



## Pengaruh Asam dan *High Energy Milling* serta Karakterisasi Zeolit Alam Termodifikasi Mn

Pradipta Ditya Anghistra<sup>1</sup>, Pardoyo<sup>1\*</sup>, Agus Subagio<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Jl. Prof. Soedarto S.H, Tembalang, Semarang 50275

<sup>2</sup>Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Jl. Prof. Soedarto S.H, Tembalang, Semarang

\*Corresponding author: [pardoyoku@gmail.com](mailto:pardoyoku@gmail.com)

Received: 25 November 2023 / Accepted: 27 Desember 2023

Available online: 31 Desember 2023

### Abstrak

Telah dilakukan penelitian modifikasi zeolit alam dengan perlakuan asam dan *high energy milling* untuk mengetahui karakter dari zeolit alam termodifikasi Mn. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh zeolit alam termodifikasi Mn dan karakter akibat perlakuan asam dan *high energy milling*. Zeolit yang lolos ukuran 230 mesh dibagi menjadi dua bagian, pertama diberi perlakuan *milling* sedangkan yang kedua tanpa *milling*. Masing-masing zeolit diaktivasi dengan HF 1% dan HCl 6M, selanjutnya ditambahkan MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O 0,5M. Hasil penelitian menunjukkan adanya Mn pada kedua kerangka zeolit. Karakterisasi dengan FT-IR mengindikasikan terjadi dealuminasi ditandai dengan pergeseran bilangan gelombang dari 1049,78 cm<sup>-1</sup> menjadi 1095,57 cm<sup>-1</sup> dan 1080,14 cm<sup>-1</sup> pada masing-masing zeolit dengan perlakuan *milling* dan tanpa *milling*. Analisis SEM diperoleh morfologi permukaan zeolit berbentuk bulat tak beraturan. Data SAA diketahui luas permukaan, volume pori dan diameter pori zeolit dengan perlakuan *milling* adalah 80,04 m<sup>2</sup>/g, 0,165 cc/g, dan 2,882 nm sedangkan zeolit tanpa perlakuan *milling* berturut-turut 141,9 m<sup>2</sup>/g, 0,170 cc/g, dan 2,69 nm.

**Kata Kunci:** Zeolit Alam, *High Energy Milling*, Modifikasi Mn

### 1. Pendahuluan

Zeolit merupakan polimer anorganik berongga yang tersusun dari satuan berulang berupa tetrahedral [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> dan [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>. Bentuk Kristal yang sangat teratur dengan rongga yang saling berhubungan ke segala arah yang menyebabkan luas permukaan zeolit besar sehingga sangat baik digunakan sebagai adsorben [1].

Aktivasi dengan asam atau basa memiliki tujuan meningkatnya daya adsorpsi, aktivasi dengan asam akan mengakibatkan demineralisasi yaitu hilangnya logam dan pengotor lainnya yang menutup pori pada zeolit. Hasil penelitian yang dilakukan oleh Maleiva, dkk., (2015) menunjukkan hilangnya logam pengotor lain seperti Ti, Al, Fe, Ca, Mg, dan K pada zeolit dengan asam klorida [2]. Aktivasi kimia dapat dilakukan dengan penambahan asam klorida atau asam sulfat untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengganggu dan menata kembali letak yang dapat dipertukarkan [3].

Rekayasa material dengan nanoteknologi secara garis besar dapat dilakukan dengan dua

metode yaitu metode top-down dan bottom-up. Metode top-down adalah metode pembuatan material nano dengan cara memotong-motong atau menghancurkan material berukuran besar menjadi ukuran kecil (nanometer), sedangkan metode bottom-up merupakan teknik yang digunakan untuk menata dan mengendalikan atom dan molekul menjadi material berukuran nano [4]. *High Energy milling* merupakan metode top down untuk menghasilkan partikel yang lebih kecil sampai ranah nano partikel dengan luas permukaan yang lebih besar. Zeolit mengalami peningkatan luas permukaan setelah dilakukan proses *milling* dan dapat digunakan untuk menyerap ion Cd(II) dan Zn(II) [5].

