SINTESIS ZSM-5 DENGAN BERAGAM JENIS *STRUCTURE DIRECTING AGENT* (SDA) DARI ZEOLIT ALAM LAMPUNG (ZAL) DAN *BAGASSE FLY ASH* (BFA)

Dini Dian Prajawati[1], Simparmin Br Ginting[1], Muhammad Hanif[1], Erfina Febrianti[1]

[1]Teknik Kimia Universitas Lampung
Jl. Prof. Dr. Soemantri Brojonegoro No.1 Bandar Lampung 35145
Email: dinidianprajawati@gmail.com

Diterima 28 November 2016, direvisi 1 Januari 2017, diterbitkan 28 Mei 2017

Abstrak

Telah dilakukan sintesis ZSM-5 dari Zeolit Alam Lampung (ZAL) sebagai sumber silika-alumina dan *Bagasse Fly Ash* (BFA) sebagai sumber silika penambah dengan berbagai jenis *structure directing agent* (SDA) sebagai agen pengarah struktur ZSM-5. Tujuan dari penlitian ini adalah untuk mengetahui jenis SDA yang terbaik yang menghasilkan persen kristalinitas yang tertinggi. Sintesis ZSM-5 dilakukan secara hidrotermal di dalam autoklaf pada suhu 175°C dan tekanan *autogenous* tanpa pengaduk, selama 26 jam. Komposisi molar dari *gel* SiO_2 : 0,011 Al_2O_3 : 0,09 Na_2O : 42 H_2O : 0,02 SDA*, (SDA* : ETA, BTA, IPA dan TPABr). Produk sintesis dianalisis dengan *X-ray diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur kristal yang terbentuk dan persen kristalinitasnya. Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa untuk semua jenis SDA yang digunakan tidak menghasilkan kristal ZSM-5 sebagai produk utama tetapi yang diperoleh hanyalah kristal *silica oxide (quartz)*. Berdasarkan perhitungan *base amorf* diperoleh persen kristalinitas tertinggi adalah sebesar 23,45% yang menggunakan SDA ETA.
Kata Kunci : *Bagasse Fly Ash* (BFA), Zeolit Alam Lampung (ZAL), ZSM-5

Abstract

Synthesis of ZSM-5 had been conducted from Lampung Natural Zeolite (ZAL) as silica-alumina source and Bagass Fly Ash (BFA) as silica addition source with various type of structure directing agent (SDA) as directing agent of ZSM-5 structure. The purpose of this research was to find out the best SDA to produce the highest crystalinity product. Synhesis of ZSM-5 conducted hidrothermally in an autoclave at 175°C and autogenous pressure with no stirring, for 26 hour. Molar composition from gel are SiO_2 : 0,011 Al_2O_3 : 0,09 Na_2O : 42 H_2O : 0,02 SDA*, (SDA* : ETA, BTA, IPA and TPABr). Synhesis product then was analyzed by X-ray diffraction (XRD) to find out crystal structure which formed and percent of crystalinity. Research result that for all type of SDA which used didn't obtain ZSM-5 product was only silica oxide (quartz). Base on based amorf calculation was gained the highest crystalinity as value as 23,45% which using SDA ETA.
Keyword : Bagasse Fly Ash (BFA), Natural Zeolite of Lampung (ZAL), ZSM-5

PENDAHULUAN

ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobile-5*) merupakan zeolit sintesis yang sering digunakan sebagai katalis asam pada industri minyak bumi dan petrokimia. Secara umum ZSM-5 disintesis melalui sistem hidrotrmal menggunakan sumber alumina, sumber silika dan *structure directing agent* (SDA).

Lampung adalah salah satu daerah penghasil zeolit alam terbesar di Indonesia. Zeolit Alam Lampung (ZAL) belum dimanfaatkan secara optimal pada teknologi tinggi seperti katalis, karena banyak mengandung impuritas, pori tidak seragam dan daya katalitik yang rendah. ZAL belum dapat menjadi bahan baku tunggal pembuatan ZSM-5 karena rasio SiO_2/Al_2O_3 yang masih tergolong rendah yaitu hanya berkisar 8,83 mol/mol [1]. Sedangkan untuk mensintesis ZSM-5 membutuhkan rasio SiO_2/Al_2O_3 yang tinggi. Sehingga dibutuhkan sumber silika penambah untuk mencukupi kebutuhan silika dalam mensintesis ZSM-5.

