

SINTESIS NANOZEOLIT ALAM MENGGUNAKAN METODE *BALL MILLING*

Makmur Sirait, Nurdin Bukit dan Usler Simarmata

Jurusan Fisika, FMIPA-Universitas Negeri Medan

Jl. Willem Iskandar Pasar V Medan, 20221

e-mail: makmursirait@yahoo.com

Diterima: 7 Juli 2014

Diperbaiki: 25 Agustus 2014

Disetujui: 19 September 2014

ABSTRAK

SINTESIS NANOZEOLIT ALAM MENGGUNAKAN METODE *BALL MILLING*. Telah disintesis nanozeolit alam Pahae dengan metode *ball milling*. Penelitian ini dilakukan untuk meningkatkan nilai jual sumber daya alam Sumatera Utara khususnya zeolit. Zeolit digerus sampai halus, lalu diayak dengan ukuran 200 *mesh*. Zeolit kemudian diaktivasi secara kimia dengan menggunakan HCl untuk membersihkan zeolit dari pengotor, dan secara fisis dengan kalsinasi pada suhu 600 °C selama 2 jam untuk mengurangi kadar air. Selanjutnya, serbuk zeolit yang sudah diaktivasi tersebut dimasukkan ke dalam *ball milling* dan diaduk selama 10 jam untuk mendapatkan serbuk nanozeolit. Hasil *X-Ray Diffraction (XRD)* menunjukkan dua fasa dominan yaitu *calcium aluminium silicate hydrate* ($\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dan *aluminium oxide* (Al_2O_3). Dengan persamaan Scherer diperoleh ukuran kristal rata-rata zeolit adalah 74 nm. Hasil *X-Ray Fluorescence (XRF)* menunjukkan kandungan zeolit alam Pahae terdiri dari senyawa Na_2O (1,03%), MgO (0,82%), Al_2O_3 (17,29%), SiO_2 (71,06), K_2O (4,63%), CaO (1,92%), TiO_2 (0,51%) dan Fe_2O_3 (2,75%).

Kata kunci : Zeolit alam, Partikel nano, *Ball milling*, Aktivasi, *XRF*

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NATURAL NANOZEOLITE USING BALL-MILLING METHOD. Natural nanozeolite of Pahae has been synthesized using ball milling method. Zeolite was crushed into powder, and then sieved to 200 mesh size. Then, the powder was chemically activated by using HCl to clean the zeolite from contamination, and physically by calcination at temperature 600 °C for 2 hours to reduce the water content. Afterward, the activated powder was milled using ball milling for 10 hours to produce nano-sized of zeolite powder. Result of XRD analyses showed two dominant phases i.e. hydrate silicate aluminium ($\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and aluminium oxide (Al_2O_3). Using Scherer's equation it was obtained that the average size of the zeolite crystals was 74 nm. The results of XRF showed that the zeolite of Pahae consist of Na_2O (1.03%), MgO (0.82%), Al_2O_3 (17.29%), SiO_2 (71.06), K_2O (4.63%), CaO (1.92%), TiO_2 (0.51%) and Fe_2O_3 (2.75%).

Keywords : Nanozeolite, Nano Particles, Ball Milling, Activation, XRF

PENDAHULUAN

Propinsi Sumatera Utara merupakan daerah yang kaya dengan sumber daya alam, seperti perkebunan karet dan kelapa sawit. Selain perkebunan juga ada bahan tambang seperti zeolit, emas dan belerang. Daerah Pahae (Kab. Tapanuli Utara) merupakan sumber zeolit yang belum banyak diolah oleh pemerintah dan industri. Zeolit merupakan salah satu sumber daya alam Indonesia yang mempunyai potensi untuk dikembangkan menjadi bahan

unggulan yang bernilai komoditas tinggi, baik dalam bidang industri (farmasi, kosmetik, katalis dan cat), agribisnis dan lingkungan selain dari penggunaannya di bidang pertanian, peternakan, perikanan, proses penjernihan air, penyerap logam-logam berat dan deterjen [1].

