



## Zeolit LTA Sintetis Berbahan Dasar *Coal Bottom Ash* Untuk Pemurnian Etanol

Simparmin Br. Ginting<sup>1,\*</sup>, dan Wanda Gustina Utami<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Lampung, 35141.

\*Email : simparmin.ginting@eng.unila.ac.id

**Abstrak.** *Coal bottom ash* (CBA) merupakan limbah yang dihasilkan oleh salah satu industri pembangkit listrik yang ada di Provinsi Lampung. CBA mengandung silika dan alumina yang dapat digunakan sebagai bahan baku pada sintesis zeolit LTA. CBA terlebih dahulu dikalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam. Sintesis dilakukan secara hidrotermal dengan menerapkan metode *step change of synthesis temperature* dengan komposisi molar larutan silika-alumina adalah :  $Al_2O_3:1.92SiO_2:3.16Na_2O:128H_2O$ . Zeolit LTA hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, BET dan SEM. Selanjutnya diuji performanya untuk mengadsorb air dari campuran etanol-air. Proses adsorpsi dilakukan secara batch dengan merendam zeolit LTA ke dalam campuran etanol-air pada beragam konsentrasi. Banyaknya air yang dapat diadsorb dari campuran etanol-air adalah sebesar 97% dengan kadar etanol akhir sebesar 99,6%. Pola isotherm adsorpsi air mengikuti model isotherm Langmuir dengan nilai  $R^2 = 0,9656$ , kapasitas adsorpsi  $q_m = 142,8571$  mg air/g adsorben dan intensitas adsorpsi  $K_a = 0,0000712$ . Kinetika adsorpsi air oleh zeolit LTA sintetis sesuai dengan model kinetika adsorpsi pseudo orde 1 dengan nilai tetapan laju sebesar 0,0363 ( $menit^{-1}$ ) dan nilai  $q_e$  sebesar 0,011 g air/g adsorben.

**Kata kunci :** *coal bottom ash*, etanol-air, isotherm adsorpsi, kinetika adsorpsi, zeolit LTA

### PENDAHULUAN

Bioetanol merupakan salah satu alternatif energi terbarukan yang sangat potensial untuk dikembangkan. Bioetanol adalah etanol yang dihasilkan dari fermentasi glukosa. Beberapa hasil penelitian menunjukkan kadar bioetanol yang dihasilkan yaitu 6,21% (Janani K dkk, 2013), 9,791% (Setiawati dkk, 2013), 9,06% (Ernes dan Wardani, 2014), dan 6,540% (Singh dkk, 2014). Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa kadar air didalam proses pembuatan bioetanol masih cukup banyak sehingga memerlukan pengolahan lebih lanjut. Metode pemisahan kandungan air pada bioetanol yang sering digunakan pada industri adalah metode destilasi. Namun pada metode destilasi campuran etanol dan air menjadi azeotrop pada tingkat 95% volume etanol. Jika bioetanol akan digunakan sebagai bahan bakar harus dimurnikan sesuai dengan Badan Standarisasi Nasional minimal sebesar 99,5% volume.

Salah satu metode pemurnian lanjutan yang mudah dan murah adalah dengan metode adsorpsi menggunakan *molecular sieve*. Salah satu *molecular sieve* yang banyak digunakan adalah zeolit karena memiliki ukuran rongga dan pori tertentu (Nikmah dkk, 2008). Dalam penerapannya, zeolit sintetis lebih sering digunakan di proses industri karena sifat fisiknya yang lebih baik dibandingkan zeolit alam. Oleh karena itu dilakukan sintesis zeolit Lynde Type A (LTA) dari *coal bottom ash* (CBA) sebagai sumber silika-alumina secara hidrotermal dengan menerapkan metode *step change of synthesis temperature*. Zeolit LTA merupakan zeolit sintetis yang mengandung alumina tinggi dan silika rendah sehingga bersifat hidrofilik yang cocok digunakan sebagai adsorben air dari campuran etanol-air.

### METODE PENELITIAN

Alat dan bahan yang digunakan adalah mortar, *erlenmeyer* 25 ml, gelas *beaker* 25 ml, piknometer terkalibrasi, *aluminium foil*, neraca digital, *furnace*, oven, pH meter, *magnetic stirrer*, *water bath*, botol polipropilen, akuades, etanol dengan kadar 88,5 % dari CV. Yona Kimia,  $Al(OH)_3$  (merck) sebagai sumber alumina dengan kemurnian  $\geq 99,5$  %, NaOH (merck) dengan kemurnian  $\geq 97$  % dan *coal bottom ash* (CBA) yang diperoleh dari PLTU Taharan.