Lampung juga memiliki potensi tebu yang sangat melimpah dengan kapasitas produksi pada tahun 2012 adalah 62.914 ton [2]. Ampas tebu yang digunakan sebagai bahan bakar bioler menghasilkan limbah berupa *bagasse fly ash* (BFA). Berdasarkan hasil analisis Gravimetri BFA PT. GMP Lampung Tengah yang dilakukan di Laboratorium Afiliasi Kimia Universitas Indonesia BFA mengandung senyawa silika (SiO_2) yang tinggi yaitu sebesar 85% dari total berat sehingga dapat digunakan sebagai sumber silika pada sintesis ZSM-5 [3].

SDA berperan penting dalam proses sintesis ZSM-5. SDA dapat bersifat netral atau bermuatan, molekul organik atau non organik. SDA dapat berperan dalam beberapa hal pada proses pembentukan zeolit. SDA mengubah sifat kimia dari gel dan mendorong pembentukan oligomer dalam larutan. SDA mengarahkan proses kondensasi senyawa zeolit kedalam framework spesifik yang kemudian distabilisasikan melalui interaksi elektrostatik dan dispersif dalam mikropori dimana senyawa-senyawa ini terjebak. Struktur framework terdiri dari dua arah perpotongan saluran, salah satu lurus dan satu yang lain berbentuk sinisoidal dengan bukaan sepuluh cincin [4].

Pada tahun 2004 S. Sang *et al* berhasil melakukan sintesis ZSM-5 dengan menggunakan beberapa variasi SDA yaitu *n-butylamine* (BTA), *ethylamine* (ETA), *isopropyilamine* (IPA), *ethyilenediamine* (EDA), *ethanol* (ETL), *ethanol-ammonium* (ETL-AM), dan tanpa SDA [5].

Pada penelitian ini proses sintesis ZSM-5 menggunakan SDA *Ethylamine* (ETA), *Butylamine* (BTA), *Isopropylamine* (IPA), *Tetra Propyl Ammonium Bromide* (TPABr), dengan prosedur sintesis ZSM-5 yang mengacu pada penelitian yang telah dilakukan S. Sang *et al* (2004) [5], namun yang membedakan adalah bahan baku yang digunakan dan penambahan satu jenis SDA TPABr.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Zeolit Alam Lampung (ZAL) yang berasal dari CV.MINATAMA [1] Bandar Lampung, *Bagasse Fly Ash* (BFA) yang berasal dari PT Gunung Madu Plantaions (GMP) Lampung Tengah, H_2SO_4 96% p.a (Merck), Aquades, NaOH p.a (Merck), ETA p.a (Merck), BTA p.a (Merck), IPA p.a (Merck) dan TPABr (Schuchardt OHG). Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Ayakan 200 Mesh, Neraca Digital, Gelas Ukur, Gelas Kimia, Pipet Tetes, *Magnetic Stirrer* , pH meter, Corong, Kertas Saring, Spatula, Cawan Porselin, *Autoclave*, Oven, Alat Penumbuk, *Furnace*, Desikator dan Alat XRD Shimadzu di Pusat Laboratorium Terpadu Universitas Islam Negeri (UIN) Syarif Hidayatullah Jakarta.

Pada tahap awal dilakukan *pretreatment* ZAL dengan melakukan pemanasan pada oven dengan temperatur 105°C selama 2 jam. Selanjutnya melakukan *Pretreatment* BFA yang mengacu pada proses yang dilakukan oleh Kurniati (2009) [6] dengan memodifikasi konsentrasi H_2SO_4 dan suhu kalsinasi. Adapun yang dilakukan adalah menumbuk BFA sampai halus, lalu diayak dengan ayakan berukuran 230 mesh. Kemudian merendam 15 gram BFA dalam larutan H_2SO_4 5 mL pada gelas kimia dan mengencerkan dengan aquades sebanyak 200 mL dan melakukan pengadukan selama 30 menit. Selanjutnya melakukan penyaringan dengan kertas saring untuk memisahkan filtrat dan endapan BFA. Endapan BFA yang terbentuk dicuci dengan aquades sebanyak tiga kali dan dikeringkan pada oven 105°C salama 1 jam. BFA kering dikalsinasi dalam *furnace* pada 600°C selama 4 jam dan didinginkan. Kemudian dilakukan analisis gravimetri di Balai Penguji dan Kalibrasi Balai Riset dan Standarisasi Industri (BARISTAN) Bandar Lampung.

