

Studi Keberadaan Unsur Logam Ni, Pb, Cr dan Cd Pada Hasil Zeolitisasi Abu Terbang Dengan Larutan NaOH

Widajanti Wibowo dan Teti Hermiati

Departemen Kimia, FMIPA – Universitas Indonesia
Kampus Depok, Depok 16424
wyanti@ui.edu

ABSTRAK

Pemanfaatan limbah abu terbang PLTU secara langsung sebagai pemantap tanah seringkali tidak dianjurkan, karena adanya kandungan unsur logam berat yang terdapat dalam abu terbang. Penelitian ini mempelajari keberadaan unsur logam Ni, Pb, Cr dan Cd pada hasil zeolitisasi abu terbang PLTU Suralaya.

Proses zeolitisasi abu terbang dilakukan secara hidrotermal menggunakan larutan NaOH 3N dan 4N, pada suhu 90°C dan 120°C dan waktu pemanasan 12 jam, 24 jam sampai 48 jam. 10 macam produk zeolit yang dihasilkan diidentifikasi sebagai campuran zeolit Na-PI, $\text{Na}_6(\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dan zeolit Na-Hidroksisodalit, $\text{Na}_6(\text{SiAlO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, yang masing-masing memiliki kapasitas tukar kation (KTK) yang jauh lebih besar dari KTK abu terbang awal. Kadar ion logam Ni, Pb, Cr dan Cd dalam produk zeolit, yang dianalisis dengan AAS, ditemukan jauh berkurang bila dibandingkan dengan kadarnya dalam abu terbang. Hasil studi lebih lanjut mengenai pelucutan ion-ion logam dari produk zeolit menggunakan air pada pH netral tidak menunjukkan secara nyata adanya ion-ion logam yang terlepas dari zeolit.

Kata Kunci : Abu terbang, zeolitisasi, unsur logam

ABSTRACT

STUDY ON THE EXISTING OF METAL ELEMENTS NI, PB, CR AND CD IN THE ZEOLITIZATION PRODUCTS OF FLY ASH WITH NAOH SOLUTION. Directly reuse of fly ash waste from electricity power plant as soil conditioner is often not recommended, because of its content on heavy metals elements. This research studied the existence of metal elements, Ni, Pb, Cr and Cd in the zeolitization products of fly ash produced in PLTU Suralaya. Zeolitization process was conducted hydrothermal using NaOH solutions of 3N and 4N at temperature of 90°C and 120°C and heating time of 12 hours, 24 hours and 48 hours. 10 kinds of zeolite products were identified as a mixture of zeolite Na-PI, $\text{Na}_6(\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and zeolite Na-Hydroxysodalite, $\text{Na}_6(\text{SiAlO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, which had cation-exchange capacity much higher than the original fly ash. Metals ions content of Ni, Pb, Cr and Cd in the zeolite products, analyzed by AAS, were found much decrease compared to its content in the fly ash. Further study on leaching of metals ions from the zeolite products with water on pH neutral did not show a significant losses of these metals ions.

Keywords : Fly ash, zeolitization, metals elements

PENDAHULUAN

Di Indonesia, Pembangkit Listrik Tenaga Uap (PLTU) merupakan pemasok kebutuhan listrik yang masih sangat diandalkan dan direncanakan pembangunannya sampai tahun 2008/2009 mencapai kapasitas 24.570 MW. Meskipun batubara Indonesia dikenal memiliki kandungan abu dalam jumlah yang rendah (sekitar 5% berat), limbah abu sisa pembakaran batubara ini masih sangat besar jumlahnya.

Abu terbang limbah PLTU mempunyai sifat pozzolanik, sehingga saat ini terutama dimanfaatkan sebagai campuran semen [1]. Di beberapa Negara, limbah abu terbang telah dimanfaatkan secara langsung sebagai pemantap tanah pertanian [2]. Adanya kandungan bahan berbahaya, antara lain kandungan ion logam berat, menyebabkan pemanfaatan limbah abu terbang secara langsung sebagai pemantap tanah sering kali tidak dianjurkan [3]. Penelitian ini mempelajari keberadaan unsur logam Ni, Pb, Cr dan Cd pada hasil proses zeolitisasi abu terbang menggunakan larutan NaOH dan apakah ion logam mudah terlepas dari kerangka zeolit bila dilakukan proses pelucutan menggunakan air pada pH netral.

