



## Synthesis of Nanosilica Originated from Fly Ash using Sol-Gel Method with Methanol as Solvent

**Daniel Alvin Chaidir, Hans Kristianto dan Arenst Andreas\***

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan  
Jl. Ciumbuleuit 94, Bandung 40141 Telp./Fax : 022-2032700  
\*e-mail: arenst@unpar.ac.id

### Abstract

Coal fly ash could harm environment and dangerous for human health. Coal fly ash could be used as silica precursor because it contains silica in considerable amount. Method that used to isolate silica is alkaline fusion which used NaOH. The goals are to determine the effect of precursor and solvent ratio (1:9; 1:16; 1:23) and ageing time (3, 6, and 9 days) to particle size and characteristic obtain. Procedure of separating silica begin from burnt fly ash at 750°C, dissolved in HCl, filtered the solution to obtain the precipitate, dried the precipitate and dissolved in NaOH to obtained  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Procedure of nanosilica synthesis was carried out with mixed methanol, water, ammonia, and precursor while stirred for 8 hours, ageing for few days, followed with separate solution using centrifugation method. Product obtained was then characterized using SEM-EDS and XRD. From the results obtained, the ratio of precursor and solvent concentration would affect the particle size obtained and the amount of the product. The highest amount of Si obtained when ratio of precursor : methanol = 1:23 and ageing time 9 days which is 22.64%. Meanwhile, ageing time would affect the particle size distribution obtained. The product also known has amorphous structure.

**Keywords:** fly ash, nanosilica, sol-gel, methanol, ammonia

### Pendahuluan

Salah satu jenis abu terbang adalah abu terbang yang berasal dari hasil pembakaran batu bara. Abu terbang hasil pembakaran batu bara merupakan limbah industri yang berupa partikel halus. Selain itu, batu bara juga banyak digunakan pada pembangkit listrik tenaga uap sebagai pembangkit listrik komersial. Hal ini dilakukan untuk memenuhi kebutuhan energi meskipun dengan berbagai kekurangan seperti dihasilkan abu terbang sebagai hasil pembakaran batu bara. Abu terbang batu bara pada umumnya dibuang di *landfill* atau ditumpuk begitu saja di area industri. Penumpukan abu terbang batu bara ini menimbulkan masalah bagi lingkungan. Abu terbang, saat ini, dipandang sebagai limbah pembakaran batu bara dan tidak memiliki nilai ekonomis. Penanganan abu terbang masih sangat terbatas pada penimbunan lahan kosong. Hal ini berpotensi menimbulkan bahaya bagi lingkungan dan masyarakat sekitar. Hal ini disebabkan karena adanya kemungkinan kandungan logam-logam dalam abu terbang terbawa ke perairan ataupun tertiuap angin sehingga mengganggu pernafasan. Selain itu, abu terbang batu mengandung logam berat sehingga dapat berdampak buruk pada lingkungan (Izquierdo and Querol 2012).

Pada umumnya, abu terbang ini mengandung silikon dioksida ( $\text{SiO}_2$ ), aluminium oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dan besi oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Retnosari 2013). Persentase kandungan mineral pada abu terbang ini bergantung pada komposisi kimia batu bara, proses pembakaran batu bara, dan bahan tambahan yang digunakan termasuk bahan tambahan minyak untuk stabilisasi nyala api dan bahan tambahan pengendalian korosi. Oleh karena itu, abu terbang batu bara dapat digunakan sebagai sumber silika. Sintesis partikel silika menjadi nanosilika dilakukan karena nanosilika memiliki kestabilan yang baik, inert secara kimia, dan bersifat biokompatibel yang mampu bekerja selaras dengan sistem kerja tubuh (Yuan *et al.*, 2010). Nanopartikel  $\text{SiO}_2$  amorf bisa digunakan dalam proses pembuatan substrat elektronik, substrat lapisan tipis, insulator listrik, dan insulator termal. Partikel silika memiliki peran yang berbeda-beda untuk masing-masing produk yang dihasilkan, dimana kualitas produk ditentukan dari ukuran dan distribusi ukuran partikel silika dalam sistemnya (Zawrah, El-Kheshen *et al.* 2009).

