



TESIS - SK 092402

**PENGARUH RASIO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ PADA SINTESIS
ZSM-5 DAN AKTIVITAS KATALITIKNYA UNTUK
REAKSI ESTERIFIKASI**

UMMU BARIYAH
NRP. 1412 201 003

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA NONHAYATI
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014



THESIS - SK 092402

**EFFECT OF $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ RATIO ON SYNTHESIS ZSM-5
AND ITS CATALYTIC ACTIVITY FOR
ESTERIFICATION REACTION**

UMMU BARIYAH
NRP. 1412 201 003

SUPERVISOR
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

MASTER PROGRAM
ANORGANIC CHEMISTRY
CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014

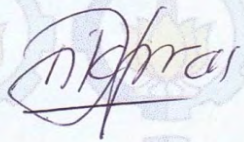
**Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si.)
di**

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

**Oleh :
Ummu Bariyah
NRP. 1412 201 003**

**Tanggal Ujian : 7 Agustus 2014
Periode Wisuda : September 2014**

Disetujui oleh :



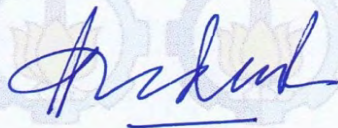
**1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.
NIP. 19710616 199703 1 002**

(Pembimbing)



**2. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.
NIP. 19691017 199412 1 001**

(Penguji)



**3. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.
NIP. 19600622 198603 2 002**

(Penguji)



Direktur Program Pascasarjana,

**Prof. Dr. Ir. Adi Suprijanto, M.T.
NIP. 19640405 199002 1 001**

PENGARUH RASIO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ PADA SINTESIS ZSM-5 DAN AKTIVITAS KATALITIKNYA UNTUK REAKSI ESTERIFIKASI

Nama mahasiswa : Ummu Bariyah

NRP : 1412 201 003

Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

ABSTRAK

ZSM-5 dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang berbeda yaitu 25, 50, 75 dan 100 telah berhasil disintesis dari kaolin tanpa pra-perlakuan sebagai sumber silika dan alumina serta ludox sebagai sumber silika tambahan. Padatan dikarakterisasi dengan teknik difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi inframerah (IR), adsorpsi piridin, dan *scanning electron microscopy* (SEM). Hasil XRD dan IR menunjukkan bahwa rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berpengaruh terhadap fasa dan kristalinitas dari ZSM-5. Morfologi dan ukuran partikel yang diamati dengan SEM menunjukkan hasil yang serupa, yaitu berbentuk bulat yang bergabung membentuk aglomerasi dengan ukuran partikel sekitar 1-2 μm . Data adsorpsi piridin menunjukkan bahwa semua sampel ZSM-5 memiliki sisi asam Lewis dan Brønsted. Aktivitas katalitik ZSM-5 telah dipelajari pada esterifikasi asam lemak bebas dalam minyak kemiri sunan. Besarnya konversi asam lemak bebas tertinggi sekitar 57,95% dan diketahui bahwa reaksi mengalami kesetimbangan setelah 15 menit.

Kata kunci: ZSM-5, rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, keasaman, reaksi esterifikasi

EFFECT OF $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ RATIO ON SYNTHESIS ZSM-5 AND ITS CATALYTIC ACTIVITY FOR ESTERIFICATION REACTION

Name : Ummu Bariyah

NRP : 1412 201 003

Supervisor : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

ABSTRACT

ZSM-5 with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios i.e. 25, 50, 75 and 100 were synthesized from kaolin without treatment and ludox as alumina and silica source. The solids were characterized using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), and pyridine adsorption techniques. XRD and IR results showed that $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio effect on the phase and crystallinity of ZSM-5. The morphology and particle size showed similar results, which are joined to form a spherical agglomeration with particle size of about 1-2 μm , as confirmed by SEM. Pyridine adsorption data showed all samples of ZSM-5 have both Lewis and Brønsted acid sites. The catalytic activity of ZSM-5 catalyst were studied in the esterification of kemiri sunan oil. The amount of free fatty acid conversion about 57,95% and the reaction reached equilibrium after 15 minutes.

Keywords: ZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, acidity, esterification reaction

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga kami dapat menyelesaikan penyusunan naskah tesis yang berjudul “Pengaruh Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada Sintesis ZSM-5 dan Aktivitas Katalitiknya untuk Reaksi Eterifikasi”. Penulisan naskah tesis ini dapat selesai karena adanya kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku dosen pembimbing tesis yang telah memberikan bimbingan, masukan, saran, arahan serta memberikan motivasi dalam penyelesaian naskah tesis ini.
2. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Kaprodi Magister Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D. selaku ketua Jurusan Kimia FMIPA ITS dan Dosen Wali yang senantiasa memberikan bimbingan.
4. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS.
5. DIKTI yang memberikan dana beasiswa unggulan selama perkuliahan.
6. Kedua orang tua dan keluarga yang selalu memberikan doa dan dukungan.
7. Teman-teman Program Pascasarjana Kimia angkatan 2011 - 2012 beserta rekan-rekan seperjuangan di Laboratorium Kimia Material dan Energi.
8. Semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian naskah tesis ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan naskah tesis ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu segala macam kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan demi perbaikan selanjutnya.

Surabaya, Juli 2014

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
SURAT PENGESAHAN.....	iii
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vii
KATA PENGANTAR.....	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Batasan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Kaolin.....	5
2.2 Zeolit.....	7
2.3 ZSM-5.....	10
2.4 Sintesis ZSM-5.....	11
2.4.1 Sintesis ZSM-5 dari kaolin.....	13
2.4.2 Pengaruh Rasio Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada sintesis ZSM-5.....	16
2.5 Karakterisasi Zeolit ZSM-5.....	20
2.5.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	20
2.5.2 Spektroskopi FTIR.....	22
2.5.3 Adsorpsi Piridin FTIR.....	24
2.5.4 Scanning Electron Microscope (SEM).....	27
2.6 Minyak Kemiri Sunan (<i>Reutealis trisperma Oil</i>).....	28
2.7 Reaksi Esterifikasi Minyak Kemiri Sunan.....	29
BAB III METODOLOGI	
3.1 Alat dan Bahan.....	33
3.1.1 Alat.....	33
3.1.2 Bahan.....	33
3.2 Prosedur Penelitian.....	33
3.2.1 Sintesis ZSM-5.....	33
3.2.2 Pertukaran Kation Na-ZSM-5.....	34

3.3	Karakterisasi Padatan	35
3.3.1	Difraksi Sinar-X (XRD)	35
3.3.2	Spektroskopi FTIR.....	35
3.3.3	Adsorpsi Piridin.....	35
3.3.4	Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX).....	36
3.4	Uji Aktivitas Katalitik	36
3.4.1	Reaksi Esterifikasi	36
3.4.2	Penentuan Konversi ALB.....	37
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1	Sintesis ZSM-5	39
4.2	Pertukaran Kation Na-ZSM-5	41
4.3	Karakterisasi ZSM-5	41
4.3.1	Difraksi Sinar-X (XRD)	41
4.3.2	Spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR)	47
4.3.3	Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)	50
4.3.4	Uji Keasaman.....	53
4.3.5	Aktivitas Katalitik.....	55
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1	Kesimpulan.....	59
5.2	Saran	59
DAFTAR PUSTAKA		61
LAMPIRAN		69
BIODATA PENULIS		83

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur kaolinit	6
Gambar 2.2	Struktur dari 4 zeolit (faujasit, ZSM-12, ZSM-5 dan ZSM-22) serta sistem mikropori dan dimensinya	8
Gambar 2.3	Ciri utama zeolit ZSM-5: (1) morfologi kristal (2) sistem pori (3) struktur kristal (4) struktur atom	11
Gambar 2.4	Skema umum sintesis ZSM-5	13
Gambar 2.5	Kristalinitas dan luas permukaan BET dari ZSM-5 pada variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	17
Gambar 2.6	Yield ZSM-5 yang diperoleh dari variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	18
Gambar 2.7	Pola difraksi sinar-X dari ZSM-5	21
Gambar 2.8	Pengaruh rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada pola XRD	22
Gambar 2.9	Spektra FT-IR dari zeolit yang telah dikalsinasi dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) 30, (b) 50, (c) 80, (d) 100, (e) 200, (f) 400, (g) 800, (h) 1000, dan (i) 2075	23
Gambar 2.10	Spektra FTIR-piridin dari ZSM-5 mikropori yang berbeda rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (A) 27, (B) 55, (C) 80, (D) 150, dan (E) 280	26
Gambar 2.11	SEM dari zeolit ZSM-5 dengan perbandingan rasio molar Si/Al (a) 10, (b) 20, (c) 25, (d) 30, (e) 40 dan (f) 50	28
Gambar 2.12	Biji dan minyak kemiri sunan	28
Gambar 2.13	Reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan alkohol	30
Gambar 2.14	Hubungan konversi asam oleat dengan jumlah asam pada zeolit HMFI dan HMOR	31
Gambar 4.1	Pola difraksi sinar-X dari sampel ZSM-5 dengan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25, 50, 75, 100	42
Gambar 4.2	Spektra FTIR dari sampel ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25, 50, 75, 100	47

Gambar 4.3	Morfologi dari sampel (a) Z-25-48h+TPA, (b) Z-50, (c) Z-75 dan (d) Z-100	51
Gambar 4.4	Hasil EDX sampel Z-50	52
Gambar 4.5	Spektra inframerah piridin untuk sampel ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	54
Gambar 4.6	Konversi ALB dengan katalis ZSM-5 variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	57
Gambar 4.7	Hubungan keasaman katalis ZSM-5 dengan konversi ALB...	58
Gambar 4.8	Mekanisme reaksi esterifikasi asam lemak bebas dalam minyak kemiri sunan dengan katalis H-ZSM-5	58

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Data kandungan kaolin dari Bangka Belitung	7
Tabel 2.2	Zeolit disintesis dari kaolin	7
Tabel 2.3	Klasifikasi zeolit berdasarkan rasio Si/Al	9
Tabel 2.4	Sintesis ZSM-5 dari kaolin dan metakaolin	14
Tabel 2.5	Pengaruh rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ terhadap jumlah fasa yang terbentuk dan kristalinitas relatif dari ZSM-5	18
Tabel 2.6	Sifat ZSM-5 yang disintesis dengan rasio molar Si/Al berbeda	19
Tabel 2.7	Adsorpsi NH_3 -TPD dari ZSM-5 dengan rasio molar Si/Al berbeda	19
Tabel 2.8	Kandungan asam lemak pada minyak kemiri sunan	29
Tabel 2.9	Jumlah ALB yang direkomendasikan untuk reaksi transesterifikasi	29
Tabel 2.10	Katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi	32
Tabel 3.1	Variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan berat masing-masing reaktan	34
Tabel 4.1	Kristalinitas relatif ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	45
Tabel 4.2	Pengaruh rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ terhadap fasa dan kristalinitas dari ZSM-5	46
Tabel 4.3	Bilangan gelombang (cm^{-1}) spektra inframerah sampel hasil sintesis dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda	49
Tabel 4.4	Rasio area A543/A450 dari sampel ZSM-5 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda	49
Tabel 4.5	Hasil EDX sampel ZSM-5 dengan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	53
Tabel 4.6	Jumlah asam Lewis dan Bronsted pada sampel H-ZSM-5	54
Tabel 4.7	Hubungan kristalinitas dengan jumlah asam Bronsted pada sampel ZSM-5 dengan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	55

DAFTAR LAMPIRAN

1.	Sintesis ZSM-5.....	69
2.	Pertukaran kation	70
3.	Reaksi esterifikasi	70
4.	Penentuan konversi Asam Lemak Bebas (ALB)	71
5.	Perhitungan massa campuran sintesis ZSM-5	72
6.	Perhitungan jumlah sisi asam Lewis dan Bronsted	73
7.	Perhitungan konversi Asam Lemak Bebas (ALB) minyak kemiri sunan	74
8.	Perhitungan pembuatan larutan	76
9.	SEM-EDX ZSM-5 rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25, 48 jam dengan penambahan TPA (Z-25-48h-TPA)	78
10.	SEM-EDX ZSM-5 rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50, 12 jam (Z-50)	79
11.	SEM-EDX ZSM-5 rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 75, 12 jam (Z-75)	80
12.	SEM-EDX ZSM-5 rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 100, 12 jam (Z-100)	81

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zeolit merupakan padatan kristalin mikropori yang tersusun atas unit bangun dasar tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 (Lobo, 2003). ZSM-5 adalah salah satu jenis zeolit yang memiliki tipe kerangka MFI (*Mobile Five-1*) yaitu kerangka yang dibangun dari unit bangun cincin 5-1 pentasil. ZSM-5 memiliki ukuran pori medium ($\sim 6 \text{ \AA}$) yang dibentuk oleh 10 cincin tetrahedral serta memiliki sistem pori yang terdiri dari saluran lurus ($5,4 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$) dan saluran zig-zag ($5,1 \text{ \AA} \times 5,4 \text{ \AA}$) (Singh dan Dutta, 2003). Struktur kristal yang unik, bersifat selektif, keasaman yang tinggi dan tahan terhadap panas menjadikan ZSM-5 digunakan secara luas sebagai adsorben dan katalis (Niwa dkk., 2010).

Pertama kali ZSM-5 disintesis oleh Augauer-Landolt pada tahun 1972 (Martens dan Jacobs, 1987). ZSM-5 disintesis melalui metode hidrotermal dari larutan induk gel aluminosilikat alkali menggunakan kation organik sebagai templat (Barrer, 1981). Sumber aluminium dan silika yang biasa digunakan untuk sintesis ZSM-5 adalah aluminosilikat komersial. Kulkarni dkk. (1982) telah mensintesis ZSM-5 dari natrium silikat dan aluminium sulfat yang masing-masing berfungsi sebagai sumber silika dan aluminium. Sumber silika dari Tetraortosilikat (TEOS) dan sumber aluminium dari aluminium isopropoksida (AIP) juga digunakan untuk sintesis ZSM-5 oleh Grieken dkk. (2000). Shirazi dkk. (2008) telah menggunakan silika gel sebagai sumber silika dan aluminium sulfat sebagai sumber aluminium untuk sintesis ZSM-5.

Inovasi baru dalam sintesis ZSM-5 dengan tujuan mengurangi biaya produksi telah banyak dikembangkan. Biaya produksi ZSM-5 dapat diturunkan dengan menggunakan mineral alam sebagai pengganti sumber aluminium komersial. Mineral alam yang telah sukses digunakan sebagai sumber aluminium untuk sintesis ZSM-5 diantaranya adalah *lignite fly ash* (Chareonpanich dkk., 2004), perlit (Wang dkk.,

2007), mudstone (Tuan dkk., 2010), kaolin (Pan dkk., 2014), dan lain-lain. Kondisi sintesis zeolit sangat dipengaruhi oleh bahan awal yang digunakan (Kim, 2003).

Zeolit silika tinggi seperti ZSM-5 telah disintesis dari mineral alam kaolin sebagai sumber alumina dan silika dengan penambahan sejumlah silika dari natrium silikat (Wang dk., 2007b), *water glass* (Feng dkk., 2009), asam silikat (Khatamian dan Irani, 2009), ludox (Kovo dkk., 2009), dan lain-lain. Pada umumnya kaolin diberi perlakuan kalsinasi pada suhu lebih dari 600 °C untuk mengubahnya menjadi bentuk amorf (metakaolin) sebelum ditransformasi menjadi zeolit (Kim, 2003). Seperti penelitian yang dilakukan oleh Feng dkk. (2009) yang mensintesis ZSM-5 dari kaolin dengan kalsinasi pada suhu 700 °C selama 2 jam dan diperoleh kristal ZSM-5. Sedangkan kaolin yang dikalsinasi pada suhu 600 °C selama 50 menit, pada penelitian yang dilakukan oleh Kovo dkk. (2009) diperoleh campuran fasa kristal ZSM-5, kuarsa, mika, dan mordenit. Baru-baru ini, Rustam (2013) telah berhasil mensintesis ZSM-5 dari kaolin tanpa kalsinasi dengan silika tambahan dari ludox. ZSM-5 murni dengan kristalinitas tinggi (96,47%) diperoleh dari gel aluminosilikat yang dikristalisasi pada suhu 175 °C dengan adanya templat TPABr selama 12 jam. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa ZSM-5 dapat disintesis dari kaolin sebagai sumber alumina dan silika tanpa pra-perlakuan namun tetap mendapatkan karakteristik ZSM-5 yang baik.

Karakteristik dari ZSM-5 dipengaruhi oleh beberapa variabel sintesis, salah satunya adalah rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dari komposisi reaktan (Khatamian dan Irani, 2009). Rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berpengaruh terhadap fasa kristal dan derajat kristalinitas zeolit, seperti pada penelitian Feng dkk. (2009) yang melaporkan bahwa reaktan dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 18,8 membentuk fasa kristal campuran ZSM-5, mordenit dan zeolit NaP dengan kristalinitas ZSM-5 sebesar 60,2%. Selain itu, rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ juga berpengaruh terhadap ukuran partikel zeolit yang dihasilkan. Khatamian dan Irani (2009) melaporkan bahwa peningkatan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dapat menyebabkan ukuran partikel ZSM-5 semakin kecil, yaitu masing-masing 42,40 nm, 27,60 nm dan 22,94 nm pada rasio berat kaolin/asam silikat = 0,2; 0,1 dan 0,05. Karakteristik lain yang sangat dipengaruhi oleh rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ adalah jumlah

dan jenis keasaman zeolit. Jumlah keasaman zeolit meningkat dengan berkurangnya rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Shirazi dkk., 2008) . Osman dkk. (2013) melaporkan bahwa perubahan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berpengaruh terhadap jumlah dan jenis keasaman zeolit. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa sampel dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ mempunyai keseimbangan yang baik antara situs asam Lewis dan Brønsted.

Keasaman zeolit sangat berpengaruh terhadap aktivitas katalitiknya. Aktivitas katalitik zeolit meningkat dengan bertambahnya keasaman zeolit (Peters dkk., 2006). Zeolit ZSM-5 dengan rasio Si/Al berbeda telah disintesis oleh Chung dkk. pada tahun 2008. Aktivitas katalitiknya diuji untuk reaksi esterifikasi asam lemak bebas dalam minyak goreng bekas. Hasilnya menunjukkan bahwa ZSM-5 mampu mengkonversi asam lemak bebas sebesar 80,6% pada rasio Si/Al = 25 dan besarnya konversi berkurang menjadi 60,6% pada rasio Si/Al = 350 (Chung dkk., 2008). Reaksi esterifikasi asam oleat dalam minyak kedelai dengan katalis ZSM-5 juga telah dilakukan oleh Chung dan Park (2009). Konversi asam oleat lebih dari 80% diperoleh ketika ZSM-5 memiliki rasio Si/Al = 25.

Berdasarkan uraian di atas, pada penelitian ini ZSM-5 disintesis dari kaolin tanpa pra-perlakuan sebagai sumber silika dan alumina serta ludox sebagai sumber silika tambahan. Parameter sintesis berupa rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dipelajari pengaruhnya terhadap jumlah keasaman dari ZSM-5. Selanjutnya, aktivitas katalitik ZSM-5 tersebut diuji untuk reaksi esterifikasi asam lemak bebas pada minyak kemiri sunan.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan penelitian yang dilaporkan oleh Rustam (2013), Shirazi dkk. (2008), Osman dkk. (2013) dan Chung dkk. (2008) telah diketahui bahwa kaolin dapat digunakan sebagai sumber silika dan alumina pada sintesis ZSM-5 dan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dapat mempengaruhi jumlah dan jenis keasaman serta aktivitas katalitik dari ZSM-5. Oleh karena itu, perumusan masalah pada penelitian ini adalah bagaimana sintesis ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang berbeda menggunakan kaolin dan ludox sebagai sumber silika dan alumina dan bagaimana aktivitas ZSM-5 sebagai katalis pada reaksi esterifikasi.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan ZSM-5 yang disintesis dari kaolin dan ludox dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang berbeda serta untuk mengetahui keasaman dan aktivitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi.

1.4 Batasan Masalah

Batasan pada penelitian ini adalah:

1. Sintesis ZSM-5 dengan komposisi $100\text{SiO}_2 : x \text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{Na}_2\text{O} : 1800\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPABr}$ dan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25, 50, 75$ dan 100 .
2. Karakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X (XRD), spektroskopi inframerah (FTIR), adsorpsi piridin dan SEM.
3. Parameter yang dipelajari adalah waktu reaksi esterifikasi asam lemak bebas minyak kemiri sunan yaitu 15, 30, 60 dan 120 menit.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dilakukannya penelitian ini adalah diperoleh ZSM-5 yang disintesis dari kaolin dan ludox dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda. Selain itu dapat diperoleh pula karakteristik ZSM-5 yang meliputi sifat keasaman dan aktivitas katalitiknya untuk reaksi esterifikasi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

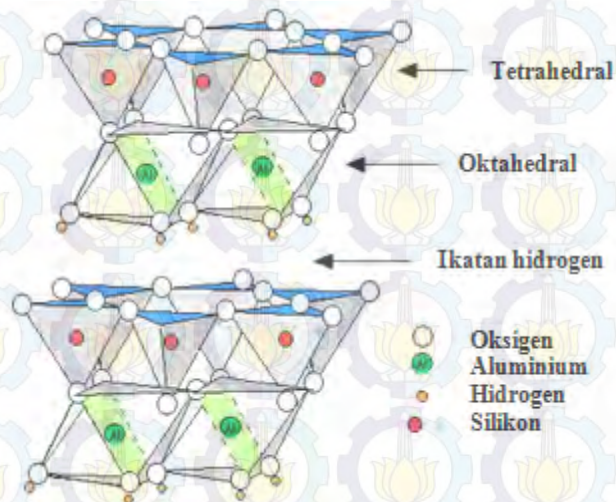
2.1 Kaolin

Nama kaolin berasal dari bahasa Cina yaitu “Kau-Ling” yang berarti bukit tinggi, yaitu nama sebuah daerah di dekat Jau-chau Fu (Cina) di mana kaolin pertama kali ditambang. Oleh sebab itu kaolin disebut dengan tanah liat cina. Kaolin tersusun dari material lempung atau mineral liat dengan kandungan besi yang rendah dan umumnya berwarna putih. Mineral yang termasuk dalam kelompok kaolin adalah kaolinit, nakrit, dikit dan haloisit (Prasad dkk., 1991).

Kaolinit dengan rumus kimia $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ secara teoritis mempunyai komposisi SiO_2 46.54%, Al_2O_3 39.50%, dan H_2O 13.96% dengan susunan lapisan 1:1 (Prasad dkk., 1991). Lapisan 1:1 artinya setiap satuan mineral terdiri atas satu lapisan oksida-Si (lapisan silikat) dan satu lapisan hidroksioksida-Al (lapisan aluminat). Lapisan silikat berupa lembaran tetrahedral yang dibentuk oleh kation Si^{4+} berkoordinasi dengan anion O^{2-} dan lapisan aluminat berupa lembaran oktahedral yang dibentuk oleh kation Al^{3+} berkoordinasi dengan anion OH^- . Kedua lapisan dihubungkan oleh oksigen yang berasal dari lapisan tetrahedral sehingga membentuk satuan mineral kaolinit. Setiap satuan mineral kaolinit saling berikatan kuat sesamanya melalui ikatan hidrogen yaitu antara OH dari lapisan oktahedral dengan O dari lapisan tetrahedral. Karena kuatnya ikatan tersebut maka kaolin tidak dapat melakukan ekspanding ketika terhidrasi (Adamis dan Williams, 2005). Struktur kaolinit ditampilkan pada Gambar 2.1.

Kaolinit terbentuk dari proses dekomposisi feldspar (feldspar kalium), granit, dan silikat aluminium. Kaolinit berwujud seperti lempengan-lempengan tipis dengan diameter 0,2-12 μm . Luas permukaan partikel kaolinit per unit massa sekitar 15 m^2/gram dengan densitas 2,1-2,6 g/cm^3 dan kapasitas penukar kationnya rendah yaitu sekitar 2-10 meq/100g. Kaolinit dapat mengalami perubahan struktur karena pemanasan pada tekanan atmosfer normal. Pada suhu 550-600°C kaolin akan mengalami perubahan struktur menjadi metakaolin dengan melepaskan molekul air

yang diikatnya, kemudian pada suhu 925-950°C metakaolin akan berubah menjadi spinel $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$, yang terkadang dapat juga terbentuk struktur γ -alumina, dan pada suhu di atas 1050°C spinel akan bertransformasi menjadi mulit dan kristobalit (Kakali dkk., 2001).



Gambar 2.1 Struktur kaolinit

(Prasad dkk., 1991)

Umumnya kaolinit digunakan di industri keramik dan porselen, karet dan plastik karena sifatnya yang relatif inert dan tahan lama. Kaolin juga digunakan di industri kertas untuk menghasilkan kertas glosi. Sifat kaolin yang berwarna putih dan permukaan yang luas serta memiliki abrasivitas yang rendah menjadikan kaolin sebagai bahan baku yang ideal untuk memproduksi kertas. Selain itu, kaolin juga digunakan pada produk obat-obatan seperti obat untuk mengatasi masalah pencernaan serta digunakan pada produk kosmetik untuk perawatan tubuh dan kulit (Prasad dkk., 1991).

Kandungan silika dan alumina yang besar (Tabel 2.1) menjadikan kaolin sangat berpotensi sebagai bahan dasar sintesis zeolit. Sintesis zeolit dari kaolin dapat dilakukan dengan cara mereaksikan kaolin dengan asam atau dengan penyesuaian rasio silika/alumina (Pan dkk., 2014). Penggunaan kaolin sebagai bahan baku sintesis zeolit secara ekonomis lebih menguntungkan daripada sumber sintetis lainnya.

Berbagai jenis zeolit baik zeolit silika rendah dan tinggi telah berhasil disintesis dari kaolin (Akolekar dkk., 1997; Wang dkk., 2007b), seperti pada Tabel 2.2.

