



SKRIPSI

**SINTESIS ZSM-5 HIERARKI DARI *RED MUD*
PULAU BINTAN DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI
KATALIS PADA ESTERIFIKASI ASAM OLEAT**

**MAULIL FATMA YULITA
NRP. 0121154000048**

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

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019**



SCRIPT

**SYNTHESIS OF HIEARCHICAL ZSM-5 FROM
BINTAN'S RED MUD AND THEIR ACTIVITY AS
CATALYSTS FOR ESTERIFICATION OF OLEIC
ACID**

**MAULIL FATMA YULITA
NRP. 0121154000048**

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

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019**

**SINTESIS ZSM-5 HIERARKI DARI *RED MUD* PULAU
BINTAN DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS
PADA ESTERIFIKASI ASAM OLEAT**

SKRIPSI

Disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh Gelar
Sarjana Sains pada Program Studi S-1
Departemen Kimia
Fakultas Sains
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Oleh:

Maulil Fatma Yulita
NRP. 0121154000048

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019**

LEMBAR PENGESAHAN
SINTESIS ZSM-5 HIERARKI DARI RED MUD PULAU
BINTAN DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS
PADA ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

SKRIPSI

Oleh:

Maulil Fatma Yulita
NRP. 0121154000048

Surabaya, 15 Juli 2019

Menyetujui,

Dosen Pembimbing:



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



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

SINTESIS ZSM-5 HIERARKI DARI *RED MUD* PULAU BINTAN DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

Nama : Maulil Fatma Yulita
NRP : 01211540000048
Departemen : Kimia
Dosen Pembimbing: Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

ABSTRAK

ZSM-5 hierarki telah berhasil disintesis dari *red mud* Pulau Bintang sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat. Katalis disintesis dengan rasio molar $100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:1720\text{H}_2\text{O}:3,2$ TPA dan metode hidrotermal dengan pengaruh variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam dengan penambahan TPAOH sebagai pengarah struktur dan CTABr sebagai *template* pengarah pori meso. Padatan dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, adsorpsi-desorpsi nitrogen dan uji keasaman permukaan. Kristalinitas ZSM-5 meningkat seiring dengan meningkatnya waktu kristalisasi. Hasil karakterisasi spektroskopi inframerah (FTIR) menunjukkan bahwa semakin lama waktu kristalisasi maka intensitas dari puncak karakteristik ZSM-5 hierarki pada bilangan gelombang 960 cm^{-1} semakin tidak terlihat. Luas permukaan mesopori (S_{meso}) yang tinggi telah diamati pada sampel dengan perlakuan waktu kristalisasi 9 jam sebesar $363,864\text{ m}^2/\text{g}$. Pada uji keasaman, sampel dengan perlakuan waktu kristalisasi 9 jam juga menunjukkan jumlah situs keasaman tertinggi sebesar 0.233 mmol/g . Reaksi esterifikasi dilakukan pada suhu 65°C selama 3 jam, *loading* katalis 2% dan rasio asam oleat:metanol 1:9. Hasil pengujian aktivitas katalitik ZSM-5 hierarki pada reaksi esterifikasi asam oleat menunjukkan konversi tertinggi sebesar 45,441% dicapai pada penggunaan katalis ZSM-5 dengan waktu kristalisasi 9 jam.

Kata kunci: *Red mud*, ZSM-5 hierarki, waktu kristalisasi, esterifikasi, asam oleat.

SYNTHESIS OF HIEARCHICAL ZSM-5 FROM BINTAN'S RED MUD AND THEIR ACTIVITY AS CATALYSTS FOR ESTERIFICATION OF OLEIC ACID

Name : Maulil Fatma Yulita
Identity Number : 0121154000048
Department : Chemistry
Supervisor : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

ABSTRACT

ZSM-5 hierarchical was successfully synthesized from Bintan's red mud as a catalyst in the oleic acid esterification reaction. The catalyst was synthesized by a molar ratio of $100 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1720 \text{ H}_2\text{O} : 3,2 \text{ TPA}$ and hydrothermal method with some variations of crystallization time 6, 9, 12 and 24 hours with the addition of TPAOH as organic structure directing agent and CTABr as mesoporous templates. The synthesized product characterized by XRD, FTIR, adsorption-desorption N_2 and acidity test. The crystallinity of ZSM-5 increases with the increasing of crystallization time. The results of infrared spectroscopy (FTIR) indicated that the longer crystallization time given the intensity of the peak characteristic of the ZSM-5 hierarchical at wave number 960 cm^{-1} was invisible. The surface area of high mesopore (S_{meso}) has been observed in samples with crystallization time of 9 hours is $363,864 \text{ m}^2/\text{g}$. In acidity test, the sample with crystallization time of 9 hours also indicated the highest number of acidity sites at 0.233 mmol/g . The esterification reaction conducted on temperature of $65 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hours, catalyst loading 2% and the ratio of oleic acid: methanol 1: 9. The results of the ZSM-5 hierarchical catalytic activity in the esterification of oleic acid showed the highest conversion of 45,441% achieved in the use of a ZSM-5 catalyst with a crystallization time of 9 hours.

Keywords: Red mud, ZSM-5 hierarchical, crystallization time, esterification, oleic acid

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah rabbil 'alamin. Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia Nya sehingga naskah Skripsi yang berjudul **“SINTESIS ZSM-5 HIERARKI DARI RED MUD PULAU BINTAN DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA ESTERIFIKASI ASAM OLEAT”** dapat diselesaikan dengan baik.

Skripsi ini dibuat sebagai syarat untuk mendapatkan gelar Sarjana di Departemen Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Dalam penyusunan dan penyelesaian skripsi ini, penulis menghadapi banyak kendala. Akan tetapi, penulis mendapatkan banyak dukungan dan bantuan dari banyak pihak yang membantu secara langsung maupun tidak langsung. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih dengan segala ketulusan dan kerendahan hati kepada:

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah skripsi ini dan selaku Kepala Departemen Kimia yang telah memberikan fasilitas hingga naskah skripsi ini dapat terselesaikan.
2. Drs. Lukman Atmaja, Ph.D. selaku dosen wali yang telah memberikan dukungan dan bimbingan selama penulis menjadi mahasiswa departemen Kimia ITS
3. Dr. Djoko Hartanto, M.Si. selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi atas fasilitas laboratorium yang telah diberikan sehingga skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik
4. Orang tua dan kakak penulis yang senantiasa memberikan doa, dukungan dan semangat kepada penulis
5. Teman-teman kimia 2015 dan Lab KME yang selalu memberikan dukungan dan semangatnya serta membantu menyelesaikan naskah ini

6. Tim riset di bawah bimbingan Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc yang selalu membantu, memberikan semangat, doa, dan dukungannya
7. Semua pihak yang membantu dalam penyelesaian skripsi ini, yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa penulisan naskah tugas akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan. Semoga naskah tugas akhir ini dapat membantu penulis dan pembaca.

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Zeolit.....	5
2.2 Struktur Zeolit.....	6
2.3 ZSM-5.....	8
2.3.1 Pengertian ZSM-5.....	8
2.3.2 Sintesis ZSM-5 Hierarki.....	9
2.4 Limbah Bauksit (<i>Red mud</i>).....	11
2.5 Metode Hidrotermal.....	13
2.6 Pengaruh Waktu Kristalisasi pada Sintesis ZSM-5 Hierarki.....	14
2.7 Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Bebas.....	15
2.8 Karakterisasi Katalis.....	16
2.8.1 X-ray <i>Diffraction</i> (XRD).....	16
2.8.2 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).....	19
2.8.3 Piridin-IR.....	21
2.8.4 Adsorpsi Desorpsi N ₂	22
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	27
3.1 Alat dan Bahan.....	27
3.1.1 Alat.....	27

3.1.2 Bahan.....	27
3.2 Prosedur Kerja.....	27
3.2.1 Preparasi Sampel <i>Red mud</i>	27
3.2.2 Reaksi Alkali Fusi <i>Red mud</i> dengan NaOH.....	28
3.2.3 Pembuatan <i>Feed</i> Natrium Aluminat dan Natrium Silikat	28
3.2.4 Sintesis ZSM-5 Hierarki	28
3.2.5 Pertukaran Kation ZSM-5 Hierarki.....	29
3.3 Karakterisasi Sampel <i>Red mud</i> dan Produk Hasil Sintesis	29
3.3.1 X-ray Fluorescence (XRF).....	29
3.3.3 X-ray <i>Diffraction</i> (XRD)	30
3.3.4 Adsorpsi-Desorpsi N ₂	30
3.3.5 Uji Keasaman Permukaan.....	30
3.4 Uji Aktivitas Katalitik	31
3.4.1 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat	31
3.4.2 Penentuan Konversi Asam Oleat	31
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	33
4.1 Tahap Alkali Fusi <i>Red mud</i> Pulau Bintang	33
4.2 Sintesis ZSM-5 Hierarki dari <i>Red mud</i> Pulau Bintang...37	
4.3 Karakterisasi Padatan	38
4.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)	38
4.3.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)	41
4.3.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen	44
4.3.4 Uji Keasaman (Py-IR)	49
4.4 Uji Aktivitas Katalitik	51
BAB V KESIMPULAN	55
5.1 Kesimpulan.....	55
DAFTAR PUSTAKA.....	57
DAFTAR LAMPIRAN	69
BIODATA PENULIS.....	93

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur kimia zeolit (Haag, 1984).....	5
Gambar 2.2	Unit bangun sekunder struktur zeolit (Baerlocher dkk., 2007).....	7
Gambar 2.3	Unit bangun tersier stuktur zeolit (Weitkamp, 2000).....	8
Gambar 2.4	Struktur saluran zeolit ZSM-5 (Gaag, 1987)	9
Gambar 2.5	<i>Red mud</i> (Lokesh dkk., 2018).....	12
Gambar 2.6	Pengaruh Waktu Kristalisasi terhadap Pertumbuhan Kristal Zeolit (Abdullahi dkk., 2017).....	15
Gambar 2.7	Difraksi Sinar X (Spieß, dkk., 2009).....	17
Gambar 2.8	Pola XRD dari Zeolit ZSM-5 yang disintesis dengan variasi waktu hidrotermal 24, 48, 72 dan 96 jam (Baradaran dkk., 2015).....	18
Gambar 2.9	Diagram skematik instrumen FTIR (Dutta, 2017)	19
Gambar 2.10	Spektra FTIR sampel ZSM-5 dengan variasi waktu kristalisasi (a) 12, (b) 24, (c) 48 dan (d) 96 jam (Prasetyoko dkk., 2010)	20
Gambar 2.11	Tipe grafik adsorpsi isotermal berdasarkan IUPAC	23
Gambar 4.1	<i>Red mud</i> (a) sebelum alkali fusi, (b) setelah alkali fusi	35
Gambar 4.2	Hasil alkali fusi	35
Gambar 4.3	Pola difaktogram dari <i>red mud</i> dan <i>feed</i> hasil fusi	36
Gambar 4.4	Pola difraksi sinar-X dari ZSM-5 komersil dan sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam.....	39
Gambar 4.5	Spektra FTIR sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam.....	42

Gambar 4.6	Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N ₂ dari sampel dengan waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam ...	45
Gambar 4.7	Distribusi ukuran pori dari sampel dengan metode BJH	48
Gambar 4.8	Spektra FTIR piridin sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam	49
Gambar 4.9	Fasa atas hasil reaksi esterifikasi asam oleat dengan variasi katalis	51
Gambar 4.10	Pengaruh variasi katalis dan jumlah keasaman pada konversi FFA	52

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Komposisi <i>red mud</i> dari Pulau Bintan (Ramdhani dkk, 2015).....	13
Tabel 4.1	Karakterisasi <i>red mud</i> Pulau Bintan.....	34
Tabel 4.2	Perbandingan komposisi senyawa utama pada reaksi fusi	36
Tabel 4.3	Kristalinitas relatif sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12, 24 jam dan ZSM-5 komersil ..	40
Tabel 4.4	Bilangan gelombang spektra FTIR dari sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam	43
Tabel 4.5	Sifat struktur dari sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam	47
Tabel 4.6	Sifat keasaman sampel hasil sintesis dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam	50
Tabel 4.7	Konversi asam oleat untuk variasi katalis	51

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A: Skema Kerja Sintesis ZSM-5 Hierarki	69
LAMPIRAN B: Perhitungan Komposisi Molar Sintesis	76
LAMPIRAN C: Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis	84

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sumber daya fosil yang semakin menipis dan masalah pemanasan global, menjadikan penelitian tentang strategi energi alternatif diperlukan. Biomassa sebagai bahan baku berkelanjutan dan terbarukan dianggap sebagai salah satu substansi penting pengganti minyak bumi beberapa tahun ke depan (Chu dkk., 2018). Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif berupa campuran alkil ester asam lemak rantai panjang yang diperoleh dari reaksi esterifikasi asam lemak bebas (FFA) dan transesterifikasi trigliserida dengan alkohol yang mengandung minyak nabati dan jenis bahan baku lemak lainnya (Vieira dkk., 2015). Namun, beberapa bahan baku yang digunakan dalam biodiesel mengandung kadar FFA yang terlalu tinggi, sehingga dapat mengurangi kualitas dari produksi biodiesel. Esterifikasi merupakan langkah *pre-treatment* sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi untuk mengurangi kadar FFA pada bahan baku yang melebihi 0,5% karena menyebabkan terjadinya reaksi saponifikasi sehingga dapat mendeaktivasi katalis (Chung dkk., 2008).

Biodiesel diproduksi dari minyak nabati dan memiliki beberapa keunggulan diantaranya mudah diuraikan, tidak beracun dan ramah lingkungan (Wang dkk., 2019). Asam oleat adalah salah satu asam lemak yang terdapat pada minyak nabati dan menjadi model reaksi esterifikasi dalam studi pembentukan biodiesel menggunakan katalis asam (Alismaeel dkk., 2018). Secara umum, reaksi esterifikasi asam oleat dapat dilakukan dengan bantuan katalis asam homogen seperti H_2SO_4 . Akan tetapi, katalis homogen memiliki beberapa kekurangan, antara lain yaitu katalis tidak dapat digunakan kembali dan membutuhkan biaya yang besar untuk proses pemisahan dan pemurnian produknya. Selain itu, pada skala industri, katalis homogen menunjukkan tingkat korosifitas tinggi pada alat-alat produksi yang digunakan (Chabukswar dkk., 2013).

Oleh sebab itu peneliti mengembangkan katalis heterogen karena dapat digunakan kembali dan mudah dipisahkan dari produknya.

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa material aluminosilikat memiliki kemampuan katalitik yang baik pada reaksi esterifikasi (Doyle dkk., 2016; Vieira dkk., 2015). Salah satu material aluminosilikat yang berpotensi sebagai katalis asam adalah zeolit. Hal ini dikarenakan zeolit memiliki luas permukaan yang besar (Weitkamp, 2000) dan adanya sisi asam Lewis dan asam Brønsted pada material tersebut, sehingga zeolit cocok digunakan sebagai katalis asam pada reaksi esterifikasi asam oleat (Alaba dkk., 2017).

ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-five*) adalah salah satu zeolit tipe MFI yang sering digunakan dalam industri karena memiliki aktivitas katalitik yang tinggi, mempunyai struktur pori yang khusus sehingga mempunyai selektivitas yang tinggi pada beberapa reaksi. Diameter pori ZSM-5 berada dalam rentang 0,54-0,56 nm. Ukuran pori ini menghalangi proses difusi reaktan yang berukuran besar pada sisi aktif katalis (Meng dkk., 2018). Oleh karena itu, banyak peneliti yang melakukan modifikasi dari ZSM-5 pori mikro menjadi ZSM-5 dengan pori hierarki. ZSM-5 hierarki memiliki pori gabungan antara mikro dan meso tanpa menghilangkan sifat khas dari ZSM-5 (Feliczak-Guzik, 2018).

Sintesis ZSM-5 hierarki telah banyak dilakukan oleh peneliti dengan berbagai bahan baku dan metode. Bahan baku utama pada sintesis ZSM-5 adalah senyawa silika dan alumina dari bahan komersil, bahan alam maupun limbah. Pemanfaatan bahan alam maupun limbah dilakukan untuk menurunkan biaya produksi serta meningkatkan nilai guna dari limbah. Bahan alam maupun limbah yang dapat digunakan diantaranya adalah kaolin (Mohiuddin dkk., 2016) dan *red mud* (Riski, 2018).

Red mud adalah limbah kaustik padat produk samping proses pengolahan bijih bauksit dalam larutan NaOH pekat pada suhu 150-230°C pada tekanan tinggi melalui proses Bayer untuk ekstraksi alumina (Kurniawan dkk., 2006). Banyak penelitian yang

telah dilakukan untuk memanfaatkan limbah bauksit ini salah satunya adalah sebagai bahan baku pada sintesis ZSM-5 hierarki. Keberhasilan sintesis ZSM-5 hierarki dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain pH, waktu hidrotermal (Petushkov dkk., 2011), waktu *aging* (Hamid, 2015) dan suhu (Tao dkk., 2013).

Berdasarkan penjelasan tersebut, *red mud* memungkinkan digunakan sebagai sumber silika maupun alumina dalam sintesis material ZSM-5 hierarki. Oleh karena itu, pada penelitian ini ZSM-5 hierarki disintesis dengan metode kristalisasi hidrotermal menggunakan *red mud* sebagai sumber silika dan alumina. TPAOH ditambahkan sebagai pengarah struktur ZSM-5 dan CTABr sebagai *template* untuk agen pembentuk mesopori. Katalis hasil sintesis akan diuji aktivitasnya sebagai katalis asam dalam reaksi esterifikasi asam oleat.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Riski (2018) telah diketahui bahwa *red mud* Pulau Bintan mengandung silika dan alumina yang dapat dimanfaatkan untuk sintesis ZSM-5 hierarki. ZSM-5 hierarki memiliki potensi sebagai katalis heterogen dalam reaksi esterifikasi asam oleat. Namun, pembentukan ZSM-5 hierarki berbeda dalam beberapa kondisi. Pembentukan material sangat dipengaruhi oleh waktu kristalisasi. Oleh karena itu, pada sintesis ZSM-5 hierarki dengan *red mud* Pulau Bintan sebagai sumber silika dan alumina perlu diamati pengaruh variasi waktu kristalisasi terhadap pembentukan ZSM-5 hierarki dan struktur porinya serta aktivitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi asam oleat.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu kristalisasi pada sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* sebagai sumber alumina dan silika terhadap pembentukan ZSM-5 hierarki dan struktur porinya serta aktivitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi asam oleat.

1.4 Manfaat Penelitian

Sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

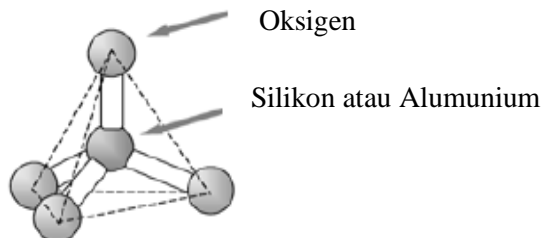
1. Mengetahui pengaruh *red mud* sebagai sumber alumina dan silika pada sintesis ZSM-5 hierarki.
2. Mengetahui pengaruh waktu kristalisasi terhadap pembentukan ZSM-5 hierarki.
3. Mengembangkan metode sintesis ZSM-5 hierarki.
4. Meningkatkan nilai guna dari *red mud* Pulau Bintan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zeolit

Mineral zeolit ditemukan pertama kali oleh seorang mineralogist asal Swedia bernama Cronstedt pada tahun 1756. Kata zeolit berasal dari bahasa Yunani yaitu *zeo* yang berarti mendidih dan *lithos* yang berarti batu (Johnson dan Arshad, 2014). Pemberian nama ini dilakukan karena zeolit memiliki kemampuan untuk menyerap air dan melepaskannya kembali melalui pemanasan.

Zeolit adalah kristal aluminosilikat dengan struktur kerangka tiga dimensi yang membentuk pori-pori berukuran seragam. Zeolit sebagai pori-pori cenderung mengabsorpsi molekul yang sesuai dengan pori-porinya dan mengeluarkan molekul yang terlalu besar, dimana zeolit bertindak sebagai penyaring pada molekuler. Sehingga, zeolit disebut sebagai bagian dari saringan molekuler (Bekkum, dkk., 1991). Zeolit pada umumnya terdiri dari kerangka aluminosilikat yang kuat dan memiliki pori mikro yang terbuka (<2 nm). Kerangka zeolit terbentuk dari tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ yang saling dihubungkan oleh atom-atom oksigen untuk menghasilkan struktur berongga yang didalamnya diisi oleh atom-atom logam, biasanya diisi oleh logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang bergerak bebas seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1 (Breck, 1974).



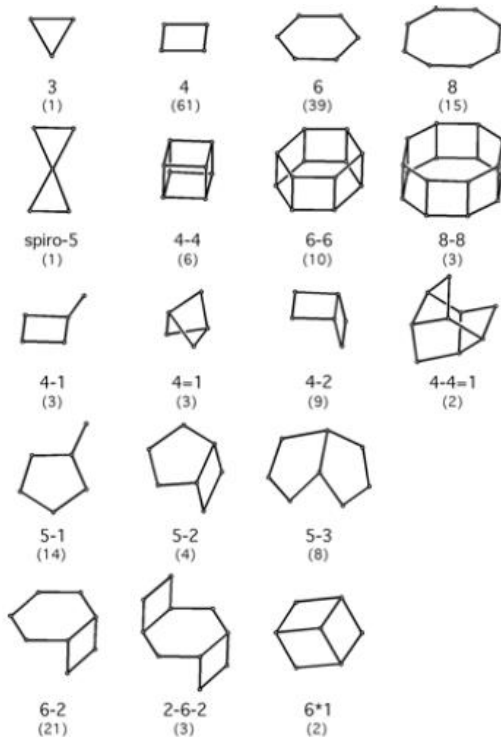
Gambar 2.1 Struktur kimia zeolit (Haag, 1984)

Beberapa tempat dalam kerangka Al^{3+} telah menggantikan Si^{4+} dimana membawa muatan negatif. Kation lepas yang berada di dalam rongga menjaga muatan netral dari zeolit. Beberapa kation tersebut mengalami pertukaran ion dan dapat secara reversibel berinteraksi dengan kutub molekul. Sifat dari zeolit ini telah memberikan pengaruh secara signifikan terhadap keberhasilan zeolit (Maesen dan Marcus, 2001). Rumus umum zeolit adalah $M_{e/2/n} \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, di mana M_e adalah atom alkali atau alkali tanah, n adalah muatan pada atom x dan y adalah angka total tetrahedral per satuan unit sel, biasanya bervariasi mulai dari 2 hingga 10 (Georgiev dkk., 2009).

