukkan *spectra* IR dari sampel sintesis zeolit A (a) 500°C , (b) 600°C , (c) 700°C dan (d) 800°C yang memperlihatkan pita absorpsi yang serupa dengan zeolit A standar. Hal ini menunjukkan bahwa pada semua sampel tersebut terbentuk kristal zeolit A.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

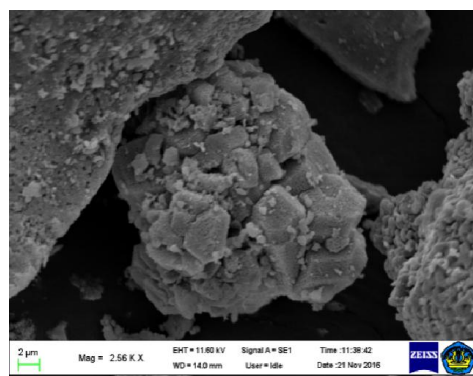
Analisis SEM dilakukan di Laboratorium Terpadu, Fakultas MIPA Universitas Lampung. Karakterisasi SEM pada zeolit A bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dan keseragaman bentuk partikel dari suatu sampel. Berikut ini adalah hasil analisis SEM yang dilakukan pada sampel variasi suhu kalsinasi 500°C , 600°C , 700°C dan 800°C yang ditunjukkan pada Gambar 3.



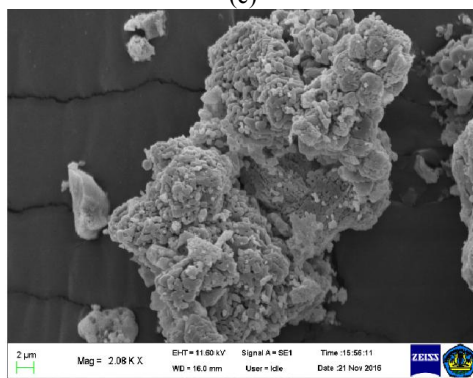
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 3. Hasil SEM Zeolit A Kalsinasi (a) 500°C , (b) 600°C , (c) 700°C dan (d) 800°C

Berdasarkan pada Gambar 3. (a) sampel dengan variasi suhu kalsinasi 500°C terlihat bahwa bentuk partikel kubus yang paling mendominasi namun masih terdapat dalam gumpalan. Selain itu, pada sampel (a) dapat dilihat bahwa partikel yang terbentuk cukup bersih dibandingkan dengan sampel (b), (c) dan (d) karena hanya sedikit pengotor yang menempel pada partikel. Sedikitnya pengotor yang menempel pada kristal menunjukkan semakin murninya kristal tersebut [10]. Selanjutnya, pada Gambar 3. (b) (c) dan (d) terlihat

sedikit sekali adanya morfologi partikel berbentuk kubus dan juga morfologi yang terbentuk tidak seragam yang didominasi oleh bentuk yang tidak teratur. Bentuk yang tidak teratur ini disebabkan adanya kandungan air yang tinggi [16].

Kemudian dapat dilihat masih banyaknya pengotor disekitar bentuk kubus, pengotor tersebut merupakan *sodalit* dan *cancrinite* yang dihasilkan dari reaksi samping pada proses pengkristalan [10]. Pada umumnya semua variasi suhu kalsinasi terlihat bahwa bentuk partikel didominasi bentuk kubus namun memiliki bentuk yang tidak seragam dan tidak teratur. Hal ini selaras dengan hasil XRD yang membuktikan bahwa produk Zeolit A variasi suhu kalsinasi 500°C, 600°C, 700°C dan 800°C yang terbentuk memiliki persen kristalinitas yang rendah yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Brunaur, Emmet, And Teller (BET)

Analisis BET dilakukan di Laboratorium Elektrokimia, Teknik Kimia ITS Surabaya, dengan menggunakan *Quantachrome Instruments* pada temperatur 77,35 K dan *Cross Section* : 16.200 Å². Analisis ini dilakukan untuk mengetahui luas permukaan spesifik, volume dan diameter pori dari produk yang dihasilkan. Berikut ditampilkan data hasil analisis BET untuk sampel zeolit A variasi suhu kalsinasi pada Tabel 3.

