

UJI AKTIVITAS KATALITIK ZSM-5 YANG DISINTESIS DARI SILIKA SEKAM PADI DAN $\text{Al}(\text{OH})_3$ PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI MINYAK KELAPA SAWIT

Kamisah D. Pandiangan¹, Putri Damayanti¹, Faulia Riyanti¹, Wasinton Simanjuntak¹

¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung, Bandar Lampung, 35141

kamisah.delilawati@fmipa.unila.ac.id

Artikel Info

Diterima
tanggal
10.01.2020

Disetujui
publikasi
tanggal
30.04.2020

Kata kunci:
*hidrotermal,
silika sekam
padi, waktu
kristalisasi,
transesterifi
kasi, ZSM-5*

ABSTRAK

Sintesis zeolit ZSM-5 telah dilakukan dengan metode hidrotermal menggunakan silika sekam padi dan $\text{Al}(\text{OH})_3$ dengan rasio molar Si/Al 20. Proses hidrotermal dilakukan pada suhu 180 °C dengan memvariasikan waktu kristalisasi yakni 24, 48, 72, 96, dan 120 jam, dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 600°C selama 6 jam. Hasil analisis XRD mengkonfirmasi pembentukan ZSM-5 yang ditandai dengan adanya tiga puncak khas pada 2θ ($8,6^\circ$ - $8,7^\circ$, $23,2^\circ$, dan $23,6^\circ$ - $23,7^\circ$). Pembentukan ZSM-5 diperkuat dengan adanya serapan khas pada spektrum FTIR untuk zeolit, yakni puncak pada daerah ~ 468 - 478 cm^{-1} sebagai vibrasi tekuk T-O dari SiO_4 dan AlO_4 , adanya ikatan Si-O-Al yang khas ditandai dengan puncak pada daerah 793 - 799 cm^{-1} dan puncak pada daerah 3465 - 3578 cm^{-1} menunjukkan gugus -OH dari molekul air pada sampel. Selain fase kristalin ZSM-5, pada sampel juga terdapat fase mordenit, heulandit, dan analcim yang ditandai adanya bentuk heksagonal, jarum dan batang pada permukaannya. Hasil penelitian menunjukkan adanya pengaruh waktu kristalisasi terhadap aktivitas katalitik ZSM-5 pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan metanol. Katalis ZS-96 memiliki aktivitas terbaik dan mampu mengkonversi minyak kelapa sawit sebesar 80,8%. Pembentukan campuran metil ester pada produk transesterifikasi dikonfirmasi dengan hasil analisis GC-MS yang menunjukkan ada 6 senyawa metil ester dengan komponen utamanya adalah metil oleat.

ABSTRACT

ZSM-5 zeolites were synthesized by hydrothermal method using rice rusk silica and $\text{Al}(\text{OH})_3$ with Si/Al molar ratio of 20. The hydrothermal process was carried out at 180 °C by varying the crystallization time i.e 24, 48, 72, 96, and 120 hours, followed by calcination at 600 °C for 6 hours. The results of the XRD analysis confirm the formation of ZSM-5 which is characterized by the presence of three typical peaks at 2θ (8.6° - 8.7° , 23.2° , and 23.6° - 23.7°). The formation of ZSM-5 is strengthened by the presence of a typical absorption in the FTIR spectrum for zeolites, ie peak in the ~ 468 - 478 cm^{-1} region corresponds to the T-O-T and O-Si-O bending modes, the presence of Si-O-Al bonds is typically marked with peak in the area of 793 - 799 cm^{-1} and peak in the region 3465 - 3578 cm^{-1} show the -OH group of water molecules in the sample. In addition to the ZSM-5 crystalline phase, the samples also contained mordenite, heulandite, and analcime phases marked by the hexagonal, spherulitic, rod, and i tetrahedral shapes on their microstructure surface. The results showed the effect of crystallization time on the catalytic activity of ZSM-5 in the transesterification reaction of palm oil with methanol. ZS-96 catalyst has the best activity and is able to convert palm oil to a mixture of methyl esters of 80.8%. The formation of a mixture of methyl esters in the transesterification product was confirmed by the results of GC-MS analysis which showed there were 6 methyl esters with the main component being methyl oleate.