Zeolit mempunyai beberapa sifat antara lain mudah melepas air akibat pemanasan, tetapi juga mudah

mengikat kembali molekul air dalam udara lembap [2]. Zeolit memiliki dan menyerap zat organik, dapat berlaku sebagai penukar kation, dan sebagai katalis untuk berbagai reaksi. Zeolit merupakan struktur kerangka aluminosilikat yang memiliki ruang hampa yang ditempati oleh ion pengering. Zeolit juga mudah melepas kation dan diganti dengan kation lainnya, misal zeolit melepas ion Na^+ dan digantikan dengan mengikat ion Ca^{2+} atau ion Mg^{2+} . Zeolit dikenal sebagai “saringan molekul” dapat mengatur masuknya molekul yang lebih besar dari pori-pori dan masuk bagian yang lebih kecil.

Zeolit sebagai membran untuk mencapai pemisahan molekul-selektif berdasarkan ukuran dan bentuk secara terus-menerus. Sifat penyerapan molekul polar bersifat selektif karena adanya medan elektrostatik lokal dalam pori-pori. Membran zeolit menarik untuk pemisahan berbagai campuran yang mengandung molekul yang tidak terserap, atau senyawa organik yang berbeda, atau campuran dari gas atau air/organik [3]. Zeolit juga dapat menyerap pencemar logam berat pada limbah cair ataupun gas, antara lain Pb(II) , Co(II) , Cr(IV) dan Cu(II) . Kegunaan zeolit sangat luas dalam bidang agrikultur, hortikultur, rumah tangga, industri, pengolahan air, dan pengolahan air limbah [4].

Untuk berbagai aplikasi tersebut diperlukan zeolit dengan kualitas yang baik. Cara yang digunakan untuk menambah kualitas zeolit yaitu aktivasi secara fisis berupa pemanasan zeolit dengan tujuan untuk menguapkan air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit, sehingga luas permukaan pori-pori bertambah. Aktivasi dengan pemanasan ini sering juga dikenal dengan kalsinasi. Aktivasi secara kimiawi dilakukan dengan asam atau basa, dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor, dan mengatur kembali letak atom yang dapat dipertukarkan. Secara umum penelitian yang dilakukan memakai penggabungan dari kedua metode tersebut untuk mencapai hasil yang diinginkan. Disamping metode pembuatannya, hasil akhir dari modifikasi zeolit alam sangat dipengaruhi dari jenis bahan bakunya.

Pada penelitian Suriawan [5] zeolit alam Sukabumi diaktivasi dengan pengasaman H_2SO_4 selama 30 menit dengan variasi konsentrasi 2%, 4%, 6% dan 8%. Pada konsentrasi 6% diperoleh tingkat porositas zeolit tertinggi yang ditandai dengan timbulnya warna terang. Pada penelitian Buchori [6], pengaktivasian dilakukan pada zeolit alam terlebih dahulu dengan menggunakan metode pengasaman dan kalsinasi. Kalsinasi dilakukan pada suhu 300 °C, 450 °C dan 600 °C. Dari hasil penelitian didapatkan dengan perlakuan waktu kalsinasi 4-5 jam dengan ukuran 1,14 mesh dan penyerapan paling tinggi terjadi pada suhu kalsinasi 450 °C. Ini membuktikan kandungan air pada pori-pori zeolit berkurang sehingga akan meninggalkan pori-pori zeolit yang cukup bersih dan ukuran zeolit yang semakin kecil, sehingga daya serap zeolit aktif semakin meningkat. Agusetiiani [7] mengayak zeolit dengan ukuran 225 mesh dengan tujuan

untuk mendapatkan zeolit berukuran homogen. Setelah itu bubuk zeolit dimasukkan ke dalam *ball mill* PM 200 untuk pembuatan nanozeolit. Dengan kecepatan rotasi 1000 rpm selama 6 jam diperoleh ukuran partikel 75 nm hingga 100 nm. Penelitian Shofarul [8] menunjukkan, zeolit jenis mordenit asal Nanggung Jawa Barat yang telah dikeringkan pada suhu 105 °C dan digerus hingga berukuran kurang dari 325 mesh dengan alat *jaw crusher* dan *ring mill*. Zeolit yang telah dihaluskan kemudian dimasukkan ke dalam *planetary ball mill* dengan waktu penggilingan 30 jam secara basah (*wet milling*) menggunakan metanol, sehingga diperoleh ukuran partikel 42,9 nm.

