

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZSM-5 DENGAN METODE  
HIDROTERMAL, HIDROTERMAL-KRISTALISASI PADAT DAN  
HIDROTERMAL-ULTRASONIK MENGGUNAKAN TEMPLATE TPAOH**

**SKRIPSI**

**Oleh:  
LAILI NUR DIYANAH  
NIM. 18630067**



**PROGRAM STUDI KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI  
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM  
MALANG  
2023**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZSM-5 DENGAN METODE  
HIDROTERMAL, HIDROTERMAL-KRISTALISASI PADAT DAN  
HIDROTERMAL-ULTRASONIK MENGGUNAKAN TEMPLATE TPAOH**

**SKRIPSI**

**Oleh:  
LAILI NUR DIYANAH  
NIM. 18630067**

**Diajukan Kepada:  
Fakultas Sains dan Teknologi  
Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang  
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan dalam  
Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)**

**PROGRAM STUDI KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI  
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM  
MALANG  
2023**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZSM-5 DENGAN METODE  
HIDROTERMAL, HIDROTERMAL-KRISTALISASI PADAT DAN  
HIDROTERMAL-ULTRASONIK MENGGUNAKAN TEMPLATE TPAOH**

**SKRIPSI**

Oleh:  
**LAILI NUR DIYANAH**  
NIM. 18630067

Telah Diperiksa dan Disetujui untuk Diuji  
Tanggal : 18 Desember 2023

**Pembimbing I**

**Susi Nurul Khalifah, M.Si**  
NIP. 19851020 201903 2 012

**Pembimbing II**

**Ahmad Hanapi, M.Sc**  
NIDT. 19851225 20160501 1 069

Mengetahui,  
Ketua Program Studi



**Rachmawati Singsih, M.Si.**  
NIP. 19810811 200801 2 010

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZSM-5 DENGAN METODE  
HIDROTERMAL, HIDROTERMAL-KRISTALISASI PADAT DAN  
HIDROTERMAL-ULTRASONIK MENGGUNAKAN TEMPLATE TPAOH**

**SKRIPSI**

Oleh:  
**LAILI NUR DIYANAH**  
NIM. 18630067

Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi  
dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan Untuk  
Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)  
Tanggal: 18 Desember 2023

Penguji Utama	: Himmatul Baroroh, M.Si NIP. 19750730 200312 2 001	(.....)
Ketua Penguji	: Armeida dwi R.M., M.Si NIP. 19890527 201903 2 016	(.....)
Sekretaris Penguji	: Susi Nurul Khalifah, M.Si NIP. 19851020 201903 2 012	(.....)
Anggota Penguji	: Ahmad Hanapi, M.Sc NIDT. 19851225 20160501 1 069	(.....)

Mengetahui,  
Ketua Program Studi



**Rachmawati Ningsih, M.Si.**  
NIP. 19810211 200801 2 010

## PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Laili Nur Diyanah

NIM : 18630067

Program Studi : Kimia

Fakultas : Sains dan Teknologi

Judul Penelitian : Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 dengan Metode Hidrotermal, Hidrotermal-Kristalisasi Padat dan Hidrotermal-Ultrasonik Menggunakan Template TPAOH

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambil alihan data, tulisan, atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan atau pikiran saya sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Malang, 18 Desember 2023

Yang membuat pernyataan,



Laili Nur Diyanah  
NIM. 18630067

## MOTTO

لَا يُكَلِّفُ اللَّهُ نَفْسًا إِلَّا وُسْعَهَا<sup>۝</sup> (البقرة : ٢٨٦)

“Allah tidak membebani seseorang melainkan sesuai dengan kemampuannya (Al-Baqarah : 286)”

“Allah’s plans have the perfect time, never too early, never too late, bringing the right things in right amount”

~**Kulsoom Farhat**

“Life is test and trial, never supposed to be easy. When life give you a lemon, make lemonade. So, life becomes easy”

~**Muniba Mazari**

## HALAMAN PERSEMBAHAN

*Alhamdulillah* rabbil 'Alamiin, segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah Swt. atas rahmat dan nikmat-Nya, sehingga tugas akhir skripsi yang jauh dari kata sempurna ini dapat terselesaikan dengan baik. Skripsi ini penulis persembahkan kepada orang-orang hebat penulis. Terkhusus orang tua penulis, Ayah yang telah memberikan kepercayaan dan dukungan penuh serta do'a-do'a baik. Almh. Ibu yang semasa hidupnya senantiasa mendo'akan yang terbaik, mengajarkan cara menjalani kehidupan duniawi yang sementara, dan menanamkan prinsip pentingnya menjadi pribadi yang berilmu. Untuk Mama, nenek, kakek, mbak Wil, Nadiya, dan seluruh keluarga besar, terima kasih atas do'a dan dukungannya.

Tak lupa penulis ucapkan terima kasih kepada Ibu Susi Nurul Khalifah, M.Si; Bapak Ahmad Hanapi, M.Sc yang sangat sabar dalam membimbing dan mengarahkan penulis selama proses penelitian, Ibu Himmatul Baroroh, M.Si; Ibu Armeida Dwi R.M., M.Si yang banyak memberikan motivasi terkait penelitian penulis, Ibu Dr. Anik Maunatin, M.P yang mengarahkan dan memantau progress penulis selama masa perkuliahan, Bapak Dr. Anton Prasetyo, M.Si yang banyak memberikan motivasi dan masukan mengenai kepenulisan, Ustadz Makhi Ulil Kirom, M.Pd.I yang memberikan motivasi, arahan, dan dukungan selama proses PKPBA dan perkuliahan, serta segenap dosen kimia dan laboran prodi kimia atas segala ilmu yang telah diberikan. Semoga Allah Swt. selalu memberkahi Bapak/Ibu dimanapun berada.

Penulis sampaikan terima kasih juga kepada sahabat dan teman-teman, Aida, Selvia, Tibbiyana, Bunga, "Sahabat Elbo" (Tika, Salma, Via, Anggi, Nadia, Cicik, Izul, Fia, Elsa, Qia, Khurum, Dina, Anis, Alda, ismi, A'ilda, Verna, Fety), "Zeolit Asique" (Rara, Arief, Saidun), "Faza 44" (Nida, Niken, Kamel, Bila, Leli, Junita, Natasya, Rana), "kontrakan" (Rustika, Odelia, Widya, dan Kanty), teman-teman kimia 2018, khususnya kimia C 2018, teman-teman MQ 2018, teman-teman lab. Anorganik (Umul, Anis, Ambar, Hana, Muhajir, Arya, kak Iqbal, dan kak Agie), yang mau direpotkan dalam segala hal, yang memberikan semangat, do'a-do'a baik, dan kenangan indah selama proses perkuliahan. Semoga kalian selalu berada dalam lindungan Allah Swt.

## KATA PENGANTAR

*Alhamdulillah* rabbil 'Alamiin, segala puji syukur penulis panjatkan kepada Allah Swt. yang telah memberikan rahmat, nikmat, dan hidayah-Nya sehingga skripsi dengan judul **“Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 dengan Metode Hidrotermal, Hidrotermal-Kristalisasi Padat dan Hidrotermal-Ultrasonik Menggunakan Template TPAOH”** dapat terselesaikan dengan baik. Shalawat dan Salam tak lupa penulis panjatkan kepada baginda Nabi Muhammad SAW. yang mana beliau telah membawa kabar gembira dengan menunjukkan jalan kebaikan dan kebenaran yakni agama Islam. Skripsi ini ditulis sebagai syarat untuk melaksanakan penelitian tugas akhir sarjana sains. Penyelesaian penelitian ini tidak terlepas dari motivasi, dukungan, dan arahan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis hendak mengucapkan terima kasih kepada pihak yang telah membantu dalam penulisan ini, khususnya kepada :

1. Ibu Susi Nurul Khalifah, M.Si selaku dosen pembimbing yang dengan sabar memberikan banyak arahan, dukungan, dan motivasi selama penyusunan skripsi.
2. Bapak Ahmad Hanapi, M.Sc selaku dosen pembimbing agama yang dengan sabar memberikan banyak arahan, dukungan, dan motivasi selama penyusunan skripsi.
3. Ibu Anik Maunatin, M.P selaku dosen wali yang telah memberikan banyak arahan dan dukungan selama proses menempuh perkuliahan di Kimia UIN Malang.
4. Ibu Rachmawati Ningsih, M.Si. selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.
5. Ibu Dr. Sri Harini, M.Si selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.
6. Prof. Dr. H. M. Zainuddin, MA. selaku Rektor Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
7. Laboran jurusan kimia, Bu Susi, Bu Is, Bu Rika, Pak Taufik, Pak Royyan, dan Pak Abi yang telah membantu penulis selama penelitian.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini belum dapat dikatakan sempurna. Oleh karena itu, penulis menerima kritik dan saran dengan terbuka dan lapang hati. Semoga penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi para pembaca.

Malang, 6 Desember 2023

Penulis

## DAFTAR ISI

LEMBAR JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN .....	ii
LEMBAR PERSETUJUAN .....	iii
HALAMAN KEASLIAN TULISAN .....	iv
MOTTO .....	v
HALAMAN PERSEMBAHAN .....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL .....	xi
DAFTAR LAMPIRAN .....	xi
ABSTRAK .....	xi
ABSTRACT.....	xi
مستخلص البحث.....	xvi
<b>BAB I: PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	5
1.3 Tujuan .....	5
1.4 Batasan Masalah .....	5
1.5 Manfaat Penelitian .....	5
<b>BAB II: TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>6</b>
2.1 Zeolit .....	6
2.2 Zeolit <i>Socony Mobile</i> (ZSM-5) .....	9
2.3 Sintesis ZSM-5.....	13
2.3.1 Metode Hidrotermal .....	16
2.3.2 Metode Hidrotermal-Kristalisasi Padat.....	17
2.3.3 Metode Hidrotermal-Ultrasonik.....	19
2.4 Template Organik <i>Tetrapropylammonium Hidroksida</i> (TPAOH) .....	21
2.5 Karakterisasi Sampel ZSM-5 .....	23
<b>BAB III: METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>30</b>
3.1 Waktu Dan Tempat Penelitian .....	30
3.2 Alat Dan Bahan .....	30
3.2.1 Alat.....	30
3.2.2 Bahan .....	30
3.3 Rancangan Penelitian .....	30
3.4 Tahapan Penelitian .....	31
3.5 Prosedur Penelitian .....	32
3.5.1 Sintesis ZSM-5 Rasio Si/Al 33 Dengan Metode Hidrotermal .....	33
3.5.2 Sintesis ZSM-5 Rasio Si/Al 20 Dengan Metode Hidrotermal .....	33
3.5.3 Sintesis ZSM-5 Rasio Si/Al 50 Dengan Metode Hidrotermal .....	33
3.5.4 Sintesis ZSM-5 Rasio Si/Al 60 Dengan Metode Hidrotermal .....	33
3.5.5 Sintesis ZSM-5 Dengan Metode Hidrotermal-Kristalisasi Padat .....	34