METODOLOGI

Abu terbang dari PLTU Suralaya sebelum digunakan diaduk rata supaya homogen, sehingga diharapkan dapat diperoleh hasil proses zeolitisasi yang baik dengan kandungan unsur logam yang bersesuaian. Pembuatan zeolit dilakukan dengan mereaksikan abu terbang dengan larutan NaOH 3N dan 4N dengan perbandingan 1:10, yaitu 20 g abu terbang dalam 200 mL larutan NaOH. Campuran diaduk dan selanjutnya dipanaskan secara hidrotermal menggunakan bejana tertutup rapat yang dilapisi dengan lapisan teflon. Proses zeolitisasi ini dilakukan pada 90°C dengan waktu reaksi 24 jam dan 48 jam, sedangkan pada 120°C selama 12 jam, 24 jam dan 48 jam. Produk zeolit yang terbentuk dari masing-masing kondisi reaksi zeolitisasi,

disaring, dicuci dengan air suling sampai pH netral dan dikeringkan pada 110°C selama 3 jam.

Analisis yang dilakukan meliputi :

1. Analisis struktur padatan dengan metode XRD, yang dilakukan terhadap abu terbang awal dan terhadap masing-masing produk zeolitisasi.
2. Analisis kandungan logam Ni, Pb, Cr dan Cd dengan metode AAS, dan dilakukan untuk abu terbang dan masing-masing produk zeolit dengan melarutkan dahulu dengan sedikit HF.

Penentuan kapasitas tukar kation dilakukan dengan cara pengadukan. 1 g produk zeolit (juga abu terbang) dan 30 mL larutan Na-Asetat 1M diaduk selama ± 5 menit, padatan dan filtrat kemudian dipisahkan dengan cara sentrifugasi dan perlakuan ini diulang sebanyak 2 kali. Larutan Na-Asetat kemudian diganti dengan 30 mL Etanol 96%, diperlakukan sama dengan kerja sebelumnya dan diulang sebanyak 2 kali. Selanjutnya padatan diaduk kembali dengan 30 mL larutan NH_4^- Asetat 1M dengan perlakuan yang sama dan diulang sebanyak 2 kali. Filtrat NH_4^- Asetat dikumpulkan dan ditambah dengan aquadest sampai volum 100 mL dan diukur kadar ion logam Na yang tertukar oleh ion NH_4^+ dengan metode AAS.

Pengujian kemungkinan pelucutan ion logam, dilakukan dengan metode kolom, menggunakan aquadest dengan menampung setiap 100 mL eluen dan diukur kadar ion logam Ni, Pb, Cr dan Cd dengan metode AAS.

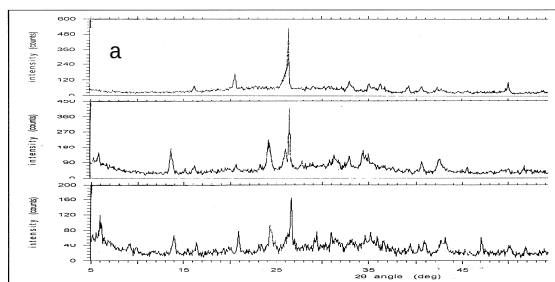
HASIL DAN PEMBAHASAN

Transformasi abu terbang menjadi produk zeolit dengan larutan basa NaOH dimungkinkan, karena dalam abu terbang terdapat kuarsa, SiO_2 dan senyawa alumina silikat. Pada proses zeolitisasi ini basa NaOH bertindak sebagai zat pengarah, dan disamping itu ingin diketahui apakah larutan basa NaOH dapat melarutkan kandungan logam Ni, Pb, Cr dan Cd dalam abu terbang.