Tabel 2.1 Data kandungan kaolin dari Bangka Belitung

Senyawa	
SiO ₂ (%)	57
Al ₂ O ₃ (%)	22
P ₂ O ₅ (%)	3,9
K ₂ O (%)	3,22
CaO (%)	1,8
TiO ₂ (%)	2,2
V ₂ O ₅ (%)	0,15
Fe ₂ O ₃ (%)	8,89
CuO (%)	0,31
Ga ₂ O ₃ (%)	0,074
Rb ₂ O (%)	0,16
ZrO ₂ (%)	0,22
BaO (%)	0,77

(Septiyana, 2013)

Tabel 2.2 Zeolit disintesis dari kaolin

Si/Al	Tipe	Referensi
Rendah	NaA	Alkan dkk. (2005)
Rendah	NaX	Chandrasekhar dan Pramada (1999)
Rendah	NaY	Liu dkk. (2002); Zhou dkk. (2004)
Rendah	Offretite	Moudafi dkk. (1986)
Rendah	P	Lapides dan Heller-Kallai (2007)
Tinggi	ZSM-5	Reid (1983)
Tinggi	ZSM-35	Feng dkk. (1997)

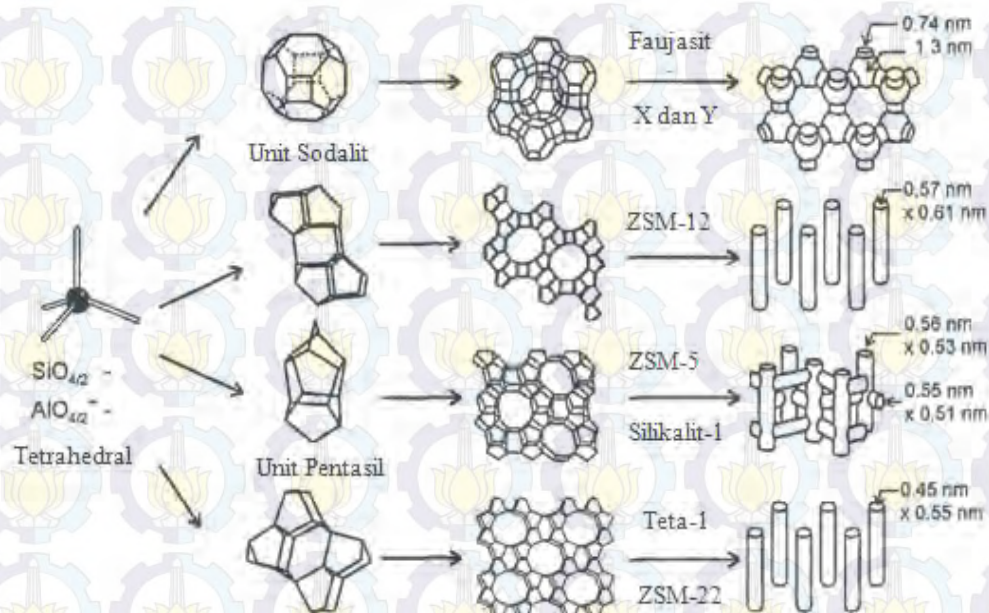
(Feng dkk., 2009)

2.2 Zeolit

Zeolit telah dipelajari oleh ahli mineral selama dua seperempat abad dan penemuan zeolit pertama adalah zeolit alam stilbit pada tahun 1956 (Barrer, 1981). Zeolit termasuk kristal aluminosilikat yang tersusun dari tetrahedral alumina dan silika serta sejumlah kation dalam kerangka zeolit. Kerangka zeolit sangat berpori, sehingga celah zeolit tidak hanya menangkap kation tetapi juga sejumlah air untuk menetralkan muatan negatif kerangkanya (Weitkamp, 2000).

Rumus umum zeolit yang ditetapkan oleh IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) adalah $\text{Me}_{y/m}^{m+} [(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{AlO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dengan Me^{m+} menunjukkan kation dengan ekivalen y/m yang mampu menetralkan muatan negatif kerangka tetrahedral zeolit; $[(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{AlO}_2)_y]$ merupakan kerangka zeolit bermuatan negatif dengan nilai $(x+y)$ adalah jumlah kerangka tetrahedral dalam unit sel per satuan kristal dan $z \text{ H}_2\text{O}$ adalah sejumlah molekul air yang terhidrat dalam kerangka zeolit (Weitkamp, 2000).

Struktur zeolit tersusun oleh 3 unit pembangun yaitu unit bangun primer (*Primary Building Unit, PBU*), unit bangun sekunder (*Secondary Building Unit, SBU*) dan unit bangun tersier (*Tertiary Building Unit, TBU*) yang kemudian membentuk struktur zeolit (Barrer, 1981). Struktur zeolit yang penting untuk dimanfaatkan sebagai katalis, absorben dan penyaring molekular adalah gabungan antara pori dan kaviti yang membentuk sistem kanal berkelok-kelok sepanjang struktur. Gambar 2.2 merupakan struktur, sistem mikropori dan dimensi dari 4 zeolit yaitu faujasit (zeolit X,Y), zeolit ZSM-12, silikalit-1 (ZSM-5), theta-1 (ZSM-22) (Weitkamp, 2000).



Gambar 2.2 Struktur dari 4 zeolit (faujasit, ZSM-12, ZSM-5 dan ZSM-22) serta sistem mikropori dan dimensinya

(Weitkamp, 2000)

Rasio Si/Al dalam kerangka zeolit dapat divariasikan, di mana rasio Si/Al yang berbeda akan menghasilkan zeolit dengan sifat berbeda walau jenis zeolitnya sama (Rahimi dan Karimzadeh, 2011). Rasio Si/Al yang bervariasi mempengaruhi aktivitas dan selektivitas zeolit sebagai katalis. Rasio Si/Al dapat divariasikan melalui proses dealuminasi menggunakan asam-mineral (HCl, HNO₃, H₂SO₄) dan proses hidrotermal. Berdasarkan rasio Si/Al, zeolit diklasifikasikan menjadi tiga, yaitu zeolit Si/Al rendah, sedang dan tinggi (Tabel 2.3).

Tabel 2.3 Klasifikasi zeolit berdasarkan rasio Si/Al

Rasio Si/Al	Zeolit	Sifat asam/basa
Rendah (1-1,5)	A; X	Stabilitas kisi relatif rendah, kestabilan asam rendah, kestabilan basa tinggi, konsentrasi asam tinggi dengan kekuatan asam sedang
Sedang (2-5)	Erionit; chabazit; chinoptilolit; mordenit; Y	-
Tinggi (10-∞)	ZSM-5; erionit, mordenit, dan Y yang terdealuminasi	Stabilitas kisi relatif tinggi, kestabilan asam tinggi, kestabilan basa rendah, konsentrasi asam tinggi dengan kekuatan asam tinggi

(Rahimi dan Karimzadeh, 2011)

Zeolit digunakan sebagai katalis asam pada industri petrokimia dan petrolem karena memiliki situs asam Brønsted dan Lewis. Situs asam Brønsted adalah situs yang dapat melepaskan H⁺ dan situs asam Lewis adalah situs yang dapat menerima pasangan elektron. Situs asam Brønsted dapat dikonversi menjadi situs asam Lewis melalui pemanasan sampai temperatur di atas 500 °C, sambil melepaskan molekul air. Untuk mendapatkan situs Brønsted maka kation-kation logam alamiah dalam zeolit ditukar dengan dengan NH₄⁺, kemudian dipanaskan dalam oven untuk menghilangkan NH₃, sehingga terbentuklah H-zeolit yang siap digunakan sebagai katalis (Chester dan Derouane, 2009).

2.3 ZSM-5

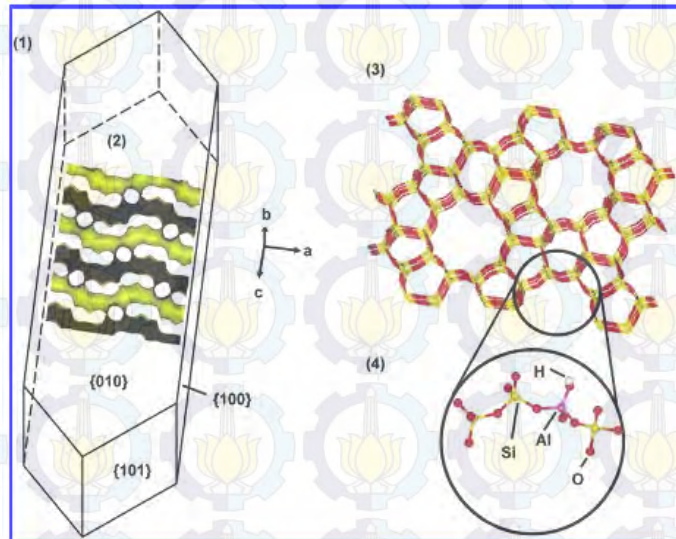
ZSM-5 merupakan zeolit dengan tipe struktur MFI (*Mobile Five-1*) yang dibuat pertama kali oleh divisi katalis *Mobil Oil Corporation* pada tahun 1972 (Chester dan Derouane, 2009). ZSM-5 adalah singkatan dari *Zeolite Socony Mobil-5*, akhiran 5 ini mengacu pada hasil material yang diperoleh yaitu mempunyai diameter pori kisaran 5 Å dan perbandingan Si/Al selalu di atas 5 (Singh dan Dutta, 2003).

Rumus umum ZSM-5 adalah $\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, dimana nilai n berkisar antara 3 sampai 27. Secara struktur tiga dimensinya, ZSM-5 dibangun dari unit bangun dasar TO_4 yang dikenal dengan istilah *Primary Building Unit* (PBU) yakni berupa struktur tetrahedral silika $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Struktur primer tetrahedral tersebut saling terhubung pada pojok-pojoknya melalui atom oksigen membentuk unit bangun cincin 5-1 pentasil yang disebut dengan *Secondary Building Unit* (SBU). Beberapa unit cincin pentasil tersebut saling tersambung membentuk “back bone” pentasil dan selanjutnya “back bone” pentasil terhubung dengan kerangka heksasil yang menghasilkan struktur kerangka ZSM-5 (Weitkamp, 2000).

ZSM-5 termasuk zeolit berpori medium dengan ukuran pori antara 5-5,6 Å yang dibentuk dari dua tipe cincin beranggotakan sepuluh atom oksigen. Masing-masing pori tersebut bergabung membentuk suatu saluran tiga dimensi yang mempunyai dua arah dan saling berpotongan. Saluran pertama berbentuk bulat panjang dan lurus (*elliptical straight channels*) dengan potongan melintang bebas berukuran 0,56 nm x 0,53 nm. Saluran kedua merupakan saluran berliku (*zig-zag channels*) dengan potongan melintang dengan ukuran 0,55 nm x 0,51 nm (Singh dan Dutta, 2003). Gambar 2.3 menunjukkan ciri-ciri utama dari zeolit ZSM-5, yaitu (1) morfologi kristal, menunjukkan hubungan sumbu utama (a, b, c); (2) bagian pori, menunjukkan saluran zig-zag; (3) struktur kristal, terbentuk dari unit bangun cincin 5 dan terbentuk pori dari cincin beranggotakan sepuluh atom O; (4) struktur atom, terdiri dari gabungan tetrahedral TO_4 (Cundy dan Cox, 2003).

Struktur yang unik menjadikan ZSM-5 secara luas digunakan sebagai katalis, adsorben dan penukar ion di industri petroleum dan petrokimia. Sifat yang dimiliki

ZSM-5 diantaranya adalah selektif, asam heterogen, penukar ion, ukuran pori sedang, dan tahan terhadap panas (Shirazi dkk., 2008).



Gambar 2.3 Ciri utama zeolit ZSM-5: (1) morfologi kristal (2) sistem pori (3) struktur kristal (4) struktur atom

(Cundy dan Cox, 2003)

2.4 Sintesis ZSM-5

Secara umum ZSM-5 disintesis dari larutan induk gel yang mengandung sumber alumina, silika, kation, air dan molekul templat organik (Barrer, 1981). Sejak pertama kali zeolit ZSM-5 disintesis oleh Mobil pada tahun 1972, telah banyak penelitian dalam bidang zeolit pentasil bersilika tinggi ini, karena aktivitas katalitik yang unik dan selektivitas yang tinggi (Mohamed dkk., 2008).

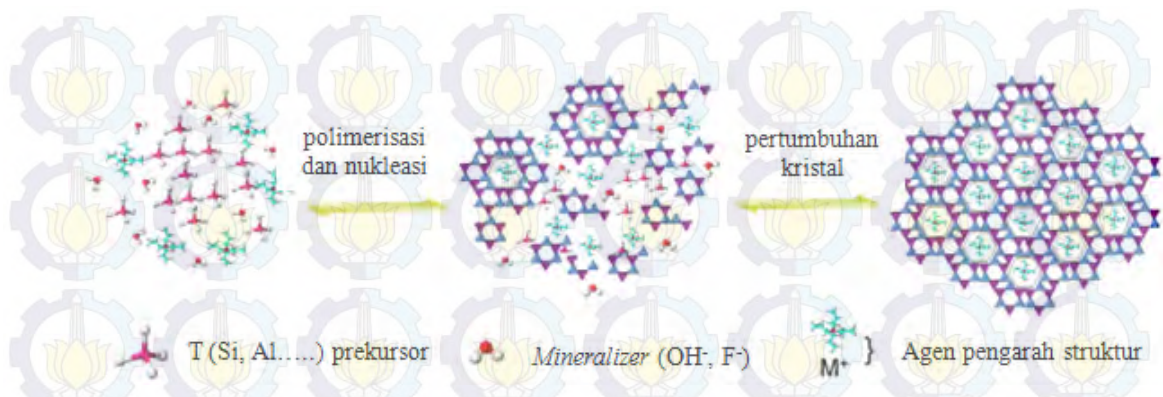
Sumber silika/alumina yang digunakan dalam sintesis zeolit komersial tersedia dalam bentuk larutan, gel, *fumed solid*, koloid, dan suatu turunan organik. Tipe silika/alumina yang berbeda diketahui menghasilkan tipe zeolit yang berbeda dari campuran gel yang sama. Mineral alam seperti serpentin (Kim, 2003), fly ash (Chareonpanich dkk., 2004), mudstone (Tuan dkk., 2010), abu sekam padi (Prasetyoko dkk., 2012) dan kaolin (Pan dkk., 2014) telah digunakan untuk sintesis zeolit sebagai sumber silika atau alumina. Kereaktifan sumber silika/alumina berpengaruh terhadap sintesis ZSM-5.

Kation alkali (K^+ , Na^+) atau alkali tanah (Ca^{2+} , Ba^{2+}) dapat digunakan sebagai sumber kation untuk sintesis zeolit ZSM-5. Kation masuk kedalam kerangka zeolit pada tahap awal dari kristalisasi sebagai *counter ion* untuk muatan negatif ($Si-O-Al$)⁻ atau $Si-O$ ⁻ dari kerangka zeolit (Martens dan Jacobs, 1987). Perbedaan kation akan berpengaruh pada kinetika dari kristalisasi. Kation tersebut dapat diganti kation lain yang cocok dengan pori setelah sintesis zeolit.

Templat organik berperan penting dalam mengarahkan pembentukan struktur tertentu pada sintesis zeolit. Berbagai macam templat organik telah dilaporkan dalam sintesis ZSM-5 seperti kation tetrapropilamonium, tripropilamin, tetraetilamonium, etanolamin, alkohol, gliserol, dll (Singh dan Dutta, 2003).

Metode yang banyak digunakan untuk sintesis ZSM-5 adalah kristalisasi hidrotermal (Khatamian dan Irani, 2009). Sebelum perlakuan hidrotermal, campuran prekursor berupa gel encer atau suspensi seperti susu yang telah mengalami proses polimerisasi dan depolimerisasi atau kemungkinan diikuti proses presipitasi. Perlakuan hidrotermal dalam sintesis zeolit biasanya terjadi dalam sistem reaksi tertutup. Pada kondisi hidrotermal dengan temperatur rendah (di bawah 200°C), campuran prekursor yang sangat jenuh mengalami nukleasi secara spontan dan proses kristalisasi terkontrol (Zaarour dkk., 2013). Prekursor aluminosilikat dengan kombinasi agen mineralisasi (OH^- , F^-) dan agen pengarah struktur dirubah menjadi zeolit kristalin. Agen pengarah struktur dapat berupa kation atau alkali atau molekul organik bermuatan positif. Secara umum polanya meliputi penataan tetrahedral SiO_4 ⁻ dan AlO_4 ⁻ mengelilingi spesi templat bermuatan, seperti kation alkali atau molekul organik (Gambar 2.4).

Sintesis zeolit ZSM-5 dipengaruhi oleh variabel yang berbeda-beda, yaitu sumber silika dan alumina, komposisi kimia dan sifat dari reagen, alkalinitas, templat, temperatur dan waktu kristalisasi, kandungan air serta faktor lain seperti aging dan pengadukan (Romannikov dkk., 1983). Sifat katalitik dari ZSM-5 sebagai katalis dipengaruhi oleh ukuran kristal dan keasamannya yang dapat berpengaruh besar terhadap laju reaksi dan distribusi produk reaksi (Shirazi dkk., 2008).



Gambar 2.4 Skema umum sintesis ZSM-5

(Zaarour dkk., 2013)

2.4.1 Sintesis ZSM-5 dari Kaolin

Umumnya sumber alumina yang digunakan dalam sintesis zeolit adalah bahan komersial. Sumber alumina komersial contohnya seperti natrium aluminat, aluminum isopropoksida, dan kawat aluminium. Bahan dasar sintesis zeolit sangat berpengaruh terhadap karakteristik zeolit yang dihasilkan (Mostowicz dan Sand, 1982).

Penelitian sintesis zeolit telah banyak mendapat perhatian pada tahun terakhir ini, terutama dalam inovasi penggunaan bahan lain yang lebih murah sebagai alternatif pengganti bahan komersial yang mahal. Mineral alam diketahui dapat digunakan sebagai sumber silika atau alumina yang murah untuk sintesis zeolit. Salah satu mineral alam yang telah diteliti untuk sintesis ZSM-5 adalah kaolin sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 2.4.

Kaolin dengan kandungan silika dan alumina cukup tinggi sangat berpotensi sebagai bahan dasar untuk sintesis ZSM-5. Sintesis ZSM-5 dari kaolin dapat dilakukan melalui dealuminasi atau penambahan sumber silika alternatif (Pan dkk., 2014). Reaktivitas kaolin dapat ditingkatkan dengan perlakuan panas, mekanik atau kimia. Perlakuan panas melalui kalsinasi diatas suhu 550°C dapat mengubah kaolin menjadi metakaolin dengan menghilangkan gugus OH dan terjadi penataan ulang ion Si dan Al sehingga reaktivitasnya meningkat.

Tabel 2.4 Sintesis ZSM-5 dari kaolin dan metakaolin

Sumber silika-alumina	Komposisi reaktan	Kristalisasi		Hasil penelitian	Referensi
		Suhu (°C)	Waktu (jam)		
Metakaolin dan natrium silikat	$1,3\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:5\text{SiO}_2:13\text{H}_2\text{O}$	180	24	Fasa yang terbentuk = ZSM-5 Kristalinitas ZSM-5 = 52% L.permukaan BET = $198,3 \text{ m}^2/\text{g}$ L.perm. mikropori = $151,3 \text{ m}^2/\text{g}$ V.mikropori = $0,069 \text{ cm}^3/\text{g}$ V.pori meso = $0,168 \text{ cm}^3/\text{g}$ L.permukaan meso = $85,2 \text{ m}^2/\text{g}$ Kons.situs asam ($\mu\text{mol/g}$): B = 26; L = 57; L/B = 2,22 (200°C) B = 20; L = 45; L/B = 2,22 (350°C)	Wang dkk. (2007b)
Metakaolin dan asam silikalit		180	168	Fasa yang terbentuk = ZSM-5 Ukuran kristal = 20 nm Bentuk morfologi = bulat	Khatamian dan Irani (2009)
Metakaolin dan water glass	$3,76\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:18,8\text{SiO}_2:1,504\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}:282\text{H}_2\text{O}$	180	24	Fasa yang terbentuk = ZSM-5, MOR, NaP Kristalinitas ZSM-5 = 60,2 % L.perm. spesifik total = $93,35 \text{ m}^2/\text{g}$ L.perm. spesifik mikropori = $74,03 \text{ m}^2/\text{g}$ V.mikropori = $0,037 \text{ cm}^3/\text{g}$ V.pori total = $0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ L.permukaan meso = $85,2 \text{ m}^2/\text{g}$ Kons.situs asam ($\mu\text{mol/g}$): B = 62,2; L = 2,8; tot = 65 (200°C) B = 56,5; L = 1,7; tot = 58,2 (350°C)	Feng dkk. (2009)
Metakaolin dan ludox	$23,4\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:83,4\text{SiO}_2:4,2(\text{TPA})_2\text{O}:3750\text{H}_2\text{O}$	170	48	Fasa yang terbentuk = ZSM-5, kuarsa, mika, mordenit	Kovo dkk. (2009)

Sumber silika-alumina	Komposisi reaktan	Kristalisasi		Hasil penelitian	Referensi
		Suhu (°C)	Waktu (jam)		
Metakaolin terdealuminasi	4,5Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :20SiO ₂ :4 (TPA) ₂ O:1500H ₂ O	140	48	Fasa yang terbentuk = ZSM-5, kuarsa, dan analsim	Holmes dkk. (2011)
Kaolin dan ludox	10Na ₂ O:2Al ₂ O ₃ :100SiO ₂ :20TPABr:1800H ₂ O	175	12	Fasa yang terbentuk = ZSM-5 Kristalinitas ZSM-5 = 96,47 % Bentuk morfologi = bulat Ukuran kristal = 2 µm	Rustam (2013)
Metakaolin terdealuminasi	6,7NaOH:Al ₂ O ₃ :31,4SiO ₂ :0,75TPABr:1124H ₂ O	180	36	Fasa yang terbentuk = ZSM-5 Kristalinitas ZSM-5 = 98 % Bentuk morfologi = prisma heksagonal Ukuran kristal = 2 µm L.permukaan total = 367 m ² /g L.mikropori = 318,6 m ² /g L.permukaan eksternal = 48,4 m ² /g V.mikropori = 0,14 cm ³ /g V.pori = 0,21 cm ³ /g Diameter pori mikropori = 0,55 nm	Pan dkk. (2014)

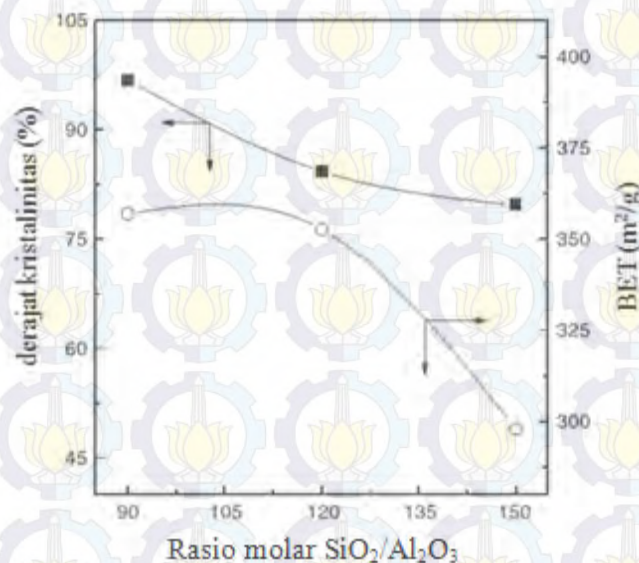
Proses kalsinasi membutuhkan energi tinggi dan hasil pembakarannya menghasilkan gas polusi udara (CO_2 , NO_x , SO_x), sehingga proses kalsinasi perlu dihindari (Feng dkk., 2009). Sintesis ZSM-5 secara langsung dari kaolin tanpa kalsinasi telah berhasil dilakukan oleh (Rustam, 2013). ZSM-5 disintesis dari gel aluminosilikat yang terdiri dari kaolin, sumber silika tambahan (ludox), mineralizer (NaOH) dan templat organik TPABr sebagai pengarah struktur. Komposisi yang digunakan adalah $10\text{Na}_2\text{O} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{SiO}_2 : 20\text{TPABr} : 1800\text{H}_2\text{O}$ dengan suhu kristalisasi 175°C . Variasi waktu kristalisasi dipelajari pada penelitian ini. Waktu kristalisasi 0 dan 6 jam belum terbentuk ZSM-5, sedangkan pada 12 jam ZSM-5 murni terbentuk dengan kristalinitas 96,47% dan struktur kristalnya berbentuk bulat berukuran $2\ \mu\text{m}$. Sementara itu, penambahan waktu kristalisasi pada 18 dan 24 jam menghasilkan fasa kristal campuran antara ZSM-5 dan zeolit analsim. Bagaimanapun, dalam penelitian tersebut belum melaporkan pengaruh rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ terhadap karakteristik kristal ZSM-5.

2.4.2 Pengaruh Rasio Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada Sintesis ZSM-5

Perubahan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada suatu material akan mempengaruhi sifat fisikokimia dari material tersebut. ZSM-5 termasuk jenis zeolit silika tinggi yang beberapa peneliti mensintesisnya dari larutan induk dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ sampai tak berhingga (Romannikov dkk., 1983). Variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam gel sintesis berpengaruh terhadap sifat dari ZSM-5, seperti kristalinitas, kemurnian, ukuran dan bentuk kristal, luas permukaan, keasaman, aktivitas katalitik, dan lain-lain (Ali, 2003; Shirazi dkk., 2008).