3.5.6 Sintesis ZSM-5 Dengan Metode Hidrotermal-Ultrasonik .....	35
3.5.7 Karakterisasi Material .....	35
3.5.7.1 Karakterisasi Menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) .....	35
3.5.7.2 Karakterisasi Menggunakan Scanning Electron Microscopy .....	35
3.5.7.3 Karakterisasi Menggunakan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	35
3.6 Analisis Data .....	36
<b>BAB IV: HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>38</b>
4.1 Sintesis ZSM-5 Dengan Variasi Metode Hidrotermal .....	38
4.2 Karakteristik Struktur ZSM-5 Menggunakan Difraksi Sinar-X.....	43
4.3 Analisa Luas Permukaan, Isoterm, Dan Ukuran Pori .....	45
4.3 Analisa Morfologi Dengan <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM) .....	49
<b>BAB V : PENUTUP .....</b>	<b>51</b>
5.1 Kesimpulan .....	51
5.2 Saran.....	51
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>52</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>62</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur kerangka 2D zeolit dengan kation penyeimbang .....	7
Gambar 2.2 PBU ZSM-5 dari silika dan alumina tetrahedral .....	10
Gambar 2.3 SBU 5-1 zeolit ZSM-5 dan Pentasil ZSM-5 .....	10
Gambar 2.4 Struktur ZSM-5 tipe MFI .....	10
Gambar 2.5 Saluran dan Pori ZSM-5 .....	11
Gambar 2.6 Hasil XRD dan SEM ZSM-5 hidrotermal-kristalisasi padat .....	18
Gambar 2.7 Adsorpsi/desorpsi isoterms dan distribusi ukuran pori .....	21
Gambar 2.8 Template Organik Sebelum dan Setelah Kalsinasi .....	23
Gambar 2.9 Panjang Gelombang dan Frekuensi Radiasi Elektromagnetik .....	24
Gambar 2.10 Ilustrasi Persamaan Bragg .....	25
Gambar 2.11 Difraktogram Standart Sampel ZSM-5 .....	26
Gambar 2.12 Citra SEM Sampel ZSM-5 .....	27
Gambar 2.13 Grafik kurva BET .....	28
Gambar 2.14 Isoterm ZSM-5 Mikropori Tipe I dan Mesopori Tipe IV .....	29
Gambar 4.1 (a) Sampel ZSM-5 Setelah Perlakuan Hidrotermal dan (b) Produk Setelah Dikeringkan .....	41
Gambar 4.2 Sampel Amorf Hasil Sintesis ZSM-5 a) Rasio Si/Al 50, b) Rasio Si/Al 30, c) Rasio Si/Al 33 .....	44
Gambar 4.3 Pola Difraktogram Sampel ZSM-5 Pada Sudut $2\theta = 5-50^\circ$ .....	45
Gambar 4.4 Struktur Kisi Kristal Ortorombik .....	46
Gambar 4.5 Pergeseran $2\theta = 7-9^\circ$ dan $23-25^\circ$ Sampel ZSM-5 .....	47
Gambar 4.6 Grafik Isoterm ZSM-5 a) metode Hidrotermal, b) metode Hidrotermal Kristalisasi Padat, c) Hidrotermal Ultrasonik .....	48
Gambar 4.7 Bentuk Pori Sampel ZSM-5 Berdasarkan Histeresis .....	49
Gambar 4.8 Distribusi Pori Sampel ZSM-5 .....	50
Gambar 4.9 Morfologi Sampel ZSM-5 .....	53

## DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Klasifikasi ukuran pori berdasarkan mikroporositas. ....	8
Tabel 2. 2 Struktur ZSM-5 .....	9
Tabel 4. 1 Data Pengamatan Sintesis .....	41
Tabel 4. 2 Data Adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> Sampel ZSM-5 .....	51

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Tahapan Penelitian .....	62
Lampiran 2. Diagram Alir .....	63
Lampiran 3. Perhitungan Kimia .....	66
Lampiran 4. Perbandingan Langkah Kerja Metode .....	69
Lampiran 5. Data XRD .....	71
Lampiran 6. Data SEM .....	76
Lampiran 7. Data Adsorpsi-Desorpsi N <sub>2</sub> .....	79
Lampiran 8. Hasil Analisis Rietica Software .....	94

## ABSTRAK

**Diyannah, L.N. 2023. Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 dengan metode Hidrotermal, Hidrotermal-kristalisasi padat dan Hidrotermal-Ultrasonik Menggunakan Template TPAOH.** Skripsi. Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Pembimbing I: Susi Nurul Khalifah, M.Si; Pembimbing II: Ahmad Hanapi, M.Sc.

---

**Kata kunci:** ZSM-5, Hidrotermal, Kristalisasi padat, Ultrasonik.

ZSM-5 merupakan salah satu tipe zeolit yang banyak dimanfaatkan di bidang industri sebagai katalis, agen penukar ion, dan adsorben. Umumnya, zeolit disintesis dengan metode hidrotermal. Akhir-akhir ini, banyak penelitian yang mengembangkan metode sintesis untuk mengefisiensi waktu dan meningkatkan kemurnian produk. Sehingga, penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui kemurnian struktur, luas permukaan, ukuran pori, dan morfologi ZSM-5 dengan variasi metode hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik menggunakan template *Tetrapropylammonium Hidroksida* (TPAOH). Sampel produk hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, SEM, dan adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub>. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwasanya struktur sampel yang disintesis dengan variasi metode hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik adalah struktur senyawa ZSM-5. Luas permukaan sampel ZSM-5 yang disintesis dengan metode hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik berturut-turut adalah 319,421 m<sup>2</sup>/g; 227,442 m<sup>2</sup>/g; 319,215 m<sup>2</sup>/g, sehingga morfologi yang terbentuk pada sampel ZSM-5 hidrotermal dan hidrotermal ultrasonik memiliki citra SEM yang lebih baik dibanding metode hidrotermal kristalisasi padat. Adapun distribusi pori sampel ZSM-5 menunjukkan diameter pori metode hidrotermal adalah 2 nm dan 6 nm dengan bentuk pori selitansempit, hidrotermal kristalisasi padat adalah 2 nm dengan pori botol tinta, dan hidrotermal ultrasonik adalah 2 dan 6 nm dengan pori selitan atau celah. Hal tersebut menunjukkan pori yang dimiliki sampel ZSM-5 metode hidrotermal kristalisasi padat lebih seragam dibandingkan kedua metode lainnya.

## ABSTRACT

**Diyanah, L.N. 2023. Synthesis and Characterization of ZSM-5 by Hydrothermal, Hydrothermal Solid Crystallization and Ultrasound-assisted Hydrothermal Using TPAOH Template.** Thesis Results. Chemistry Study Program, Faculty of Science and Technology, Maulana Malik Ibrahim State Islamic University Malang. 1<sup>st</sup> Supervisor: Susi Nurul Khalifah, M.Si; 2<sup>nd</sup> Supervisor: Ahmad Hanapi, M.Sc.

---

**Keywords:** ZSM-5, Hydrothermal, Solid crystallization, Ultrasound.

ZSM-5 is one type of zeolite that is widely utilized in the industrial field as a catalyst, ion exchange agent, and adsorbent. In general, zeolites are synthesized by hydrothermal method. Recently, many studies have developed synthesis methods to reduce time and increase product purity. Thus, this study was conducted with the aim to determine the structure and character of ZSM-5 synthesized by hydrothermal, solid hydrothermal-crystallization, and ultrasonic hydrothermal methods. Synthesis product samples were characterized by XRD, SEM, and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The Diffractograms showed that the structure of the samples synthesized by hydrothermal, solid crystallization hydrothermal, and ultrasonic hydrothermal methods is ZSM-5 structure. The surface area of ZSM-5 samples synthesized by hydrothermal, solid crystallization hydrothermal, and ultrasonic hydrothermal methods are 319.421 m<sup>2</sup>/g; 227.442 m<sup>2</sup>/g; 319.215 m<sup>2</sup>/g. Thus, the morphology formed in hydrothermal and ultrasonic hydrothermal ZSM-5 samples has a better SEM image than the solid crystallization hydrothermal method. The pore distribution of ZSM-5 samples shows that the pore diameters of the hydrothermal method are 2 nm and 6 nm with narrow slit pore, solid crystallization hydrothermal is 2 nm with ink bottle pore, and ultrasound assisted hydrothermal is 2 and 6 nm with slit pore. It shows that the pores of Hydrothermal solid crystallization are more uniform than the other two methods.

## مستخلص البحث

ديانة، ل. ن. ٢٠٢٣ تحضير و توصيف ZSM-5 بطريقة المائية الحرارية، والتبلور الصلب الحراري المائي، والحرارة المائية بمساعدة الصوتية. بحث جامعي. قسم الكيمياء. كلية العلوم و التكنولوجيا. جامعة مولانا مالك إبراهيم الإسلامية الحكومية مالانج. المشرفة الأولى: سوسي نور الخليفة، الماجستير؛ المشرف الثاني: أحمد حنابي، الماجستير.

---

الكلمة الأساسية، ZSM-5 المائية الحرارية، التبلور الصلب الحراري المائي، الصوتية

زيوليت ZSM-5 هو نوع من الزيوليت يستخدم علي نطاق واسع في مختلف المجالات مثل المحفزات و عوامل التبادل الأيوني و الممتزات. بشكل العام، يتم تركيب ZSM-5 بطريقة مائية حرارية. مؤخرًا، تتطور الدراسات طرق التركيب لتقليل المدة المطلوب وارتفاع نقاع الزيوليت. لذلك، هدف هذه الدراسة هو تحديد هيكل وخصائص ZSM-5 المركب بواسطة الحرارة المائية، والتبلور الصلب الحراري المائي، والحرارة المائية بمساعدة الموجات الصوتية. تميزت عينات المنتجات التركيبية بامتزاز XRD و SEM و N<sub>2</sub>. تظهر نتائج تحليل XRD أن بنية العينات التي تم تصنيعها باستخدام طرق حرارية مائية مختلفة، وبلورة صلبة، وطرق حرارية مائية فوق الصوتية هي بنية مركب ZSM-5. تبلغ المساحة السطحية لعينات ZSM-5 التي تم تحضيرها عن طريق الحرارة المائية والتبلور الصلب والطرق الحرارية المائية بالموجات فوق الصوتية ٣١٩،٤٢١؛ ٢٢٧،٤٤٢؛ ٣١٩،٢١٥. لذلك، فإن شكل عينات ZSM-5 الحرارية المائية والموجات فوق الصوتية له صورة SEM أفضل من طريقة التبلور الحراري المائي الصلبة. توزيع المسام لعينات ZSM-5 الحرارية المائية هو ٢ نانومتر و ٦ نانومتر، و التبلور الحراري المائي الصلب هو ٢ نانومتر، والحرارية المائية بالموجات فوق الصوتية ٦ و ٢ نانومتر. وهذا يدل على أن مسام عينات طريقة التبلور الصلبة الحرارية المائية ZSM-5 أكثر تجانسًا من الطريقتين الأخرين.

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Zeolit termasuk dalam senyawa aluminosilikat berpori dengan kerangka tiga dimensi dari tetrahedra silikon  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , aluminium  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , dan oksigen yang terhubung saling silang. Struktur kerangka tiga dimensi pada zeolite memiliki rongga pori yang dapat diisi molekul air dan ion seperti ion logam alkali atau alkali sebagai kation penyeimbang. Bentuk struktur molekul yang berongga dan berpori menjadikan zeolit banyak dimanfaatkan sebagai adsorben, katalis, penukar ion, dan pupuk (Cheetam, 1992).