Tujuan penelitian ini adalah untuk menghasilkan zeolit yang berdimensi nanometer. Nanozeolit ini lebih efektif digunakan untuk pertanian, karena ukurannya yang kecil sehingga lebih reaktif dengan campuran kompos yang dapat menyuburkan tanah. Zeolit yang berdimensi nanometer ini dapat juga digunakan sebagai penguat (*reinforcing*) untuk campuran komposit untuk menghasilkan nanokomposit yang mempunyai sifat mekanik maupun sifat termal yang lebih baik.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bongkahan zeolit alam Pahae dan HCl (pro analisis). Alat yang digunakan adalah ayakan 200 mesh, *magnetic stirrer* dan *hotplate* Gallenamp buatan Inggris, Furnace Nabertherm (30-3000) °C buatan Jerman. *Ball Milling* PM200 Retsch buatan Jerman, *XRD-6100* Shimadzu buatan Jepang dan *SEM/EVO MA 10* Zeiss untuk melihat morfologi permukaan dan kandungan zat dalam zeolit dengan *XRF*.

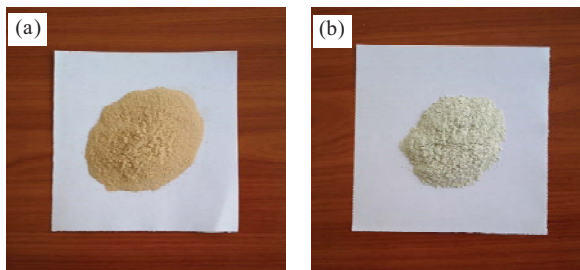
Cara Kerja

Pembentukan nanozeolit alam dilakukan dengan metode *top-down*. Zeolit alam diperoleh dari daerah Kecamatan Pahae, Kabupaten Tapanuli Utara, Propinsi Sumatera Utara. Zeolit alam yang diambil dalam bentuk bongkahan dalam ukuran besar, kemudian dipecahkan dengan martil lalu digerus dengan menggunakan mortar penggerus sampai bentuk halus dan diayak dengan ukuran 74 mikrometer (200 mesh). Untuk pemurnian dari bahan-bahan pengotor yang ada dalam zeolit, maka dilakukan proses aktivasi. Untuk menghilangkan kadar pengotor Fe digunakan magnet, untuk menghilangkan pengotor Al dilakukan proses kimia dengan menggunakan larutan HCl dengan kadar 2M. Larutan HCl tersebut dicampurkan ke dalam zeolit dalam satu wadah dengan perbandingan zeolit : HCl adalah 1:10, kemudian diaduk sampai homogen dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Untuk memisahkan larutan HCl dengan zeolit digunakan kertas saring kemudian

dilakukan pencucian ulang dengan menggunakan *aquabidest* dan kembali memisahkan antara zeolit dengan *aquabidest* sampai diperoleh pH netral. Zeolit alam hasil saringan yang sudah dimurnikan, dikeringkan di bawah sinar matahari kemudian dikalsinasi pada suhu 600 °C selama 2 jam. Zeolit hasil pemurnian dan kalsinasi dimasukkan pada *planetary ball mill* selama 10 jam, sehingga diperoleh zeolit alam dalam ukuran nanometer. Hasil zeolit alam yang telah dimurnikan, kemudian dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffractometer (XRD)* untuk menentukan struktur kristal dan ukuran zeolit alam. *X-Ray Fluorimetry (XRF)* dilakukan untuk menentukan kandungan kimia dalam zeolit tersebut dan *Scanning Electron Microscope (SEM)* untuk melihat morfologi dari zeolit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

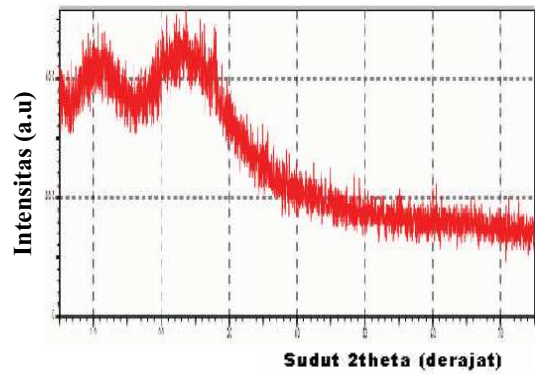
Pembentukan nanozeolit dilakukan secara *top-down*. *Top-down* merupakan metode pembuatan nanopartikel dengan cara memecah partikel berukuran besar menjadi partikel berukuran kecil. Salah satu alat yang dapat digunakan adalah *ball-milling*. Zeolit yang berukuran besar dipecah dengan martil dan digerus dan diayak dengan ukuran 200 *mesh* (70 µm). Kemudian di *ball-mill* selama 10 jam dan dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *X-Ray Fluorimetry (XRF)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Hasil zeolit setelah di *ball-mill* selama 10 jam ditunjukkan pada seperti Gambar 1.