Modifikasi zeolit alam dalam pemanfaatannya sebagai adsorben telah banyak dilakukan untuk memperbesar rendemen adsorpsi. Modifikasi dapat dilakukan dengan penambahan ion logam seperti ion logam Mn. Kebanyakan logam berat yang tidak *biodegradable* dan cenderung terakumulasi pada organisme dan menyebabkan penyakit serta pengalihan dari keadaan normal. Menurut hasil

Doi:

penelitian Hisahiro Einaga, dkk. 2013, zeolit yang dimodifikasi dengan Mn, kandungan Mn dalam zeolit tersebut meningkat. Peningkatan jumlah Mn dalam zeolit menyebabkan kemampuan oksidasi zeolit juga meningkat. Oksidasi dapat dilakukan dengan udara, dengan  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  atau dengan filtrasi yang dilewatkan melalui material *ion exchanger* [6]. Penelitian ini mempelajari pengaruh aktivasi dengan asam dan perlakuan *high energy milling* terhadap beberapa karakter zeolit alam termodifikasi ion logam Mn.

## 2. Metode Penelitian

### 2.1. Alat dan Bahan

**Alat:** peralatan gelas, cawan porselen, spatula, oven, timbangan analitis, kertas saring, alumunium foil, pH meter, furnace Vulcan 3-130, magnetic stirrer, high energy milling, FT-IR (shimadzu), SEM-EDX (JED-2300 analysis stasion), SAA (NOVA instruments).

**Bahan:** zeolit alam Bayat, asam klorida p.a (HCl) 6M (Merck), asam florida p.a (HF) 1% (Merck),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,5M p.a (Merck), dan aquades.

### 2.2. Cara Kerja

#### 2.2.1 Preparasi Sampel

Sampel dihancurkan hingga halus dan diayak dengan ayakan 230 mesh. Kemudian sampel dikarakterisasi dengan FT-IR.

#### 2.2.2 Pengecilan Ukuran Zeolit

Sebagian sampel hasil preparasi dibuat menjadi ukuran yang lebih kecil menggunakan alat *high energy milling* dengan kecepatan 1000 rpm selama 6 jam. Sebagiannya lagi tidak diberi perlakuan *high energy milling*.

#### 2.2.3 Aktivasi dengan HF 1% dan HCl 6 M

Sampel hasil preparasi dan sampel hasil *high energy milling* diaktivasi dengan menggunakan dua pengaktivasi yaitu HCl 6 M dan HF 1%. Aktivasi dilakukan dengan cara perendaman 50 gram zeolit pada 200 ml larutan Hf 1% dan diaduk 1 jam pada suhu 37°C dan dicuci dengan akuades. Residu hasil aktivasi dengan HF 1% kemudian diaktivasi dengan 200 ml HCl 6 M selama 1 jam pada suhu 37 °C. Pengeringan dengan oven pada suhu 110 °C selama 3 jam dan dicuci dengan akudes hingga pH netral. Kalsinasi dengan suhu 500 °C selama 5 jam. Sampel ini dianalisis dengan FT-IR dan SEM-EDX.

#### 2.2.4 Modifikasi Zeolit-Mn(II) dan Zeolit-Mn(II) High Energy Milling

Zeolit hasil aktivasi ditimbang sebanyak 25 gram, dimasukkan ke dalam botol plastik polietilen 500 ml dan ditambahkan 100 ml  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.5 M. Campuran diaduk menggunakan *magnetic setirrer* dengan suhu

90°C, selama 5 jam. Sampel ini dianalisis menggunakan SEM-EDX dan SAA.

## 3. Hasil Dan Pembahasan

### 3.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

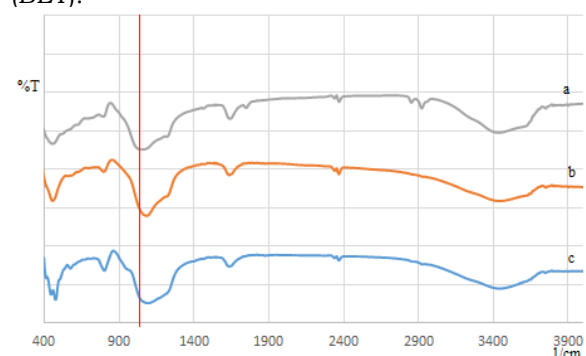
Preparasi zeolit alam dengan penggerusan untuk memperkecil ukuran sedangkan pengayakan untuk menyeragamkan ukuran butiran. Selanjutnya zeolit aktivasi sebagian diberi perlakuan high energy milling untuk lebih mengecilkan ukuran partikel dan luas permukaan meningkat. Aktivitas zeolit bertujuan untuk meningkatkan kemampuan zeolit dengan cara mengurangi pengotor yang menutupi permukaan pori zeolit. Menurut Fatimah dkk., aktivasi zeolit untuk lebih mengoptimalkan kemampuan zeolit sebagai katalis, adsorben maupun penukar kation [7].