Sintesis ZSM-5 mengacu pada prosedur yang telah dilakukan S. Sang *et al* (2004) [5]. Semua bahan disiapkan dengan ditimbang dan dibagi dengan berat yang sesuai dengan yang diinginkan. Selanjutnya membuat larutan A dan B dari bahan yang sudah disiapkan. Larutan A dibuat dengan melarutkan NaOH 0,72 gram dan BFA (hasil *pretreatment*) 11,4 gram dalam 75,6 ml aquadest lalu diaduk. Larutan B dibuat

dengan melarutkan ZAL (hasil *pretreatment*) 1,75 gram dan SDA (ETA/BTA/IPA/TPABr) 2 ml dengan aquadest 75,6 ml. Setelah dilakukan pengadukan pada larutan A, maka dimasukan larutan B. Kemudian diaduk hingga homogen dengan menggunakan *stirrer* selama 30 menit.

Campuran yang dihasilkan memiliki pH berkisar 14. Untuk memperoleh pH 8, ke dalam larutan tersebut ditambahkan H_2SO_4 pekat setetes demi setetes hingga dicapai pH 8. Campuran akhir yang dihasilkan berupa larutan yang terdapat endapan berwarna coklat. Campuran yang dihasilkan dimasukkan ke dalam *autoclave* dan dipanaskan pada temperatur tetap 175°C dengan tekanan *autogenous* selama 26 jam tanpa pengadukan. Padatan yang terbentuk dari hasil reaksi tersebut disaring, dicuci dengan aquades 3 kali, kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C selama 12 jam. Produk yang dihasilkan selanjutnya dilakukan karakterisasi XRD di Pusat Laboratorium Terpadu Universitas Islam Negeri (UIN) Syarif Hidayatullah Jakarta

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kadar ZAL (CV.Minatama) [1] dan BFA *treatment* (Gravimetri) [7] serta hasil pola XRD dari produk yang terbentuk ditunjukkan pada **Tabel 1** dan **Gambar 1 sampai 4.**

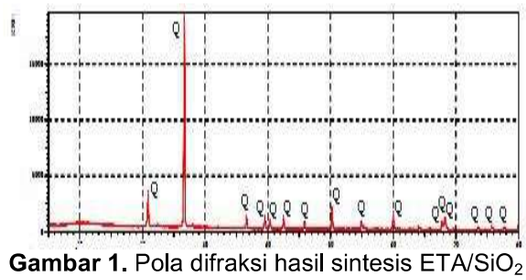
Tabel 1. Kadar BFA *treatment* dan ZAL

Parameter	BFA	ZAL
SiO_2(%)	94,94	68,15
Al_2O_3 (%)	5,06	13,17

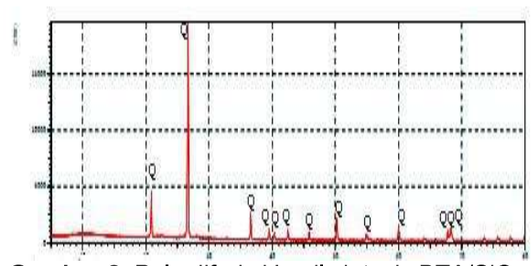
Dari **Tabel 1** dapat dilihat bahwa ZAL (CV Minatama) [1] dengan kadar silika dan alumina yang dipakai sebagai bahan baku memiliki rasio SiO_2/Al_2O_3 yaitu 8,83 mol/mol. Dari hasil analisis gravimetri menunjukkan kandungan silika dalam BFA *pretreatment* sangat tinggi sebesar 94,94 % sehingga sangat cocok dijadikan sebagai sumber silika penambah pada sintesis ZSM-5.

Karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengetahui jenis zeolit apa yang terbentuk dengan mengetahui pola difraksi XRD pada beragam jenis SDA. Dimana pola difraksi yang didapat berupa hubungan 2θ dengan intensitasnya. Sehingga dapat diketahui apakah dalam produk reaksi sintesis ini terbentuk ZSM-5 yang merupakan produk utama, sisa reaktan, dan produk-produk antara yang terbentuk pada fasa meta stabil [8].