Zeolit dapat dimanfaatkan dalam berbagai bidang, misalnya dalam bidang industri. Dalam bidang ini, zeolit dimanfaatkan sebagai penukar ion, bahan pengisi pada detergen, penyulingan minyak, dan adsorben dibidang petrokimia, pertanian, pengolahan air serta limbah. Penggunaannya yang luas dikarenakan zeolit memiliki sifat yang menguntungkan yaitu stabilitas termal dan fisik yang baik, tidak beracun, luas permukaan yang tinggi, serta biayanya yang relatif terjangkau (Koohsaryan dan Anbia, 2016)

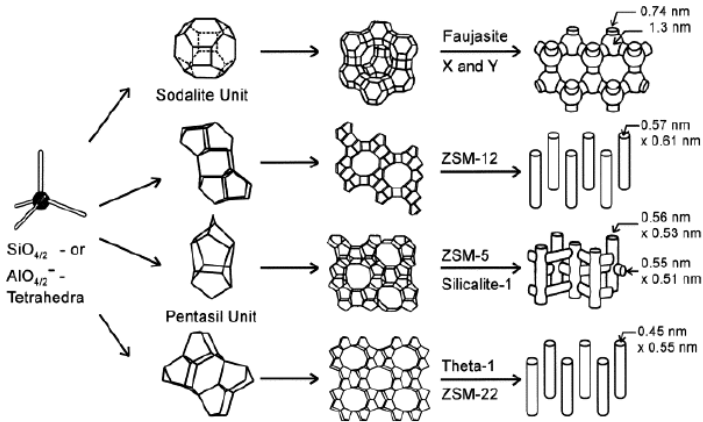
2.2 Struktur Zeolit

Struktur kristal zeolit dikategorikan menjadi unit bangun primer (PBU), unit bangun sekunder (SBU) dan unit bangun rongga (*cage*) atau unit bangun polihedral. Pada unit bangun primer (PBU) merupakan tetrahedral $[SiO_4]^{4-}$ dan $[AlO_4]^{5-}$ seperti ditunjukkan pada Gambar 2.1. Sedangkan kombinasi antara dua tetrahedral atau lebih yang dihubungkan oleh atom oksigen untuk membentuk geometri sederhana disebut unit bangun sekunder (SBU). Pada unit bangun sekunder (SBU) membentuk berbagai macam bentuk seperti cincin tunggal, cincin gdana, atau unit yang lebih kompleks menghasilkan saluran yang unik seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2 (Moshoeshoe dkk., 2017).



Gambar 2.2 Unit bangun sekunder struktur zeolit (Baerlocher dkk., 2007)

Selain unit bangun primer dan unit bangun sekunder, zeolit mengandung komponen lain seperti cincin gdana, sangkar (*cage*) cancrinite dan rongga alfa. Cincin Zeolit terdiri dari 4, 5, 6, 8, 10, atau 12 tetrahedron. Sedangkan, sangkar (*cage*) didefinisikan sebagai polihedron yang merupakan gabungan dari beberapa cincin zeolit. Sehingga secara bersama-sama cincin, saluran, dan sangkar (*cages*) ini membentuk unit bangun komposit, dimana terlihat dalam kerangka yang berbeda dan digunakan untuk mengidentifikasi hubungan antara jenis kerangka seperti ditunjukkan pada Gambar 2.3 (Auerbach, S.M. dkk., 2003).



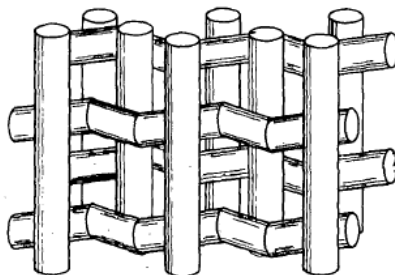
Gambar 2.3 Unit bangun tersier stuktur zeolit (Weitkamp, 2000)

2.3 ZSM-5

2.3.1 Pengertian ZSM-5

Sintesis katalis ZSM-5 pertama kali dikembangkan oleh Argauer dan L Danolt dari divisi katalis *Mobil Oil Corporation* pada tahun 1972 dari gel aluminosilikat dengan amina organik atau *template* ammonium sebagai agen pengarah struktur melalui sintesis hidrotermal dan kalsinasi pada suhu tinggi untuk menghilangkan *template* yang terperangkap ke dalam pori dan saluran zeolit ZSM-5 (Argauer dan Landolt, 1972). ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobile-5*) merupakan salah satu anggota dari keluarga pentasil dan termasuk jenis zeolit sintesis yang mengandung silika (Si) dan alumina (Al) dengan rasio silika lebih besar dari alumina. Keberadaan rasio alumina dari katalis ZSM-5 menyebabkan ZSM-5 memiliki sifat asam. Zeolit ZSM-5 memiliki ukuran pori sedang (0,54 nm x 0,56 nm) dan memiliki dua saluran tiga-dimensi yang berpotongan dengan satu saluran lurus dan saluran lurus lainnya yang dibentuk oleh 10 cincin yang terbuka dan saling tumpang tindih seperti ditunjukkan pada Gambar 2.4 (Widayat dan Annisa,

2017). ZSM-5 merupakan keluarga dari zeolit dengan jenis struktur MFI. Struktur MFI dibangun dari 5-1 unit pembangun sekunder (SBU), (SBU memiliki jumlah terkecil dari unit TO_4 , dimana T adalah Si atau Al yang merupakan penyusun utama dari zeolit) dimana saling berikatan membentuk rantai (Auerbach dkk., 2003).



Gambar 2.4 Struktur saluran zeolit ZSM-5 (Gaag, 1987)

ZSM-5 adalah salah satu katalis heterogen yang paling penting dan telah banyak diterapkan dalam proses katalitik petrokimia seperti perengkahan, isomerisasi, aromatisasi, dan alkilasi karena stabilitas termal yang sangat tinggi, keasaman yang tinggi, serta memiliki aktivitas dan selektifitas yang baik (Kokotailo dkk., 1978; (Anderson dan Klinowski, 1989); (Ren dkk., 2012); (Anderson dkk., 2017). Jenis produk yang dapat diproduksi oleh katalis ZSM-5 dipengaruhi oleh sifat fisik bahan katalitik dan konstituen katalis ZSM-5. Ada beberapa parameter yang dapat mempengaruhi sifat-sifat katalis ZSM-5. Parameter-parameter ini adalah sumber silika, sumber alumina, *template*, dan kondisi kristalisasi. Parameter tersebut umumnya dikarakterisasi berdasarkan morfologi, kristalinitas dan kerangka katalis (Widayat dan Annisa, 2017).

2.3.2 Sintesis ZSM-5 Hierarki

Zeolit diklasifikasikan sebagai material berpori yang memiliki sifat unik dan dapat diaplikasikan sebagai katalis. Sifat-sifat unik dari zeolit diantaranya adalah sisi asam kuat, luas permukaan besar, kemampuan pertukaran ion tinggi, stabilitas termal tinggi

dan sistem mikropori serta saluran yang memungkinkan melakukan reaksi katalitik secara selektif untuk membedakan antara reagen dan produk (Pérez-Ramírez dkk., 2008). Diameter pori dari ZSM-5 berada dalam rentang 0,54-0,56 nm, dimana ukuran pori ini terlalu kecil dan menghalangi proses difusi dari reaktan berukuran besar pada sisi aktif katalis. Sistem ‘hierarki’ saat ini telah dikembangkan dan telah menarik perhatian peneliti dimana mengubah ukuran kristal dan morfologi menggunakan kondisi kristalisasi tertentu, sehingga zeolit memiliki pori gabungan antara mikro dan meso agar reaktan dengan ukuran besar dapat masuk dalam pori dan terdifusi pada sisi aktif katalis (Narayanan dkk., 2014).

Sintesis dari ZSM-5 hierarki telah banyak dilakukan oleh peneliti dengan berbagai metode pembentukan pori meso. Metode yang digunakan untuk membentuk pori meso umumnya terbagi menjadi dua yaitu *top-down* dan *bottom-up* (Feliczak-Guzik, 2018). Pada metode *top-down*, pembentukan pori kedua (pori meso) dilakukan melalui modifikasi pasca-sintesis (*post-synthesis*) seperti proses dealuminasi (Wang dkk., 2017) dan desilikasi (Millina dkk., 2013) namun kedua metode ini menurunkan kristalinitas dan cenderung menghancurkan pori mikro dari ZSM-5 (Feliczak-Guzik, 2018). Pada metode *bottom-up*, pembentukan pori kedua (pori meso) dilakukan dengan penggunaan *template* atau modifikasi kondisi sintesis (*non-template*). Sintesis ZSM-5 hierarki tanpa *template* pori meso dapat dilakukan dengan modifikasi kondisi sintesis seperti penggunaan senyawa organosilan (Serrano dkk., 2014) atau penurunan suhu kristalisasi (Kadja dkk., 2017). Pori meso yang terbentuk berasal dari agregat nanozeolit sehingga muncul pori interpartikel yang tidak teratur ukurannya (Koohsaryan dan Anbia, 2016). Penambahan CTABr pada proses sintesis zeolit dengan pori hierarki umumnya digunakan sebagai *co-template* dari senyawa organik pengarah struktur seperti TPAOH (Sun dkk., 2018).

Sintesis ZSM-5 hierarki dengan penambahan CTABr dan senyawa organik pengarah struktur akan diperoleh fase silika

mesopori yang terpisah dari zeolit mikropori karena proses pembentukan zeolit mikropori perlu waktu kristalisasi yang lebih lama pada suhu tinggi dibandingkan pembentukan misel silikat mesopori sehingga perlu adanya modifikasi kondisi sintesis (Zhang dan Ostraat, 2016). Modifikasi kondisi sintesis biasanya dilakukan dengan perpanjangan waktu kristalisasi pada suhu tinggi. Xue dkk. (2017) melaporkan bahwa proses kristalisasi untuk ZSM-5 dari *fumed silica*, NaAlO_2 , HDA dan CTABr dilakukan pada suhu 150 °C selama 14 hari. Hamid (2015) melakukan pengembangan dari prosedur Qoniah (2014) dan Goncalves dkk. (2008) dimana ZSM-5 hierarki dari kaolin Bangka berhasil diperoleh dengan proses kristalisasi dua tahap yaitu pada suhu 80 °C selama 48 jam dilanjutkan pada 150 °C selama 24 jam setelah penambahan CTABr. Hasil karakterisasi dengan difraksi sinar-X menunjukkan bahwa ZSM-5 hierarki dengan kristalinitas yang baik terbentuk. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen juga menunjukkan gabungan tipe isoterm I dan IV untuk semua variasi waktu dan suhu *aging*.

2.4 Limbah Bauksit (*Red mud*)

Nama bauksit berasal dari provinsi Perancis Les Baux dan banyak digunakan untuk menggambarkan bijih aluminium yang mengandung aluminium hidroksida dalam jumlah tinggi. Bauksit adalah kelompok dari batuan laterit. Beberapa mineral yang terkandung dalam bauksit adalah gibbsite, boehmite dan diaspore. Bauksit terbentuk oleh pelapukan batuan alumina silikat (bauksit laterit) dan batuan karbonat (bauksit karst) terutama di iklim tropis dan sub-tropis. Warna bauksit biasanya merah muda tetapi jika kandungan besi relatif tinggi akan berwarna coklat kemerahan (Sutar dkk., 2014).

Red mud adalah limbah kaustik padat atau produk sampingan yang terbentuk setelah proses pengolahan bijih bauksit dalam larutan NaOH pekat pada suhu 150-230°C di bawah tekanan melalui proses Bayer untuk ekstraksi alumina seperti ditunjukkan pada Gambar 2.5 (Kurniawan dkk., 2006). *Red mud* memiliki kadar alkali yang sangat tinggi dengan $\text{pH} > 12$ karena adanya NaOH dan

Na_2CO_3 dalam bentuk Na_2O sehingga dapat membahayakan lingkungan (Genç-Fuhrman dkk., 2004).



Gambar 2.5 *Red mud* (Lokesh dkk., 2018)

Komposisi *red mud* adalah campuran dari pengotor oksida dan logam, diantaranya: Fe_2O_3 (30-60%), Al_2O_3 (10-20%), SiO_2 (3-50%), Na_2O (2-10%), CaO (2-8%), dan TiO_2 (hingga 10%). Variasi dalam komposisi tersebut berbeda-beda tergantung pada kondisi wilayah yang dihasilkan (Newson dkk., 2006 ; Collazo dkk., 2006). Secara umum, *red mud* adalah bahan yang sangat halus. Ukuran partikel *red mud* berada di kisaran 0,1-160 μm . Luas permukaan spesifik *red mud* yaitu sekitar 10-31 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, yang menunjukkan bahwa material tersebut memiliki tingkat dispersi partikel mineral yang tinggi (Sahu dan Patel, 2016). Indonesia memiliki beberapa daerah sebagai pusat pertambangan serta pengolahan bauksit. Salah satu daerah tersebut adalah Kijang di Pulau Bintan Provinsi Kepulauan Riau (Bogatyrev dan Zhukov, 2009). Komposisi dari *red mud* Pulau Bintan terdiri dari Fe_2O_3 , Al_2O_3 dan SiO_2 sebagai senyawa mayoritas seperti pada Tabel 2.1 sehingga dapat dimanfaatkan lebih lanjut untuk proses sintesis material berbasis aluminosilikat seperti yang telah dilaporkan oleh Dawam (2017).

Tabel 2.1 Komposisi *red mud* dari pulau Bintan (Ramdhani dkk, 2015)

Senyawa Oksida	Berat (%)
Fe ₂ O ₃	44,66
Al ₂ O ₃	28,87
SiO ₂	20,21
TiO ₂	3,03
ZrO ₂	1,29
NiO ₂	0,62
P ₂ O ₅	0,51
K ₂ O	0,37
CaO	0,28
Cr ₂ O ₃	0,10
V ₂ O ₅	0,06

2.5 Metode Hidrotermal

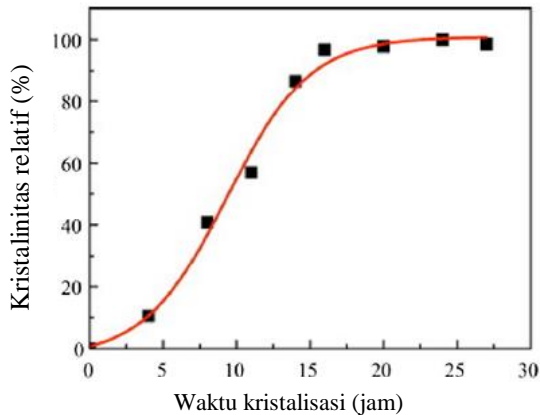
Teknik sintesis hidrotermal telah menjadi metode dasar untuk sintesis zeolit yang diperkenalkan oleh Barrer pada tahun 1948 dan Milton pada tahun 1949 di mana sintesis mengacu pada reaksi yang terjadi di atas suhu kamar dengan tekanan 1 bar (sistem tertutup) dalam pelarut air (Byrappa dan Yoshimura, 2001). Sintesis zeolit melalui metode hidrotermal merupakan proses kristalisasi dengan reaksi multifase (Cundy dan Cox, 2003). Fase reaksi biasanya sekurang-kurangnya satu fase cair maupun dilanjutkan fase padatan, yaitu fase amorf dan kristal. Berdasarkan suhu reaksi, sintesis hidrotermal diklasifikasikan menjadi reaksi subkritis dan superkritis. Sintesis subkritis melibatkan suhu dalam kisaran 100-240 °C, sedangkan dalam reaksi superkritis suhunya bisa mencapai hingga 1000 °C, dan tekanannya naik hingga 3000 bar. Pada kondisi hidrotermal (suhu tinggi dan tekanan), air memiliki beberapa peran diantaranya sebagai pelarut, mengubah sifat fisik dan kimia reaktan maupun produk, mempercepat reaksi, berperan aktif dalam reaksi, dan mentransfer tekanan. Sintesis hidrotermal biasanya dilakukan dalam bejana tertutup seperti botol

polipropilen, autoklaf berlapis PTFE, dan autoklaf baja berlapis teflon (Jihong, 2007).

Aluminosilikat biasanya disintesis pada kondisi hidrotermal, karena beberapa keuntungan diantaranya adalah reaktivitas reaktan tinggi, konsumsi energi rendah, polusi udara rendah, fase metastabil dan fase kondensasi yang unik (Johnson dan Arshad, 2014). Selain itu, Cundy dan Cox (2003) melaporkan bahwa metode sintesis yang utama dan sering dipakai pada zeolit adalah proses hidrotermal.

2.6 Pengaruh Waktu Kristalisasi pada Sintesis ZSM-5 Hierarki

Kondisi kristalisasi optimal adalah suatu kondisi yang diperlukan untuk mensintesis zeolit tertentu dengan fase zeolit yang diinginkan pada kisaran suhu yang spesifik. Suhu kristalisasi sangat mempengaruhi nukleasi dan pertumbuhan kristal (Ciric, 1968; Kacirek dan Lechert, 1976). Kristalisasi dari larutan umumnya melalui beberapa langkah berurutan, diantaranya fase nukleasi yang diikuti oleh pertumbuhan inti ke ukuran yang lebih besar. Tingkat nukleasi dan pertumbuhan kristal biasanya diatur oleh kekuatan pendorong yang mengalami fase supersaturasi, biasanya pada sintesis zeolit fase supersaturasi adalah proses hidrotermal (Thompson, 2001). Biasanya, kristalinitas akan meningkat dengan waktu hidrotermal yang lebih lama seperti ditunjukkan pada Gambar 2.6 (Wang dkk., 2007). Namun, zeolit adalah fase metastabil secara termodinamik, seperti hukum Ostwald yang menyatakan bahwa terjadi pembentukan fase metastabil terlebih dahulu, kemudian diikuti dengan fase stabil saat proses sintesis berlangsung. Misalnya dengan waktu kristalisasi yang berkelanjutan, zeolit A (LTA) dan zeolit X (FAU) akan membentuk zeolit sodalit (SOD) dan P (GIS). Namun, pembentukan zeolit tidak hanya didasarkan pada termodinamika saja karena kinetika kristalisasi juga merupakan parameter penting yang harus dipertimbangkan (Davis, 1991).



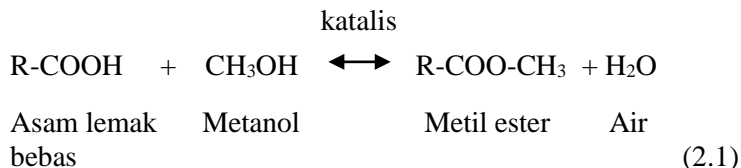
Gambar 2.6 Pengaruh Waktu Kristalisasi terhadap Pertumbuhan Kristal Zeolit (Abdullahi dkk., 2017)

Proses kristalisasi dan sifat morfologi (ukuran dan distribusi partikel) pada zeolit tipe MFI dipengaruhi oleh beberapa variabel yang berbeda antara lain: sumber silikon dan aluminium, kandungan aluminium, sifat kation yang ada dalam medium sintesis, alkalinitas, suhu kristalisasi, keberadaan benih, dan kandungan air. Kontrol ukuran partikel sangat penting untuk menjaga aktivitas dan selektivitas sampel yang diinginkan (Mohamed dkk., 2005). Suhu kristalisasi di bawah 70°C tidak cocok untuk pembentukan kristal kecuali aluminosilikat maupun kuarsa (Caballero dkk., 2007).

2.7 Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Bebas

Esterifikasi adalah reaksi kimia yang digunakan oleh molekul FFA (*Free Fatty Acids*) untuk berinteraksi dengan alkohol menghasilkan metil ester dan air. Secara umum, jumlah alkohol lebih tinggi pada reaksi esterifikasi karena adanya kesetimbangan seperti ditunjukkan pada persamaan reaksi (2.1) (Soltani dkk., 2017). Pada proses produksi biodiesel, katalis merupakan zat yang dapat mempercepat tingkat konversi. Jika menggunakan minyak non *edible* (mengandung FFA tinggi), reaksi esterifikasi perlu

dilakukan karena untuk menurunkan kadar asam lemak bebas yang terlalu tinggi yang tidak diinginkan selama proses transesterifikasi karena terjadi pembentukan sabun, menurunnya % *yield*, dan sulitnya pemisahan produk (Chai dkk., 2014).



Esterifikasi biasanya dilakukan melalui katalis asam homogen seperti HCl, H₂SO₄ dan H₃PO₄, yang umumnya bersifat korosif dan berbahaya (Carmo dkk., 2009). Namun, saat ini telah dikembangkan katalis yang ramah lingkungan yaitu katalis asam heterogen. Secara umum, zeolit dan bahan berpori lainnya digunakan sebagai katalis dalam berbagai proses kimia. Penggunaan katalis tersebut dalam reaksi esterifikasi memiliki keunggulan, yaitu selektivitas tinggi, memiliki sisi asam yang kuat, dan stabilitas hidrotermal yang baik (Nandiwale dan Bokade, 2015).

2.8 Karakterisasi Katalis

Katalis hasil sintesis kemudian dikarakterisasi. Instrumen yang digunakan dalam karakterisasi katalis adalah X-ray *Diffraction* (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), FTIR, Piridin FTIR, Adsorpsi-Desorpsi gas N₂.