Ada dua jenis zeolit berdasarkan asalnya yaitu, zeolit alam dan zeolit sintesis. *Zeolite Socony Mobile* atau ZSM-5 merupakan salah satu jenis zeolit sintesis yang termasuk kedalam tipe kerangka MFI zeolit cincin 10 dengan rasio Si/Al 10-200. Struktur kristal ZSM-5 terdiri dari unit bangunan utama (PBU) berupa  $[\text{SiO}_4]^{4+}$  dan  $[\text{AlO}_4]^{5+}$ , dan unit bangunan sekunder (SBU) berupa unit pentasil yang kemudian membentuk kerangka MFI (Cardenas, 2019). Zeolit ZSM-5 biasa digunakan sebagai katalis dan adsorben untuk senyawa *Volatile Organic Compound* karena kadar silikanya yang tinggi.

Tanda-tanda kekuasaan Allah SWT. telah diperlihatkan kepada manusia dan yang dapat meyakini dan mengambil hikmah adalah orang yang yakin yaitu *Ulul Albab*, sebagaimana Firman Allah dalam surat Al-Imran Ayat 190:

إِنَّ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَاخْتِلَافِ اللَّيْلِ وَالنَّهَارِ لَآيَاتٍ لِأُولِي الْأَبْصَارِ

Artinya : “*Sesungguhnya dalam penciptaan langit dan bumi, dan silih bergantinya malam dan siang terdapat tanda-tanda bagi orang-orang yang berakal*” (Al-Imran [3]:190).

Ayat Al-Quran di atas menunjukkan betapa besar kuasa Allah SWT. Maka, hendaklah manusia selalu mengingat betapa besar kuasa dan mulia-Nya Allah SWT. Dengan cara menjadi manusia *Ulul Albab* yang selalu belajar merenungkan, berfikir, dan bersyukur mengenai ciptaan Allah yang tidak sia-sia seperti halnya Zeolit.

Zeolit pada umumnya disintesis dengan metode hidrotermal sesuai dengan proses alami terbentuknya di alam. Metode sintesis zeolit sangat berperan penting untuk menentukan hasil Produk dan mekanisme sintesis. Akhir-akhir ini, banyak penelitian yang melakukan penggabungan metode dengan tujuan untuk memberikan efisiensi waktu dan rute sintesis agar dapat menghasilkan kemurnian produk sintesis, morfologi, dan topografi yang lebih baik. Oleh sebab itu, sintesis pada penelitian ini dilakukan dengan variasi metode yaitu metode hidrotermal, hidrotermal-kristalisasi padat, dan hidrotermal-ultrasonik.

Sintesis dengan metode hidrotermal telah dilakukan oleh beberapa peneliti seperti, Yu dkk., (2016) telah mensintesis zeolite ZSM-5 menggunakan metode hidrotermal dengan variasi suhu 160-180 °C dengan waktu 24 hingga 96 jam, dan rasio Si/Al antara 50 hingga 240. Penelitian tersebut menggunakan template TPABr yang kemudian menghasilkan produk zeolite ZSM-5 dengan kemurnian yang baik yang ditunjukkan oleh bentuk kristal hexagonal seragam pada kondisi suhu 160°C selama 48 jam. Hasil produk tersebut juga memiliki topologi dan morfologi teratur

yang ditunjukkan oleh ukuran diameter pori sebesar 3,60 nm. Huang, dkk., (2021) juga melakukan penelitian sintesis ZSM-5 dengan metode hidrotermal menggunakan Natrium Metaaluminat,  $\text{SiO}_2$ , dan tetrapropil ammonium Bromida dengan suhu  $180^\circ\text{C}$  selama 8 jam pada pH 10-11. Berdasarkan hasil karakterisasi, diketahui bahwa puncak XRD yang telah dibandingkan dengan puncak khas di  $2\theta = 7 - 9^\circ$  dan  $23 - 24^\circ$  adalah ciri khas ZSM-5, dengan kristalinitasnya sebesar 100% dan sistem kristalografinya adalah monoklinik. Adapun hasil SEM menunjukkan bahwa ukuran rata-rata morfologi kristal zeolit yang bentuknya menyerupai bola adalah sekitar 10 nm.

Pengembangan rute sintesis metode hidrotermal telah dilakukan oleh Wang, dkk., (2017). Penelitian tersebut berhasil mensintesis zeolite ZSM-5 mesopori dengan metode hidrotermal-kristalisasi padat menggunakan  $\text{NaAlO}_2$ , TEOS, dan TPAOH dengan suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Sintesis dilakukan dengan dua tahap, yaitu pembentukan gel aluminosilikat kemudian dilanjutkan dengan tahap sintesis hidrotermal dan kristalisasi padat. Hasil sintesis menunjukkan bahwa kemurnian produk Zeolit sangat tinggi ditunjukkan dari hasil puncak XRD yang puncuk pada puncak khas ZSM-5  $2\theta = 7 - 9^\circ$  dan  $23 - 24^\circ$  dan morfologi struktur hexagonal yang seragam.

Metode penggabungan sintesis hidrotermal dan metode lain juga telah dilakukan seperti sintesis hidrotermal dengan bantuan ultrasonik. Sonokimia merupakan metode kimia dengan penerapan gelombang ultrasonik pada proses reaksi kimia. Aplikasi ultrasonik pada sintesis diketahui dapat meningkatkan proses nukleasi, ukuran Kristal, distribusi ukuran partikel, laju pertumbuhan kristal, periode induksi, dan morfologi, metode hidrotermal-ultrasonik dipilih karena

kemampuannya dalam efisiensi waktu sintesis dan peningkatan kristalisasi zeolit. Zeolit ZSM-5 telah berhasil disintesis dengan metode hidrotermal berbantuan ultrasonik dengan variasi suhu 250° C tanpa ultrasonik, 250° C dengan ultrasonik, 300°C tanpa ultrasonik, dan 300°C dengan ultrasonik. Hasil sintesis menunjukkan produk zeolit diberi perlakuan hidrotermal suhu 250° C selama 3 jam yang sebelumnya telah diberi perlakuan ultrasonic selama 45 menit 90 W memiliki kemurnian tinggi dan sifat asam lebih baik dibandingkan dengan zeolit lainnya. Adanya batuan ultrasonic menunjukkan pengaruh positif pada structural dan sifat fisikokimia yang berkaitan dengan peningkatan sifat katalitik dalam reaksi *Methanol to propylene* (MTP) (Sadeghpour, dkk., 2021). Sintesis ZSM-5 umumnya dilakukan dengan menambahkan template pengarah struktur seperti TPAOH. Rustam, dkk., (2017) melaporkan bahwa struktur ZSM-5 dengan rasio Si/Al 50 pada suhu 175°C yang disintesis dengan template mulai terlihat terbentuk puncak kecil pada waktu 12 jam. Sedangkan pada prosedur tanpa *template*, produk yang teramati pada waktu 24 jam masih berupa amorf.

Berdasarkan uraian yang telah disebutkan, ZSM-5 pada penelitian ini akan disintesis dari sumber silika *Tetraethyl ortosilicate* dengan variasi metode hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonic menggunakan template TPAOH. Sintesis ZSM-5 dilakukan dengan variasi metode untuk mengetahui perbandingan struktur dan karakter ZSM-5 hasil sintesis. Produk sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan teknik Difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui tingkat kristalinitas dan kemurnian ZSM-5, mikroskop elektron (SEM) untuk mengetahui morfologi dan topologi dari sampel, dan adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> untuk mengetahui luas permukaan dan porositas.

## 1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana kemurnian struktur, luas permukaan, ukuran pori, dan morfologi ZSM-5 hasil sintesis dengan variasi metode hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik menggunakan template *Tetrapropylammonium Hidroksida* (TPAOH) ?.

## 1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kemurnian struktur, luas permukaan, ukuran pori, dan morfologi ZSM-5 hasil sintesis dengan variasi metode hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik menggunakan template *Tetrapropylammonium Hidroksida* (TPAOH).

## 1.4 Batasan Masalah

1. Sumber silika yang digunakan adalah Tetraetil ortosilikat atau TEOS.
2. Sumber Aluminium yang digunakan adalah Natrium Aluminat.
3. Karakterisasi yang digunakan pada hasil sintesis zeolit adalah XRD, SEM, dan adsorpsi-desorpsi Nitrogen.
4. Rasio molar Si/Al dalam sintesis ZSM-5 ini adalah 60.
5. Suhu dalam sintesis ZSM-5 ini adalah 160° C.
6. Waktu kristalisasi dalam sintesis ZSM-5 adalah 48-96 jam.

## 1.5 Manfaat Penelitian

Sintesis zeolit ZSM-5 dengan variasi metode hidrotermal, hidrotermal-kristalisasi padat, dan hidrotermal-ultrasonik diharapkan dapat membentuk struktur ZSM-5 yang sesuai dan dapat meningkatkan manfaat yang dimilikinya.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

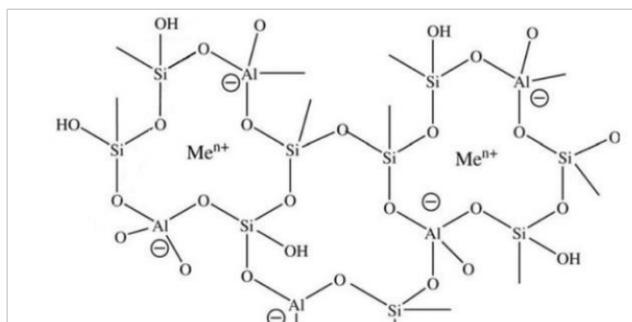
### 2.1 Zeolit

Zeolite pertama kali ditemukan oleh seorang ahli mineralogi Swedia, Axel Fredrik Cronstedt pada tahun 1756. Penamaan zeolit diambil dari bahasa Yunani yaitu “Zeo” berarti mendidih dan “Lithos” berarti batu, sehingga zeolite memiliki arti batu didih. Penyebutan batu didih dilakukan setelah mengamati zeolit yang dipanaskan dengan uap, bereaksi menjadi mineral yang tampak mendidih karena terjadi penguapan air yang berlangsung cepat pada zeolite. Proses penguapan air tersebut terjadi akibat struktur zeolit yang berongga terbuka sehingga molekul yang mengisi rongga zeolit dapat saling bertukar dengan molekul atau ion lain disekitar lingkungan reaksi (Moshoeshoe, dkk., 2017). Molekul zeolite tersusun atas senyawa  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  dan  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  yang dihubungkan oleh oksigen sehingga membentuk struktur tetrahedral. Komposisi umum struktur zeolite adalah (Cardenas, 2019):



dimana  $a$  merepresentasikan kation logam alkali dan logam alkali tanah,  $b$  merepresentasikan valensi kation,  $c$  merepresentasikan jumlah air untuk kristalisasi per unit sel. Adapun  $a$  merepresentasikan jumlah total  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  dan  $y$  merepresentasikan jumlah total dari  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Jumlah muatan kisi yang bersifat negatif dapat dinetralkan dengan adanya kation penyeimbang pada struktur zeolit. Kation penyeimbang tersebut dapat berupa logam alkali atau alkali tanah seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  dan dalam beberapa zeolit lain juga ditemukan kation

penyeimbang seperti  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , dan  $\text{Ba}^{2+}$  (Armbruster, 2001). Ion-ion tersebut terikat oleh ikatan elektrostatik lemah dan berada di permukaan luar zeolite sebagaimana ditampilkan pada Gambar 2.1 (Moshoeshoe, dkk., 2017).