Karakterisasi difraksi sinar X

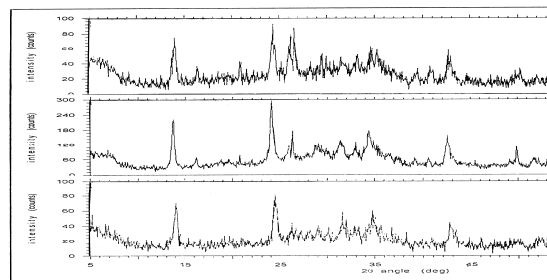
Spektrogram XRD pada gambar 1, 2, 3 dan 4 menunjukkan transformasi yang terjadi pada proses zeolitisasi abu terbang. Spektrogram abu terbang menunjukkan puncak difraksi SiO_2 pada $2\theta = 26,4$ dan $20,6$. Fase-fase kristal yang dapat diidentifikasi dari spektrogram pada gambar adalah Mulit, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Na-Hidroksi Sodalit, $\text{Na}_6(\text{SiAlO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan Na-PI, $\text{Na}_6(\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [4].

Fase kristal yang terbentuk pada proses zeolitisasi abu terbang dipengaruhi oleh konsentrasi basa NaOH, suhu pemanasan dan waktu reaksi. Querol *et al.* [5] menyatakan bahwa zeolit Na-PI terbentuk pada konsentrasi NaOH kurang dari 3,5 M dan bertambahnya konsentrasi basa akan mempercepat proses perubahan dari zeolit Na-PI menjadi Na-Hidroksi Sodalit. Zeolit Na-PI (pada $2\theta = 28,1$ dan $2\theta = 12,5$) yang terbentuk dengan larutan NaOH 3N pada suhu 90°C dan waktu reaksi 24 jam sudah berkurang dengan berubahnya Na-PI menjadi Na-Hidroksi Sodalit (pada $2\theta = 24,2$ dan $2\theta = 13,8$). Demikian juga dengan bertambahnya waktu reaksi dan suhu pemanasan fase kristal yang jelas teridentifikasi adalah Na-Hidroksi Sodalit. Fase kristal SiO_2 juga tampak berkurang dengan bertambahnya waktu reaksi dan suhu pemanasan dan terbentuk Mulit dengan puncak difraksi pada $2\theta = 26,4$ dan $2\theta = 25,9$, yang juga mulai berubah menjadi fase kristal lain pada konsentrasi NaOH 4N, pada suhu 120°C dan waktu reaksi 48 jam.



Gambar 1 : Difraktogram XRD

- a. abu terbang
- b. zeolitisasi dengan NaOH 3N ; 90°C ; 24 jam
- c. zeolitisasi dengan NaOH 3N ; 90°C ; 48 jam



Gambar 2 : Difraktogram XRD

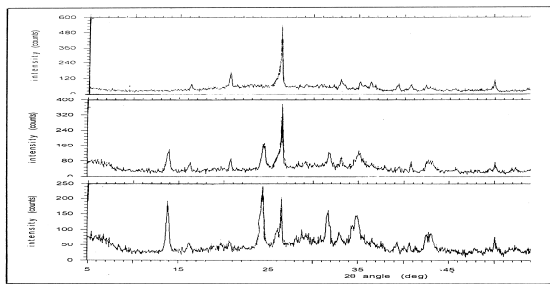
- a. zeolitisasi dengan NaOH 3N ; 120°C ; 12 jam
- b. zeolitisasi dengan NaOH 3N ; 120°C ; 24 jam
- c. zeolitisasi dengan NaOH 3N ; 120°C ; 48 jam

Penentuan kapasitas tukar kation

Penentuan kapasitas tukar kation ini dimaksudkan untuk mengetahui apakah produk zeolitisasi ini mempunyai nilai KTK yang cukup baik untuk dimanfaatkan sebagai pemantap tanah. Hasil penentuan KTK ini seperti terlihat pada **Tabel 1**, menunjukkan nilai KTK yang jauh lebih tinggi dari nilai KTK abu terbang.