2.8.1 X-ray *Diffraction* (XRD)

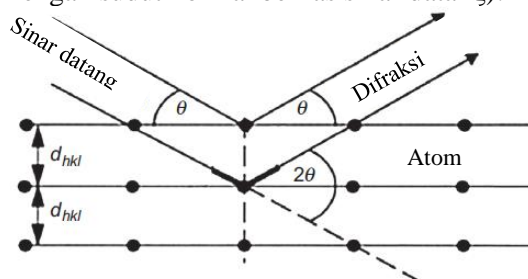
Penemuan sinar-X oleh Wilhelm Conrad Roentgen pada tahun 1895 merupakan suatu inovasi dalam ilmu pengetahuan, dimana membuat pengembangan medis yang baru dan aplikasi teknis. Secara khusus, penelitian tentang X-ray *diffraction* atau difraksi sinar-X (XRD) tentang kristal yang diprakarsai oleh Laue, Friedrich, dan Knipping pada tahun 1912 membuka kemungkinan baru dalam studi mengenai material

kristal. Sinar-X adalah gelombang elektromagnetik berenergi tinggi dengan panjang gelombang antara 10^{-3} dan 10^1 nm (Spieß, dkk., 2009). Pembangkit sinar-X umumnya didapatkan dengan penggunaan tabung tertutup, anoda berputar atau sumber radiasi synchrotron. Elektron dihasilkan dengan memanaskan filamen tungsten dalam ruang vakum yang dipercepat melalui bidang potensial tinggi yang diarahkan ke target sehingga memancarkan sinar-X. Saat elektron berenergi dan berkecepatan tinggi tersebut menumbuk atom-atom di dalam target maka elektron-elektron itu mengalami perlambatan sekaligus melepaskan radiasi sinar-X dengan panjang gelombang yang berkelanjutan, juga disebut Bremsstrahlung (Schwartz dan Cohen, 1987).

Prinsip yang digunakan dalam instrumen XRD adalah deteksi sudut atau energi dari sinyal difraksi. Interpretasi geometris pada XRD mengarah pada pendekatan hukum Bragg seperti ditunjukkan pada Gambar 2.7 yang menyatakan jika suatu sinar-X ditembakkan pada permukaan kristal dengan sudut θ maka sinar-X tersebut akan dipantulkan oleh lapisan yang ada pada permukaan dengan sudut pantul yang sama dengan sudut datangnya. Hukum Bragg diberikan dalam Persamaan (2.2).

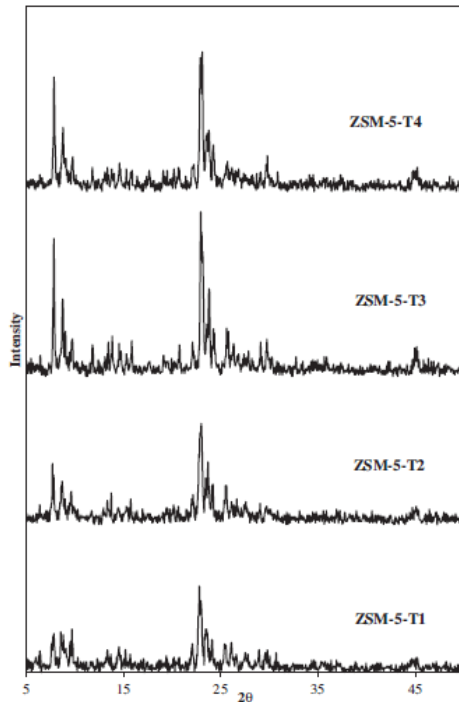
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

dimana λ adalah panjang gelombang berkas sinar-X, n adalah orde sinar (bilangan bulat mulai dari 1), d adalah jarak antar bidang pemantul, θ adalah sudut pemantulan (sama dengan 90° dikurangi dengan sudut normal berkas sinar datang).



Gambar 2.7 Difraksi Sinar X (Spieß, dkk., 2009)

Pola difraksi dari ZSM-5 hierarki memiliki pola yang sama dengan ZSM-5 konvensional. Puncak pada pola difraksi ZSM-5 berada pada 2θ $7,89^\circ$; $8,8^\circ$; $23,04^\circ$; $23,87^\circ$ dan $24,32^\circ$ (Tao, dkk., 2003). Pembentukan pori meso dapat pula diketahui dari pola difraksi sudut pendek pada 2θ $0,5^\circ$ hingga 6° , dimana puncak khas pori meso berada pada 2θ $2,1^\circ$ (Wang, dkk., 2017). Pada Gambar 2.8 menunjukkan pola XRD dari sintesis zeolit ZSM-5 hierarki dengan variasi waktu hidrotermal yaitu 24, 48, 72 dan 96 jam. Pada sampel T2 dan T3 menunjukkan pertumbuhan kristalinitas dari sampel ZSM-5 seiring bertambahnya waktu kristalisasi.

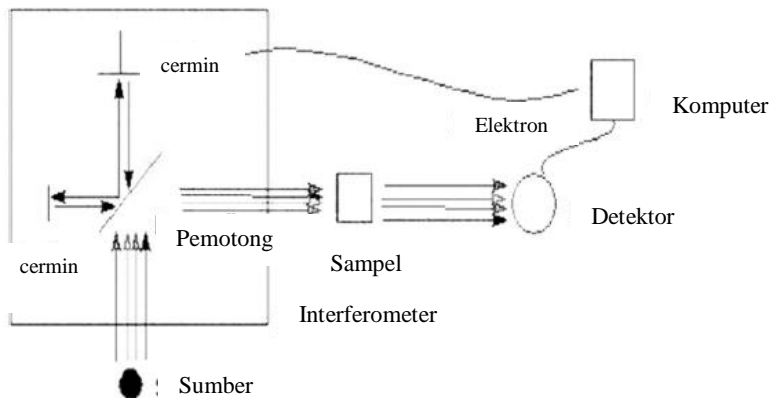


Gambar 2.8 Pola XRD dari Zeolit ZSM-5 yang disintesis dengan variasi waktu hidrotermal 24, 48, 72 dan 96 jam (Baradaran dkk., 2015)

2.8.2 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) merupakan metode yang digunakan untuk menentukan komposisi kimiawi senyawa organik dan membantu memberikan informasi untuk mengukur frekuensi getaran dari ikatan kimia antara atom. FTIR memiliki beberapa manfaat karena kesederhanaan, kepekaan, fleksibilitas, dan kecepatan analisisnya dalam bidang fisika, kimia, maupun biologi (Subramanian dan Rodriguez, 2009).

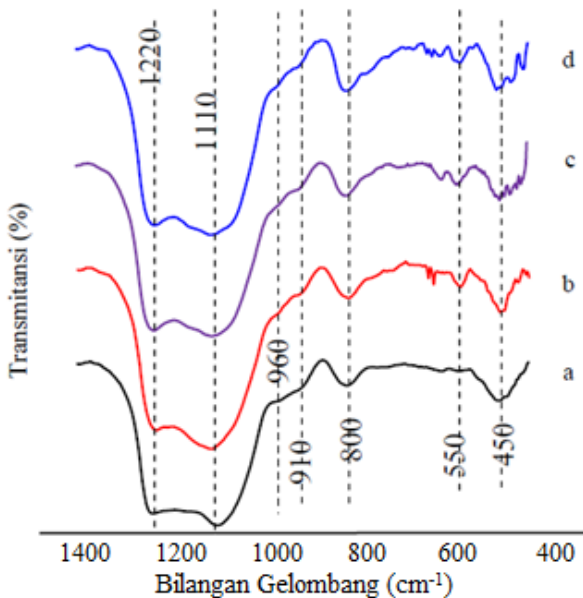
FTIR didasarkan pada gagasan tentang interferensi radiasi antara dua sinar untuk menghasilkan sebuah interferogram. Pada tahap akhir yaitu dihasilkan sebuah sinyal/pita sebagai fungsi dari perubahan antar kedua sinar. Dua domain jarak dan frekuensi dapat dipertukarkan oleh metode matematis transformasi Fourier. Radiasi yang muncul dari sumber dilewatkan melalui interferometer ke sampel sebelum mencapai detektor. Setelah amplifikasi sinyal, di mana kontribusi frekuensi tinggi telah dieliminasi oleh filter, data dikonversi ke bentuk digital oleh konverter analog dan ditransfer ke komputer untuk transformasi Fourier seperti ditunjukkan pada Gambar 2.9 (Stuart, 2004).



Gambar 2.9 Diagram skematik instrumen FTIR (Dutta, 2017)

Spektroskopi FTIR memiliki komponen yang sama dengan UV-Vis akan tetapi sumber, detektor dan komponen optiknya

sedikit berbeda. Pada alat IR umumnya dapat merekam sendiri absorbansinya secara tepat. Suhu dan kelembapan ruang harus dikontrol. Kelembapan maksimum yang diperbolehkan umumnya adalah 50%, sehingga jika melebihi batas tersebut permukaan prisma dan sel alkali menjadi suram. Perubahan suhu akan berpengaruh pada ketetapan dan kalibrasi panjang gelombang. Banyaknya permasalahan diatas, menyebabkan alat berkas ganda lebih populer dibandingkan berkas tunggal (Khopkar, 1990).



Gambar 2.10 Spektra FTIR sampel ZSM-5 dengan variasi waktu kristalisasi (a) 12, (b) 24, (c) 48 dan (d) 96 jam (Prasetyoko dkk., 2010)

Spektra FTIR pada ZSM-5 hierarki hampir sama dengan ZSM-5 konvensional. Daerah serapan kerangka yaitu pada bilangan gelombang $1500-300\text{ cm}^{-1}$, pita serapan diamati pada

1224, 1150-1050, 795, 550, dan 455 cm^{-1} . Pita serapan pada 1224 cm^{-1} merupakan vibrasi asimetris eksternal, pita serapan 1150-1050 cm^{-1} merupakan vibrasi Si-O-Si, pita serapan 795 cm^{-1} merupakan vibrasi simetris eksternal, dan pita serapan 450 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk T-O yang menunjukkan karakteristik dari material silika. Sedangkan kerangka getaran pada 550 cm^{-1} (cincin ganda) adalah karakteristik zeolit tipe MFI (Tao dkk., 2003). Puncak landai pada bilangan gelombang $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya vibrasi dari gugus silanol terminal pada dinding permukaan pori meso yang menjadi puncak khas dari zeolit hierarki (Goncalves dkk., 2008)

Pada Gambar 2.10 menunjukkan spektra FTIR dari zeolit ZSM-5 yang disintesis dengan variasi waktu kristalisasi 12, 24, 48 dan 96 jam. Pada waktu kristalisasi 12 jam terlihat puncak pada panjang gelombang 960 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus silanol yang terdapat pada permukaan dinding mesopori dan semakin lama waktu kristalisasi puncak mulai tidak terlihat.

2.8.3 Piridin-IR

Beberapa tahun terakhir telah dilaporkan penelitian mengenai sifat dan situs keasaman yang berperan penting dalam aktivitas katalitik suatu padatan seperti $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolit dan beberapa logam transisi oksida. Salah satu teknik yang digunakan untuk mengukur situs keasaman tersebut adalah teknik FTIR yang pertama kali dikembangkan oleh Hughes dan White pada tahun 1967 dimana menggunakan probe molekul basa yang teradsorpsi seperti ammonia maupun piridin (Barzetti dkk., 1996). Sifat asam dari suatu permukaan katalis mempunyai peran penting dalam berbagai transformasi senyawa organik. Permukaan katalis dapat memiliki lebih dari satu jenis sifat asam (Bronsted dan Lewis). Hal ini menjadi sangat penting untuk membedakan antara jumlah sisi asam dan distribusi kekuatan asam. Sisi asam dapat diartikan sebagai sisi yang akan mengabsorb senyawa yang bersifat basa. Asam Bronsted memiliki kecenderungan untuk menyumbangkan proton sedangkan asam Lewis memiliki kecenderungan untuk menerima pasangan elektron (Prasetyoko dkk., 2016).

Prinsip kerja penentuan keasaman permukaan padatan katalis dengan metode spektroskopi FTIR dengan molekul basa sebagai *probe*, sampel dengan berat tertentu dan dibentuk menjadi pellet, 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 dianalisa dengan spectrometer FTIR pada daerah gelombang 1700-1300 cm^{-1} (Emeis, 1993). Jumlah sisi asam Brønsted dan Lewis dihitung berdasarkan persamaan yang diperkenalkan oleh Emeis (1993)

$$\text{Jumlah sisi asam } \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{B \times 1}{k \times W} \times 10^3 \quad (2.3)$$

Keterangan

B : area asam Brønsted (B) atas Lewis (L) (cm^{-1})

W : massa sampel (g)

L : luas disk sampel (cm^2)

k : koefisien keasaman (asam Lewis= 1,42 cm mmol^{-1} , asam Brønsted 1,88 cm mmol^{-1})

Adsorpsi molekul *probe* telah menjadi teknik yang efektif untuk menentukan situs asam dalam zeolit. Frekuensi untuk piridin teradsorpsi pada situs asam Lewis muncul pada kisaran 1445 hingga 1454 cm^{-1} , sedangkan pada situs asam Bronsted muncul pada kisaran 1545 cm^{-1} (Layman dkk., 2003)

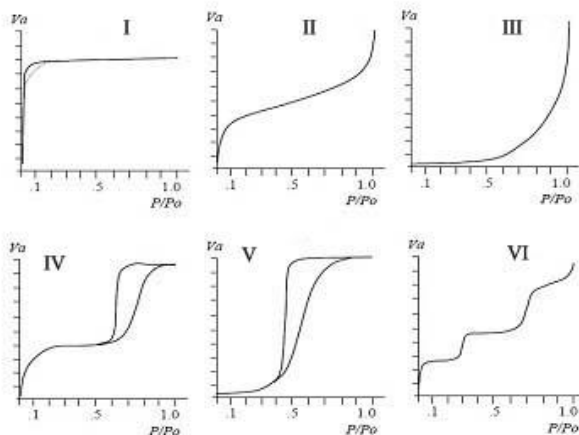
2.8.4 Adsorpsi Desorpsi N_2

Pengukuran adsorpsi isoterm gas pada suhu mendekati titik kondensasi gas adsorbat merupakan teknik konvensional dan sederhana dalam menganalisis struktur berpori suatu permukaan padatan atau kristal (luas permukaan, ukuran pori, distribusi ukuran pori) yang digunakan dalam metode BET (Haber, dkk., 1995). Analisis ini biasanya digunakan pada material katalis maupun material penyimpanan energi seperti zeolit, MOF, oksida logam, dan karbon aktif karena material tersebut membutuhkan luas

permukaan yang besar (Sing dan Gregg, 1982). Teknik ini dilakukan dengan mengukur jumlah gas yang diadsorpsi (adsorbat) oleh suatu padatan pada variasi tekanan gas dalam keadaan isothermal (Adamson, 1990).

Pada fisisorpsi (adsorpsi fisis) gas inert dengan jumlah tertentu, temperatur yang sangat rendah (77 K) dan tekanan vakum diadsorpsi pada permukaan material berpori. Fisisorpsi ini tidak tergantung pada sifat dari sampel, tetapi hanya tergantung pada luas permukaan dan struktur pori. Luas permukaan material yang dianalisa diukur dari jumlah molekul yang teradsorpsi di monolayer. Sedangkan ukuran pori ditentukan oleh tekanan kondensasi gas dalam pori-pori (Sing dan Gregg, 1982)

Gas yang umum digunakan pada fisisorpsi untuk analisa struktur pori dan permukaan adalah nitrogen, argon, kripton dan karbondioksida. Pada analisa ini, diperoleh luas area spesifik total, distribusi ukuran meso-mikropori, dan volume total meso-mikropori. Data keluaran dari analisa ini adalah grafik adsorpsi-desorpsi isothermal. Tipe-tipe grafik adsorpsi-desorpsi ditunjukkan pada Gambar 2.11 Menurut IUPAC, grafik adsorpsi isothermal dapat diklasifikasikan menjadi 6 tipe.



Gambar 2.11 Tipe grafik adsorpsi isothermal berdasarkan IUPAC

Pada Gambar 2.11, tipe I merupakan tipe yang khas untuk fisisorpsi gas pada padatan mikropori dan kemisorpsi isothermal. Tipe II biasanya terlihat pada absorpsi pada padatan non pori. Tipe III merupakan tipe yang khas untuk uap, misalnya air pada padatan hidrofobik karbon aktif, gaya kohesi yang kuat terjadi antara molekul-molekul yang teradsorp. Tipe IV hampir sama dengan tipe II, tetapi memperlihatkan loop histeris yang disebabkan oleh kondensasi kapiler dalam mesopori pada tekanan tinggi. Pada tipe V sama seperti tipe III (mirip dengan tipe III pada tekanan rendah), tetapi terlihat adanya loop histeris yang juga disebabkan oleh kondensasi kapiler pada mesopori pada tekanan tinggi. Tipe VI merupakan grafik isothermal seperti anak tangga, biasanya terlihat untuk adsorpsi nitrogen pada karbon tertentu (Prasetyoko, dkk., 2016)

Penentuan luas permukaan spesifik dari data absorpsi gas, beberapa peneliti mengajukan model perhitungan, salah satunya adalah metode *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) yang menjelaskan adsorpsi fisik dari molekul gas terhadap permukaan adsorben. Melalui analisis BET akan diperoleh informasi mengenai luas permukaan suatu material yang dihubungkan melalui sifat adsorpsinya (Bansal dan Goyal, 2005). Isothermal *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) merupakan modifikasi dari isothermal Langmuir, dimana diasumsikan terjadi adsorpsi monolayer dan multilayer. Layer dari molekul-molekul yang teradsorb terbagi menjadi:

- 1) Layer pertama dengan panas adsorpsi $\Delta H_{ad,1}$
- 2) Layer kedua dan seterusnya dengan $\Delta H_{ad,2} = \Delta H_{cond}$

Isothermal BET mengikuti persamaan:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.4)$$

Keterangan:

- V = Jumlah gas yang teradsorb pada tekanan p
 V_m = Jumlah gas dalam monolayer
 P = Tekanan kesetimbangan adsorpsi (atm)

P_o = Tekanan uap jenuh adsorpsi (atm)

C = Konstanta energi

Dimana C didefinisikan sebagai berikut:

$$C = \exp \frac{\Delta H_{ad} - \Delta H_{cond}}{RT} \quad (2.5)$$

H_{ad} dan H_{cond} adalah entalpi adsorpsi pada layer pertama dan seterusnya. Isotermal BET tidak dapat diterapkan untuk semua isotermal adsorpsi, karena mekanisme yang berbeda juga menyebabkan perbedaan adsorpsi pada tekanan rendah dan tinggi. Untuk menghitung luas permukaan, digunakan rumus berikut:

$$SA = \left(\frac{V_m}{0,0224} \right) \cdot N \cdot A_m \times 10^{-18} \quad (2.6)$$

Keterangan:

SA : luas permukaan

V_m : volume adsorbat (cm^3) per gram padatan

$0,0224 \text{ cm}^{-3} = 22,4 \text{ L}/1000$

N : bilangan Avogadro

A_m : permukaan *cross-sectional* dari molekul adsorbat (nm)

(Prasetyoko dkk., 2016)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah blender, ayakan 325 mesh, alu, mortar, botol propilen, beaker glass, spatula, krusibel stainless steel, krusibel kapal, kaca arloji, pipet tetes, corong, *hot plate-stirrer*, labu leher tiga, corong pisah, alat refluks, buret, oven, *magnetic stirrer*, reaktor autoklaf, kertas saring Whatman 42 dan indikator pH universal. Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Muffle Furnace Thermolyne*, *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S, *X-ray Diffraction* (XRD) PANalytical type Xpert Pro, *X-ray Fluorescence* (XRF) PANalytical Minipal 4 Sulfur dan adsorpsi desorpsi nitrogen Nova 1200 e Quantachrome.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *red mud* (lumpur residu bauksit) dari Pulau Bintan Provinsi Kepulauan Riau, natrium hidroksida (NaOH Merck, 99%), LUDOX (SiO₂ koloidal, Aldrich, 30%), tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH, C₁₂H₂₉NO, Merck, 40% *solution in water*), heksadesiltrimetilamonium bromida (CTABr, C₁₉H₄₂BrN, Aldrich), metanol (CH₃OH Merck, 99 %), asam oleat, isopropil alkohol, akuades, indikator PP dan gas N₂ *High Purity* (HP).

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Preparasi Sampel *Red mud*

Sampel *red mud* (residu bauksit) dari Bintan, Provinsi Kepulauan Riau yang berupa bongkahan terlebih dahulu dikeringkan dalam oven dengan suhu 105 °C selama 24 jam. Bongkahan tersebut kemudian dihaluskan menggunakan blender hingga terbentuk butiran-butiran halus. Selanjutnya, *red mud* yang telah halus diayak dengan ayakan 325 mesh untuk mendapatkan ukuran yang seragam. Sampel *red mud* kemudian dikeringkan

dalam oven pada temperatur 105 °C untuk menghilangkan kadar airnya.

3.2.2 Reaksi Alkali Fusi *Red mud* dengan NaOH

Metode reaksi fusi yang dilakukan merujuk pada penelitian yang dilakukan oleh Riski (2018). Sampel *red mud* yang telah dihaluskan dan NaOH dengan perbandingan rasio (1:1) dicampur hingga homogen dan dimasukkan ke dalam krusibel *stainless steel*. Campuran kemudian dimasukkan ke dalam muffle *furnace* dan dilakukan reaksi fusi dengan suhu 450 °C selama 2 jam. Produk fusi yang dihasilkan kemudian dilakukan pembuatan *feed* natrium aluminat dan natrium silikat.

3.2.3 Pembuatan *Feed* Natrium Aluminat dan Natrium Silikat

Hasil reaksi fusi dihaluskan menggunakan mortar dan ditambahkan akuades sebanyak 127,5 mL. Campuran dimasukkan dalam botol propilen dan dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* selama 24 jam pada suhu ruang. Selanjutnya, campuran disaring menggunakan kertas saring Whatman agar diperoleh filtrat (sumber Si dan Al) dan residu. Filtrat dikeringkan hingga diperoleh padatan sebagai sumber *feed* natrium aluminat dan natrium silikat. Padatan yang diperoleh dianalisis menggunakan instrumen XRF untuk mengetahui komposisi Si dan Al sebagai sumber sintesis ZSM-5 hierarki.