### Prosedur Sintesis Zeolit LTA

Metode sintesis mengacu pada Mirfendereski dan Mohammadi (2016), Hui dan Chao (2006) dengan modifikasi kalsinasi CBA. CBA digerus hingga ukurannya menjadi 200 mesh, kemudian dikalsinasi di dalam *furnace* pada suhu 500°C selama 2 jam. CBA sebelum dan sesudah kalsinasi di analisis menggunakan metode *X-Ray Fluorescence* (XRF) untuk mengetahui komposisinya.

Setelah itu larutkan sebanyak 23,84 gram NaOH ke dalam 217,206 ml akuades dan dibagi menjadi 2 bagian dengan volume yang sama.  $Al(OH)_3$  sebanyak 3,744 gram dan CBA terkalsinasi sebanyak 20 gram dilarutkan ke dalam masing-masing bagian larutan NaOH pada suhu 60°C dan diaduk selama 1 jam membentuk larutan natrium silikat dan larutan natrium aluminat. Kedua larutan tersebut kemudian dicampurkan pada suhu 60°C disertai pengadukan selama 1 jam membentuk larutan alumina-silika. Komposisi molar larutan alumina-silika untuk sintesis zeolit LTA adalah:  $Al_2O_3 : 1.92SiO_2 : 3.16Na_2O : 128H_2O$ . Setelah itu larutan alumina silika dipindahkan ke dalam botol polipropilen untuk direaksikan secara hidrotermal menggunakan *water bath* pada suhu awal 90°C selama 1,5 jam dan suhu kedua 95°C selama 2,5 jam. Padatan yang terbentuk dipisahkan dari larutan sisa dan dicuci hingga pHnya netral. Kemudian zeolit LTA hasil sintesis dipanaskan di dalam oven pada suhu 100°C selama 2 jam.

### Karakterisasi Zeolit LTA

Karakterisasi yang dilakukan antara lain *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *Brunaur, Emmet and Teller* (BET), dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

### Uji Adsorpsi untuk Penentuan Waktu Kesetimbangan

Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan pada campuran etanol-air yang mengandung air paling sedikit, sehingga waktu tersebut dapat mewakili waktu adsorpsi untuk konsentrasi larutan etanol-air yang lain untuk memperoleh konsentrasi kesetimbangan. Adsorben zeolit LTA sebanyak 3 gram dicampurkan dengan larutan etanol-air dengan kadar 88,5% sebanyak 10 ml dimasukkan kedalam erlenmeyer 25 ml yang diisolasi menggunakan aluminium foil dan dibiarkan berkontak selama 5 menit untuk melakukan proses adsorpsi air. Selanjutnya campuran tersebut disaring dan filtratnya dimasukkan ke dalam piknometer untuk ditentukan densitasnya. Selanjutnya ditentukan kadar etanol menggunakan tabel Perry's sebagai acuan. Ulangi langkah-langkah tersebut dengan tambahan waktu 5 menit sampai didapat kadar etanol yang konstan, waktu ini disebut sebagai waktu kesetimbangan. Selanjutnya waktu kesetimbangan ini yang digunakan sebagai waktu untuk melakukan proses adsorpsi pada beragam konsentrasi larutan etanol-air yaitu: 65,63%, 71,08%, 74,36%, 77,16%, dan 80,18%. Untuk mendapatkan persentase penjerapan air dan jumlah air yang diadsorb per gram adsorben pada kesetimbangan ( $q_e$ ) dapat dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$\% \text{ Penjerapan air} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (C_e - C_o) \times \frac{V}{W} \quad (2)$$

Dimana  $C_e$  adalah konsentrasi air pada kesetimbangan (g/ml),  $C_o$  adalah konsentrasi air awal (g/ml),  $V$  adalah volume sampel (ml),  $W$  adalah berat adsorben (g) dan  $q_e$  adalah jumlah air yang diadsorb per gram adsorben pada kesetimbangan (g air/g adsorben).