Gambar 2.1 Struktur kerangka 2D zeolit dengan kation penyeimbang (Moshoeshoe, dkk., 2017)

Mengacu pada database Asosiasi Zeolit Internasional, tipe struktur Zeolit telah diklasifikasikan sesuai dengan topologi kerangkanya dengan kode tipe berupa tiga huruf seperti contoh tipe MFI untuk zeolit ZSM-5 dan zeolit silikalit-1, tipe LTA untuk Zeolit A, dan tipe FAU untuk zeolit X dan Y (Cardenas, 2019). Spesifikasi struktur zeolite mampu memunculkan keunikan sifat seperti struktur yang cenderung stabil meskipun dipanaskan pada suhu  $600^{\circ}\text{C}$  dan tahan terhadap reaksi reduksi oksidasi (Las & Zamroni, 2002). Struktur Kerangka dengan kation penyeimbang yang dimilikinya juga dapat digunakan sebagai *ion-exchanger* dengan dengan cara melepas kation sehingga terbentuk spesies Oksigen reaktif. Reaktifitas tersebut dapat dimanfaatkan untuk mengikat kation lain seperti halnya mengikat kandungan Fe dalam air sumur (Mugiyantoro, dkk., 2017).

Pengelompokan zeolit dapat juga dilakukan berdasarkan jumlah rasio mol Si/Al, yaitu zeolit dengan silika rendah (rasio mol Si/Al = 1-2), silika sedang (rasio mol Si/Al = 3-10), dan silika tinggi (rasio mol Si/Al = 10- $\infty$ ). Rasio mol Si/Al akan

berpengaruh terhadap sifat permukaan zeolit. Zeolit dengan kadar silika rendah cenderung bersifat hidrofilik yang menjadikannya berinteraksi kuat apabila direaksikan dengan molekul yang bersifat polar seperti air. Sedangkan zeolit dengan kadar silika tinggi cenderung bersifat hidrofobik dan lebih mudah bereaksi dengan senyawa *Volatile Organic Compounds* (VOC) (Wang, dkk., 2019). Molekul VOC biasa dihasilkan dari aktivitas penguapan bahan bakar, aplikasi pupuk dan pestisida, penyimpanan minyak bumi, industri farmasi, ekstraksi makanan, dan lain-lain (Pandey & Yadav, 2018). Keseragaman pori yang dimiliki oleh zeolit menjadikannya material yang unggul untuk digunakan sebagai katalis. Klasifikasi jenis-jenis pori zeolit telah dilaporkan oleh IUPAC sebagai berikut (Everett & Koopal, 1971):

Mikropori yaitu dengan ukuran dimensi pori  $\leq 2 \text{ nm}$  ( $20\text{\AA}$ )

Mesopori yaitu dengan ukuran  $2 \text{ nm}$  ( $20\text{\AA}$ )  $< \text{dimensi pori} \leq 50 \text{ nm}$

Makropori yaitu dengan dimensi pori  $\geq 50 \text{ nm}$

Adapun berdasarkan mikroporositasnya, zeolit masih dapat dibagi menjadi beberapa tipe pori sebagaimana dalam Tabel 1.

Tabel 2.1 Klasifikasi Ukuran Pori Berdasarkan Mikroporositas (Vinaches, dkk., 2017).

Ukuran pori	Jumlah Cincin	Diameter Pori ( $\text{\AA}$ )	Contoh
Kecil	8	4	PST-1(NAT)
Sedang	10	5,5	ZSM-5 (MFI)
Besar	12	7,5	ZSM-12(MTW)
Sangat Besar	>12	>7,5	CIT-5(CFI)

Ditinjau dari asalnya, zeolit dibedakan menjadi zeolit alam dan zeolit sintetis. Zeolit alam adalah zeolit yang terbentuk secara hidrotermal alami akibat dari proses kimia fisika yang terjadi pada batuan dan sebagian besar

pembentukannya melalui proses vulkanik. Beberapa zeolit alam seperti klinoptilolit dan mordenit banyak digunakan di bidang lingkungan dan pertanian seperti pengolahan air limbah dari ion logam berat atau ion ammonium dalam limbah kota karena selektifitasnya yang tinggi terhadap ion ammonium dan ion logam berat. Zeolit sintetis merupakan zeolit yang dibuat sedemikian rupa dengan teknik sintesis yang dibuat menyerupai proses hidrotermal alam dengan penggunaan suhu atau tekanan tinggi dari precursor alami atau sintetis (Król, 2020).

## 2.2 Zeolit Socony Mobile (ZSM-5)

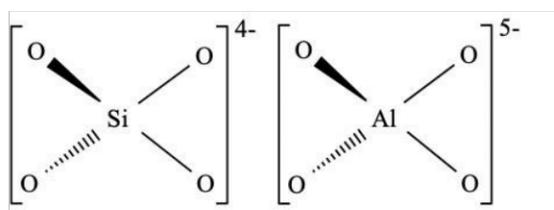
Salah satu zeolit sintetis yang sering diaplikasikan di banyak bidang adalah *Zeolit Socony mobile-5* atau ZSM-5. Deskripsi ZSM-5 mengacu pada *International zeolite Assiciation* telah dijelaskan dalam Tabel 2.2.

Tabel 2. 2 Struktur ZSM-5 (IZA-SC, 2017; Madawagreh, 2018)

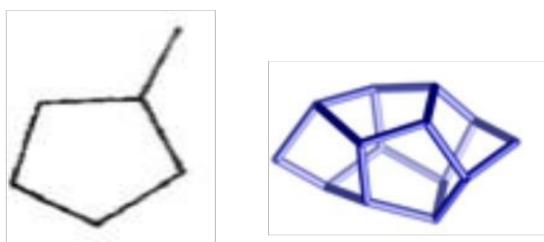
Nama IUPAC	Zeolite Socony Mobile-5 atau ZSM-5
Rumus molekul	$[Na_x(H_2O)_{16}][Al_xSi_{96-x}O_{192}] - MFI (x < 27)$
Isotop	Silikat-1 ( $Si/Al = \alpha$ ); Boralit ; TS-1; (Si, Ge)-MFI
Densitas Kerangka	17,9 T/1000Å <sup>3</sup>
Saluran	Topologi pembukaan pori > 6 cincin 3 dimensi
Konstanta kisi	$a = 20,1\text{Å}, b = 19,9\text{Å}, c = 13,40\text{Å}$

Zeolit ZSM-5 memiliki struktur yang umumnya dimiliki oleh zeolit lain seperti PBU, SBU, dan CBU. Sebagai ciri khas, struktur *Primary building Units* (PBU) ZSM-5 tersusun atas  $(SiO_4)^{4-}$  dan  $(AlO_4)^{5-}$  tetrahedral sebagaimana ditampilkan pada Gambar 2.2, yang kemudian membentuk struktur *secondary building units* (SBU) dengan atom oksigen sebagai penghubung antar PBU sebagaimana Gambar 2.3. Struktur sekunder 5-1 yang telah terbentuk kemudian saling berikatan membentuk polyhedral unit t-pentasil yang disebut dengan *Composit Building Unit* atau CBU. Struktur komposit tersebut kemudian akan

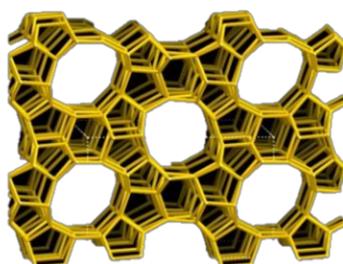
membentuk kerangka ZSM-5 yaitu zeolite tipe MFI seperti pada Gambar 2.4 (Moshoeshoe et al., 2017; IZA-SC, 2017). Gabungan PBU dan SBU dari zeolit yang memiliki rentang rasio mol Si/Al = 10-200 ini menghasilkan kerangka zeolit dengan dua jenis saluran yaitu, saluran sinusoidal dengan ukuran pori 5,1 x 5,5 Å dan saluran lurus dengan ukuran pori 5,3 x 5,6 Å sebagaimana ditampilkan pada Gambar 2.5 dengan cincin 10 yang ditentukan oleh jumlah atom oksigen dalam cincin (Cardenas, 2019).



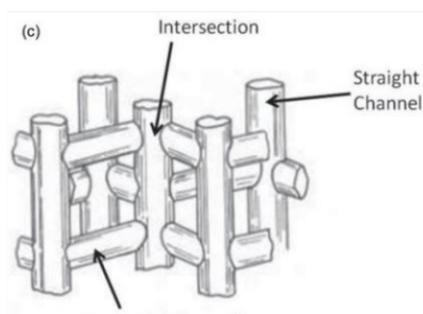
Gambar 2.2 PBU ZSM-5 dari silika dan alumina tetrahedral (Moshoeshoe, dkk., 2017)



Gambar 2.3 a) SBU 5-1 ZSM-5 dan b) SBU Pentasil ZSM-5 (Moshoeshoe et al., 2017)



Gambar 2.4 Struktur ZSM-5 Tipe MFI (IZA-SC, 2017)



Gambar 2.5 Saluran dan Pori MFI (Brodu, dkk., 2015)

Sifat fisikokimia ZSM-5 dipengaruhi oleh komposisi dan sifat reaktan, alkalinitas, suhu, waktu kristalisasi, agen pengarah struktur, dan jumlah air. Adapun ukuran kristalnya dapat dipengaruhi oleh proses *aging*, suhu, dan pengadukan (Shirazi, dkk., 2008). Keunikan strukturnya memberikan sejumlah sifat seperti selektivitas bentuk dan tingkat hidrasi yang tinggi, dan kristalinitas yang baik sehingga dapat digunakan sebagai molekul adsorben, *ion-exchanger*, dan katalis (Król, 2020). Zeolit ZSM-5 juga sering digunakan sebagai katalis heterogen karena memiliki porositas yang menghasilkan selektivitas produk dan stabilitas termal yang baik. Modifikasi pori-pori ZSM-5 dan penambahan oksida logam seperti MoO<sub>x</sub>/HZSM-5 dapat meningkatkan aktivitas katalitik konfersi biomassa senyawa model lignin DPE menjadi fenol dan Vanilin (Ramadhani, dkk., 2022). Zeolit sebagai mineral dengan banyak manfaat dan keunikan sifatnya perlu diteliti lebih lanjut sebagaimana Firman Allah SWT. dalam surat Al-Jatsiyah ayat 13 yang berbunyi:

وَسَخَّرَ لَكُمْ مَّا فِي السَّمٰوٰتِ وَمَا فِي الْاَرْضِ جَمِيعًا مِّنْهُ ۗ اِنَّ فِيْ ذٰلِكَ لٰٰيٰتٍ لِّقَوْمٍ يَّتَفَكَّرُوْنَ

Artinya : “Dan Dia telah menundukkan untukmu apa yang di langit dan apa yang di bumi semuanya, (sebagai rahmat) daripada-Nya. Sesungguhnya pada yang demikian itu benar-benar terdapat tanda-tanda (kekuasaan Allah) bagi kaum yang berfikir”. (Al-Jatsiyah [45]:13).