Pada penelitian ini akan disintesis nanosilika dari abu terbang hasil pembakaran batu bara. Terlebih dahulu, silika yang terkandung pada abu terbang akan dipisahkan dengan metode *alkaline fusion* dengan senyawa natrium hidroksida (NaOH) lalu dilanjutkan dengan sintesis partikel nanosilika. Untuk sintesis akan dilakukan dengan metode sol-gel dengan pelarut metanol dimana akan dilakukan variasi terhadap konsentrasi prekursor terhadap pelarut dan waktu pematangan. Analisis dan karakterisasi terhadap sampel yang diperoleh antara lain adalah analisis morfologi, analisis struktur kristal, dan analisis tekstural yang masing-masing akan dilakukan menggunakan instrumen X-Ray Diffraction (XRD) dan SEM-EDS.



## Metode Penelitian

Abu terbang batu bara yang diperoleh ditimbang sebanyak 14 gram. Abu terbang ini kemudian dibakar dengan furnace pada suhu 750°C selama 30 menit. Abu terbang ini kemudian dicampurkan dengan 350 mL HCl 1M lalu didiamkan selama 25 menit. Campuran ini kemudian disaring, lalu diambil endapannya. Endapan ini dikeringkan dengan oven pada suhu 100°C hingga kering. Endapan yang telah kering ini, kemudian dicampurkan dengan 350 mL NaOH 1M sambil dipanaskan dengan menggunakan hotplate. Campuran ini kemudian disaring untuk diambil filtratnya. Filtrat ini kemudian menjadi prekursor untuk metode sol-gel (natrium silikat).

Larutan yang diperoleh kemudian dicampurkan dengan metanol, ammonia, dan air dengan perbandingan metanol : prekursor tertentu dan jumlah air dan ammonia konstan. Campuran ini kemudian diaduk selama 8 jam. Setelah itu, campuran dibiarkan selama beberapa hari (pematangan larutan). Setelah beberapa hari, katalis dan pelarut kemudian dipisahkan dengan cara disentrifugasi dan diambil endapannya. Endapan ini dicuci dengan air demin, lalu disentrifugasi lagi. Selanjutnya endapan dikeringkan dengan oven pada suhu 100°C selama 2 jam. Sampel yang diperoleh kemudian dianalisis dengan XRD dan SEM-EDS. Berikut merupakan tabel perancangan eksperimen yang dilakukan:

**Tabel 1.** Sintesis Partikel Nanosilika dengan Metode Sol-gel

	A	B	C
Pematangan 3 hari	-	-	Run 4
Pematangan 6 hari	Run 1	Run 2	Run 3
Pematangan 9 hari	-	-	Run 5

Keterangan:

Kondisi A = Metanol : Prekursor = 9 : 1 (ml)

Kondisi B = Metanol : Prekursor = 16 : 1 (ml)

Kondisi C = Metanol : Prekursor = 23 : 1 (ml)