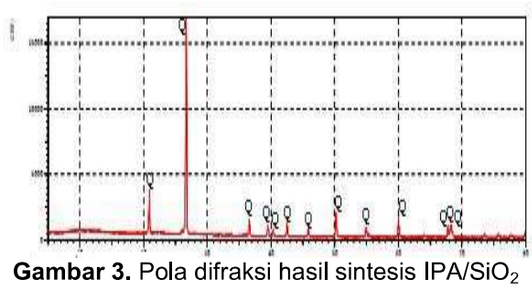
Gambar 1 sampai 4 merupakan hasil analisis XRD yang telah dilakukan untuk pada beragam jenis SDA:



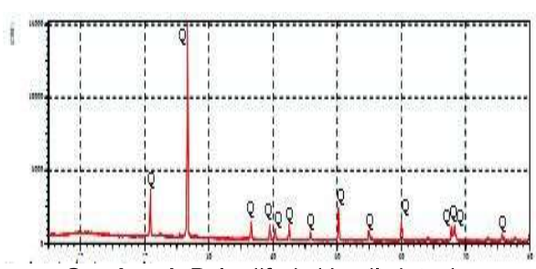
Gambar 1. Pola difraksi hasil sintesis ETA/SiO_2



Gambar 2. Pola difraksi hasil sintesis BTA/SiO_2



Gambar 3. Pola difraksi hasil sintesis IPA/SiO_2



Gambar 4. Pola difraksi hasil sintesis TPABr/SiO_2

Keterangan:
Q : *Quartz*

Dari **Gambar 1 sampai 4** telihat bahwa tidak terbentuk produk ZSM-5 pada beragam jenis SDA, melainkan seluruhnya terbentuk *silica oxide (quartz).* Dapat disimpulkan bahwa reaktan tidak meluruh dan tidak bereaksi membentuk produk, sehingga pada penelitian ini tidak didapatkan produk yang diinginkan berupa ZSM-5.

Analisis kuantitatif dilakukan dengan menghitung persen kristalinitas menggunakan metode *Based Amorf* yaitu dengan membandingkan luas kristalin terhadap luas

keseluruhan area di bawah kurva (amorf + kristalin). Kurva yang telah dilakukan *smooting* dari beragam jenis SDA dapat dilihat pada **Tabel 2**. Dari hasil perhitungan presen kristalinitas menggunakan metode *Based Amorf* diperoleh nilai kristalinitas tertinggi diperoleh pada jenis SDA ETA sedangkan persen kristalinitas terendah diperoleh pada jenis SDA IPA. Adapun nilai persen kristalinitas pada beragam jenis SDA terlihat pada **Tabel 2.**

Tabel 2. Kristalinitas *silica oxide (quartz).*

SDA	% Kristalinitas
ETA	23,45
BTA	22,89
IPA	21,4
TPABr	21,73

Dari **Tabel 2** dapat dilihat pada jenis SDA ETA diperoleh persen kristalinitas *silica oxide (quartz)* sebesar 23,45 %. Hal ini menunjukkan pada jenis SDA ETA terbentuk kristal sebesar 23,45 %, sedangkan sisanya 76,55 % merupakan *amorf*. Pada jenis SDA BTA, IPA dan TPABr persen kristalinitas *silica oxide (quartz)* berturut – turut sebesar 22,89 %, 21,4 % dan 21,73 %. Maka berdasarkan perhitungan *based amorf* persen kristalinitas *silica oxide (quartz).* tertinggi diperoleh pada jenis SDA ETA sebesar 23,45 %.

Dengan beragam SDA yang telah digunakan pada penelitian ini yaitu ETA, BTA, IPA dan TPABr tetapi tidak ada satu jenis dari SDA ini yang menghasilkan kristal ZSM-5. Dimana fungsi dari SDA adalah sebagai agen pengarah terbentuknya ZSM-5. SDA organik dapat digunakan untuk menciptakan rongga dan ukuran senyawa zeolit yang dibuat. Bentuk dan ukuran senyawa organik bersifat khas, sehingga dapat dijadikan SDA untuk mendapatkan rongga-rongga optimum sesuai kebutuhan. Penambahan SDA organik pada suatu zeolit, merupakan metode untuk mendapatkan ukuran rongga yang lebih besar sehingga zeolit sintesis yang dihasilkan dapat menyerap molekul dengan ukuran yang lebih besar [9]. Kemudian efek SDA ini berfungsi menstabilkan mikropori pada zeolite dengan cara mengisi pada mikropori tersebut sehingga dapat mencegah terjadinya *collapse* (keruntuhan) pori, selain itu SDA juga menentukan topologi pori atau bentuk pori karena zeolite terbentuk disekitar SDA. Dalam penelitian ini SDA yang digunakan adalah bersifat basa organik. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh S. Sang *et al* (2004) [5] dinyatakan bahwa pada kondisi sintesis yang sama produk ZSM-5 murni dengan SDA organik lebih mudah terbentuk. Sedangkan dengan penggunaan SDA anorganik menghasilkan produk dengan persen kristalinitas ZSM-5 murni yang lebih rendah, hal ini diakibatkan karena fungsi *directing agent* yang lebih rendah dibandingkan SDA organik. Faktanya pada penelitian ini dengan menggunakan empat jenis SDA organik tidak memberikan pengaruh seperti yang dijelaskan pada penelitian S. Sang (2004) [5] SDA disini tidak mengarahkan terbentuknya ZSM-5 melainkan hanya terbentuk *silica oxide (quartz)* dengan persen kristalinitas *silica oxide (quartz)* yang tidak jauh berbeda.