Menurut Shihab (2000), Allah SWT. Telah menundukkan apa yang ada di langit dan bumi untuk manusia agar memahami bahwa terdapat tanda-tanda dan kekuasaan Allah yang besar bagi orang-orang yang berpikir. Proses berpikir itulah yang kemudian hendaknya dikembangkan dan didalami baik melalui dan juga penelitian. Sebagaimana penelitian sintesis zeolit ZSM-5 ini. Tanda-tanda tersebut dapat dijumpai dalam zeolit yang memiliki struktur berpori dan berongga, sehingga menciptakan ruang gerak yang bebas bagi air dan molekul dengan ukuran yang sesuai pori zeolit. Menurut Dur (2018), zeolit dengan keadaan normal mampu mengikat molekul air dan akan kehilangan molekul air ketika mengalami pemanasan diatas suhu 100°C. Sungguh besar kuasa Allah SWT. yang telah menciptakan segala sesuatu tidak sia-sia firman-Nya dalam surat al-Imran ayat 191 yang berbunyi :

الَّذِيْنَ يَذْكُرُوْنَ اللّٰهَ قِيَامًا وَفُجُوْدًا وَّعَلٰى جُنُوْبِهِمْ وَيَتَفَكَّرُوْنَ فِيْ خَلْقِ السَّمٰوٰتِ وَالْاَرْضِ ۗ رَبَّنَا مَا خَلَقْتَ هٰذَا بٰطِلًا ۗ سُبْحٰنَكَ فَقِنَا عَذَابَ النَّارِ

Artinya : “ yaitu orang-orang yang mengingat Allah dan sambal berdiri, duduk atau berbaring, dan mereka memikirkan tentang penciptaan langit dan bumi (seraya berkata), “ya Tuhan kami, tidaklah engkau menciptakan semua ini sia-sia. Maha suci Engkau, lindungilah kami dari azab neraka” (Al-Imran [3]:191).

Menurut Shihab (2000), dalam Tafsirnya, ayat tersebut menjelaskan bahwasanya Allah adalah tempat berdzikir dan Objek berpikir makhluk-makhluknya adalah fenomena-fenomena alam. Hal tersebut berarti mengenal Allah lebih banyak dilakukan dengan kalbu karena Akal memiliki kebebasan dalam memikirkan banyak hal, hanya saja terbatas dalam memikirkan Dzat Allah. Sesuai dengan penjelasan tafsir, manusia yang telah diberikan akal hendaknya mempergunakan untuk memahami fenomena alam yang terjadi atas kuasa Allah untuk meningkatkan keimanan dan ketakwaan kepada-Nya. Sebagaimana Zeolit, mineral yang mempunyai banyak manfaat dan keunikan yang dapat diteliti lebih lanjut untuk meningkatkan pengetahuan yang berintegritas keislaman.

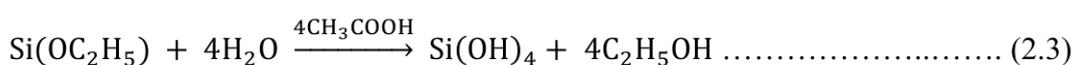
### **2.3 Sintesis ZSM-5**

Sintesis zeolit sangat bergantung pada komposisi reaktan dan kondisi sintesis seperti waktu, suhu, tekanan, dan pH (Król, 2020). Zeolit disintesis dengan precursor utama yaitu silika dan alumina. Sumber silika yang digunakan dalam penelitian ini adalah Tetraetil ortosilikat (TEOS). Pemanfaatan TEOS telah banyak dilakukan untuk sintesis zeolit, baterai tabung nano, dan organosilika mesopori bifungsional (Nguyen, dkk., 2019). TEOS yang termasuk dalam senyawa alkoksasilan dipilih karena memiliki ikatan Si-OR reaktif yang dapat bereaksi dan menghasilkan senyawa  $\text{SiO}_2$  sehingga dapat dijadikan sumber silika untuk sintesis ZSM-5. Proses hidrolisis alkoksasilana terjadi sesuai dengan mekanisme nukleofilik, dimana molekul air akan terdisosiasi menghasilkan ion  $\text{OH}^-$  yang kemudian akan menyerang atom silikon dan menggantikan posisi gugus alkoksida (OR). Setelah hidrolisis pertama, reaksi hidrolisis gugus lain akan berlangsung

cepat dan diikuti dengan reaksi kondensasi  $\text{Si(OH)}_4$  menghasilkan silika. Secara umum reaksi hidrolisis dan kondensasi alkoksisilan adalah sebagai berikut (Chen, dkk., 1996):



Homogenisasi campuran alkoksisilan dapat dibantu dengan pelarut alkohol karena sifatnya yang tidak bisa larut dengan mudah dalam air. Senyawa basa atau asam yang digunakan sebagai katalis didalam reaksi juga berpengaruh terhadap produknya. Produk gel akan terbentuk ketika katalis yang digunakan bersifat asam, sedangkan produk sol akan terbentuk ketika katalis yang digunakan bersifat basa (Chen, dkk., 1996). TEOS yang terhidrolisis akan membentuk senyawa *intermediet* berupa gugus silanol Si-OH yang selanjutnya mengalami kondensasi dan membentuk gugus siloksan Si-O-Si (Sembiring, 2017). Berikut reaksi TEOS menghasilkan Silika dengan katalis asam asetat (De, dkk., 2000):



Sumber alumina yang digunakan dalam sintesis ZSM-5 adalah Natrium Aluminat. Alumunium memiliki peran penting dalam mengontrol laju reaksi. Laju reaksi kristalisasi ZSM-5 berlangsung cepat ketika kadar alumunium yang digunakan lebih sedikit atau rendah. Sistem kerangka zeolit MFI akan terganggu dan sulit terbentuk ketika mengandung alumunium yang lebih banyak di dalam sistemnya. Adapun kation  $\text{Na}^+$  akan bertindak sebagai kation penetral muatan

dalam larutan produk sintesis zeolit (Jacobs & Martens, 1987). Rasio mol Si/Al tinggi akan menjadikan sistem memiliki viskositas larutan yang tinggi sehingga laju reaksi menjadi lebih rendah. (Jacobs & Martens, 1987). Dilaporkan oleh Shirazi, dkk., (2008) dalam penelitiannya yang telah mensintesis ZSM-5 dengan variasi rasio mol Si/Al 10, 20, 30, 40, dan 50. Berdasarkan hasilnya, diketahui bahwa jumlah rasio mol Si/Al yang digunakan dapat mempengaruhi ukuran kristal, morfologi, luas permukaan, dan keasaman. Luas permukaan ZSM-5 mengalami peningkatan dengan meningkatnya rasio mol. Sedangkan tingkat keasaman zeolit mengalami penurunan dengan meningkatnya rasio molar Si/Al.

Suhu dan waktu kristalisasi juga memiliki pengaruh yang penting dalam sintesis zeolit. Hal tersebut dikarenakan waktu dan suhu dapat bertindak sebagai parameter kontrol untuk proses nukleasi dan pertumbuhan kristal zeolit. Ada dua macam proses nukleasi yang terjadi saat sintesis, yaitu nukleasi primer yang terjadi pada saat proses *aging* dan nukleasi sekunder yang terjadi pada saat pertumbuhan kristal. Pada proses pertumbuhan, laju nukleasi akan meningkat cepat ketika suhu dinaikkan, sehingga menyebabkan pertumbuhan kristal berlangsung lebih cepat. Adapun ketika waktu kristalisasi dinaikkan, proses difusi spesies pada permukaan kristal juga mengalami kenaikan. Oleh karena itu, penggunaan suhu tinggi dapat mengurangi waktu sintesis dan juga sebaliknya ketika suhu yang digunakan rendah maka waktu yang diperlukan cenderung lebih panjang agar produk yang dihasilkan memiliki kemurnian yang baik (Sadeghpour, dkk., 2020). Muhammad, dkk., (2014) berhasil mensintesis ZSM-5 dengan variasi rasio mol Si/Al 30, 40, dan 60 pada suhu 90°C selama 5 hari. Produk zeolit yang terbentuk memunculkan puncak khas ZSM-5 pada difraktogramnya yaitu  $2\theta = 7 - 9^\circ$  dan  $23 - 24^\circ$ . Proses kristalisasi

dapat terjadi dengan baik di kondisi tersebut dikarenakan pengaruh penggunaan rasio  $Na_2O/Al$  dan rasio mol Si/Al yang lebih besar dari 20. Berdasarkan hasil sintesis juga diketahui bahwa banyaknya kandungan Natrium dalam campuran reaktan akan meningkatkan kristalinitas dan mempersingkat waktu kristalisasi.

### **2.3.1 Metode Hidrotermal**

Pada umumnya, zeolit disintesis dengan metode hidrotermal dari prekursor aluminosilikat dalam larutan yang bersifat basa dengan suhu 8-200°C selama 1-20 hari (Pan dkk., 2019). Hidrotermal didefinisikan sebagai suatu proses yang terjadi pada saat pembentukan mineral di sekitar sumber panas bumi akibat adanya terjadinya injeksi magma terhadap air sehingga terjadi kristalisasi yang dipengaruhi oleh tekanan, suhu, dan larutan magma. Adapun metode sintesis Hidrotermal memiliki prinsip kerja berupa pemanasan prekursor dalam alat tertutup dengan pelarut air yang dipengaruhi oleh suhu dan tekanan tinggi untuk memperoleh fase kristal sampel yang dibutuhkan (Cundy & Cox, 2005). Metode ini memiliki keunggulan seperti produk padatan dapat langsung diperoleh dari larutan akibat proses pemanasan dengan suhu tinggi. Akan tetapi, metode tersebut memiliki kelemahan seperti waktu reaksi panjang di atas 24 jam (Putri, 2018).

Berbagai jenis material telah berhasil disintesis dengan metode hidrotermal seperti Zeolit ZSM-5. Sebagaimana penelitian yang dilakukan oleh Sivalingam dan Sen (2020) yang berhasil mensintesis ZSM-5 nanokristal dengan metode hidrotermal dan dapat digunakan sebagai penghilang zat warna kristal violet. Berdasarkan hasil data, diketahui puncak ZSM-5 muncul di  $2\theta = 7,92; 23,07; 23,23; 23,65; 23,91; \text{ dan } 24,37$  sesuai dengan JCPDS no: 01-085-1208. Produk yang dihasilkan sebesar 87% dengan ukuran kristal rata-rata 8,5 nm.