3.2.4 Sintesis ZSM-5 Hierarki

Sintesis ZSM-5 hierarki dilakukan dengan modifikasi metode hidrotermal disertai penambahan CTABr dari penelitian Hamid (2015). Komposisi rasio molar yang digunakan adalah $100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:1720\text{H}_2\text{O}:3,2\text{TPA}$. Padatan filtrat yang telah diketahui komposisi Si dan Al ditimbang sebanyak 0,41 gram dan dimasukkan ke dalam botol propilen. Selanjutnya, LUDOX ditimbang sebanyak 24,83 gram dan ditambahkan secara perlahan disertai pengadukan yang kuat. akuades sebanyak 19,29 gram dilarutkan ke dalam botol. Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 8 jam. Hasil pengadukan kemudian ditambahkan *template* TPAOH sebanyak 2,337 gram selama 30

menit kemudian dilakukan beberapa variasi waktu hidrotermal yaitu 6, 9, 12 dan 24 jam pada suhu 80 °C. Hasil hidrotermal kemudian ditambahkan *template* CTABr sebanyak 11,83 gram dan diaduk selama 1 jam. Setelah pengadukan, dilakukan hidrotermal kedua menggunakan autoklaf pada suhu 150 °C selama 24 jam.

Padatan hasil sintesis dicuci dengan akuades hingga pH netral dan dikeringkan pada suhu 60 °C selama 24 jam. Padatan kemudian dikalsinasi pada suhu 550 °C menggunakan aliran gas N₂ selama 1 jam dan aliran udara selama 6 jam. Hasil tersebut kemudian dilakukan karakterisasi menggunakan FTIR, XRD, adsorpsi-desorpsi N₂ dan uji keasaman.

3.2.5 Pertukaran Kation ZSM-5 Hierarki

Zeolit hasil sintesis merupakan NaZSM-5. Zeolit tersebut perlu diubah menjadi HZSM-5 agar bisa digunakan sebagai katalis dengan pertukaran kation menggunakan larutan amonium asetat. Pertukaran kation dilakukan dengan melarutkan 1 gram zeolit ke dalam 50 mL amonium asetat 1 M. Campuran yang terbentuk direfluks sambil diaduk pada suhu 80°C selama 3 jam dengan 3 kali pengulangan. Padatan dalam larutan kemudian disaring dan dikeringkan pada suhu 105 °C selama 24 jam dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 1 jam dengan dialiri gas N₂ dan dilanjutkan dengan dialiri udara selama 6 jam.

3.3 Karakterisasi Sampel *Red mud* dan Produk Hasil Sintesis

3.3.1 X-ray Fluorescence (XRF)

Padatan *red mud* dan hasil fusi dikarakterisasi menggunakan XRF untuk mengetahui kandungan setiap unsur yang ada pada sampel. Analisa XRF berfungsi untuk memastikan unsur besi pada *red mud* telah terpisah dan menentukan kadar bahan yang harus ditambahkan pada sintesis.

3.3.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)

Spektroskopi inframerah (FTIR Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S) digunakan untuk menentukan gugus fungsi yang ada pada *red mud*, hasil fusi maupun hasil sintesis.

Pengukuran dilakukan dengan menggerus padatan dan KBr dengan perbandingan 1:99. Hasil penggerusan kemudian dibentuk menjadi pelet dengan alat hidrolik. Pelet diletakkan pada *sample holder* dan dianalisis dengan spektrofotometer inframerah pada bilangan gelombang 400-1400 cm^{-1} .

3.3.3 X-ray Diffraction (XRD)

Padatan *red mud*, hasil fusi dan hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD Philips X-pert Powder. Padatan $\pm 0,5$ gram dihaluskan kemudian dimasukkan ke dalam *sample holder* hingga padat. Sumber radiasi yang digunakan merupakan sinar $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, pada 40 kV dan 30 mA, pada sudut 2θ antara $5-50^\circ$ dengan kecepatan scan $0,04^\circ/\text{detik}$. Hasil difaktogram digunakan untuk menentukan struktur kristal, fasa kristal dan kristalinitasnya.

3.3.4 Adsorpsi-Desorpsi N_2

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan instrumen Nova 1200 e Quantachrome untuk mengetahui isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen. Padatan dengan massa 0,2 g divakum (*degassing*) selama 3 jam pada suhu 300°C kemudian dialiri gas N_2 pada suhu 77 K. Luas permukaan spesifik (S_{BET}) dihitung dengan metode BET (Brunauer-Emmet-Teller). Data yang diperoleh pada pengukuran ini adalah volume, diameter pori dan luas permukaan.

3.3.5 Uji Keasaman Permukaan

Sampel zeolit HZSM-5 sebanyak 11-17 mg dipellet dan ditempatkan kedalam sampel holder. Selanjutnya pellet dalam *holder* dimasukkan ke dalam tabung kaca dan dipanaskan pada suhu 400°C selama 4 jam dengan aliran gas nitrogen. Setelah pemanasan selama 4 jam, suhu diturunkan menjadi 30°C . Piridin sebanyak 1 tetes diteteskan pada sampel disertai aliran nitrogen hingga piridin kering. Adsorpsi piridin terhadap permukaan padatan dilakukan pada suhu ruang selama 1 jam pada kondisi vakum. Desorpsi piridin dilakukan dengan memanaskan sampel pada suhu 150°C selama 3 jam dengan aliran gas nitrogen. Selanjutnya, padatan pada sampel holder dikarakterisasi dengan spektroskopi FTIR pada bilangan gelombang 1580-1420 cm^{-1} .

3.4 Uji Aktivitas Katalitik

3.4.1 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Uji aktivitas katalitik ZSM-5 pada reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan menggunakan labu leher tiga 100 mL yang dirangkai dengan kondensor membentuk alat refluks. Perbandingan asam oleat dan metanol yang digunakan adalah 1:9, kemudian katalis sebanyak 2% dari berat asam oleat ditambahkan. Metanol dan katalis dimasukkan pada labu leher tiga terlebih dahulu dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* serta dipanaskan pada suhu 60 °C selama 3 jam. Pada wadah lain, asam oleat dipanaskan hingga suhunya mencapai 65 °C, kemudian ditambahkan secara perlahan-lahan pada labu leher tiga yang berisi metanol dan katalis. Reaksi esterifikasi dilakukan pada suhu 65 °C selama 3 jam. Hasil yang diperoleh berupa campuran yang membentuk 2 lapisan dan diambil lapisan atas.

3.4.2 Penentuan Konversi Asam Oleat

Sampel sebanyak 0,5 gram dimasukkan ke dalam erlenmeyer, dan dilarutkan menggunakan isopropil alkohol. Indikator yang digunakan adalah *phenolphtalein* (PP). Dicatat volume NaOH yang diperlukan untuk merubah warna larutan dari bening menjadi merah muda. Sebelum titrasi dilakukan, NaOH distandarisasi terlebih dahulu menggunakan asam oksalat ($C_2H_2O_4$) 0,1 M. Perhitungan konversi FFA tiap parameter reaksi dapat diperoleh berdasarkan %FFA seperti dalam persamaan 3.1 (Yunus dkk., 2016) :

$$\text{Konversi} = \frac{\%FFA_{t0} - \%FFA_t}{\%FFA_{t0}} \times 100\% \quad (3.1)$$

dengan :

% FFA_{t0} = % FFA dari reaksi pada waktu reaksi 0 menit

% FFA_t = % FFA dari reaksi pada waktu t

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* Pulau Bintang menggunakan metode hidrotermal melalui tahap awal alkali fusi. Sintesis ZSM-5 hierarki dilakukan dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam dengan penambahan TPAOH sebagai pengarah struktur MFI dan CTABr sebagai *template* pengarah pori meso. Metode sintesis yang digunakan adalah metode hidrotermal dengan dua tahap krsitalisasi yaitu pada suhu 80 °C dan 150 °C. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD (*X-ray Diffraction*), FTIR (*Fourier Transform Infrared*), adsorpsi-desorpsi N₂ dan uji keasaman. ZSM-5 sebelum digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat, dilakukan pertukaran kation pada suhu 80°C selama 3 jam terhadap ZSM-5. Konversi FFA dihitung berdasarkan selisih kadar FFA sebelum dan sesudah reaksi menggunakan metode titrasi.

4.1 Tahap Alkali Fusi *Red mud* Pulau Bintang

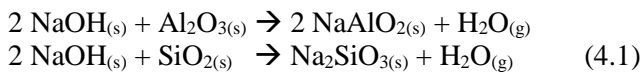
Pada penelitian ini *red mud* pulau Bintang dikarakterisasi menggunakan XRF untuk mengetahui kandungan Si dan Al. Hasil karakterisasi dapat dilihat pada Tabel 4.1. Berdasarkan hasil karakterisasi dengan XRF diketahui komposisi terbesar dari *red mud* adalah Fe₂O₃ sebanyak 35,15%, Al₂O₃ sebanyak 31% dan SiO₂ sebanyak 29,45%. Dari data tersebut, *red mud* cocok digunakan sebagai bahan baku silika dan alumina untuk sintesis ZSM-5. Namun, kandungan Fe₂O₃ yang lebih tinggi dibandingkan silika dan alumina perlu dilakukan pemisahan agar tidak mengganggu saat proses sintesis berlangsung. Berdasarkan penelitian Wulandari (2016) dan Dawam (2017) yang telah dioptimasi, pemisahan Fe₂O₃ dari SiO₂ dan Al₂O₃ menggunakan metode alkali fusi dengan rasio perbandingan NaOH:*red mud* yaitu 1:1 pada suhu 450 °C selama 2 jam. Metode alkali fusi merupakan metode konvensional untuk mendekomposisi material yang terdiri dari aluminium dan silikon menggunakan alkali pada suhu tinggi (Ojha dkk., 2004). Proses alkali fusi terjadi

pembentukan spesi aluminosilikat aktif tinggi yang mudah larut dalam air pada tahap pelarutan. Selanjutnya, spesi silikat dan aluminat bereaksi secara bersama-sama dengan kehadiran CTABr sebagai templat organik, yang kemudian dikondensasi dan dikristalisasi untuk membentuk kristal ZSM-5 melalui proses hidrotermal (Vichaphund dkk., 2019).

Tabel 4.1 Karakterisasi *red mud* Pulau Bintan

Senyawa oksida	Berat (%)
Fe ₂ O ₃	35,15
Al ₂ O ₃	31
SiO ₂	29,45
P ₂ O ₅	0,61
TiO ₂	2,81
CaO	0,26
CuO	0,12
PbO	0,19
BaO	0,10
V ₂ O ₅	0,08
ZnO	0,05

Pada reaksi alkali fusi digunakan NaOH sebagai sumber alkali. NaOH berfungsi sebagai aktivator selama fusi untuk membentuk garam silikat dan aluminat, yang berperan penting dalam pembentukan zeolit selama proses hidrotermal. Selain itu, kation Na⁺ juga berperan penting dalam menstabilkan kerangka zeolit. Reaksi fusi komponen SiO₂ dan Al₂O₃ dengan NaOH dapat ditunjukkan pada reaksi 4.1 sebagai berikut (Ojha, dkk., 2004) :



Produk hasil fusi ditunjukkan pada Gambar 4.1. Produk hasil fusi tersebut kemudian dilarutkan menggunakan akuades dan dilakukan pengadukan selama 24 jam untuk mendapatkan garam alumina dan silika. Padatan tersebut selanjutnya disaring sehingga didapatkan filtrat dan residu seperti yang dilaporkan oleh Wulandari (2016). Residu yang didapatkan merupakan senyawa Fe_2O_3 , sedangkan senyawa Al_2O_3 dan SiO_2 merupakan *feed* yang berwarna kekuningan yang telah disaring dan diuapkan seperti ditunjukkan pada Gambar 4.2 dan dinotasikan dengan FF-450.



Gambar 4.1 *Red mud* (a) sebelum alkali fusi, (b) setelah alkali fusi

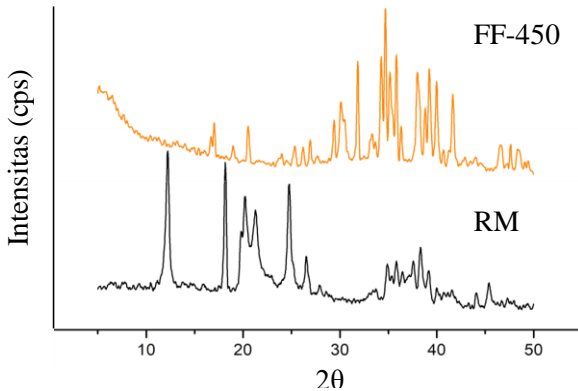
Pada hasil karakterisasi menggunakan XRF, didapatkan perbandingan komposisi senyawa utama dalam hasil reaksi fusi seperti ditunjukkan pada Tabel 4.2. Selain dikarakterisasi menggunakan XRF, hasil alkali fusi juga dikarakterisasi menggunakan XRD seperti ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.2 Hasil alkali fusi

Tabel 4.2 Perbandingan komposisi senyawa utama pada reaksi fusi

Senyawa Oksida	Berat (%)	
	Filtrat (<i>feed</i>)	Residu
Fe ₂ O ₃	0,505	45,05
Al ₂ O ₃	61,5	21
SiO ₂	4,5	28

**Gambar 4.3** Pola difraktogram dari *red mud* dan *feed* hasil fusi

Pada difraktogram *red mud* yang dinotasikan dengan RM dapat dilihat beberapa puncak dari mineral *hematite* pada $2\theta = 26^\circ, 40^\circ,$ dan 47° (JCPDS 00-033-0664), *gibbsite* pada $2\theta = 20^\circ$ dan 24° (JCPDS 00-007-0324); *boehmite* pada $2\theta = 18^\circ, 33^\circ,$ dan 45° ; *anatase* (JCPDS 00-021-1307) pada $2\theta = 28^\circ$ dan 55° (JCPDS 00-021-1272); *quartz* pada $2\theta = 21^\circ, 26^\circ$ dan 50° (JCPDS 00-005-0490). Pada pola difraksi *feed* diketahui bahwa tidak ada puncak-puncak khas mineral yang awalnya terdapat pada *red mud* seperti *gibbsite*, *hematite* dan *quartz*. Hal ini menunjukkan bahwa mineral aluminosilikat dalam *feed* telah bereaksi dengan NaOH membentuk garam alumina dan garam silika.

4.2 Sintesis ZSM-5 Hierarki dari *Red mud* Pulau Bintan

Sintesis ZSM-5 hierarki pada penelitian ini mengacu pada penelitian dari Hamid (2015) dengan metode dua tahap kristalisasi. Pada sintesis ZSM-5 hierarki bahan yang digunakan yaitu filtrat hasil alkali fusi sebagai sumber material Si dan Al, LUDOX sebagai tambahan sumber silika, TPAOH sebagai agen pengarah struktur MFI dan CTABr sebagai agen pengarah struktur meso.

Sintesis ZSM-5 hierarki diawali dengan pencampuran filtrat hasil alkali fusi dengan akuades pada botol propilena. Penambahan akuades bertujuan agar campuran terlarut sempurna. Riski (2018) mensintesis ZSM-5 tanpa penambahan NaOH dikarenakan pada filtrat hasil alkali fusi terdapat kation Na^+ sebagai agen mineralisasi. Pada umumnya sintesis material aluminosilikat dilakukan dalam suasana basa, dimana pada suasana ini mineralisasi terjadi. Spesi silikat akan berada dalam bentuk oligomer yang nantinya dapat dengan mudah berinteraksi dengan spesi aluminat (Smitha dkk., 2006). Filtrat hasil alkali fusi memiliki pH basa, sehingga baik untuk sintesis ZSM-5. Selanjutnya, LUDOX ditambahkan secara perlahan-lahan dengan pengadukan yang kuat untuk mencegah terjadinya gumpalan. Tujuan penambahan LUDOX adalah sebagai sumber silika, karena pada produk fusi sumber silika yang diperoleh belum mencukupi untuk terbentuknya ZSM-5. Campuran kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 8 jam pada suhu ruang agar partikel terlarut sempurna dan merata. TPAOH ditambahkan secara perlahan-lahan disertai pengadukan selama 30 menit. Fungsi penambahan TPAOH adalah pembentukan struktur MFI yang merupakan struktur khas dari ZSM-5.

Tahap selanjutnya adalah proses kristalisasi tahap pertama dengan metode hidrotermal pada suhu 80°C dengan variasi waktu 6, 9, 12 dan 24 jam. Pada tahap ini, agen mineralisasi berperan penting dalam pembentukan ikatan Si-O-Al dan menghasilkan kluster (prekursor ZSM-5) yang berukuran nano (nanokristal) (Cundy dan Cox, 2005). Nanokluster ini kemudian akan mengalami penataan menjadi agregat yang lebih besar melalui

pemanasan, sehingga waktu kristalisasi tahap pertama perlu dihentikan untuk mencegah terjadinya pembentukan partikel yang lebih besar. Hal ini tidak diinginkan karena gabungan dari partikel-partikel tersebut sulit untuk dibentuk mesostruktur dengan adanya penambahan surfaktan CTABr.

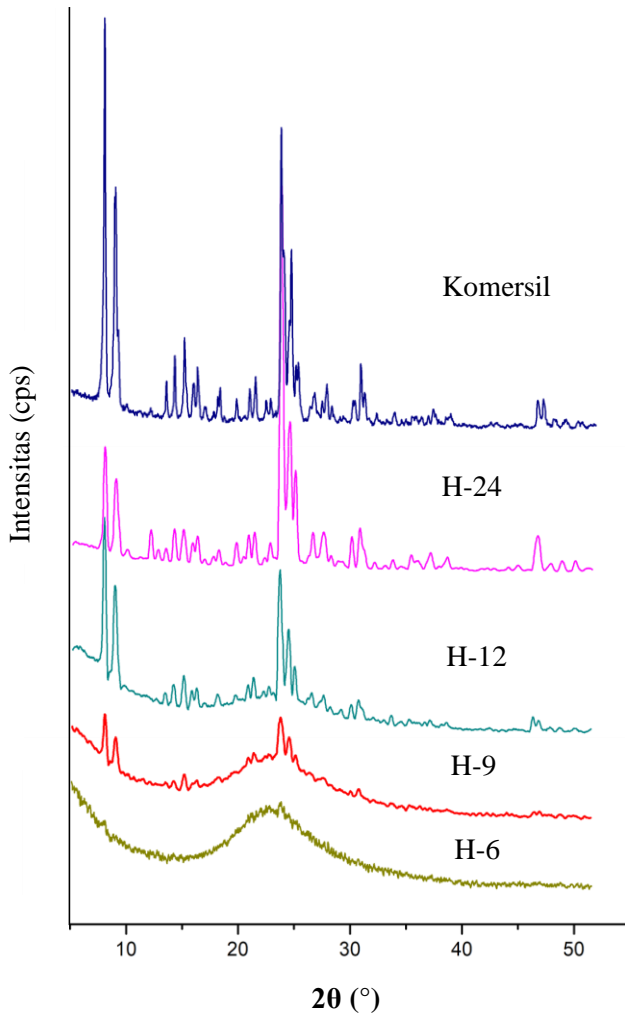
Surfaktan CTABr ditambahkan secara perlahan-lahan agar tidak terbentuk gumpalan disertai dengan pengadukan yang kuat selama 1 jam. Campuran hasil pengadukan dipanaskan pada suhu 150°C untuk kristalisasi tahap kedua. Fungsi dari CTABr adalah pengarah struktur pori meso. Proses kristalisasi kedua merupakan tahap kristalisasi pembentukan pori berukuran meso dimana terjadi interaksi antara surfaktan dengan nanopartikel aluminosilikat (Goncalves dkk., 2008). Hasil dari proses kristalisasi tahap kedua kemudian disaring hingga pH filtrat menjadi netral. Padatan kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam untuk menghilangkan air. Padatan yang terbentuk kemudian dikalsinasi pada suhu 550°C selama 1 jam dengan kenaikan suhu 2°C/menit menggunakan aliran gas nitrogen agar dekomposisi templat berlangsung perlahan sehingga tidak merusak struktur kerangka dan memperkuat pembentukan ikatan aluminosilikat (Si-O-Al) yang rapuh (Bérubé dan Kaliaguine, 2008). Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada suhu 550°C selama 6 jam pada udara bebas untuk menghilangkan karbon dan menguatkan jaringan Si-O-Al.

Padatan hasil sintesis dinotasikan dengan H-x. H adalah sampel hasil variasi waktu hidrotermal, x adalah suhu proses kristalisasi. Hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, adsorpsi-desorpsi N₂ dan uji keasaman.

4.3 Karakterisasi Padatan

4.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Teknik XRD digunakan untuk mengidentifikasi fase kristal dan kristalinitas padatan hasil sintesis. Pada penelitian ini dilakukan analisis XRD pada sudut 2 θ antara 5°-50°. Pola difraksi sinar-X dari semua sampel ditunjukkan pada Gambar 4.4. Tabel 4.3 menunjukkan sudut refleksi fase (2 θ) hasil sintesis.



Gambar 4.4 Pola difraksi sinar-X dari ZSM-5 komersil dan sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam

Pada Gambar 4.4 difaktorgram XRD menunjukkan bahwa sampel dengan waktu kristalisasi 6 jam muncul puncak pada sudut $2\theta = 23,76^\circ$ dan adanya *hump* disekitar $2\theta = 15-30^\circ$ yang menunjukkan bahwa sampel H-6 merupakan karakteristik fasa amorf (Xu dkk., 2011). Namun, puncak khas yang lain pada sekitar sudut $2\theta = 7,89^\circ$; $8,8^\circ$ belum terbentuk sehingga dapat dikatakan bahwa sampel H-6 merupakan aluminosilikat. Sementara itu, sampel dengan perlakuan waktu kristalisasi 9, 12 dan 24 jam terdapat puncak karakteristik pada 2θ sekitar $7,89^\circ$; $8,8^\circ$; $23,1^\circ$; $23,87^\circ$ dan $24,32^\circ$, yang menunjukkan puncak karakteristik ZSM-5 dengan struktur MFI (Treacy dan Higgins., 2001). Puncak khas ZSM-5 seiring bertambahnya waktu kristalisasi semakin meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa kristal yang terbentuk semakin sempurna yang ditandai dengan *hump* semakin landai seperti yang ditunjukkan pada sampel H-9 dan H-12 serta intensitas puncak semakin tinggi.