Dari hasil analisis XRD yang telah dilakukan dari proses sintesis ZSM-5 ini tidak diperoleh produk utama berupa ZSM-5, namun yang dihasilkan adalah *silica oxide (quartz)*. Sehingga dapat disimpulkan bahwa SDA ETA, BTA, IPA dan TPABr tidak berlaku sebagai agen pengarah terbentuknya ZSM-5 dengan bahan baku ZAL dan BFA. Hal ini dapat dijelaskan karena untuk sintesis ZSM-5 ini sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu sumber silika dan alumina, rasio Si/Al yang memiliki peran sebagai *precursor* yaitu pemicu utama terbentuknya struktur kristal [10], kemudian pengaruh temperatur sebab peningkatan temperatur pada sintesis zeolit akan mempercepat laju pertumbuhan kristal namun jika telah mencapai titik jenuhnya pada temperatur tertentu maka kristal yang terbentuk dapat mengalami peluruhan kembali sehingga yang terjadi adalah penurunan pertumbuhan kristal yang juga menyebabkan penurunan persen kristalinitas pada produk [11] selain itu fase metastabil yang terjadi pada proses sintesis ZSM-5 juga dipengaruhi oleh temperatur [12], pengaruh derajat keasaman (pH) , pengaruh waktu reaksi dan SDA.

Pada proses sintesis ZSM-5 ini pH dikondisikan hingga pH 8 dengan waktu sintesis selama 26 jam dan tidak terbentuk produk berupa ZSM-5 melainkan hanya terbentuk *silica oxide (quartz)*. Hal ini diduga pada pH 8 belum terdapat fase metastabil dan dimana jika pH dinaikkan dan waktu sintesis diperpanjang, maka produk *quartz* akan mengalami fase metastabil dan akan berubah menjadi zeolit lain yang tergantung pada metode serta bahan baku sintesisnya.

Untuk beragam jenis SDA menghasilkan pH awal sintesis yang berbda-beda disetiap jenis SDA, pH yang dihasilkan berkisar antara 11-12. Dengan demikian untuk mencapai pH 8 perlu dilakukan pengaturan pH dengan menambahkan H_2SO_4 dan terkadang penambahan H_2SO_4 teralu berlebih sehingga diperoleh pH yang terlalu asam, maka perlu ditambahkan kembali NaOH yang cukup banyak untuk mencapai pH yang diinginkan. Penambahan H_2SO_4 dan NaOH yang cukup banyak pada saat pengaturan pH akan

mengakibatkan terbentuknya senyawa Na_2SO_4, sedangkan keberadaan Na_2SO_4 mempengaruhi pembentukan produk ZSM-5. Hal ini dibuktikan melalui penelitian Young K. Et al (2009) [13] dimana senyawa Na_2SO_4 akan mengganggu pembentukan kristal ZSM-5 dengan meningkatkan laju pengendapan senyawa aluminosilikat. Hal ini berakibat pada penurunan kelarutan aluminasilikat dan menyebabkan tidak terbentuknya produk berupa ZSM-5.