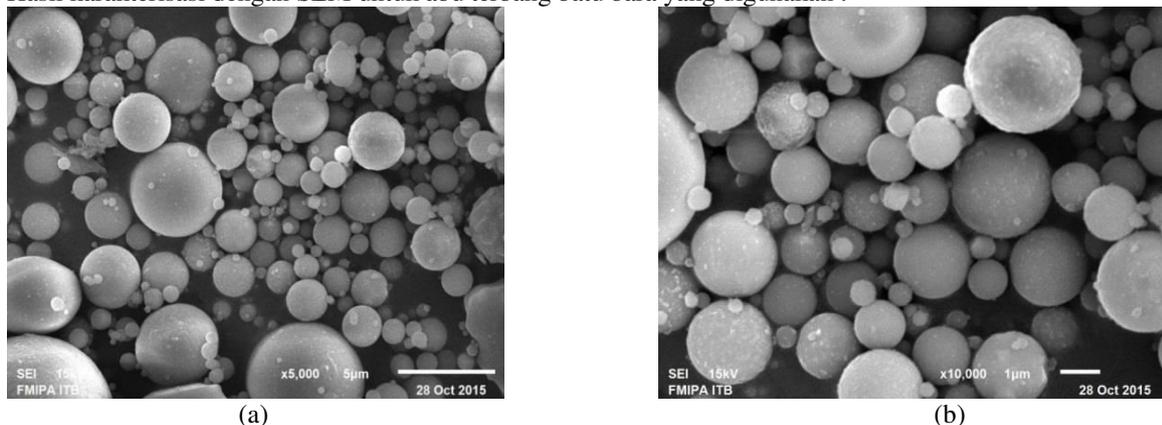
## Hasil dan Pembahasan

Setelah sampel diperoleh, sampel yang ada dikarakterisasi dengan menggunakan analisis XRD untuk mengidentifikasi struktur kristal nanosilika yang diperoleh dan analisis SEM-EDS untuk mengetahui morfologi dan komposisi sampel. Keterangan kode sampel yang digunakan disajikan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Keterangan Kode Sampel

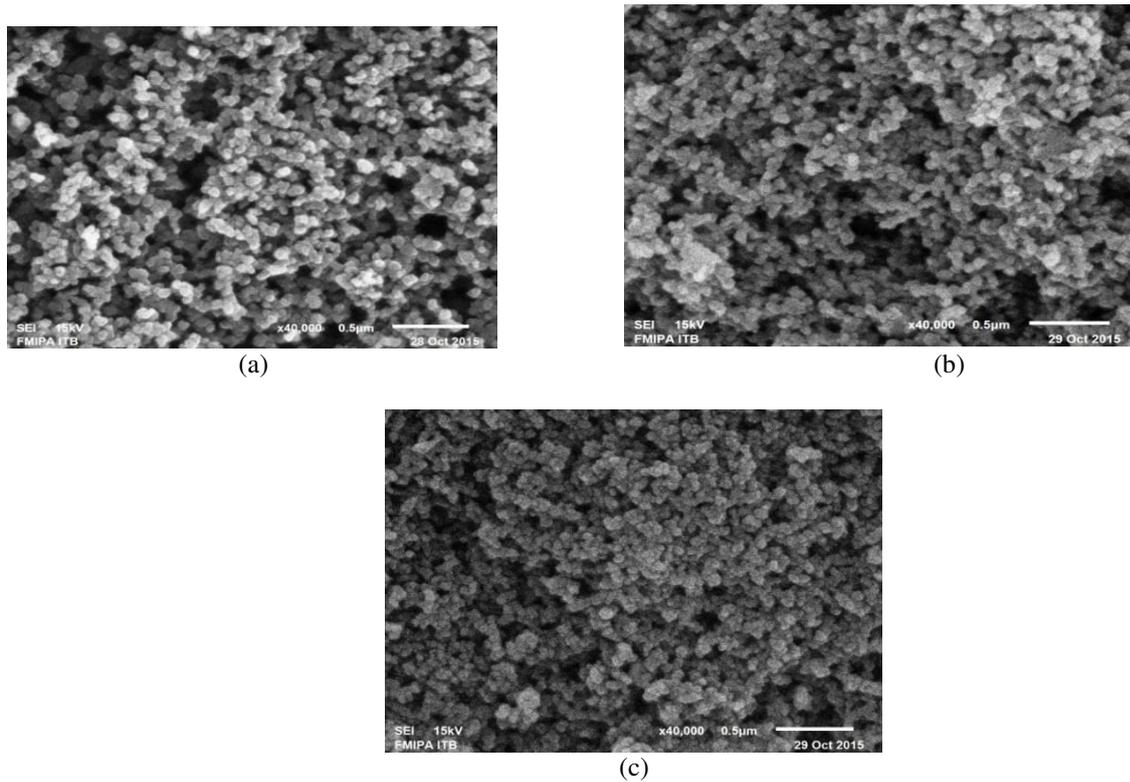
No.	Kode Sampel	Rasio Prekursor : Metanol	Waktu Pematangan
1	1.09.6	1:9	6 Hari
2	1.16.6	1:16	6 Hari
3	1.23.6	1:23	6 Hari
4	1.23.3	1:23	3 Hari
5	1.23.9	1:23	9 Hari