Penelitian tentang pengaruh rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ terhadap karakteristik ZSM-5 telah dilakukan. Pada tahun 2003, Kim telah melaporkan hasil penelitian tentang sintesis ZSM-5 dari serpentin dan aluminium terhidrat dengan adanya templat TPABr. Zeolit disintesis pada kondisi hidrotermal 170°C selama 24 jam dengan variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ antara 90 dan 150. ZSM-5 yang dihasilkan memiliki derajat kristalinitas dan luas permukaan seperti terlihat pada Gambar 2.5. Kristalinitas 97 % diperoleh pada rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 90 dan berkurang menjadi 84 % pada

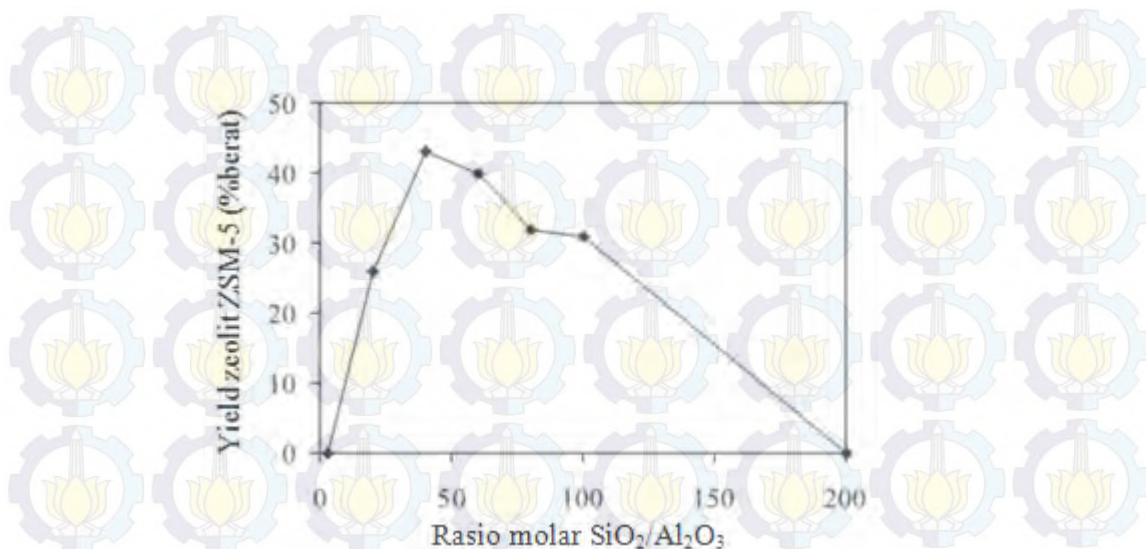
rasio lebih besar dari 120. Produk zeolit mempunyai luas permukaan 353-357 m²/g dan volum pori total 0,1983 cm³/g pada rasio molar SiO₂/Al₂O₃ dibawah 120, sedangkan 298 m²/g dan 0,1895 cm³/g pada rasio 150. Dari mikrograf hasil SEM dapat diketahui bentuk kristal produk hasil sintesis. Bentuk kubus dengan tepi yang tajam diperoleh dari rasio molar SiO₂/Al₂O₃ = 90. Bentuknya berubah menjadi *spheric* (bulat) dan ukuran kristal lebih kecil dengan bertambahnya rasio molar SiO₂/Al₂O₃ (90-150).



Gambar 2.5 Kristalinitas dan luas permukaan BET dari ZSM-5 pada variasi rasio molar SiO₂/Al₂O₃

(Kim, 2003)

Pengaruh rasio molar SiO₂/Al₂O₃ terhadap yield ZSM-5 juga dilaporkan oleh Chareonpanich dkk. pada tahun 2004. ZSM-5 disintesis dari lignit *fly ash* dan abu sekam padi dengan variasi rasio molar SiO₂/Al₂O₃ 20-100. ZSM-5 dapat disintesis dengan adanya templat TPABr dengan yield maksimum sebesar 59 %berat pada rasio molar SiO₂/Al₂O₃ 40, suhu sintesis 210 °C selama 4 jam dan tekanan 4 bar. ZSM-5 hasil sintesis diuji aktivitas katalitiknya untuk reaksi hidrogenasi CO₂ dan diperoleh konversi CO₂ sebesar 30 %mol pada suhu 500 °C dengan produk berupa karbon monoksida, metana, etana, dan propana. Jumlah yield ZSM-5 pada variasi rasio molar ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Yield ZSM-5 yang diperoleh dari variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Chareonpanich dkk., 2004)

Kemurnian produk ZSM-5 dapat diketahui dari difraktogram sinar-X. Penelitian yang dilakukan oleh Feng dkk. (2009) menggunakan kaolinit sebagai bahan dasar sintesis ZSM-5 pada kondisi hidrotermal 160°C selama 48 jam dengan adanya templat n-butilamin ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$). Hasil karakterisasi dengan difraksi sinar-X dapat dilihat pada Tabel 2.5. Terbentuknya fasa lain selain ZSM-5, yaitu mordenit disebabkan oleh kondisi sintesis antara ZSM-5 dan mordenit yang mirip sehingga tidak menutup kemungkinan jika terbentuk zeolit mordenit (Ma dkk., 2004). Sementara itu, zeolit NaP terbentuk karena fasa kristalnya lebih stabil secara termodinamika (Liu dkk., 2002) dan memiliki daerah kristalisasi yang luas sehingga sering muncul dalam proses sintesis zeolit (Chandrasekhar dan Pramada, 2004).

Tabel 2.5 Pengaruh rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ terhadap jumlah fasa yang terbentuk dan kristalinitas relatif dari ZSM-5

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fasa yang terbentuk	Kristalinitas relatif ZSM-5 (%)
7,7	ZSM-5, MOR	20,0
10,5	ZSM-5	26,7
18,8	ZSM-5, MOR, NaP	60,2
32,5	ZSM-5, MOR, NaP	59,4

(Feng dkk., 2009)

Pada tahun 2008 Shirazi dkk. telah mensintesis ZSM-5 dengan rasio molar Si/Al yang berbeda yaitu 10-50. Gel aluminosilikat dibuat dari natrium silikat, aluminium sulfat dan TPABr sebagai templat organik. Sampel dikonfirmasi dengan XRD dan IR yang menunjukkan bahwa semua zeolit hasil sintesis merupakan ZSM-5 murni. Gambar SEM menunjukkan bahwa morfologi zeolit berbentuk kubus, heksagonal dan elips, tetapi pada rasio molar 10 berbentuk agregat. Pengaruh rasio molar Si/Al terhadap luas permukaan dan ukuran kristal zeolit diperlihatkan pada Tabel 2.6.

Tabel 2.6 Sifat ZSM-5 yang disintesis dengan rasio molar Si/Al berbeda

Rasio molar Si/Al	Produk	
	Luas permukaan BET (m ² /g)	Ukuran kristal (μm)
10	355	1
20	368	1,2
25	371	2
30	381	4
40	386	7
50	392	9

(Shirazi dkk., 2008)

Luas permukaan spesifik BET dari zeolit hasil sintesis meningkat dengan bertambahnya rasio molar Si/Al. Hal yang sama juga terjadi pada ukuran partikel yang berubah dengan berubahnya rasio molar Si/Al dari gel campuran yang digunakan untuk sintesis zeolit. Perubahan rasio molar Si/Al juga berpengaruh terhadap keasaman zeolit dan situs asam ZSM-5 berkurang dengan meningkatnya rasio molar Si/Al (Tabel 2.7).

Tabel 2.7 Adsorpsi NH₃-TPD dari ZSM-5 dengan rasio molar Si/Al berbeda

Rasio molar Si/Al	Keasaman total (mmol NH ₃ /g katalis)
10	27,02
20	23,03
25	21,38
30	20,76
40	19,93
50	19,93

(Shirazi dkk., 2008)

Sintesis, karakterisasi dan uji aktivitas katalitik dari ZSM-5 telah dilakukan oleh Ali pada tahun 2003. ZSM-5 disintesis dari natrium silikat dan aluminium sulfat dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-100$ menggunakan templat TPABr. Gel dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ sulit terjadi kristalisasi, sedangkan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9$ tidak terjadi kristalisasi. Sehingga dapat disimpulkan dari penelitian ini bahwa rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ adalah batas terendah dari gel yang bisa dirubah menjadi kristal ZSM-5. Semua gel dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-100$ menghasilkan tipe MFI yang dikonfirmasi dari hasil karakterisasi XRD dan didukung oleh FT-IR. Zeolit dengan rasio molar 10-20 memiliki intensitas puncak 2θ $8,0^\circ$ dan $8,8^\circ$ lebih rendah daripada zeolit dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25-100$. Hal ini berhubungan dengan kristalinitas yang rendah karena kandungan aluminium yang tinggi dari zeolit. Zeolit hasil sintesis diketahui memiliki kestabilan sampai 1050°C . Masing-masing kristalnya berbentuk bulat dan kubus pada rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ dan 100. Sementara itu, luas mikropori meningkat dengan bertambahnya rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sifat permukaan dan ukuran pori yang baik dari zeolit terbukti cocok untuk produksi metil tersier butil eter (MTBE). Aktivitas katalitik dari zeolit juga dievaluasi pada suhu 70, 80, 90, dan 100°C untuk reaksi metanol dan isobutena yang menghasilkan MTBE. Aktivitas katalitik zeolit diketahui semakin meningkat dengan menurunnya rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ atau bertambahnya kandungan aluminium serta dengan meningkatnya suhu reaksi. Nilai selektivitas zeolit terhadap MTBE sebesar 90-98% dan selektivitasnya menurun dengan meningkatnya suhu reaksi (Ali, 2003).

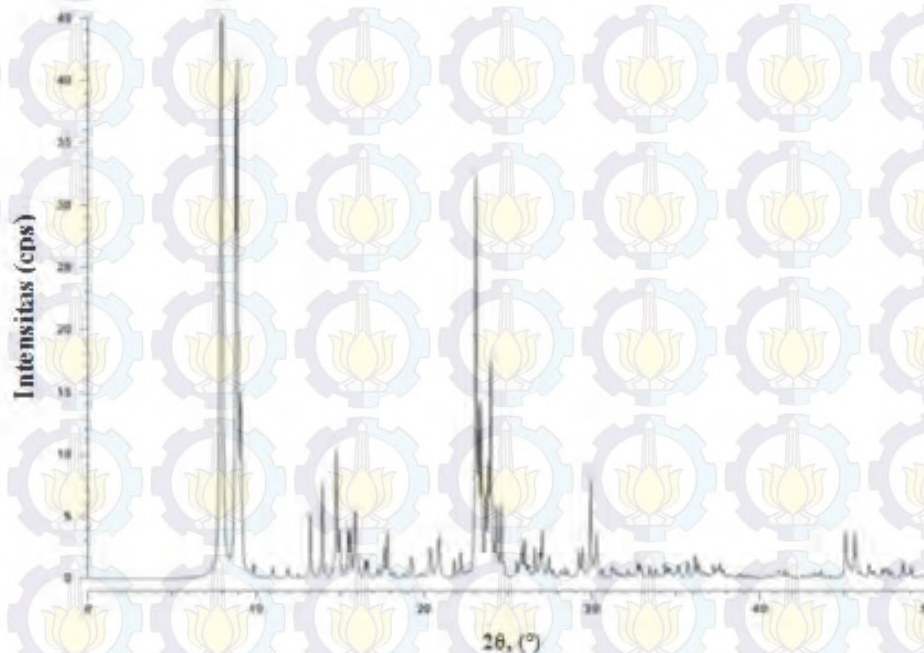
2.5 Karakterisasi Zeolit ZSM-5

2.5.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraksi sinar-X adalah suatu instrument yang menggunakan sinar-X sebagai sumber sinar. Teknik XRD digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal, fasa kristal dan tingkat kristalinitas. Suatu kristal terbentuk oleh atom-atom yang tertata secara teratur dan berulang membentuk bidang. Sinar-X yang mengenai bidang tersebut akan dihamburkan. Difraksi sinar-X yang disebabkan oleh suatu bidang kristal tertentu ditandai dengan sudut difraksi yang khas. Setiap material kristalin

mempunyai struktur kristal tertentu sehingga mempunyai pola difraksi yang berbeda-beda, oleh karena itu struktur suatu material kristalin dapat diperkirakan berdasarkan pola difraksinya. Material kristalin yang dapat dikarakterisasi dengan XRD ini bisa berupa serbuk, padatan, film atau pita.

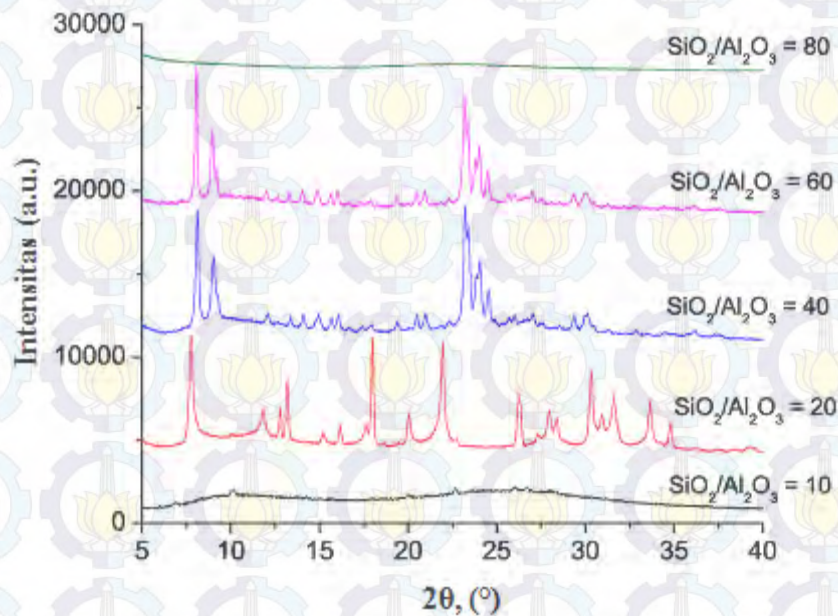
Berdasarkan *Collection of Simulation XRD Powder Patterns for Zeolites* (Treacy dkk., 1996), pola difraksi sinar-X dari zeolit MFI dapat dilihat pada Gambar 2.7. Beberapa puncak spesifik dengan intensitas kuat terlihat pada sudut 2θ 7.9° , 8.9° , 23.1° , 23.9° dan 24.4° .



Gambar 2.7 Pola difraksi sinar-X dari ZSM-5

(Treacy dkk., 1996)

Contoh difraktogram dari ZSM-5 yang disintesis dari gel dengan variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 40-60 ditunjukkan pada Gambar 2.8. Rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 80$ atau ≤ 10 menghasilkan fasa amorf. Sementara itu, pada rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ terbentuk zeolit gmelinite (struktur GME).



Gambar 2.8 Pengaruh rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada pola XRD

(Jun dkk., 2013)

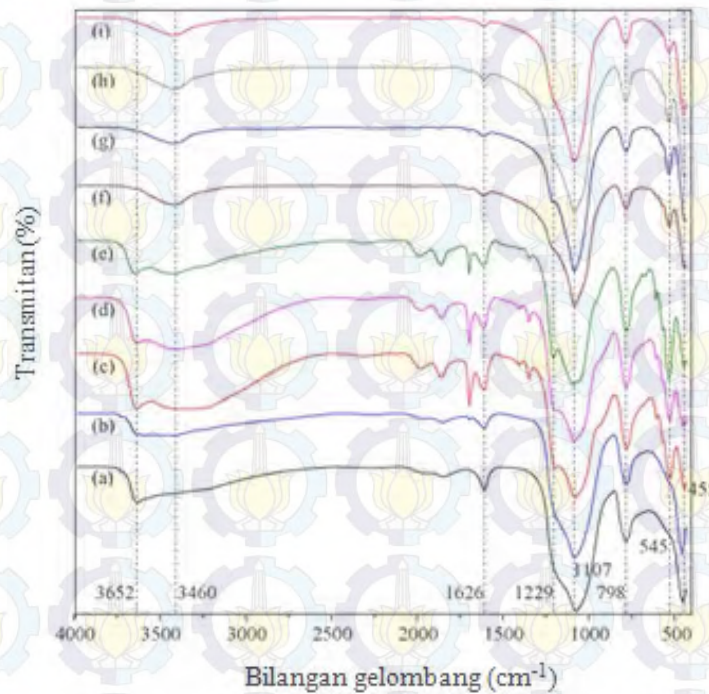
2.5.2 Spektroskopi FTIR

Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) adalah salah satu metode karakterisasi material yang dimanfaatkan dalam penentuan jenis gugus fungsi dari senyawa yang terdapat dalam sampel yang dianalisis (Sibilia, 1996). Teknik karakterisasi dengan metode ini biasanya digunakan sebagai data pendukung dalam metode karakterisasi lainnya, sebagai contoh adalah penentuan struktur suatu material yang telah ditentukan dengan teknik XRD, akan lebih terpercaya bila didukung dengan karakterisasi menggunakan spektroskopi FTIR.

Karakterisasi dengan metode spektroskopi FTIR berprinsip pada adanya keadaan vibrasi internal dalam atom gugus fungsi suatu molekul sebagai akibat interaksinya dengan sinar inframerah yang diberikan, sehingga memberikan nilai frekuensi spesifik yang khas untuk setiap molekul sampel yang dikarakterisasi. Inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila molekul menyerap radiasi infra merah dan energi yang diserap menyebabkan kenaikan pada amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan

tertentu bergantung pada macam ikatan tersebut, oleh karena itu tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang karakteristik yang berbeda.

Gambar 2.9 menunjukkan contoh spektra FTIR dari zeolit setelah kalsinasi dengan perbedaan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang dilakukan oleh Panpa dan Jinawath (2009).



Gambar 2.9 Spektra FT-IR dari zeolit yang telah dikalsinasi dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) 30, (b) 50, (c) 80, (d) 100, (e) 200, (f) 400, (g) 800, (h) 1000, dan (i) 2075

(Panpa dan Jinawath, 2009)

Spektra tersebut memiliki puncak lebar di daerah 1100, 800 dan 450 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi internal tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 dalam silika, kuarsa dan kristobalit. Sementara itu, daerah sekitar 550 cm^{-1} menunjukkan vibrasi eksternal tetrahedral cincin rangkap dan daerah 1230 cm^{-1} menunjukkan regangan asimetri eksternal dari tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 dalam kerangka zeolit. Terlihat jelas bahwa cara vibrasi (internal dan eksternal) tampak dalam semua sampel. Vibrasi karakteristik dari kerangka ZSM-5 yaitu pita di daerah 1230 cm^{-1} nampak terpisah lebih baik pada sampel dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 80 sampai 200. Hal ini serupa

dengan transisi dari zeolit ZSM-5 menjadi silikalit pada rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 200$. Selain itu intensitas absorpsi yang tajam pada daerah 550 cm^{-1} dari sampel rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ lebih dari 80 mengkonfirmasi tingginya derajat kristalinitas dari ZSM-5 (Panpa dan Jinawath, 2009).

Spektroskopi infra merah juga dapat digunakan untuk menentukan kemurnian dari sampel ZSM-5. *Impurity* (pengotor) yang paling penting dalam ZSM-5 adalah silika amorf yang memiliki pita absorpsi pada daerah 450 cm^{-1} dan tidak menunjukkan puncak di daerah 550 cm^{-1} . Semakin banyak fasa amorf dalam zeolit maka nilai rasio puncak 550 dan 450 cm^{-1} semakin kecil. Oleh karena itu, rasio densitas optik dari pita 550 dan 450 cm^{-1} dapat menunjukkan hadirnya sampel murni dan kristalinitas yang baik (Jansen dkk., 1984). Menurut penelitian Jacobs dkk. (1981) dan Jansen dkk. (1984) rasio densitas optik pita pada daerah 550 dan 450 cm^{-1} adalah 0,8 untuk semua sampel pentasil murni (dikalsinasi pada 823 K). Rasio intensitas dari dua pita sekitar 543 dan 450 cm^{-1} memberikan perkiraan tingkat kristalinitas dari sampel ZSM-5 (Shirazi dkk., 2008). Hasil penelitian Shirazi dkk. (2008) melaporkan nilai rasio absorbansi dari dua pita daerah 543 dan 450 cm^{-1} adalah antara 0,74-0,85 untuk ZSM-5 yang disintesis dengan variasi rasio mol Si/Al 60 sampai 125. Rasio intensitas dari dua pita sekitar 542 dan 450 cm^{-1} diketahui semakin meningkat dengan bertambahnya jumlah kaolin yang digunakan pada sintesis ZSM-5 (Khatamian dan Irani, 2009). Kesimpulannya bahwa teknik spektroskopi infra merah memungkinkan untuk memperkirakan kemurnian sampel pentasil dan memberikan informasi yang penting mengenai struktur cincin beranggota 5 dalam zeolit (Jansen dkk., 1984).

2.5.3 Adsorpsi Piridin FTIR

Penentuan keasaman permukaan merupakan uji penting untuk menentukan sifat dan jumlah sisi asam dari padatan katalis. Sifat keasaman padatan katalis berkaitan dengan aktivitas katalitiknya (Barthomeuf, 1987). Metode untuk menentukan keasaman permukaan padatan katalis diantaranya adalah teknik spektroskopi FTIR menggunakan *probe* molekul basa, seperti amonia, butilamina,

sikloheksilamin, dan piridin serta *probe* molekul hidrogen untuk permukaan material padatan mikropori yang memiliki ruang dan pori relatif terbatas (Farneth dan Gorte, 1995).

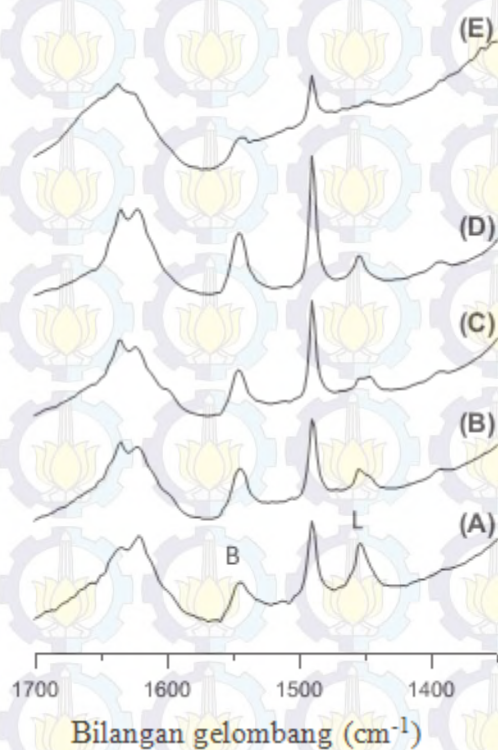
Prinsip kerja penentuan keasaman permukaan padatan katalis dengan metode spektroskopi *FTIR* menggunakan molekul basa sebagai *probe* yaitu, sampel yang telah ditekan dengan berat tertentu sampai terbentuk pelet, dipanaskan pada suhu tertentu dalam aliran nitrogen untuk menghilangkan zat-zat pengotor, kemudian dijenuhkan dengan *probe* molekul selama waktu tertentu sesuai dengan karakteristik material padatan. Langkah selanjutnya adalah desorpsi pada suhu rendah untuk menghilangkan *probe* molekul yang teradsorpsi secara fisik. Hasil dari proses ini kemudian direkam dengan spektrometer *FTIR* pada daerah bilangan gelombang $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (Emeis, 1993).

Zeolit sebagai katalis memiliki dua situs asam yaitu asam Brønsted dan Lewis. Situs asam Brønsted adalah gugus yang mampu mendonorkan proton dari permukaan ke molekul adsorbat, sedangkan situs asam Lewis adalah gugus yang mampu menerima pasangan elektron bebas dari molekul adsorbat. Saat direaksikan dengan piridin, sisi asam Brønsted akan membentuk ion piridinium ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$) dan sisi asam Lewis akan membentuk ikatan piridin terkoordinasi. Jumlah sisi asam Brønsted dan Lewis dalam zeolit dapat dihitung dari intensitas puncak spektra IR. Spesies ion piridinium dan piridin yang terikat secara koordinasi menyerap gelombang inframerah di bilangan gelombang yang berbeda dalam bentuk deformasi NH dan mode vibrasi regangan. Ion piridinium memunculkan pita serapan di bilangan gelombang $1450\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, sedangkan molekul piridin terkoordinasi mengabsorpsi gelombang inframerah di daerah bilangan gelombang 1250, 1630, dan 3330 cm^{-1} (Niwa dkk., 2010).

Asam Brønsted dihasilkan karena adanya gugus =Si(OH)Al= atau =Si(OH)Fe= , sedangkan keasaman Lewis dihasilkan oleh pertukaran proton dengan ion logam (biasanya logam alkali dan alkali tanah). Sisi keasaman permukaan zeolit dihasilkan oleh struktur defek, seperti =Al-OH dan =Si-OH (sisi asam Brønsted) atau *extra-framework* M^{3+} ($\text{M} = \text{Al, Fe, dll.}$) (sisi asam Lewis) yang berada pada

permukaan eksternal maupun internal yang terbentuk selama proses pemanasan pada saat pemurnian dan aktivasi (Xu dkk., 2006).

Pada Gambar 2.10 di tampilkan spektra FTIR setelah desorpsi piridin dari sampel HZSM-5 yang disintesis dari gel dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda yang dilakukan oleh Osman dkk. (2013). Situs asam Brønsted berkurang dengan kenaikan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan setelah itu mulai sedikit bertambah. Sementara itu, situs asam Lewis bertambah kemudian berkurang lagi dengan kenaikan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pada penelitian ini menunjukkan bahwa diantara sampel HZSM-5, sampel dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ menunjukkan keseimbangan yang baik antara situs asam Lewis dan Brønsted. Keseimbangan yang tepat antara situs asam kuat dengan memelihara situs asam Brønsted yang lebih tinggi adalah lebih disukai untuk reaksi perubahan etilbenzen.