Gambar 1. (a). Zeolit dengan kalsinasi, (b). zeolit tanpa kalsinasi.

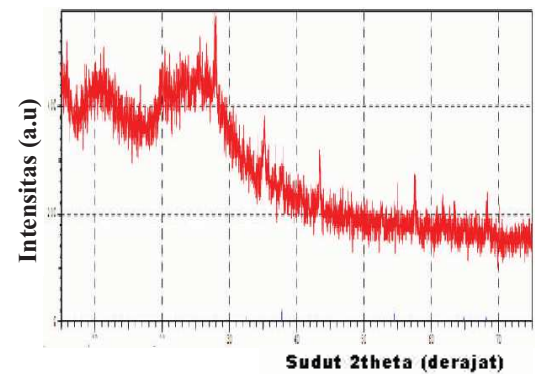
Gambar 1 menunjukkan bahwa zeolit dengan kalsinasi warnanya berbeda dengan zeolit tanpa kalsinasi. Hal ini diakibatkan kandungan air pada zeolit dengan kalsinasi sangat sedikit dibanding dengan tanpa kalsinasi. Zeolit dengan kalsinasi warnanya kemerah-merahan, sedangkan tanpa kalsinasi warnanya putih. Kalsinasi mempengaruhi kualitas zeolit yang dihasilkan [9-10].

Hasil *XRD* zeolit alam dengan kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 2 yang menunjukkan pola difraksi sinar-X dari bahan zeolit alam dengan proses kalsinasi pada suhu 600 °C. Berdasarkan hasil analisis *XRD* dan mengacu pada *data base Joint Committee for Powder Diffraction File (JCPDF)* [11] zeolit alam dengan pemurnian dan kalsinasi diperoleh dua fasa



Gambar 2. Hasil *XRD* Zeolit Alam dengan Kalsinasi.

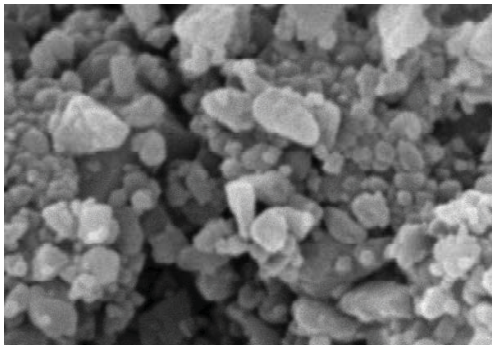
mayoritas yaitu *calcium aluminium silicate hydrate* ($\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dan *aluminium oxide* (Al_2O_3). Puncak maksimum *aluminium silicate hydrate* terdapat pada sudut $2\theta = 27,69$ dengan jarak antar atom 3,219 Å. Puncak aluminium oksida terdapat pada sudut $2\theta = 23,56^\circ$ dengan jarak antar atom 3,773 Å.



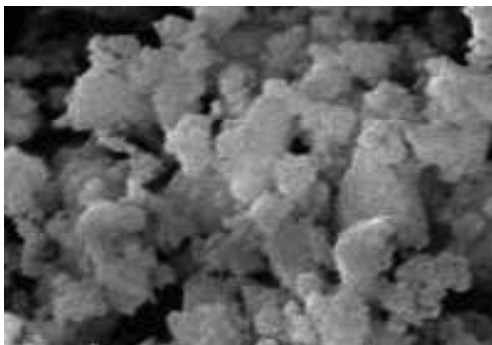
Gambar 3. Hasil *XRD* Zeolit Alam tanpa Kalsinasi.

