

Karakterisasi Zeolit ZSM-5 yang Disintesis dari Kaolin dan TPABr Menggunakan Difraksi Sinar-X dan Spektroskopi Inframerah

Abdul Hamid ^{a,*}, Faizatur Rohmah ^b, Tri Esti Purbaningtias ^c, Mohammad Abdullah ^d

^a Jurusan Teknik Mesin Alat Berat, Politeknik Negeri Madura, Indonesia

^b Jurusan Teknik Mesin Alat Berat, Politeknik Negeri Madura, Indonesia

^c Jurusan Analis Kimia, Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta, Indonesia

^d Jurusan Teknik Bangunan Kapal, Politeknik Negeri Madura, Indonesia

*corresponding author: ahamchimie@poltera.ac.id

DOI : [10.20885/ijca.vol6.iss1.art5](https://doi.org/10.20885/ijca.vol6.iss1.art5)

ARTIKEL INFO

Diterima : 04 Januari 2023

Direvisi : 26 Januari 2023

Diterbitkan : 25 Maret 2023

Kata Kunci: Zeolit ZSM-5, Kaolin, TPABr, Difraksi sinar-X, Spektroskopi Inframerah

ABSTRAK

Kaolin dengan kandungan alumina dan silika digunakan sebagai bahan utama dalam penelitian ini untuk mengkaji sintesis zeolit ZSM-5. Proses hidrotermal dilakukan melalui waktu *aging* yang berbeda yaitu 12, 24 dan 36 jam. Tetrapropil ammonium bromida (TPABr) dipakai sebagai *template* untuk pengaruh struktur *Mobile Five-1* (MFI). Instrumen Difraksi sinar-X (XRD) dan spektroskopi inframerah (FTIR) digunakan untuk karakterisasi zeolit ZSM-5 yang terbentuk dari hasil sintesis. Hal itu dilakukan untuk mengidentifikasi perubahan fase dari kaolin menjadi zeolit ZSM-5. Hasil analisis menggunakan XRD untuk semua sampel menunjukkan puncak karakteristik dari zeolit ZSM-5 pada 2θ sekitar $7,88^\circ$; $8,72^\circ$; $23,09^\circ$; $23,84^\circ$ dan $24,32^\circ$. Akan tetapi, sampel dengan waktu *aging* 12 jam juga menunjukkan puncak pada 2θ sekitar $15,84^\circ$ dan $26,03^\circ$ yang mengindikasikan adanya fase analsim. Pita serapan dari karakterisasi menggunakan FTIR untuk semua sampel terlihat pada bilangan gelombang sekitar 453 , 542 , 793 , 1088 dan 1221 cm^{-1} yang merupakan titik puncak karakteristik dari zeolit ZSM-5. Semakin lama waktu *aging* menunjukkan bahwa kristalinitas dari zeolit ZSM-5 semakin meningkat. Kristalinitas tertinggi diperoleh dari sampel zeolit ZSM-5 yang *diaging* selama 36 jam. Hal tersebut mengindikasikan semakin banyak jumlah inti kristal ZSM-5 dengan kemurnian yang tinggi karena tidak adanya fase yang lain selain fase ZSM-5.

ARTICLE INFO

Received : 04 January 2023

Revised : 26 January 2023

Published : 25 March 2023

Keywords : ZSM-5 zeolite, Kaolin, TPABr, X-ray Diffraction, Infrared spectroscopy

ABSTRACT

Kaolin with alumina and silica content is used as the main material in this research to study the synthesis of ZSM-5 zeolite. The hydrothermal process was carried out through different aging times, namely 12, 24 and 36 hours. Tetrapropyl ammonium bromide (TPABr) was used as a template for the Mobile Five-1 (MFI) structure guide. X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR) instruments were used to characterize the ZSM-5 zeolite formed from the synthesis results. This was done to

identify the phase change from kaolin to zeolite ZSM-5. The results of the analysis using XRD for all samples showed a characteristic peak of the ZSM-5 zeolite at 2θ around 7.88° ; 8.72° ; 23.09° ; 23.84° and 24.32° . However, samples with an aging time of 12 hours also showed peaks at 2θ around 15.84° and 26.03° which indicated an analsim phase. The absorption bands from the FTIR characterization for all samples are seen at wave numbers around 453, 542, 793, 1088 and 1221 cm^{-1} which are the characteristic peak points of ZSM-5 zeolite. The longer the aging time indicates that the crystallinity of the ZSM-5 zeolite is increasing. The highest crystallinity was obtained from ZSM-5 zeolite samples which were aged for 36 hours. This indicates an increasing number of ZSM-5 crystal nuclei with high purity because there is no other phase besides the ZSM-5 phase.

1. PENDAHULUAN

Bahan kristal berpori mikro yang strukturnya terdiri dari jaringan reguler tetrahedral SiO_4^{4-} dan AlO_4^{5-} kita kenal sebagai zeolit. Zeolit secara umum diaplikasikan pada dunia industri sebagai katalis, penukar ion dan adsorben karena memiliki struktur pori mikro yang teratur, luas permukaan dan porositas spesifik yang besar serta stabilitas termal yang sangat baik [1],[2]. Ada 200 lebih jenis zeolit sintesis yang ditemukan saat ini dengan beragam ukuran pori yang dibedakan berdasarkan jenis kerangkanya [3]. Jenis zeolit yang potensial digunakan dalam industri seperti reaksi alkilasi [4],[5], reaksi isomerisasi [6],[7], adsorpsi zat warna [8], fotokatalis [9],[10] dan adsorpsi ion logam berat [11] adalah ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobile-5*). ZSM-5 umumnya disintesis menggunakan bahan kimia yang mahal, oleh karena itu perlu alternatif bahan kimia yang murah sebagai prekursor.