Hasil karakterisasi dengan SEM untuk abu terbang batu bara yang digunakan :



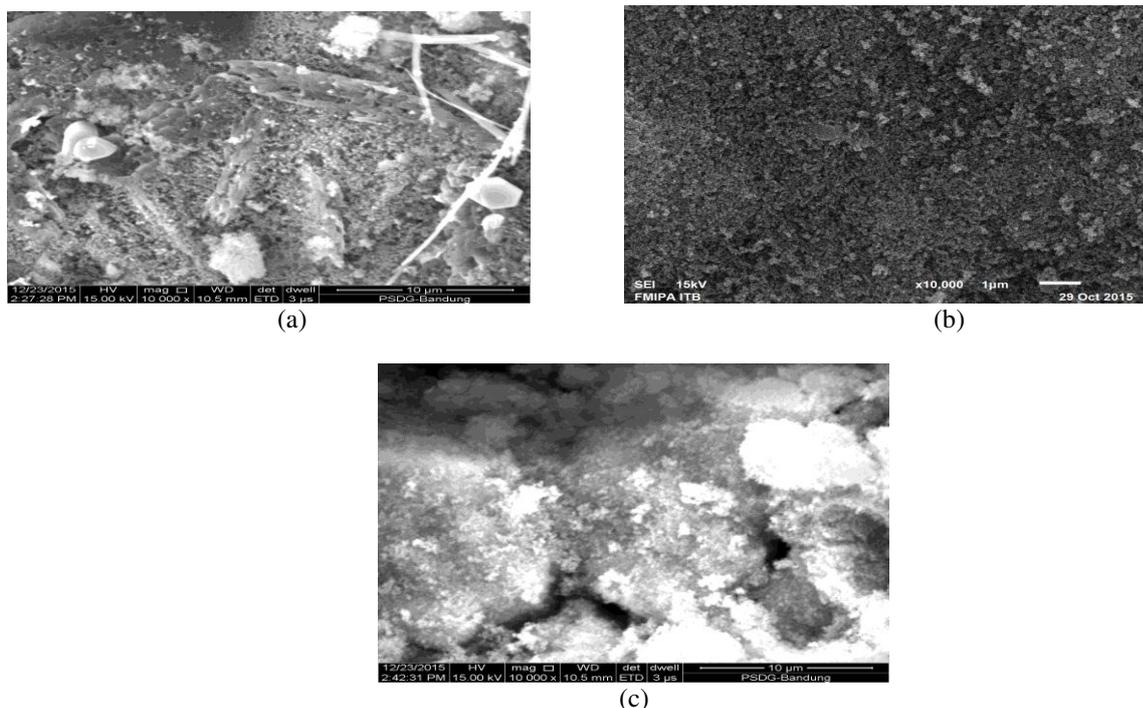
**Gambar 1.** Hasil Karakterisasi SEM Abu Terbang Batu Bara (a) Perbesaran 5000 kali; (b) Perbesaran 10000 kali

Hasil karakterisasi dengan SEM untuk produk yang dihasilkan dari variasi perbandingan prekursor dengan metanol disajikan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Hasil Karakterisasi SEM Sampel (a) 1.09.6; (b) 1.16.6; (c) 1.23.6 dengan Perbesaran 40000 kali

Hasil karakterisasi dengan SEM untuk produk yang dihasilkan dari variasi waktu pematangan disajikan pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Hasil Karakterisasi SEM Sampel 1.23.3 dengan (a) Pematangan 3 hari; (b) Pematangan 6 hari; (c) Pematangan 9 hari