Tabel 4.3 Kristalinitas relatif sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12, 24 jam dan ZSM-5 komersil

Sampel	Intensitas puncak ($^\circ$)			Kristalinitas relatif (%)
	23,1-23,3	23,76-23,88	24,26-24,31	
Komersil	1009,23	1135,61	408,14	100,00
H-6	-	38,42	-	0,00683
H-9	155,98	106,55	55,53	8,66
H-12	349,13	291,07	148,83	26,07
H-24	823,22	603,21	353,41	53,05

^a kristalinitas dihitung dari jumlah intensitas puncak tertinggi sampel dibandingkan dengan jumlah intensitas puncak tertinggi standar

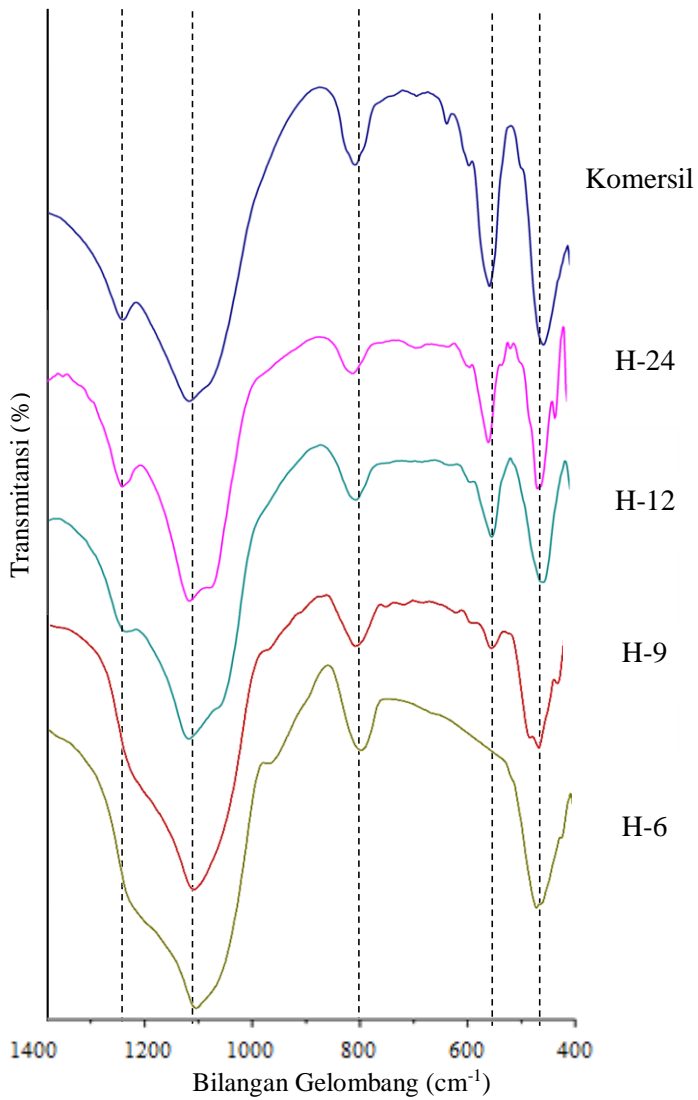
Pada Tabel 4.3 menunjukkan kristalinitas relatif hasil sintesis jika dibandingkan dengan standar ZSM-5 komersil. Kristalinitas

relatif dihitung dengan menjumlahkan intensitas dari tiga puncak dalam rentang $2\theta = 23-25^\circ$ dan membandingkannya dengan jumlah dari tiga puncak yang sama dalam referensi pola ZSM-5 (Mohiuddin dkk., 2016). Hasil perhitungan kristalinitas relatif menunjukkan adanya peningkatan seiring dengan kenaikan waktu kristalisasi. Hal ini sesuai dengan penelitian dari Abdullahi (2017) yang menyatakan bahwa waktu kristalisasi sangat mempengaruhi mekanisme pertumbuhan kristal. Tingkat pertumbuhan kristal biasanya diatur oleh kekuatan pendorong yang mengalami fase supersaturasi, biasanya pada sintesis zeolit fase supersaturasi adalah proses hidrotermal (Thompson, 2001). Hal yang sama juga dilaporkan oleh Baradaran dkk. (2015) bahwa peningkatan waktu kristalisasi pada 24, 48 dan 72 jam menyebabkan kristalinitas dari sampel meningkat.

4.3.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengetahui vibrasi gugus fungsi pada sampel hasil sintesis. Karakterisasi dilakukan pada serapan bilangan gelombang $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Pada penelitian ini, karakterisasi dengan teknik FTIR digunakan untuk mengetahui puncak karakteristik dari ZSM-5. Spektra IR ZSM-5 hierarki mirip dengan spektra IR ZSM-5 konvensional. Gambar 4.5 adalah spektra IR dari sampel dan Tabel 4.4 merupakan daftar puncak serapan sampel.

Pada Gambar 4.5 diketahui bahwa spektra IR dari semua sampel memiliki puncak pada sekitar bilangan gelombang 450, 798, 1100 cm^{-1} . Puncak pada bilangan gelombang 450 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari gugus T-O (T adalah Si atau Al). Sementara itu, puncak pada daerah sekitar 798 cm^{-1} dan 1100 cm^{-1} masing-masing menunjukkan ikatan vibrasi internal ulur Si-O-Al dan Si-O-Si yaitu simetri dan asimetri. Puncak di daerah sekitar 450, 798 dan 1100 cm^{-1} merupakan puncak dari vibrasi internal yang tidak sensitif terhadap perubahan struktur tetrahedral yaitu pusat cincin tidak mengalami perubahan posisi kation tetrahedral dari posisi awal walaupun terjadi perubahan simetri cincin (Mozgawa dkk., 2004).



Gambar 4.5 Spektra FTIR sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam

Struktur kerangka zeolit jenis MFI termasuk ZSM-5 dibangun oleh unit pentasil yaitu ikatan cincin rangkap lima. Oleh karena itu, pembentukan ZSM-5 dapat diamati dengan spektra FTIR yang didasarkan adanya puncak karakteristik untuk pentasil pada bilangan gelombang di daerah 540 cm^{-1} (Sadeghpour dkk., 2018). Pada sampel H-6 tidak ditemukan puncak serapan sekitar 540 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa struktur pentasil belum terbentuk. Sementara itu, sampel H-9, H-12, H-24 menunjukkan puncak serapan pada sekitar bilangan gelombang 540 cm^{-1} yang merupakan puncak khas dari ZSM-5 akibat vibrasi dari cincin rangkap pentasil khas MFI. Pada bilangan gelombang sekitar 1220 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur eksternal asimetris untuk ikatan TO_4 ditemukan pada sampel H-12 dan H-24, tetapi pada sampel H-6 dan H-9 merupakan puncak bahu.

Pada puncak disekitar 540 dan 1220 cm^{-1} merupakan puncak yang sensitif terhadap perubahan struktur dari vibrasi eksternal tetrahedral yaitu terjadi perubahan posisi atom dalam panjang ikatan maupun sudut dari ikatan dengan unit tetangga pada jembatan oksigen Si-O-Si (Feng dkk., 2009).

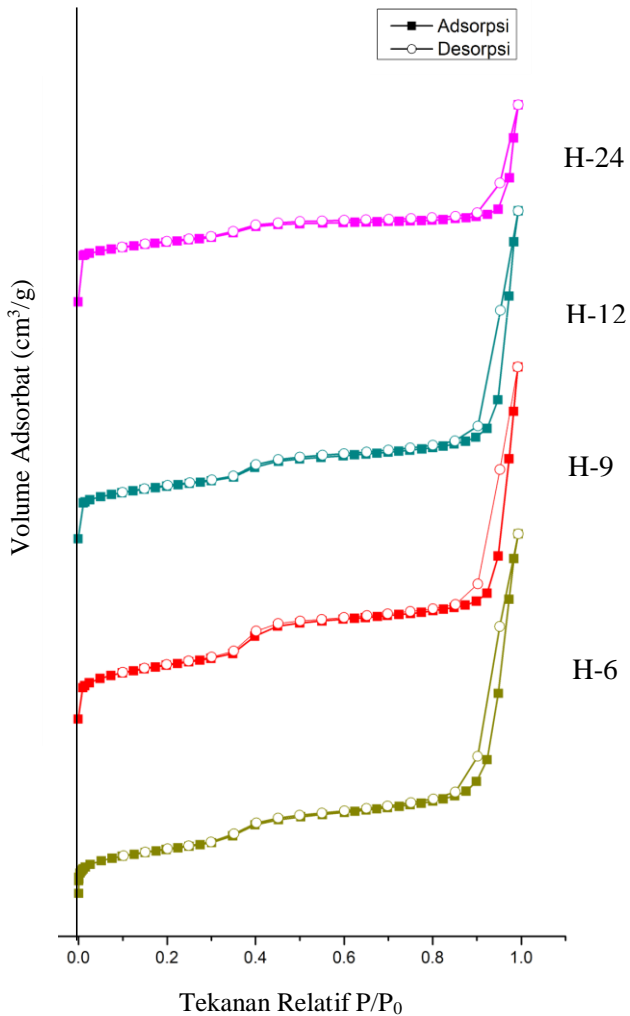
Tabel 4.4 Bilangan gelombang spektra FTIR dari sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam

Sampel	Tekuk T-O		Tekuk Si-OH	Ulur TO_4		
	O-Si-O	Struktur pentasil		Simetri eksternal	Asimetri internal	Asimetri eksternal
H-6	459	-	974	800	1111	-
H-9	459	551	966	806	1109	-
H-12	447	543	-	798	1109	1227
H-24	445	545	-	798	1103	1226

Puncak kecil pada bilangan gelombang sekitar 960 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi gugus silanol (Si-OH) pada permukaan dinding mesopori (Goncalves dkk., 2008). Pada Tabel 4.4 diketahui bahwa tidak semua sampel memiliki puncak pada bilangan gelombang sekitar 960 cm^{-1} . Sampel yang memiliki puncak kecil dan cukup terlihat pada Gambar 4.5 adalah H-6. Sampel lain yang terdeteksi memiliki puncak namun sangat kecil sehingga tidak terlihat pada Gambar 4.5 adalah H-9. Bagaimanapun, keberadaan mesopori dan mikropori pada sampel dianalisis lebih lanjut pada bagian karakterisasi dengan teknik adsorpsi-desorpsi N_2 . Berdasarkan hasil ini dapat disimpulkan bahwa sampel H-9, H-12, H-24 mempunyai karakteristik puncak untuk pentasil sebagai unit pembangun struktur ZSM-5. Sementara itu, pada sampel H-6 tidak ditemukan puncak khas ZSM-5 yang mana mendukung hasil karakterisasi XRD dan menunjukkan pola difaktogram amorf.

4.3.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi-desorpsi nitrogen merupakan teknik analisis yang digunakan untuk mengetahui luas permukaan, distribusi ukuran pori dan volume total pori dari suatu sampel. Pada P/P_0 relatif yang rendah ($P/P_0 < 0,3$), pola isoterm yang naik tajam menunjukkan terjadi pengisian mikropori oleh nitrogen dan merupakan isoterm tipe I. Sementara itu, pada P/P_0 relatif yang tinggi terjadi kondensasi kapiler yang menyebabkan histerisis pada mesopori dan merupakan isoterm tipe IV. Grafik isoterm dari sampel hasil sintesis dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dari sampel dengan waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam

Pada Gambar 4.6 tampak bahwa sampel H-6 mengadsorpsi cukup banyak N_2 ketika $P/P_0=0,00-0,04$ yang menunjukkan terjadinya pengisian N_2 ke dalam mikropori. Adsorpsi N_2 sedikit berkurang ketika $P/P_0 = 0,35-0,50$. Ketika $P/P_0 = 0,80-1$ adsorpsi N_2 mulai meningkat, dibuktikan dengan kenaikan grafik isoterm yang tinggi. Pada Gambar 4.6 juga tampak bahwa sampel H-6 membentuk loop histerisis yang menunjukkan adanya gabungan mikropori dan mesopori dalam struktur padatan. Hal ini menunjukkan bahwa sampel H-6 memiliki kombinasi tipe isoterm yaitu tipe I dan IV seperti yang dilaporkan oleh Qoniah (2015).

Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dari sampel H-9 menunjukkan bahwa jumlah adsorpsi gas N_2 cukup tinggi terjadi pada $P/P_0 = 0,35-0,50$ yang menunjukkan terjadinya pengisian N_2 ke dalam mesopori. Jumlah N_2 yang teradsorpsi pada tekanan tersebut lebih tinggi dibandingkan pada sampel H-6. Selanjutnya, peningkatan adsorpsi N_2 terjadi pada $P/P_0 = 0,80-1,0$. Peningkatan adsorpsi N_2 ditandai dengan kenaikan grafik isoterm yang semakin tinggi. Hal ini juga menunjukkan adanya gabungan mikropori dan interkristal mesopori yang tinggi atau gabungan isoterm tipe I dan IV seperti yang dilaporkan oleh Petushkov (2011).

Sampel H-12 pada profil isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 memiliki keimipiran dengan sampel H-6 dimana adsorpsi pada $P/P_0 = 0,35-0,5$ relatif sedikit jika dibandingkan dengan sampel H-9. Ketika $P/P_0 = 0,80-1,00$ adsorpsi N_2 mengalami peningkatan yang dibuktikan dengan grafik isoterm yang tinggi karena molekul nitrogen yang teradsorpsi cukup banyak sehingga terbentuk loop histerisis. Hal ini menunjukkan bahwa sampel H-12 juga memiliki kombinasi tipe isoterm yaitu tipe I dan IV.

Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dari sampel H-24 pada $P/P_0 = 0,35-0,4$ terjadi adsorpsi molekul nitrogen yang cukup kecil jika dibandingkan pada sampel lain. Adsorpsi dilanjutkan pada $P/P_0 = 0,80-1,00$ dengan kenaikan grafik isoterm yang cukup tinggi. Sehingga dapat disimpulkan bahwa sampel H-24 juga merupakan gabungan dari isoterm tipe I dan tipe IV. Sifat struktur berupa luas permukaan total spesifik (S_{BET}), luas mesopori (S_{meso}), luas

mikropori (S_{mikro}), volume mesopori (V_{meso}) dan diameter pori (D_{meso}) dari sampel yang disintesis pada waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam dan volume mikropori (V_{mikro}) ditunjukkan pada Tabel 4.5. Data luas permukaan total spesifik (S_{BET}) diperoleh dari perhitungan dengan metode BET. Luas mesopori (S_{meso}), volume mesopori (V_{meso}) dan diameter pori (D_{meso}) diperoleh dari perhitungan dengan metode BJH.

Tabel 4.5 Sifat struktur dari sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam

Sampel	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{meso}^b (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	V_{meso}^b (cm^3/g)	V_{mikro}^c (cm^3/g)	D_{meso}^b (nm)	D_{mikro}^d (nm)
H-6	366,45	284,29	82,17	1,22	0,07	3,06	0,45
H-9	418,86	363,86	54,99	1,14	0,06	3,06	0,45
H-12	394,22	248,15	146,08	1,02	0,09	3,05	0,35
H-24	388,56	104,41	284,15	0,43	0,17	3,05	0,45

^a perhitungan S_{BET} berdasarkan luas permukaan BET

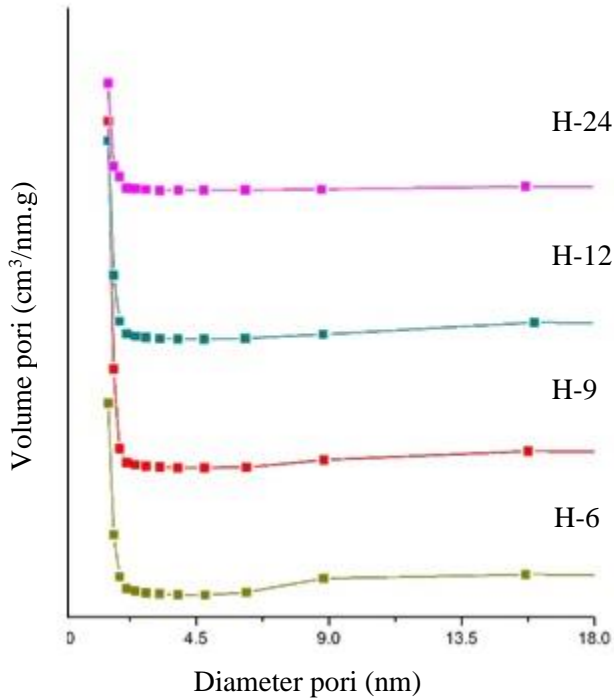
^b perhitungan S_{meso} , V_{meso} dan diameter mesopori berdasarkan metode BJH

^c Volume adsorbat pada P/P_0 0,99

^d perhitungan diameter mikropori berdasarkan metode SF

Berdasarkan analisis adsorpsi-desorpsi gas N_2 , secara umum semua sampel memiliki kombinasi mikro dan mesopori berupa luas, volume, dan diameter ukuran pori. Hal ini menunjukkan bahwa semua sampel memiliki pori hirarki. Sampel dengan mesoporositas yang besar yaitu memiliki S_{meso} yang besar, V_{meso} yang tinggi, dan D_{meso} yang besar dengan urutan H-9 > H-6 > H-12 > H-24 seperti ditunjukkan pada Tabel 4.5. Sampel H-12 juga menunjukkan tingkat mesoporositas yang tinggi tetapi mesopori yang terbentuk tidak berbeda jauh dengan mikropori. Sementara

pada sampel H-24 menunjukkan pembentukan mesopori yang lebih sedikit dibandingkan dengan mikropori.

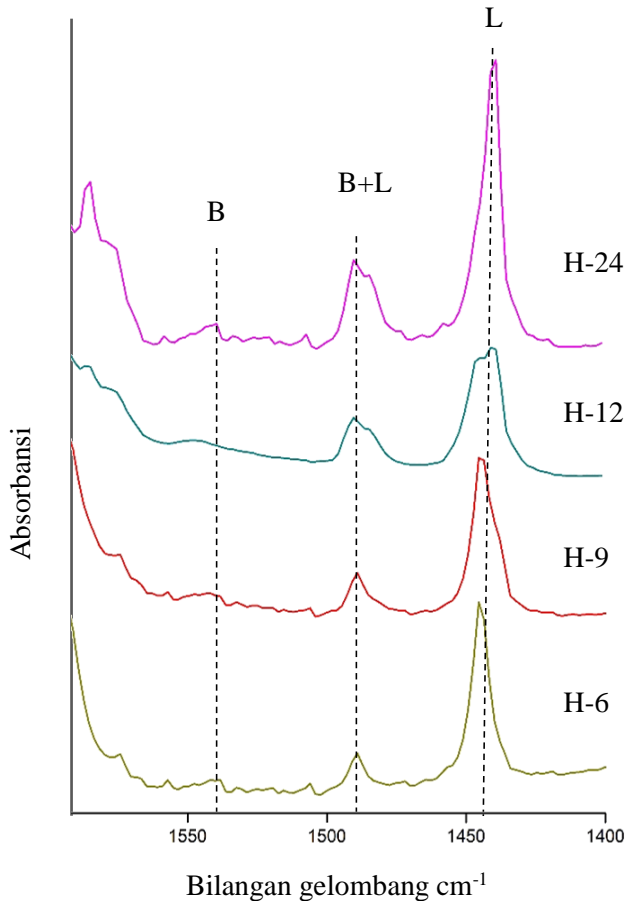


Gambar 4.7 Distribusi ukuran pori dari sampel dengan metode BJH

Data distribusi ukuran pori dari sampel dengan metode BJH ditunjukkan pada Gambar 4.7. Metode BJH digunakan untuk mengetahui distribusi pori berukuran meso. Pada gambar tersebut menunjukkan distribusi ukuran pori dari sampel hasil sintesis mempunyai pola yang hampir sama. Semua sampel menunjukkan pori berukuran meso dengan teramatinya grafik distribusi ukuran pori pada diameter pori sekitar 2-5 nm. Hal ini mengindikasikan bahwa ukuran pori semua sampel pada daerah mesopori.

4.3.4 Uji Keasaman (Py-IR)

Uji keasaman sampel hasil sintesis dilakukan dengan spektroskopi FTIR menggunakan piridin sebagai molekul *probe*. Gambar 4.8 menunjukkan spektra FTIR setelah dilakukan adsorpsi-desorpsi piridin pada sampel.



Gambar 4.8 Spektra FTIR piridin sampel dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam

Jumlah piridin yang teradsorpsi diamati dengan menggunakan teknik spektroskopi FTIR pada bilangan gelombang 1600-1400 cm^{-1} seperti ditunjukkan pada Gambar 4.8. Pada bilangan gelombang disekitar 1445 cm^{-1} merupakan puncak interaksi piridin dengan sisi asam Lewis pada sampel. Puncak tersebut mengindikasikan adanya vibrasi ulur pada ikatan C-C dari ikatan kompleks piridin pada sisi asam Lewis. Sementara itu, sisi asam Brønsted pada sampel ditandai dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang disekitar 1546 cm^{-1} . Puncak tersebut mengindikasikan adanya vibrasi ulur C-C dari ion piridinium. Selain kedua puncak tersebut, terdapat pula puncak serapan pada 1490 cm^{-1} yang merupakan puncak dari total kedua jenis asam Lewis dan asam Brønsted (Sadeghpour dkk., 2018). Jumlah sisi asam Lewis dan Brønsted pada semua sampel ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Sifat keasaman sampel hasil sintesis dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam

Sampel	Sisi keasaman		Total sisi asam (mmol/g)
	Brønsted (mmol/g)	Lewis (mmol/g)	
H-6	0,012	0,180	0,193
H-9	0,016	0,217	0,233
H-12	0,008	0,174	0,182
H-24	0,007	0,158	0,166

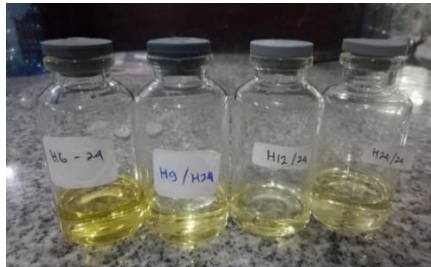
Berdasarkan data sifat keasaman, dapat dilihat bahwa sampel H-9 memiliki jumlah sisi keasaman paling besar diantara sampel lain, dimana memiliki lebih banyak sisi asam Lewis (0,217 mmol/g) daripada sisi asam Brønsted (0,016 mmol/g). Urutan untuk sampel yang memiliki jumlah sisi asam terbesar yaitu H-9 > H-6 > H-12 > H-24. Adanya jumlah sisi asam Lewis dan sisi asam Brønsted yang lebih banyak pada sampel mengindikasikan bahwa

semua sampel memiliki potensi sebagai katalis asam seperti yang dilaporkan oleh Zhao dkk., (2019).

