

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Fly ash batubara merupakan limbah hasil samping dari pembakaran batubara yang dihasilkan disetiap Pembangkit Listrik Tenaga Uap (PLTU). *Fly ash* batubara menjadi salah satu limbah berbahaya yang dapat mencemari lingkungan apabila dilepaskan begitu saja tanpa adanya penanganan. *Fly ash* mengandung logam-logam berat seperti Pb, Cd, Cr, Co, Cu, dan lainnya (Luo *et al.*, 2021) yang tak hanya mencemari tanah, air dan udara namun juga berdampak pada kesehatan manusia melalui rantai makanan (Damayanti, 2018). *Fly ash* memiliki kemungkinan mengandung logam berat 10 kali lebih besar dari batubara. Hal ini memungkinkan karena adanya berbagai faktor alam (seperti hujan dan angin) yang berkontribusi terhadap terakumulasinya logam berat yang kemudian berinteraksi dengan manusia dalam konsentrasi yang signifikan. Proses tersebut juga bergantung langsung pada parameter seperti ukuran partikel, pH, waktu interaksi, dan konsentrasi awal dari *fly ash* itu sendiri (Miricioiu dan Niculescu, 2020).

Menurut (Luo *et al.*, 2021a), kandungan *Fly ash* pada batubara tipe *bituminous* didominasi oleh SiO_2 sekitar 20-60 wt% dan Al_2O_3 sekitar 5-35 wt% serta berbagai logam oksida seperti Fe_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , SO_3 dan logam oksida lainnya. Penggunaan kembali (*reuse*) limbah *fly ash* perlu dilakukan untuk beberapa alasan seperti semakin menyempitnya ruang Tempat Pembuangan Akhir untuk menampung *fly ash* dan potensi kandungan *fly ash* yang dapat digunakan sebagai bahan mentah suatu material (Miricioiu dan Niculescu, 2020). Dibeberapa negara maju seperti China dan US telah menerapkan pemanfaatan kembali *Fly ash (reuse)* baik secara langsung (*direct utilization*) maupun tidak langsung (*indirect utilization*). Pemanfaatan langsung (*direct utilization*) pada *fly ash* pada umumnya digunakan pada industri konstruksi dan bangunan dalam memproduksi semen dan beton termasuk batu bata dan blok. Selain itu juga digunakan sebagai bahan fungsional tambahan untuk mensintesis material geopolimer dan zeolit. Pemanfaatan secara tidak langsung (*indirect utilization*) lebih cenderung pada ekstraksi unsur atau senyawa yang bernilai yang ada pada *fly ash* melalui proses metalurgi seperti fraksi magnetit, alumina dan titanium (Vilakazi *et al.*, 2022).

Kandungan *fly ash* yang kaya akan SiO_2 dan Al_2O_3 , murah, mudah didapat dan keberadaanya yang melimpah membuatnya berpotensi sebagai bahan alternatif dalam pembuatan material berpori seperti zeolit. Zeolit merupakan salah satu

material anorganik berpori yang tersusun dari aluminosilikat dengan struktur kerangka berupa rangkaian tetrahedral (SiO_4)⁴⁻ dan tetrahedral (AlO_4)⁵⁻ atau TO_4 (Suyanta, 2013). Strukturnya yang berpori membuat zeolit memiliki sifat fisika dan kimia yang istimewa seperti sifatnya sebagai penganyak molekul, penukar ion, adsorbsitivitasnya yang baik, permukaannya yang selektif, luas permukaan yang tinggi, stabil terhadap panas, mempunyai struktur mikrokristal, sifat katalitik dan mudah dimodifikasi (Das dan Das, 2020). Sifat-sifat tersebutlah yang membuat zeolit banyak digunakan dalam industri sebagai katalis, adsorben, membran penukar ion, geopolymer hingga penyimpan hidrogen (*hydrogen storage*).

ZSM-5 (*Zeolit Socony Mobile-5*) merupakan salah satu tipe zeolit dengan rasio silika lebih besar dibanding dengan alumina ($\text{Si}/\text{Al} > 5$) yang memiliki diameter pori hingga 5 Å (W. Widayat dan Annisa, 2017). ZSM-5 secara luas digunakan sebagai katalis perengkahan hidrokarbon (*hydrocarbon catalytic cracking*) pada industri petroleum. ZSM-5 memiliki sifat yang istimewa seperti sifat keasamannya, struktur porinya yang spesial, kestabilan terhadap panas dan hidrotermal yang tinggi serta selektivitasnya yang tinggi (Ji *et al.*, 2017). Zeolit yang berpori secara hierarkis (*Hierarichical Zeolit*) didefinisikan sebagai zeolit yang memiliki lebih dari satu tipe porositas. Ada tiga jenis porositas menurut ukuran porinya, yaitu mikropori (<2 nm), mesopori (2-50 nm) dan makropori (>50 nm). Penambahan porositas yang lebih besar dalam kerangka zeolit meningkatkan perpindahan massa dan meningkatkan aktivitas katalitik. Tingkat difusi yang lebih cepat juga mencegah pembentukan kokas yang memperlambat penonaktifan katalis (Maghfirah *et al.*, 2020). Zeolit dengan ukuran mesopori memiliki kelebihan seperti permukaan yang luas dan mengurangi jalur difusi. Pada proses perengkahan, ZSM-5 dengan ukuran mesopori biasanya digunakan dalam proses *cracking* hidrokarbon trigliserida dan rantai karbon yang lebih kecil seperti perengkahan 1-oktena menghasilkan etilena dan propilena (Singh *et al.*, 2021).