Tabel 4. Hasil Analisis BET Zeolit A

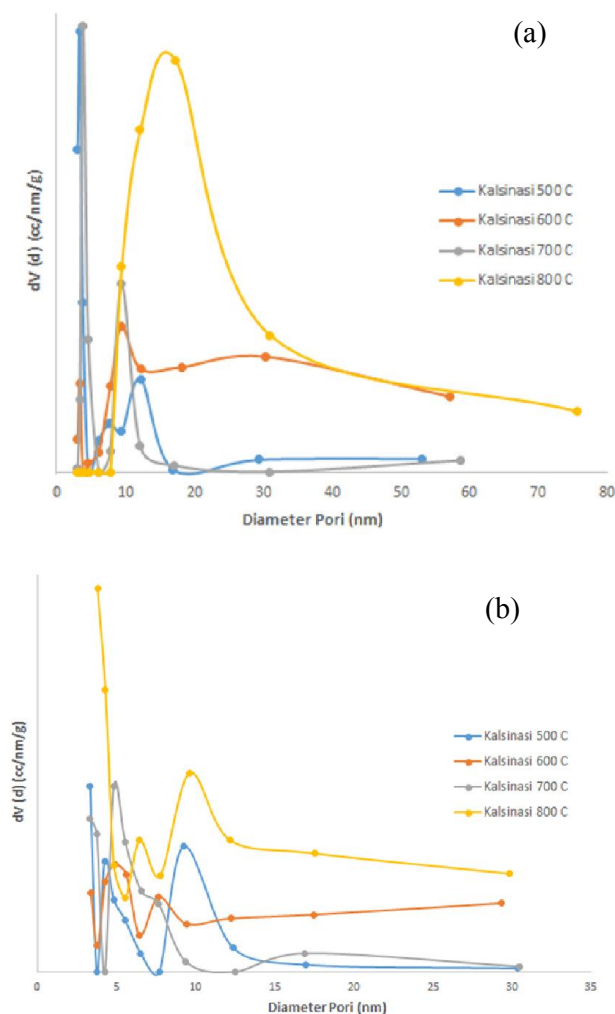
Run	Variasi Suhu kalsinasi (°C)	Luas Permukaan Total (m ² /g)	Total Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori Rata - Rata (nm)
1	500	12,292	0,0109	3,56296
2	600	3,527	0,0426	48,3675
3	700	4,453	0,0058	5,21300
4	800	8,249	0,01163	48,3675

Berdasarkan data pada Tabel 4. dapat dilihat luas permukaan pada variasi suhu kalsinasi 800 °C sebesar 8,249 m²/g dan menurun seiring menurunnya suhu kalsinasi yaitu pada variasi suhu kalsinasi 700 °C sebesar 4,453 m²/g dan pada suhu kalsinasi 600 °C sebesar 3,527 m²/g, namun luas permukaannya kembali naik pada suhu kalsinasi 500 °C yaitu sebesar 12,292 m²/g. Hal ini berbanding lurus dengan nilai persen kristalinitas produk zeolit A, dimana persen kristal zeolit A juga menurun seiring dengan menurunnya suhu kalsinasi dari 800 °C ke suhu kalsinasi 700 °C dan 600 °C, kemudian persen kristal zeolit A naik kembali pada suhu 500 °C. Maka dapat disimpulkan bahwa luas permukaan terbesar didapatkan pada produk zeolit

A dengan persen kristal terbesar pula. Semakin besar luas permukaan zeolit maka akan semakin besar kemampuannya untuk berinteraksi dan berikatan dengan molekul – molekul air dalam etanol, maka dalam hal ini zeolit dengan variasi kalsinasi 500 °C yang paling baik. Dapat dilihat pada Tabel 4. Diameter pori-pori nya berkisar antara 3 sampai 48 nm, hal tersebut menunjukkan zeolit A yang terbentuk merupakan zeolit A yang memiliki kisaran diameter *mesopori* (2-50 nm) atau (20 Å-500 Å) [17].

Karakteristik padatan berpori meso juga dapat dilihat dari data grafik distribusi ukuran pori dengan menggunakan metode BJH (*Barret, Joiner, Halenda*) adsorpsi dan desorpsi. Berikut ini adalah grafik distribusi ukuran pori yang didapat dari hubungan perubahan volume pori per gram sampel (cc/nm/g) terhadap diameter pori (nm) adsorpsi dan desorpsi yang didapat dari data distribusi ukuran pori sampel zeolit A untuk variasi suhu kalsinasi 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C, disajikan dalam Gambar 4.