Para peneliti sebelumnya telah meneliti penggunaan mineral alam yang lebih murah untuk mensintesis zeolit ZSM-5 seperti abu sekam padi [12], *fly ash* [13] dan red mud atau limbah bauksit [14]. Akan tetapi penelitian terbaru telah mengeksplorasi pemanfaatan secara alami pada bahan yang kaya akan aluminosilikat sebagai prekursor alternatif, salah satunya adalah kaolin [15-17]. Produksi ZSM-5 dengan skala besar sering disintesis menggunakan reagen kimia yang mahal, maka banyak peneliti telah menyelidiki penggunaan bahan alternatif yang lebih murah sebagai prekursor untuk sintesis ZSM-5, khususnya kaolin. Kaolin merupakan mineral lempung yang kaya akan kandungan Si dan Al untuk sintesis dari zeolit. Kaolinit ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$), merupakan fasa utama dari kelompok kaolin mineral lempung. Struktur kristal kaolinit tersusun atas bidang SiO_4 tetrahedral yang dihubungkan oleh atom oksigen yang sejajar dengan bidang $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ oktahedral [18],[19].

Untuk mensintesis ZSM-5 dengan menggunakan metode hidrotermal dan sumber alumina dan silika dari kaolin telah banyak diteliti sebelumnya. Melalui penambahan natrium fluorida sebelum proses hidrotermal pada suhu $80\text{ }^\circ\text{C}$ dengan durasi 4 jam, ZSM-5 dengan kristalinitas yang tinggi diperoleh dari sintesis menggunakan kaolin [20]. Hartati dkk pada tahun 2017 [21] juga pernah melakukan penelitian terkait sintesis ZSM-5. Zeolit ZSM-5 dengan kemurnian yang tinggi dapat disintesis dari kaolin terkalsinasi dengan penambahan silika melalui proses hidrotermal secara bertahap tanpa templat organik pada suhu 100, 120 dan $150\text{ }^\circ\text{C}$ masing-masing selama 24 jam. Hasil tersebut menggambarkan bahwa ZSM-5 hasil sintesis mempunyai pori dengan ukuran mikro, karena hampir 95% dari total permukaan berpori mikro. Da Silva dkk pada tahun 2015 [22] juga pernah melaporkan terkait sintesis ZSM-5 menggunakan kaolin melalui proses hidrotermal. Hasilnya menunjukkan zeolit ZSM-5 yang disintesis menggunakan kaolin terkalsinasi sebagai sumber Si dan Al sangat efektif dimana sampel yang diperoleh menunjukkan kristalinitas yang tinggi. Pola XRD hanya menunjukkan pembentukan dari struktur zeolit ZSM-5. Hasil analisis BET juga menunjukkan bahwa zeolit ZSM-5 hasil sintesis memiliki luas permukaan spesifik sebesar 41%. Hal itu menunjukkan persentase yang lebih rendah apabila dibandingkan dengan sampel standard.

Oleh karena itu, kaolin yang berasal dari Pulau Bangka Belitung digunakan pada penelitian ini untuk mensintesis zeolit ZSM-5 secara langsung menggunakan metode hidrotermal. Selain itu juga dilakukan perbedaan waktu *aging* ketika proses sintesis zeolit ZSM-5, yaitu dengan durasi waktu 12, 24 dan 36 jam. Tetrapropilamonim bromida (TPABr) digunakan sebagai templat pengarah struktur MFI. Pada penelitian ini penggunaan kaolin pada saat sintesis digunakan secara langsung atau tanpa kalsinasi jika dibandingkan dengan penelitian sebelumnya yang sebagian besar dalam sintesis ZSM-5 menggunakan metakaolin (kaolin yang melalui proses kalsinasi dan preparasi). Selain itu suhu *aging* yang digunakan pada penelitian ini adalah pada suhu ruang, berbeda dengan beberapa penelitian sebelumnya yang rata-rata suhu *aging* yang digunakan di atas suhu ruang. Zeolit ZSM-5 yang dihasilkan dari tahapan proses sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan instrument XRD dan FTIR.

2. METODE

2.1 Alat dan Bahan

Gelas ukur, gelas beaker, kaca arloji, pipet tetes, corong, *centrifuge*, reaktor *autoclave*, kertas saring, *magnetic stirrer*, kertas pH, batang pengaduk besi, oven, dan neraca analitis merupakan beberapa peralatan yang digunakan untuk melaksanakan penelitian ini. Sementara itu, kaolin Bangka Belitung dengan komposisi (% wt) dari Al_2O_3 sebesar 22% dan SiO_2 sebesar 57%, tetrapropilamonium bromida (TPABr: Merck 99%), natrium hidroksida (NaOH-Merck 99%), silika koloid (LUDOX: 30 % wt – Sigma Aldrich), akuades, dan aluminium foil dipilih sebagai bahan untuk penelitian ini. Pemilihan itu didasarkan pada kebutuhan kajian sintesis penelitian ini.