Berdasarkan hasil SEM yang diperoleh, dapat dilihat bahwa hasil SEM bahan baku dengan produk yang diperoleh pada perbesaran yang sama (Gambar 1 (b) dibandingkan dengan Gambar 2 (a); (b); dan (c)) menunjukkan adanya perbedaan bentuk dan ukuran. Hal ini menunjukkan bahwa proses sol-gel yang dilakukan dapat merestrukturisasi bentuk dan ukuran bahan baku. Sementara itu, jika dilakukan pengamatan pada foto SEM dari produk nanosilika dengan perbesaran 40000 kali (Gambar 2), juga terdapat perbedaan ukuran antar produk yang diperoleh dengan kondisi perbandingan metanol dengan prekursor yang berbeda. Hal ini menunjukkan bahwa perbandingan metanol dengan prekursor menyebabkan perbedaan ukuran partikel nanosilika yang diperoleh. Secara kasar, dapat dilihat bahwa ukuran partikel nanosilika yang paling kecil adalah nanosilika yang diperoleh pada kondisi perbandingan metanol dengan prekursor 23 : 1. Hal ini sesuai yang diperoleh oleh penelitian Fernandez 2012 dan Beganskiene *et al* 2004, dimana perbandingan prekursor : pelarut yang lebih besar (1 : 23), menghasilkan ukuran nanosilika yang lebih kecil. Selain itu, dapat diamati dari gambar SEM yang diperoleh terjadi penggumpalan partikel silika yang terbentuk. Rendahnya rasio pelarut dengan prekursor, menyebabkan penggumpalan yang terbentuk semakin banyak (Fernandez 2012). Pada Gambar 3 (a) dapat dilihat bahwa sampel produk yang dihasilkan memiliki banyak struktur lonjong maupun panjang. Hal ini selain disebabkan oleh adanya pengotor, juga karena prekursor yang digunakan yaitu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  masih banyak yang bereaksi menjadi  $\text{SiO}_2$  sehingga struktur yang panjang dan lonjong tersebut menjadi dominan karena  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  yang masih banyak terdapat pada sampel tersebut. Pada sampel nanosilika 1.09.6, nanosilika 1.16.6, nanosilika 1.23.6 dan nanosilika 1.23.9 juga masih terdapat pengotor, namun tidak terlihat struktur lonjong maupun panjang. Hal ini terjadi karena jumlah pengotor pada sampel 1.23.3 lebih banyak dibandingkan sampel lainnya. Jumlah pengotor yang ada ini, dapat dilihat dari hasil EDS pada Tabel 3. Pada Gambar 3(a) dapat dilihat bahwa struktur produk masih terdapat struktur yang bulat seperti bola yang merupakan struktur silika yang diinginkan, hanya saja gambar SEM yang diperoleh kurang jelas. Struktur yang bulat seperti bola ini menunjukkan bahwa sampel mengandung silika, hanya saja memiliki pengotor yang lebih banyak. Hal ini dapat disebabkan karena waktu pematangan yang lebih cepat (Fernandez 2012). Berdasarkan Gambar 2 (a); (b); dan (c), untuk variasi pelarut, dapat dilihat bahwa ukuran nanosilika yang dihasilkan telah seragam. Namun, untuk variasi waktu pematangan, yaitu Gambar 3 (a); (b); dan (c), dapat dilihat bahwa ukuran partikel yang diperoleh pada sampel 1.23.3 tidak seragam. Hal ini disebabkan oleh waktu pematangan yang lebih cepat (Le, Thuc *et al.* 2013). Pada Gambar 3 (b); dan (c) dapat dilihat bahwa ukuran nanosilika yang diperoleh dengan waktu pematangan 6 hari dan 9 hari telah seragam. Selanjutnya sampel dikarakterisasi dengan instrumen EDS untuk mengetahui unsur-unsur maupun senyawa yang terdapat pada sampel produk yang diperoleh. Tabel perbandingan analisa EDS disajikan pada Tabel 3. Tabel 3 merupakan tabel hasil analisis EDS yang menunjukkan komposisi unsur yang terdapat pada sampel. Berdasarkan Tabel 3, dapat dilihat bahwa pada proses *pre-treatment* abu terbang, masih banyak terdapat kandungan pengotor pada produk yang dihasilkan. Pengotor logam seperti magnesium, kalium, dan besi berhasil dihilangkan, akan tetapi pengotor seperti Al, Ca, dan Na tidak berhasil dihilangkan sepenuhnya pada proses *pre-treatment* abu terbang. Al dan Ca diharapkan hilang pada proses *pre-treatment* abu terbang pada saat dicuci dengan HCl 1M. Namun, kandungan Al yang terdapat pada sampel cukup tinggi, yaitu berkisar 15% (unsur). Sementara itu, kandungan Na yang bertambah banyak pada produk berasal dari NaOH yang berasal dari *pre-treatment* abu terbang. Berdasarkan gambar SEM yang diperoleh, dapat dilihat sebagian masih berupa  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Akan tetapi, hal ini hanya teramati pada gambar SEM nanosilika 1.23.3 yang memiliki banyak struktur yang lonjong dan panjang. Sementara itu, untuk sampel lainnya, tidak dapat teramati dari gambar SEM yang diperoleh karena struktur yang teramati hanya struktur bola yang merupakan struktur silika. Selain itu, pada semua sampel nanosilika, terdapat juga pengotor karbon (C). Karbon ini diharapkan hilang pada saat proses pembakaran dengan *furnace*. Namun, berdasarkan Tabel 3, kandungan karbon pada sampel masih cukup tinggi yaitu berkisar hingga 15%. Pengotor karbon yang masih banyak ini kemungkinan disebabkan oleh pembakaran dengan *furnace* yang kurang lama. Berdasarkan Tabel 3, dapat dilihat bahwa jumlah Si yang terdapat pada sampel semakin banyak ketika jumlah pelarut yang digunakan semakin banyak (1:23) dan pada waktu pematangan paling lama (9 hari). Jumlah pelarut mempengaruhi banyaknya  $\text{SiO}_2$  yang terbentuk karena semakin banyak pelarut, maka semakin banyak prekursor yang dapat bereaksi, sementara waktu pematangan mempengaruhi distribusi ukuran partikel (Le, Thuc *et al.* 2013).