Pada beberapa penelitian telah berhasil dilakukan sintesis ZSM-5 dengan menggunakan *fly ash* sebagai bahan tambahan sumber silika dan alumina dengan berbagai kondisi. Ada berbagai metode yang dapat digunakan untuk mensintesis Zeolit khususnya ZSM-5 seperti metode sol-gel (Han *et al.*, 2007; Zahro *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2021), co-pretisipasi (Kumaran *et al.*, 2019), *microwave-assistant* (Ren *et al.*, 2020; Grewal *et al.*, 2013) dan metode hidrotermal (Mgbemere *et al.*, 2017; D. Huang *et al.*, 2020; Ren *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2007; Feng *et al.*, 2019; Krisnandi *et al.*, 2017; Ndlovu, 2016). Metode Hidrotermal merupakan metode yang paling banyak

digunakan dan dilakukan hingga saat ini. Kelebihan dari metode ini diantara lain yaitu dapat mengurangi penggumpalan (aglomerasi) partikel, menghasilkan ukuran kristal yang relatif seragam dan dapat menghasilkan kristal yang homogen dengan suhu yang cukup rendah (di bawah 150°C). Selain itu juga metode hidrotermal lebih diminati karena dalam prosesnya berbiaya rendah, efisiensi massa, kemurnian produk yang dihasilkan tinggi, kontrol reaksi yang lebih mudah berdasarkan perbandingan stoikiometri, mudah untuk ditingkatkan dalam skala industri, lebih ramah lingkungan serta akses yang memadai untuk mengontrol distribusi ukuran, bentuk dan komposisi kimia yang kompleks (Adeleye *et al.*, 2021).

Dalam sebuah penelitian yang dilakukan oleh (Ndlovu, 2016a), telah berhasil mengekstraksi silika dan alumina pada *fly ash* batubara yang kemudian digunakan untuk mensintesis ZSM-5, faujasit dan geopolimer. Proses dimulai dengan mengekstrak terlebih dahulu alumina dengan menggunakan H₂SO₄ pekat dalam *digestion vessel*. Residu yang dihasilkan pada ekstraksi alumina dilanjutkan untuk mengekstraksi silika yang tersisa menggunakan sistem refluks dengan pelarut NaOH. Proses ekstraksi tersebut berhasil mengekstraksi alumina sebesar 88,03% dan silika sebesar 85,74%. Oleh karena itu, *fly ash* batubara sangat berpotensi untuk menjadi bahan alternatif sintesis zeolite khususnya ZSM-5.

Selain ZSM-5 terdapat tipe zeolit lain yang telah berhasil disintesis menggunakan *fly ash* batubara sebagai sumber silika dan alumina murni tanpa adanya bahan tambahan alumina dan silika murni. Tipe zeolit yang terbentuk tersebut umumnya ialah tipe zeolite *intermediet silica* (rasio Si/Al 2-5) seperti zeolit dengan kerangka struktur CHA, FAU dan SOD (Jha dan Singh, 2016). Dalam penelitiannya Aldahri *et al.* (2016), telah menyintesis zeolit dari *fly ash* batubara sebagai sumber alumina dan silika menggunakan metode hidrotermal sederhana. Zeolit yang dihasilkan merupakan zeolite Na-P dengan kerangka struktur SOD. Hasil yang hampir sama juga didapatkan oleh Liu *et al.* (2018) yang menyintesis zeolite dari *fly ash* batubara sebagai sumber alumina dan silika menggunakan metode hidrotermal. Zeolit yang didapatkan ialah zeolite Na-P (GIS), Sodalit dan zeolit-X dimana ketiganya berkerangka struktur SOD.