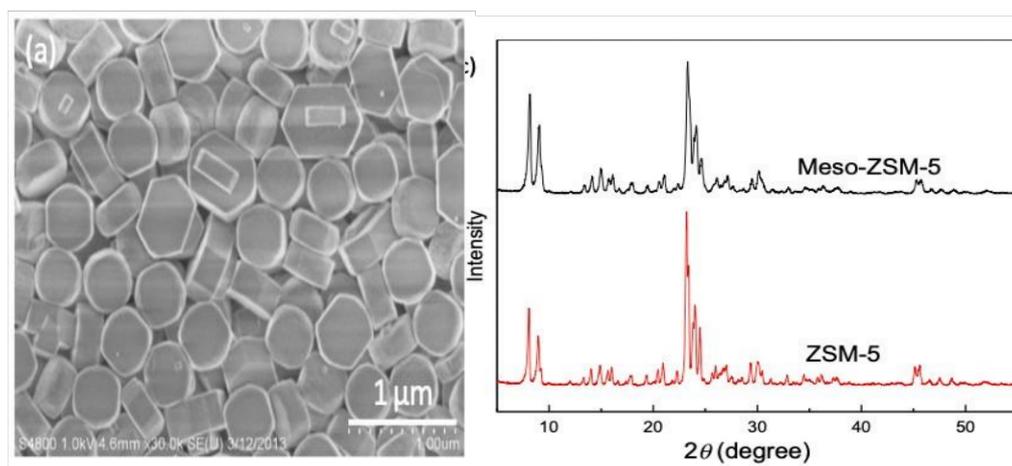
### 2.3.2 Metode Hidrotermal-Kristalisasi Padat

Sintesis padat merupakan metode sintesis produk kimia dengan cara mereaksikan padatan menggunakan suhu tinggi. Metode ini umumnya digunakan untuk mensintesis senyawa seperti oksida logam, aluminosilikat, karbonat, hidroksida, oksalat, alkoksida, oksida kompleks, dan lain-lain. Proses sintesis metode padat ditandai dengan proses pemanasan suatu campuran logam pada suhu tertentu yang kemudian mengalami pendinginan (penganilan) dan penggerusan untuk meningkatkan homogenitas reaktan (Buekenhoudt, dkk., 2010).

Penggabungan sintesis metode hidrotermal dan kristalisasi padat dilakukan dengan dua Langkah yaitu pembentukan aluminosilikat dan proses kristalisasi zeolit. Proses pembentukan gel terjadi dari adanya proses kopolimerisasi prekursor yaitu silikat dan aluminat. Adapun proses kondensasi gel zeolite dapat dilakukan menggunakan metode hidrotermal dengan suhu antara 60°C-100°C selama beberapa waktu (Smart E & Moore A, 2012). Gel yang diperoleh setelah proses penguapan pelarut pada saat penuasaan akan melalui proses kristalisasi padat dengan cara penggerusan dan pemanasan menggunakan reaktor hidrotermal tanpa adanya pelarut. Proses kristalisasi akan merubah aluminosilikat amorf menjadi satu kesatuan ensambel besar dengan interaksi padat-padat yang bersifat lemah, sehingga pola kristal baru yang terbentuk akan menyesuaikan dengan pola kristal awal yang kemudian menjadi suatu kristal produk zeolit (Wang, dkk., 2017).

Sintesis dengan metode tersebut telah berhasil dilakukan oleh Wang dkk., (2017) dengan dua macam tahapan proses. Tahap pertama adalah dilakukan pembuatan gel aluminosilikat kemudian gel dibiarkan satu malam dalam suhu ruang untuk menguapkan pelarut. Gel yang telah kering kemudian dihaluskan dan dimasukkan ke dalam autoklaf untuk proses kristalisasi dengan suhu di bawah 100°C dan waktu yang telah disesuaikan. Tahap kedua yaitu proses *aging* dan dilanjutkan dengan pemindahan sampel ke dalam autoklaf untuk dikristalisasi dengan metode hidrotermal dan dikalsinasi tanpa adanya penambahan pelarut air. Hasil produk sintesis menunjukkan adanya kemurnian tinggi pada produk sintesis ZSM-5 yang dapat dilihat dari difraktogram dan keseragaman bentuk struktur hexagonal pada Gambar 2.6. Hasil grafik isoterm adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> dari produk ZSM-5 menunjukkan tipe I mikropori untuk ZSM-5 konvensional dan tipe IV menunjukkan tipe mesopori.

Gambar 2.6 Difraktogram dan Citra SEM ZSM-5 hidrotermal-kristalisasi

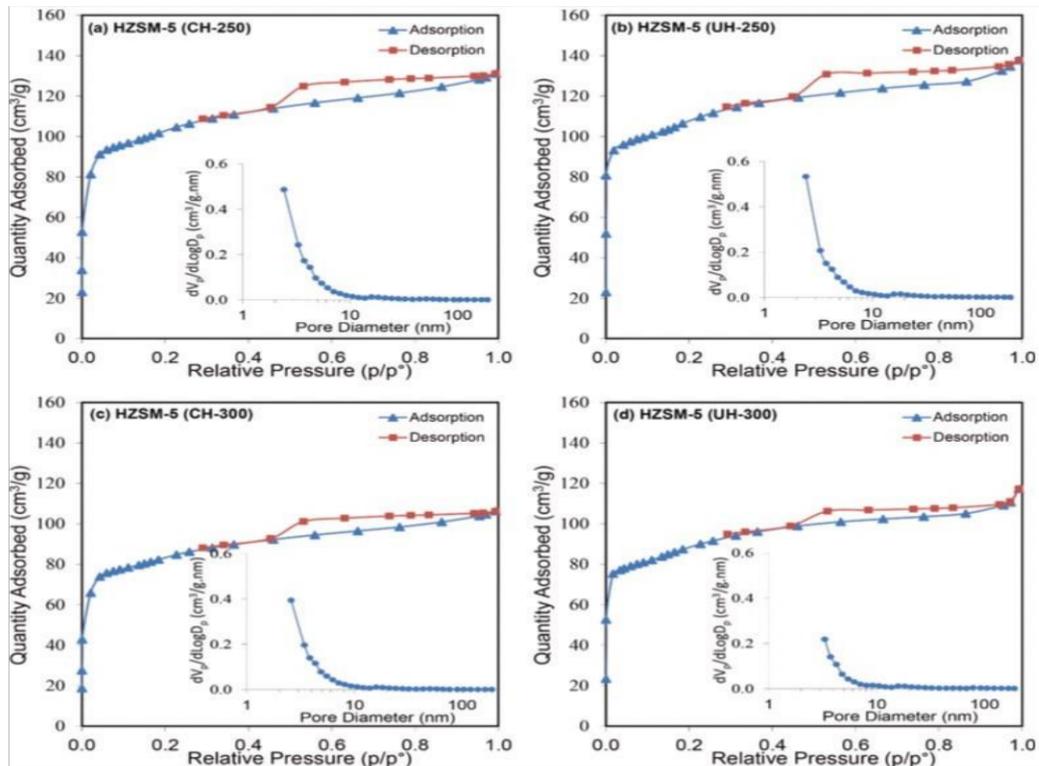


padat (Wang dkk., 2017)

### 2.3.3 Metode Hidrotermal-Ultrasonik

Sintesis ultrasonik merupakan metode sintesis dengan memanfaatkan gelombang ultrasonik yang dapat digunakan untuk memecah partikel sampel sehingga diperoleh stabilitas tinggi dari nanopartikel produk dengan waktu yang singkat (Leena & Srinivasan, 2015). Spektrum sonik dapat dibagi menjadi tiga bagian frekuensi yaitu ultrasonografi daya tinggi frekuensi rendah (20-100 kHz), ultrasonografi daya menengah frekuensi tinggi (100 kHz-1 MHz), dan ultrasonografi daya rendah frekuensi tinggi (1-10 MHz) (Mohamed, 2016). Ketika gelombang ultrasonik dikenakan pada zat cair-padat, rambatan gelombang akan menyebabkan tekanan balik menjadi tinggi (kompresi) dan tekanan siklus menjadi rendah (penjernihan). Proses tersebut memunculkan gelembung-gelembung vakum atau rongga dalam cairan yang kemudian mengakumulasi energi ultrasonik. Pada saat penyerapan energi yang dilakukan oleh gelembung telah maksimal, gelembung-gelembung tersebut akan terpecah dan melepaskan energi di dalamnyadengan waktu yang sangat cepat sehingga disebut dengan fenomena kavitasi akustik (Yit Siew, dkk., 2019). Gelombang kejut dari pelepasan energi yang mengenai partikel tersebut akan menyebabkan tumbukan antar partikel berkecepatan tinggi dan juga menyebabkan fragmentasi yang dapat meningkatkan luas permukaan sehingga laju reaksi mengalami peningkatan (Suslick & Price, 1999). Pada kasus sintesis zeolit, gelombang ultrasonik dapat mempercepat proses pelarutan Si/Al, sehingga meningkatkan kekuatan tekanan dan stabilitas termal geopolymer. Selain itu, gelombang tersebut juga dapat meningkatkan polikondensasi, memperkuat ikatan antar permukaan partikel, dan meningkatkan pembentukan fase semi-kristal hingga kristalin (Askari, dkk., 2012).

Zeolit umumnya disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan durasi waktu yang panjang. Adanya bantuan ultrasonik dalam sintesis hidrotermal dilakukan dengan tujuan melakukan perubahan rute sintesis guna mengontrol waktu reaksi agar lebih cepat dibandingkan reaksi dengan metode hidrotermal biasa. Sintesis dengan bantuan ultrasonic dianggap sebagai langkah yang ramah lingkungan dan lebih menguntungkan karena adanya peningkatan pada laju reaksi dan kemurnian produk, hasil yang diperoleh lebih banyak, dan sebagai metode yang baik untuk reaksi homogen dan heterogen (Majhi, 2021). Hal tersebut dibuktikan oleh penelitian Sadeghpour dkk., (2021), produk zeolit yang disintesis dengan metode hidrotermal berbantuan ultrasonik telah berhasil disintesis dengan suhu 250°C dengan waktu 3 jam yang menghasilkan struktur hexagonal ZSM-5 dan sesuai dengan kemurnian fasa JCPDS No. 01-085-0794. Diketahui juga dari hasil adsorpsi Nitrogen bahwa produk yang dihasilkan memiliki ukuran mesopori yang sama dengan diameter 2-10 nm. Pada Gambar 2.7, diketahui sampel HZSM-5 (UH-250) memiliki luas permukaan dan volum total yang lebih tinggi dibandingkan dengan produk lain.



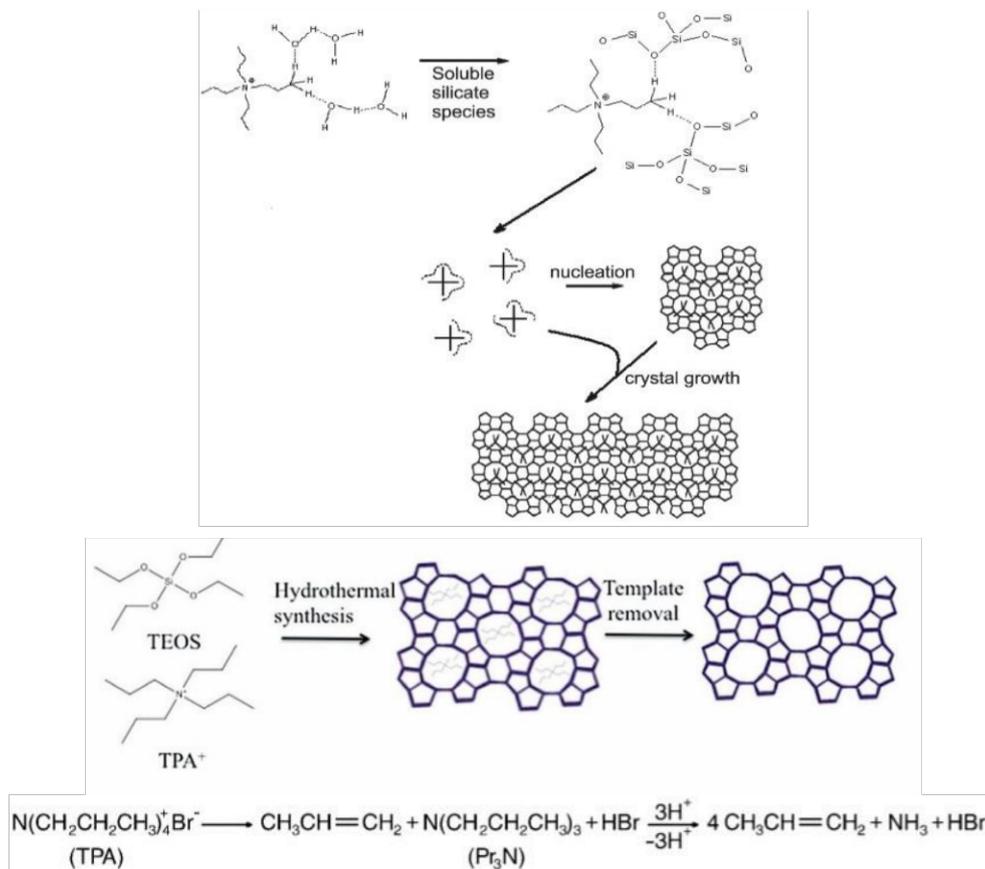
Gambar 2.7 Adsorpsi/desorpsi isoterms dan distribusi ukuran pori a) HZSM-5(CH-250), b) HZSM-5(UH-250), c) HZSM-5 (CH-300) dan d) HZSM-5 (UH-300) (Sadeghpour dkk., 2021)