### Penentuan Model Isoterm Adsorpsi dan Kinetika Adsorpsi

Model isoterm yang sering digunakan untuk mendeskripsikan sistem adsorpsi pada saat kesetimbangan adalah model isoterm Langmuir dan Freundlich (Hermida dkk, 2017). Model isoterm Langmuir mengasumsikan energi adsorpsi yang seragam tanpa perpindahan adsorbat pada lapisan tunggal sedangkan model isoterm Freundlich digunakan pada energi permukaan yang heterogen dengan konsentrasi yang berbeda-beda (Darmansyah dkk, 2016). Persamaan isotermal Langmuir dan Freundlich serta model kinetika adsorpsi disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Persamaan model Isoterm dan kinetika adsorpsi (Darmansyah dkk, 2016)

Langmuir	Freundlich	Orde 0	Pseudo orde 1	Pseudo orde 2
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e - \ln k_f$	$q_t = -k_0 t + q_e$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$

Dimana  $C_e$  adalah konsentrasi pada saat kesetimbangan (g/ml),  $q_m$  merupakan nilai kapasitas adsorpsi (mg/g),  $b$  adalah konstanta Langmuir,  $n$  adalah konstanta equilibrium,  $K_f$  adalah konstanta Freundlich,  $q_t$  adalah jumlah air yang diadsorb per gram adsorben pada waktu  $t$  (g air/g adsorben),  $k_0$  adalah tetapan laju pada orde 0 (menit<sup>-1</sup>),  $k_1$  adalah tetapan laju pada pseudo orde 1 (menit<sup>-1</sup>),  $k_2$  adalah tetapan laju pada pseudo orde 2 (g air/g adsorben menit) dan  $t$  adalah waktu (menit).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Analisis XRF (*X-ray Fluorescence*)

Hasil analisis XRF CBA ditampilkan pada Tabel 2. Dari Tabel 2 diketahui bahwa rasio molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada CBA terkalsinasi mengalami penurunan apabila dibandingkan dengan CBA yang tidak dikalsinasi. Rasio molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> akan mempengaruhi jumlah aluminium yang akan ditambahkan pada sintesis zeolit LTA.

Tabel 2. Perbandingan Komposisi CBA Tanpa Kalsinasi dan CBA terkalsinasi Pada Suhu 500°C

Komponen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tanpa kalsinasi	16,538 %	77,768 %	1,854 %	1,004 %	8,125
Kalsinasi pada 500°C	35,725 %	54,334 %	4,672 %	2,496 %	2,59

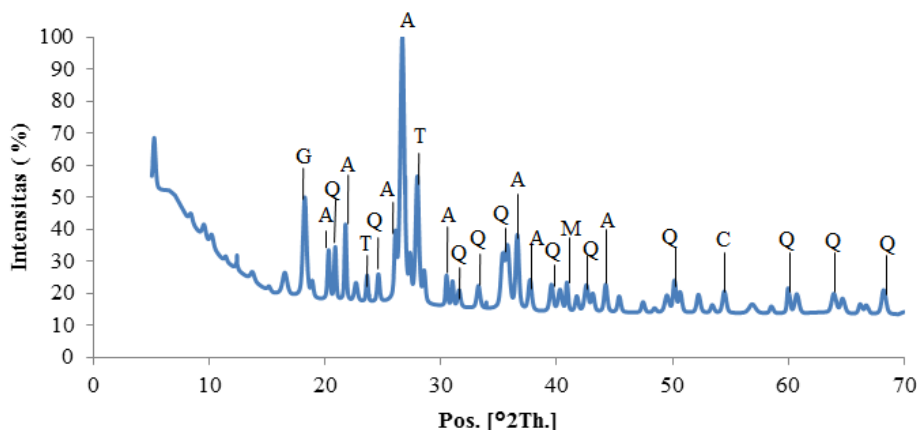
### Analisis BET (*Brunaur, Emmet and Teller*)

Berdasarkan hasil analisis BET diketahui bahwa zeolit LTA sintetis memiliki luas permukaan sebesar 14,232 m<sup>2</sup>/g, total volume pori sebesar 0,044 cc/g dan ukuran pori rata-rata sebesar 62,549 Å.