4.4 Uji Aktivitas Katalitik

Sampel hasil sintesis diuji aktivitas katalitiknya untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol. Rasio massa katalis yang digunakan sebesar 0,2 gram (2% dari massa asam oleat yang digunakan), sedangkan rasio massa asam oleat : metanol sebesar 1:9. Reaktan direfluks selama 3 jam pada suhu 65 °C. Hasil reaksi diuji kadar FFA dengan titrasi asam-basa.

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan mencampurkan katalis, metanol dan asam oleat yang direfluks pada suhu 65 °C selama 3 jam. Waktu 3 jam dipilih karena merupakan waktu optimal untuk reaksi esterifikasi. Hasil reaksi esterifikasi asam oleat ditunjukkan pada Gambar 4.9. Selanjutnya dilakukan titrasi terhadap fasa atas dan dihitung kadar FFA.

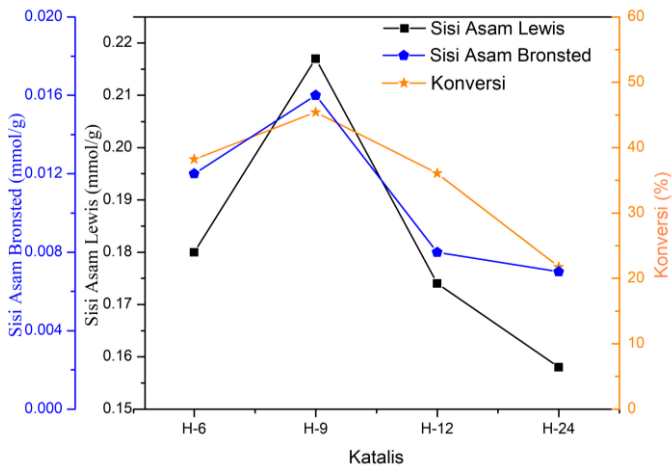


Gambar 4.9 Fasa atas hasil reaksi esterifikasi asam oleat dengan variasi katalis

Tabel 4.7 Konversi asam oleat untuk variasi katalis

Sampel	FFA awal	FFA akhir	Konversi (%)
H-6	99,296	60,869	37,654
H-9	99,296	55,109	45,441
H-12	99,296	63,013	38,000
H-24	99,296	77,259	22,193

Tabel 4.7 menunjukkan bahwa nilai persen konversi paling besar untuk variasi katalis adalah pada sampel H-9 yaitu sebesar 45,441%. Konversi asam oleat cenderung mengalami penurunan ketika katalis yang digunakan adalah ZSM-5 dengan variasi waktu kristalisasi 12 dan 24 jam. Penurunan hasil ini disebabkan karena kristalisasi 12 dan 24 jam menyebabkan ZSM-5 lebih kristalin dan mempunyai sisi keasaman yang lebih rendah. Pernyataan ini didukung oleh pendapat Chung (2008) dan Prasetyoko dkk. (2012) yang menyatakan bahwa semakin tinggi jumlah sisi keasaman pada katalis, maka konversi yang didapatkan juga akan semakin besar. Hal ini karena katalis dengan keasaman yang tinggi dapat mengikat FFA pada sisi aktif dalam jumlah besar. Luas permukaan yang besar akan berpengaruh terhadap jumlah sisi aktif dan sisi keasaman katalis, sehingga kinerja katalitik dalam mengkonversi asam oleat juga akan semakin besar. Hal yang sama juga dilaporkan oleh Vieira dkk. (2014) yang menyatakan bahwa luas permukaan yang besar memudahkan reaktan bereaksi membentuk produk berupa metil oleat.



Gambar 4.10 Pengaruh variasi katalis dan jumlah keasaman pada konversi FFA

Gambar 4.10 menunjukkan hubungan antara pengaruh jumlah sisi asam Lewis dan Bronsted pada katalis dengan konversi FFA. Pada hasil reaksi terjadi peningkatan konversi dari 37,654% menjadi 45,441% dengan adanya variasi katalis yaitu H-6 dan H-9. Namun, ketika sampel H-12 dan H-24 terjadi penurunan konversi menjadi 38,000% dan 22,193%. Pada penelitian ini, luas permukaan katalis juga berpengaruh terhadap konversi asam oleat menjadi metil oleat.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

ZSM-5 hierarki telah berhasil disintesis dari *red mud* Pulau Bintang dengan dua tahap kristalisasi menggunakan TPAOH dan CTABr sebagai *template* pengarah struktur MFI dan pori meso dengan variasi waktu kristalisasi 6, 9, 12 dan 24 jam. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa semakin lama waktu kristalisasi, kristalinitas akan semakin meningkat. Hasil karakterisasi FTIR juga menunjukkan bahwa semakin lama waktu kristalisasi karakteristik mesopori semakin menurun. Sementara itu, berdasarkan karakterisasi adsorpsi-desorpsi nitrogen menunjukkan terbentuknya kombinasi pori berukuran meso dan mikro. Pada uji keasaman juga ditunjukkan bahwa jumlah sisi keasaman dipengaruhi oleh luas permukaan sampel.

Sampel hasil sintesis diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan metode titrasi asam-basa. Hasil pengujian menunjukkan bahwa sampel dengan jumlah sisi keasaman yang paling besar memiliki nilai konversi FFA paling besar. Konversi terbesar diperoleh pada sampel dengan waktu kristalisasi 9 jam sebesar 45,441%.

5.2 Saran

ZSM-5 hierarki perlu dilakukan karakterisasi menggunakan TEM (*Transmission Electron Microscopy*) untuk menganalisa penampakan pori yang terbentuk.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullahi, T., Harun, Z., Othman, M. H., 2017. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Adv. Powder Technol.* 28(8), 1827-1840.
- Alaba, P.A., Sani, Y.M., Mohammed, I.Y., Abakr, Y.A., Daud, W.M.A.W., 2017. Synthesis and characterization of sulfated hierarchical nanoporous faujasite zeolite for efficient transesterification of shea butter. *J. Clean. Prod.* 142, Part 4, 1987–1993.
- Alismaeel, Z.T., Abbas, A.S., Albayati, T.M., Doyle, A.M., 2018. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. *Fuel* 234, 170–176.
- Anderson, M.W., Gebbie-Rayet, J.T., Hill, A.R., Farida, N., Attfield, M.P., Cubillas, P., Blatov, V.A., Proserpio, D.M., Akporiaye, D., Arstad, B., Gale, J.D., 2017. Predicting crystal growth via a unified kinetic three-dimensional partition model. *Nature* 544, 456–459.
- Anderson, M.W., Klinowski, J., 1989. Direct observation of shape selectivity in zeolite ZSM-5 by magic-angle-spinning NMR. *Nature* 339, 200–203.
- Argauer, R.J., Landolt, G.R., 1972. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. US3702886A.
- Auerbach, S.M., Carrado, K., Dutta, P.K.A., 2003. *Handbook of zeolite science and technology*. CRC Press, Boca Raton.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H., 2007. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.
- Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. *Activated carbon adsorption*. Taylor and Francis Group, New York.
- Baradaran, S., Sohrabi, M., Moghimpour Bijani, P., Royaee, S.J., 2015. Isobutane aromatization in the presence of propane as a co-reactant over H-ZSM-5 catalysts using different crystallization times. *J. Ind. Eng. Chem.* 27, 354–361.

- Barzetti, T., Selli, E., Moscotti, D., Forni, L., 1996. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 1401-1407.
- Bekkum, V.H., Flauigan, E.M., Jansen J.C., 1991. *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, Amsterdam.
- Bérubé, F., Kaliaguine, S., 2008. Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 115, 469-479.
- Bogatyrev, B.A., Zhukov, V.V., 2009. Bauxite provinces of the world. *Geol. Ore Depos.* 51, 339.
- Breck, D.W., 1974. *Zeolite molecular sieves: structure chemistry and use*. Wiley, New York.
- Byrappa, K., Yoshimura, M., 2001. *Handbook of hydrothermal technology, A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. Noyes Publications, Park Ridge, NJ.
- Carmo, A.C., de Souza, L.K.C., da Costa, C.E.F., Longo, E., Zamian, J.R., da Rocha Filho, G.N., 2009. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel* 88, 461-468.
- Chabukswar, D.D., Heer, P.K.K.S., Gaikar, V.G., 2013. Esterification of palm fatty acid distillate using heterogeneous sulfonated microcrystalline cellulose catalyst and its comparison with H₂SO₄ Catalyzed Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 7316-7326.
- Chai, M., Tu, Q., Lu, M., Yang, Y.J., 2014. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel Process. Technol.* 125, 106-113.
- Chu, S., Yang, L., Guo, X., Chen, X., Mu, X., 2018. The influence of pore structure and Si/Al ratio of HZSM-5 zeolites on the product distributions of α -cellulose hydrolysis. *Mol. Catal.* 45, 240-247.

- Chung, K.H, Chang, D.R., Park, B.G., 2008. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. *Bior. Technol.* 99, 7438–7443.
- Ciric, J., 1968. Kinetics of zeolite A crystallization. *J. Colloid Interface Sci.* 28, 315–324.
- Collazo, A., Cristobal, M.J., Novoa, X.R., Pena, G., Perez, M.C., 2006. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for studying steel corrosion inhibition in simulated concrete environments-*red mud* used as rebar corrosion. *Journal of ASTM International* 3, 1–10.
- Cundy, C.S., Cox, P.A., 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.* 82, 1–78.
- Cundy, C.S., 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.
- Davis, M.E., 1991. Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1675–1683.
- Dawam, A. A., 2017. *Aluminosilikat mesopori dari red mud sebagai katalis esterifikasi asam lemak bebas dalam minyak kemiri sunan*. Tesis Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Doyle, A.M., Albayati, T.M., Abbas, A.S., Alismaeel, Z.T., 2016. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. *Renew. Energy* 97, 19–23.
- Dutta, A., 2017. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Chapter 4*. Maharashtra Institute of Technology, India.
- Emeis, C.A., 1993. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.* 141, 347–354.
- Feliczak-Guzik, A., 2018. Hierarchical zeolites: synthesis and catalytic properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 259, 33–45.
- Feng, H., Li, C., dan Shan, H., 2009. In-Situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. *Appl. Clay Sci.* 42, 439–445.

- Gaag, F.J. 1987. ZSM-5 type zeolites: *synthesis and use in gas phase reactions with ammonia*. Bibliotheek Technology University, Netherlands.
- Georgiev, D., Bogdanov, D., Angelova, K., Markovska, I., Hristov, Y. 2009. Synthetic zeolites-structure, clasification, current trends in zeolites synthesis. *Int. Sci.Conference*, 7, 1-5.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C., McConchie, D., 2004. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized *red mud* (Bauxsol). *J. Colloid Interface Sci.* 271, 313–320.
- Goncalves, M.L., Dimitrov, L.D., Jordao, M.H., Wallau, M., Urquieta- Gonzalez, E.A., 2008. Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations. *Catal. Today* 133, 69–79.
- Haag, W.O., Lago, R.M., Weisz, P.B. 1984. The active site of acidic aluminosilicate catalysts. *Nature*, 309, 589-591.
- Haber, J., Block, J. H., Delmon, B., 1995. Manual of methods and procedures for catalyst characterization. *Pure Appl. Chem.* 67, 1257–1306.
- Hamid, A., 2015. *Sintesis ZSM-5 mesopori dari kaolin dan silika koloid dengan dua tahap kristalisasi: pengaruh suhu dan waktu aging*. Tesis Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Johnson, E.B.G., Arshad, S.E., 2014. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Appl. Clay Sci.* 97–98, 215–221.
- Kacirek, H., Lechert, H., 1976. Rates of crystallization and a model for the growth of sodium-Y zeolites. *J. Phys. Chem.* 80, 1291–1296.
- Kadja, G. T., Fabiani, V. A., Aziz, M. H., Fajar, A. T., Prasetyo, A., Suendo, V., Mukti, R. R., Ng. E. P., 2017. The effect of structural properties of natural silica precursors in the mesoporgen-free synthesis of hierarchical ZSM-5 below 100 C. *Adv. Powder Technol.*, 28, 443-452.

- Khopkar, S.M., 1990. *Konsep dasar kimia analitik*. UI Press, Jakarta.
- Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H., Meier, W.M., 1978. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* 272, 437-438.
- Koohsaryan, E., Anbia, M., 2016. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. *Chin. J. Catal.* 37, 447–467.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W., Babel, S., 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.* 366, 409–426.
- Layman, K.A., Ivey, M.M., Hemminger, J.C., 2003. Pyridine Adsorption and acid/base complex formation on ultrathin films of γ -Al₂O₃ on NiAl(100). *J. Phys. Chem. B* 107, 8538–8546.
- Lokesh, K.S., Ummaji, B., Gururaj, P., Rayappa, K., Yashavantha, J., 2018. Effect of red mud particles on scratch resistance of aluminum based metal matrix composites. *Am. J. Aerospace. Eng.* 5, 24-29.
- Maesen, T., Marcus, B., 2001. Chapter 1 The zeolite scene—An overview, in: van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C. *Studies in surface science and catalysis, introduction to zeolite science and practice*. Elsevier.
- Meng, L., Zhu, X., Wannapakdee, W., Pestman, R., Goesten, M.G., Gao, L., van Hoof, A.J.F., Hensen, E.J.M., 2018. A dual-templating synthesis strategy to hierarchical ZSM-5 zeolites as efficient catalysts for the methanol-to-hydrocarbons reaction. *J. Catal.* 361, 135–142.
- Mohamed, R.M., Fouad, O.A., Ismail, A.A., Ibrahim, I.A., 2005. Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5. *Materials Letters* 59, 3441-3444.

- Mohiuddin, E., Isa, Y. Makarfi., Mdleleni, M.M., Sincadu, N., Key, D., Tshabalala, T., 2016. Synthesis of ZSM-5 from impure and beneficiated Grahamstown kaolin: Effect of kaolinite content, crystallisation temperatures and time. *Appl. Clay Sci.* 119, 213–221.
- Moshoeshe, M., Nadiye-Tabbiruka, M.S., Obuseng, V., 2017. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *Am. J. Mater. Sci.* 7, 196–221.
- Mozgawa, W., Handke, M., Jastrzębski, W., 2004. Vibrational spectra of aluminosilicate structural clusters. *J. Mol. Struct.* 704, 247–257.
- Nandiwale, K.Y., Bokade, V.V., 2015. Esterification of renewable levulinic acid to *n*-Butyl levulinate over modified H-ZSM-5. *Chem. Eng. Technol.* 38, 246–252.
- Narayanan, S., Vijaya, J.J., Sivasanker, S., Yang, S., Kennedy, L.J., 2014. Hierarchical ZSM-5 catalyst synthesized by a Triton X-100 assisted hydrothermal method. *Chin. J. Catal.* 35, 1892–1899.
- Newson, T., Dyer, T., Adam, C., Sharp, S., 2006. Effect of structure on the geotechnical properties of bauxite residue. *J. Geotech. Eng* 132, 143–151.
- Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N., 2004. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.* 27, 555–564.
- Pérez-Ramírez, J., Christensen, Claus H., Egeblad, K., Christensen, Christina H., Groen, J.C., 2008. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem. Soc. Rev.* 37, 25-30.
- Petushkov, A., Yoon, S., Larsen, S.C., 2011. Synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity. *Microporous Mesoporous Mater.* 137, 92–100.

- Prasetyoko, D., Hamid, A., Fansuri, H., Hartanto, D., 2010. Sintesis ZSM-5 mesopori dengan metode pemeraman dan kristalisasi: Pengaruh waktu kristalisasi. *Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2010*, Teknik Kimia UNDIP Semarang.
- Prasetyoko, D., Handayani, R.S., Fansuri, H., Hartanto, D., 2012. Sintesis ZSM-5 mesopori menggunakan prekursor zeolit nanoklaster sebagai *building block* dan aktivitasnya pada esterifikasi asam lemak bebas. *Prosiding Seminar Nasional Kimia Unesa 2012*, C225-C2334, Surabaya.
- Prasetyoko, D., Ni'mah, Y.L., Fansuri, H., Fadlan, A., 2016. *Karakterisasi struktur padatan*. Deepublish, Yogyakarta.
- Qoniah, I., 2014. *Sintesis dan karakterisasi ZSM-5 hirarkis dari kaolin Bangka Belitung: optimasi suhu dan waktu hidrotermal dengan metode Taguchi*. Tesis Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Qoniah, I., Prasetyoko, D., Bahruji, H., Triwahyono, S., Jalil, A.A., Suprpto, Hartati, Purbaningtias, T.E., 2015. Direct synthesis of mesoporous aluminosilicates from Indonesian kaolin clay without calcination. *Appl. Clay Sci.* 118, 290–294.
- Ramdhani, E. P., Suprpto, S., Prasetyoko, D., Hartati, H., 2015. Synthesis of mesoporous alumina from *red mud*. *Proceeding of International Conference On Research, Implementation And Education 2015*, C27-C34. Yogyakarta: Faculty of Mathematics and Natural Sciences Yogyakarta State University
- Ren, N., Bronić, J., Jelić, T.A., Palčić, A., Subotić, B., 2012. Seed-induced, structure directing agent-free crystallization of sub-micrometer zeolite ZSM-5: a population balance analysis. *Cryst. Growth Des.* 12, 1736–1745.
- Riski, O., 2018. Sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* pulau Bintan: pengaruh suhu dan waktu *aging* terhadap pembentukan struktur pori. Tesis: Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

- Sadeghpour, P., Haghghi, M., 2018. High-temperature and short-time hydrothermal fabrication of nanostructured ZSM-5 catalyst with suitable pore geometry and strong intrinsic acidity used in methanol to light olefins conversion. *Adv. Powder Technol.*, 29, 1175-1188.
- Sahu, M.K., Patel, R.K., 2016. Methods for utilization of red mud and its management. *Environ. Mater. Waste*, 485-524.
- Samal, S., Ray, A.K., Bandopadhyay, A., 2013. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review. *Int. J. Miner. Process.* 118, 43–55.
- Schwartz, L.H., Cohen, J.B., 1987. *Diffraction from materials*. Springer Verlag, Berlin.
- Serrano, D. P., Pinnavaia, T. J., Aguado, J., Escola, J. M., Peral, A., Villalba, L., 2014. Hierarchical ZSM-5 zeolites synthesized by silanization of protozeolitic units: Mediating the mesoporosity contribution by changing the organosilane type. *Catal. Today*, 227, 15-25.
- Sing, K.S.W., Gregg, S.J., 1982. *Adsorption, surface and porosity*. Academic press, London.
- Smitha, S., Shajesh, P., Aravind, P.R., Rajesh, K.S., Pillai, P. K., Warriar, K.G.K., 2006. Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels. *Microporous and Mesoporous Mater* 91, 286-292.
- Soltani, S., Rashid, U., Al-resayes I., Nehdi, I., 2017. Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. *Energy Convers. Manage* 141, 183-205.
- Spieß, L., Behnken, H., Genzel, C., Teichert, G., 2009. *Modern X-ray diffraction*. Teubner Verlag, Wiesbaden.
- Stuart, B., 2004. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Ltd.

- Subramanian, A., Rodriguez, L., 2009. *Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy*. Elsevier.
- Sun, L., Wang, Y., Chen, H., Sun, C., Meng, F., Gao, F., Wang, X., 2018. Direct synthesis of hierarchical ZnZSM-5 with addition of CTAB in a seeding method and improved catalytic performance in methanol to aromatics reaction. *Catal. Today*, 316, 91–98.
- Sutar, H., Mishra, S.C., Sahoo, S.K., Chakraverty, Ananta P., Maharana, H.S., 2014. Progress of *red mud* utilization: An overview. *Am. Chem. Sci. J.* 4, 255–279.
- Tao, Y., Kanoh, H., Kaneko, K., 2003. ZSM-5 Monolith of uniform mesoporous channels. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6044–6045.
- Tao, H., Yang, H., Liu, X., Ren, J., Wang, Y., Lu, G., 2013. Highly stable hierarchical ZSM-5 zeolite with Intra- and Inter-Crystalline Porous Structures. *Chem. Eng. J.* 225, 686–694
- Thompson, R.W., 2001. *Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis*, in: *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Elsevier, pp. 21–23.
- Treacy, M.M.J., Higgins, J.B., 2001. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites in search works catalog. *Publ. Behalf Struct. Comm.* ‘International Zeolite Assoc., Powder Patterns.
- Vieira, S.S., Magriotis, Z.M., Ribeiro, M.F., Graça, I., Fernandes, A., Lopes, J.M.F.M., Coelho, S.M., Santos, N.Ap.V., Saczk, A.Ap., 2015. Use of HZSM-5 modified with citric acid as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production via esterification of oleic acid. *Microporous Mesoporous Mater.* 201, 160–168.
- Wang, P., Shen, B., Shen, D., Gao, J., 2007. Synthesis of ZSM-5 zeolit from expanded perlite and its catalytic performance in FCC gasoline aromatization. *Catal. Today*, 125, 155–162.

