

Pengaruh Tahap Kristalisasi pada Sintesis ZSM-5 Mesopori dari Kaolin Alam

Abdul Hamid ^{a,*}, Didik Prasetyoko ^b, Tri Esti Purbaningias ^c, Faizatur Rohmah ^d, Ike Dayi Febriana ^d

^aJurusan Teknik Mesin Alat Berat, Politeknik Negeri Madura, Indonesia

^bJurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Indonesia

^cJurusan Analis Kimia, Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta, Indonesia

^dJurusan Teknik Mesin Alat Berat, Politeknik Negeri Madura, Indonesia

*corresponding author: ahamchimie@poltera.ac.id

DOI : [10.20885/ijca.vol3.iss2.art1](https://doi.org/10.20885/ijca.vol3.iss2.art1)

ARTIKEL INFO

Diterima : 23 Juni 2020
 Direvisi : 03 Agustus 2020
 Diterbitkan : 09 September 2020
 Kata Kunci : Zeolit, ZSM-5 Mesopori, Kaolin, Kristalisasi

ABSTRAK

Pengaruh tahap kristalisasi pada pembentukan ZSM-5 mesopori dipelajari pada penelitian ini. ZSM-5 Mesopori disintesis secara langsung menggunakan kaolin alam dan silika koloid sebagai sumber silika dan alumina, *seed silicalite* untuk menginduksi pembentukan ZSM-5 dan CTABr (cetyltrimethylammonium bromide) sebagai surfaktan kationik untuk membentuk pori berukuran meso. Komposisi molar yang digunakan adalah $10\text{Na}_2\text{O} : 100\text{Si}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1800\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{CTABr} = 3.85$. Sintesis ZSM-5 mesopori dilakukan dengan satu tahap kristalisasi pada suhu 127,5 °C dan dua tahap kristalisasi pada suhu 80 dan 150 °C. Padatan yang terbentuk kemudian dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi inframerah (FTIR), adsorpsi N₂ dan SEM-EDX. Hasil penelitian menunjukkan bahwa karakteristik puncak difraksi ZSM-5 muncul pada $2\theta = 7-9^\circ$ dan $23-25^\circ$. Kristalinitas dari ZSM-5 mesopori dengan dua tahap kristalisasi lebih tinggi daripada menggunakan satu tahap kristalisasi. Hasil FTIR menunjukkan pita serapan di sekitar 960 cm^{-1} , yang menunjukkan adanya pori berukuran meso. Luas mesopori dari hasil karakterisasi menggunakan adsorpsi N₂ diperoleh sebesar $882\text{ m}^2/\text{gr}$ untuk sampel dengan dua tahap kristalisasi dan $325\text{ m}^2/\text{gr}$ untuk satu tahap kristalisasi. Hal ini menunjukkan bahwa tahap kristalisasi sangat mempengaruhi pembentukan struktur, kristalinitas, dan pori-pori dari sampel ZSM-5.

ARTICLE INFO

Received : 23 June 2020
 Revised : 03 August 2020
 Published : 09 September 2020
 Keywords : Zeolite, Mesoporous ZSM-5, Kaolin, Crystallization

ABSTRACT

Effect of crystallization step on the formation of mesoporous ZSM-5 was studied. Mesoporous ZSM-5 were directly synthesized using natural kaolin and colloidal silica as a source of silica and alumina, silicalite seed to induce the formation of ZSM-5 and CTABr (cetyltrimethylammonium bromide) as cationic surfactant for meso structure, with molar composition $10\text{Na}_2\text{O} : 100\text{SiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1800\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 / \text{CTABr} = 3.85$. Synthesis of mesoporous ZSM-5 was carried out using one-step crystallization at $127,5\text{ }^\circ\text{C}$ and two-step crystallization at 80 and $150\text{ }^\circ\text{C}$. The solids formed were then characterized using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption and scanning electron microscopy-EDX (SEM-EDX) methods. The results show that the diffraction peaks characteristic of ZSM-5 appeared at $2\theta = 7-9^\circ$ and $23-25^\circ$. Crystallinity of mesoporous ZSM-5 with two-step crystallization was higher than one-step crystallization. FTIR results showed band at 960 cm^{-1} , which shows the presence of



mesoporous. The mesoporous area from N₂ adsorption results was obtained at 882 m²/gr and 325 m²/gr for ZSM-5 with two-step and one-step crystallization, respectively. This show that the crystallization step greatly influences the formation of structure, crystallinity, and pores for ZSM-5 samples.

1. PENDAHULUAN

Zeolit merupakan padatan kristal mikro tiga dimensi dengan interaksi sudut antara kerangka tetrahedral AlO₄ dan SiO₄ [1]. Secara tradisional, zeolit disintesis dari natrium silikat dan alumina [2]. Namun, bahan kaya alumino-silikat lainnya seperti kaolin juga telah digunakan [3]. Kaolin adalah mineral alami yang merupakan salah satu jenis tanah liat yang terdiri dari mineral kaolinit. Kaolinit ini berasal dari dekomposisi feldspar, sebagai bahan tambang kaolin bercampur dengan oksida-oksida lainnya seperti kalsium oksida, magnesium oksida, kalium oksida, natrium oksida, besi oksida, dan lain-lain. Kaolin banyak digunakan pada industri kertas. Pada industri kertas ini kaolin berfungsi sebagai bahan pengisi pulp dimana dengan adanya kaolin pada kertas akan menambah berat, lebih putih, tidak transparan dan tidak mudah koyak. Kaolin dapat digunakan sebagai bahan baku untuk mensintesis zeolit. Setelah pertama kali dilaporkan sintesis zeolit-A dari kaolinit [4], upaya terus-menerus telah dilakukan untuk mempersiapkan berbagai jenis zeolit, seperti zeolit-13X, zeolit-β, dan ZSM-5 [5], yang menunjukkan kinerja katalitik yang baik karena mempunyai sisi aktif.