Untuk meningkatkan kemurnian produk dapat dilakukan dengan cara direaksikan dengan HCl dengan persamaan reaksi sebagai berikut (Hassan, Abdelghny *et al.* 2014):

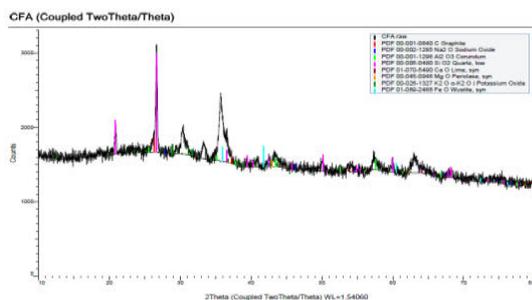


Setelah dilakukan analisa dengan SEM dan EDS, produk yang diperoleh selanjut dianalisa dengan menggunakan XRD. Analisa dengan XRD ini dilakukan untuk mengetahui struktur kristal senyawa yang terdapat dalam produk yang diperoleh. Selain itu, dapat juga diperkirakan senyawa apa yang terdapat pada produk dengan mengamati *peak-peak* yang muncul pada  $2\theta$ (theta) tertentu. Grafik analisa XRD untuk bahan baku awal (abu terbang batu bara) disajikan pada Gambar 4.