## 2.4 Template Organik *Tetrapropylammonium Hidroksida* (TPAOH)

Agan pengarah struktur organik dapat berperan sebagai pengarah struktur pada tahap nukleasi dan pertumbuhan kristal. *Template* organik yang umum digunakan pada zeolit tipe MFI adalah TPAOH dan TPABr. Kation ammonium seperti ion Tetrapromilammonium (TPA)<sup>+</sup> yang terdapat dalam agan pengarah struktur, dapat mempengaruhi proses pembentukan struktur MFI dengan cara berinteraksi kuat dengan gel aluminosilikat dan mengisi saluran guna menyeimbangkan muatan dan kerangka MFI sebagaimana ditampilkan pada Gambar 2.8 (Ma, dkk., 2018). Template pada akhir sintesis akan dikalsinasi guna memperoleh porositas zeolit yang sesuai. Ion OH<sup>-</sup> dalam reaksi juga dapat menjadi

kontrol laju pertumbuhan gel selama proses hidrotermal. Pada konsentrasi ion  $\text{OH}^-$  tinggi, proses kristalisasi akan menghasilkan pembentukan kristal yang lebih kecil (Jacobs & Martens, 1987).

Template TPAOH memiliki kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan *template* lain. Rata-rata ukuran kristal meningkat dengan urutan *template* TPAOH > TBAOH > TEAOH > TMAOH (Fouad, dkk., 2006). Penggunaan *template* dalam sintesis ZSM-5 lebih disarankan karena mampu menghasilkan diameter pori, luas permukaan dan kemurnian produk yang lebih tinggi dibandingkan sintesis tanpa *template* (Narayanan, dkk., 1998). Rustam, dkk., (2013) berhasil mensintesis ZSM-5 dengan menggunakan *template* organik TPAOH dan TPABr. Hasil tersebut menunjukkan bahwa ZSM-5 yang diperoleh dengan *template* TPAOH memiliki kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan *template* TPABr. Hal ini disebabkan karena tingginya konsentrasi ion hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) pada *template* TPAOH. Disebutkan pula bahwa konsentrasi ion hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) yang tinggi pada *template* TPAOH dapat mempercepat proses kelarutan Silica sehingga menyebabkan transformasi dari fasa amorf ke fasa kristalin lebih cepat dibandingkan *template* TPABr.

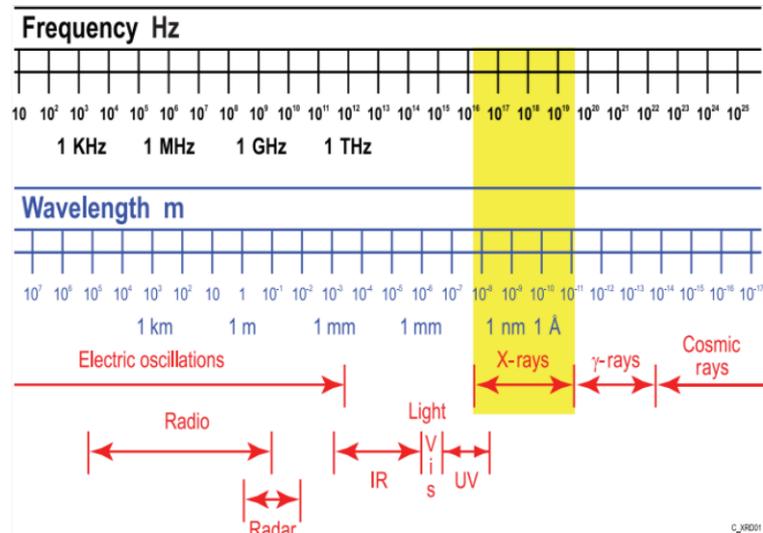


Gambar 2.8 Reaksi dan persamaan templat organik sebelum dan setelah kalsinasi (Lehman & Larsen, 2014).

## 2.5 Karakterisasi Sampel ZSM-5

Hasil sintesis ZSM-5 kemudian dikarakterisasi menggunakan beberapa instrument seperti XRD, SEM, dan Adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub>. Karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* dilakukan untuk mengetahui sifat-sifat suatu material seperti komposisi fasa, struktur kristal, kemurnian sampel baik sampel serbuk, padatan maupun cair. Sinar X merupakan gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang di antara sinar-γ dan sinar UV dengan rentang 0,01-10 nm dan rentang energi 0,125- 125 keV sebagaimana ditampilkan pada Gambar 2.9. (PANalytical, 2013). Teknik analisis XRD dapat digunakan untuk analisis mineral,

logam, semikonduktor, keramik, polimer, plastik dan juga banyak diaplikasikan dalam industri, mikroelektronika, dan pembangkit listrik (Ali, 2022).

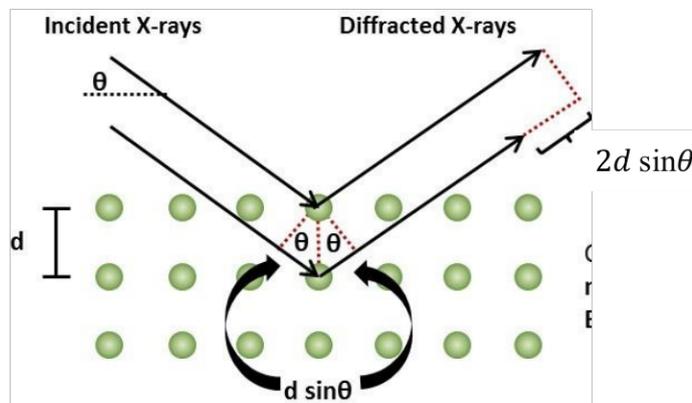


Gambar 2.9 Panjang Gelombang dan Frekuensi Radiasi Elektromagnetik (PANalytical, 2013)

Ketika sinar-X mengenai suatu sampel padat, sinar-X tersebut akan dihamburkan oleh elektron-elektron yang mengelilingi atom sampel sebagaimana ditampilkan pada Gambar 2.10. Gelombang tersebut akan dipancarkan ke berbagaiarah dengan sifat interferensi konstruktif atau destruktif. Interferensi konstruktif yang terbentuk dari sinar-x yang tersebar disebut difraksi. Pembentukan interferensi konstruktif dapat terjadi ketika sinar-X berinteraksi dengan material kristalin yaitu material dengan susunan struktur atom yang teratur dengan periodik berulang pada benda padat. Suatu sampel dengan periodisitas lebih pendek dapat menghasilkan sudut difraksi yang lebih besar dan sebaliknya (Fultz, 2013). Pada struktur amorf, susunan atom yang berada didalamnya tidak memiliki susunan periodik, sehingga menyebabkan terbentuk puncak-puncuk luas dalam pola difraksi dan bukan puncak yang tajam dan jelas

pada sudut difraksi (PANalytical, 2013). Berdasarkan teori Bragg, bidang atom pada kisi kristal diasumsikan berlapis-lapis. Nilai  $d$  merepresentasikan jarak antar lapisan. Adapun antara sudut datang dan gelombang difraksi pada kisi kristal bernilai ekuivalen. Pada difraksi interferensi konstruktif, Panjang perbedaan lintasan menjadi sama dengan  $n\lambda$ , sehingga hukum difraksi Bragg sebagaimana berikut (Ali, 2022):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots(2.5)$$



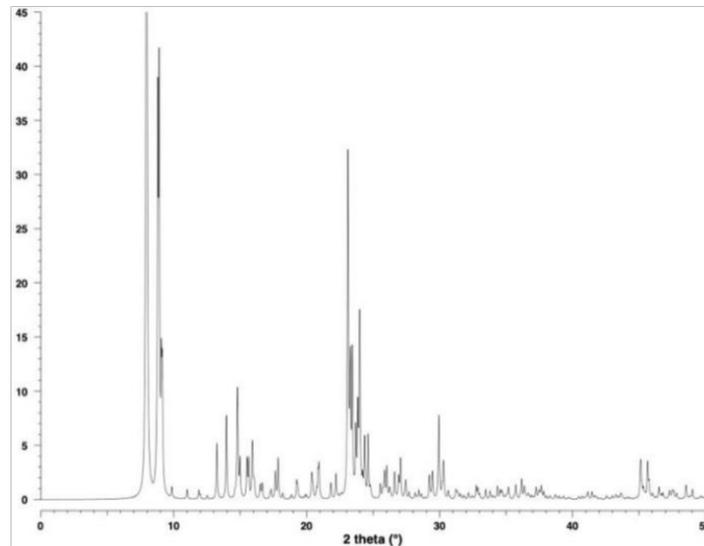
Gambar 2.10 Ilustrasi Persamaan Bragg (Anton Paar, 2023)

Hasil analisis dengan XRD dapat pula digunakan untuk menentukan ukuran kristal suatu sampel dengan fase tertentu menggunakan persamaan Debye Scherrer's sebagaimana berikut:

$$D = \frac{K''}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(2.6)$$

dimana nilai  $D$  adalah ukuran kristal,  $K$  adalah konstanta Scherrer (0,9),  $\lambda$  adalah panjang gelombang,  $\beta$  adalah nilai *Full Width at Half Maximum* (FWHM, radians), dan  $\theta$  adalah posisi puncak pada difraktogram (Bokuniaeva & Vorokh 2019). Hasil Difraktogram sampel ZSM-5 dengan puncak khas tipe MFI

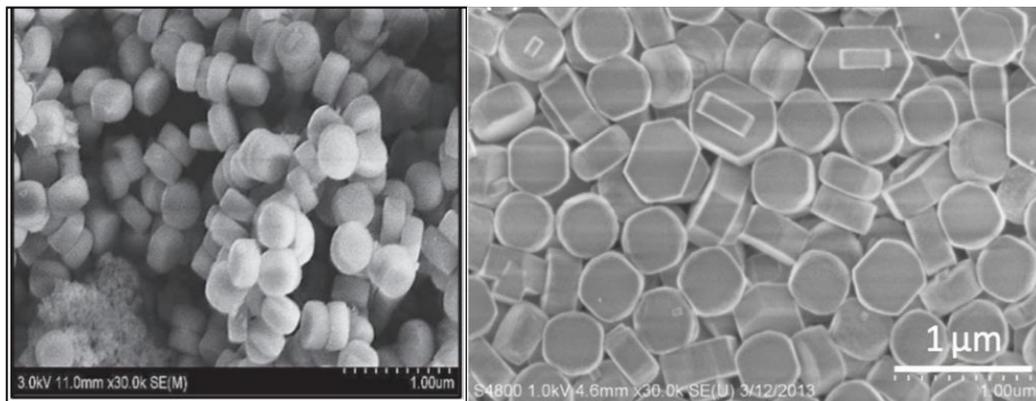
ditunjukkan pada Gambar 2.11 (Treacy & Higgins, 2001).