Zeolit ZSM-5 telah banyak digunakan sebagai katalis dan adsorben yang selektif dalam industri petrokimia karena stabilitas termal yang tinggi, keasaman intrinsik, luas permukaan yang tinggi dan porositas yang baik. Distribusi keseragaman zeolit mikropori berpengaruh pada selektivitas yang diamati dalam berbagai reaksi. Namun, ini juga menyebabkan keterbatasan difusi ketika molekul besar menyebar di saluran yang relatif sempit. Beberapa situs aktif terhalang menghubungkan reaktan karena proses difusi yang terbatas. Akibatnya, sangat diperlukan untuk mengembangkan material-material baru dengan porositas berukuran meso. Beberapa solusi potensial telah diusulkan untuk mengatasi keterbatasan difusi tersebut salah satunya sintesis zeolit baru dengan pori-pori yang lebih besar, seperti sintesis ZSM-5 mesopori yaitu memodifikasi struktur pori pada zeolit dengan menambahkan templat pengarah struktur mesopori [6].

Sintesis ZSM-5 mesopori dari larutan prekursor zeolit atau “benih gel” menggunakan surfaktan sebagai zat pengarah mesostruktur pernah dikembangkan pada penelitian-penelitian sebelumnya. Metode ini diperkenalkan pada tahun 2000 oleh Liu dkk, yang mendeskripsikan bahwa sintesis aluminosilikat mesopori dari gel yang diaging dapat meningkatkan kristalisasi zeolit-Y, ZSM-5 atau zeolit-β. Di sisi lain, Huang dkk dan yang terbaru Frunz dkk serta Goncalves dkk menjelaskan bahwa kristalisasi ZSM-5 mesopori dari masing-masing benih gel menggunakan surfaktan kationik. Beberapa parameter penting yang menggambarkan proses kristalisasi zeolit seperti nukleasi dan laju kristalisasi tergantung pada prekursor silika. Goncalves dkk [7] dan Eimer dkk [8] mensintesis ZSM-5 mesopori dengan variasi suhu dan waktu aging (60 dan 80 °C) untuk pembentukan dan kristalisasi menggunakan templat CTABr. Petushkov dkk [9] menggunakan suhu 140-165°C dengan waktu kristalisasi 12-72 jam, hasilnya didapatkan volume mesopori yang tinggi.

Qoniah (2014) [10] telah melakukan pengembangan sintesis ZSM-5 dari kaolin sebagai sumber silika dan alumina, benih silikalit ditambahkan untuk menginduksi struktur ZSM-5 dan CTABr untuk pembentuk struktur pori berukuran meso. ZSM-5 hirarkis disintesis dengan suhu aging pada suhu kamar selama 12 jam dan suhu kristalisasi pada 80; 127,5 dan 175°C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sampel dengan kristalisasi selama 24 jam pada suhu 127,5°C mulai menunjukkan pembentukan ZSM-5 serta memiliki luas permukaan dan mesopori yang cukup tinggi. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan sintesis ZSM-5 mesopori dari kaolin alam secara langsung serta mengetahui pengaruh tahap kristalisasi pada pembentukan ZSM-5 mesopori. Pada penelitian ini dilakukan dua kali proses kristalisasi yaitu pada suhu 80°C selama 12 jam untuk kristalisasi tahap pertama dan 150°C selama 24 jam untuk kristalisasi tahap kedua. Hal ini berbeda dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Qoniah (2014) dimana pada proses sintesis hanya menggunakan satu tahap kristalisasi. Padatan hasil sintesis yang terbentuk dikarakterisasi dengan teknik XRD, FTIR, SEM-EDX dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

2. METODE

2.1 Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, reaktor *autoclave*, *hotplate*, *magnetic stirrer*, oven, *tubular furnace*, crucible boat, kertas indikator pH universal, instrumen *X-ray diffraction* Phillips Expert, FTIR Shimadzu *Instrument Spectrum One 8400S*, dan instrumen Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen Quantachrome Instruments. Sedangkan Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaolin dari Bangka Belitung ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, 47% SiO_2 dan 22% Al_2O_3), natrium hidroksida (NaOH, pelet), LUDOX (SiO_2 , Aldrich, 30%), akuades, heksadeksil-trimetilammonium bromida (CTABr, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, Applichem, 99%), dan gas nitrogen.