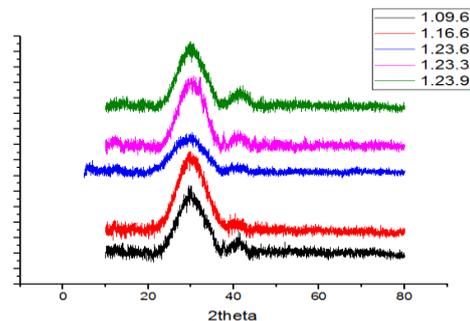
**Tabel 4.** Perbandingan Hasil Analisis EDS (Unsur)

	Abu Terbang	1.09.6	1.16.6	1.23.6	1.23.3	1.23.9
C (%-w)	10.54	4.06	11.09	8.12	7.81	13.40
O (%-massa)	40.21	53.12	49.53	46.04	38.93	38.18
Na(%-massa)	0.37	12.36	9.92	9.40	37.83	11.40
Mg(%-massa)	0.68	-	-	-	-	-
Al(%-massa)	12.13	13.12	11.53	14.67	4.51	14.39
Si(%-massa)	16.53	16.73	17.29	21.07	10.92	22.64
K(%-massa)	1.75	-	-	-	-	-
Ca(%-massa)	1.63	0.61	0.64	0.70	-	-
Fe(%-massa)	16.16	-	-	-	-	-

Berdasarkan Gambar 4, dapat dilihat bahwa terdapat banyak puncak-puncak yang tajam dan sedikit lebar pada grafik hasil analisa yang menunjukkan bahwa abu terbang yang digunakan memiliki struktur semi kristalin. Selain itu, juga dapat diidentifikasi bahwa senyawa yang dominan terdapat pada abu terbang yang diperoleh adalah  $\text{SiO}_2$ . Berdasarkan *database* yang diperoleh, puncak yang terbentuk pada  $2\theta=26.634$  menunjukkan adanya  $\text{SiO}_2$  dan puncak yang tinggi menunjukkan bahwa  $\text{SiO}_2$  yang ada berbentuk kristalin. Berdasarkan *database* yang ada dapat diketahui juga bahwa bentuk kristal dari  $\text{SiO}_2$  adalah heksagonal. Berdasarkan Gambar 4, dapat dilihat bahwa pada abu terbang yang digunakan terdapat senyawa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hanya saja tidak memiliki puncak yang dominan sehingga dapat diketahui bahwa senyawa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tidak memiliki bentuk kristalin. Setelah diproses dengan metode sol-gel, abu terbang batu bara yang digunakan sebagai bahan baku menghasilkan produk yang memiliki profil XRD seperti yang disajikan pada Gambar 5.



**Gambar 4.** Profil XRD Abu Terbang Batu Bara



**Gambar 5.** Profil XRD untuk Sampel Nanosilika

Berdasarkan Gambar 5, dapat dilihat bahwa dari kelima sampel yang diperoleh, memiliki bentuk grafik yang tidak jauh berbeda antara satu sama lainnya. Hal ini menunjukkan bentuk kristalinitas dari senyawa produk juga tidak jauh berbeda. Berdasarkan Gambar 5, adanya puncak yang lebar pada rentang  $2\theta=20$  hingga  $30$  menunjukkan bahwa struktur dari produk adalah *amorphous*, dimana jika memiliki struktur kristalin maka akan terbentuk puncak yang sempit dan tinggi (Gu, Zhou et al. 2012) (Yao, Zhang et al. 2011). Hal ini menunjukkan bahwa metode sol-gel yang dilakukan berhasil merestrukturisasi bentuk kristalinitas produk yang awalnya kristalin menjadi *amorphous*. Pada profil XRD yang diperoleh, dapat dilihat bahwa puncak yang lebar muncul bukan hanya pada rentang  $2\theta=20$  hingga  $30$ , namun juga muncul pada rentang  $2\theta=35$  hingga  $40$ . Hal ini menunjukkan adanya pengotor lainnya yang dominan yang terdapat pada produk. Jika dilihat dari profil XRD abu terbang batu bara yang digunakan, puncak yang muncul pada rentang  $2\theta=35$  hingga  $40$  merupakan puncak  $\text{FeO}$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Namun, berdasarkan analisis EDS, diketahui bahwa  $\text{FeO}$  yang terdapat pada abu terbang berhasil dihilangkan pada proses *pre-treatment* abu terbang, sehingga dapat dikatakan puncak yang muncul pada rentang  $2\theta=35$  hingga  $40$  disebabkan oleh adanya  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang cukup dominan pada sampel.