### Analisis XRD (*X-ray Diffraction*)

Karakterisasi produk sintesis dilakukan dengan menggunakan alat difraksi sinar-X *Pan Analytical X'Pert Powder* yang menghasilkan pola difraktogram seperti pada Gambar 1. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa produk hasil sintesis mengandung kristal zeolit LTA dan produk kristal lainnya seperti: *quartz*, *gibbsite*, *mullite*, dan *anorthite*, dan juga fasa amorf. Kristal *mullite* dan *anorthite* yang ada di produk sintesis merupakan kristal yang terbawa didalam CBA. Sedangkan *quartz* dan *gibbsite* masing-masing merupakan sisa reaktan yaitu SiO<sub>2</sub> dan Al(OH)<sub>3</sub> yang tidak

berhasil membentuk zeolit LTA. Penentuan persen kristalinitas relatif zeolit LTA dihitung berdasarkan jurnal Rayalu dkk (2005) dan data  $2\theta$  standar zeolit LTA pada data ICDD No. 00-031-1261 yaitu sebesar 48,394%.



Keterangan: Q: Quartz M: Mullite T: Anorthite G: Gibbsite A: Zeolit LTA C: Corundum

**Gambar 1.** Pola difraksi zeolit LTA sintetis

### Analisis FTIR (*Fourier Transform Infra Red*)

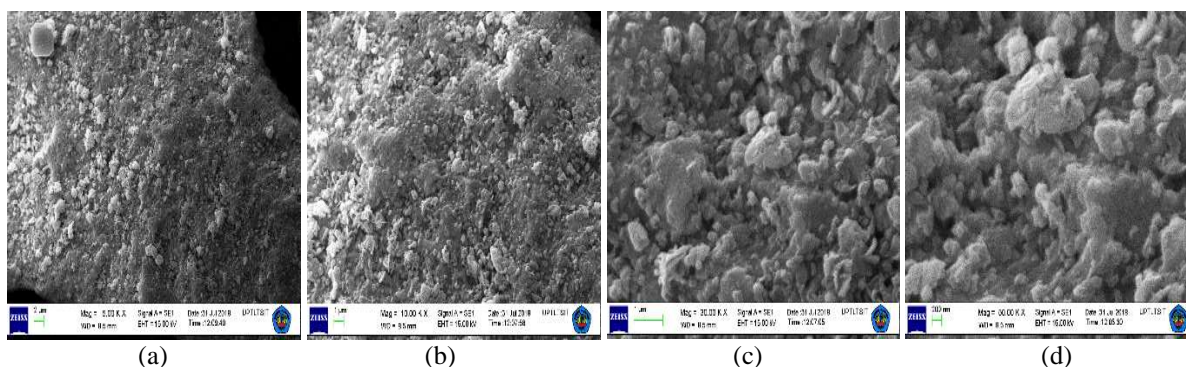
Hasil analisis FTIR produk sintesis ditampilkan pada Tabel 3. Dari Tabel 3 dapat diambil kesimpulan bahwa telah terbentuk zeolit LTA dengan ciri khas memiliki serapan pita gelombang vibrasi cincin ganda D4R atau D6R.

**Tabel 3.** Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) Zeolit LTA Sintetis

Karakteristik dan Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ikatan OH	Regangan Asimetris	Regangan Simetris	Vibrasi Cincin Ganda	Vibrasi tekuk ikatan Si-O/Al-O	Pembukaan Pori
Zeolit LTA Standar (Hamdan, 1992)	3400	950-1250	650-750	500-650	420-500	300-400
Zeolit LTA Sintetis	3431,59	1014,92	-	563,48	449,45	327,36

### Analisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Hasil analisis SEM ditampilkan pada Gambar 2. Dari Gambar 2. dapat disimpulkan bahwa morfologi kristal zeolit LTA yang diperoleh tidak seragam dan tidak teratur. Hal ini disebabkan karena produk hasil sintesis terdiri dari zeolit LTA dan sisa reaktan. Ketidakteraturan struktur morfologi ini juga mengindikasikan bahwa produk zeolit LTA yang terbentuk memiliki persen kristalinitas relatif yang rendah, dan masih didominasi oleh fasa amorf.