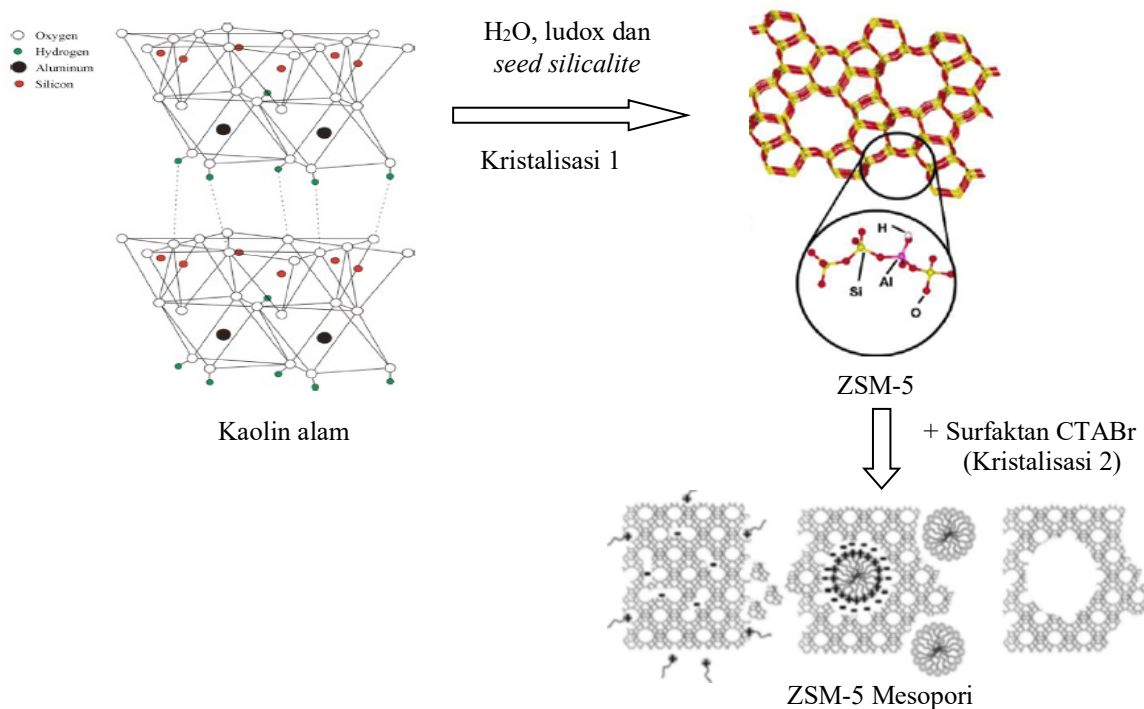
2.2 Sintesis ZSM-5 Mesopori

ZSM-5 mesopori disintesis dengan satu tahap kristalisasi. Bibit gel masing-masing dengan komposisi molar: 10 Na_2O :100 SiO_2 :2 Al_2O_3 :1800 H_2O , dibuat dengan melarutkan natrium hidroksida dalam larutan H_2O . Setelah larut sempurna, kaolin alam sebagai sumber silika dan alumina ditambahkan ke dalam campuran dan diaduk. Campuran tersebut diaduk selama 30 menit. Kemudian Ludox atau Colloidal Silica (Aldrich, SiO_2 30%) dan sisa H_2O ditambahkan tetes demi tetes, campuran yang dihasilkan diaduk selama 8 jam pada suhu kamar. Setelah itu, campuran tersebut diaging pada suhu kamar selama 12 jam. Kemudian *seed* silikalit (1% massa padat) ditambahkan ke dalam campuran dan diaduk selama 30 menit. Campuran tersebut kemudian dipindahkan ke autoclave untuk proses hidrotermal dan kristalisasi pada suhu 127,5 °C selama 24 jam. Setelah kristalisasi, ditambahkan CTABr ($\text{SiO}_2/\text{CTAB} = 3,85$) dan campuran diaduk sampai larut sempurna. Campuran yang terbentuk, kemudian didiamkan selama 4 jam pada suhu kamar. Padatan yang terbentuk dicuci dengan akuades sampai pH netral dan dikeringkan pada suhu 60 °C selama 24 jam. Padatan yang telah kering dikalsinasi pada suhu 550 °C (2°C/menit) dengan aliran N_2 selama 1 jam dilanjutkan dengan aliran udara selama 6 jam.

Prosedur sintesis ZSM-5 mesopori dengan dua tahap kristalisasi hampir sama dengan satu tahap kristalisasi, perbedaannya setelah campuran diaging pada suhu kamar selama 12 jam, *seed* silikalit (1% massa padat) ditambahkan ke dalam campuran dan diaduk selama 30 menit. Setelah itu campuran tersebut dikristalisasi selama 12 jam pada suhu 80 °C untuk proses kristalisasi tahap pertama. Kemudian CTABr ditambahkan dan dikristalisasi pada suhu 150 °C selama 24 jam untuk proses kristalisasi tahap kedua. Langkah setelah proses kristalisasi tahap kedua selesai, perlakuan sampel yang terbentuk sama dengan prosedur di atas (satu tahap kristalisasi). Sampel yang terbentuk diberi simbol ZSM-5 K-1 untuk sampel dengan satu tahap kristalisasi, sedangkan ZSM-5 K-2 untuk sampel dengan dua tahap kristalisasi. Ilustrasi proses sintesis ZSM-5 Mesopori dengan dua tahap kristalisasi ditunjukkan pada Gambar 1.