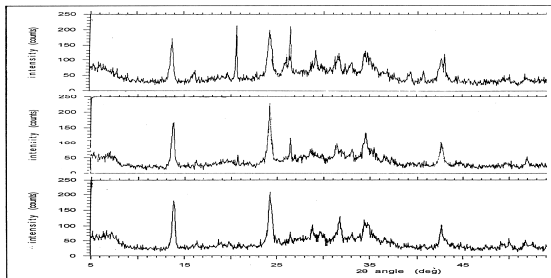
Analisis kandungan unsur logam Ni, Pb, Cr dan Cd

Abu terbang PLTU Suralaya mengandung sejumlah unsur logam : Ni = 197,5 ppm, Pb = 158,6 ppm, Cr = 136,1 ppm dan Cd = 6,8 ppm. Proses zeolitisasi menggunakan larutan NaOH 3N dan 4N menghasilkan 10 macam produk zeolit dan pada gambar 5, 6, 7 dan 8 terlihat adanya penurunan kandungan unsur logam Ni, Pb, Cr dan Cd dalam semua produk zeolit,



Gambar 3 : Difraktogram XRD

- abu terbang
- zeolitisasi dengan NaOH 4N ; 90°C ; 24 jam
- zeolitisasi dengan NaOH 4N ; 90°C ; 48 jam

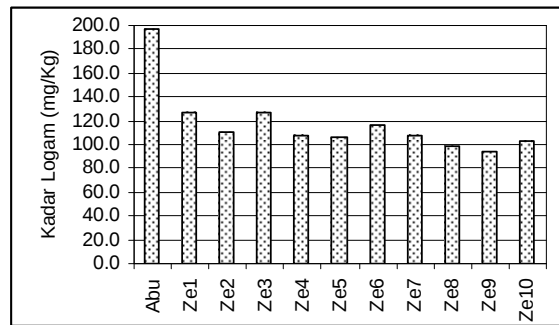


Gambar 4 : Difraktogram XRD

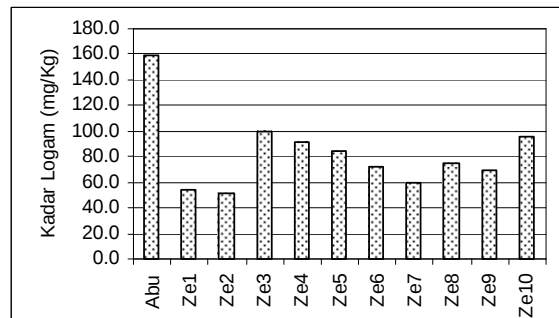
- zeolitisasi dengan NaOH 4N ; 120°C ; 12 jam
- zeolitisasi dengan NaOH 4N ; 120°C ; 24 jam
- zeolitisasi dengan NaOH 4N ; 120°C ; 48 jam

dibandingkan dengan kandungan logam dalam abu terbang awal. Penurunan kandungan unsur-unsur logam ini dapat disebabkan oleh :

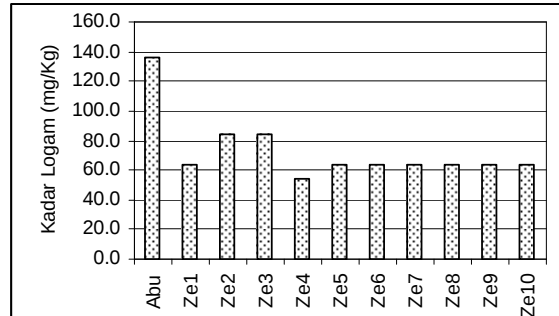
- rapat massa produk zeolit yang lebih besar dari pada rapat massa abu terbang
- adanya senyawa unsur logam yang larut dalam basa NaOH selama proses zeolitisasi.