Di sisi lain, berdasarkan penelitian Baradaran (2015) [14], alkalinitas juga sangat berperan penting dalam pembentukan fase kristal ZSM-5. Hal ini dapat mengubah tingkat nukleasi dan tingkat kristalisasi, dengan demikian alkalinitas mempengaruhi morfologi keseragaman fasa, luas permukaan, pH larutan dan karakteristik katalitik dari katalis ZSM-5. Pada penelitian yang dilakukan Baradaran (2015), ketika pH larutan sebesar 8,7 dihasilkan produk berfase amorf sedangkan pada pH 12,1 diperoleh produk dengan fase mordenit. Kemudian pada pH 9,7 dihasilkan ZSM-5 dengan persen kristalinitas sebesar 75%. Sehingga dapat disimpulkan bahwa nilai pH yang rendah akan menghasilkan produk berfasa amorf, sedangkan pH yang terlalu tinggi akan menghasilkan fase modernit. Selain pH, waktu juga turut berpengaruh dalam keberhasilan proses sintesis ZSM-5. Ketika waktu sintesis yang digunakan adalah 72 jam pada pH 9,7 diperoleh kristal ZSM-5 yang tinggi. Dengan demikian untuk sintesis ZSM-5 pada pH 8 serta waktu sintesis 26 jam belum menghasilkan produk yang diinginkan berupa ZSM-5. Oleh karena itu, waktu sintesis ZSM-5 perlu diperpanjang.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dengan SDA ETA, BTA, IPA dan TPABr tidak diperoleh produk utama berupa ZSM-5 melainkan hanya diperoleh produk hasil sintesis berupa *silica oxide (quartz)*. Hasil perhitungan persen kristalinitas produk didapatkan nilai kristalinitas *silica oxide (quartz)* tertinggi pada SDA ETA sebesar 23,45%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih penulis ucapkan kepada Kementerian RISTEKDIKTI atas dukungan dana Penelitian Hibah Bersaing T.A. 2015.

DAFTAR PUSTAKA

[1] CV. Minatama. 2010. *Composition and Properties of ZKK*. Bandar Lampung : CV Minatama Produsen Zeolite ZKK

[2] **Badan Pusat Statist**ik Provinsi Lampung **BKPM. 2013. Potensi Tebu.**http://regionalinvestment.bkpm.go.id/newsipid/id/commodityara**.php?ic=744&ia=18**

[3] Utomo H & Ginting SBr. 2013. *Sintesis Zeolit ZSM-5 dari Fy Ash Baggase dengan Penambah Alumina*. Bandar Lampung: Laporan Penelitian Universitas Lampung

[4] Fouad O.A.,Mohamed, M.S., Hassan M.S., Ibrahim I.A. 2006. *Effect of template and template/silica mole ratio on the crystalinity of synthesized nanosized ZSM-5*. Cairo: Elsevier Scientific publishing Company

[5] Sang Shiyun, Chang F, Liu Z, He Changqing, He Yanli, dan Xu Lei (2004). *Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates*. China: Elsevier Scientific publishing Company

[6] Kurniati E. 2009. *Ekstraksi Silica White Powder dari Limbah Padat Pembangkit Listrik Tenaga Panas Bumi Dieng*. UPN Press. Surabaya

[7] Laboratorium Pengujian Dan Kalibrasi. 2015. *Sertifikat Hasil Uji Gravimetri*. Bandar Lampung : Balai Riset Dan Standardisasi Industri

[8] Goto Y dan Sand LB. 1988. *Crystalization of ZSM-5 from Natural Japanese Mordenit Clinoptilolit*, di dalam *Occurence Properties and Utilization of Natural of Naturale Zeolite*. Akademia Kaido

[9] Kusumawardani, Cahyorini. 1999. *Perubahan Ukuran Rongga Pada Modifikasi Molekul Zeolit A Dengan Variasi Rasio Si/Al Dan Variasi Kation Dengan Menggunakan Metode Mekanika Molekuler*. Skripsi. Yogyakarta : UGM

[10] Jacob PA & Martens JA. 1987. *Synthesis of High Silica Aluminosilicate Zeolite*. Netherlands :Elsevier Science Publishing Company Inc.

[11] Yanti, Merry. 2010. *Sintesis ZSM-5 Dari Zeolit Alam Kalianda (Pengaruh Temperatur terhadap Kristalinitas Produk)*. Bandar Lampung : Universitas Lampung

[12] Metta C., Teerapong Namto., Paisan K., Jumras L. 2003. *Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash*. Bangkok : Kasetsart University

[13] Young K.,Na, Sup S.,Bu, Wee L.,Chul, Choon C., Won, Byung Y., Kyung, dan Park Yong-ki (2009). *The effect of Na_2SO_4 salt on the synthesis of ZSM-5 by template free*

crystallization method. Republic of korea : ELSEVIER

[14] Baradara S, Sohrabi M, Moghimpour B.,Parisa, dan Javid R., Sayed (2015). *Effect of pH on the synthesis of ZSM-5 zeolite using TEOS and performance of H-ZSM-5 catalyst in propane aromatization*. Iran : IChEC