2.3 Karakterisasi Padatan

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X, FTIR, adsorpsi nitrogen dan SEM-EDX. Pengukuran XRD dilakukan dengan radiasi $\text{Cu K}\alpha$ pada difraktometer Philips Expert pada kisaran 5°-40° (2 θ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ untuk identifikasi fase dan penentuan kristalinitas relatif. Spektrum inframerah (Shimadzu) dilakukan menggunakan pelet KBr pada bilangan gelombang antara 1400 dan 400 cm^{-1} . Analisis isoterm adsorpsi nitrogen dilakukan dengan quantachrome corporation (Nova-1200). Sebelum analisis, sekitar 0,05 g dari masing-masing sampel dimasukkan di bawah vakum selama 3 jam pada 300 °C. Luas permukaan spesifik (SBET) dihitung menggunakan persamaan BET, sedangkan distribusi ukuran pori (PSD) dan analisis mesopori menggunakan metode Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi dengan SEM (ZEISS EVO MA 10) dan analisa EDX (BRUKER 129 EV). Sampel *dicoating* dengan Pd/Au selama 15 detik pada tekanan 6×10^{-2} mbar kemudian diletakkan pada alas *carbon tape*. Selanjutnya sampel dianalisa menggunakan SEM dan EDX.

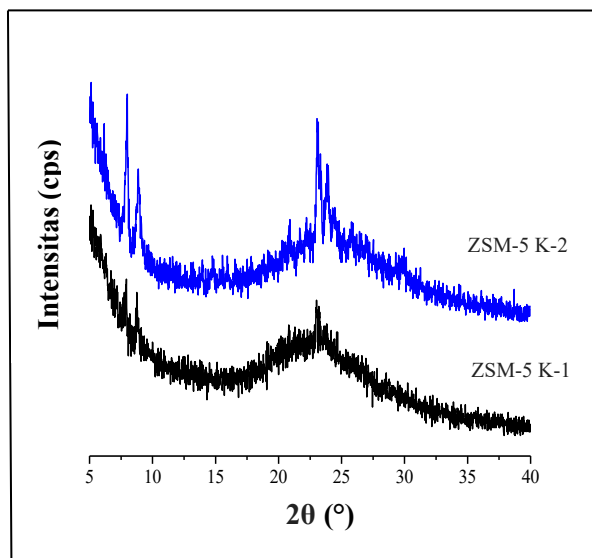


Gambar 1. Proses pembentukan ZSM-5 Mesopori

3. HASIL DAN DISKUSI

Karakterisasi menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) digunakan untuk mengidentifikasi fase kristal, struktur kristal dan kristalinitas sampel. Pada karakterisasi menggunakan XRD diamati difraktogram dari sampel sampel dengan satu tahap (ZSM-5 K-1) dan dua tahap kristalisasi (ZSM-5 K-2). Dalam penelitian ini, analisis XRD dilakukan pada sudut (2θ) antara 5° - 40° . Pola difraksi sinar-X dari sampel dengan variasi tahap kristalisasi ditunjukkan pada Gambar. 2. Puncak difraksi karakteristik pada 2θ dari semua sampel adalah $7,9^\circ$; $8,8^\circ$; $23,07^\circ$; $23,37^\circ$ dan $23,95^\circ$. Puncak-puncak tersebut merupakan puncak karakteristik dari ZSM-5. Ini sesuai dengan hasil yang dilaporkan Treacy dkk, (2001) [11] bahwa puncak utama ZSM-5 dengan struktur zeolit tipe MFI muncul pada $2\theta = 7,8^\circ$; $8,8^\circ$; $23,07^\circ$ dan $23,8^\circ$. Treacy dkk, (2001) telah melakukan simulasi data numerik XRD untuk material zeolit. Hasilnya menunjukkan bahwa puncak-puncak karakteristik zeolit tipe MFI muncul pada 2θ seperti yang telah dijelaskan di atas. Hal ini menunjukkan bahwa hasil padatan hasil sintesis termasuk dalam tipe struktur MFI. Pola difraktogram menunjukkan bahwa sampel ZSM-5 K-1 berbentuk amorf (menyerupai gundukan), sedangkan sampel ZSM-5 K-2 berbentuk kristal. Hal ini ditandai dengan intensitas sampel ZSM-5 K-2 yang relatif tinggi jika dibandingkan dengan ZSM-5 K-1. Beberapa puncak kecil terlihat untuk sampel ZSM-5 K-1. Sampel ZSM-5 K-1 yang disintesis menggunakan satu tahap kristalisasi menunjukkan pertumbuhan kristal yang tidak sempurna karena proses kristalisasi yang terlalu cepat [12]. Di sisi lain, tahap nukleasi pada suhu yang lebih tinggi mempercepat proses nukleasi yang diikuti dengan tahap kristalisasi pada suhu yang lebih rendah untuk mengontrol ukuran kristal.

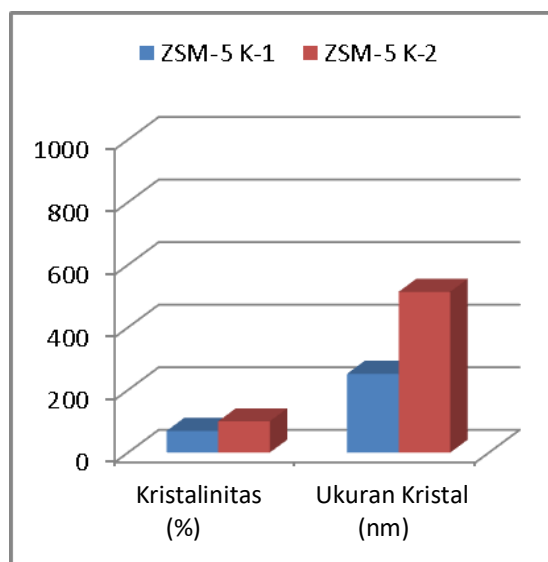
Oleh karena itu, pada penelitian ini menjelaskan bahwa waktu dan suhu kristalisasi sangat mempengaruhi pembentukan ZSM-5. Perbandingan intensitas dan kristalinitas masing-masing sampel dengan variasi tahap kristalisasi dapat dilihat pada Tabel 1. Waktu kristalisasi yang semakin lama dan suhu kristalisasi yang tinggi menyebabkan intensitas puncak semakin lebih tinggi. Semakin tinggi intensitas, kristalinitas sampel juga akan semakin tinggi. Waktu pembentukan kristalisasi zeolit dicapai dari fase larutan ke fase gel menjadi fase padat. Proses terjadi terus menerus dimulai dengan reaksi kondensasi dan diikuti oleh polimerisasi larutan jenuh untuk membentuk ikatan Si-O-Al [13]. Kristalinitas sampel ZSM-5 K-1 dan ZSM-5 K-2 diperoleh masing-masing sebesar 69,59% dan 100%.