2.2 Sintesis Zeolit ZSM-5 dari kaolin Bangka Belitung

Dalam sintesis zeolit ZSM-5, $10\text{Na}_2\text{O} : 100\text{SiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1800\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPABr}$ merupakan rasio komposisi molar yang dipilih untuk penelitian ini dengan metode hidrotermal yang mengacu pada penelitian yang pernah dilakukan oleh Prasetyoko dkk pada tahun 2012 [23]. Mula-mula, 2 gram NaOH dilarutkan dalam 25 mL akuades kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Kemudian 2,3 gram kaolin ditambahkan perlahan ke dalam larutan tersebut. Setelah itu 45,65 gram silika koloid (LUDOX) ditambahkan perlahan untuk mencegah penggumpalan dan diikuti dengan penambahan 25 ml akuades. Campuran tersebut diaduk dalam suhu kamar dengan durasi waktu 2 jam. Kemudian, sebanyak 13,3 gram TPABr dimasukkan ke dalam campuran secara perlahan. Selama menambahkan, campuran terus diaduk hingga 6 jam sampai campuran menunjukkan titik homogen yang diinginkan. Hasil campuran kemudian di-*aging* selama 12 jam dengan suhu kamar. Setelah di-*aging*, campuran dipindahkan ke dalam reaktor *autoclave* untuk proses kristalisasi selama 1 hari pada suhu $175\text{ }^\circ\text{C}$. Padatan hasil kristalisasi kemudian dicuci dan dipisahkan dengan *centrifuge* dan akuades sampai pH netral (pH sekitar 7). Pengeringan padatan dari proses sebelumnya dilakukan dalam oven pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Prosedur di atas dilakukan kembali dengan *aging* selama 24 dan 36 jam. Sampel yang telah didapatkan dari proses sintesis dilakukan karakterisasi dan analisis menggunakan XRD dan FTIR.

2.3 Karakterisasi Zeolit ZSM-5

Setelah sampel dihasilkan melalui proses sintesis, sampel dikarakterisasi dan dianalisis menggunakan dua instrument yaitu Difraksi Sinar-X (XRD) dan spektroskopi inframerah (FTIR). Analisis menggunakan instrument XRD (*Philips Expert instrument*) dilakukan untuk mengidentifikasi fase padatan dengan radiasi $\text{CuK}\alpha$ pada sudut $2\theta = 5^\circ\text{-}80^\circ$ dan $\lambda = 1,54\text{ \AA}$. Sedangkan analisis menggunakan spektroskopi inframerah (*Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S*) dilaksanakan melalui bilangan gelombang $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dengan cara dilarutkan menggunakan KBr dan kemudian dibentuk menjadi pelet.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode hidrotermal telah digunakan untuk mensintesis zeolit ZSM-5. Rasio molar yang digunakan mencakup $10\text{Na}_2\text{O} : 100\text{SiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1800\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPABr}$. Metode hidrotermal

adalah proses reaksi menggunakan pelarut berair atau mineralizer dengan menggunakan tekanan dan suhu tinggi dalam kondisi normal dalam proses kristalisasi bahan yang relatif tidak larut [24]. Pada umumnya sintesis zeolit ZSM-5 melibatkan hal-hal berikut yaitu sumber silika dan alumina, pelarut dan bahan kimia serta templat pengarah struktur MFI agar terbentuk kerangka ZSM-5. Zeolit ZSM-5 disintesis menggunakan NaOH yang dilarutkan dalam akuades. Penambahan NaOH berfungsi sebagai penyedia ion Na^+ , agen mineralisasi dan meningkatkan kelarutan dari kaolin ketika dicampur dengan akuades [15]. Selain berfungsi sebagai pelarut, penambahan akuades dapat mengubah sifat fisik dan kimia dari reaktan yang digunakan dalam sintesis untuk mempercepat reaksi sehingga terbentuk produk. Fungsi penambahan kaolin pada penelitian ini yaitu sebagai prekursor yang menyediakan sumber silika dan alumina. Sedangkan silika koloid (LUDOX) pada penelitian ini berfungsi sebagai penambah sumber silika karena kandungan silika yang ada pada kaolin belum mencukupi untuk membentuk zeolit ZSM-5. Setelah ditambahkan silika koloid dalam campuran, kemudian ditambahkan kembali akuades agar larutan tidak menggumpal dan lebih mudah dalam hal pelarutan. Setelah dilakukan pengadukan selama 2 jam, ditambahkan TPABr ke dalam campuran, yang mana berfungsi sebagai templat pengarah struktur atau kerangka dengan tipe MFI (*Mobile Five-1*). Struktur MFI merupakan struktur tiga dimensi dari zeolit ZSM-5 yang terbentuk dari unit TO_4 atau biasa disebut dengan *Primary Building Unit* (PBU). PBU merupakan struktur tetrahedral antara alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dan silika $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Struktur tetrahedral primer dihubungkan pada sudut oleh atom oksigen untuk membentuk kerangka cincin pentasil 5-1, yang umumnya dikenal sebagai unit bangunan sekunder (SBU). SBU terdiri atas jumlah unit TO_4 terkecil dengan T adalah Al atau Si. Komponen itu merupakan komponen utama dari material zeolit yang bergabung membentuk rantai [25]. Proses selanjutnya yaitu campuran *aging* dengan variasi waktu *aging* selama 12, 24 dan 36 jam. *Aging* merupakan suatu proses pembentukan gel aluminosilikat dan struktur kimia dari suatu fase cair dan padat [26]. Selain itu *aging* juga berfungsi dalam meningkatkan pertumbuhan inti kristal (nukleasi) dan dapat mengurangi waktu kristalisasi [27]. Sehingga pembentukan struktur ZSM-5 sangat dipengaruhi oleh proses *aging* atau biasa disebut dengan pemeraman. Setelah proses *aging* kemudian dilanjutkan dengan proses kristalisasi secara hidrotermal pada suhu 175°C selama 24 jam menggunakan reactor *autoclave*. Proses kristalisasi merupakan proses pembentukan ikatan Si-O-Al melalui reaksi polimerisasi dan kondensasi [28]. Kristalisasi juga dapat mempengaruhi terhadap kristalinitas dan pertumbuhan fase untuk pembentukan kerangka zeolit ZSM-5 [29]. Setelah proses kristalisasi secara hidrotermal, sampel padatan sebagai hasil sebelumnya dicuci dengan memakai akuades melalui cara *decantifuge* sampai menghasilkan filtrat dengan pH yang netral. Untuk menghilangkan kandungan airnya, padatan itu kemudian dipanaskan pada 110°C selama 1 hari.