- Wang, Y., Ma, J., Ren, F., Du, J., Li, R., 2017. Hierarchical architectures of ZSM-5 nanocrystalline aggregates with particular catalysis for lager molecule reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* 240, 22–30.
- Wang, Y.-T., Fang, Z., Zhang, F., 2019. Esterification of oleic acid to biodiesel catalyzed by a highly acidic carbonaceous catalyzt. *Catal. Today*, 319, 172–181.
- Weitkamp, J., 2000. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*. 131, 175–188.
- Widayat, W., Annisa, A.N., 2017. Synthesis and characterization of ZSM-5 catalyst at different temperatures. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 214, 012032.
- Wulandari, F., 2016. *Sintesis dan karakterisasi aluminosilikat mesopori dari red mud pulau Bintan sebagai sumber alumina*. Tesis Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Xu, L., Liu, Z., Li, Z., Liu, J., Ma, Y., Guan, J., Kan, Q., 2011. Non-crystalline mesoporous aluminosilicates catalysts: Synthesis, characterization and catalytic applications. *J. Non-Cryst. Solids* 357, 1335–1341.
- Xue, T., Liu, H., Zhang, Y., Wu, H., Wu, P., & He, M., 2017. Synthesis of ZSM-5 with hierarchical porosity: In-situ conversion of the mesoporous silica-alumina species to hierarchical zeolite. *Microporous and Mesoporous Mater.* 242, 190-199.
- Yunus, N.B.M., Roslan, N.A.B., Yee, C.S., Abidin, S.Z., 2016. Esterification of free fatty acid in used cooking oil using gelular exchange resin as catalysts. *Proceeding of 4th International Conference on Process Engineering and Advanced Materials (ICPEAM 2016)* 148, 1274–1281.
- Zhang, K., Ostraat, M. L., 2016. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. *Catal. Today*, 264, 3-15.

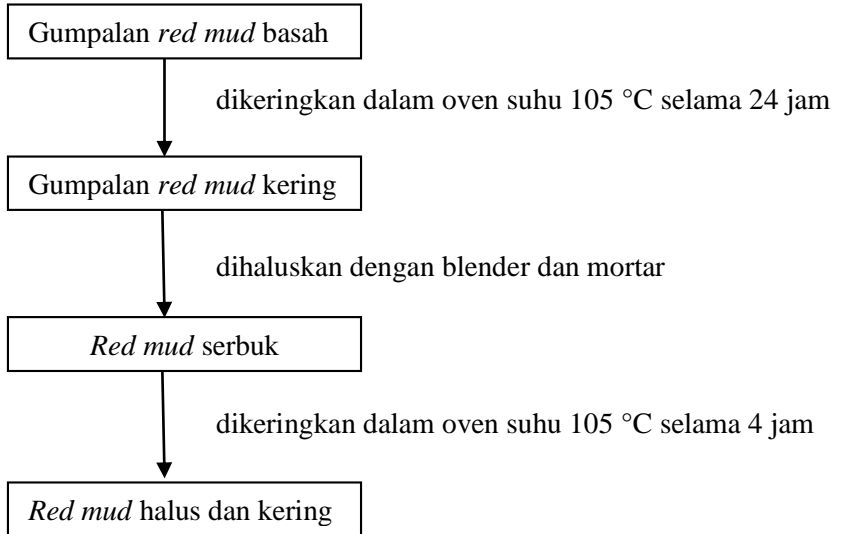
Zhao, T., Li, F., Yu, H., Ding, S., Li, Z., Huang, X., Li, X., Wei, X., Wang, Z., Lin, H., 2019. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites and catalytic cracking of ethanol and oleic acid into light olefins. *Appl. Catal. Gen.* 575, 101–110.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

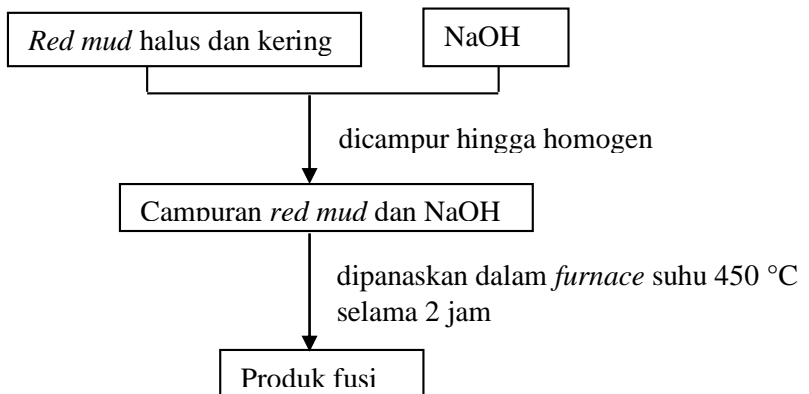
DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A: Skema Kerja Sintesis ZSM-5 Hierarki

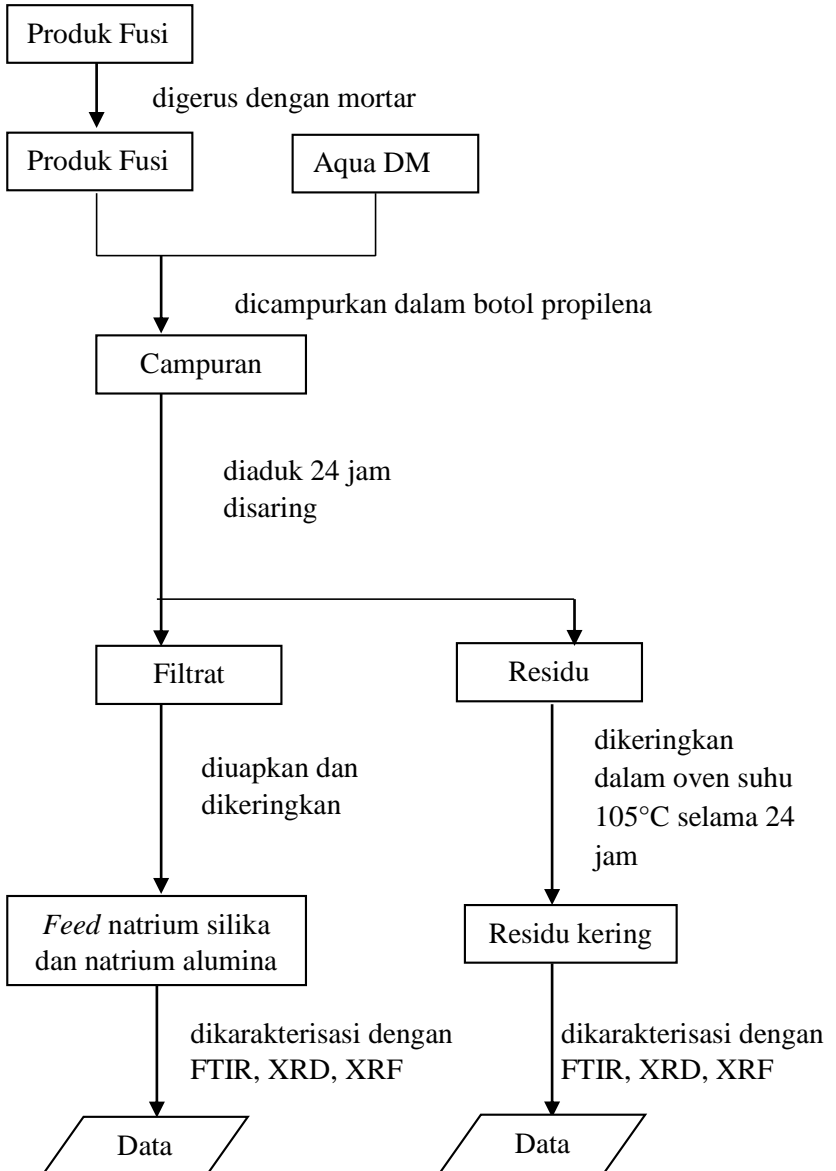
1. Preparasi Sampel *Red mud*



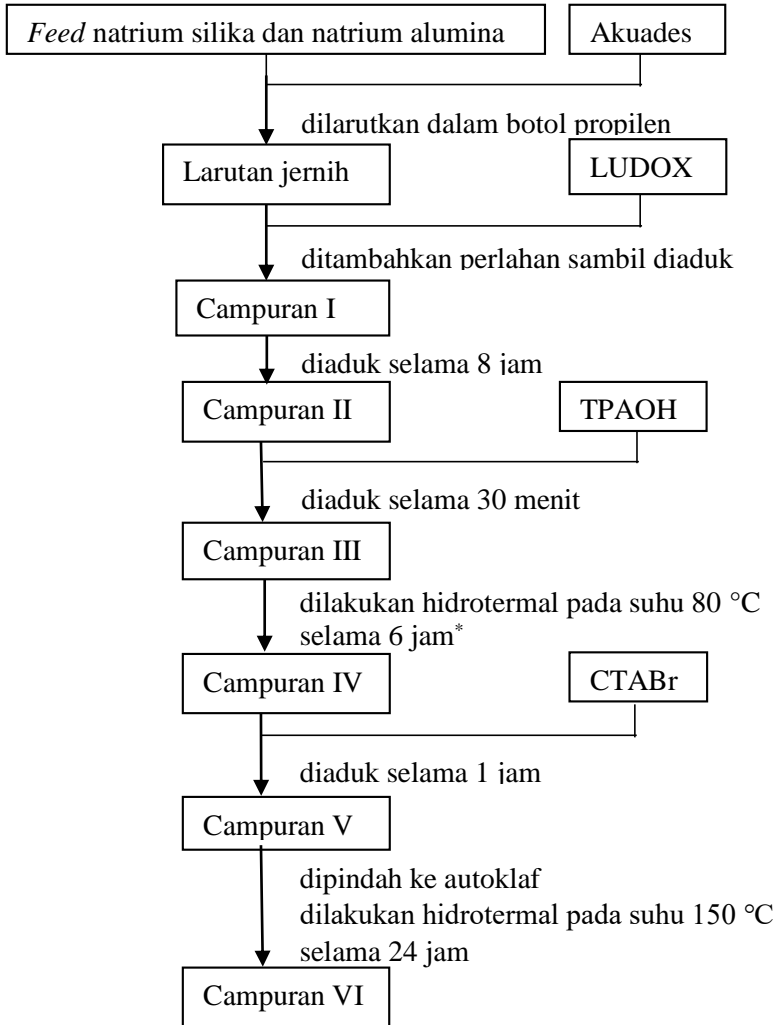
2. Reaksi Alkali Fusi *Red mud* dan NaOH



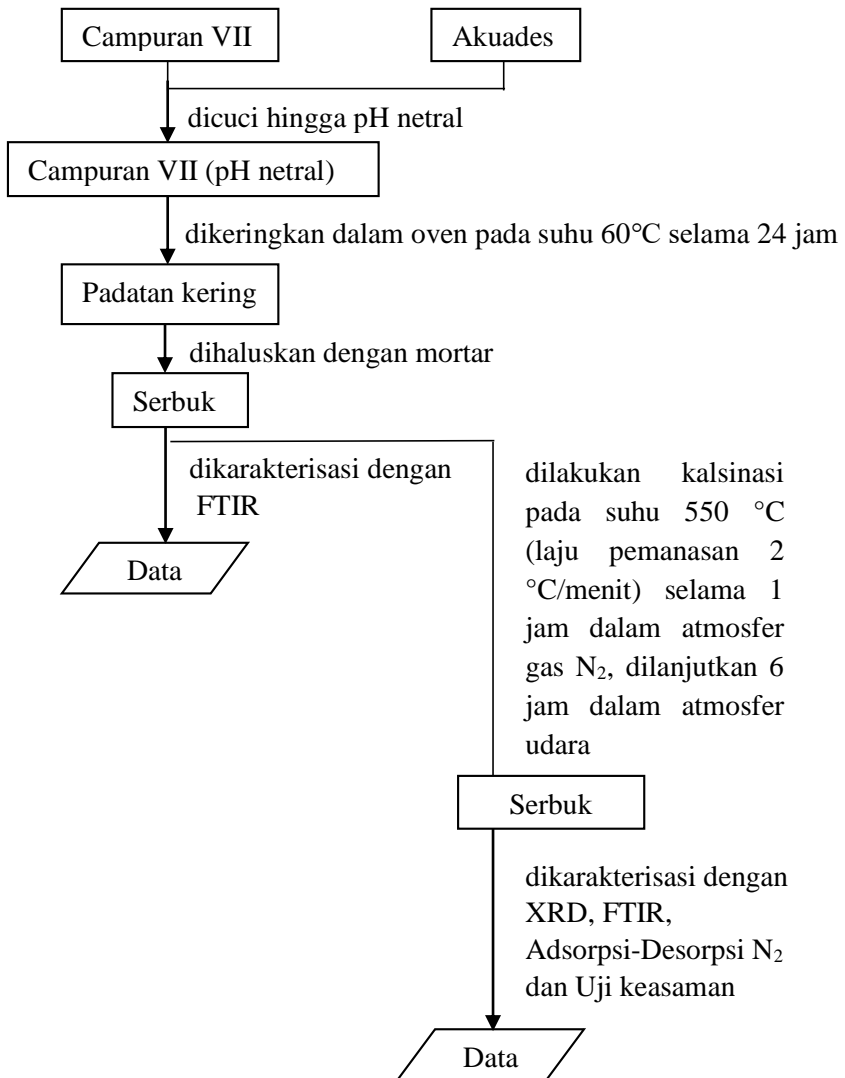
3. Ekstraksi dan Pembuatan *Feed* Natrium Aluminat dan Natrium Silikat



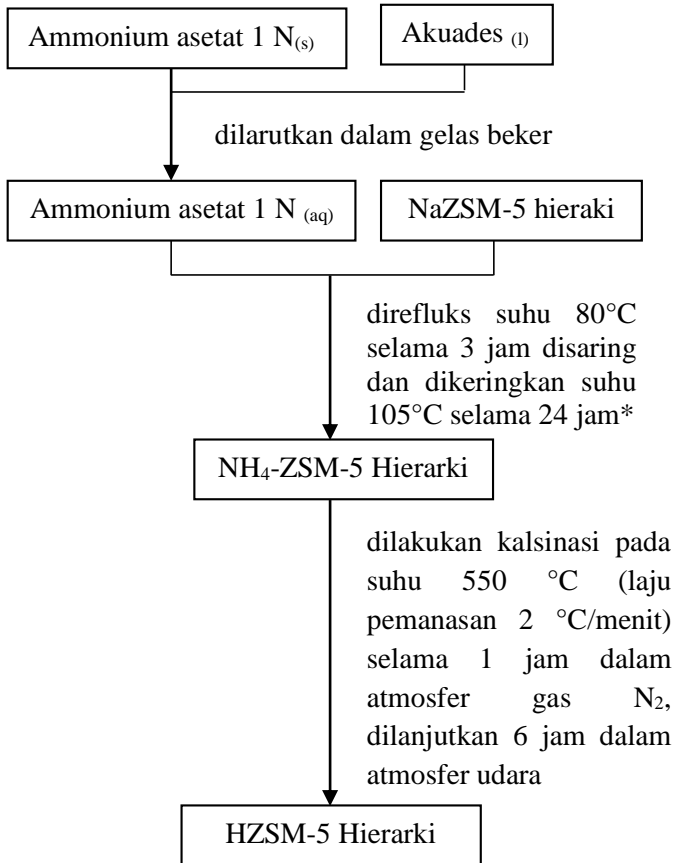
4. Sintesis ZSM-5 dari *Red mud*



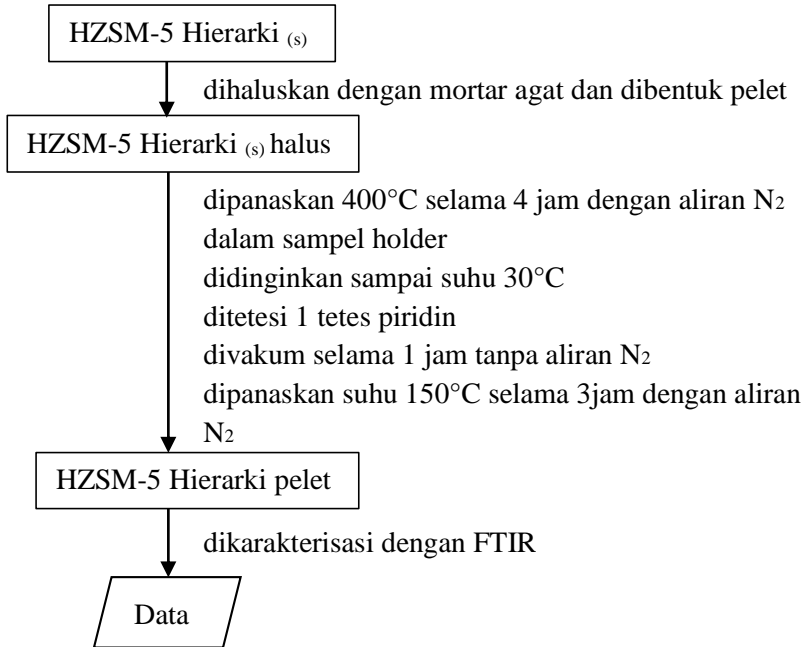
*dilakukan variasi waktu hidrotermal 6, 9, 12 dan 24 jam



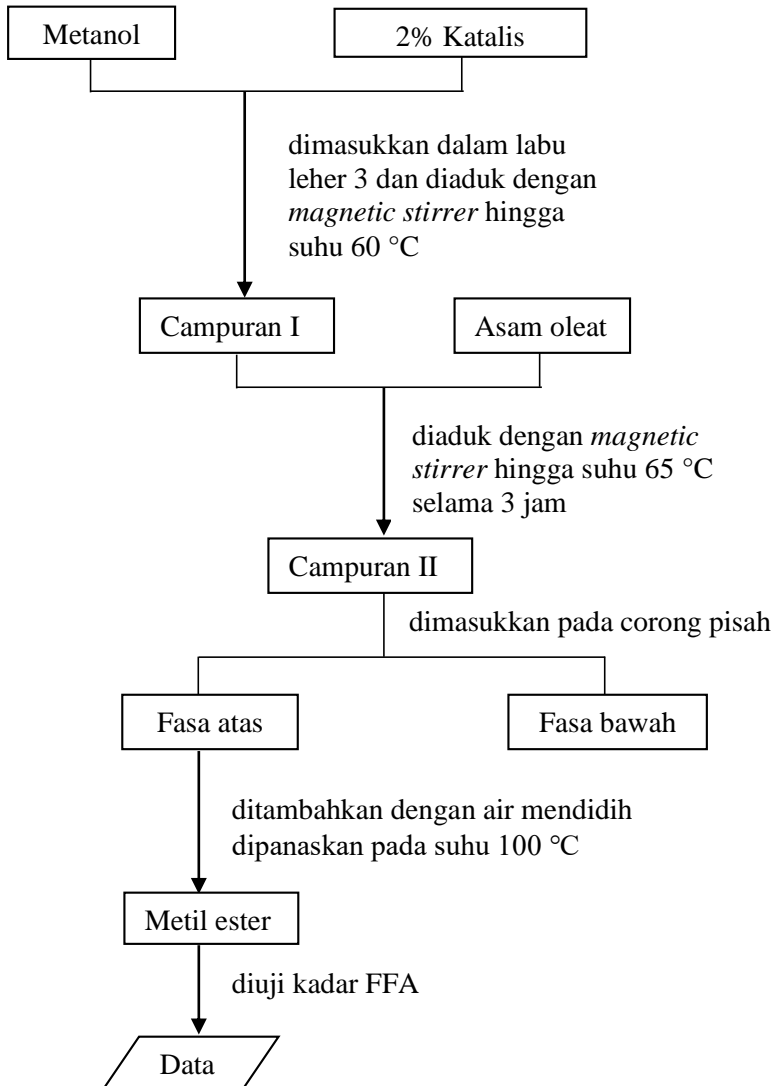
5. Pertukaran Ion ZSM-5 Hierarki



*dilakukan 3 kali pengulangan

6. Analisis keasaman HZSM-5 hierarki

7. Esterifikasi Asam Oleat



LAMPIRAN B: Perhitungan Komposisi Molar Sintesis ZSM-5 Hierarki

- Bahan-bahan dan komposisi yang digunakan pada sintesis ZSM-5 hierarki ini antara lain:
 1. *Feed* hasil proses alkali fusi dari *red mud*
Terdiri dari: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 61,5\%$
 $\text{SiO}_2 = 4,5\%$
 2. Silika koloid, SiO_2 , (LUDOX), massa relatif (Mr) = 60 gram/mol
Terdiri dari: $\text{SiO}_2 = 30\%$
 $\text{H}_2\text{O} = 70\%$
 3. Akuades, H_2O , Mr = 18 gram/mol
 4. TPAOH, MR = 203,37 gram/mol
Terdiri dari: $\text{TPA}^+ = 40\%$
 $\text{H}_2\text{O} = 60\%$
 5. CTABr, MR= 364,45 gram/mol
- Perbandingan komposisi molar ZSM-5 hierarki:
100 SiO_2 : 2 Al_2O_3 : 1720 H_2O : 3,2 TPA
Penggunaan 1/800 resep dari perbandingan semula, sehingga komposisi molarnya menjadi:
0,125 SiO_2 : 0,0025 Al_2O_3 : 2,25 H_2O : 0,004 TPA
- Perhitungan massa yang dibutuhkan pada masing masing bahan yakni:
 - **0,0025 mol Al_2O_3**
Massa Al_2O_3 total yang dibutuhkan:
 $0,0025 \text{ mol} \times 102 \text{ g/mol} = 0,255 \text{ g}$
% Al_2O_3 dalam *Feed* hasil alkali fusi dari *red mud* = 61,5%
Massa *feed* (dengan Al_2O_3) yang ditimbang:
$$\frac{100\%}{61,5\%} \times 0,255 \text{ g} = 0,41463 \text{ g}$$
 - **0,125 mol SiO_2**
Massa SiO_2 total yang dibutuhkan:
 $0,125 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} = 7,5 \text{ g}$
% SiO_2 dalam *Feed* hasil alkali fusi dari *red mud* = 4,5%