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X dari sampel ZSM-5

TABEL I. Kristalinitas relatif dan ukuran kristal dari sampel ZSM-5

Sampel	Fase	Intensitas (cps)					% Kristalinitas relatif	Ukuran kristal (nm)
		7,9°	8,8°	23,07°	23,37°	23,95°		
ZSM-5 K-1	Amorf dan ZSM-5	317	293	262	233	220	69,59	252
ZSM-5 K-2	ZSM-5	456	331	422	358	337	100	514

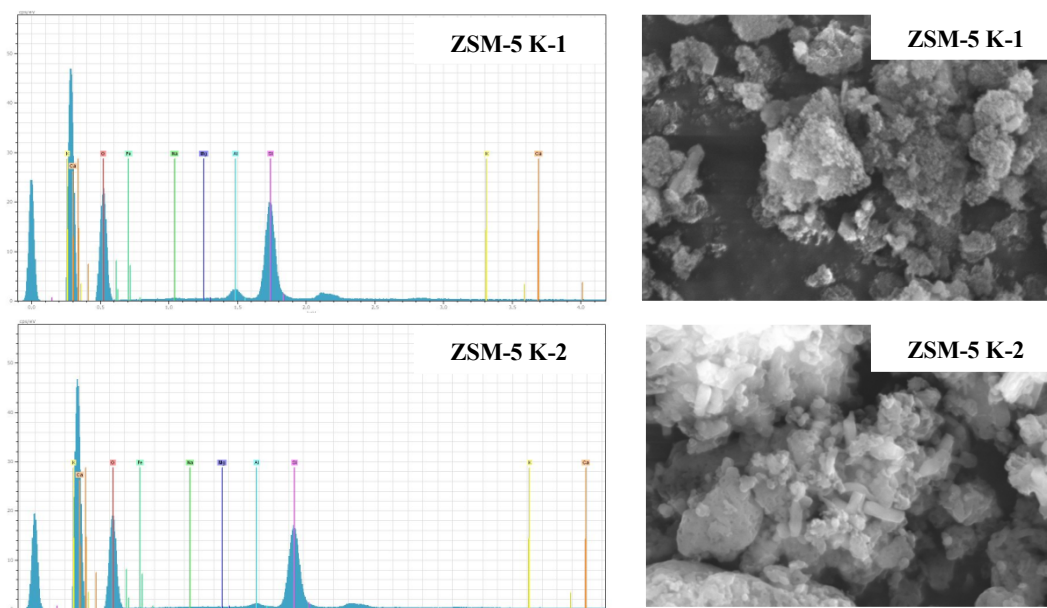


Gambar 3. Hubungan kristalinitas terhadap ukuran Kristal dari sampel ZSM-5

Gambar 3. menggambarkan hubungan antara kristalinitas dengan ukuran kristal (estimasi menggunakan persamaan Scherrer). Semakin tinggi kristalinitas menyebabkan semakin besar ukuran kristal. Perbedaan intensitas pembentukan kristal ZSM-5 disebabkan karena jumlah bidang yang dihasilkan pada masing-masing sampel berbeda, sehingga jumlah cahaya yang dipantulkan dari bidang kristal juga akan berbeda. Sampel yang mampu memantulkan lebih banyak maka akan

menghasilkan intensitas yang tinggi, sehingga kristalinitas ZSM-5 yang dihasilkan juga akan semakin tinggi.

Hasil karakterisasi menggunakan SEM-EDX ditunjukkan pada Gambar 4. Teknik ini digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel dari suatu padatan. Gambar tersebut menunjukkan morfologi dari sampel ZSM-5 K-1 dan ZSM-5 K-2. Sampel ZSM-5 K-2 terdiri dari kristal kecil, dengan ukuran sekitar 1000 nm. Namun, penurunan suhu kristalisasi dari 150 menjadi 127,5 °C menghasilkan kristal zeolit dengan ukuran partikel lebih dari 1 µm dan terlihat membentuk agregat. Hasil spektrum EDX menunjukkan bahwa sampel terdiri dari unsur-unsur yang digunakan sebagai prekursor, yaitu Na, Si, Al dan O. Ini menunjukkan bahwa tidak ada unsur lain yang terbentuk selama proses sintesis. Selain itu, tidak ditemukan unsur lain yang menunjukkan tidak adanya pengotor dalam sampel hasil sintesis.