Proses sintesis ZSM-5 dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti penggunaan template pengarah struktur, waktu *aging* (pemeraman) dan waktu hidrotermal yang digunakan. Template pengarah struktur berfungsi untuk mengarahkan ukuran pori dari ZSM-5 yang akan disintesis. Template organik yang biasa digunakan ialah *Tetrapropylammonium hydroxide* (TPAOH) dan *Tetrapropylammonium bromide*

(TPABr) sebagai pengarah struktur mikropori (Fitria *et al.*, 2021a) serta *Cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB) sebagai pengarah struktur mesopori (Hamid *et al.*, 2020). Selain sebagai pengarah struktur mesopori, penggunaan CTAB juga dapat meningkatkan intensitas ketajaman dari puncak difraktogram 2θ pada $7,92^\circ$; $8,78^\circ$; $23,14^\circ$ dan $23,98^\circ$ yang mengindikasikan terbentuknya kristal ZSM-5 (Widayat Widayat dan Annisa, 2017). Waktu *aging* (pemeraman) juga berpengaruh terhadap terbentuknya kristalinitas ZSM-5 yang akan terbentuk. Hal ini karena pada proses *aging* akan terjadi pembentukan prekursor ZSM-5 primer. Semakin lama waktu *aging*, prekursor ZSM-5 primer yang terbentuk akan semakin banyak dan jumlah agregat yang berubah menjadi partikel lebih besar meningkat (Hartanto *et al.*, 2011). Lama waktu hidrotermal juga akan berpengaruh terhadap struktur yang akan terbentuk seperti luas permukaan, ukuran kristal dan kristalinitas. Waktu hidrotermal yang lebih lama akan meningkatkan kristalinitas, karena akan meningkatkan laju nukleasi dan pertumbuhan kristal sehingga kristalinitas meningkat. Selain itu, peningkatan waktu kristalisasi juga akan menurunkan komposisi aluminosilikat (Widayat Widayat dan Annisa, 2017). Pada penelitian yang dilakukan oleh (Sun *et al.*, 2019) memperlihatkan bahwa pada waktu hidrotermal selama 6 jam terbentuk kristal amorf, kemudian pada 12-18 jam kristalinitas produk secara bertahap meningkat dan pada waktu 24 jam terbentuk kristalinitas kristal tertinggi.

Berdasarkan uraian di atas, penelitian ini dilakukan untuk memanfaatkan limbah *fly ash* batubara dengan cara mengekstrak silika dan alumina yang menjadi kandungan terbesarnya. Ekstrak *fly ash* batubara tersebut digunakan sebagai bahan utama pembuatan katalis ZSM-5 tanpa adanya tambahan dari alumina dan silika murni dengan target ukuran mesopore menggunakan metode hidrotermal dengan template organik CTAB sebagai pengarah struktur. Selain itu juga akan dinalisa pengaruh waktu *aging* dan waktu hidrotermal terhadap pembentukan kristal zeolit yang didapat. Maka dari itu penulis menyusun usulan penelitian ini dengan judul **“Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 Mesopori dari *Fly Ash* Batubara Sebagai Sumber Silika dan Alumina”**

1.2 Identifikasi dan Rumusan Masalah

Semakin meningkatnya penggunaan batubara untuk PLTU akan meningkatkan jumlah limbah *fly ash* yang akan dihasilkan dan mengancam kesehatan masyarakat dan mencemari lingkungan. Limbah *Fly ash* batubara memiliki kandungan silika dan alumina yang cukup tinggi. Sehingga *fly ash*

berpotensi sebagai bahan alternatif dalam sintesis zeolit ZSM-5. Selain itu juga, terbentuknya kristal ZSM-5 pada proses sintesis menggunakan metode hidrotermal sangat dipengaruhi oleh waktu hidrotermal dan waktu *aging*. Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana menyintesis ZSM-5 mesopori dari *fly ash* batubara sebagai sumber silika dan alumina menggunakan metode hidrotermal?
2. Bagaimana pengaruh waktu hidrotermal terhadap karakteristik ZSM-5 mesopori yang disintesis dengan menggunakan sumber alumina dan silika dari *fly ash* batubara?
3. Bagaimana pengaruh waktu *aging* terhadap karakteristik ZSM-5 mesopori yang disintesis dengan menggunakan sumber alumina dan silika dari *fly ash* batubara?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah tersebut, maka tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mensintesis ZSM-5 mesopori dari *fly ash* batubara sebagai sumber silika dan alumina menggunakan metode hidrotermal;
2. Menganalisis hasil karakterisasi ZSM-5 mesopori dari *fly ash* batubara sebagai sumber silika dan alumina terhadap pengaruh waktu hidrotermal;
3. Menganalisis hasil karakterisasi ZSM-5 mesopori dari *fly ash* batubara sebagai sumber silika dan alumina terhadap pengaruh waktu *aging*;

1.4 Manfaat

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat seperti:

1. Berkontribusi terhadap pengembangan pengetahuan dalam bidang kimia anorganik, fisik dan lingkungan;
2. Memberikan informasi mengenai pemanfaatan limbah *fly ash* batubara sebagai bahan alternatif dalam sintesis ZSM-5;
3. Sebagai referensi atau perbandingan untuk penelitian lebih lanjut.