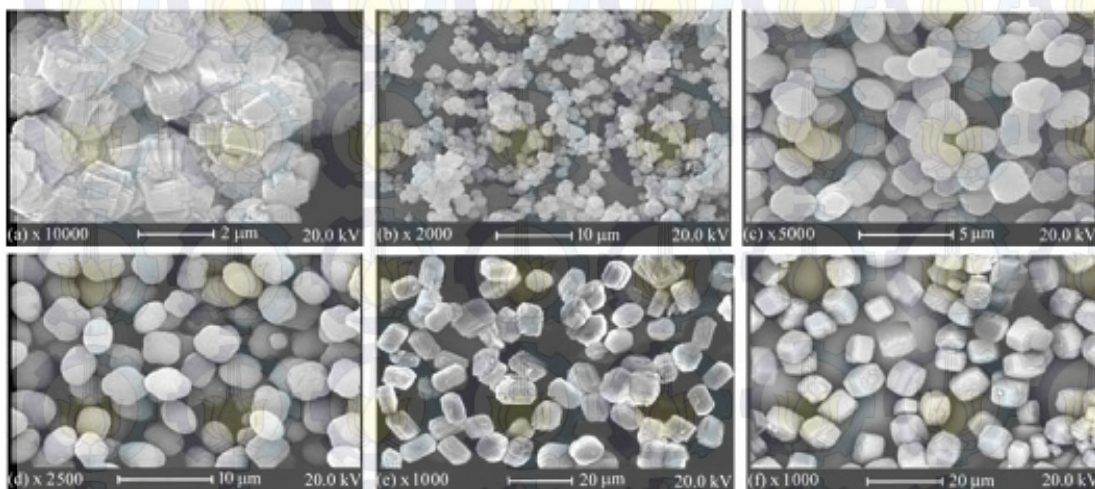


Gambar 2.10 Spektra FTIR-piridin dari ZSM-5 mikropori yang berbeda rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (A) 27, (B) 55, (C) 80, (D) 150, dan (E) 280 (Osman dkk., 2013)

2.5.4 Scanning Electron Microscope (SEM)

Mikroskop elektron adalah instrumen yang menggunakan sinar dari elektron berenergi tinggi untuk mengamati objek dengan skala yang sangat kecil. Pengamatan ini akan menghasilkan informasi tentang topologi (ciri-ciri permukaan), morfologi (bentuk dan ukuran partikel), informasi kristalografi (penyusunan atom dalam objek) dan komposisi. Cara kerja SEM adalah pertama sumber elektron difokuskan dalam vakum menuju *probe* yang sangat runcing didekat permukaan cuplikan. Sinar elektron melewati kumparan dan lensa objektif yang membelokkan secara vertikal dan horizontal sehingga sinar men-*scan* permukaan cuplikan. Setelah elektron melakukan penetrasi pada permukaan, jumlah interaksi yang terjadi akan menghasilkan emisi dari elektron atau foton dari permukaan. Fraksi yang mungkin dari emisi elektron dapat dikumpulkan dengan detektor pada posisi yang tepat. Gambar dihasilkan pada *cathode ray tube* (CRT), setiap titik tembakan elektron pada sampel dipetakan secara langsung setiap titik di layar. SEM bekerja pada voltase antara 2 hingga 50 kV dan diameter sinar yang menembak objek adalah 5 nm-2 μ m. Syarat cuplikan untuk SEM adalah harus bersifat konduktif, sehingga material non-konduktif harus *dicoating* dengan karbon, sebagai akibatnya material dengan nomor atom lebih kecil dari karbon tidak terdeteksi dengan SEM (Chester dan Derouane, 2009).

Gambar 2.11 adalah mikrograf dari sampel hasil penelitian yang dilakukan oleh Shirazi dkk. (2008). Kristal ZSM-5 dengan variasi rasio molar Si/Al mempunyai morfologi kristal yang berbeda, dari elips menjadi kubus dan distribusi ukuran yang sangat seragam serta tidak memperlihatkan zat amorf atau pengotor. Pada rasio molar Si/Al = 10 terjadi pertumbuhan dan agregasi yang tinggi. Hal ini memperlihatkan bahwa peningkatan kandungan aluminium pada sampel akan mengurangi ukuran kristal. Ukuran kristal sampel adalah rentang 1-10 μ m. Hasil SEM menunjukkan bahwa ukuran dan morfologi dari kristal ZSM-5 bergantung pada rasio molar Si/Al.



Gambar 2.11 SEM dari zeolit ZSM-5 dengan perbedaan rasio molar Si/Al (a) 10, (b) 20, (c) 25, (d) 30, (e) 40 dan (f) 50

(Shirazi dkk., 2008)

2.5 Minyak Kemiri Sunan (*Reutealis trisperma* Oil)

Minyak kemiri sunan (*Reutealis trisperma* Oil) merupakan salah satu minyak nabati yang diperoleh dari hasil perahan inti biji buah kemiri sunan. Kemiri sunan sangat potensial sebagai bahan baku sintesis biodiesel karena tanaman ini dapat menghasilkan 300-500 kg biji kering tiap pohon per tahun. Kadar minyak rata-rata dalam biji kemiri sunan sekitar 50-56%. Dengan kadar minyak dan potensi produksi seperti ini berarti dalam satu hektar dengan populasi 100 pohon dapat menghasilkan 50 ton biji kering. Hasil ini setara dengan 15 – 25 ton minyak yang diketahui lebih tinggi dibanding potensi produksi yang dihasilkan kelapa sawit (Syafaruddin dan Wahyudi, 2012). Biji dan minyak kemiri sunan ditampilkan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Biji dan minyak kemiri sunan
(Syafaruddin dan Wahyudi, 2012)

Minyak kemiri sunan berupa cairan bening berwarna kuning dengan kandungan asam lemak utamanya adalah metil oleat sebesar 17,91% (Holilah, 2013). Beberapa asam lemak lain yang terkandung pada minyak kemiri sunan ditunjukkan pada Tabel 2.8.

Tabel 2.8 Kandungan asam lemak pada minyak kemiri sunan

Asam Lemak	Kandungan (%)
Asam miristat (C14:0)	0,17
Asam pentadekanoat (C15:0)	0,91
Asam palmitat (C16:0)	7,84
Asam palmitoleat (C16:1)	0,29
Asam stearat (C18:0)	5,80
Asam oleat (C18:1)	17,91
Asam linoleat (C18:2)	2,39
Asam linolenat (C18:3)	7,34
Asam arachidat (C20:0)	0,27
Asam eikosedienoat (C20:2)	0,79

(Holilah, 2013)

2.6 Reaksi Esterifikasi Minyak Kemiri Sunan

Minyak kemiri sunan yang memiliki kandungan asam lemak bebas (ALB) sebesar 2,44% tidak dapat diubah menjadi biodiesel jika langsung dilakukan reaksi transesterifikasi dengan katalis basa. Kandungan ALB yang tinggi akan mengalami saponifikasi (penyabunan) dan akan berpengaruh pada hasil biodiesel (Lam dkk., 2010). Oleh karena itu, kandungan ALB dalam minyak kemiri sunan harus diturunkan terlebih dahulu. Jumlah ALB dalam minyak yang disarankan sebelum direaksikan dengan katalis basa tampak seperti pada Tabel 2.9.

Tabel 2.9 Jumlah ALB yang direkomendasikan untuk reaksi transesterifikasi

Referensi	ALB (%berat)
Ma dan Hanna (1999)	<1
Ramadhas dkk. (2005)	≤2
Zhang dkk. (2003)	<0,5
Freedman dkk., (1984)	<1
Kumar Tiwari dkk., (2007)	<1
Sahoo dkk., (2007)	≤2

(Lam dkk., 2010)

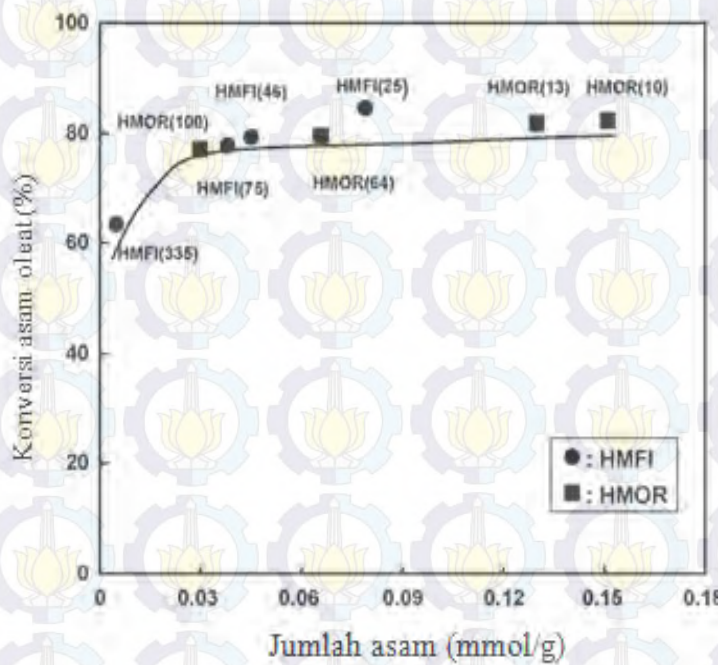
Penurunan kadar ALB pada minyak kemiri sunan dapat dilakukan melalui reaksi esterifikasi, yaitu reaksi asam lemak bebas dengan alkohol rantai pendek membentuk alkil ester dan air (Patel dan Brahmkhatri, 2013). Reaksi esterifikasi tersebut terjadi dengan bantuan katalis asam. Persamaan reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan alkohol dapat dilihat pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13 Reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan alkohol
(Patel dan Brahmkhatri, 2013)

Fungsi katalis asam adalah sebagai donor proton untuk autoprotolisis asam lemak bebas. Setelah protonasi atau aktivasi gugus karbonil, mekanisme dilanjutkan dengan reaksi adisi metanol pada gugus aktif karbonil, deprotonasi ion oxonium, kemudian pembentukan produk metil ester sekaligus pelepasan H^+ yang bersumber dari katalis (Liu dkk., 2006). Katalis asam yang biasa digunakan untuk reaksi esterifikasi minyak dengan ALB tinggi adalah katalis asam homogen seperti H_2SO_4 , hal ini dikarenakan tingginya kekuatan asam mereka yang mampu melepaskan spesi H^+ untuk memprotonasi separuh karboksilat dari asam lemak (Jiang dkk., 2013). Akan tetapi, penggunaan katalis asam homogen ini menyebabkan korosi pada alat dan sulit dipisahkan dari produk reaksi. Oleh karena itu, katalis heterogen dapat dipertimbangkan sebagai suatu alternatif untuk memperkecil kerusakan lingkungan serta mengurangi biaya produksi biodiesel. Beberapa jenis katalis asam heterogen dan kondisi reaksi untuk reaksi esterifikasi terangkum pada Tabel 2.10.

Esterifikasi asam oleat dalam minyak kedelai dengan katalis ZSM-5 telah dilakukan oleh Chung dan Park (2009). Mereka mengamati pengaruh rasio molar Si/Al dari katalis ZSM-5 terhadap aktivitas katalitiknya. Hasilnya menunjukkan bahwa konversi asam oleat lebih dari 80% diperoleh ketika ZSM-5 rasio molar Si/Al = 25 dan konversi menurun dengan meningkatnya rasio molar Si/Al. Hal ini dikarenakan peningkatan rasio molar Si/Al dari ZSM-5 menyebabkan berkurangnya jumlah situs asam zeolit. Hubungan konversi asam oleat dengan jumlah asam dari katalis zeolit yang berbeda rasio molar Si/Al ditunjukkan pada Gambar 2.14.



Gambar 2. 14 Hubungan konversi asam oleat dengan jumlah asam pada zeolit HMF1 dan HMOR

(Chung dan Park, 2009)

Tabel 2.10 Katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi

Katalis	Suhu reaksi (°C)	Waktu reaksi (jam)	Rasio mol oleat/ alkohol	Jumlah katalis (%berat)	Konversi (%)	Referensi
Zeolit NaY	55	3	1:6	2,6	25	Marchetti dan Errazu (2008)
Zeolit ZSM-5	75	6	1:1	2,8	15	Peters dkk. (2006)
WO ₃ /ZrO ₂	75	1	1:20	4	65	Park dkk. (2008)
Besi sulfat	60	1	1:15	2	59,2	Gan dkk. (2010)
Silika tersulfat	60	0,5	1:6	2	90	Otadi dkk. (2011)
Resin penukar kation	66	3	1:3	18	90	Feng dkk. (2010)
Amazon flint kaolin	160	4	1:60	5	98,9	do Nascimento dkk. (2011)
WO ₃ /USY	200	2	1:6	1	74	Costa dkk. (2012)
Bentonit teraktivasi asam	60	1	1:23	10	99	Jeenpadiphat dan Tungasmita (2014)
Ion liquid/Bentonit	60	6,5	1:2	12,5	94,8	Aghabarari dan Dorostkar (2014)
Amberlyst 46	100	2	1:9	5	72	Ilggen (2014)
H ₃ PW/ZrO ₂	100	4	1:6	1	88	Oliveira dkk. (2010)
Sulfat Zirconia	60	2	1:9	1	80	Thiruvengadaravi dkk. (2012)

BAB III

METODOLOGI

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Pada penelitian ini peralatan yang digunakan antara lain reaktor *autoclave stainless steel*, oven listrik, neraca analitik, *hotplate magnetic stirrer*, *centrifuge*, pengaduk magnetik, termometer, *furnace tubular*, seperangkat peralatan refluks, peralatan-peralatan gelas. Instrumen yang digunakan adalah spektrofotometer FTIR (8400S Shimadzu), Difraktometer Sinar-X (X'pert PRO PANalytical), *Scanning Electron Microscope* (ZEISS EVO MA 10).

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaolin Bangka Belitung (SiO_2 57%, Al_2O_3 22%), LUDOX (Aldrich, 30% Si dalam air), NaOH (Merck, 99%), tetrapropilamonium bromide, TPABr (Merck, 99%), metanol (Merck, 99,9%), isopropanol (Merck, 99,5%), minyak kemiri sunan, piridin (Merck, 99,5%), indikator pp 1%, amonium asetat dan akuades.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Sintesis ZSM-5

Pada penelitian ini sintesis ZSM-5 menggunakan metode hidrotermal yang memiliki kesesuaian dengan prosedur Rustam (2013). Komposisi yang digunakan adalah $10\text{Na}_2\text{O} : 100\text{SiO}_2 : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : 1800\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPABr}$. Sintesis diawali dengan penambahan 3,565 gram kaolin Bangka Belitung ke dalam larutan NaOH (1,538 gram NaOH dan 40,09 gram akuades) sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Kemudian sumber silika Ludox 31,74 gram ditambahkan secara perlahan sambil terus dilakukan pengadukan. Pengadukan dilanjutkan selama 2 j am agar terbentuk campuran homogen. Selanjutnya 10,23 gram TPABr sebagai pengarah struktur ditambahkan perlahan ke dalam campuran dan dilakukan pengadukan hingga

homogen selama 6 jam. Tahap berikutnya campuran diperam (*aging*) selama 12 jam pada suhu ruang. Selesai proses aging campuran reaksi dipindahkan ke reaktor *autoclave* dan dilakukan proses hidrotermal pada suhu 175°C selama 12 jam. Padatan dan cairan hasil hidrotermal dipisahkan dengan *centrifuge* kemudian padatan dicuci dengan akuades sampai pH = 7 (netral). Padatan yang telah netral dikeringkan pada suhu 105°C selama 12 jam. Sintesis ZSM-5 ini diulangi untuk variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50, 75$ dan 100 dengan berat reaktan seperti pada Tabel 3.1.

Tabel 3. 1 Variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan berat masing-masing reaktan

Komposisi	Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	NaOH (gram)	Kaolin (gram)	Ludox (gram)	TPABr (gram)	Akuades (gram)
10Na ₂ O:100SiO ₂ : 4Al ₂ O ₃ :1800H ₂ O: 20TPABr	25	1,538	3,565	31,740	10,230	40,090
10Na ₂ O:100SiO ₂ : 2Al ₂ O ₃ :1800H ₂ O: 20TPABr	50	1,538	1,783	35,127	10,230	37,717
10Na ₂ O:100SiO ₂ : 1,3Al ₂ O ₃ :1800H ₂ O: 20TPABr	75	1,538	1,188	36,257	10,230	36,926
10Na ₂ O:100SiO ₂ : 1Al ₂ O ₃ :1800H ₂ O: 20TPABr	100	1,538	0,8913	36,820	10,230	36,534

3.2.2 Pertukaran Kation Na-ZSM-5

ZSM-5 yang diperoleh dari hasil sintesis merupakan Na-ZSM-5. Agar diperoleh H-ZSM-5 maka perlu dilakukan pertukaran kation terhadap Na-ZSM-5 menggunakan larutan amonium asetat. Namun sebelum dilakukan pertukaran kation ZSM-5 dikalsinasi terlebih dahulu pada suhu 550°C selama 5 jam untuk menghilangkan TPA^+ . Pertukaran kation dilakukan dengan amonium asetat 1 N. Amonium asetat (>98%, Merck) sebanyak 1,927 gram dilarutkan ke dalam akuades 25 mL, kemudian ditambahkan 2,5 gram ZSM-5 ke dalam campuran. Campuran yang terbentuk direfluks sambil diaduk pada suhu 60°C selama 3 jam. Padatan dalam larutan kemudian disaring, dikeringkan pada suhu 105°C selama 24 jam dan

dikalsinasi pada suhu 550°C selama 5 jam dengan kenaikan suhu 2°C/menit, sehingga diperoleh H-ZSM-5.

3.3 Karakterisasi Padatan

3.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi fasa kristal dan kristalinitasnya menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD). Sebanyak 1 g sampel dihaluskan dan ditempatkan pada holder yang telah disediakan. Sumber sinar yang digunakan adalah $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), tegangan 40 kV dan arus 30 mA pada $2\theta = 5-50^\circ$ dengan interval scan $0,020^\circ$. Data yang diperoleh berupa nilai 2θ , d spacing dan intensitas puncak difraksi.

Kristalinitas sampel dihitung dari perbandingan intensitas total puncak-puncak karakteristik sampel dengan standar, sesuai persamaan berikut:

$$\% \text{ Kristalinitas} = \frac{\text{total intensitas puncak karakteristik sampel}}{\text{total intensitas puncak karakteristik tertinggi}} \times 100 \% \dots\dots\dots (3.1)$$

(Rayalu dkk., 2005)

3.3.2 Spektroskopi FTIR

Spektrum inframerah dari sampel direkam dengan spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (8400S Shimadzu) dengan metode pelet KBr. Sampel dan KBr dicampur dengan perbandingan 1:99 dan digerus dengan mortar agate lalu dicetak menjadi pelet dengan dimampatkan menggunakan tekanan hidrolik. Pelet yang terbentuk selanjutnya ditempatkan pada holder dan direkam pada daerah $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Hasil spektra inframerah dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari sampel.

3.3.3 Adsorpsi Piridin

Adsorpsi piridin digunakan untuk analisis keasaman permukaan dari sampel H-ZSM-5 dengan variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. 10 mg sampel dalam bentuk pelet diletakkan pada pemegang sampel, dan dimasukkan ke dalam sel kaca terbuat dari

pirex yang mempunyai jendela terbuat dari kalsium florida, CaF_2 . Selanjutnya, sampel dipanaskan pada suhu 400°C selama 4 jam sambil dialiri nitrogen, lalu diturunkan hingga suhu 30°C . Piridin sebanyak 1 tetes ditambahkan ke dalam sel kaca dan dibiarkan selama 1 jam agar piridin teradsorp pada permukaan sampel. Selanjutnya, piridin yang teradsorpsi secara fisika didesorpsi dengan pemanasan pada suhu 150°C selama 3 jam sambil dialiri gas nitrogen. Spektra inframerah direkam pada suhu kamar pada daerah panjang gelombang $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$.

Jumlah sisi asam Brønsted atau Lewis dihitung berdasarkan persamaan yang telah diperkenalkan oleh Emeis (1993) sebagai berikut:

$$\text{Jumlah sisi asam} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{B \times L}{k \times g} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (3.2)$$

Keterangan :

Koefisien asam Lewis (k) = 1.42 cm.mmol^{-1}

Koefisien asam Brønsted (k) = 1.88 cm.mmol^{-1}

B = Luas puncak pita Brønsted atau Lewis (cm^{-1})

L = Luas disk sampel (cm^2)

g = Berat disk sampel (g)

3.3.4 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

SEM-EDX digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan dan kandungan unsur dari sampel hasil sintesis. Pengamatan dilakukan dengan meletakkan sampel dalam holder yang tersedia setelah dilakukan pelapisan. Pelapisan tersebut dilakukan dengan Pd/Au selama 15 menit pada tekanan $6 \times 10^{-2}\text{ mBar}$.

3.4 Uji Aktivitas Katalitik

3.4.1 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi asam lemak bebas (ALB) pada minyak kemiri sunan dilakukan dengan bantuan katalis H-ZSM-5 hasil sintesis di atas dengan kondisi reaksi sebagaimana telah dilaporkan oleh Masduki (2014). Rasio mol minyak pada metanol adalah 1:2. Minyak kemiri sunan dimasukkan ke dalam labu bundar yang

dilengkapi dengan pengaduk magnet dan refluks kondensor untuk menghindari penguapan metanol. Labu bundar diletakkan di atas penangas minyak dengan suhu 60°C dan kecepatan pengadukan 800 rpm. Pada sistem yang lain, metanol dan katalis (3% berat terhadap minyak) dicampur dengan kondisi suhu hampir sama dengan minyak. Setelah metanol dan katalis tercampur sempurna, campuran dimasukkan ke dalam minyak secara perlahan-lahan. Reaksi esterifikasi dilakukan selama 15, 30, 60, dan 120 menit.

3.4.2 Penentuan Konversi ALB

ALB pada minyak kemiri sunan yang tidak bereaksi ditentukan jumlahnya dengan metode titrasi asam basa. Sampel hasil reaksi sebanyak 0,2 gram ditimbang dalam erlenmeyer. 25 mL isopropanol ditambah dengan 3 tetes indikator pp kemudian dinetralkan dengan NaOH 0,01 N sampai larutan berwarna merah muda. Isopropanol yang telah netral tersebut dicampur ke dalam sampel. Campuran tersebut dititrasi dengan NaOH 0,01 M sampai larutan berubah warna menjadi merah muda.

Jumlah ALB yang tidak bereaksi ditentukan dengan persamaan:

$$\% \text{ ALB} = \frac{V \times C \times Mr_{AO}}{m_{\text{sampel}} \times 10} \dots\dots\dots (3.3)$$

Pada persamaan (3.3) simbol “V” adalah volume NaOH (ml), “C” adalah konsentrasi NaOH (mol/L), “Mr_{AO}” adalah berat molekul asam oleat (g/mol) yang jumlahnya paling banyak terdapat pada minyak kemiri sunan, dan “m_{sampel}” adalah massa sampel yang dititrasi (g). Sedangkan besarnya konversi dihitung dengan persamaan:

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\% \text{ALB}_{\text{awal}} - \% \text{ALB}_{\text{akhir}}}{\% \text{ALB}_{\text{awal}}} \times 100 \dots\dots\dots (3.4)$$

(Ilgen, 2014)

“halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis ZSM-5 dengan metode hidrotermal. ZSM-5 disintesis dari kaolin tanpa pra-perlakuan sebagai sumber silika dan alumina dan ludox sebagai sumber silika selain dari kaolin. Pengaruh rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dari gel campuran terhadap karakteristik dari padatan yang dihasilkan dipelajari pada penelitian ini. Karakteristik padatan hasil sintesis ditentukan dengan beberapa teknik antara lain difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi inframerah (IR), *scanning electron microscope* (SEM), dan keasaman permukaan. Selanjutnya ZSM-5 yang terbentuk digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi untuk mengetahui aktivitas katalitiknya.

4.1 Sintesis ZSM-5

ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ disintesis dengan metode hidrotermal sesuai dengan metode Rustam (2013). Komposisi mol yang digunakan adalah $10\text{Na}_2\text{O} : 100\text{SiO}_2 : x \text{Al}_2\text{O}_3 : 1800\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPABr}$, dengan nilai $x = 1; 1,33; 2$ dan 4. Sampel dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25, 50, 75$, dan 100 masing-masing disimbolkan dengan Z-25, Z-50, Z-75, dan Z-100.

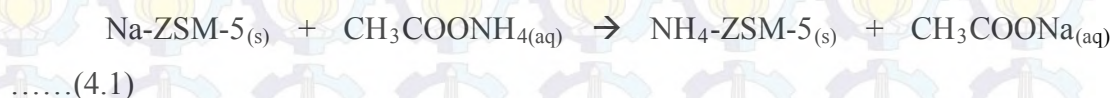
Sintesis ZSM-5 dilakukan dengan mencampurkan kaolin ke dalam larutan NaOH sambil diaduk hingga terbentuk campuran encer berwarna putih. Pada campuran berwarna putih tersebut ditambahkan silika sol (ludox) secara perlahan sambil tetap diaduk. Pada saat penambahan ludox, campuran menjadi kental sehingga kecepatan pengadukan dinaikkan sampai 400 rpm dan pengadukan dilakukan selama 2 jam agar terbentuk campuran yang homogen. Selanjutnya templat organik (TPABr) ditambahkan secara perlahan ke dalam campuran sambil terus diaduk sehingga terbentuk campuran yang lebih kental. Pengadukan dipercepat sampai 550 rpm dan dilakukan selama 6 jam agar distribusi campuran menjadi rata. TPABr digunakan sebagai pengarah struktur MFI yang lebih baik daripada TPAOH, karena

menghasilkan ZSM-5 murni dengan kristalinitas tinggi dalam waktu yang cepat (Rustam, 2013). Hal yang sama juga dilaporkan oleh Kim (2003), bahwa templat TPABr dapat menghasilkan zeolit dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tinggi dan kristalinitas yang lebih baik daripada TPAOH. Tahap berikutnya campuran diperam (*aging*) selama 12 jam pada suhu ruang. Pada proses pemeraman terjadi penataan ulang ikatan dan struktur kimia yang dapat mempengaruhi fasa padatan (Weitkamp dan Puppe, 1999). Menurut Rustam (2013) pada proses pemeraman terjadi pemutusan ikatan dari kaolin yang dibuktikan dari kristalinitas kaolin berkurang. Selesai proses *aging*, campuran dimasukkan ke dalam reaktor autoklaf untuk dilakukan proses hidrotermal pada suhu 175°C selama 12 jam. Proses hidrotermal ini melibatkan air dan suhu tinggi yang terjadi pada keadaan tertutup. Keadaan tertutup bertujuan agar terjadi keseimbangan antara uap air dan larutan, sehingga komposisi reaktan tetap terjaga. Ketika proses hidrotermal selesai, reaktor autoklaf didinginkan dengan cepat agar proses reaksi berhenti. Hasil campuran di dalam reaktor autoklaf terbentuk dua fasa, yaitu fasa larutan bening di bagian atas dan fasa padatan putih di bagian bawah. Pada proses hidrotermal ini terjadi reaksi kondensasi yang memungkinkan adanya pembentukan ikatan baru Si, Al-O-Si, Al (T-O-T) (Cundy dan Cox, 2005). Penelitian Rustam (2013) melaporkan bahwa pada 6 jam awal dari proses hidrotermal terjadi pemutusan ikatan pada kaolin yang selanjutnya bertransformasi menjadi kristal ZSM-5 ketika hidrotermal dilanjutkan sampai 12 jam.