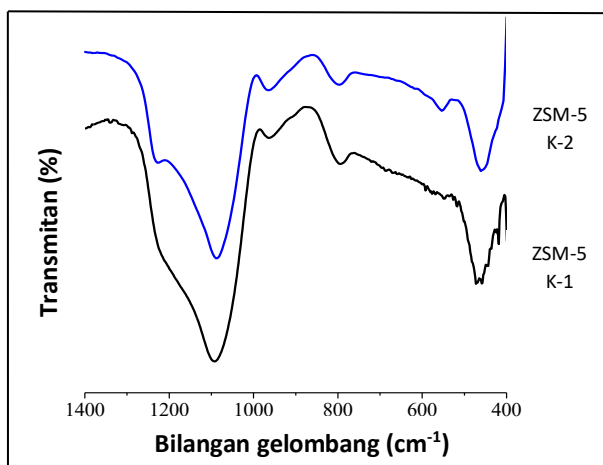


Gambar 4. Morfologi dari sampel ZSM-5 K-1 dan ZSM-5 K-2

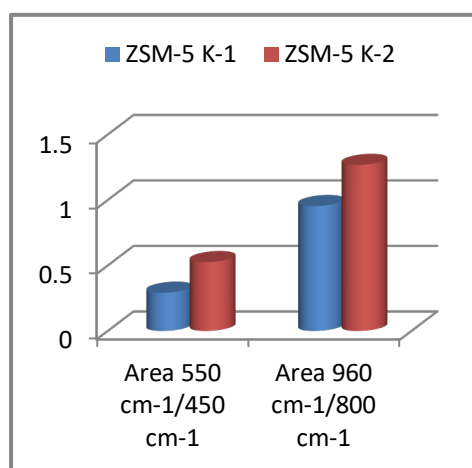
Spektra FTIR dari sampel ZSM-5 K-1 dan ZSM-5 K-2 pada bilangan gelombang antara 400 dan 1400 cm^{-1} ditunjukkan pada Gambar 5. Gambar tersebut terlihat bahwa terdapat pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1226, 1087, 794, 551 dan 459 cm^{-1} . Pita serapan pada bilangan gelombang tersebut merupakan karakteristik dari sampel ZSM-5. Puncak sekitar 1.226 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur eksternal asimetris untuk ikatan TO_4 . Puncak disekitar 1226 cm^{-1} tersebut merupakan puncak yang sensitif terhadap perubahan struktur dari vibrasi eksternal tetrahedral. Puncak sekitar 459 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk T-O untuk struktur tetrahedron internal yang sensitif, sedangkan pada 794 cm^{-1} merupakan vibrasi yang dikaitkan dengan struktur tetrahedron internal sensitif atau struktur tetrahedral eksternal sensitif (vibrasi ulur simetris eksternal) yang khas untuk bahan yang mengandung silika [14]. Sebuah struktur pita yang sensitif sekitar 551 cm^{-1} menunjukkan adanya unit cincin lima yang khas (pentasil) untuk struktur ZSM-5 dan merupakan karakteristik struktur zeolit jenis MFI [15]. Pita serapan yang relatif kecil juga ditunjukkan pada bilangan gelombang sekitar 551 cm^{-1} untuk sampel ZSM-5 K-1. Ini menunjukkan bahwa sampel dengan satu tahap kristalisasi belum membentuk kristal ZSM-5 secara sempurna. Puncak bahu juga teramati pada 960 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus silanol pada permukaan dinding mesopori [7]. Data vibrasi gugus fungsi disajikan pada Tabel 2.

TABEL II. Bilangan gelombang (cm^{-1}) spectra FTIR dari padatan hasil sintesis

Sampel	Ulur TO_4 (T = Si atau Al)			Tekuk Si-O-H	Tekuk T-O	
	Asimetri eksternal	Asimetri internal	Simetri eksternal		Struktur pentasil	O-Si-O
ZSM-5 K-1	1222	1083	798	961	551	455
ZSM-5 K-2	1226	1087	794	960	551	459



Gambar 5. Spektra FTIR dari sampel ZSM-5

Gambar 6. Rasio area pada $550\text{cm}^{-1}/450\text{cm}^{-1}$ dan $910\text{cm}^{-1}/800\text{cm}^{-1}$

Seringkali rasio antara luas pita sensitif terhadap struktur di sekitar 550cm^{-1} , dikaitkan dengan cincin lima dari struktur pentasil dan luas pita tidak sensitif di sekitar 450cm^{-1} , diambil sebagai ukuran untuk kristalinitas dari zeolit ZSM-5 [16]. Gambar. 6 menunjukkan bahwa ZSM-5 K-2 memiliki kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan ZSM-5 K-1. Hasil ini sesuai dengan karakterisasi menggunakan XRD yang menunjukkan bahwa ZSM-5 K-2 memiliki kristalinitas yang lebih tinggi. Sedangkan rasio area $960\text{cm}^{-1}/800\text{cm}^{-1}$ menunjukkan area mesopori yang ditandai oleh vibrasi Si-OH. Dari Gambar.5 menunjukkan bahwa sampel ZSM-5 K-2 memiliki luas mesopori yang cukup tinggi dibandingkan dengan ZSM-5 K-1.

Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari sampel ZSM-5 ditunjukkan pada Gambar. 7, sedangkan area mesopori, diameter pori dan volume mesopori ditunjukkan pada Tabel 3. Data adsorpsi-desorpsi dari ZSM-5 mesopori disajikan pada Tabel. 2 menunjukkan adanya pori berukuran meso. Selain itu, ukuran pori diperoleh dengan diameter sekitar $6,36\text{nm}$ dan $2,83\text{nm}$

untuk ZSM-5 K-1 dan ZSM-5 K-2. Ini menunjukkan bahwa ZSM-5 yang diperoleh dari hasil sintesis memiliki ukuran pori berukuran meso. Isoterm adsorpsi-desorpsi N₂ untuk sampel ZSM-5 K-1 dan ZSM-5 K-2 menunjukkan profil isoterm tipe IV (Gambar. 7). Pada isotherm ini terlihat loop histeresis pada $P/P_0 > 0,9$ untuk ZSM-5 K-1, dan $P/P_0 > 0,35$ untuk ZSM-5 K-2 yang merupakan karakteristik dari material mesopori. Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler. Kondensasi kapiler ini menyebabkan terjadinya histerisis. Histerisis terjadi karena pada tekanan relatif P/P_0 yang sama, jumlah molekul nitrogen yang terdesorpsi menunjukkan perbedaan dibandingkan dengan jumlah molekul nitrogen yang teradsorpsi. Oleh karena itu, fenomena pola histerisis yang terjadi bukan merupakan akibat dari adanya pori berukuran meso pada padatan, tetapi karena terdapat ruang antar partikel yang terbentuk oleh partikel dengan ukuran nanometer [17]. Hal ini mengindikasikan bahwa struktur mesopori sangat bergantung pada kondisi perlakuan panas ketika proses kristalisasi. Hasil perbandingan sintesis ZSM-5 mesopori dengan metode kristalisasi dan impregnasi yang telah dilakukan oleh Zhu dkk (2009) [18] dapat dilihat pada Tabel 4. Pada Tabel tersebut menunjukkan bahwa sintesis ZSM-5 mesopori dengan metode kristalisasi menghasilkan volume mesopori dan luas permukaan yang lebih besar.

TABEL III. Hasil Analisis Permukaan dan pori dari sampel ZSM-5

Sampel	S_{BET} (m ² /g) ^a	S_{meso} (m ² /g) ^b	Diameter pori (nm) ^b	Volume mesopori (cm ³ /g) ^c
ZSM-5 K-1	670,48	325	6,36	0,515
ZSM-5 K-2	779,89	882	2,83	0,625

^a perhitungan S_{BET} berdasarkan luas permukaan BET

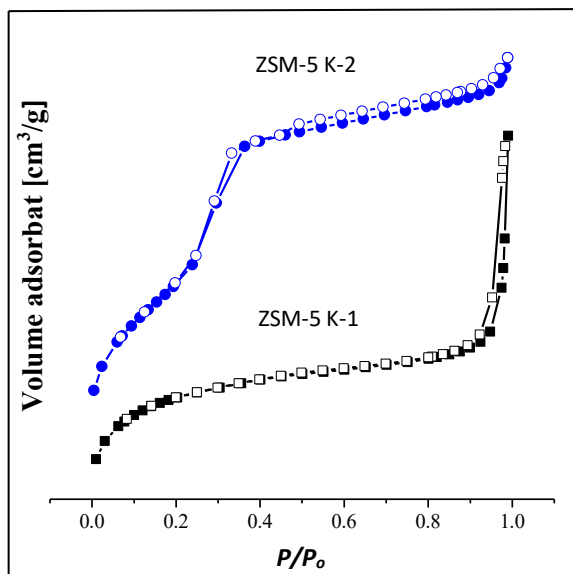
^b perhitungan S_{meso} dan diameter mesopori berdasarkan metode BJH

^c perhitungan S_{mikro} dan V_{meso} berdasarkan metode t-plot

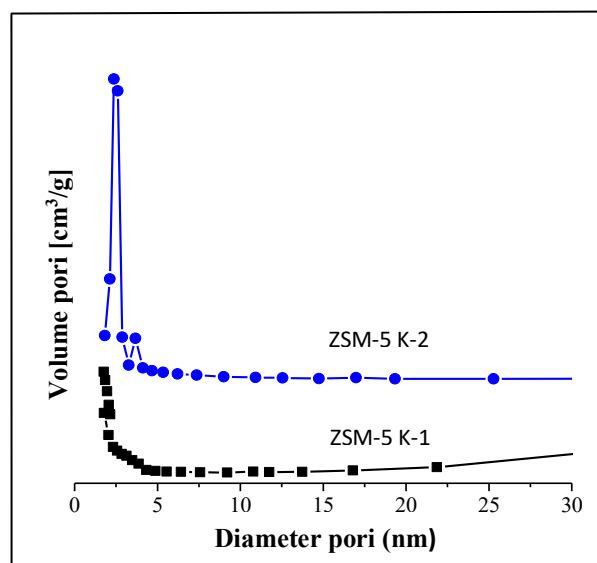
TABEL IV. Perbandingan metode sintesis ZSM-5 mesopori

Metode	S_{BET} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	Referensi
Impregnasi	381	0,22	0,12	0,1	[18]
Kristalisasi	446	0,47	0,045	0,42	[7]

Gambar 8 menunjukkan distribusi ukuran pori sampel yang ditentukan dengan metode BJH, yang mana sampel ZSM-5 mempunyai rata-rata diameter pori mendekati 3 nm. Pada Gambar. 8 menunjukkan bahwa sampel ZSM-5 K-2 memiliki intensitas yang lebih tinggi dibandingkan sampel ZSM-5 K-1. Semua sampel menunjukkan pori berukuran meso dengan teramatinya grafik distribusi ukuran pori pada diameter pori sekitar 2-5 nm. Gambar 8 juga menunjukkan terjadi peningkatan intensitas dengan dua tahap kristalisasi ketika sintesis. Hal ini mengindikasikan bahwa ukuran pori semua sampel pada daerah mesopori.