PENDAHULUAN

Zeolit merupakan suatu material mikropori yang serba guna terkait dengan karakteristik yang dimilikinya (Cejka *et al.*, 2007). Pori-pori yang dimilikinya menyebabkan zeolit memiliki luas permukaan yang besar sehingga pemanfaatannya di bidang katalitik sangat berkembang. Zeolit secara umum dibedakan menjadi zeolit alam dan zeolit sintetik. Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batuan mineral yang mengalami berbagai perubahan di alam (Wustoni, 2011). Zeolit sintetik memiliki karakteristik yang berbeda dengan zeolit alam. Zeolit sintetik hanya dipengaruhi oleh teknik sintesis, kondisi proses pembuatan serta komposisi bahan baku (Auerbach *et al.*, 2003). Zeolit alam biasanya mengandung banyak pengotor dan pori-porinya tidak homogen sehingga kekuatan asamnya juga lebih sulit dikontrol, sedangkan zeolit sintetik membentuk pori-pori yang seragam dan memiliki struktur teratur serta kekuatan asamnya dapat dikontrol.

Beberapa contoh zeolit sintetik adalah zeolit ZSM-5 (Park *et al.*, 2017), zeolit-X (Pandiangan *et al.*, 2017, Bahri, 2015), zeolit Beta (Wang *et al.*, 2016), zeolit-A (Pandiangan *et al.*, 2019) dan zeolit-Y (Simanjuntak *et al.*, 2019, Supriyanto *et al.*, 2018). Pemanfaatan zeolit sintetik sebagai katalis telah diaplikasikan dalam pembuatan biodiesel dengan metode transesterifikasi (Karnjanakom *et al.*, 2016, Pandiangan *et al.*, 2017). Pada penelitian ini zeolit ZSM-5 digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi, hal ini dikarenakan ZSM-5 memiliki fleksibilitas dalam lingkungan asam kuat, memiliki kemampuan dalam pertukaran ion, serta ukuran partikel yang relatif kecil (Xu *et al.*, 2007), sehingga zeolit ZSM-5 banyak digunakan sebagai katalis dan adsorben di industri petroleum dan petrokimia (Roschat *et al.*, 2017).

Reaksi transesterifikasi didefinisikan sebagai reaksi organik, dimana dalam reaksi ini trigliserida sebagai komponen utama minyak nabati, bereaksi dengan alkohol untuk menghasilkan ester mono-alkil asam lemak sebagai biodiesel dan gliserol sebagai produk sampingan. Salah satu sumber minyak nabati yang potensial untuk digunakan dalam produksi biodiesel adalah minyak kelapa sawit, produksi minyak ini terus mengalami peningkatan.

Pada penelitian ini zeolit ZSM-5 disintesis menggunakan bahan baku silika yang diekstraksi dari sekam padi. Sekam padi merupakan limbah pertanian yang melimpah di Indonesia dan merupakan salah satu penghasil silika terbesar. Berdasarkan data BPS Provinsi Lampung tahun 2017 produksi padi mencapai 4,32 juta ton dan akan terus naik setiap tahunnya. Padi

mengandung sekitar 20% sekam kering (Widowati, 2001). Hal ini menunjukkan potensi sekam padi di Provinsi Lampung sekitar 864.000 ton. Penyusun utama sekam padi adalah silika dengan persentase kemurnian 93-99 % (Simanjuntak *et al.*, 2016). Selain didukung oleh jumlah yang melimpah, silika sekam padi dapat diperoleh dengan sangat mudah dan biaya yang relatif murah (Kalavathy *et al.*, 2000). Selain itu, silika sekam padi memiliki kelarutan yang tinggi dalam larutan alkalis, sehingga dapat diperoleh dengan metode ekstraksi alkalis (Daifullah *et al.*, 2003, Agung *et al.*, 2013). Silika sekam padi juga bersifat amorf dan memiliki reaktifitas yang tinggi terhadap alumina untuk menghasilkan zeolit.

Berdasarkan uraian di atas pada penelitian ini akan disintesis zeolit ZSM-5 dari silika sekam padi dan aluminium hidroksida yang selanjutnya diuji aktivitasnya sebagai katalis dalam transesterifikasi minyak kelapa sawit.