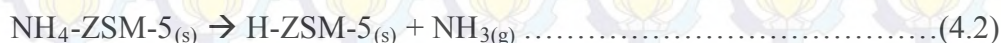
Padatan dan larutan hasil hidrotermal dipisahkan dengan *centrifuge* kemudian padatan dicuci dengan akuades sampai pH = 7 (netral), dimana pH awal adalah 12. Padatan yang telah netral dikeringkan pada suhu 110°C selama 12 jam untuk menghilangkan kandungan air sehingga diperoleh padatan putih. Padatan putih selanjutnya dikalsinasi pada suhu 550°C selama 5 jam untuk menghilangkan templat-templat organik sehingga terbentuk struktur dengan pori yang terbuka (Ali dkk., 2003).

4.2 Pertukaran Kation Na-ZSM-5

Semua sampel ZSM-5 yang diperoleh merupakan Na-ZSM-5. Agar dapat digunakan sebagai katalis asam maka Na-ZSM-5 perlu dilakukan pertukaran kation dengan larutan amonium asetat 1 N. Tahapannya meliputi pencampuran larutan amonium asetat dan sampel Na-ZSM-5 dengan perbandingan 10:1 kemudian direfluks pada suhu 60°C selama 3 jam. Padatan dalam larutan kemudian disaring dan dikeringkan pada suhu 105°C selama 24 jam sehingga diperoleh sampel NH₄-ZSM-5, seperti pada reaksi berikut:



Selanjutnya sampel NH₄-ZSM-5 dikalsinasi pada suhu 550°C selama 5 jam dengan kenaikan suhu 2°C/menit untuk mendekomposisi NH₄ menjadi NH₃ sehingga diperoleh sampel H-ZSM-5 (Osman dkk., 2013), seperti pada reaksi berikut:



Produk H-ZSM-5 ini diuji keasamannya dan digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi minyak kemiri sunan untuk mengetahui aktivitas katalitiknya.

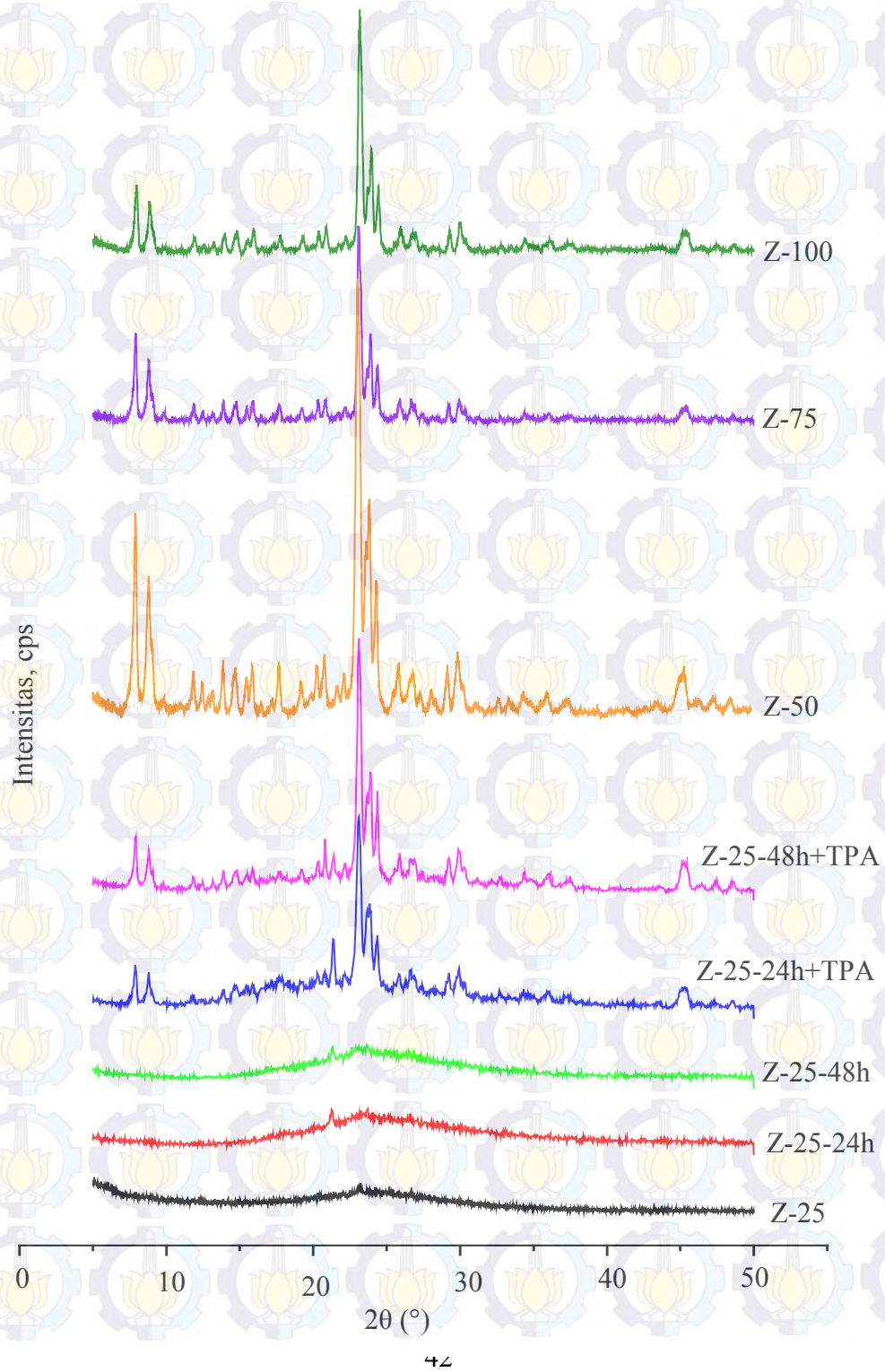
4.3 Karakterisasi ZSM-5

Pengaruh rasio mol SiO₂/Al₂O₃ terhadap sifat zeolit ZSM-5 dikarakterisasi dengan teknik difraksi sinar-X (XRD) dan spektroskopi inframerah (IR) untuk mengetahui struktur katalis. *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) digunakan untuk mengetahui morfologi, ukuran partikel dan kandungan unsur sampel. Sifat keasaman permukaan diuji dengan adsorpsi piridin yang dianalisis dengan teknik spektroskopi inframerah.

4.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Teknik XRD digunakan untuk mengetahui struktur, fasa kristal dan tingkat kristalinitas dari sampel ZSM-5. Hubungan rasio mol SiO₂/Al₂O₃ dengan struktur dan kristalinitas dipelajari dari pola difraktogram yang dimonitor pada 2θ = 5-50°.

Pola XRD sampel dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda diperlihatkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4. 1 Pola difraksi sinar-X dari sampel ZSM-5 dengan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25, 50, 75, 100

Pola XRD sampel Z-25 menunjukkan gundukan pada 2θ sekitar $20-30^\circ$, yang mengindikasikan bahwa sampel memiliki struktur amorf. Hal ini serupa dengan hasil yang dilaporkan oleh Xue dkk. (2012), dimana sampel dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ hanya teramati puncak lebar pada 2θ sekitar $22-27^\circ$. Panpa dan Jinawath (2009) juga telah melaporkan bahwa jumlah aluminium yang tinggi ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ dan 50) dapat mencegah pembentukan ZSM-5 dari abu sekam padi. Pembentukan ZSM-5 dari kaolin yang dikalsinasi juga sulit dilakukan pada rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ di bawah 40 (Feng dkk., 2009). Hal ini dikarenakan jumlah aluminium dalam gel yang tinggi dapat mengurangi laju kristalisasi pembentukan ZSM-5 (Martens dan Jacobs, 1987). Selain itu, pembentukan ZSM-5 juga dipengaruhi oleh sifat dari sumber alumina dan silika yang digunakan (Kim, 2003; Mohamed dkk., 2005). Pada penelitian ini sumber alumina dan silika yang digunakan berasal dari kaolin tanpa perlakuan kalsinasi yang diketahui sifatnya kurang reaktif dibandingkan metakaolin. Kaolin yang kurang reaktif akan menurunkan laju pelarutan atau depolimerisasi silika dan alumina, akibatnya laju pembentukan ZSM-5 berkurang (Barrer dkk., 1981; Liu dkk., 2014).

Sampel Z-25 yang dikristalisasi selama 12 jam hanya memperlihatkan gundukan lebar yang mengindikasikan masih belum terjadi pembentukan kristal. Oleh karena itu, sintesis Z-25 dilanjutkan dengan penambahan waktu hidrotermal selama 24 dan 48 jam. Pola XRD sampel Z-25 dengan waktu kristalisasi 24 jam (Z-25-24h) dan 48 jam (Z-25-48h) ditunjukkan pada Gambar 4.1. Kedua difraktogram memperlihatkan puncak kecil pada $2\theta = 21,28^\circ$ dan puncak lebar pada 2θ sekitar $15-35^\circ$ yang mengindikasikan bahwa sampel masih berada pada tahap awal pertumbuhan kristal. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan waktu kristalisasi selama 24 dan 48 jam belum mampu menghasilkan produk ZSM-5 kristalin. Produk dengan struktur amorf juga dihasilkan oleh Xue dkk. (2012) yang mensintesis ZSM-5 rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ dengan proses kristalisasi 24 jam pada suhu 175°C . Berdasarkan *original Argauer and Landolt patent*, produk ZSM-5 kristalin dengan rasio

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27-29$ dapat dihasilkan dengan waktu kristalisasi selama 120-192 jam (Marten dan Jacobs, 1987).

Sintesis ZSM-5 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ di lanjutkan dengan penambahan sejumlah templat TPABr yaitu $\text{TPABr}/\text{SiO}_2 = 0,3$ (Grieken dkk., 2000; Kim, 2003). TPABr ditambahkan untuk menginduksi struktur ZSM-5 selama kristalisasi dan mencegah perubahan fasa setelah kristalisasi (Kim, 2003). Pola XRD sampel Z-25-24h yang ditambah TPABr (Z-25-24h+TPA) dan Z-25-48h ditambah TPABr (Z-25-48h+TPA) ditunjukkan pada Gambar 4.1.

Pola XRD sampel Z-25-24h+TPA menunjukkan puncak-puncak pada $2\theta = 7,88^\circ; 8,8^\circ; 23,12^\circ; 23,84^\circ$ dan $24,36^\circ$, serta tampak gundukan melebar dan muncul puncak baru pada $2\theta = 21,36^\circ$ yang kemungkinan adalah puncak dari gismondine (Treacy dkk, 1996). Pada sintesis ZSM-5, fasa gismondine dapat terbentuk pada tahap awal kristalisasi dalam sistem campuran yang mengandung alkali natrium (Marten dan Jacobs, 1987). Sementara itu, pola XRD dari sampel Z-25-48h+TPA menunjukkan puncak-puncak karakteristik dari struktur MFI, yaitu pada $2\theta = 7,92; 8,8; 23,12; 23,88; \text{ dan } 24,36$. Hasil ini sesuai dengan laporan Kim (2003) yang menggunakan rasio $\text{TPABr}/\text{SiO}_2 = 0,3$ untuk sintesis ZSM-5 dari serpentine. Menurut Karimi dkk., (2012) molekul templat berperan sebagai kunci dalam sintesis zeolit silika tinggi (MFI). Penambahan templat dapat mempercepat laju nukleasi dan pertumbuhan kristal (Romannikov dkk., 1983). Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa kaolin sebagai sumber alumina dan silika dapat digunakan secara langsung untuk sintesis ZSM-5 dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ dengan penambahan waktu kristalisasi 48 jam dan rasio templat $\text{TPABr}/\text{SiO}_2 = 0,3$.

Sampel Z-50, Z-75, dan Z-100 menunjukkan pola XRD yang serupa yaitu mempunyai puncak-puncak pada $2\theta = 7,9^\circ; 8,8^\circ; 23,1^\circ; 23,9^\circ$ dan $24,4^\circ$. Puncak-puncak ini sesuai dengan hasil yang dipublikasikan oleh *International Zeolite Association* (Treacy dkk., 1996) untuk pola XRD kristal dengan tipe struktur MFI. Puncak yang diperoleh sesuai pula dengan hasil yang dilaporkan oleh Feng dkk. (2009) dan Pan dkk. (2014) yaitu puncak pada range $2\theta = 7-9^\circ$ dan $23-25^\circ$ yang merupakan puncak spesifik dari zeolit ZSM-5. Selain puncak-puncak tersebut tidak

ditemukan puncak dari fasa kristal lain. Hal ini mengindikasikan bahwa alumina dan silika pada kaolin dapat digunakan secara langsung tanpa pra-perlakuan untuk sintesis ZSM-5 rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 samapai 100 dengan waktu kristalisasi yang singkat (12 jam).

Pola XRD dari sampel ZSM-5 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25, 50, 75$ dan n Z-100 menunjukkan puncak dengan intensitas tinggi. Tinggi intensitas berhubungan dengan kristalinitas sampel seperti yang telah dilaporkan oleh Pirutko dkk. (2001) dan Feng dkk. (2009), dimana secara umum ketinggian intensitas berbanding lurus dengan kristalinitas. Tabel 4.1 menunjukkan kristalinitas relatif ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang dihitung dari perbandingan intensitas total puncak-puncak karakteristik sampel dengan standar, sesuai dengan Persamaan 3.1, dimana Z-50 digunakan sebagai standar pembanding, karena mempunyai intensitas tertinggi (dianggap 100%).

Tabel 4. 1 Kristalinitas relatif ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

2θ (°)	Zeolit				
	Z-25- 24h+TPA	Z-25- 48h+TPA	Z-50	Z-75	Z-100
7,9	471	459,95	1624,08	763,40	579,66
8,8	400	344,04	1110,64	525,10	438,14
23,08	1781	2142,58	3535,46	1710,37	2128,85
23,9	1011	959,55	1743,98	754,37	905,28
24,36	729	791,90	1076,96	479,37	574,01
Jumlah intensitas relatif	4392	4698,02	9091,12	4232,61	4625,94
Kristalinitas relatif (%)	48,31	51,68	100	46,56	50,88

Berdasarkan Tabel 4.1 diketahui bahwa sampel Z-25 memiliki kristalinitas relatif 51,677%. Kristalinitas meningkat menjadi 100% dengan bertambahnya rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ dan kristalinitas ZSM-5 menurun pada rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ lebih tinggi. Hal ini mengindikasikan bahwa rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ adalah variasi yang terbaik pada kisaran komposisi ini. Hasil penelitian ini serupa dengan hasil sintesis ZSM-5 dari mineral serpentine yang dilaporkan oleh Kim (2003), bahwa ZSM-5 dengan kristalinitas optimum (97%) diperoleh pada rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ dan kristalinitas berkurang dengan meningkatnya rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ lebih besar dari

120. ZSM-5 dari mineral perlit dengan kristalinitas optimum (90%) juga diperoleh pada variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 31$, dan kristalinitas menurun pada rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 61 (Wang dkk., 2007).

Kristalinitas relatif pada sampel Z-25 yang lebih rendah daripada sampel Z-50 dikarenakan pengaruh dari penurunan laju kristalisasi akibat jumlah aluminium yang tinggi. Sementara itu, kristalinitas sampel Z-75 dan Z-100 yang turun dikarenakan jumlah silika yang tinggi dapat membentuk sistem larutan dengan viskositas tinggi dan laju reaksi yang lebih rendah (Marten dan Jacobs, 1987). Oleh sebab itu dibutuhkan waktu hidrotermal yang lebih lama dari 12 jam agar diperoleh ZSM-5 dengan kristalinitas yang lebih tinggi.

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada sintesis ZSM-5 dari kaolin dan ludox berpengaruh terhadap fasa dan kristalinitas dari ZSM-5 (Tabel 4.2). Pada komposisi dan kondisi sama, hanya ZSM-5 dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50-100 yang dapat terbentuk, sedangkan ZSM-5 rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ tidak dapat terbentuk. Bagaimanapun, penambahan waktu kristalisasi dan sejumlah templat TPABr dapat mengarahkan pada pembentukan ZSM-5.

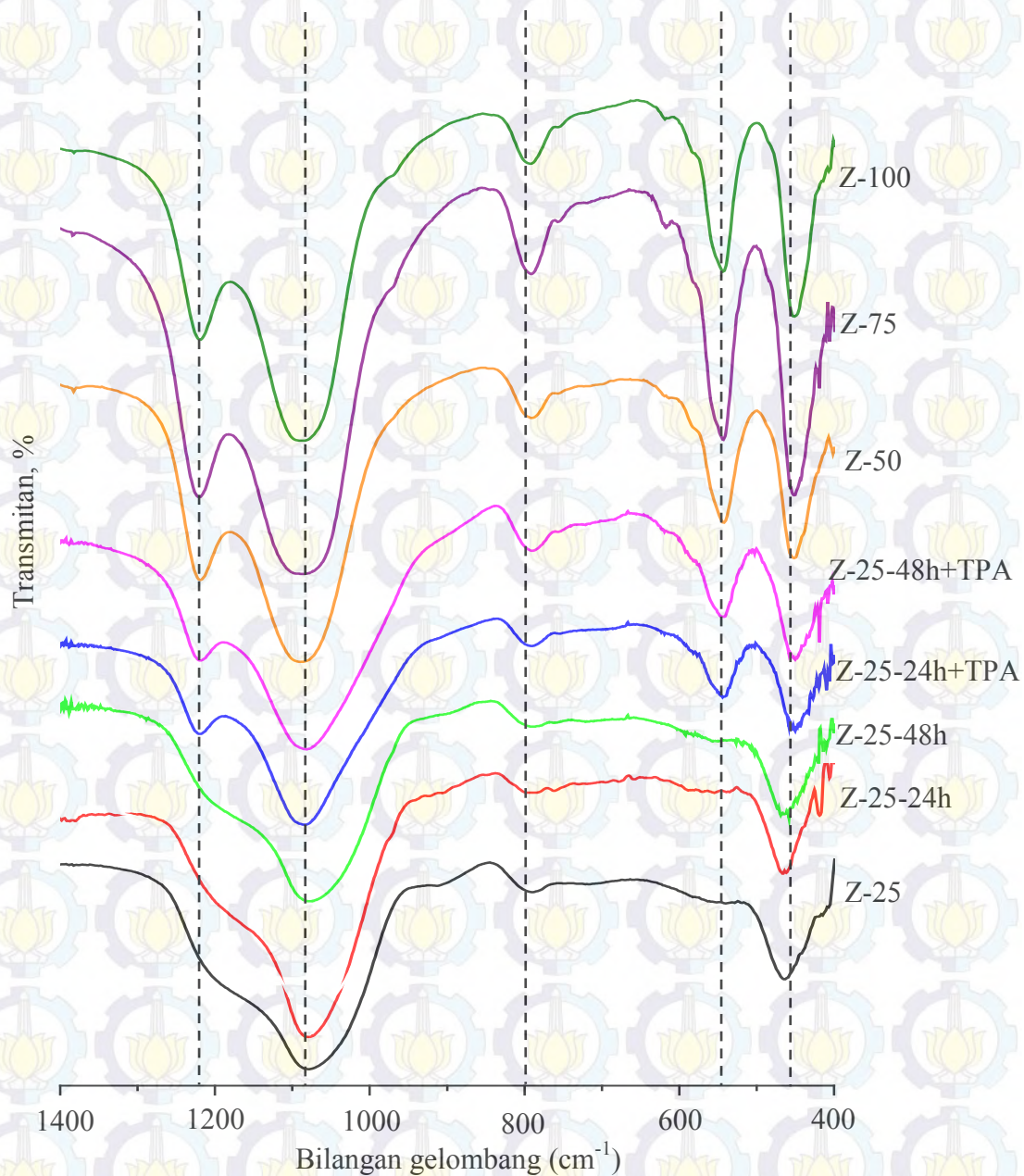
Tabel 4. 2 Pengaruh rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ terhadap fasa dan kristalinitas dari ZSM-5

Sampel	Komposisi gel sintesis		Waktu kristalisasi	Fasa	Kristalinitas relatif (%)
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	TPABr/ SiO_2			
Z-25	25	0,2	12	Amorf	-
Z-25-24h	25	0,2	24	Amorf	-
Z-25-48h	25	0,2	48	Amorf	-
Z-25-24h+TPA	25	0,3	24	Amorf, gismondin, ZSM-5	48,31
Z-25-48h+TPA	25	0,3	48	ZSM-5	51,68
Z-50	50	0,2	12	ZSM-5	100
Z-75	75	0,2	12	ZSM-5	46,56
Z-100	100	0,2	12	ZSM-5	50,88

Komposisi $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,1$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 18$ dan suhu kristalisasi 175°C

4.3.2 Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Teknik spektroskopi FTIR digunakan untuk identifikasi gugus fungsi dari sampel hasil sintesis. Gambar 4.2 menunjukkan spektra absorpsi FTIR dari sampel hasil sintesis dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda pada daerah $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 4. 2 Spektra FTIR dari sampel ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25, 50, 75, 100

Spektra FTIR pada Gambar 4.2 terlihat bahwa sampel Z-25, Z-25-24h, Z-25-48h menunjukkan adanya puncak pada daerah bilangan gelombang yang hampir sama, yaitu sekitar 465, 792, dan $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$. Puncak yang muncul pada bilangan gelombang sekitar 465 cm^{-1} dihasilkan dari vibrasi tekuk ikatan internal T-O, dimana T adalah atom Si atau Al. Puncak pada bilangan gelombang sekitar 792 cm^{-1} teramati sebagai vibrasi ulur simetri ikatan eksternal TO_4 , sedangkan puncak pada bilangan gelombang sekitar 1080 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur asimetri ikatan internal TO_4 dan juga dapat teramati dalam silika, kuarsa dan kristobalit (Shiralkar dan Clearfield, 1989). Sedangkan sampel Z-25-24h+TPA, Z-25-48h+TPA, Z-50, Z-75, Z-100, selain muncul puncak pada bilangan gelombang sekitar 450, 790 dan $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ juga muncul puncak pada bilangan gelombang sekitar 543 dan 1219 cm^{-1} . Puncak pada bilangan gelombang sekitar 543 cm^{-1} menunjukkan vibrasi *framework* pada cincin lima yang merupakan karakteristik dari struktur zeolit tipe MFI (Jansen dkk., 1984). Selanjutnya, puncak sekitar 1219 cm^{-1} teramati sebagai vibrasi ulur asimetri ikatan eksternal (antara gugus TO_4) dan merupakan pita IR yang sensitif terhadap struktur ZSM-5 (Cheng dkk., 2005). Menurut Ali dkk. (2003) bahwa puncak sekitar 543 cm^{-1} dan 1219 cm^{-1} merupakan puncak yang membedakan antara ZSM-5 dengan zeolit lainnya. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa sampel Z-50, Z-75, Z-100, Z-25-24h+TPA, dan Z-25-48+TPA memiliki struktur kristal ZSM-5, sedangkan sampel Z-25, Z-25-24h dan Z-25-48h masih belum terbentuk kristal ZSM-5 karena tidak muncul puncak pada bilangan gelombang sekitar 543 cm^{-1} dan 1219 cm^{-1} . Hasil ini sesuai dengan hasil karakterisasi menggunakan XRD, bahwa sampel Z-25, Z-25-24h dan Z-25-48h hanya terlihat gundukan pada 2θ sekitar $15\text{-}30^\circ$ yang mengindikasikan sampel memiliki struktur amorf. Puncak-puncak karakteristik dari sampel hasil sintesis dengan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Vibrasi ulur asimetri pada bilangan gelombang sekitar 1080 cm^{-1} bergeser ke bilangan gelombang yang lebih tinggi seiring dengan bertambahnya rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pergeseran ini dikarenakan massa aluminium sedikit lebih rendah dibandingkan dengan silikon atau ikatan Al-O ($\sim 1,75 \text{ \AA}$) lebih panjang daripada ikatan Si-O ($\sim 1,62 \text{ \AA}$) (Ali dkk., 2003; Chester dan Derouane, 2009). Hasil ini serupa

dengan hasil yang dilaporkan oleh Ali dkk. (2003) bahwa bilangan gelombang bergeser dari 1080 ke 1086 cm^{-1} dengan meningkatnya rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 20-100.