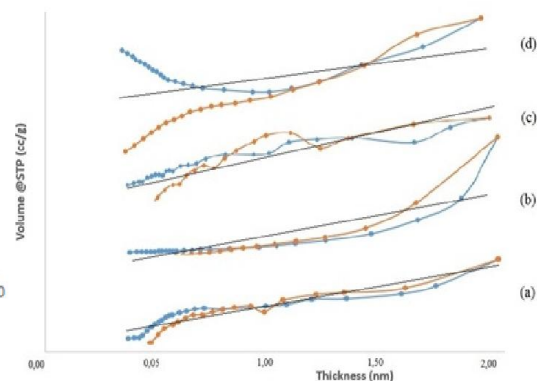
Berdasarkan Gambar 4 (a). dapat dilihat bahwa semua sampel variasi suhu kalsinasi 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C menunjukkan pori berukuran mesopori yang teramati pada grafik distribusi ukuran pori adsorpsi dengan terus menunjukkan kenaikan pada diameter pori sekitar 3-30 nm. Pada variasi suhu kalsinasi 500 °C terjadi kenaikan perubahan volume pori per gram sampel pada diameter pori 3 sampai 16 nm. Kemudian pada variasi suhu kalsinasi 600 °C terjadi kenaikan perubahan volume pori per gram sampel pada diameter pori 3 – 30 nm, sedangkan pada variasi suhu kalsinasi 700 °C terjadi kenaikan perubahan volume pori per gram sampel pada diameter pori 3 sampai 17 nm dan 7 sampai 31 nm pada variasi suhu 800 °C. Semakin besar jarak diameter pori yang dihasilkan maka hal ini menunjukkan semakin selektifnya zeolit A dalam melakukan adsorpsi terhadap molekul-molekul mana yang akan masuk ke dalam rongga zeolit dan mana yang akan ditolak [3].



Gambar 4. Grafik Distribusi Ukuran Pori Zeolit A (a) Adsorpsi dan (b) Desorpsi

Berdasarkan Gambar 4 (b), dapat dilihat bahwa semua sampel variasi suhu kalsinasi 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C menunjukkan pori berukuran mesopori yang teramati pada grafik distribusi ukuran pori desorpsi dengan terus menunjukkan kenaikan pada diameter pori sekitar 3-30 nm. Pada variasi suhu kalsinasi 500 °C terjadi kenaikan perubahan volume pori per gram sampel pada diameter pori 3 sampai 17 nm. Kemudian pada variasi suhu kalsinasi 600 °C terjadi kenaikan perubahan volume pori per gram sampel pada diameter pori 3 – 30 nm, sedangkan pada variasi suhu kalsinasi 700 °C terjadi kenaikan perubahan volume pori per gram sampel pada diameter pori 3 sampai 30 nm dan 4 sampai 17 nm pada variasi suhu 800 °C. Semakin besar jarak diameter pori yang dihasilkan maka hal ini menunjukkan semakin tidak selektifnya zeolit A dalam meloloskan zat zat yang keluar dari pori [3].

Proses analisa material pori meso maupun mikro dapat diketahui melalui metode grafik t-plot berdasarkan nilai perbandingan antara ketebalan dinding pori (nm) dengan perubahan volume N₂ per gram sampel (cc/g) yang dapat dilihat pada Gambar 5.

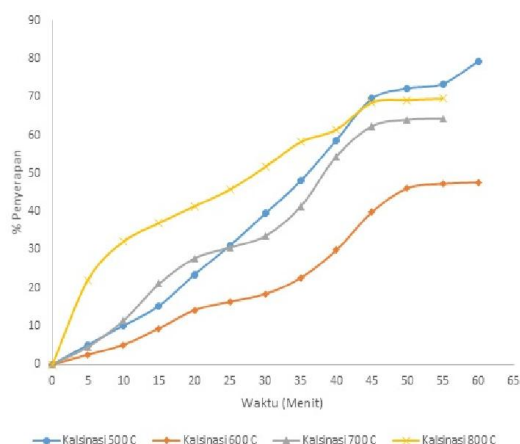


Gambar 5. Grafik T-Plot Zeolit A variasi suhu kalsinasi (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C dan (d) 800 °C.

Pada gambar 5, grafik t-plot terlihat bahwa semua sampel memiliki pola yang berbeda namun memiliki garis linear vertikal yang sama. Garis linear horizontal pada t-plot menunjukkan adanya mikropori, sedangkan garis vertikal menunjukkan adanya mesopori [18]. Dari grafik diatas dapat disimpulkan bahwa semua sampel memiliki pori yang seragam yang berukuran mesopori yang ditandai dengan garis vertikal pada tiap sampel.