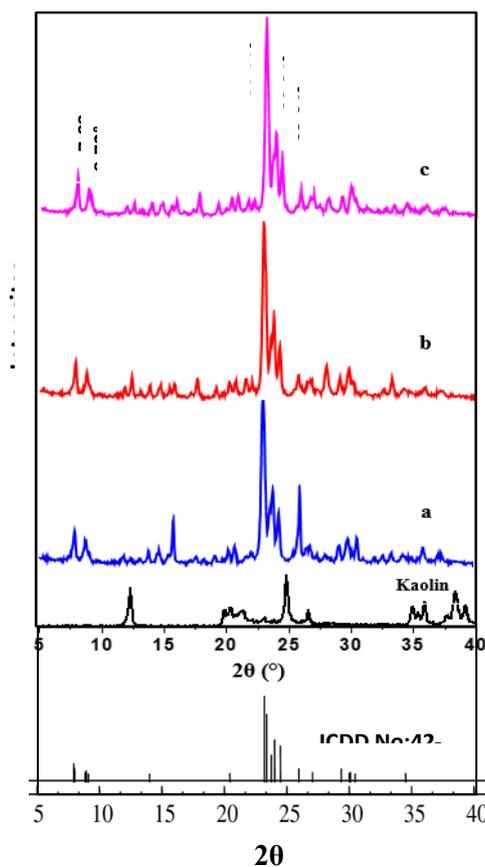
Gambar 1 menunjukkan hasil karakterisasi XRD dari sampel hasil sintesis dengan waktu *aging* yang berbeda. Karakterisasi menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui fase serta kristalinitas dari suatu sampel hasil sintesis. Pada gambar 1 menunjukkan bahwa hasil difraktogram dari kaolin berbeda dengan sampel hasil sintesis. Kaolin menunjukkan puncak utama dari fase kaolinite yaitu pada sudut 2θ di sekitar 12° , 20° – 22° , 25° dan 35° – 40° . Hal ini menunjukkan bahwa kaolin mengalami perubahan fase menjadi zeolit ZSM-5 seperti yang terlihat pada gambar setelah melalui tahapan proses dari mulai penambahan prekursor, penambahan agen pengarah struktur tipe MFI, pengadukan, *aging* dan kristalisasi. Pola XRD dari sampel yang disintesis identik dengan data ICDD No:42-0023. Pada sudut (2θ) sekitar $7,88^\circ$; $8,72^\circ$; $23,09^\circ$; $23,84^\circ$ dan $24,32^\circ$ untuk ketiga sampel dengan waktu *aging* yang berbeda, yaitu 12, 24 dan 36 jam menunjukkan karakteristik difraktogram dari zeolit ZSM-5. Puncak difraktogram itu menunjukkan zeolit dengan struktur tipe MFI (*Mobile Five-1*) yang merupakan karakteristik dari zeolit ZSM-5 [30]. Akan tetapi pada sampel zeolit ZSM-5 yang *aging* selama 12 jam terlihat juga puncak difraktogram yang muncul pada 2θ sekitar $15,84^\circ$ dan $26,03^\circ$. Puncak difraktogram tersebut menunjukkan bahwa ZSM-5 hasil sintesis mempunyai fase lain yaitu fase analsim. Waktu *aging* yang terlalu pendek dan terlalu lama menyebabkan ZSM-5 yang diperoleh tidak murni karena mengandung fase analsim. Pertumbuhan benih kristal dari ZSM-5 yang belum sempurna salah satu penyebab munculnya fase analsim. Selain itu, kemungkinan juga disebabkan ketidakstabilan kelarutan kaolin dalam sebagian basa kuat ketika *aging* dengan waktu yang relatif lebih pendek sehingga mengganggu pembentukan

struktur ZSM-5 dengan fase yang murni. Ketika waktu *aging* ditambah menjadi 24 jam maka fase analsim akan bertransformasi menjadi fase ZSM-5 karena adanya waktu pemanasan lebih lanjut.