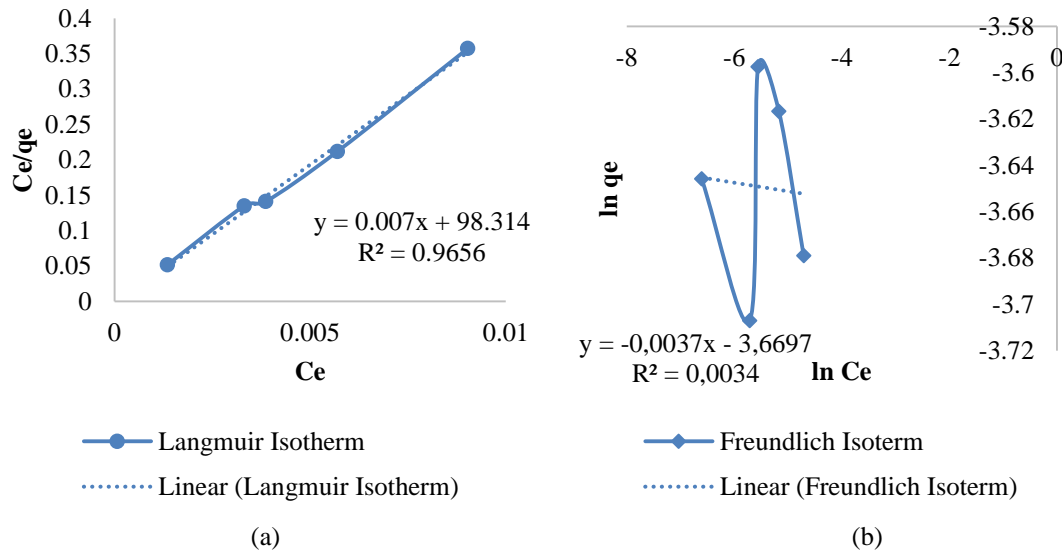
**Gambar 2.** Struktur morfologi zeolit LTA sintetis (a) Perbesaran 5.000 Kali; (b) Perbesaran 10.000 Kali; (c) Perbesaran 30.000 Kali; (d) Perbesaran 50.000 Kali

### Waktu Kesetimbangan Adsorpsi

Dari hasil uji adsorpsi dengan konsentrasi etanol awal sebesar 88,50%, dengan waktu kesetimbangan 80 menit, zeolit LTA telah mampu mengadsorb air sebanyak 97% (dihitung menggunakan persamaan 1) sehingga kadar etanol akhir pada saat kesetimbangan adalah sebesar 99,6%.

### Model Isoterm Adsorpsi

Banyaknya air yang teradsorpsi per gram adsorben pada suhu tetap dapat diketahui dari kurva isoterm adsorpsi. Dari kurva linierisasi isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich yang ditampilkan pada Gambar 3, dapat disimpulkan bahwa pola adsorpsi air pada penelitian ini mengikuti model adsorpsi isoterm Langmuir. Hal ini ditentukan berdasarkan nilai  $R^2$ . Nilai  $R^2$  yang lebih mendekati 1 menyatakan bahwa persamaan tersebut akan mengikuti model isoterm adsorpsi tersebut (Rohmatun Nafiah, 2016). Pada model isoterm Langmuir, digunakan nilai *slope* dan *intercept* yang didapat dari plot antara  $C_e/q_e$  dan  $C_e$  untuk menentukan nilai kapasitas adsorpsi ( $q_m$ ) dan intensitas adsorpsi ( $K_a$ ). Sedangkan untuk model isoterm Freundlich digunakan *slope* dan *intercept* yang didapat dari plot antara  $\ln q_e$  dan  $\ln C_e$  untuk mendapatkan nilai konstanta equilibrium ( $1/n$ ) dan konstanta Freundlich ( $K_f$ ). Hasil perhitungan parameter isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich disajikan pada Tabel 4.



**Gambar 3.** Grafik isoterm Langmuir dan Freundlich zeolit LTA sintesis pada beragam rasio etanol-air (v/v) Kurva isoterm Langmuir (b) Kurva isoterm Freundlich

**Tabel 4.** Parameter model isoterm adsorpsi dari Zeolit LTA

Isoterm	Parameter	Nilai
Langmuir	$R^2$	0,9656
	$q_m$ (mg/g)	142,857
	$K_a$	0,0000712
Freundlich	$R^2$	0,0034
	$1/n$	0,0037
	$K_f$	0,7691