Uji Adsorpsi Campuran Etanol-Air

Pada penelitian ini juga dilakukan uji adsorpsi terhadap air dalam etanol dengan variasi suhu kalsinasi 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C pada saat perlakuan awal pembuatan zeolit A. salah satu komponen yang terdapat dalam etanol adalah air yang merupakan fasa teradsorpsi. Air bersifat polar dan sangat mudah teradsorpsi pada permukaan zeolit sehingga air mengisi rongga-rongga di dalam kristal zeolit. Begitu pula dengan zeolit A mengandung saluran terbuka yang besar sehingga memudahkan air untuk bergerak keluar masuk struktur kristal. Berikut merupakan hasil adsorpsi variasi suhu kalsinasi sintesis zeolit A, dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Kurva Adsorpsi etanol-air pada zeolit A variasi suhu kalsinasi dengan kadar etanol awal 96%

Berdasarkan Gambar 6. dapat diketahui bahwa semakin lama waktu penyerapan, maka semakin banyak kadar air yang terserap. Banyaknya kadar air yang dapat terserap dipengaruhi oleh volume pori yang mana bila volume pori sudah terisi penuh dengan molekul-molekul air maka akan menyebabkan keadaan jenuh dari adsorben yang ditandai dengan konstannya kurva pada gambar 6.

Selanjutnya untuk mengetahui nilai persen penyerapan air dari etanol dapat dilihat pada Tabel 4. yang merupakan hasil adsorpsi pada setiap run pada masing-masing variasi suhu kalsinasi dengan kadar etanol awal 96 % dan massa zeolit A yang digunakan untuk mengadsorpsi air dari campuran etanol air sebanyak tiga gram dengan waktu pengambilan data adsorpsi yang digunakan setiap lima menit.

Tabel 4. Kadar Air Terserap

Kalsinasi (C)	Waktu (menit)	(%) Kadar Etanol Akhir	(%) Kadar air dalam Etanol	(%) Penyisihan Air
500	60	99,202	0,798	79,367
600	60	97,973	2,026	47,618
700	55	98,619	1,380	64,298
800	55	98,821	1,178	69,522

Dari Tabel 4. dapat dilihat persen penyerapan air tertinggi pada zeolit A variasi kalsinasi 500 °C sebanyak 79,367 % selama 60 menit dan didapatkan persen kadar etanol sebesar 99,202 %. Sedangkan penyerapan air terendah yaitu pada zeolit A variasi kalsinasi 600 °C yaitu sebanyak 47,618 % selama 60 menit dan didapatkan persen kadar etanol sebesar 97,973 %. Banyaknya air yang

dapat diserap berkaitan dengan luas permukaan zeolit A yang dihasilkan. Hasil uji adsorpsi ini mendukung hasil analisis BET, pada Tabel 4. didapatkan luas permukaan terbesar yaitu pada variasi suhu kalsinasi 500 °C sedangkan luas permukaan terkecil yaitu pada variasi suhu kalsinasi 600 °C. Luas permukaan zeolit sangat berpengaruh terhadap kemampuan zeolit sebagai adsorben. Jika luas permukaan zeolit semakin besar, maka kemampuan zeolit untuk menyerap senyawa-senyawa lain akan semakin baik hal ini disebabkan oleh permukaan interaksi yang lebih luas [3].

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis XRD untuk semua variasi suhu kalsinasi 500°C, 600°C, 700°C dan 800°C telah terbentuk produk utama Zeolit A dengan produk samping berupa *Corondum*, *Anorthite*, *Mullite*, *sodalit* dan *cancrinite*.

Berdasarkan perhitungan persen kristalinitas Zeolit A dengan metode *estimation of crystallinity*, persen kristalinitas tertinggi pada variasi suhu kalsinasi 500°C yaitu sebesar 34,79 %. Hal ini menunjukkan semakin tinggi suhu kalsinasi *coal bottom ash*, maka kristalinitas zeolit A sintesis cenderung semakin kecil.

Berdasarkan hasil analisis FTIR, seluruh sampel pada variasi suhu kalsinasi 500°C, 600°C, 700°C dan 800°C telah terbentuk produk Zeolit A yang ditandai dengan adanya karakteristik Zeolit A pada bilangan gelombang 950-1250cm⁻¹, 650-750cm⁻¹, 500-650cm⁻¹, 420-500cm⁻¹ dan 300-400cm⁻¹.

Berdasarkan hasil analisis SEM, Pada umumnya semua variasi suhu kalsinasi terlihat bahwa bentuk partikel didominasi bentuk kubus namun memiliki bentuk yang tidak seragam dan tidak teratur dan juga masih banyaknya pengotor disekitar bentuk kubus yang merupakan *sodalit* dan *cancrinite* yang dihasilkan dari reaksi samping pada proses sintesis.