Selain pantulan pola difraksi pada 2θ yang sama untuk ZSM-5 yang di-*aging* selama 24 dan 36 jam, pola difraksi juga menunjukkan ketajaman pantulan dengan intensitas yang tinggi, terutama untuk zeolit ZSM-5 yang di-*aging* pada 36 jam. Perbedaan intensitas yang diamati pada pola XRD disebabkan oleh perbedaan kristalinitas sampel ZSM-5, yang juga dapat menunjukkan jumlah ZSM-5 yang terkandung dalam sampel padatan [23]. Hasil ini menggambarkan bahwa semua sampel merupakan padatan kristal. Hasil perhitungan kristalinitas disajikan pada Tabel 1. Zeolit ZSM-5 yang di-*aging* selama 36 jam menunjukkan kristalinitas tertinggi, yaitu dengan asumsi

TABEL I. Kristalinitas dari ZSM-5 dan Intensitas puncak XRD dengan variasi waktu *aging*

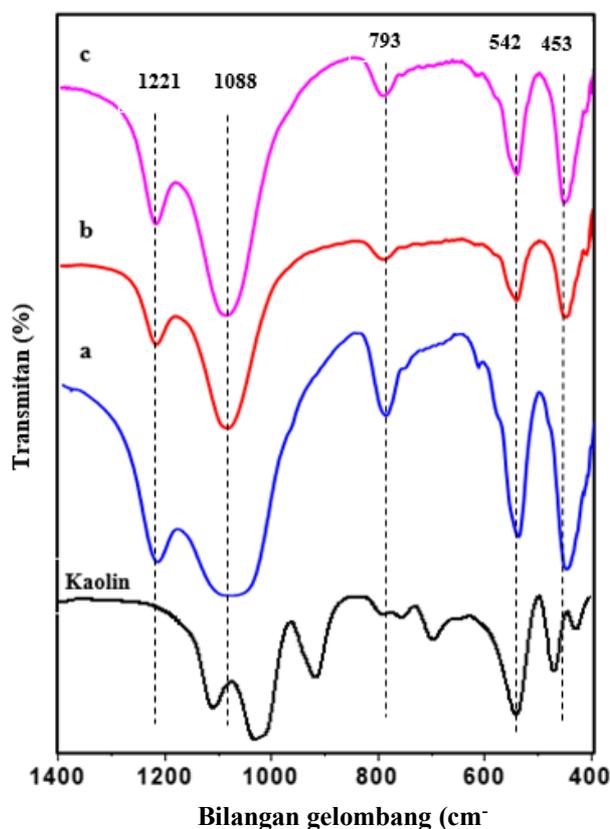
2θ	Intensitas (cps)		
	<i>Aging</i> 12 jam	<i>Aging</i> 24 jam	<i>Aging</i> 36 jam
7,88	538	548	650
8,72	408	404	454
23,09	2530	2592	2948
23,84	1149	1176	1296
24,32	812	846	912
Kristalinitas ZSM-5 (%)	86,85	88,91	100



Gambar 1. Difraktogram dari pola ZSM-5 berdasarkan ICDD PDF No: 42-0023, sampel kaolin, zeolit ZSM-5 dengan waktu *aging* yaitu 12 jam (a), 24 jam (b) dan 36 jam (c).

sebesar 100 % jika dipadankan dengan sampel yang lain. Kemudian diikuti sampel dengan waktu *aging* 24 dan 12 jam, masing-masing sebesar 88,91 dan 86,85 %. Peningkatan kristalinitas dari sampel semakin bertambah. Hal itu berbanding lurus dengan durasi waktu *aging* yang semakin bertambah. Peningkatan kristalinitas ini juga sama seperti penelitian Hamid dkk pada tahun 2022 yang melaporkan bahwa tingkat kristalinitas sampel ZSM-5 berpori hierarki juga meningkat dengan bertambahnya waktu *aging* [15].