METODE

Alat dan Bahan

Alat utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah *magnetic stirrer*, *stainless steel autoclave*, oven, perangkat refluks, penangas, termometer, tanur, *X-Ray Diffraction* (XRD) merk PANalytical tipe Empyrean, *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) merk Thermo Nicolet Avatar 360, *Scanning Electron Microscope* (SEM) tipe ZEISS EVO MA 10, dan *Gas Chromatography Mass Spectrophotometry* (GC-MS) tipe QP 2010S SHIMADZU. Bahan yang digunakan adalah minyak kelapa sawit, sekam padi, aluminium hidroksida, metanol, larutan HNO₃ 10%, NaOH, akuades, kertas saring, dan indikator universal.

Prosedur

a. Sintesis ZSM-5

Zeolit ZSM-5 disintesis dengan metode hidrotermal tanpa adanya templat senyawa organik mengadopsi metode Shirazi *et al.* (2008) dan Tao *et al.* (2017). Zeolit ZSM-5 disintesis menggunakan bahan baku silika yang telah diekstraksi dari sekam padi (Pandiangnan *et al.*, 2017) dan Al(OH)₃ dengan rasio Si/Al 20 atau komposisi molar yaitu 1SiO₂:0,05Al(OH)₃:0,33NaOH:25H₂O. Hal pertama yang dilakukan melarutkan NaOH menggunakan akuades, kemudian larutan NaOH dibagi menjadi 2 larutan. Larutan I digunakan untuk melarutkan 60 gram

silika dan larutan II digunakan untuk melarutkan 3,9 aluminium hidroksida. Selanjutnya kedua larutan dicampur menggunakan *magnetic stirrer* hingga homogen. Campuran yang diperoleh diaging selama 24 jam. Setelah 24 jam campuran tersebut dipindahkan ke dalam *stainless steel autoclave* untuk disintesis secara hidrotermal. Sintesis zeolit dilakukan dalam oven pada suhu 180 °C dengan variasi waktu 24, 48, 72, 96, dan 120 jam, selanjutnya disebut sebagai ZS-24, ZS-72, ZS-96, dan ZS-120. Padatan hasil sintesis kemudian disaring, dicuci dengan akuades hingga air bilasan memiliki pH 7, dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 80 °C. Produk padatan kemudian didinginkan, dihaluskan, diayak dengan ayakan berukuran 200 mesh, dan dikalsinasi 600 °C selama 6 jam.

b. Karakterisasi

Karakterisasi masing sampel ZSM-5 dilakukan dengan analisis *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*, dan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*.

c. Uji Aktivitas Katalitik ZSM-5

Masing-masing sampel zeolit ZSM-5 digunakan sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit dan metanol. Proses transesterifikasi dilakukan dengan mereaksikan 10 mL minyak kelapa sawit dicampur dengan 150 mL metanol dan penambahan 1 gram zeolit ZSM-5 ke dalam campuran reaksi, selanjutnya direfluks menggunakan *hot plate stirrer* pada suhu 70 °C yang dipertahankan selama 3 jam. Hasil refluks didinginkan pada suhu kamar, lalu dituangkan ke dalam corong pisah yang telah dilengkapi dengan kertas saring untuk memisahkan dari katalis yang tidak terlarut dari produk reaksi. Produk dibiarkan selama satu malam, selanjutnya diuapkan dengan penangas air untuk menghilangkan metanol yang masih tersisa. Untuk mengetahui jenis komponen senyawa yang terdapat dalam produk, maka dilakukan analisis menggunakan peralatan *Gas Chromatography Mass Spectrophotometry (GC-MS)*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Sintesis zeolit ZSM-5

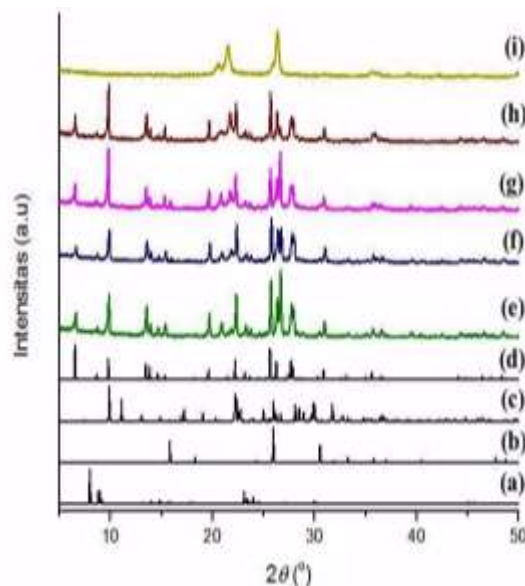
Lima jenis sampel zeolit ZSM-5 disintesis menggunakan rasio Si/Al = 20 dengan metode hidrotermal pada suhu 180 °C dengan 5 jenis variasi waktu kristalisasi telah menghasilkan ZS-24, ZS-72, ZS-96, dan ZS-120. Kelima sampel memiliki kemiripan yakni memiliki tekstur agak