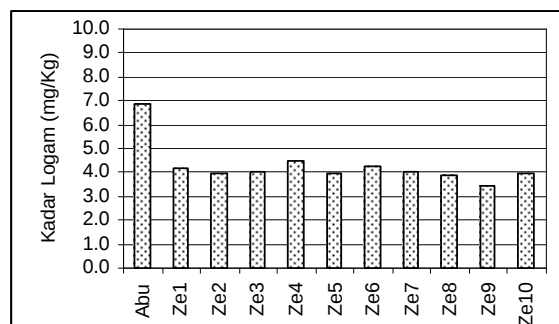
Gambar 5 : Kandungan logam Ni dalam Abu Terbang dan Zeolit



Gambar 6 : Kandungan logam Pb dalam Abu Terbang dan Zeolit



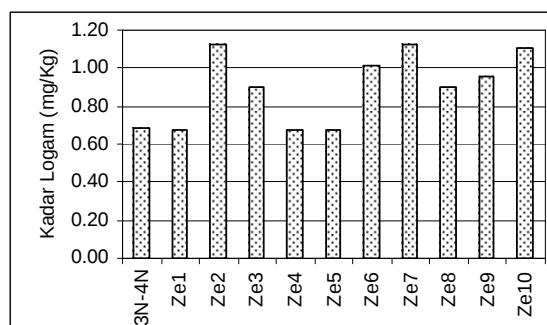
Gambar 7 : Kandungan logam Cr dalam Abu Terbang dan Zeolit



Gambar 8 : Kandungan logam Cd dalam Abu Terbang dan Zeolit

Tabel 1 : Nilai KTK abu terbang dan produk zeolitisasi

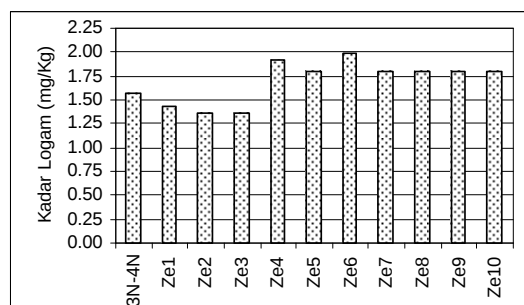
Kondisi proses zeolitisasi	Produk zeolit	KTK (mek/100g)
Abu terbang		13.5
NaOH 3N-90°C-24 jam	Ze1	172.1
NaOH 3N-90°C-48 jam	Ze2	193.1
NaOH 3N-120°C-12 jam	Ze3	158.9
NaOH 3N-120°C-24 jam	Ze4	198.7
NaOH 3N-120°C-48 jam	Ze5	179.9
NaOH 4N-90°C-24 jam	Ze6	145.3
NaOH 4N-90°C-48 jam	Ze7	122.7
NaOH 4N-120°C-12 jam	Ze8	190.6
NaOH 4N-120°C-24 jam	Ze9	192.3
NaOH 4N-120°C-48 jam	Ze10	191.5



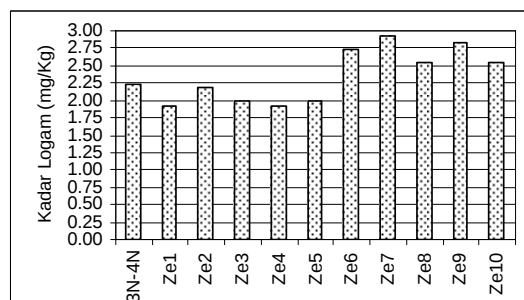
Gambar 11 : Kandungan logam Cr dalam larutan NaOH dan filtrat NaOH

Tabel 2. Kandungan ion logam Ni, Pb, Cr dan Cd dalam eluen proses pelucutan menggunakan air pada pH netral.

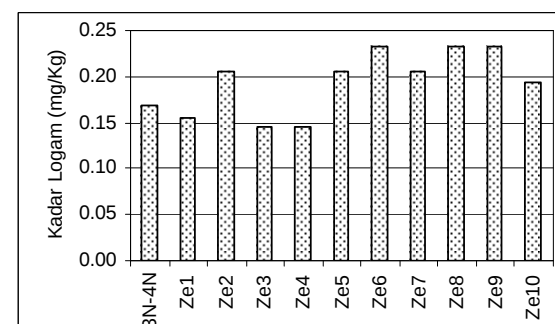
Material	Kandungan ion logam (mg/L)		
	Ni	Pb	Cd
Ze1	0.003	0.029	0.007
Ze2	0.027	0.051	0.008
Ze3	0.008	0.044	0.005
Ze4	0.035	0.042	0.005
Ze5	0.023	0.029	0.006
Ze6	0.042	0.038	0.002
Ze7	0.056	0.045	0.004
Ze8	0.059	0.028	0.002
Ze9	0.065	0.040	0.003
Ze10	0.053	0.012	0.002