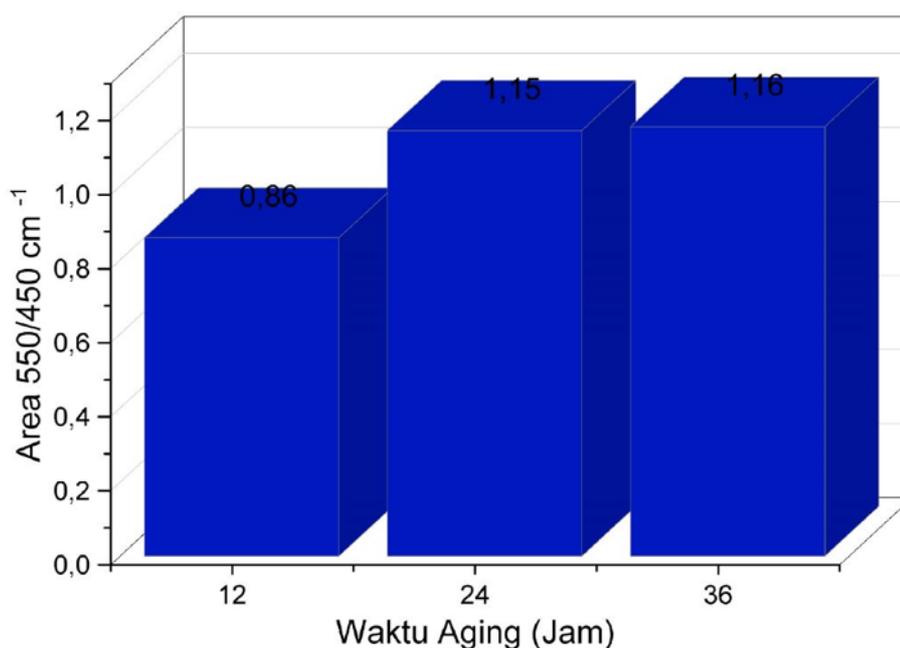
Analisis dan karakterisasi dengan FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi dari zeolit ZSM-5 yang dihasilkan dari proses sintesis. Sampel kaolin memiliki pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 428, 467, 541, 692, 756, 790, 913, 1030 dan 1107 cm^{-1} yang disajikan pada Gambar 2. Pita serapan pada 541 cm^{-1} 790 cm^{-1} dan 913 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ikatan Al-O dan (Al-O)-H pada $\text{Al}[\text{O}(\text{OH})]_6$. Sedangkan Pita serapan pada 428, 467, 756, 1030 dan 1107 cm^{-1} yang teramati pada mineral kaolin, menunjukkan adanya ikatan Si-O dari SiO_4 . Tidak adanya pita serapan kaolin pada sampel hasil sintesis mengindikasikan adanya transformasi fase kaolinit menjadi ZSM-5. Hasil ini didukung oleh analisis menggunakan Instrumen XRD dimana sampel hasil sintesis tidak menunjukkan adanya puncak difraktogram dari mineral kaolin. Hilangnya pita serapan ini menunjukkan bahwa ikatan dalam kaolin terputus untuk mulai membentuk ikatan baru sehingga terbentuk kerangka dan struktur ZSM-5. Spektra FTIR dari zeolit ZSM-5 umumnya terdiri dari lima karakteristik pita serapan yang terlihat pada Gambar 2. Vibrasi tekuk T-O-T terlihat pada pita serapan sekitar 453 cm^{-1} , yang mana T merupakan atom Al atau Si [31]. Karakteristik struktur zeolit melalui kelompok tipe MFI ditandai dengan pita serapan yang terlihat pada 542 cm^{-1} , yang menunjukkan vibrasi pada kerangka cincin pentasil [32],[33]. ZSM-5 termasuk dalam kelompok zeolit ini. Pita serapan yang terlihat di sekitar 793 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur simetris dari T-O-T. Vibrasi ulur asimetris T-O-T terlihat pada pita serapan antara 1221-1088 cm^{-1} . Data bilangan gelombang dari setiap puncak disajikan pada Tabel 2.



Gambar 2. Spektra FTIR dari sampel kaolin, zeolit ZSM-5 dengan waktu *aging* yang berbeda yaitu 12 jam (a), 24 jam (b) dan 36 jam (c).

TABEL II. Vibrasi ulur dan tekuk dari sampel ZSM-5

Sampel ZSM-5	Vibrasi Ulur TO ₄			Vibrasi tekuk TO	
	Asimetri	Simetri			
<i>Aging</i> 12 jam	1221	1088	791	542	451
<i>Aging</i> 24 jam	1221	1086	793	542	449
<i>Aging</i> 36 jam	1221	1088	793	542	453

Gambar 3. Hubungan antara waktu *aging* dengan rasio area pada 550/450 cm⁻¹

Rasio antara luas area dari hasil karakterisasi menggunakan FTIR melalui bilangan gelombang 550 dan 450 cm⁻¹ dapat dikaitkan dengan derajat kristalinitas dari sampel zeolit ZSM-5 [34]. Gambar 3 menggambarkan bahwa rasio tertinggi diperoleh pada sampel zeolit ZSM-5 yang *diaging* pada 36 jam. Hal ini menunjukkan bahwa sampel zeolit ZSM-5 tersebut mempunyai kristalinitas tertinggi apabila dipadankan dengan sampel yang *diaging* pada 12 dan 24 jam. Hal ini juga diperkuat dengan data kristalinitas yang didapatkan melalui hasil karakterisasi XRD. Berdasarkan diagram pada gambar 3, dapat ditarik simpulan bahwa semakin tinggi perbandingan luas area pada 550 dan 450 cm⁻¹ maka semakin tinggi kristalinitas dari zeolit ZSM-5. Tabel 3 menunjukkan perbandingan hasil sintesis berbagai jenis zeolit dengan variasi waktu *aging*. Secara umum proses *aging* sangat mempengaruhi dalam proses pembentukan zeolit dengan kemurnian yang tinggi. Fitria dkk pada tahun 2021 menjelaskan bahwa fase dari zeolit ZSM-5 didominasi oleh fase analsim terjadi akibat semakin lama waktu *aging*. Begitu juga Maia dkk pada tahun 2019 menjelaskan bahwa zeolit NaA yang disintesis dari metakaolin menunjukkan kemurnian yang tinggi ketika disintesis menggunakan waktu *aging* minimal selama 6 jam.