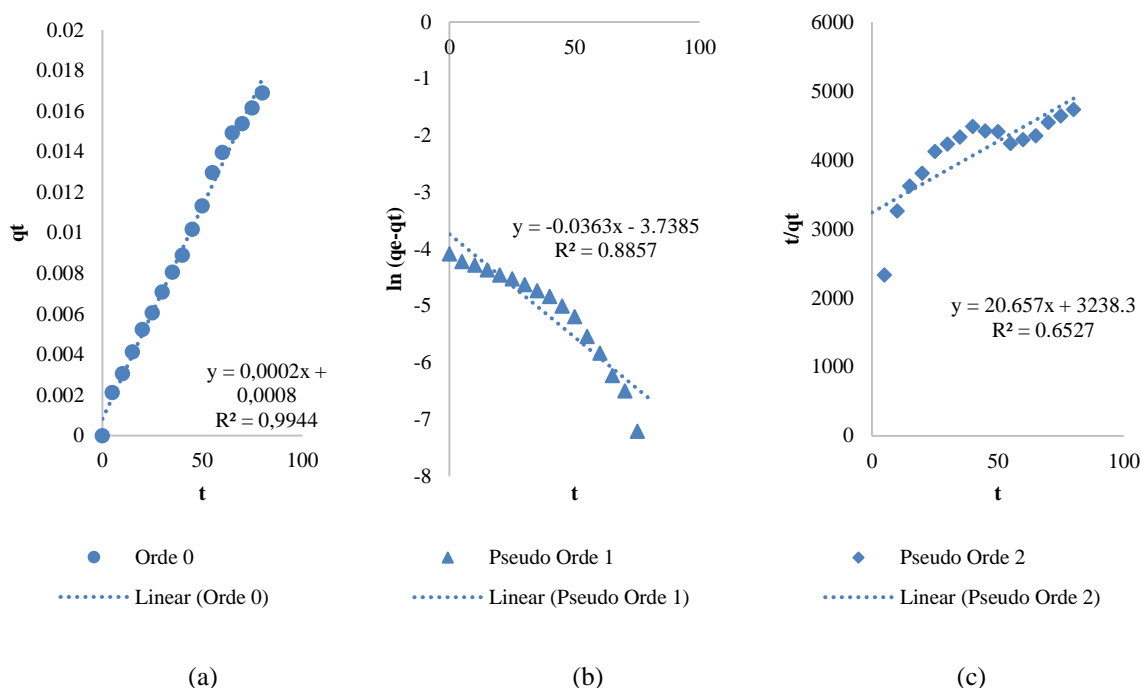
### Model Kinetika Adsorpsi

Dari data adsorpsi air dari campuran etanol-air (kadar etanol awal 88,5% ) oleh zeolit LTA diperoleh data berupa  $q_t$  dan  $q_e$ . Setelah dilakukan perhitungan menggunakan persamaan pada Tabel 1, maka dapat diplotkan data menjadi seperti yang ditampilkan pada Gambar 4. Menurut Rohmatun Nafiah (2016) dan Darmansyah dkk (2016), untuk menentukan orde reaksi dicari nilai  $q_e$  teoritis (model) yang paling mendekati  $q_e$  hasil penelitian. Nilai  $q_e$  hasil penelitian ( $q_{e(exp)}$ ) dapat dicari menggunakan persamaan 2. diperoleh  $q_{e(exp)} = 0,016$  g air/g adsorben .

Setelah dilakukan perhitungan berdasarkan Gambar 4. Maka nilai  $R^2$ ,  $k$  dan  $q_e$  teoritis dapat dilihat pada Tabel 5. Nilai  $q_e$  teoritis pada model kinetika adsorpsi pseudo orde 1 ( $q_e = 0,0112$  g air/g adsorben) lebih mendekati nilai  $q_e$  hasil penelitian dibandingkan oleh model kinetika orde 0 dan pseudo orde 2. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi yang dilakukan pada penelitian sesuai dengan model kinetika pseudo orde 1, dengan *error* sebesar 3,0 %.

**Tabel 5.** Nilai korelasi, tetapan laju dan nilai  $q_e$  teoritis

Parameter	Orde 0	Pseudo Orde 1	Pseudo Orde 2
$R^2$	0,9944	0,8857	0,6527
$k$	0,0002	0,0363	0,1318
$q_e$ teoritis (g/g)	0,0329	0,0112	0,0484



Gambar 4. Model kinetika adsorpsi: (a) Orde 0 (b) Pseudo orde 1, dan (c) Pseudo orde 2