Aktivasi zeolit alam dilakukan dengan perendaman dalam HF 1% yang dilanjutkan dengan perendaman dalam HCl 6 M. Hal ini dilakukan untuk mengurangi pengotor serta mengurangi alumunium, sehingga rasio Si/Al akan meningkat menyebabkan zeolit akan bersifat hidrofob [1].

Zeolit yang telah diaktivasi kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam. Proses kalsinasi ini bertujuan untuk menguapkan air dalam pori - pori zeolit. Penelitian yang dilakukan Setiadi dan Pratiwi 2007, pada suhu 300 – 600°C cukup efektif untuk menghilangkan air yang terkandung dalam pori zeolit, serta tidak merusak struktur [8].

### 3.2 Karakterisasi Zeolit Alam

Analisis inframerah (FT-IR) dilakukan untuk mengetahui gugus fungsional pada padatan zeolit. Analisis dengan SEM bertujuan untuk melihat bentuk morfologi permukaan, sedangkan EDX dilakukan untuk mengetahui kandungan unsur-unsur yang ada dalam zeolit. Luas permukaan spesifik ditentukan menggunakan SAA dengan metode Branauer-Emmett-Teller (BET).



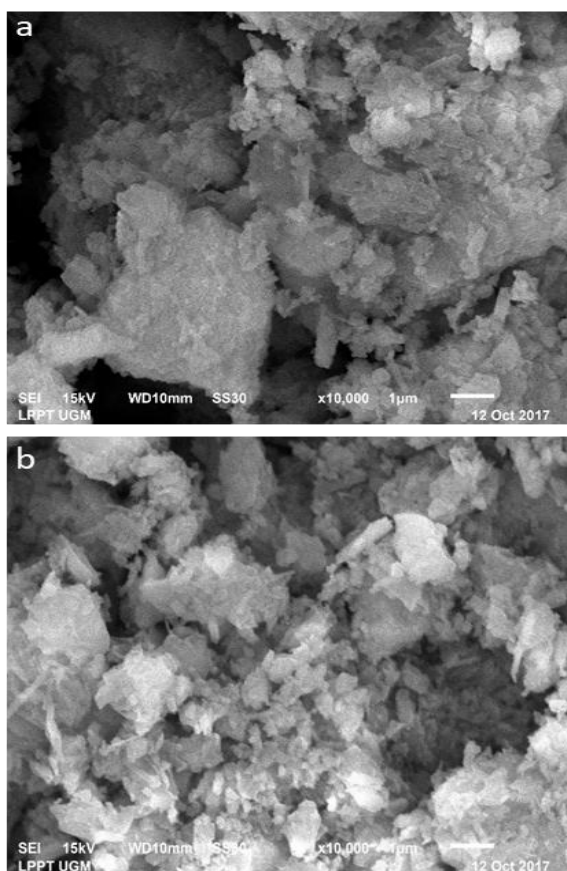
**Gambar 1.** Spektra FT-IR (a) Zeolit alam, (b) Zeolit aktivasi tanpa perlakuan *high energy milling*, dan (c) Zeolit aktivasi dengan perlakuan *high energy milling*

Hasil analisis dengan FTIR disajikan pada **Gambar 1.** Spektra inframerah zeolit alam pada

Doi:

bilangan gelombang  $1049,28\text{ cm}^{-1}$  (**Gambar 1(a)**) mengalami perubahan menjadi  $1095,57\text{ cm}^{-1}$  (**Gambar 1(b)**) dan  $1080,14\text{ cm}^{-1}$  (**Gambar 1(c)**), yang merupakan vibrasi ulur asimetris Si-O atau Al-O pada  $\text{TO}_4$ . Gugus silanol (Si-O-H) dalam kerangka zeolit dapat ditunjukkan pada serapan bilangan gelombang dan lebar puncak tersebut menandakan adanya gugus silanol yang semakin banyak sehingga kristalinitas menurun [9]. Pada bilangan gelombang  $794,67\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi tekuk Si-O kerangka luar) dan  $686,66\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi ulur simetri T-O) terjadi perubahan intensitas yang terjadi pada zeolit yang diberi perlakuan *high energy milling* sedangkan zeolit yang tidak diberi perlakuan tidak terjadi perubahan.