berongga dan yang keras. Masing-masing sampel dikalsinasi pada suhu 600 °C selama 6 jam yang bertujuan untuk mengaktifkan situs aktif pada permukaan zeolit dan menghilangkan pengotor. Untuk mengetahui karakter dari masing-masing sampel yang disintesis maka dilakukan karakterisasi.

b. Karakterisasi

X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi XRD ini bertujuan untuk mengidentifikasi fasa dan struktur katalis, serta mengetahui pembentukan fasa amorf dan kristalin dari sampel zeolit ZSM-5 berdasarkan letak sudut 2θ yang terdapat pada difraktogram. Kelima jenis sampel dianalisis dengan XRD dan pola difraktogramnya disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola difraktogram standar IZA a) ZSM-free template; (b) analcim; (c) heulandit; (d) mordenit dan sampel hasil sintesis dengan variasi waktu kristalisasi (e) ZS-120; (f) ZS-96; (g) ZS-72; (h) ZS-48; dan (i) ZS-24

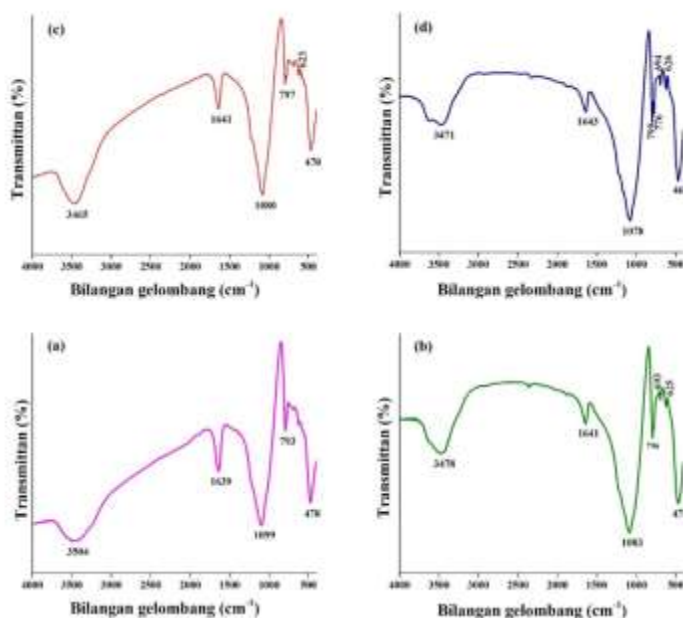
Pola difraktogram yang digambarkan pada rentang sudut (2θ) dari 5 hingga 50° dalam Gambar 1 menunjukkan adanya fasa amorf dan kristalin. Untuk menentukan terbentuk atau tidaknya ZSM-5 maka sampel perlu dicocokkan dengan difraktogram standar ZSM-5 yang diterbitkan oleh IZA (*International Zeolite Association*). Prinsip dasar pencocokkan antara data difraktogram standar ZSM-5 pada IZA dengan difraktogram pada sampel yakni terdapat minimal

tiga puncak dengan intensitas tinggi dalam difraktogram ZSM-5 pada IZA yang sesuai dengan difraktogram pada sampel.

Pola difraktogram pada sampel ZS-24 tidak menunjukkan keberadaan fasa ZSM-5 dan sampel masih dalam keadaan amorf. Seiring bertambahnya waktu kristalisasi pembentukan fasa ZSM-5 semakin meningkat, tetapi menurun pada waktu kristalisasi 120 jam (ZS-120). Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan fasa ZSM-5 pada penelitian ini optimum terjadi pada waktu kristalisasi 96 jam (ZS-96). Berdasarkan pencocokan pola difraktogram sampel dengan standar IZA terdapat beberapa puncak yang mengindikasikan fasa ZSM-5 yaitu pada puncak 2θ sekitar $8,6^\circ$ - $8,7^\circ$, $23,2^\circ$, dan $23,6^\circ$ - $23,7^\circ$. Selain fasa ZSM-5 terdapat fasa lain yang muncul pada sampel yakni fasa mordenit, heulandit, dan analcim. Fasa lain yang muncul mengindikasikan bahwa sampel tidak mengandung ZSM-5 murni.

Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Karakterisasi FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam sampel dan pada penelitian ini hanya dilakukan pada 4 jenis sampel yang telah diketahui memiliki fase ZSM-5 berdasarkan data analisis XRD. Spektrum FTIR masing-masing sampel disajikan pada Gambar 2.

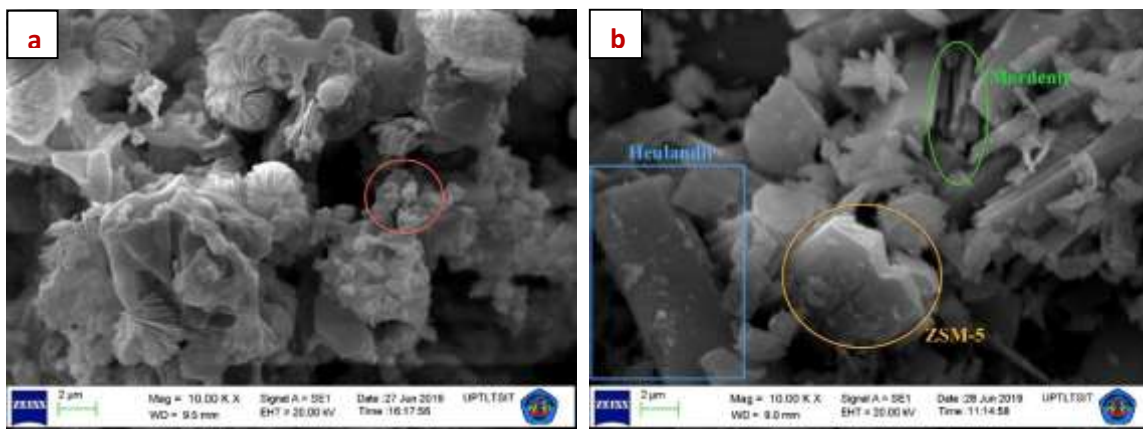


Gambar 2. Spektrum FTIR sampel (a) ZS-48; (b) ZS-72; (c) ZS-96; dan (d) ZS-120

Gambar 2 menunjukkan adanya kemiripan spektrum FTIR dari keempat sampel yang dianalisis, kenaikan waktu kristalisasi tidak berpengaruh besar terhadap gugus dari zeolit. Puncak-puncak yang khas yang mengindikasikan terbentuknya ZSM-5 terlihat pada pola spektrum keempat sampel yakni puncak pada daerah $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan komponen pembangun kerangka zeolit yakni vibrasi internal kerangka tetrahedral $\text{SiO}_2/\text{AlO}_4$ (Shirazi *et.al.*, 2008). Puncak pada daerah $468-478\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan vibrasi tekuk T-O dari SiO_4 dan AlO_4 , dimana pada daerah tersebut merupakan daerah serapan khas kristal zeolit (Shirazi *et.al.*, 2008) sebagai komponen pembangun kerangka zeolit dan diperkuat dengan adanya puncak pada daerah $1078-1099\text{ cm}^{-1}$ yang berasal dari vibrasi internal kerangka tetrahedral $\text{SiO}_2/\text{AlO}_4$. Vibrasi ulur simetri Si-O-T eksternal ditandai dengan adanya puncak pada daerah $793-799\text{ cm}^{-1}$. Selain itu terdapat gugus hidroksil (O-H) yang cukup kuat pada daerah $3465-3578\text{ cm}^{-1}$ yang berasal molekul air pada sampel.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

Karakterisasi menggunakan SEM untuk mengetahui morfologi permukaan dari bentuk struktur sampel. Contoh mikrograf sampel disajikan pada Gambar 3.