#### KESIMPULAN

Coal bottom ash (CBA) PLTU Tarahan, Lampung telah berhasil disintesis menjadi zeolit LTA dengan persen kristalinitas relatif sebesar 48,394%. Hasil uji adsorpsi pada campuran etanol-air dengan kadar etanol 88,50%, zeolit LTA telah mampu mengadsorb air sebanyak 97% sehingga kadar etanol akhir pada saat kesetimbangan adalah sebesar 99,6%. Pola isoterm adsorpsi air pada campuran etanol-air mengikuti model adsorpsi isoterm Langmuir dengan nilai  $R^2 = 0,9656$  dan  $q_m$  sebesar 142,85 mg air/g adsorben, sedangkan nilai  $K_a$  sebesar 0,0000712. Kinetika adsorpsi air dari campuran etanol-air sesuai dengan model kinetika pseudo orde 1 dengan nilai tetapan laju sebesar 0,0363 (menit<sup>-1</sup>) dan nilai  $q_e$  teoritis sebesar 0,0112 g air/g adsorben.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Lampung yang telah memberi dukungan finansial terhadap penelitian ini melalui program Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi (PUPT) Unila 2018 dengan kontrak No. 1480/UN26.21/PN/2018.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Darmansyah., br G, Simparmin., Ardiana, Lisa., Saputra, Hens. (2016) Mesopori MCM-41 sebagai adsorben: kajian kinetika dan isotherm adsorpsi limbah cair tapioka, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 11, 10-16.
- Ernes, Atmiral., Wardani, A.K. (2014) Pembuatan bioetanol dari pati biji nangka oleh zymomonas mobilis CP4, *Jurnal Agrina*, 1, 5-13.
- Ginting, N.I., Mario, A., Rohman, N., Ginting, S.br. (2015) Water adsorption form mixture ethanol-water by zeolit synthesized NaA from coal bottom ash PLTU Tarahan Lampung, *Seminar Nasional Sains dan Teknologi VI Lembaga Penelitian dan Pengabdian Universitas Lampung*, Bandar Lampung, 3 November, 610-620.
- Hermida, Lilis., Lestari, Indah., Agustian, Joni. (2017) Silika berpori dari kaolin alam Lampung dan kajian aplikasinya terhadap adsorpsi rhodamin B, *Prosiding Saintiks Seminar Nasional Teknik, Komputer dan Rekayasa*, Bandung, 9 November, 1, 25-32.
- Hui, K.S., dan Chao, C.Y.H. (2006) Effects of step change of synthesis temperature on synthesis of zeolit 4A from coal fly ash, *Journal Microporous and Mesoporous Material*, 88, 145-151.
- Hamdan, H. (1992) Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification, Universiti Teknologi Malaysia, Penang.
- K, Janani., M, Ketzi., S, Megavatchi., D, Vinothkumar., Babu, Ramesh. (2013) Comparative studies of ethanol production from different fruit wastes using saccaromyces cerevisiae, *International Journal of Innovative Research in Science*, 2, 7161-7167.



- Mirfendereski, Motjaba., Mohammadi, Toraj. (2016) Effects of synthesis parameters on the characteristics of Naa type zeolit nanoparticles, *Proceedings of the World Congress on Recent Advances in anotechnology*, Prague, 1-2 April, 1-8.
- Nafiah, Rohmatun. (2016) Kinetics adsorption of Pb(II) by siwalan fiber activated carbon. *Jurnal Farmasi Sains dan Praktis*, 1, 28-37.
- Nikmah, R.A.S., Widiastuti, N., Fansuri, H. (2008) Pengaruh waktu dan perbandingan Si/Al terhadap pembentukan zeolit A dari abu dasar bebas karbon dari PLTU PT. Ipmomi dengan metode hidrotermal, *Jurnal Zeolit Indonesia*, 7, 42-52.
- Rayalu, S.S., Udhoji, J.S., Meshram, S.U., Naidu, R.R., Devotta, S. (2005) Estimation of crystallinity in flyash-based zeolit-A using XRD and IR spectroscopy, *Current Science*, 89, 2147-2151.
- Setiawati, D.S., Sinaga, A.R., Dewi, T.K. (2013) Proses pembuatan bioetanol dari kulit pisang kepek, *Jurnal Teknik Kimia*, 19, 9-15.
- Singh, A.K., Rath, Sanat., Kumar, Yashab., Masih, Harison., Peter, Jyotsna K., Benjamin, Jane C., Singh, Pradeep Kumar., Dipuraj., Singh Pankaj. (2014) Bio-ethanol production from banana peel by simultaneous saccharification and fermentation process using cocultures aspergillus niger and saccharomyces cerevisiae, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 3, 84-96.