TABEL III. Perbandingan hasil sintesis dari zeolit dengan perbedaan waktu *aging*

No	Jenis zeolit	Variasi waktu <i>aging</i>	Suhu	Hasil	Referensi
1	ZSM-5 berpori hierarki yang disintesis dari kaolin, benih silikalit dan CTABr	6, 12 dan 24 jam	70 °C	Kristalinitas dari ZSM-5 berpori hierarki yang disintesis diperoleh masing-masing sebesar 54,13; 81,72 dan 100 %	Hamid dkk., 2022 [15]
2	Zeolit NaA yang disintesis dari metakaolin	0, 1, 2, 3, 4, 6, 12, 18, 20 dan 24 jam.	110 °C	Zeolit NaA diperoleh setelah <i>diaging</i> selama 4 jam. Namun, zeolit NaA diperoleh dengan tingkat kemurnian yang tinggi pada waktu <i>aging</i> tertentu, yaitu pada 6, 12, 18, 20 dan 24 jam.	Maia dkk., 2019 [35]
3	ZSM-5 Mesopori yang disintesis dari natrium aluminat dan CTABr	6, 12 dan 24 jam	60 °C	Kristalinitas dari ZSM-5 mesopori yang disintesis diperoleh masing-masing sebesar 49, 57 dan 65 %.	Hartanto dkk., 2012 [36]
4	ZSM-5 yang disintesis dari <i>fly ash</i> dan natrium aluminat	0, 6, 12 dan 24 jam	60 °C	Fase Analsim dan sodalit terbentuk ketika <i>diaging</i> selama 6 jam. Sedangkan fase ZSM-5, analsim, faujasit, dan sodalit terbentuk ketika <i>diaging</i> selama 12 dan 24 jam. Semakin lama waktu <i>aging</i> menyebabkan ZSM-5 yang terbentuk didominasi oleh fase analsim.	Fitria dkk., 2021 [37]
5	ZSM-5 yang disintesis dari kaolin dan TPABr	12, 24 dan 36 jam	Suhu ruang	Fase analsim muncul ketika ZSM-5 disintesis dengan waktu <i>aging</i> selama 12 jam. Kristalinitas dari zeolit ZSM-5 dengan waktu <i>aging</i> keseluruhan diperoleh sebesar 86,85; 88,91 dan 100 %.	<i>This work</i>

4. KESIMPULAN

Kaolin dan TPABr berhasil digunakan sebagai bahan sintesis untuk Zeolit ZSM-5 dengan kristalinitas yang tinggi. Hasil dari karakterisasi menggunakan FTIR dan XRD menunjukkan bahwa puncak karakteristik zeolit ZSM-5 terlihat pada semua sampel yang disintesis dengan ragam waktu *aging*, yaitu 12, 24 dan 36 jam. Akan tetapi, sampel zeolit ZSM-5 yang *diaging* selama 12 jam memiliki fase analsim dari hasil karakterisasi menggunakan XRD. Semakin lama waktu *aging* menunjukkan derajat kristalinitas dari zeolit ZSM-5 semakin tinggi. Oleh karena itu, pada waktu *aging* selama 36 jam, kristalinitas tertinggi sampel zeolit ZSM-5 diperoleh sebesar 100 %.

Daftar Pustaka

- [1] L. Zhou *et al.*, "Facile synthesis of mesoporous ZSM-5 aided by sonication and its application for VOCs capture," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 88, no. May, p. 106098, 2022.