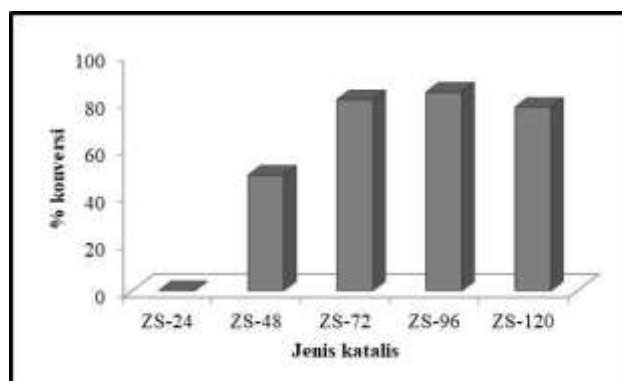
Gambar 3. Mikrograf sampel (a) ZS-24 dan (b) ZS-96

Pada pola difraktogram sinar-x yang terlihat pada sampel memiliki hubungan dengan hasil analisis SEM. Seperti pada sampel ZS-24 yang mengindikasikan belum terbentuknya fasa ZSM-5 dan masih dalam keadaan amorf ditunjukkan pada Gambar 3a. Fasa amorf ini ditandai dengan bentuk tak beraturan dengan terbentuknya cluster (gumpalan) pada mikrograf. Pola XRD menunjukkan bahwa pembentukan fasa ZSM-5 optimum terjadi pada waktu kristalisasi 96 jam,

hal ini sesuai dengan mikrograf ZS-96 yang ditunjukkan pada Gambar 3b, dimana pada umumnya bentuk partikel dari fasa ZSM-5 adalah heksagonal (Shirazi *et.al.*, 2008). Pada mikrograf ZS-96 terdapat bentuk lain yang mengindikasikan adanya fasa lain meliputi, bentuk jarum mengindikasikan fasa mordenit dan bentuk batang yang mengindikasikan fasa heulandit (Guerrero and Gerardo, 2014, Scmidth *et.al.*, 2015).

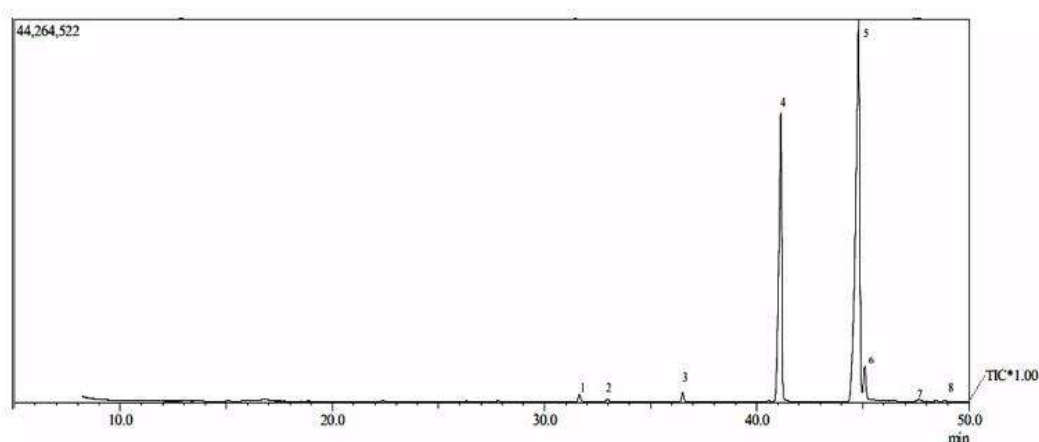
c. Uji Aktivitas Katalitik ZSM-5

Kelima jenis sampel zeolit ZSM-5 telah diujicobakan sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit dan metanol, aktivitas katalitik masing-masing dihitung sebagai nilai konversi minyak seperti disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Uji aktivitas katalitik sampel zeolit ZSM pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan metanol

Gambar 4 menunjukkan bahwa waktu kristalisasi pada proses sintesis zeolit mempengaruhi aktivitas katalitik sampel, waktu kristalisasi 24 jam (ZS-24) belum memiliki aktivitas dan seiring dengan kenaikan waktu kristalisasi sampai 96 jam aktivitas katalitik semakin meningkat, dan kembali mengalami penurunan pada waktu 120 jam. Hasil penelitian menunjukkan sampel ZS-96 merupakan katalis yang memiliki aktivitas katalitik terbaik, mampu mengkonversi 84,0% minyak kelapa sawit menjadi campuran metil ester. Untuk mengetahui jenis senyawa pada produk transesterifikasi maka dilakukan analisis GC-MS, kromatogram sampel disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Kromatogram minyak kelapa sawit menggunakan katalis ZS-96