Tabel 4. 3 Bilangan gelombang (cm^{-1}) spektra inframerah sampel hasil sintesis dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda

Sampel	Vibrasi Ulur Asimetri		Vibrasi Ulur Simetri	Struktur Pentasil	Vibrasi Tekuk T-O
	Eksternal	Internal	Eksternal		
Z-25	-	1080	788	-	464
Z-25-24h	-	1080	786	-	465
Z-25-48h	-	1076	787	-	465
Z-25-24h+TPA	1218	1083	789	543	450
Z-25-48h+TPA	1218	1081	789	541	450
Z-50	1218	1087	790	541	451
Z-75	1220	1085	791	542	451
Z-100	1218	1087	792	543	451

Pita absorpsi sekitar 550 cm^{-1} dan 450 cm^{-1} adalah karakteristik dari struktur ZSM-5 kristalin (Jacobs dkk., 1981). Rasio intensitas dari puncak sekitar 550 dan 450 cm^{-1} dapat menunjukkan kemurnian dan kristalinitas yang baik dari ZSM-5 (Shirazi dkk., 2008; Khatamian dan Irani, 2009). Rasio Absorbansi pita daerah 543 cm^{-1} dan 450 cm^{-1} dari sampel ZSM-5 dengan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4. 4 Rasio area A_{543}/A_{450} dari sampel ZSM-5 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda

Sampel	Area		Rasio A_{543}/A_{450}
	543 (cm^{-1})	450 (cm^{-1})	
Z-25-24h+TPA	1,937	3,328	0,582
Z-25-48h+TPA	2,463	3,818	0,645
Z-50	2,170	3,080	0,704
Z-75	2,032	3,569	0,569
Z-100	1,722	2,647	0,651

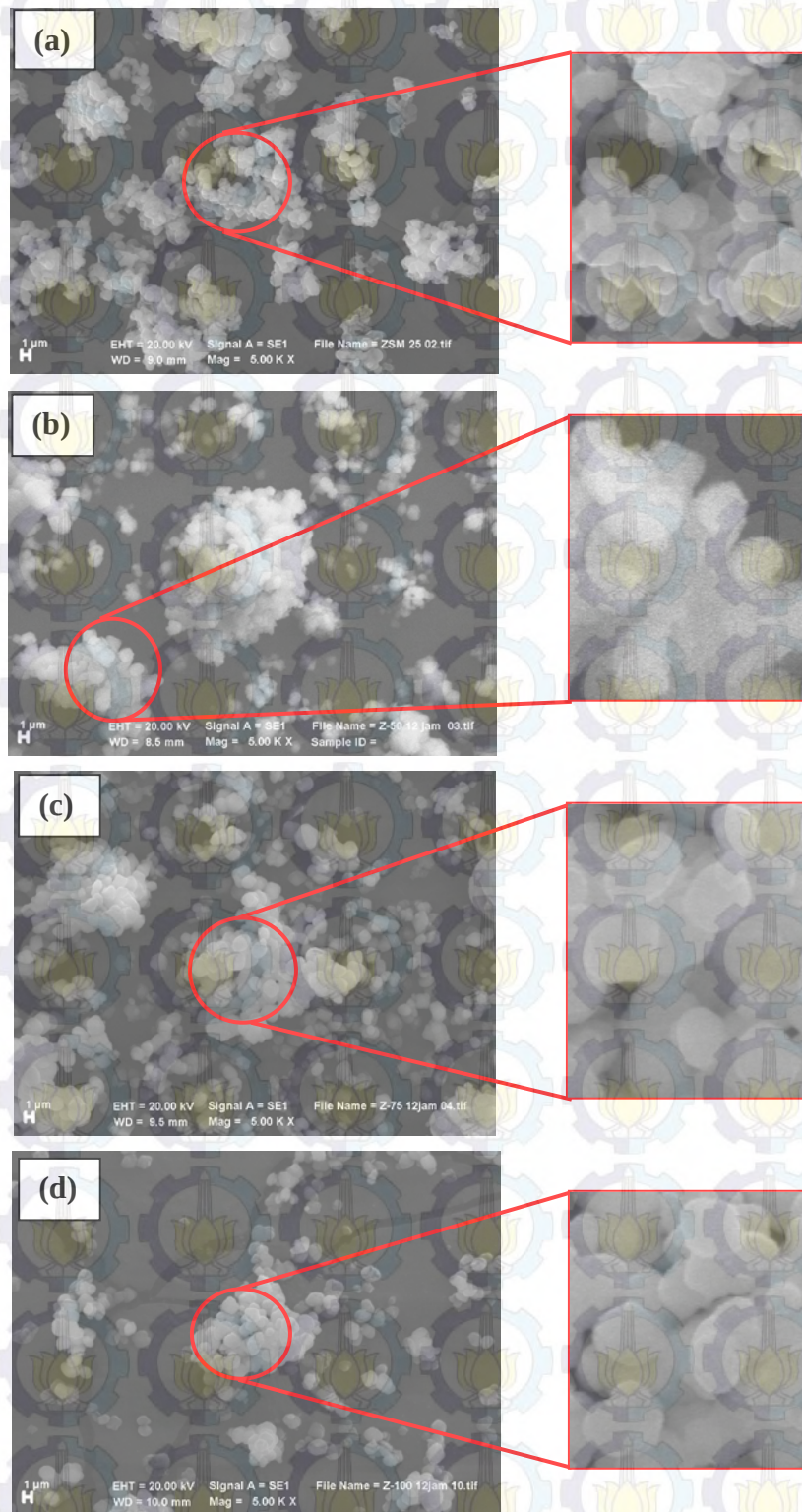
Berdasarkan Tabel 4.4 diketahui bahwa nilai kristalinitas sesuai dengan hasil analisis menggunakan teknik XRD. Kristalinitas tertinggi dimiliki oleh sampel Z-50

yaitu sebesar 0,704. Menurut Jansen dkk. (1984), nilai rasio absorpsi dari dua puncak sekitar 550 dan 450 cm^{-1} untuk zeolit ZSM-5 murni adalah 0,8. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel Z-50 hasil sintesis memiliki kemurnian dan kristalinitas yang baik.

4.3.3 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

Morfologi dan ukuran partikel dari sampel diamati dengan Scanning Electron Microscopy (SEM), sedangkan untuk mengetahui kandungan unsur-unsur yang terdapat pada sampel digunakan Energy Dispersive X-ray (EDX). Sampel yang diamati dengan teknik ini didasarkan pada hasil XRD yang memiliki fasa ZSM-5 murni, yaitu Z-25-48h+TPA, Z-50, Z-75, dan Z-100. Morfologi permukaan dari sampel tersebut diperlihatkan pada Gambar 4.3.

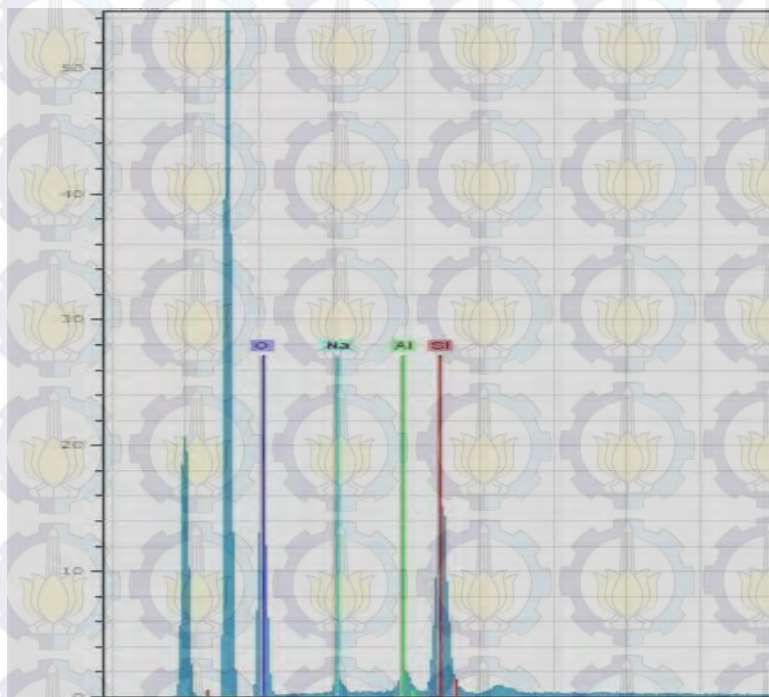
Sampel ZSM-5 dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ memiliki morfologi partikel tidak beraturan yang saling bergabung membentuk aglomerasi dengan ukuran partikel sekitar 400-800 nm (Gambar 4.3 (a)). Sementara itu, pada Gambar 4.3 (b-d) dari sampel ZSM-5 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50, 75, \text{ dan } 100$ menunjukkan morfologi berupa agregat dengan bentuk partikel spherical (bulat). Hasil ini sesuai dengan penelitian Rustam (2013) serta Khatamian dan Irani (2009), yang mensintesis ZSM-5 dari kaolin dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 90-100. Partikel ZSM-5 berbentuk spherical juga disintesis dari mineral palygorskite oleh Jiang dkk. (2014) dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 31$ dan waktu sintesis 12 jam. Penelitian Xue dkk. (2012) juga melaporkan bahwa ZSM-5 yang disintesis dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 60 dan 150 membentuk aglomerasi. Ukuran partikel sampel Z-50, Z-75 dan Z-100 berturut-turut adalah sekitar 1,4-1,7 μm ; 1,5-2,2 μm dan 1,1-2 μm . Partikel dengan ukuran nanometer dihasilkan pada sampel Z-25 yang kemungkinan dipengaruhi oleh konsentrasi templat yang digunakan, karena semakin tinggi konsentrasi templat maka ukuran partikel ZSM-5 semakin berkurang (Iwakai dkk., 2011).



Gambar 4. 3 Morfologi dari sampel (a) Z-25-48h+TPA, (b) Z-50, (c) Z-75 dan (d) Z-100

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada kisaran 50-100 diketahui kurang berpengaruh terhadap morfologi dan ukuran partikel dari ZSM-5. ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dari 50 sampai 100 memiliki morfologi yang serupa yaitu *spherical* yang bergabung membentuk aglomerasi dengan ukuran partikel sekitar 1-2 μm .

Analisis unsur-unsur yang terdapat dalam sampel ZSM-5 diukur dengan teknik EDX. Hasil spektrum EDX dari sampel ZSM-5 dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ditunjukkan pada Gambar 4.4. Hasil spektrum EDX menunjukkan bahwa sampel terdiri dari unsur-unsur yang digunakan sebagai prekursornya yaitu Si, Al, Na, dan O. Hal ini mengindikasikan bahwa selama proses sintesis tidak terbentuk unsur lain serta tidak terdapat pengotor dalam sampel hasil sintesis. Hasil EDX sampel lainnya ditunjukkan pada Tabel 4.5.



Gambar 4. 4 Hasil EDX sampel Z-50

Berdasarkan hasil pengukuran EDX pada Tabel 4.5 dapat diketahui bahwa rasio Si/Al dari produk ZSM-5 meningkat seiring dengan bertambahnya rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam gel campuran sintesis. Rasio Si/Al dalam produk sintesis diketahui lebih rendah daripada rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam gel campuran. Hal ini mengindikasikan

bahwa struktur ZSM-5 terbentuk dengan pemakaian sejumlah aluminium (Kim dkk., 2006).

Tabel 4. 5 Hasil EDX sampel ZSM-5 dengan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Sampel	Kadar unsur (% mol)				Si/Al
	Si	Al	Na	O	
Z-25-48h+TPA	0,24	0.08	0.14	5.5	2,91
Z-50	0,25	0.04	0.07	5.64	5,94
Z-75	0,41	0.03	0.05	5.42	13,80
Z-100	0,16	0.01	0.04	5.9	14,50

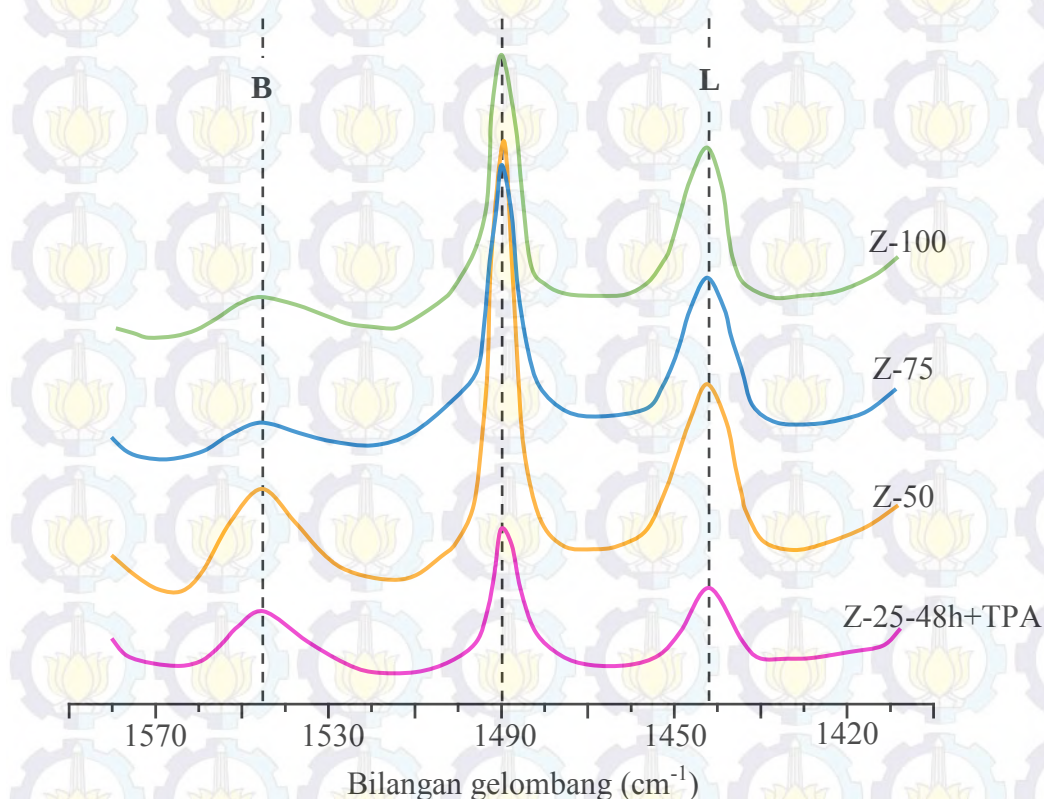
4.3.4 Uji Keasaman

Sampel H-ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diuji keasamannya dengan adsorpsi piridin. Jumlah piridin yang teradsorpsi diamati dengan teknik spektroskopi inframerah pada daerah $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Puncak yang muncul pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} menunjukkan sisi asam Lewis sedangkan pada bilangan gelombang 1540 cm^{-1} menunjukkan sisi asam Brønsted (Chester dan Derouane, 2009).

Molekul piridin yang berinteraksi dengan sisi asam Lewis akan membentuk kompleks ikatan koordinasi antara pasangan elektron bebas dari piridin dengan orbital kosong dari sampel. Interaksi ini akan memunculkan puncak serapan pada bilangan gelombang $1440\text{-}1452\text{ cm}^{-1}$. Sementara itu, molekul piridin yang berinteraksi dengan sisi asam Brønsted akan terprotonasi membentuk ion piridinium ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$) dan teradsorp pada bilangan gelombang inframerah spesifik antara $1540\text{-}1545\text{ cm}^{-1}$. Ion piridinium terbentuk karena proton dari gugus hidroksil yang terikat pada permukaan sampel didonorkan pada molekul piridin. Sedangkan puncak pada bilangan gelombang sekitar 1490 cm^{-1} disebabkan oleh adanya sisi asam Lewis dan Brønsted yang terkoordinasi pada piridin (Emeis, 1993).

Gambar 4.5 merupakan spektra inframerah piridin untuk sampel ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Semua sampel terlihat memiliki 3 puncak, yaitu pada bilangan gelombang sekitar 1444 , 1490 dan 1545 cm^{-1} . Hal ini mengindikasikan

bahwa semua sampel H-ZSM-5 hasil sintesis memiliki sisi asam Lewis dan Brønsted. Luas puncak dari pita Lewis dan Brønsted digunakan untuk menghitung jumlah sisi asamnya menggunakan persamaan 3.1 yang hasilnya ditunjukkan pada Tabel 4.6.



Gambar 4. 5 Spektra inframerah piridin untuk sampel ZSM-5 dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tabel 4. 6 Jumlah asam Lewis dan Brønsted pada sampel H-ZSM-5

Sampel	Keasaman (mmol/g)	
	Lewis (L)	Brønsted (B)
Z-25-48h+TPA	0,6948	0,7248
Z-50	0,9533	0,8809
Z-75	0,9467	0,5278
Z-100	0,9146	0,5751

Berdasarkan Tabel 4.6 terlihat bahwa jumlah sisi asam Brønsted menurun dengan bertambahnya rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Hal ini disebabkan oleh pusat inti asam katalis ZSM-5 terletak pada kerangka atom Al. Semakin besar jumlah atom Al, maka semakin banyak ion hidrogen yang menyeimbangkan muatan negatif dalam kerangka

akibat kehadiran $[\text{AlO}_4]^{5-}$ membentuk sisi asam Brønsted (Smart dan Moore, 1993). Sementara itu, jumlah sisi asam Lewis terlihat tidak jauh berbeda. Hasil ini sesuai dengan laporan Shirazi dkk. (2008) dan Osman dkk. (2013).

Apabila dihubungkan dengan kristalinitas, jumlah sisi asam Brønsted memiliki nilai yang sebanding dengan kristalinitasnya (Tabel 4.7). Jadi, semakin tinggi kristalinitas ZSM-5 maka semakin banyak sisi asamnya. Oleh karena itu, sampel Z-50 yang memiliki kristalinitas paling tinggi, memiliki keasaman yang paling besar. Hal ini sesuai dengan hasil yang dilaporkan oleh Kumar dkk. (2002) yang menyatakan bahwa keasaman suatu katalis meningkat karena meningkatnya kristalinitas.

Tabel 4. 7 Hubungan Kristalinitas dengan jumlah asam Brønsted pada sampel ZSM-5 dengan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Sampel	Kristalinitas (%)	Jumlah sisi asam Brønsted (mmol/g)
Z-25-48h+TPA	51,68	0,7248
Z-50	100	0,8809
Z-75	46,56	0,5278
Z-100	50,88	0,5751

4.3.5 Aktivitas Katalitik

Untuk mengetahui aktivitas dari katalis, maka dilakukan uji aktivitas melalui reaksi esterifikasi asam lemak bebas dalam minyak kemiri sunan. Kandungan asam lemak bebas yang tinggi dalam minyak dapat menurunkan yield pada pembuatan biodiesel (Lam dkk., 2010). Oleh karena itu, preparasi minyak kemiri sunan perlu dilakukan sebelumnya untuk menurunkan kadar asam lemak bebasnya. Penurunan asam lemak bebas dapat dilakukan dengan reaksi esterifikasi yang mengubah asam lemak bebas menjadi metil ester.

Uji aktivitas katalis melalui reaksi esterifikasi minyak kemiri sunan dilakukan sesuai dengan metode Masduki (2014). Uji dilakukan dalam seperangkat alat refluks dengan berat katalis 3% dari berat minyak dan 2:1 rasio berat metanol terhadap minyak. Reaksi dilakukan pada suhu 60°C dengan kecepatan pengadukan 800 rpm selama 15, 30, 60, dan 120 menit. Pengaruh rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dari katalis dan

waktu reaksi dipelajari untuk mengetahui jumlah penurunan asam lemak bebas pada minyak kemiri sunan.

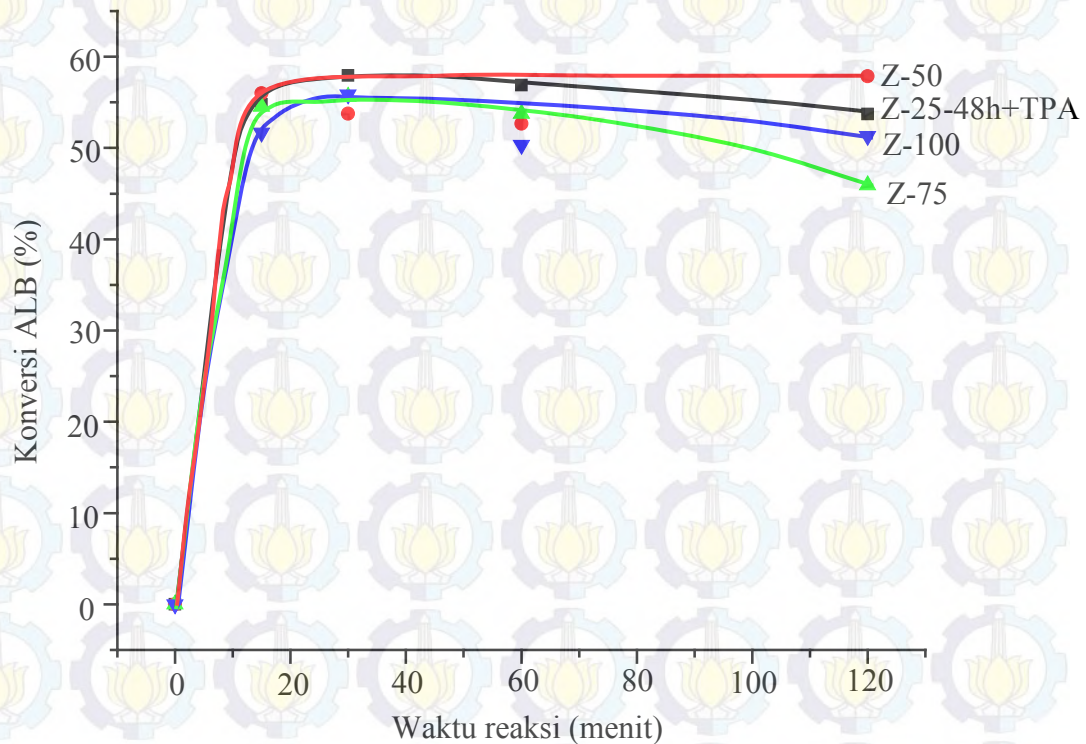
Reaksi esterifikasi diawali dengan memasukkan minyak kedalam labu leher tiga dan dipanaskan sampai suhu 60 °C. Pada sistem lain, metanol dengan katalis diaduk dan dipanaskan sampai metanol sebagian menguap pada tutup. Setelah kondisi campuran metanol dan katalis tercapai selanjutnya dimasukkan pada labu leher tiga yang telah berisi minyak. Waktu reaksi dihitung tepat saat suhu campuran stabil pada 60 °C.

Campuran hasil reaksi disentrifuge untuk memisahkan antara katalis, fase minyak dan fase metanol. Fase minyak yang telah terpisah (hasil reaksi) kemudian dititrasi untuk mengetahui sisa ALB yang belum terkonversi menjadi metil ester. Titrasi dilakukan dengan cara mencampurkan hasil reaksi dengan isopropanol sebagai pelarut, yang sebelumnya telah dinetralkan dengan NaOH. Selanjutnya sampel dititrasi dengan NaOH dan titrasi dihentikan saat sampel yang berwarna kuning jernih berubah menjadi merah muda keruh yang menandakan bahwa asam lemak bebas telah habis bereaksi dengan NaOH. Banyaknya volume NaOH digunakan untuk menghitung persen konversi penurunan ALB dalam minyak kemiri sunan. Besarnya konversi ini mengindikasikan bahwa katalis memiliki aktivitas yang tinggi.

Volume NaOH yang dibutuhkan untuk titrasi ditampilkan pada lampiran, sedangkan konversi ALB dapat dilihat pada Gambar 4.6. Berdasarkan Gambar 4.6 terlihat bahwa semua sampel katalis ZSM-5 menunjukkan pola kenaikan konversi yang signifikan pada waktu reaksi 15 menit dan setelah itu semua katalis memiliki pola yang datar. Hal ini mengindikasikan bahwa reaksi esterifikasi pada penelitian ini sudah setimbang setelah waktu reaksi 15 menit.

Grafik pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa terjadi fluktuasi pada hasil konversi. Hal ini dikarenakan reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang reversibel, semakin lama waktu reaksi maka produk yang terbentuk dimungkinkan akan kembali lagi menjadi reaktan (Gan dkk., 2010). Pada waktu reaksi 120 menit terlihat bahwa katalis Z-50 memiliki konversi yang tinggi, sedangkan pada katalis yang lain terlihat mengalami penurunan hasil konversi. Hal ini menunjukkan bahwa stabilitas katalis Z-

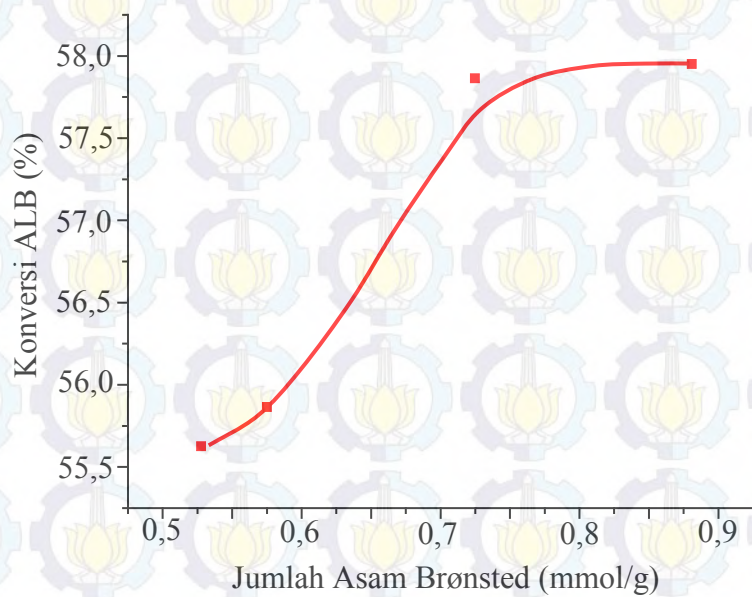
50 paling baik diantara katalis yang lain, karena katalis Z-50 memiliki kristalinitas paling tinggi.



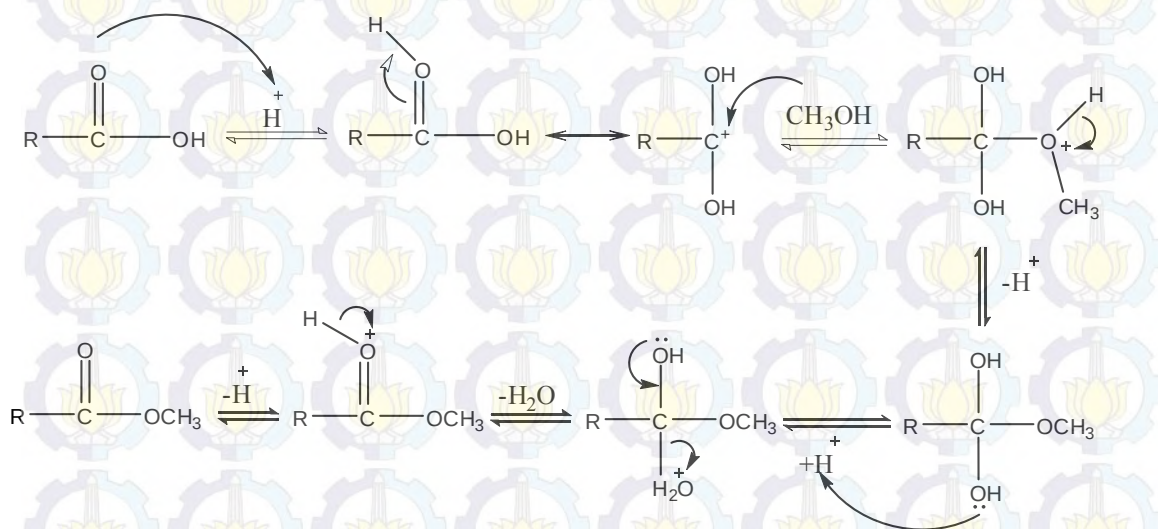
Gambar 4. 6 Konversi ALB dengan katalis ZSM-5 variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Hubungan antara sisi asam katalis dan konversi asam lemak bebas ditunjukkan pada Gambar 4.7. Berdasarkan grafik pada Gambar 4.7 terlihat bahwa kenaikan konversi ALB tidak begitu signifikan dengan bertambahnya jumlah asam Brønsted katalis. Hasil ini sesuai dengan jumlah sisi asam Brønsted pada katalis yang menunjukkan nilainya juga tidak jauh berbeda. Hal ini mengindikasikan bahwa jumlah katalis sudah optimum pada reaksi esterifikasi ini.