Gambar 3 menampilkan pola difraksi sinar-X dari bahan zeolit alam tanpa kalsinasi. Berdasarkan hasil analisis *XRD* zeolit alam diperoleh tiga fasa dominan yaitu *calcium aluminium silicate hydrate* ($\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), *aluminium oxide* (Al_2O_3) dan *calcium iron oxide* (CaFeO_2). Pola difraksi yang dihasilkan ini sudah sesuai dengan pola difraksi yang dihasilkan oleh Ejechieh [12]. Puncak-puncak pada hasil *XRD* ini lebih banyak tapi tidak signifikan. Ini berarti zeolit tanpa kalsinasi ini lebih banyak pengotornya. Dari gambar terlihat pola difraksi berbentuk seperti struktur amorf, hal ini karena pada serbuk yang sudah menjadi halus, kristalinitas menurun, dimana tingkat keteraturannya menjadi lebih kecil dan terjadi tumbukan difraksi yang lebih banyak pada kristal tersebut sehingga pada difraktometer terlihat menebal. Dengan menggunakan persamaan Scherrer [13] diperoleh ukuran partikel sebesar 74 nm.

Gambar 4 dan Gambar 5 menunjukkan hasil *SEM* dari zeolit dengan kalsinasi dan tanpa kalsinasi, dimana morfologi zeolit dengan kalsinasi lebih baik dan lebih sedikit penggumpalannya dibanding dengan zeolit tanpa kalsinasi. Suhu mempengaruhi ukuran dan morfologi dari



Gambar 4. Hasil SEM zeolit setelah kalsinasi dengan perbesaran 10.000 x.



Gambar 5. Hasil SEM zeolit tanpa kalsinasi dengan perbesaran 10.000 x.

zeolit yang terbentuk [14-15]. Ukurannya belum merata dan masih ada aglomerasi. Zeolit alam dengan kalsinasi lebih homogen dan merata, hal ini terjadi karena kandungan air di dalamnya lebih sedikit.

Hasil analisis XRF pada zeolit alam dengan kalsinasi dan tanpa kalsinasi dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kandungan Senyawa Kimia dari Zeolit Alam Pahae.

Zeolit alam yang kalsinasi		Zeolit alam tanpa kalsinasi	
Senyawa	Komposisi (%) berat	Senyawa	Komposisi (%) berat
		P ₂ O ₅	0,61
Na ₂ O	1,03	Na ₂ O	1,76
MgO	0,82	MgO	0,12
Al ₂ O ₃	17,29	Al ₂ O ₃	14,19
SiO ₂	71,06	SiO ₂	80,30
K ₂ O	4,63	K ₂ O	1,45
CaO	1,92	CaO	0,14
TiO ₂	0,51	TiO ₂	0,52
Fe ₂ O ₃	2,75	Fe ₂ O ₃	0,91
Jumlah	100	Jumlah	100

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa senyawa yang dominan terdapat pada zeolit alam yang dikalsinasi adalah SiO₂, Al₂O₃, K₂O, sedangkan senyawa yang lainnya merupakan pengotor. Untuk zeolit tanpa kalsinasi senyawa yang dominan SiO₂, Al₂O₃, sedangkan senyawa yang lainnya merupakan pengotor. Pada proses kalsinasi ada senyawa yang hilang yakni P₂O₅, hal ini diakibatkan

karena proses pemurnian dengan HCl dan proses pemanasan pada suhu 600 °C. Zeolit alam hasil kalsinasi menunjukkan perbandingan Si/Al = 4,11, sedangkan zeolit alam tanpa kalsinasi menunjukkan perbandingan Si/Al=5,65, yang menunjukkan kerapatan atom Al pada struktur rangka kristal cukup tinggi. Jenis zeolit alam yang terbentuk adalah jenis mordenit di mana nilai nisbah Si/Al yang tinggi akan menyebabkan mordenit mempunyai kestabilan termal yang tinggi [16]. Zeolit alam jenis mordenit mempunyai perbandingan Si/Al = 4,17 hingga 10 [17]. Dari hasil data penelitian pada Tabel 1, untuk zeolit tanpa kalsinasi kadar Si menunjukkan lebih tinggi yakni sebesar 80,30 % dibandingkan dengan kalsinasi sebesar 71,06 %. Hal ini dapat terjadi karena pengaruh proses kalsinasi, sehingga terjadi pengurangan oksigen. Zeolit berkadar Si tinggi bersifat hidrofobik dan mempunyai affinitas terhadap hidrokarbon.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dengan menggunakan persamaan Scherer diperoleh ukuran rata-rata zeolit yang terbentuk adalah 74 nm. Hasil XRF diperoleh kandungan zeolit alam Pahae mayoritas adalah senyawa SiO₂ dan Al₂O₃. Jenis zeolit alam yang terbentuk adalah jenis mordenit