Serapan pada vibrasi ulur asimetris T-O  $1049,28\text{ cm}^{-1}$  mengalami kenaikan menjadi  $1095,57$  dan  $1080,14\text{ cm}^{-1}$  akibat perlakuan asam. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi pengurangan Al-O pada kerangka zeolit. Berdasarkan harga energi disosiasi ikatan Al-O ( $116\text{ kkal/mol}$ ) jauh lebih rendah dibandingkan energi disosiasi ikatan Si-O ( $190\text{ kkal/mol}$ ), maka ikatan Al-O jauh lebih mudah terurai dibandingkan Si-O. Fenomena ini membuktikan bahwa perlakuan asam mampu menyebabkan dealuminasi pada padatan zeolit. Perlakuan HCl menghilangkan pengotor yang berada pada pori zeolit sehingga pori zeolit semakin bersih.



**Gambar 2.** Hasil SEM (a) Zeolit aktivasi dengan perlakuan *high energy milling* dan (b) Zeolit aktivasi tanpa perlakuan *high energy milling*

Hasil analisis menggunakan SEM ditunjukkan pada gambar 2. Morfologi permukaan zeolit alam aktivasi dengan perlakuan *high energy milling* pada gambar (a) dan gambar (b) zeolit alam aktivasi tanpa perlakuan *high energy milling*, keduanya telah ditambahkan ion logam Mn. Hasil pada perbesaran 10.000 kali, diketahui bahwa zeolit alam tanpa perlakuan *high energy milling* dan zeolit dengan perlakuan *high energy milling* memiliki bentuk morfologi permukaan bulat (sferik) tak beraturan kemungkinan ini terjadi akibat pengecilan ukuran yang tidak merata, sehingga distribusi ukuran butir juga tidak merata.

Pada perbesaran 10.000 kali terhadap zeolit tanpa perlakuan *high energy milling* diketahui bentuk cenderung halus sedangkan pada zeolit dengan perlakuan *high energy milling* diketahui bentuk cenderung kasar ini kemungkinan terjadi akibat adanya aglomerasi (terbentuk gumpalan). Untuk mengetahui apakah ion logam Mn sudah terdapat pada kedua zeolit setelah proses modifikasi maka dilakukan analisis dengan EDX. Disamping itu juga akan diketahui atom-atom penyusunnya.

Hasil analisis EDX disajikan pada tabel 1 dan 2. Hasil ini menunjukkan bahwa sebagian besar senyawa penyusun zeolit alam (Bayat) dalam bentuk oksida. Hal ini dapat diketahui dari hasil kandungan O yang cukup besar. Kemungkinan oksida yang terbesar adalah golongan silika dan alumina, karena kandungan Si dan Al adalah yang terbesar, dan ini sesuai dengan komposisi senyawa dari zeolit yang disusun atas senyawaan silika – alumina.

**Tabel 1.** Hasil EDX zeolit aktivasi dengan perlakuan *high energy milling*

Unsur	Massa %	Atom %
C	5,77	9,21
O	53,36	63,89
Al	1,21	0,89
Si	37,00	25,23
Mn	0,37	0,13
Cu	2,29	0,69
Total	100,00	100,00

Doi:

**Tabel 2.** Hasil EDX zeolit aktivasi tanpa *high energy milling*

Unsur	Massa %	Atom %
C	5,09	8,24
O	52,27	63,51
Al	3,29	2,37
Si	35,03	24,25
K	0,47	0,23
Ca	0,98	0,48
Mn	0,76	0,27
Cu	2,11	0,64
Total	100,00	100,00

Berdasarkan hasil analisis EDX pada zeolit alam aktivasi yang diberi perlakuan *high energy milling* dapat diketahui bahwa ada beberapa perubahan kandungan unsur yaitu: Mn, Al, dan Si. Unsur K dan Ca tidak ada pada pengukuran zeolit tersebut. Perubahan ini diduga pada proses aktivasi terjadi dealuminasi dan juga pemanasan, selain itu luas permukaan ikut mempengaruhi sehingga terjadi pengurangan kation-kation logam. Pada kedua zeolit tersebut diketahui massa Mn 0,37 % dan 0,76 % masing masing pada zeolit dengan perlakuan *high energy milling* dan tanpa perlakuan *high energy milling* ini kemungkinan terjadi akibat adanya perlakuan penambahan  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  pada kedua zeolit tersebut.