Adapun mekanisme reaksi yang terjadi pada esterifikasi asam lemak bebas ditunjukkan pada Gambar 4.8. Tahapan pertama adalah proses gugus karbonil diprotonasi oleh katalis H-ZSM-5. Selanjutnya, metanol menyerang gugus karbonil yang telah terprotonasi. Proses terakhir adalah pembentukan produk metil ester sekaligus lepasnya H^+ yang bersumber dari katalis H-ZSM-5 (Solomon dan Fryhle, 2004).



Gambar 4. 7 Hubungan keasaman katalis ZSM-5 dengan konversi ALB



Gambar 4. 8 Mekanisme reaksi esterifikasi asam lemak bebas dalam minyak kemiri sunan dengan katalis H-ZSM-5

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

ZSM-5 telah berhasil disintesis dari kaolin tanpa pra-perlakuan dan ludox dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25-100. ZSM-5 yang memiliki rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ dapat terbentuk dengan penggunaan templat yang lebih besar yaitu $\text{TPABr}/\text{SiO}_2 = 0,3$ dan waktu kristalisasi yang lebih lama yaitu 48 jam. Berdasarkan hasil analisis menggunakan teknik difraksi sinar-X dan spektroskopi FTIR menunjukkan bahwa ZSM-5 dengan rasio mol Si/Al 50 memiliki kristalinitas tertinggi yaitu 100%. Sementara itu, berdasarkan analisis SEM-EDX semua sampel ZSM-5 memiliki morfologi yang serupa yaitu *spherical* yang bergabung membentuk aglomerasi dengan ukuran partikel sekitar 1-2 μm . ZSM-5 yang telah ditukar ion diketahui memiliki sisi asam brosted dan lewis dengan jumlah sisi asam Brønsted tertinggi 0,88 mmol/g, yaitu dimiliki sampel ZSM-5 dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50. Uji aktivitas katalitik dilakukan untuk reaksi esterifikasi asam lemak bebas pada minyak kemiri sunan dan diketahui bahwa reaksi mengalami kesetimbangan setelah 15 menit dengan konversi tertinggi sekitar 57,95%.

5.2 Saran

Perlu dilakukan studi lanjutan dengan variasi rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang lebih tinggi agar terlihat pengaruhnya terhadap karakteristik ZSM-5. Aktivitas katalitik dari katalis juga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang faktor lain yang mempengaruhi besarnya konversi yang dihasilkan, seperti jumlah katalis atau rasio molar metanol/ minyak.

“halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Adamis Z. and Williams R. B. (2005) *Bentonite, kaolin, and selected clay minerals.*, World Health Organization, Geneva.
- Aghabarari B. and Dorostkar N. (2014) Modified bentonite as catalyst for esterification of oleic acid and ethanol. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 1468–1473.
- Akolekar D., Chaffee A. and Howe R. F. (1997) The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites* **19**, 359–365.
- Ali M. (2003) Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites having variable silicon-to-aluminum ratios. *Appl. Catal. Gen.* **252**, 149–162.
- Barrer R. M. (1981) Zeolites and their synthesis. *Zeolites* **1**, 130–140.
- Barthomeuf D. (1987) Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis. *Mater. Chem. Phys.* **17**, 49–71.
- Chandrasekhar S. and Pramada P. N. (2004) Kaolin-based zeolite Y, a precursor for cordierite ceramics. *Appl. Clay Sci.* **27**, 187–198.
- Chareonpanich M., Namto T., Kongkachuichay P. and Limtrakul J. (2004) Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash. *Fuel Process. Technol.* **85**, 1623–1634.
- Cheng Y., Wang L.-J., Li J.-S., Yang Y.-C. and Sun X.-Y. (2005) Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. *Mater. Lett.* **59**, 3427–3430.
- Chester A. W. and Derouane E. G. (2009) *Zeolite characterization and catalysis.*, Springer.
- Chung K.-H., Chang D.-R. and Park B.-G. (2008) Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. *Bioresour. Technol.* **99**, 7438–7443.
- Chung K.-H. and Park B.-G. (2009) Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. *J. Ind. Eng. Chem.* **15**, 388–392.
- Costa A. A., Braga P. R. S., de Macedo J. L., Dias J. A. and Dias S. C. L. (2012) Structural effects of WO₃ incorporation on USY zeolite and application to free fatty acids esterification. *Microporous Mesoporous Mater.* **147**, 142–148.

- Cundy C. S. and Cox P. A. (2003) The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev.* **103**, 663–702.
- Cundy C. S. and Cox P. A. (2005) The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.* **82**, 1–78.
- Emeis C. A. (1993) Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.* **141**, 347–354.
- Farneth W. E. and Gorte R. J. (1995) Methods for characterizing zeolite acidity. *Chem. Rev.* **95**, 615–635.
- Feng H., Li C. and Shan H. (2009) In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. *Appl. Clay Sci.* **42**, 439–445.
- Feng Y., He B., Cao Y., Li J., Liu M., Yan F. and Liang X. (2010) Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour. Technol.* **101**, 1518–1521.
- Gan S., Ng H. K., Ooi C. W., Motala N. O. and Ismail M. A. F. (2010) Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresour. Technol.* **101**, 7338–7343.
- Grieken V. R., Sotelo J. L., Menendez J. M. and Melero J. A. (2000) Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. *Microporous Mesoporous Mater.* **39**, 135–147.
- Holilah (2013) Optimasi Produksi Biodiesel dari Minyak Kemiri Sunan (Reutealis trisperma Oil) dengan Katalis NaOH. Thesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Holmes S. M., Khoo S. H. and Kovo A. S. (2011) The direct conversion of impure natural kaolin into pure zeolite catalysts. *Green Chem.* **13**, 1152.
- Ilgen O. (2014) Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. *Fuel Process. Technol.* **124**, 134–139.
- Iwakai K., Tago T., Konno H., Nakasaka Y. and Masuda T. (2011) Preparation of nano-crystalline MFI zeolite via hydrothermal synthesis in water/surfactant/organic solvent using fumed silica as the Si source. *Microporous Mesoporous Mater.* **141**, 167–174.

Jacobs P. A., Beyer H. K. and Valyon J. (1981) Properties of the end members in the Pentasil-family of zeolites: characterization as adsorbents. *Zeolites* **1**, 161–168.

Jansen J. C., Van der Gaag F. J. and Van Bekkum H. (1984) Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by ir spectroscopy. *Zeolites* **4**, 369–372.

Jeenpadiphat S. and Tungasmita D. N. (2014) Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over an acid-activated bentonite catalyst. *Appl. Clay Sci.* **87**, 272–277.

Jiang Y., Lu J., Sun K., Ma L. and Ding J. (2013) Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. *Energy Convers. Manag.* **76**, 980–985.

Kakali G., Perrak T., Tsivilis S. and Badogiannis E. (2001) Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the puzzolanic activity. *Appl. Clay Sci.* **20**, 73–80.

Karimi R., Bayati B., Charchi Aghdam N., Ejtemaee M. and Babaluo A. A. (2012) Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent. *Powder Technol.* **229**, 229–236.

Khatamian M. and Irani M. (2009) Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolite using kaolin and investigation of kaolin content, crystallization time and temperature changes on the size and crystallinity of products. *J. Iran. Chem. Soc.* **6**, 187–194.

Kim D. (2003) Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from serpentine. *Appl. Clay Sci.* **24**, 69–77.

Kovo A. S., Hernandez O. and Holmes S. M. (2009) Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko Kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. *J. Mater. Chem.* **19**, 6207.

Kulkarni S. B., Shiralkar V. P., Kotasthanc A. N., Borade R. B. and Ratnasamy P. (1982) Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites. *Zeolites* **2**, 313–318.

Kumar N., Nieminen V., Demirkan K., Salmi T., Yu. Murzin D. and Laine E. (2002) Effect of synthesis time and mode of stirring on physico-chemical and catalytic properties of ZSM-5 zeolite catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **235**, 113–123.

- Lam M. K., Lee K. T. and Mohamed A. R. (2010) Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnol. Adv.* **28**, 500–518.
- Liu C., Kong D. and Guo H. (2014) The morphology control of zeolite ZSM-5 by regulating the polymerization degree of silicon and aluminum sources. *Microporous Mesoporous Mater.* **193**, 61–68.
- Liu X. M., Yan Z. F. and Wang H. P. (2002) In-situ synthesis of NaY zeolite with coal based clay. *J. Univ. Pet. China* **26**, 94–100.
- Liu Y., Lotero E. and Goodwin Jr J. G. (2006) Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *J. Mol. Catal. Chem.* **245**, 132–140.
- Lobo R. F. (2003) *Introduction to the structural chemistry of zeolites.*, Marcel Dekker: New York.
- Ma Z. L., Zhao T. B. and Zong B. N. (2004) Synthesis, characterization and catalytic property of the co-crystalline zeolite of ZSM-5 and mordenite. *Acta Pet. Sin. Pet. Process. Sect.* **20**, 21–27.
- Marchetti J. M. and Errazu A. F. (2008) Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. *Fuel* **87**, 3477–3480.
- Martens J. A. and Jacobs P. A. (1987) *Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites.*, Elsevier.
- Masduki (2014) Sintesis katalis H-ZSM-5 dengan variasi waktu hidrotermal dan aktivitas katalitik pada reaksi esterifikasi minyak kemiri sunan (Reutealis Trisperma). Thesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Mohamed M. M., Zidan F. I. and Thabet M. (2008) Synthesis of ZSM-5 zeolite from rice husk ash: Characterization and implications for photocatalytic degradation catalysts. *Microporous Mesoporous Mater.* **108**, 193–203.
- Mohamed R. M., Aly H. M., El-Shahat M. F. and Ibrahim I. A. (2005) Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **79**, 7–12.
- Mostowicz R. and Sand L. B. (1982) Crystallization of ZSM-5 with relatively high $(\text{Me}^{2+}/\text{O}^{2-})_{\text{TPA}}$ reactant ratios. *Zeolites* **2**, 143–146.
- Do Nascimento L. A. S., Tito L. M. Z., Angélica R. S., da Costa C. E. F., Zamian J. R. and da Rocha Filho G. N. (2011) Esterification of oleic acid over solid acid

- catalysts prepared from Amazon flint kaolin. *Appl. Catal. B Environ.* **101**, 495–503.
- Niwa M., Katada N. and Okumura K. (2010) *Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties.*, Springer.
- Oliveira C. F., Dezaneti L. M., Garcia F. A. C., de Macedo J. L., Dias J. A., Dias S. C. L. and Alvim K. S. P. (2010) Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia☆. *Appl. Catal. Gen.* **372**, 153–161.
- Osman M., Atanda L., Hossain M. M. and Al-Khattaf S. (2013) Kinetics modeling of disproportionation and ethylation of ethylbenzene over HZSM-5: Effects of SiO₂/Al₂O₃ ratio. *Chem. Eng. J.* **222**, 498–511.
- Otadi M., Shahraki A., Goharrokhi M. and Bandarchian F. (2011) Reduction of Free Fatty Acids of Waste Oil by Acid-Catalyzed Esterification. *Procedia Eng.* **18**, 168–174.
- Pan F., Lu X., Wang Y., Chen S., Wang T. and Yan Y. (2014) Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite from coal-series kaolinite. *Mater. Lett.* **115**, 5–8.
- Panpa W. and Jinawath S. (2009) Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. *Appl. Catal. B Environ.* **90**, 389–394.
- Park Y.-M., Lee D.-W., Kim D.-K., Lee J.-S. and Lee K.-Y. (2008) The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *Catal. Today* **131**, 238–243.
- Patel A. and Brahmkhatri V. (2013) Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports. *Fuel Process. Technol.* **113**, 141–149.
- Peters T., Benes N., Holmen A. and Keurentjes J. (2006) Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. *Appl. Catal. Gen.* **297**, 182–188.
- Pirutko L. ., Uriarte A. ., Chernyavsky V. ., Kharitonov A. . and Panov G. . (2001) Preparation and catalytic study of metal modified TS-1 in the oxidation of benzene to phenol by N₂O. *Microporous Mesoporous Mater.* **48**, 345–353.
- Prasad M. S., Reid K. J. and Murray H. H. (1991) Kaolin: processing, properties and applications. *Appl. Clay Sci.* **6**, 87–119.

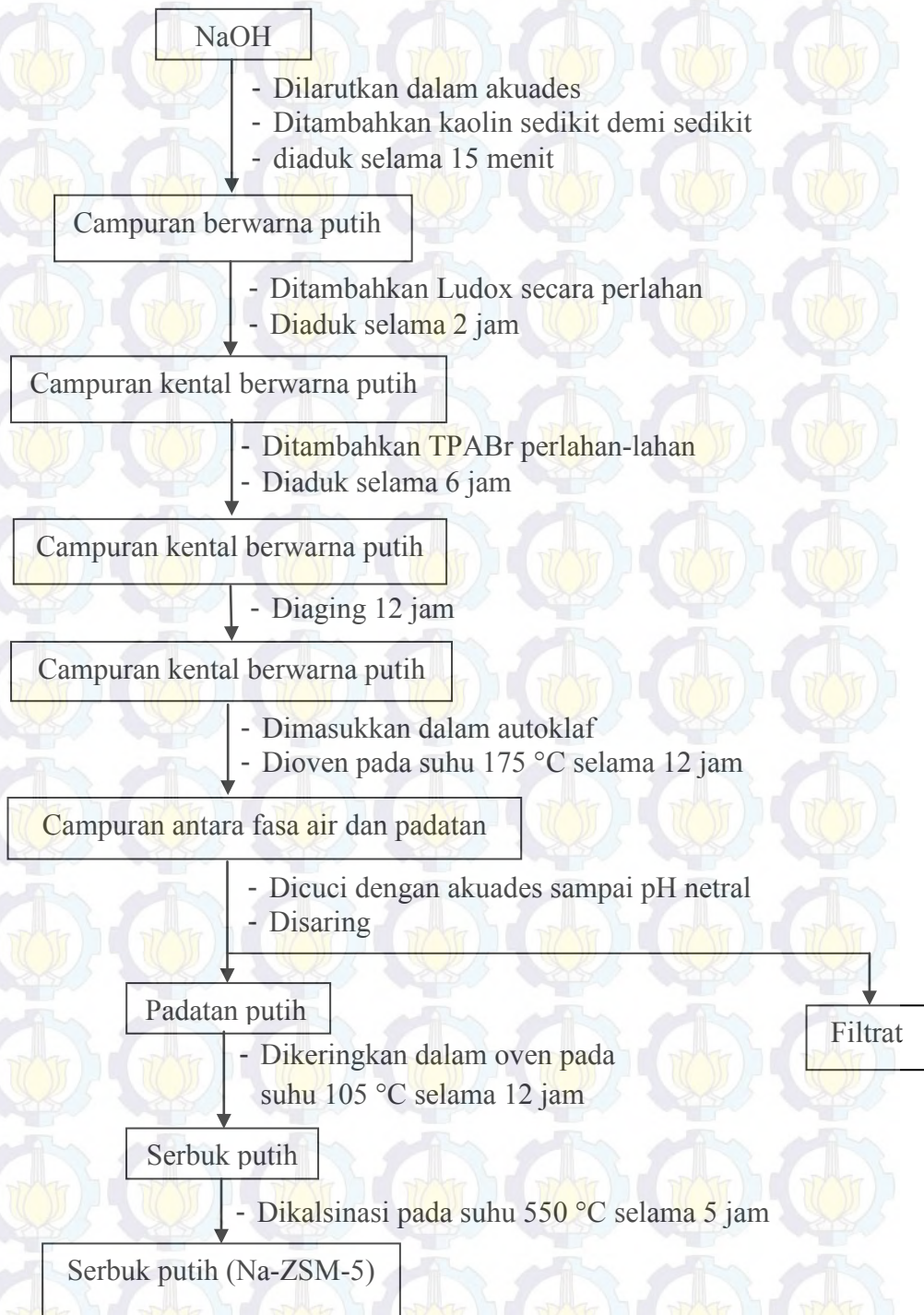
- Prasetyoko D., Ayunanda N., Fansuri H., Hartanto D. and Ramli Z. (2012) Phase Transformation of Rice Husk Ash in the Synthesis of ZSM-5 without Organic Template. *ITB J. Sci.* **44**, 250–262.
- Rahimi N. and Karimzadeh R. (2011) Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl. Catal. Gen.* **398**, 1–17.
- Rayalu S. S., Udhoji J. S., Meshram S. U., Naidu R. R. and Devotta S. (2005) Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy. *Curr. Sci.* **89**, 2147.
- Romannikov V. N., Mastikhin V. M., Holvcevar S. and Dr\vizaj B. (1983) Laws observed in the synthesis of zeolites having the structure of ZSM-5 and varying chemical composition. *Zeolites* **3**, 311–320.
- Rustam (2013) Synthesis and characterization of ZSM-5 directly from kaolin in the present of organic template (TPABr & TPAOH). Thesis, Intitut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Septiyana B. (2013) Sintesis ZSM-5 Berbahan Dasar Kaolin Menggunakan Metode Hidrotermal. Thesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Shiralkar V. P. and Clearfield A. (1989) Synthesis of the molecular sieve ZSM-5 without the aid of templates. *Zeolites* **9**, 363–370.
- Shirazi L., Jamshidi E. and Ghasemi M. R. (2008) The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Cryst. Res. Technol.* **43**, 1300–1306.
- Sibilia P. (1996) *Guide to material characterization and chemical analysis*. Second., John Willey-VCH, New York.
- Singh R. and Dutta P. K. (2003) MFI: a case study of zeolite synthesis. *Handb. Zeolite Sci. Technol.*, 21–63.
- Smart L. and Moore E. (1993) *Solid State Chemistry*. First Edition., Chapman and Hall University and Proffesional Division, London.
- Solomon T. W. G. and Fryhle C. B. (2004) *Organic Chemistry 8th Edition.*, John Wiley & Sons, Inc.
- Syafaruddin and Wahyudi A. (2012) Potensi Varietas Unggul Kemiri Sunan sebagai Sumber Energi Bahan Bakar Nabati. *Balai Penelit. Tanam. Ind. Dan Penyeagar* **11**, 59–67.

- Thiruvengadaravi K. V., Nandagopal J., Baskaralingam P., Sathya Selva Bala V. and Sivanesan S. (2012) Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Fuel* **98**, 1–4.
- Treacy M. M., Higgins J. B., von Ballmoos R., Association I. Z. and Commission S. (1996) *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites.*, Elsevier New York.
- Tuan H. T., Bae I.-K., Jang Y.-N., Chae S.-C., Chae Y.-B. and Suhr D.-S. (2010) Hydrothermal synthesis of ZSM-5 zeolite using siliceous mudstone. *J. Ceram. Process. Res.* **11**, 204–208.
- Wang P., Shen B. and Gao J. (2007a) Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite and its catalytic performance in FCC gasoline aromatization. *Catal. Today* **125**, 155–162.
- Wang P., Shen B., Shen D., Peng T. and Gao J. (2007b) Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite/kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization. *Catal. Commun.* **8**, 1452–1456.
- Weitkamp J. (2000) Zeolites and catalysis. *Solid State Ion.* **131**, 175–188.
- Weitkamp J. and Puppe L. eds. (1999) *Catalysis and Zeolites.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Xu B., Sievers C., Hong S., Prins R. and Vanbokhoven J. (2006) Catalytic activity of Brønsted acid sites in zeolites: Intrinsic activity, rate-limiting step, and influence of the local structure of the acid sites. *J. Catal.* **244**, 163–168.
- Xue T., Chen L., Wang Y. M. and He M.-Y. (2012) Seed-induced synthesis of mesoporous ZSM-5 aggregates using tetrapropylammonium hydroxide as single template. *Microporous Mesoporous Mater.* **156**, 97–105.
- Zaarour M., Dong B., Naydenova I., Retoux R. and Mintova S. (2013) Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous Mesoporous Mater.*

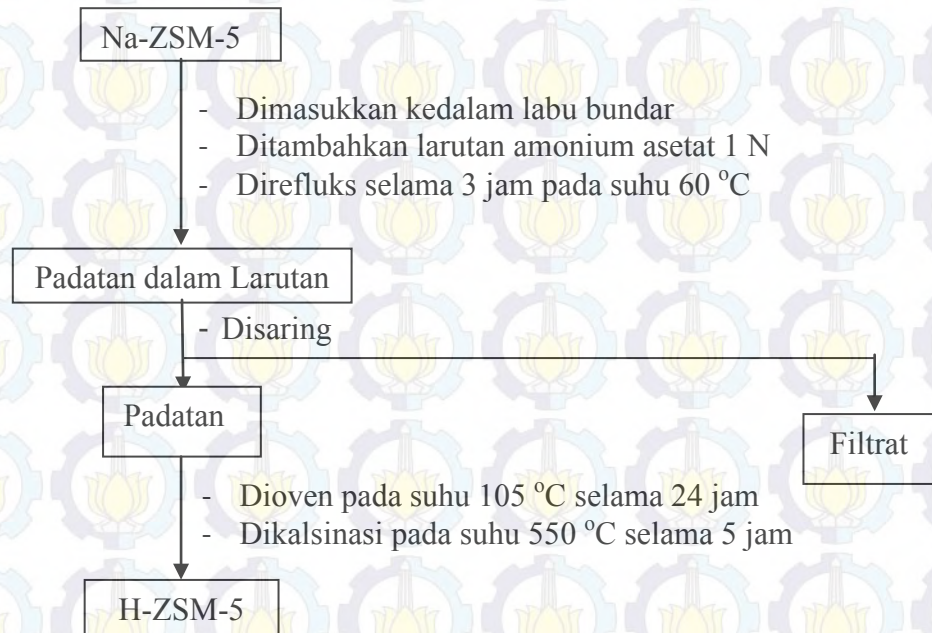
“halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

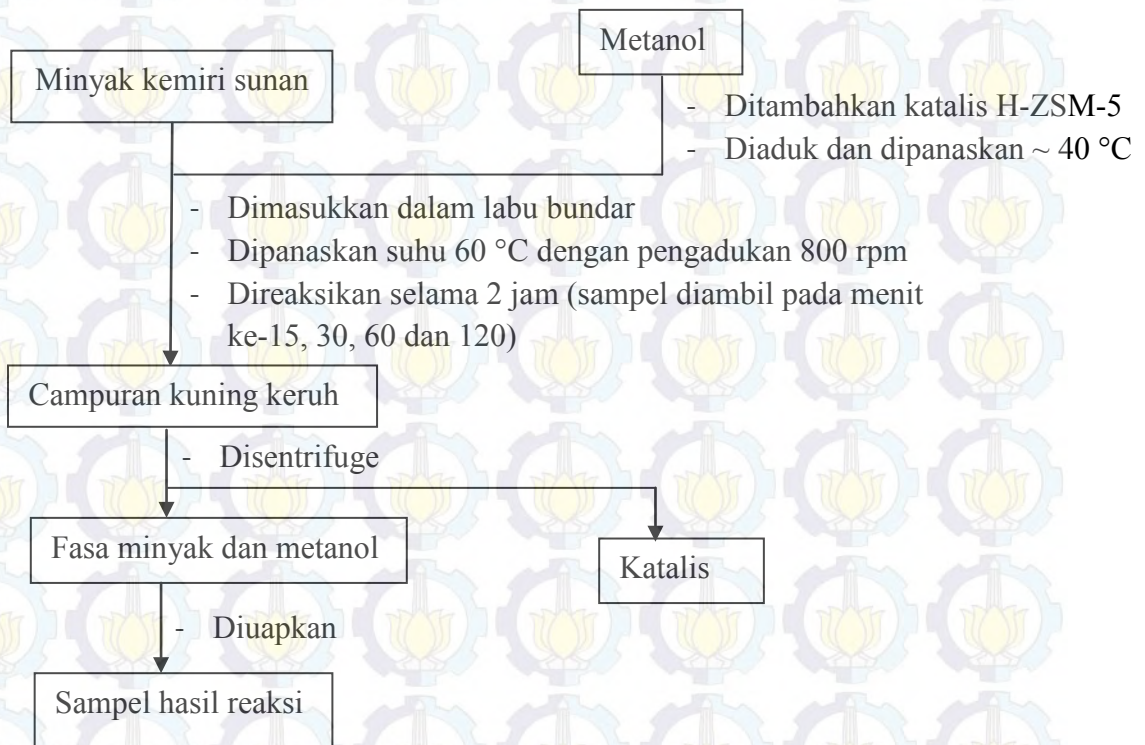
1. Sintesis ZSM-5



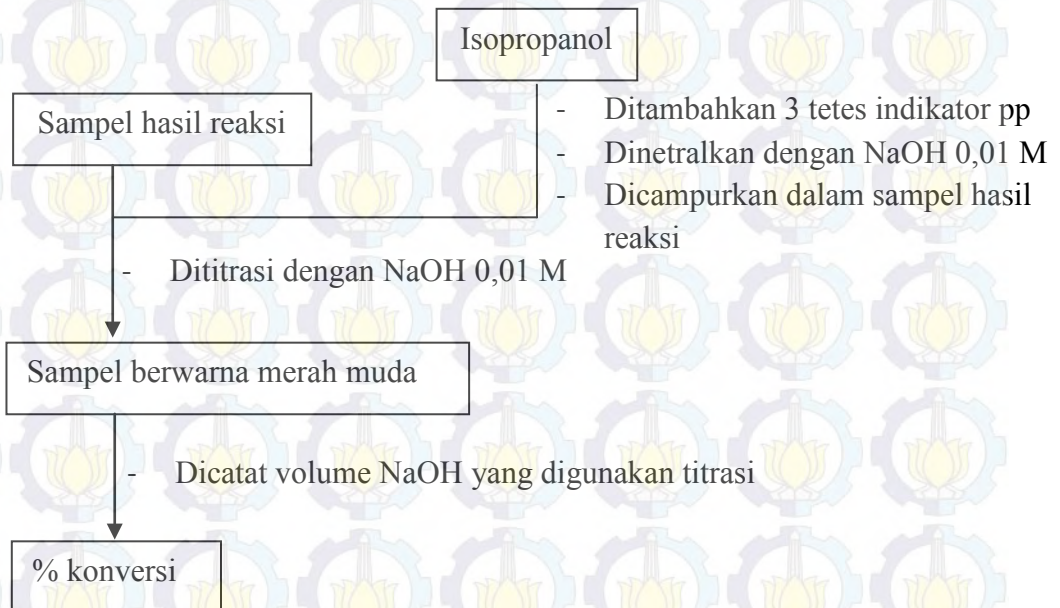
2. Pertukaran Kation



3. Reaksi Esterifikasi



4. Penentuan Konversi Asam Lemak Bebas (ALB)



5. Perhitungan Massa Campuran Sintesis ZSM-5

Perbandingan komposisi molar campuran:

10 Na ₂ O: 100 SiO ₂ : 4 Al ₂ O ₃ : 1800 H ₂ O: 20 TPABr	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25)
10 Na ₂ O: 100 SiO ₂ : 2 Al ₂ O ₃ : 1800 H ₂ O: 20 TPABr	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 50)
10 Na ₂ O: 100 SiO ₂ : 1,333 Al ₂ O ₃ : 1800 H ₂ O: 20 TPABr	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 75)
10 Na ₂ O: 100 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 1800 H ₂ O: 20 TPABr	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 100)

Semua dibagi dengan 520

- Perhitungan massa untuk rasio SiO₂/Al₂O₃ = 25

➤ 0,019 mol Na₂O

$$\begin{aligned}\text{Massa NaOH} &= 0,019 \times 40 \times 2 \\ &= 1,538 \text{ g}\end{aligned}$$

➤ 0,00769 mol Al₂O₃

$$\begin{aligned}\text{Massa} &= 0,00769 \times 101,96 \\ &= 0,784 \text{ g}\end{aligned}$$

Al₂O₃ disuplai dari kaolin 22%

$$\begin{aligned}\text{Massa kaolin} &= 0,784 / 0,22 \\ &= 3,565 \text{ g}\end{aligned}$$

➤ 0,192 mol SiO₂

$$\begin{aligned}\text{Massa} &= 0,192 \times 60,08 \\ &= 11,554 \text{ g}\end{aligned}$$

Sudah disuplai dari kaolin 57% $\approx 0,57 \times 3,565 = 2,032$

$$\text{Kekurangan SiO}_2 = 11,554 - 2,032 = 9,522$$

SiO₂ disuplai dari ludox 30%

$$\begin{aligned}\text{Massa ludox} &= 9,522 / 0,3 \\ &= 31,74 \text{ g}\end{aligned}$$

➤ 3,462 mol H₂O

$$\begin{aligned}\text{Massa H}_2\text{O} &= 3,462 \times 18 \\ &= 62,308 \text{ g}\end{aligned}$$

Telah disuplai dari ludox 70% $\approx 0,7 \times 31,74 = 22,218$

H₂O disuplai dari akuademin

$$\text{Massa akuademin} = 62,308 - 22,218$$

$$= 40,09 \text{ g}$$

➤ 0,038 mol TPABr

$$\text{Massa TPABr} = 0,038 \times 266$$

$$= 10,23 \text{ g}$$

Hasil perhitungan massa untuk rasio SiO₂/Al₂O₃ = 25, 50, 75 dan 100 dimasukkan kedalam tabel berikut:

Rasio SiO ₂ /Al ₂ O ₃	NaOH (g)	Kaolin (g)	Ludox (g)	TPABr (g)	Akuademin (g)
25	1,538	3,565	31,740	10,230	40,090
50	1,538	1,783	35,127	10,230	37,717
75	1,538	1,188	36,257	10,230	36,926
100	1,538	0,8913	36,820	10,230	36,534

6. Perhitungan Jumlah Sisi Asam Lewis dan Brønsted

Jumlah sisi asam dapat dihitung dengan persamaan yang dikembangkan oleh Emeis (1993).

$$\text{Jumlah sisi asam} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{B \times L}{k \times g} \times 10^{-3}$$

Keterangan:

Koefisien asam Lewis (k) = 1,42 cm.mmol⁻¹

Koefisien asam Brønsted (k) = 1,88 cm.mmol⁻¹

B = Luas puncak pita Lewis atau Brønsted (cm⁻¹)

L = Luas disk sampel (cm²)

g = Berat disk sampel (g)

Contoh perhitungan untuk sampel katalis Z-25

Diketahui:

- B Lewis = 10,18037
- B Brønsted = 14,06020
- L = 0,785
- g = 0,0081

maka:

- Jumlah Sisi Asam Lewis (mmol/g)

$$\text{Jumlah asam Lewis} = \frac{B \times L}{k \times g} \times 10^{-3}$$

$$\text{Jumlah asam Lewis} = \frac{10,18037 \times 0,785}{1,42 \times 0,0081} \times 10^{-3}$$

$$\text{Jumlah asam Lewis} = 0,6948$$

- Jumlah Sisi Asam Brønsted (mmol/g)

$$\text{Jumlah asam Brønsted} = \frac{B \times L}{k \times g} \times 10^{-3}$$

$$\text{Jumlah asam Brønsted} = \frac{14,06020 \times 0,785}{1,88 \times 0,0081} \times 10^{-3}$$

$$\text{Jumlah asam Brønsted} = 0,7248$$

Hasil perhitungan untuk katalis Z-25, Z-50, Z-75 dan Z-100 dimasukkan kedalam tabel berikut:

Sampel	L (cm ²)	g (gram)	Luas Lewis (cm ⁻¹)	Luas Brønsted (cm ⁻¹)	Jumlah asam Lewis (mmol/g)	Jumlah asam Brønsted (mmol/g)
Z-25	0,785	0,0081	10,18037	14,06020	0,6948	0,7248
Z-50	0,785	0,0117	20,17596	24,68315	0,9533	0,8809
Z-75	0,785	0,0117	20,03627	14,78916	0,9467	0,5278
Z-100	0,785	0,0117	19,35690	16,11452	0,9146	0,5751

7. Perhitungan konversi Asam Lemak Bebas (ALB) minyak kemiri sunan

Konversi ALB ditentukan dengan cara menghitung nilai ALB awal dan nilai ALB sesudah reaksi. Persen ALB dan konversi dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ ALB} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times Mr_{\text{ALB}}}{m_{\text{sampel}} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi ALB} = \frac{\text{ALB}_{\text{awal}} - \text{ALB}_{\text{akhir}}}{\text{ALB}_{\text{awal}}} \times 100\%$$

➤ Asam lemak bebas minyak kemiri sunan (ALB awal)

Diketahui:

- Massa minyak = 0,2 gram
- $V_{\text{NaOH } 1} = 14,10 \text{ ml}$
- $V_{\text{NaOH } 2} = 14,20 \text{ ml}$
- $V_{\text{NaOH rata-rata}} = 14,15 \text{ ml}$

Maka:

$$\% \text{ ALB} = \frac{14,15 \times 0,00977 \times 282,47}{0,2 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ ALB} = 19,5251$$

➤ Asam lemak bebas minyak kemiri sunan setelah reaksi 15 menit menggunakan katalis Z-25 (ALB akhir)

Diketahui:

- Massa minyak = 0,2 gram
- $V_{\text{NaOH } 1} = 6,45 \text{ ml}$
- $V_{\text{NaOH } 2} = 6,35 \text{ ml}$
- $V_{\text{NaOH rata-rata}} = 6,4 \text{ ml}$

Maka:

$$\% \text{ ALB} = \frac{6,4 \times 0,00977 \times 282,47}{0,2 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ ALB} = 8,8311$$

Sehingga:

$$\% \text{ Konversi ALB} = \frac{19,5251 - 8,8311}{19,5251} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi} = 54,7703$$

Dengan cara yang sama, perhitungan ini juga dilakukan untuk variasi waktu reaksi dan katalis yang berbeda. Hasil perhitungan tersebut dapat dituliskan pada tabel berikut:

Sampel	Waktu reaksi (menit)	V _{NaOH} (ml)		V _{NaOH} rata-rata	N _{NaOH}	ALB (%)	Konversi (%)
		1	2				
Z-25	15	6,45	6,35	6,4	0,00977	8,8311	54,7703
	30	5,95	5,95	5,95	0,00977	8,2102	57,9505
	60	6	6,2	6,1	0,00977	8,4172	56,8905
	120	6,5	6,6	6,55	0,00977	9,0381	53,7102
Z-50	15	5,85	5,95	5,9	0,01031	8,5912	55,9993
	30	6,25	6,15	6,2	0,01031	9,028	53,762
	60	6,4	6,3	6,35	0,01031	9,2464	52,6433
	120	5,6	5,7	5,65	0,01031	8,2272	57,8637
Z-75	15	6,05	6,15	6,1	0,01031	8,8824	54,5077
	30	5,9	6	5,95	0,01031	8,664	55,6264
	60	6,25	6,15	6,2	0,01031	9,028	53,762
	120	7,3	7,2	7,25	0,01031	10,557	45,9313
Z-100	15	6,35	6,35	6,35	0,01052	9,4348	51,6787
	30	5,8	5,8	5,8	0,01052	8,6176	55,864
	60	6,55	6,5	6,525	0,01052	9,6948	50,347
	120	6,5	6,3	6,4	0,01052	9,5091	51,2982

8. Perhitungan pembuatan larutan

➤ Larutan amonium asetat 1 N

Larutan amonium asetat 1 N dibuat dengan cara melarutkan serbuk amonium asetat kedalam labu ukur 100 ml dengan massa amonium asetat sebesar:

$$1 \text{ N} = 1 \text{ M}$$

$$M = \frac{m_{\text{amonium asetat}} \times 1000}{Mr_{\text{amonium asetat}} \times 100}$$

$$1 = \frac{m_{\text{amonium asetat}} \times 1000}{77,08 \times 100}$$

$$m_{\text{amonium asetat}} = \frac{7708}{1000}$$

$$m_{\text{amonium asetat}} = 7,708 \text{ g}$$

➤ Larutan NaOH 1 N

Larutan NaOH 1 N dibuat dengan cara melarutkan serbuk NaOH kedalam labu ukur 100 ml dengan massa NaOH sebesar:

$$1 \text{ N} = 1 \text{ M}$$

$$M = \frac{m_{\text{NaOH}} \times 1000}{Mr_{\text{NaOH}} \times 100}$$

$$1 = \frac{m_{\text{NaOH}} \times 1000}{40 \times 100}$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{4000}{1000}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 4 \text{ g}$$

Untuk titrasi, larutan NaOH 1 N diencerkan menjadi 0,01 N

➤ Larutan asam oksalat 0,01 N

Larutan asam oksalat 0,01 N untuk standarisasi larutan NaOH dibuat dengan cara melarutkan asam oksalat kedalam labu ukur 100 ml.

$$0,01 \text{ N} = 0,02 \text{ M}$$

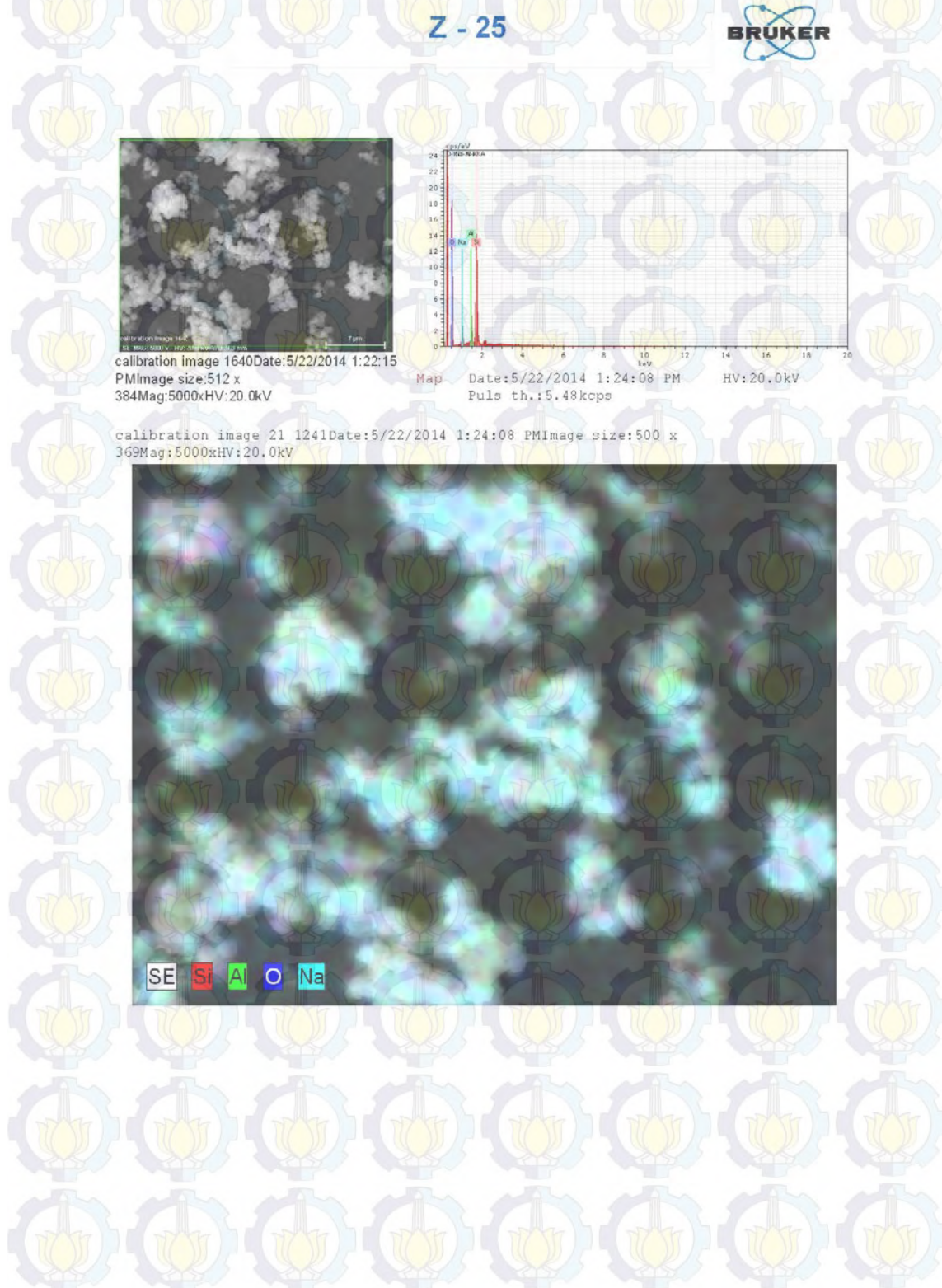
$$M = \frac{m_{\text{asam oksalat}} \times 1000}{Mr_{\text{asam oksalat}} \times 100}$$

$$0,02 = \frac{m_{\text{asam oksalat}} \times 1000}{126,07 \times 100}$$

$$m_{\text{asam oksalat}} = \frac{252,14}{1000}$$

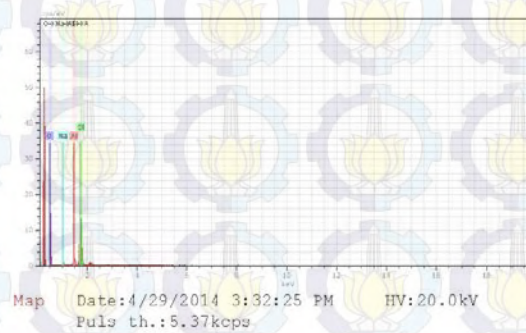
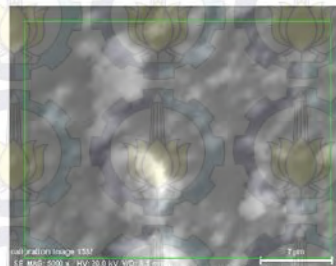
$$m_{\text{asam oksalat}} = 0,25214 \text{ g}$$

9. SEM-EDX ZSM-5 Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25, 48 jam dengan penambahan TPA (Z-25-48h-TPA)

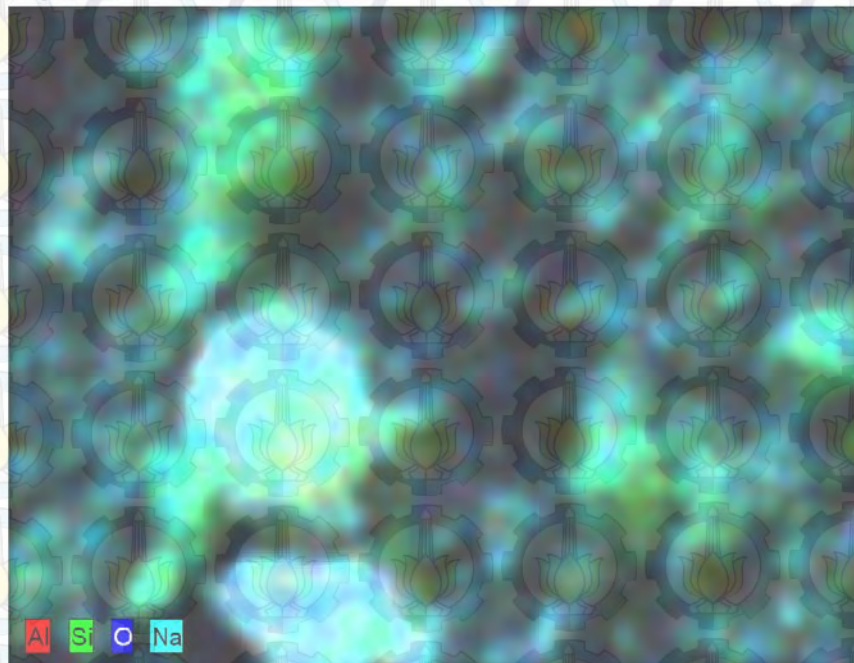


10. SEM-EDX ZSM-5 Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50, 12 jam (Z-50)

Z-50 12 jam

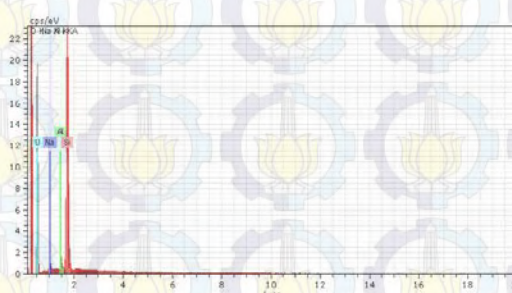
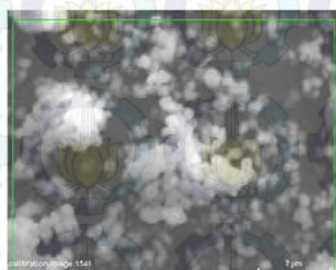


calibration image 21 1184 Date: 4/29/2014 3:32:25 PM Image size: 472 x 348 Mag: 5000x HV: 20.0kV



11. SEM-EDX ZSM-5 Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 75, 12 jam (Z-75)

Z-75



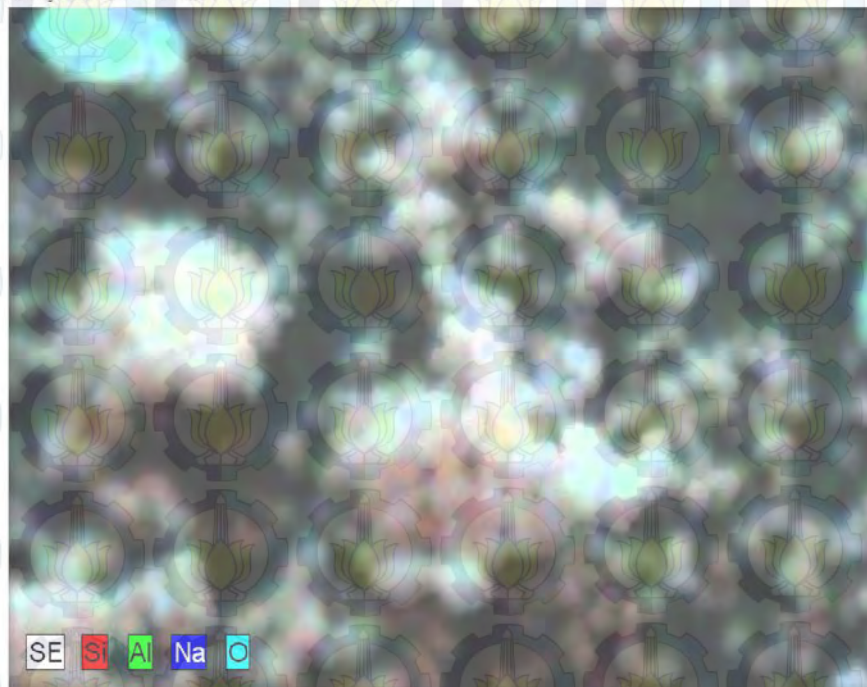
calibration image 1541 Date: 5/5/2014 11:03:37
AMImage size: 512 x 384
Mag: 5000x HV: 20.0kV

Map

Date: 5/5/2014 11:05:41 AM
Puls th.: 5.91kcps

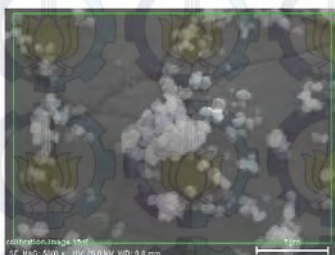
HV: 20.0kV

calibration image 21 1190 Date: 5/5/2014 11:05:41 AM
Image size: 496 x 360
Mag: 5000x HV: 20.0kV

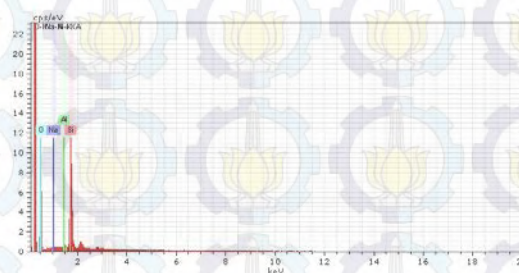


12. SEM-EDX ZSM-5 Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 100, 12 jam (Z-100)

Z-100



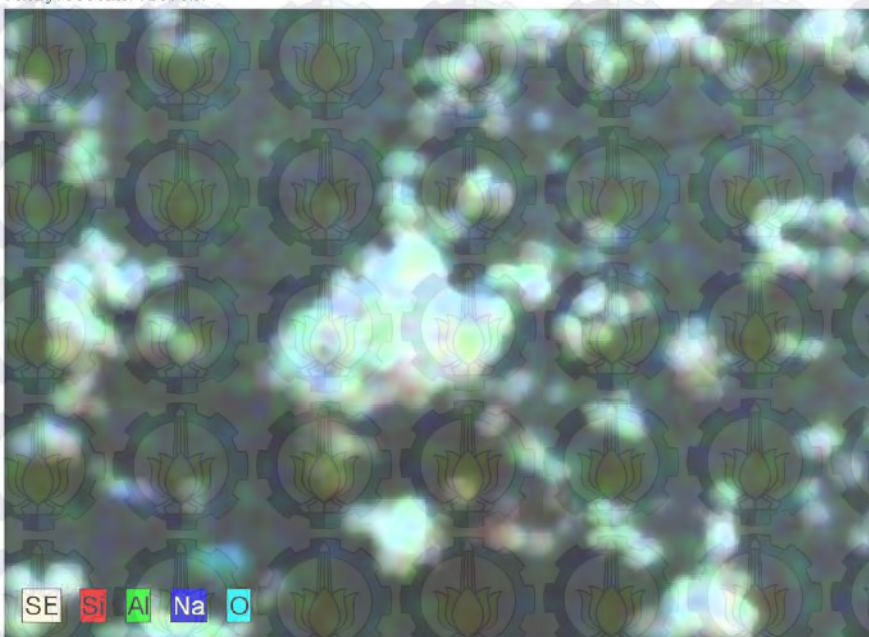
calibration image 1546 Date: 5/5/2014 11:56:22
AM Image size: 512 x 384
Mag: 5000x HV: 20.0kV



Map

Date: 5/5/2014 12:00:10 PM HV: 20.0kV
Puls th.: 5.61kcp/s

calibration image 211193 Date: 5/5/2014 12:00:10 PM Image size: 489 x 354
Mag: 5000x HV: 20.0kV



SE Si Al Na O

“halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis mempunyai nama lengkap Ummu Bariyah, dilahirkan di Gresik, 27 Juni 1988, merupakan anak keempat dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di Mi. Nurul Huda Gresik (1995-2001), MTs. Nurul Huda Gresik (2001-2004) dan MAN 1 Lamongan (2004-2007). Penulis kemudian melanjutkan pendidikan sarjana (S1) di jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya (2007-2011). Penulis diterima di Program Pasca Sarjana Kimia FMIPA ITS melalui jalur beasiswa Unggulan DIKTI tahun 2012 dan terdaftar dengan NRP. 1412201003. Penulis tergabung dalam kelompok penelitian Zeolit di Laboratorium Kimia Material dan Energi di bawah bimbingan Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. dan saat ini telah berhasil menyelesaikan Tesis ini. Penulis dapat dihubungi melalui email: ummubariyah2012@gmail.com.