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada pihak Direktorat Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah membiayai penelitian Hibah Bersaing ini. Selain itu, ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Rektor dan Ketua Lembaga Penelitian Universitas Negeri Medan serta pihak-pihak terkait lainnya yang telah mendukung hingga terselesaikan penelitian ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. G. Asgari, A. S. Mohammadi, A. Ebrahimi, and E. Hosseinzadeh, "Adsorption of phenol from aqueous solution by modified zeolite with FeCl₃". *Int. J. Environ. Health Eng.*, vol. 2, no. 1, p. 6, 2013.
- [2]. R. R. Mukti, H. Hirahara, A. Sugawara, A. Shimojima, and T. Okubo, "Direct hydrothermal synthesis of hierarchically porous siliceous zeolite by using alkoxysilylated nonionic surfactant". *Langmuir*, vol. 26, no. 4, pp. 2731-2735, 2009.
- [3]. R. M. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic Press, 1978.
- [4]. A. Ebrahimi, A. Mohammadi, B. Bina, H. Pourzamani, M. Amin, and Y. Hajizadeh, "Effectiveness of nanozeolite modified by cationic surfactant in the removal of disinfection by-product

- precursors from water solution". *Int. J. Environ. Health Eng.*, vol. 1, no. 1, p. 3, Jan. 2012.
- [5]. M. C. V. Suriawan and T. G. T. Nindhia, "Studi Hubungan Struktur Mikro dan Keaktifan Zeolit Alam Akibat Proses Pengasaman". *J. Energi Dan Manufaktur*, vol. 4, no. 2, pp. 129-131, Oktober 2010.
- [6]. L. Buchori and Budiyono, "Aktivasi Zeolit dengan Menggunakan Perlakuan Asam dan Kalsinasi." in *Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2003*, pp. SP21.1-SP21.5.
- [7]. L. Agusetiani, "Pembuatan Nanozeolit dari Zeolit Alam Secara Top Down Menggunakan High Energy Milling dan Aplikasinya untuk Penyerapan Ion Fe 3+ ". *Chem Info J.*, vol. 1, no. 1, pp. 174-181, 2013.
- [8]. S. Wustoni, R. R. Mukti, A. Wahyudi, and Ismunandar, "Sintesis Zeolit Mordenit dengan Bantuan Benih Mineral Alam Indonesia". *J. Mat. dan Sains*, vol. 16, no. 3, 2011.
- [9]. W. Lutz, "Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties-A Case Revisited". *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, p. 20, 2014.
- [10]. S. N. Azizi, A. A. Daghigh, and M. Abrishamkar, "Phase Transformation of Zeolite P to Y and Analcime Zeolites due to Changing the Time and Temperature". *Journal of Spectroscopy*, vol. 2013, 2013.
- [11]. ICDD, "PDF 11-0155, PDF10-0173, PDF21-0917," in *Powder Diffraction File; PDF Set 57, Inorganic and Organic Data Book*, S. Kabekkodu, Ed. Newton Square, PA, USA: International Center for Diffraction Data, 2007.
- [12]. A. N. Ejhieh and G. Raja, "Modification of Nanoclinoptilolite Zeolite with Hexadecyltrimethylammonium Surfactant as an Active Ingredient of Chromate-Selective Membrane Electrode". *J. Chem.*, vol. 2013, p. 13, 2013.
- [13]. J. P. Borah, J. Barman, and K. C. Sarma, "Structural and optical properties of ZnS nanoparticles." *Chalcogenide Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 201-208, 2008.
- [14]. Z. Ghasemi and H. Younesi, "Preparation and Characterization of Nanozeolite NaA from Rice Husk at Room Temperature Without Organic Additives". *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 50:1-50:8, Jan. 2011.
- [15]. H. Song, N. Zheng, F. Xue, and F. Cheng, "Study on Thermal Insulation Zeolite by Coal Fly Ash". *J. Nanomater.*, vol. 2014, 2014.
- [16]. D. Y. Lestari, "Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari Berbagai Negara." *di Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia 2010*, 2010, p. 6.
- [17]. C. M. Kin, A. Hussain, and Z. Ramli, "Penentuan Kapasiti dan Jenis Pencelupan Zeolit Asli terhadap Bahan Pencelup Sintetik". *Malaysian J. Anal. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 69- 79, 2001.