Gambar 7. Grafik isotherm adsorpsi-desorpsi N_2 dari sampel ZSM-5 mesopori



Gambar 8. Grafik distribusi ukuran pori dari sampel ZSM-5 mesopori

4. KESIMPULAN

ZSM-5 mesopori telah berhasil disintesis dari kaolin alam menggunakan satu tahap dan dua tahap kristalisasi dengan adanya surfaktan kationik CTABr. Agregat partikel yang lebih besar diperoleh pada sintesis ZSM-5 dengan dua tahap kristalisasi. Hasil Karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu kristalisasi menyebabkan kristalinitas dari sampel juga akan meningkat. Hasil karakterisasi spektroskopi inframerah (FTIR) menunjukkan bahwa semakin lama waktu kristalisasi dan semakin tinggi suhu kristalisasi maka intensitas dari puncak karakteristik ZSM-5 pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} semakin meningkat sehingga kristalinitas ZSM-5 juga meningkat. Hasil adsorpsi-desorpsi nitrogen menunjukkan bahwa ZSM-5 mesopori dengan dua tahap kristalisasi memiliki luas mesopori sebesar $882\text{ m}^2/\text{gr}$, lebih tinggi dari ZSM-5 mesopori dengan satu tahap kristalisasi yaitu sebesar $325\text{ m}^2/\text{gr}$.

Ucapan Terima Kasih

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset dan Pendidikan Tinggi, Indonesia, di bawah hibah penelitian "PUPT" No. 003246.18 / IT2.11 / PN.08 / 2015.

Daftar Pustaka

- [1] P. Chen, W. Xu, X. Zhou, D. Panda, and A. Kalininskiy, "Single-nanoparticle catalysis at single-turnover resolution," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 470, no. 4–6, pp. 151–157, 2009.
- [2] M. R. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolite," *Academic Press*, London., 1982.
- [3] P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng, and J. Gao, "Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite/kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization," *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 10, pp. 1452–1456, 2007.
- [4] E. Costa, A. Lucas, A. M. Uguina, C. J. Ruiz, "Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, no 27, pp.1291–1296, 1988.
- [5] A. De Lucas, A. M. Uguina, I. Covián, and L. Rodríguez, "Synthesis of 13X Zeolite from Calcined Kaolins and Sodium Silicate for Use in Detergents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, no. 9, pp. 2134–2140, 1992.
- [6] L. Zhao, B. Shen, J. Gao, and C. Xu, "Investigation on the mechanism of diffusion in mesopore structured ZSM-5 and improved heavy oil conversion," *J. Catal.*, vol. 258, no. 1, pp. 228–234, 2008.

- [7] M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. H. Jordão, M. Wallau, and E. A. Urquieta-González, "Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations," *Catal. Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 69–79, 2008.
- [8] G. A. Eimer *et al.*, "Mesoporous titanosilicates synthesized from TS-1 precursors with enhanced catalytic activity in the α -pinene selective oxidation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 343, no. 1–2, pp. 77–86, 2008.
- [9] A. Petushkov, S. Yoon, and S. C. Larsen, "Synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 137, no. 1–3, pp. 92–100, 2011.
- [10] I. Qoniah, "Sintesis dan karakterisasi ZSM-5 hirarkis dari kaolin bangka belitung: optimasi suhu dan waktu hidrotermal dengan metode Taguchi," *Tesis Kimia FMIPA*, Surabaya., 2014.
- [11] M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition," *Collect. Simulated XRD Powder Patterns Zeolites Fifth Revis. Ed.*, 2007.
- [12] M. M. M. Mostafa, K. N. Rao, H. S. Harun, S. N. Basahel, and I. H. A. El-Maksod, "Synthesis and characterization of partially crystalline nanosized ZSM-5 zeolites," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 1, pp. 683–689, 2013.
- [13] H. Hamdan, "Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification," *Universiti Teknologi Malaysia*, Kuala Lumpur., 1992.
- [14] H. Tao, H. Yang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, and G. Lu, "Highly stable hierarchical ZSM-5 zeolite with intra- and inter-crystalline porous structures," *Chem. Eng. J.*, vol. 225, pp. 686–694, 2013.
- [15] C. T. G. Knight *et al.*, "Comment on 'identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O system' (multiple letters)," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 12, pp. 3329–3334, 2002.
- [16] R. M. Mohamed, O. A. Fouad, A. A. Ismail, and I. A. Ibrahim, "Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 27, pp. 3441–3444, 2005.
- [17] L. Jin, X. Zhou, H. Hu, and B. Ma, "Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation of 2-methylnaphthalene on mesoporous ZSM-5 by desilication," *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 3, pp. 336–340, 2008.
- [18] H. Zhu, Z. Liu, D. Kong, Y. Wang, X. Yuan, and Z. Xie, "Synthesis of ZSM-5 with intracrystal or intercrystal mesopores by polyvinyl butyral templating method," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 331, no. 2, pp. 432–438, 2009.