**Tabel 3.** Hasil SAA

Sampel	Surface Area	Pore Volume	Pore Radius $Dv(r)$
Zeolit dengan perlakuan <i>high energy milling</i>	80.04 $m^2/g$	0.165 $cc/g$	2.882 nm
Zeolit tanpa perlakuan <i>high energy milling</i>	141.9 $m^2/g$	0.170 $cc/g$	2.69 nm

Hasil analisis luas permukaan sampel zeolit aktivasi dengan perlakuan *high energy milling* dan tanpa perlakuan *high energy milling* yaitu berturut-turut sebesar 80.04  $m^2/g$  dan 141.9  $m^2/g$ . Penurunan luas permukaan pada zeolit aktivasi dengan *high energi milling* dimungkinkan dapat terjadi karena terbentuknya aglomerasi (gumpalan) akibat peningkatan suhu dan tekanan saat proses milling. Aglomerasi merupakan proses bergabungnya partikel-partikel kecil menjadi struktur yang lebih besar melalui mekanisme pengikatan fisis [10, 11].

#### 4. Kesimpulan

Telah diperoleh zeolit termodifikasi Mn pada zeolit dengan perlakuan *high energy milling* dan

zeolit tanpa perlakuan *high energy milling*. Perlakuan asam pada zeolit termodifikasi Mn baik dengan *high energy milling* dan tanpa *high energy milling* mengakibatkan adanya pergeseran panjang gelombang 1049.28  $cm^{-1}$  menjadi 1080.14  $cm^{-1}$  dan 10957.57  $cm^{-1}$ . Kedua zeolit memiliki bentuk morfologi permukaan bulat tak beraturan. Zeolit alam termodifikasi Mn dengan *high energy milling* memiliki luas permukaan 80.043  $m^2/g$ , volume pori 0.165  $cc/g$ , dan radius pori 2.882 nm sedangkan zeolit alam termodifikasi Mn tanpa *high energy milling* memiliki luas permukaan 141.946  $m^2/g$ , volume pori 0.170  $cc/g$ , dan radius pori 2.693 diduga terjadi aglomerasi.

#### Daftar Pustaka

- [1] Sutarti, Mursi, Minta Rachmawati, Zeolit tinjauan literatur, Jakarta: Pusat Dokumentasi dan Informasi LIPI, (1994),
- [2] Maleiva, Lalak Tarbiyatun Nasyin, Berlian Sitorus, Dian Rahayu Jati, Penurunan Konsentrasi Gas Karbon Monoksida Dari Kendaraan Bermotor Menggunakan Adsorben Zeolit Alam, *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, 4, 1, (2015),
- [3] SUYARTONO, HUSAINI, Tinjauan Terhadap Kegiatan Penelitian Karakteristik dan Pemanfaatan Zeolit Indonesia, *Pusat Pengembangan Teknologi Mineral-Bandung*, (1991),
- [4] Arryanto, Yateman, Siti Amini, MF Rosyid, Arif Rahman, P Artsansi, IPTEK nano di Indonesia: terobosan, peluang dan strategi, *Kedepuitan Perkembangan Riptek, Kementerian Riset dan Teknologi*. Jakarta, (2007),
- [5] Pardoyo, P, Y Astuti, G Herinnayah, S Suhartana, PJ Wibawa, The influence of high energy milling to the adsorption of Cd (II) and Zn (II) ions on activated zeolite, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020
- [6] Einaga, Hisahiro, Yasutake Teraoka, Atsushi Ogata, Catalytic oxidation of benzene by ozone over manganese oxides supported on USY zeolite, *Journal of catalysis*, 305, (2013), 227-237
- [7] Fatimah, Is, Dispersi  $TiO_2$  ke dalam  $SiO_2$  montmorillonit: efek jenis prekursor, *Jurnal Penelitian Saintek*, 14, 1, (2009), 41-58
- [8] Setiadi, A Pertiwi, Preparasi dan Karakterisasi Zeolit Alam untuk Konversi senyawa ABE menjadi Hidrokarbon, *Prosiding Kongres dan Simposium Nasional Kedua MKICS, ISSN*, (2007), 0216-4183
- [9] Shigemoto, N, S Sugiyama, H Hayashi, K Miyaura, Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS, *Journal of materials science*, 30, (1995), 5777-5783

Doi:

- [10] Agusetiani, L., Agus S., Pardoyo P., Pembuatan nanozeolit dari zeolit alam secara top down menggunakan high energy milling dan aplikasinya untuk penyerapan ion  $Fe^{3+}$ . *Chemistry Info Journal*, 1, 1 (2012), 7-12.
- [11] Muhriz, Mohammad, Agus Subagio, Pardoyo Pardoyo, Pembuatan Zeolit Nanopartikel dengan Metode High Energy Milling (Zeolite Nanoparticle Fabrication using High Energy Milling Method), *Jurnal Sains dan Matematika*, 19, 1, (2011), 11-17