Berdasarkan hasil analisis dengan metode BET pada sampel Zeolit A variasi suhu kalsinasi 500°C, 600°C, 700°C dan 800°C menunjukkan bahwa semakin rendah suhu kalsinasi maka cenderung semakin besar luas permukaan Zeolit A. Luas permukaan terbesar diperoleh pada variasi suhu kalsinasi 500 °C yaitu sebesar 12,292 m²/g.

Dengan menggunakan metode BJH adsorpsi dan desorpsi diperoleh material mesopori pada semua sampel variasi suhu kalsinasi dengan ukuran 3-30 nm. Selain itu, dengan metode t-plot diperoleh ukuran pori yang seragam yang berukuran mesopori yang ditandai dengan garis vertikal pada tiap sampel.

Berdasarkan uji adsorpsi etanol-air yang telah dilakukan diketahui adsorpsi terbaik

dilakukan oleh produk zeolit dengan variasi suhu kalsinasi 500°C dengan melakukan penyerapan air sebanyak 79,367 %.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Clark J. 2007. *Pembuatan Alkohol dalam Skala Produksi*. <http://www.chem-is-try.org>
- [2] [Nurdyastuti I. 2005. Teknologi Proses Produksi Bio-Ethanol. Prospek pengembangan biofuel sebagai substitusi bahan bakar minyak.
- [3] Khaidir. 2011. Modifikasi Zeolit Alam Sebagai Material Molecular Sieve dan Aplikasinya pada Proses Dehidrasi Bioetanol. Tesis. Institut Pertanian Bogor.
- [4] Tanaka, H. 2002. Formation of Na-A and Na-X Zeolite from Waste Solution in Conversion of Coal Bottom Ash to Zeolites. *Material Research Bulletin*, Vol.37, Hal. 1873-1884.
- [5] Mortimer M, Taylor P. 2002. Chemical kinetics and mechanism. Cambridge: RSC.
- [6] [Hui K.S, Chao C.Y.H. 2005. Effects Of Step-Change Of Synthesis Temperature On Synthesis Of Zeolite 4A From Coal Fly Ash. Hong Kong : Elsevier science.
- [7] M. Mirfendereski, T. Mohammadi. 2016. Effects of Synthesis Parameters on the Characteristics of NaA Type Zeolite Nanoparticles. Tehran. Shahid Beheshti University.
- [8] Joao Rocha and Jacek Klinowski, 1991, Synthesis of Zeolite Na-A from Metakaolinite Revisited, University of Cambridge, UK.
- [9] Barrer, R., Villiger., Z. *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, 142, 82, (1975)
- [10] Carlos Alberto, Craig Denver and Oscar Mauricio. 2010. Synthesis of zeolite LTA from thermally treated kaolinite. Colombia. Universidad de Pamplona.
- [11] [11] Rayalu, S.S., Udhoji, J.S., S.U. Meshram., R.R. Naidu and S. Devotta, 2005. Estimation of crystallinity in flyash- based zeolite-A using XRD and IR Spectroscopy. India. *Current Science*, Vol.89, No.12.
- [12] Janjira W. 2002. Synthesis And Kinetic Study Of Zeolite Na-A From Thai Kaolin. Thesis. Suranaree : Suranaree University Of Technology.
- [13] Hamdan, H., 1992, "Introduction to Zeolite Synthesis, Characterization and Modification", 1st Edition, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur.
- [14] Sulardjaka dan Deni Fajar Fitriyana. 2016. Pengaruh Konsentrasi NaOH dan Waktu Penahanan Terhadap Karakteristik Zeolit yang disintesis dari Limbah Geothermal. *Reaktor*, Vol 1 No. 1. Universitas Diponegoro.
- [15] Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., and Chen J., 2007. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Material Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore.
- [16] Pan, Feng., Lu, Xuchen., Yun Wang., Shiwei Chen., Tizhuang Wang dan Yan Yan. 2014. Microporous and Mesoporous Material. *Journal Elsevier*. 184 : 134-140.
- [17] Gregg SJ & Sing KSW. 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Edition, London: Academic Press.
- [18] [Storck S, Bretinger H & Maier WF. 1998. Characterization of Micro- and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore-size Analysis. *Applied Catalysis A: General*. 174:137- 146.
- [19] Guatieri, A., Artioli, G. Hanson, J., and Norby, P. (1997). Kinetic of formation of zeolite Na-A [LTA] from kaolinite. *J. Phys. Chem. Mineral*. 24: 191-199