## Kesimpulan

1. Metode sol-gel dapat digunakan untuk mensintesis nanosilika dari abu terbang batu bara.
2. Jumlah Si yang diperoleh paling banyak adalah 22.64% massa.
3. Jumlah Si yang paling banyak diperoleh pada saat rasio prekursor : pelarut yang paling tinggi yaitu 1:23 dan waktu pematangan 9 hari.
4. Produk nanosilika yang diperoleh masih mengandung *impurities* seperti C, Na, Al, dan Ca.
5. Produk nanosilika yang diperoleh memiliki struktur amorf.
6. Ukuran partikel nanosilika yang diperoleh telah seragam pada waktu pematangan 6 hari dan 9 hari.

## Saran

Dilakukan penelitian lebih lanjut untuk menghilangkan *impurities* yang ada karena penambahan NaOH pada proses *pre-treatment* abu terbang dengan menggunakan HCl.

## Daftar Pustaka

- Fernandez, B. R. Sintesis Nanopartikel SiO<sub>2</sub> Menggunakan Metoda Sol-Gel dan Aplikasinya Terhadap Aktifitas Sitotoksik Sel. Kimia. Padang, Universitas Andalas. **Pascasarjana**, 2012.
- Gu, S., J. Zhou, C. Yu, Z. Luo, Q. Wang and Z. Shi. "A novel two-staged thermal synthesis method of generating nanosilica from rice husk via pre-pyrolysis combined with calcination." *Industrial Crops and Products* 2012; **65**: 1-6.
- Hassan, A. F., A. M. Abdelghny, H. Elhadidy and A. M. Youssef. "Synthesis and characterization of high surface area nanosilica from rice husk ash by surfactant-free sol-gel method. 2014; **69**: 465-472.
- Izquierdo, M. and X. Querol. "Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview." *International Journal of Coal Geology* 2012; **94**: 54-66.
- Le, V. H., C. N. H. Thuc and H. H. Thuc. "Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method." *Nanoscale Research Letters* 2013.
- Retnosari, A. Ekstraksi dan Penentuan Kadar Silika (SiO<sub>2</sub>) Hasil Ekstraksi dari Abu Terbang (*Fly Ash*) Batubara. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember. **Sarjana**, 2013.
- Yao, Y., J. Zhang, L. Xue, T. Huang and A. Yu. "Carbon-coated SiO<sub>2</sub> nanoparticles as anode material for lithium ion batteries." *Journal of Power Sources* 2011.
- Zawrah, M. F., A. A. El-Kheshen and H. M. Abd-El-Aal. "Facile And Economic Synthesis of Silica Nanoparticles , 2009; 5: 129-133.





**Lembar Tanya Jawab**  
**Moderator : Adi Ilcham (UPN "Veteran" Yogyakarta)**  
**Notulen : Susanti Rina (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

1. Penanya : Agus Saleh (Unsoed)  
Pertanyaan : Bagaimana tercipta sol gel? Bagaimana cara mengetahui Impurities?  
Jawaban : Hidrolisis menjadi kondensasi kemudian menjadi pematangan (terbentuk) dan kemudian pengeringan (gel yang lebih kaku). Analisis EDS, Untuk menghilangkan impurities C dengan furnace, Al dengan Refluk HCl
  
2. Penanya : Ria (UPN)  
Pertanyaan : Asal fly ash?  
Kenapa bentuk amorf ?  
Jawaban : Dari PT indah Kiat Pulp dan Paper  
Karena dengan struktur amorf lebih digunakan industri dari pada silica kristalin.