Gambar 9 : Kandungan logam Ni dalam larutan NaOH dan filtrat NaOH



Gambar 10 : Kandungan logam Pb dalam larutan NaOH dan filtrat NaOH



Gambar 12 : Kandungan logam Cd dalam larutan NaOH dan filtrat NaOH

Pembakaran partikel halus batu bara di PLTU pada suhu tinggi, menyebabkan unsur logam yang terdapat dalam batu bara akan teroksidasi menjadi senyawa oksidanya, atau terikat sebagai senyawa alumina silikat. Beberapa senyawa oksida logam mudah larut dalam larutan basa. Pada penelitian ini digunakan NaOH teknis, yang mengandung sejumlah pengotor Ni, Pb, Cr dan Cd. Hasil analisis filtrat NaOH pada gambar 9, 10, 11 dan 12 menunjukkan ketidakaturan adanya tambahan senyawa logam yang larut dalam larutan NaOH 3N maupun dalam larutan NaOH 4N, dengan logam Cr dan Cd cenderung sedikit larut dalam basa NaOH. Analisis kandungan unsur logam ini sepertinya tidak menunjukkan kesesuaian keseimbangan massa unsur logam dalam abu terbang dan dalam zeolit. Hal ini dapat disebabkan adanya unsur logam yang tidak terukur dalam filtrat NaOH, yang berasal dari ikut sertanya sedikit partikel halus zeolit dalam filtrat NaOH.

Hasil analisis pelucutan ion logam dari zeolit menggunakan air pada pH netral, yang dapat dilihat pada **Tabel 2**, tidak menunjukkan secara nyata adanya ion-ion logam yang terlepas dari produk zeolit. Hal ini dimungkinkan bila unsur logam terikat dalam kerangka zeolit dan tidak merupakan ion bebas yang berada bersama air dalam rongga zeolit.

KESIMPULAN

Transformasi abu terbang menjadi zeolit secara hidrotermal menggunakan larutan basa alkali merupakan salah satu cara yang efektif dan murah untuk memanfaatkan limbah abu terbang sebagai pemantap tanah pertanian.

Kandungan unsur logam Ni, Pb, Cr dan Cd dalam produk zeolitisasi, yang terbawa dari abu terbang, walaupun masih cukup tinggi, tetapi tidak mudah terlepas akibat proses pelucutan dengan air. Hal ini dimungkinkan bila unsur logam terikat pada kerangka zeolit sebagai senyawa alumina silikat. Penelitian lebih lanjut menggunakan zeolit ini sebagai media tanah dapat dipakai untuk membuktikan apakah tanaman mampu menarik unsur logam dari zeolit.

DAFTAR PUSTAKA

1. Armhein C. et al. 1997. *Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash*. Environmental Science and Technology, 30, (3). American Chemical Society, 735-742.
2. Bergaut, V., A. Singer. 1996. *High Capacity Cation Exchanger by Hydrothermal Zeolitization of Coal Fly Ash*. Applied Clay Science, (10). Elsevier, 369-378.
3. Cheng-Fang Lin, Hsing-Cheng Hi. 1995.. *Resource Recovery of Waste Fly Ash : Synthesis of Zeolite-like Material*. Environmental Science and Technology, 29, (4). American Chemical Society 1109-1117.
4. Alvarez, L.J. et al. 1997. *Mechanisms of Formation of Extraframework Al₂O₃ in Zeolites*. Zeolites 18, 54-62.
5. Querol, X. et al. 1997. *A Fast Method for Recycling Fly Ash : Microwave-Assisted Zeolite Synthesis*. Environmental Science and Technology, 31 (9). American Chemical Society, 2527-2533