Massa *feed* (dengan SiO₂) yang terkandung dalam *feed*:

$$4,5\% \times \text{massa } \textit{feed} \text{ yang ditimbang} = 4,5\% \times 0,41463 \text{ g} \\ = 0,01866 \text{ g}$$

Sisa massa SiO₂ yang diperlukan:

$$\text{Massa total SiO}_2 - \text{massa SiO}_2 \textit{ red mud} = 7,5 - 0,01866 \\ = 7,48134 \text{ g}$$

% SiO₂ dalam LUDOX = 30%

Maka massa LUDOX (dengan SiO₂) yang diperlukan:

$$\frac{100\%}{30\%} \times \text{massa SiO}_2 = \frac{100\%}{30\%} \times 7,48134 = 24,93781 \text{ g}$$

▪ **0,004 mol TPA⁺**

Massa TPAOH yang digunakan:

$$0,004 \text{ mol} \times 203,36 \text{ g/mol} = 0,81344 \text{ g}$$

% TPA⁺ dalam H₂O = 40%

$$\frac{100\%}{40\%} \times 0,81344 \text{ g} = 2,0337 \text{ g}$$

▪ **2,25 mol H₂O**

Massa H₂O yang dibutuhkan:

$$2,15 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 38,66967 \text{ g}$$

% H₂O dalam LUDOX = 70 %

Maka massa H₂O dalam LUDOX:

$$70\% \times \text{massa total LUDOX}$$

$$70\% \times 24,93781 \text{ g} = 17,45646 \text{ g}$$

Massa H₂O dalam TPAOH yang ditimbang = 60%

$$60\% \times \text{massa TPAOH}$$

$$60\% \times 2,0337 \text{ g} = 1,22022 \text{ g}$$

Jadi masa H₂O yang perlu ditambahkan:

$$38,66967 - 17,45646 \text{ g} - 1,22022 \text{ g} = 19,99299 \text{ g}$$

B.2 Perhitungan Standarisasi NaOH

B.2.1 Perhitungan Massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 N

Normalitas = Molaritas x ekivalen

0,1 N = Molaritas x 2

Molaritas = 0,05 M

Penentuan massa asam oksalat anhidrat:

$$M = \frac{\text{Massa H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Mr H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{Volume larutan}}$$

$$0,05 \text{ M} = \frac{\text{Massa H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{90 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ L}}$$

Massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ = 0,45 g

Penentuan massa asam oksalat dihidrat:

$$\frac{\text{Massa H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Mr H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{\text{Massa H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{Mr H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{0,45 \text{ g}}{90 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{126 \text{ g/mol}}$$

Massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 0,63 gram

B.2.2 Perhitungan Massa NaOH 0,1 N

Normalitas = Molaritas x ekivalen

0,1 N = Molaritas x 1

Molaritas = 0,1 M

Penentuan massa asam oksalat anhidrat:

$$M = \frac{\text{Massa NaOH}}{\text{Mr NaOH} \times \text{Volume larutan}}$$

$$0,1 \text{ M} = \frac{\text{Massa NaOH}}{40 \text{ g/mol} \times 0,50 \text{ L}}$$

Massa NaOH = 2 gram

Volume $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ yang dibutuhkan rata-rata

Percobaan	Volume $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mL)
1	5,1
2	5
3	5
Rata-rata	5,033

$$V \text{ NaOH} \times N \text{ NaOH} = V \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times N \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$5 \text{ mL} \times N \text{ NaOH} = 5,033 \text{ mL} \times 0,1001 \text{ N}$$

$$N \text{ NaOH} = 0,1007 \text{ N}$$

B.3 Perhitungan Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Diketahui: Perbandingan asam oleat dan metanol (1:9)

Massa asam oleat = 10 gram

Katalis = 2% massa asam oleat

Ditanya: Massa katalis yang digunakan dan volume metanol yang dibutuhkan

Dijawab:

$$\text{Massa katalis yang digunakan} = \frac{2}{100} \times 10 \text{ gram} = 0,2 \text{ gram}$$

$$\text{Mol Asam Oleat} = \frac{\text{massa}}{\text{Mr}} = \frac{10 \text{ g}}{282,4614 \text{ g/mol}} = 0,0354 \text{ mol}$$

$$\text{Mol Metanol} = \text{mol asam oleat} \times 9$$

$$= 0,0354 \times 9$$

$$= 0,3186 \text{ mol}$$

$$\text{Massa Metanol} = \text{mol} \times \text{Mr Metanol}$$

$$= 0,3186 \text{ mol} \times 32,042 \text{ g/mol}$$

$$= 10,2095 \text{ g}$$

$$\text{Volume metanol} = \frac{\text{Massa metanol}}{\rho \text{ metanol}}$$

$$\text{Volume metanol} = \frac{10,2095 \text{ g}}{0,79 \text{ g/mL}} = 12,923 \text{ mL}$$

B.4 Perhitungan Konversi FFA

B.4.1 FFA Awal

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 17,8 \times 282,46}{0,5082 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 99,623\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 17,6 \times 282,46}{0,5071 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 98,72\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 17,6 \times 282,46}{0,5029 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 99,545\%$$

% FFA= FFA awal					
Percobaan	N NaOH (N)	V NaOH (mL)	Mr Asam Oleat (g/mol)	Massa Sampel (g)	% FFA
1	0,1007	17,8	282,46	0,5082	99,623
2	0,1007	17,6	282,46	0,5071	98,720
3	0,1007	17,6	282,46	0,5029	99,545
Rata-rata					99,296

B.4.2 FFA Akhir

a. Sampel H-6

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 21,4 \times 282,46}{1,0000 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 60,869\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 22,3 \times 282,46}{1,0077 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 62,945\%$$

Percobaan	Massa sampel	V NaOH (mL)	% FFA
1	1,0000	21,4	60,869
2	1,0077	22,3	62,945
Rata-rata			61,907

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{99,296 - 61,907}{99,296} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 37,654\%$$

b. Sampel H-9

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 19,4 \times 282,46}{1,0013 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 55,109\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 18,9 \times 282,46}{1,0097 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 53,242\%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{99,296 - 54,175}{99,296} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 45,441\%$$

Percobaan	Massa sampel	V NaOH (mL)	% FFA
1	1,0013	19,4	55,109
2	1,0097	18,9	53,242
Rata-rata			54,175

c. Sampel H-12

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 22,2 \times 282,46}{1,0021 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 63,013\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 21,2 \times 282,46}{1,0031 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 60,114\%$$

Percobaan	Massa sampel	V NaOH (mL)	% FFA
1	1,0021	22,2	63,013
2	1,0031	21,2	60,114
Rata-rata			61,563

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{99,296 - 61,563}{99,296} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 38,000\%$$

d. Sampel H-24

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,1007 \times 27,2 \times 282,46}{1,0014 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = 77,259\%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{99,296 - 77,259}{99,296} \times 100\%$$

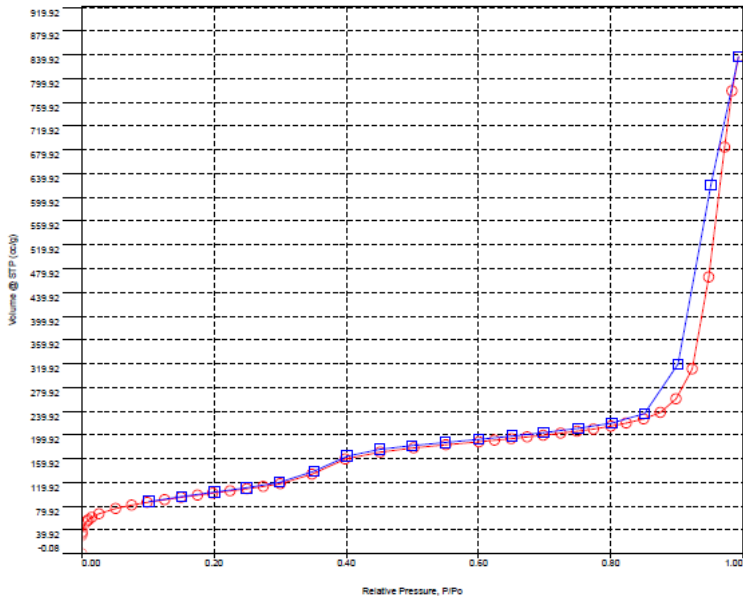
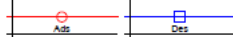
$$\% \text{ Konversi FFA} = 22,193\%$$

LAMPIRAN C: Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis

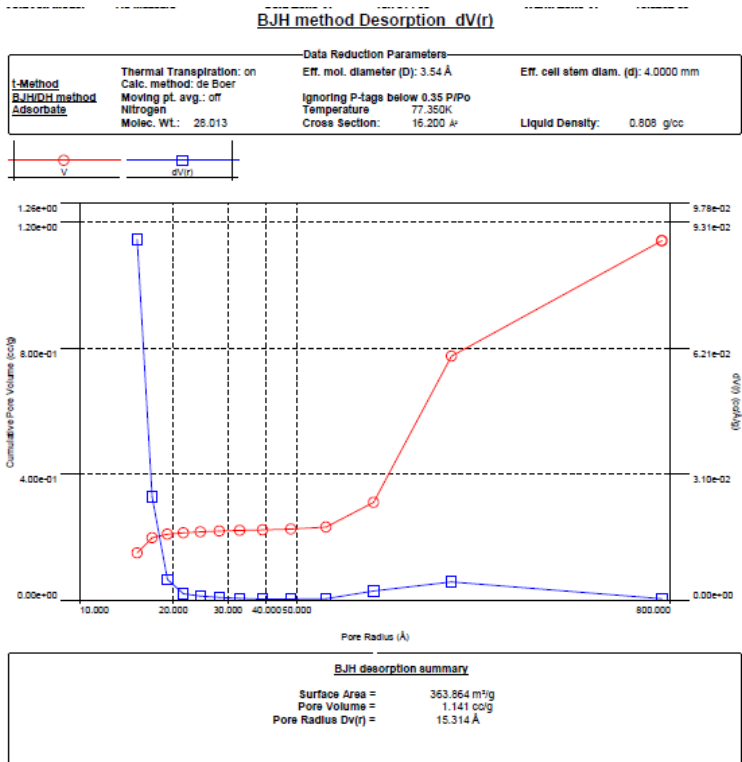
C.1 Grafik Isoterm Sampel H-6

Isotherm : Linear

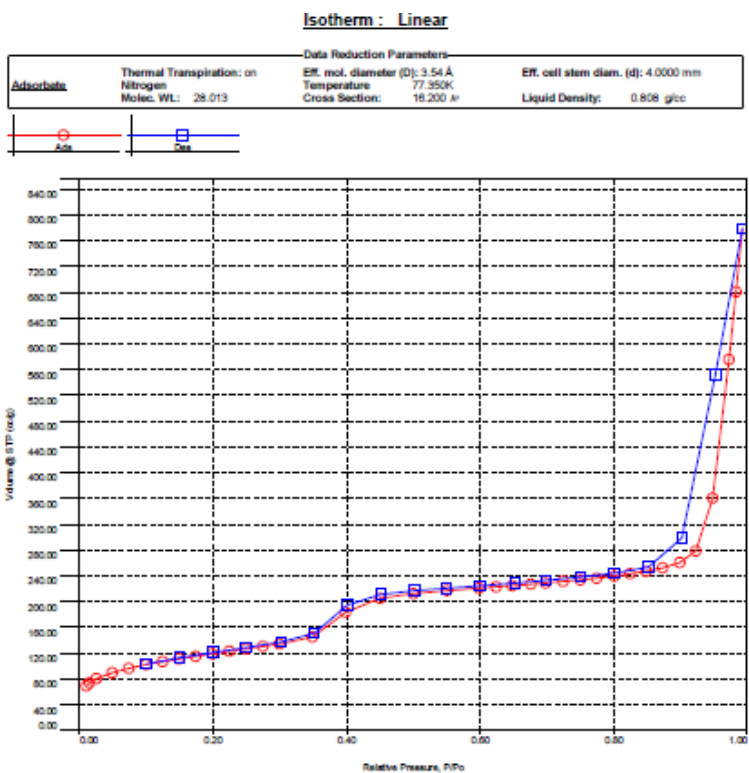
Adsorbate	Thermal Transpiration: on	Data Reduction Parameters		Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc



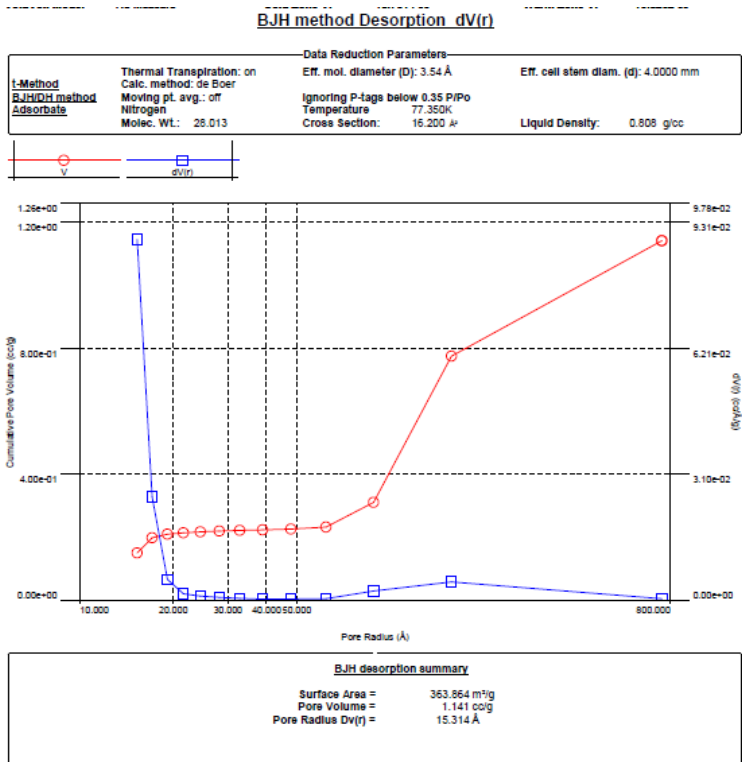
C.2 Grafik BJH Desorption Sampel H-6



C.3 Grafik Isoterm Sampel H-9



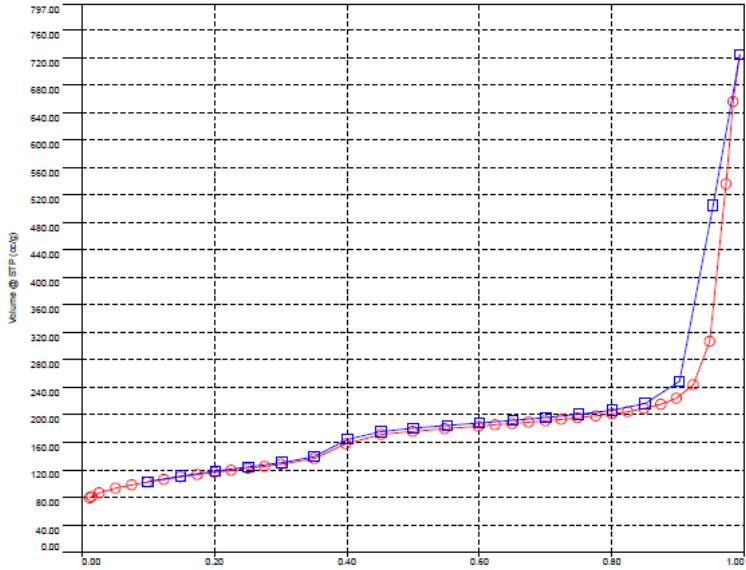
C.4 Grafik BJH Desorption Sampel H-9



C.5 Grafik Isoterm Sampel H-12

Isotherm : Linear

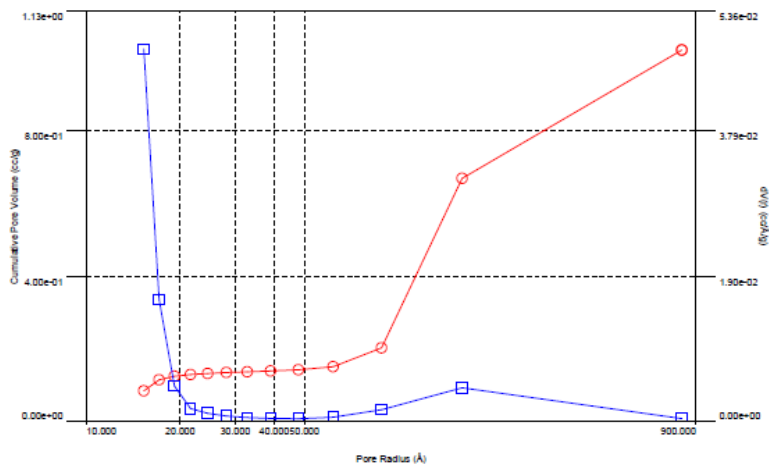
Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature: 77.350K	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å ²	



C.6 Grafik BJH Desorption Sampel H-12

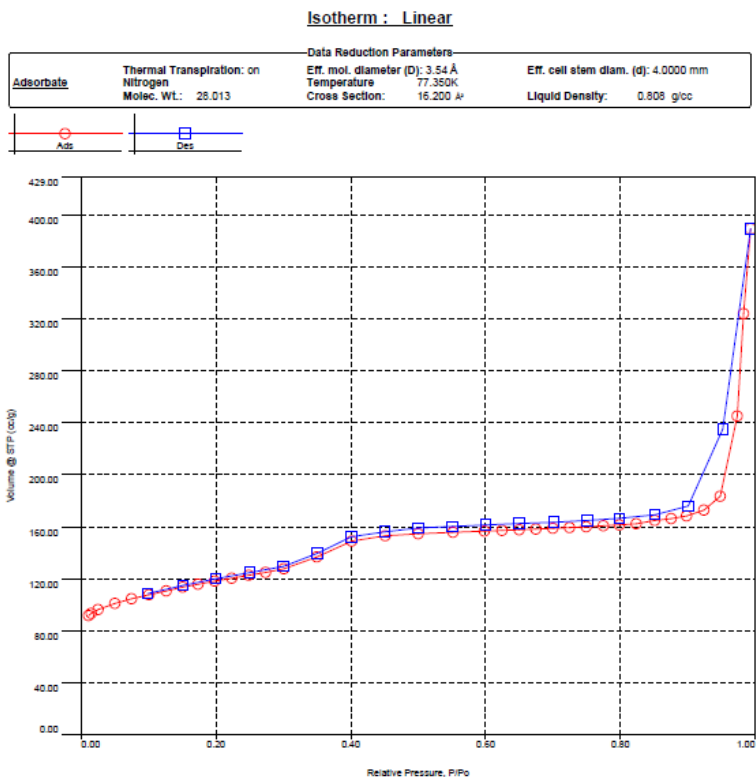
BJH method Desorption dV(r)

		Data Reduction Parameters	
t-Method	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
BJH/DH method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-lags below 0.35 P/Po	
Adsorbate	Moving pt. avg.: off	Temperature: 77.350K	
	Nitrogen	Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013		

BJH desorption summary

Surface Area = 246.146 m²/g
 Pore Volume = 1.023 cc/g
 Pore Radius Dv(r) = 15.295 Å

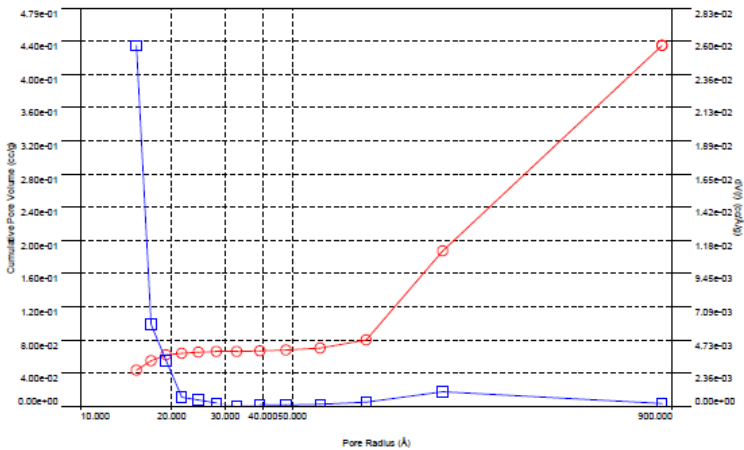
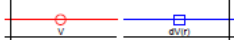
C.7 Grafik Isoterm Sampel H-24



C.8 Grafik BJH Desorption Sampel H-24

BJH method Desorption dV(r)

Data Reduction Parameters			
I-Method	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
BJH method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
Adsorbate	Moving pt. avg.: off	Temperature: 77.350K	
	Nitrogen	Cross Section: 16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013		



BJH desorption summary	
Surface Area =	104.412 m ² /g
Pore Volume =	0.435 cc/g
Pore Radius Dv(r) =	15.260 Å

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Maulil Fatma Yulita dan biasa dipanggil Maulil, lahir di Pasuruan pada tanggal 21 April 1997, merupakan anak bungsu dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Annabawiyah (2001-2003), MI Miftahul Huda Pecalukan (2003-2009), SMP Maarif Prigen (2009-2012), SMAN 1 Pandaan (2012-2015). Pada tahun 2015 penulis diterima di departemen Kimia FIA ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN Undangan serta terdaftar dengan NRP. 01211540000048. Selama masa kuliah penulis aktif dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) sebagai staff Departemen Minat dan Bakat 2016/2017 dan Sekretaris Departemen Minat dan Bakat 2017/2018. Penulis pernah menjadi *volunteer* dalam kegiatan BEM ITS. Selain itu, penulis juga pernah melakukan Kerja Praktek di PT. Pertamina *Research and Technology Center* selama kurang lebih 1 bulan. Pada akhir masa studi penulis melakukan penelitian tentang sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* pulau Bintan dan aktivitas katalitiknya pada esterifikasi asam oleat dibawah bimbingan Prof Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. Semoga hasil penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi para pembaca dan memberikan inspirasi untuk kemajuan ilmu pengetahuan, khususnya di bidang ilmu Kimia.
E-mail: maulilf@gmail.com
Telepon: 085655568249