Kromatogram pada Gambar 5 menunjukkan ada 8 puncak dengan ketinggian yang berbeda, hal ini mengindikasikan ada 8 komponen senyawa yang terdapat dalam sampel dan jenisnya dapat ditentukan dengan bantuan data kepustakaan *Library System WILEY 299 LIB* dan atau *NIST 62 LIB*. Hasil identifikasi ditabulasikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komponen senyawa dalam produk transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan metanol menggunakan katalis ZS-96

No. Puncak	Persen Relatif (%)	Nama Senyawa	Rumus Molekul
1	0,64	Metil Laurat	$C_{13}H_{26}O_2$
2	0,28	Asam Laurat	$C_{12}H_{24}O_2$
3	0,81	Metil Miristat	$C_{15}H_{30}O_2$
4	35,31	Metil Palmitat	$C_{17}H_{34}O_2$
5	59,43	Metil Oleat	$C_{19}H_{36}O_2$
6	3,14	Metil Stearat	$C_{19}H_{38}O_2$
7	0,27	Heksil Oleat	$C_{24}H_{46}O_2$
8	0,12	Metil Lignoserat	$C_{25}H_{50}O_2$

Data pada Tabel 1, menunjukkan minyak kelapa sawit telah terkonversi menjadi campuran metil ester dan masih terdapat sebagai asam lemak yang belum terkonversi. Metil oleat dan metil palmitat merupakan komponen yang utama yang terdapat dalam produk, hasil ini sesuai dengan jenis asam lemak penyusun minyak kelapa sawit.

KESIMPULAN

Sintesis ZSM-5 telah berhasil dilakukan secara hidrotermal dengan variasi waktu kristalisasi yakni 24, 48, 72, 96, dan 120 jam. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa sampel yang disintesis memiliki fase kristalin ZSM-5 sebagai fase utama, dan juga diperoleh fase lain yakni mordenit, heulandit, dan analcim. Pembentukan ZSM-5 juga didukung dengan data analisis FTIR yang menunjukkan bahwa masing-masing sampel memiliki puncak khas zeolit pada daerah 468-478 cm^{-1} . Mikrograf hasil analisis SEM mendukung data hasil XRD, yakni pada permukaan sampel terdapat bentuk partikel yang sesuai dengan ZSM-5, mordenit, heulandit, dan analcim, hal ini mengindikasikan bahwa sampel yang disintesis belum menghasilkan ZSM-5 yang murni. Selain mempengaruhi hasil karakterisasi, waktu kristalisasi pada saat sintesis juga mempengaruhi daya katalitik sampel pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit. Sampel ZS-96 merupakan katalis dengan aktivitas terbaik yakni mampu mengkonversi 84,0% minyak kelapa sawit menjadi campuran metil ester dengan komponen utamanya adalah metil oleat dan metil palmitat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dirjen Pendidikan Tinggi, Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia atas bantuan pendanaan melalui hibah Program Penelitian Dasar tahun 2019 dengan Nomor Kontrak 857/UN26.21/PN/2019.

DAFTAR PUSTAKA

- Agung, G.F., M.R. Hanafie, dan Mardina, P. 2013, Ekstraksi Silika dari Abu Sekam Padi dengan Pelarut KOH, *Jurnal Konversi*, 2 (1), 28 – 31.
- Aurebach, S., Carrado, K., and Dutta, P., 2003, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc. New York.
- Bahri, S., 2015, Sintesis dan Karakterisasi Zeolit X dari Abu Vulkanik Gunung Kelud dengan Variasi Rasio Molar Si/Al Menggunakan Metode Sol - Gel, (Skripsi), Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Malang, Malang.
- Cejka, J., Bekkum, H. V., Corma, A., and Schuth, F., 2007, Introduction to Zeolite Science and Practice 3rd Revised Edition, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 168, 39 – 103. 103.