- [2] Z. Liu, J. Zhu, T. Wakihara, and T. Okubo, "Ultrafast synthesis of zeolites: Breakthrough, progress and perspective," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, no. 1, pp. 14–31.
- [3] G. T. M. Kadja, T. R. Suprianti, M. M. Ilmi, M. Khalil, R. R. Mukti, and Subagio, "Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 308, no. 10, p. 110550, 2020.
- [4] S. Samutsri, J. Panpranot, and D. N. Tungasmita, "Propylsulfonic acid functionalized MCA cubic mesoporous and ZSM-5-MCA composite catalysts for anisole alkylation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 239, pp. 253–262, 2017.
- [5] H. Wu *et al.*, "Effect of ZSM-5 zeolite morphology on the catalytic performance of the alkylation of toluene with methanol," *J. Energy Chem.*, vol. 23, no. 4, pp. 491–497, 2014.
- [6] S. Liu, S. Yang, J. He, D. Mao, and C. Yin, "Efficient synthesis of chain-like ZSM-5 zeolite for the m-xylene isomerization reaction," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 128, no. February, p. 108564, 2021.
- [7] M. L. Gou *et al.*, "Coking and deactivation behavior of ZSM-5 during the isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde," *Catal. Commun.*, vol. 98, no. January, pp. 116–120, 2017.
- [8] H. Tehubijuluw *et al.*, "Utilization of red mud waste into mesoporous ZSM-5 for methylene blue adsorption-desorption studies," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 28.
- [9] G. R. Anindika, Y. Kusumawati, D. Prasetyoko, W. B. Widayatno, and A. Hamid, "Decolourization of methylene blue by NiO/ZSM-5 photocatalyst under UV-LED irradiation," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2237, no. June, 2020.
- [10] L. D. Astuti, Y. Kusumawati, D. Prasetyoko, W. B. Widayatno, and A. Hamid, "Decolorization of Methylene Blue Dye Using ZnO/ZSM-5 Photocatalyst Under UV-LED Irradiation," *ALCHEMY J. Penelit. Kim.*, vol. 16, no. 2, p. 232, 2020.
- [11] X. Wang, D. Shao, G. Hou, X. Wang, A. Alsaedi, and B. Ahmad, "Uptake of Pb(II) and U(VI) ions from aqueous solutions by the ZSM-5 zeolite," *J. Mol. Liq.*, vol. 207, pp. 338–342, 2015.
- [12] S. Sivalingam and S. Sen, "Rice husk ash derived nanocrystalline ZSM-5 for highly efficient removal of a toxic textile dye," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 6, pp. 14853–14864, 2020.
- [13] S. Vichaphund, P. Wimuktiwan, V. Sricharoenchaikul, and D. Atong, "In situ catalytic pyrolysis of *Jatropha* wastes using ZSM-5 from hydrothermal alkaline fusion of fly ash," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 139, pp. 156–166, 2019.
- [14] R. Subagyo *et al.*, "Converting red mud wastes into mesoporous ZSM-5 decorated with TiO₂ as an eco-friendly and efficient adsorbent-photocatalyst for dyes removal," *Arab. J. Chem.*, vol. 15, no. 5, p. 103754, 2022.
- [15] A. Hamid, R. E. Nugraha, H. Holilah, H. Bahruji, D. Prasetyoko, "Large intraparticle mesoporosity of hierarchical ZSM-5 synthesized from kaolin using silicalite seed: effect of aging time and temperature," *J. Korean Ceram. Soc.*, pp. 1–13, 2022.
- [16] D. Hartanto, R. Kurniawati, A. B. Pambudi, W. P. Utomo, W. L. Leaw, and H. Nur, "One-pot non-template synthesis of hierarchical ZSM-5 from kaolin source," *Solid State Sci.*, vol. 87, pp. 150–154, 2019.
- [17] Hartati *et al.*, "Highly selective hierarchical ZSM-5 from kaolin for catalytic cracking of *Calophyllum inophyllum* oil to biofuel," *J. Energy Inst.*, 2020.
- [18] H. Barrer, R., Cole, J., Sticher, "Chemistry of soil minerals. Part V. Low temperature hydrothermal transformations of kaolinite," *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys*, pp. 2475–2485, 1968.
- [19] H. Peng, T. Qi, J. Vogrin, Q. Huang, W. Wu, and J. Vaughan, "The effect of leaching temperature on kaolinite and meta-kaolin dissolution and zeolite re-precipitation," *Miner. Eng.*, vol. 170, no. June, p. 107071, 2021.
- [20] H. Hartati, A. A. Widati, T. K. Dewi, and D. Prasetyoko, "Direct synthesis of highly crystalline ZSM-5 from Indonesian kaolin," *Bull. Chem. React. Eng. & Catal.*, vol. 12, no. 2, pp. 251–255, 2017.
- [21] Hartati, A. A. Widati, A. N. Kristanti, A. Purwaningsih, and Alfiani, "Organic template free synthesis of ZSM-5 from calcinated Indonesian kaolin," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1888, no. September 2017, 2017.

- [22] V. J. da Silva and M. G. F. Rodrigues, "Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite using kaolin as Si and Al source," *Mater. Sci. Forum*, vol. 805, pp. 651–656, 2015.
- [23] D. Prasetyoko, N. Ayunanda, H. Fansuri, D. Hartanto, and Z. Ramli, "Phase transformation of rice husk ash in the synthesis of ZSM-5 without organic template," *ITB J. Sci.*, vol. 44 A, no. 3, pp. 250–262, 2012.
- [24] B. and Yoshimura, "Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites," in *Handbook of Hydrothermal Technology*, 2000, pp. 315–413.
- [25] Jens Weitkamp, "Zeolites and catalysis," *Solid State Ionics*, pp. 175–188, 2000.
- [26] J Weitkamp and L Puppe, *Catalysis and Zeolites*. Germany, 1999.
- [27] Jihong Yu, "Synthesis of Zeolites," in *Synthesis of Zeolites*, Changcun, Cina, 2007, pp. 40–41.
- [28] C. S. Cundy and P. A. Cox, "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 1–78, 2005.
- [29] D. J. Kim and H. S. Chung, "Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from serpentine," *Appl. Clay Sci.*, vol. 24, no. 1–2, pp. 69–77, 2003.
- [30] 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.
- [31] E. Mohiuddin, Y. M. Isa, M. M. Mdleleni, N. Sincadu, D. Key, and T. Tshabalala, "Synthesis of ZSM-5 from impure and beneficiated Grahamstown kaolin: Effect of kaolinite content, crystallisation temperatures and time," *Appl. Clay Sci.*, vol. 119, pp. 213–221, 2016.
- [32] 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.
- [33] R. M. Mohamed, H. M. Aly, M. F. El-Shahat, and I. A. Ibrahim, "Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 79, no. 1–3, pp. 7–12, 2005.
- [34] 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.
- [35] A. Á. B. Maia, R. N. Dias, R. S. Angélica, and R. F. Neves, "Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 2924–2929, 2019.
- [36] D. Hartanto, T. E. Purbaningtias, H. Fansuri, and D. Prasetyoko, "Pore structure and morphology characterizations of mesoporous ZSM-5 synthesized at various aging time," *J. Ilmu Dasar*, vol. 12, no. 1, pp. 80–90, 2012.
- [37] D. Fitria, L. Marlinda, Rahmi, Y. M. Wulandari, and M. Al Muttaqii, "the Effect of Aging Time on Zsm-5 Production From Siliceous Palm Oil Fly Ash," *ARPJ. Eng. Appl. Sci.*, vol. 16, no. 22, pp. 2299–2304, 2021.