- Daifullah, A., Girgis, A. M., and Gad, B. S., 2003, Utilization of Agro-Residues Rice Husk in Small Waste Water Treatment Plans, *Material Letters*, 57 (11), 1723 – 1731.
- Guerrero, A. O. and Gerardo, C. N., 2014, Environmental Occurrence, Origin, Physical and Geochemical Properties, and Carcinogenic Potential of Erionite Near San Miguel de Allende, Mexico, *Environ Geochem Health*, 36, 517 – 529.
- Kalapathy, U., Proctor, A., and Schultz, J., 2000, A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Husk Ash, *Biology Technology*, 85 (3), 257 – 263.
- Karnjanakom, S., Kongparakul, S., Chaiya, C., Reubroycharoen, P., Guan, G., and Samart, C., 2016, Biodiesel Production from Hevea Brasiliensis Oil Using SO₃H-MCM-41 Catalyst. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4 (1), 47 – 55.
- Pandiangan, K. D., Arief, S., Jamarun, N., and Simanjuntak, W., 2017, Synthesis of Zeolite-X from Rice Husk Silica and Aluminum Metal as a Catalyst for Transesterification of Palm Oil, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (5), 1797 – 1802.
- Pandiangan, K. D., Simanjuntak, Pratiwi, E., and Rilyanti, M., 2019, Characteristics And Catalytic Activity of Zeolite-A Synthesized from Rice Husk Silica and Aluminium Metal by Sol-Gel Method, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1338, doi:10.1088/1742-6596/1338/1/012015.
- Park, S., Biligetu, T., Wang, Y., Nishitoba, T., Kondo, T.N, and Yokoi, T., 2017, Acidic and Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolites with Different Al Distributions, *Catal. Today*, 303, 64 – 70.
- Rochat, W., Siritanon, T., Yoosuk, B., Sudyoadsuk, T., and Promarak, V., 2017, Rubber Seed Oil as Potential Non Edible Feedstock for Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalyst in Thailand, *Renew. Energ.*, 101, 937 – 944.
- Schmidt, J.E., Xie, D., and Davis, M., 2015, High-Silica, Zeolite-type Zeolites Prepared by Direct Synthesis and Topotactic Condensation, *J. Mater. Chem. A.*, 6, 1728 – 1734.
- Shirazi, L., Jamshidi, E., and Ghasemi, M. R., 2008, The Effect of Si/Al Ratio of ZSM-5 Zeolite on Its Morphology, Acidity and Crystal Size, *Cryst. Res. Technol.*, 42 (12), 1300 – 1306.
- Simanjuntak, W. and S. Sembiring, 2016, The Use of Liquid Smoke as a Substitute for Nitric Acid for Extraction of Amorphous silica from Rice husk through Sol-Gel Route, *Orient. J. Chem.*, 39 (4), 1 – 7.
- Simanjuntak, A., Simanjuntak, W., Pandiangan, K. D., and Sembiring, Z., 2019, The Effect of Sugarcane Bagasse to Rubber Seed Oil Ratios on The Chemical Composition of Liquid Fuels Produced by Zeolite-Y Catalyzed Pyrolysis, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1338, doi:10.1088/1742-6596/1338/1/012013

- Supriyanto, R., Simanjuntak, W., Pandiangan, K. D., Situmeang, R. T. M., and Ahmadhani, M. Y., 2018, Chemical Composition of Liquid Fuel Produced by Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse and Sludge Palm Oil Using Zeolite-Y as Catalyst, *Orient. J. Chem.*, 34 (3), 1533 – 1540.
- Tao, W., Gui-mei, Y., Sheng-li, C., Yang, X., and Shu-juan, L., 2017, Synthesis of ZSM-5 and Its Application in Butylene Catalytic Cracking. *J. Fuel Chem Technol.*, 45 (2), 182 – 188.
- Wang, Y. Y. and Chen, B. H., 2016, High-Silica Zeolite Beta as A Heterogeneous Catalyst in Transesterification of Triolein for Biodiesel Production. *Catal. Today.*, 278 (2), 335 – 343.
- Widowati, S., 2001, Pemanfaatan Hasil Samping Penggilingan Padi dalam Menunjang Sistem Agroindustri di Pedesaan, *Buletin Agrobio*, 4 (1), 33 – 38.
- Wustoni, S., Mukti, R. R., Wahyudi, A., dan Ismunandar, 2011, Sintesis Zeolit Mordenit dengan Bantuan Benih Mineral Alam Indonesia., *JMS*, 16 (3), 158 – 160.
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., and Chen, J., 2007, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials. Synthesis and Structure*, John Wiley and Sons (Asia) Pte Ltd. Singapore.
- Yang, L., Liu, Z., Liu, Z., Peng, W., Liu, Y., and Liu, C., 2017, Correlation Between H-ZSM-5 Crystal Size and Catalytic Performance in The Methanol to Aromatics Reaction, *Chinese J. Catal.*, 38, 683 – 690.