Gambar 2.11 Difraktogram Standart Sampel ZSM-5

Karakterisasi sampel menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan dengan teknik analisis mikroskop elektron untuk menggambarkan karakteristik morfologi dan topografi sampel. Morfologi menunjukkan bentuk dan ukuran, sedangkan topografi menunjukkan permukaan sampel seperti, tekstur kehalusan atau kekasaran. Teknik analisis ini bekerja sesuai dengan prinsip suatu sampel disinari berkas elektron yang kemudian akan berinteraksi dengan atom pada sampel, sehingga menghasilkan hamburan sinyal yang memiliki informasi tentang sampel. Sinar elektron datang dapat berinteraksi dengan sampel secara elastis atau inelastis. Hamburan elastis terjadi ketika elektron yang datang dibelokkan tanpa kehilangan energi, sedangkan hamburan inelastis terjadi ketika elektron yang datang dihamburkan melalui ionisasi dan melibatkan hilangnya energi. Intensitas sinyal yang terdeteksi kemudian diplotkan sebagai fungsi posisi probe untuk memperoleh suatu gambar citra SEM. Dua sinyal penting yang digunakan adalah

elektron sekunder (SE) dan elektron hamburan balik (BSE). Elektron sekunder merupakan elektron yang dilepaskan dari atom sampel melalui proses ionisasi dengan energi yang relatif rendah  $< \sim 25$  eV (Joy, 2019). Adapun elektron hamburan balik merupakan pembelokan elektron yang terlepas dari permukaan sampel akibat adanya muatan positif pada inti atom sampel yang berinteraksi dengan berkas elektron primer (Nanoscience, 2023). Citra SEM sampel ZSM-5 dengan morfologi kubus heksagonal ditampilkan pada Gambar 2.12 (Narayan, dkk., 2015; Wang, dkk., 2017).



Gambar 2.12 Citra SEM sample ZSM-5

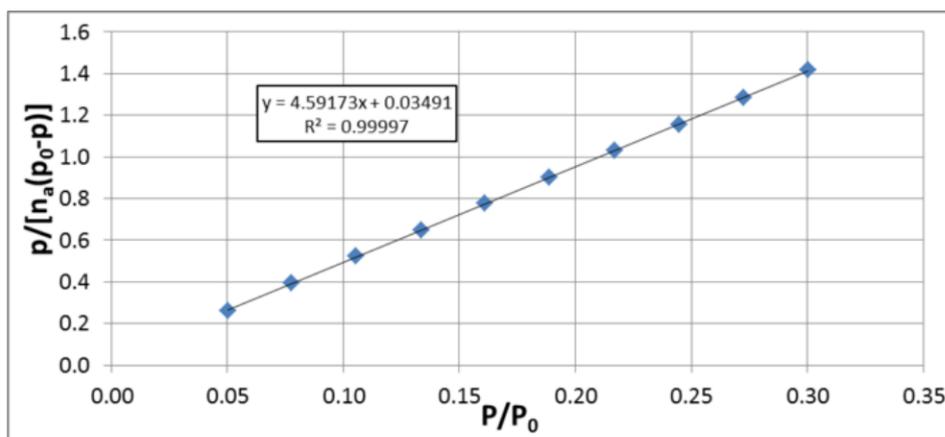
Untuk mengetahui karakteristik lain dari sampel, dilakukan analisis menggunakan adsorpsi desorpsi  $N_2$  untuk memperoleh data rata-rata diameter pori, luas permukaan, distribusi ukuran pori dengan BJH, dan volum total pori (Ulfa, 2016). Prinsip kerja dari adsorpsi-desorpsi Nitrogen adalah dengan menginteraksikan gas  $N_2$  dengan sampel padat pada suhu 77 K dengan tekanan jenuh  $N_2$  101,3 kPa. Ketika tekanan dinaikkan, gas-gas Nitrogen akan mengisi rongga yang dimiliki oleh suatu sampel atau disebut adsorpsi dan ketika tekanan diturunkan maka gas  $N_2$  yang berada dalam rongga sampel akan keluar atau disebut

desorpsi. Hal tersebut dapat memberikan data tentang pori suatu sampel dan isotherm sampel. Interaksi antar sampel dengan gas Nitrogen terjadi dengan gaya van der Waals (Bertier, dkk., 2016). Hasil isotherm dari sampel ZSM-5 tipe 1 dan ZSM-5 mesopori tipe IV ditunjukkan pada Gambar 2.14. Luas permukaan zeolit dihitung dengan persamaan BET sebagai berikut :

$$\frac{1}{n\left[\frac{P_0}{P}-1\right]} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1) P}{n_m C P_0} \dots\dots\dots(2.7)$$

- $P_0$  : Tekanan Uap Jenuh gas
- $N_m$  : Kapasitas adsorpsi monolayer
- $N$  : Jumlah adsorbat  $N_2$  yang teradsorp
- $C$  : Nilai BET
- $P$  : Tekanan yang digunakan untuk mengadsorp gas

Persamaan di atas selanjutnya diplotkan dengan data isotherm menjadi grafik kurva dengan sumbu y adalah  $P/[n(P/P_0)]$  dan sumbu x berupa  $P/P_0$ . Dari grafik regresi linier akan diperoleh nilai slope dan intersep sehingga menghasilkan persamaan garis regresi linier seperti ditunjukkan pada Gambar 2.13:



Gambar 2.13 Grafik BET (Connelly, 2017)

$$n_m = \frac{1}{S+i} \dots\dots\dots(2.8)$$

dan menghasilkan nilai C sebagai berikut :

$$C = \frac{s}{i} + 1 \dots\dots\dots(2.9)$$

Sehingga dapat digunakan untuk mengetahui luas permukaan dengan persamaan berikut :

$$S = \frac{W_m}{M} \times N \times AC_s \dots\dots\dots(2.10)$$

$$W_m = \frac{1}{s+i} \dots\dots\dots(2.11)$$

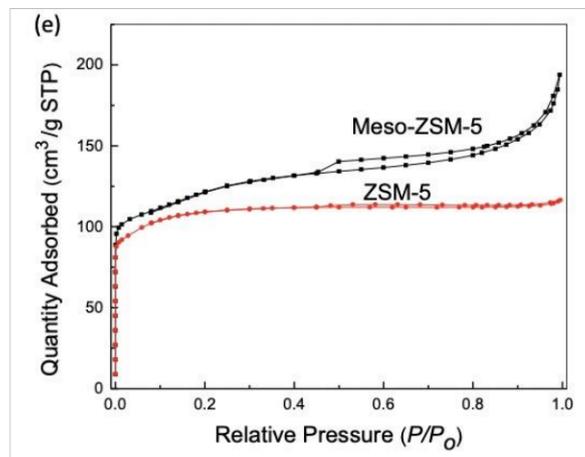
dimana :

$W_m$  : kapasitas adsorpsi monolayer

$AC_s$  : luas penampang molekul pada serapan  $N_2$  biasanya (untuk nitrogen = 0,162  $nm^2$ ).

$M$  : massa sampel

$N$  : bilangan Avogadro  $6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$



Gambar 2.14 Isoterm ZSM-5 Mikropori Tipe I dan Mesopori Tipe IV (Wang dkk. 2017)

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Waktu dan Tempat Penelitian**

Proses penelitian dilaksanakan pada bulan Maret sampai dengan Juli 2023 di laboratorium kimia Anorganik Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Karakterisasi sampel dilakukan di PT. Greenlabs Indonesia, Universitas Islam Indonesia, dan Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

#### **3.2 Alat dan Bahan**

##### **3.2.1 Alat**

Alat-alat yang digunakan pada proses penelitian ini adalah *hot plate*, *stirrer*, pipet ukur 10 ml, gelas beker, mortar dan alu, cawan penguap, spatula, gelas arloji, pipet tetes, pH universal, kertas saring, corong gelas, reaktor hidrotermal, oven, neraca analitik, bola hisap, botol semprot, tanur, krusibel, sonikator jarum, instrument XRD, instrument Adsorpsi-Desorpsi N<sub>2</sub>, dan instrument SEM.

##### **3.2.2 Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah Natrium aluminat (*NaAlO<sub>2</sub>*, 55% *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* *Sigma Aldrich*), *Tetraethyl ortosilicate* (TEOS 99%, *Sigma aldrich*), template *Tetrapopylammonium Hidroxide* (TPAOH 1M dalam *H<sub>2</sub>O*), Asam asetat Glasial, dan Aquades.

#### **3.3 Rancangan Penelitian**

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui perbandingan struktur zeolit ZSM-5 yang disintesis dengan variasi metode hidrotermal, hidrotermal-kristalisasi padat, dan hidrotermal-ultrasonik. Keseluruhan komposisi

prekursor berdasarkan prosedur Wang, dkk., (2010). Perlakuan pada sintesis metode hidrotermal dan hidrotermal kristalisasi padat mengacu pada penelitian Wang, dkk., (2017),. Metode sintesis hidrotermal-kristalisasi padat dilakukan dengan dua tahap sintesis. Tahap pertama dimulai dengan pembuatan campuran aluminosilikat dari prekursor kemudian dioven dengan suhu 80°C selama 12 jam. Tahap kedua, dilakukan penggerusan gel dan dikristalisasi selama 48 jam dengan suhu 160°C.

Metode sintesis hidrotermal berbantuan ultrasonik mengacu pada penelitian Sadeghpour dkk., (2021). Sintesis ini dilakukan dengan cara dicampurkan keseluruhan prekursor dan di-*aging* selama 24 jam. Sampel lalu diletakkan dalam sonikator jarum 20 Khz selama 25 menit dan dikristalisasi selama 48 jam dengan suhu 160°C. Keseluruhan hasil produk ZSM-5 kemudian dikeringkan dan dikalsinasi untuk menghilangkan template selama 6 jam dengan suhu 550°C. Produk kemudian dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui kemurniannya, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui morfologinya, dan Isoterm adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> untuk mengetahui luas permukaan dan distribusi ukuran pori.

### **3.4 Tahapan Penelitian**

Tahapan penelitian yang dilakukan pada penelitian ini adalah :

1. Sintesis ZSM-5 dengan metode hidrotermal.
2. Sintesis ZSM-5 dengan metode hidrotermal-kristalisasi padat.
3. Sintesis ZSM-5 dengan metode hidrotermal-ultrasonik.

4. Karakterisasi analit menggunakan instrument XRD, SEM, dan Adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub>.

### **3.5 Prosedur Penelitian**

#### **3.5.1 Sintesis ZSM-5 Rasio Si/Al 33 Rasio dengan metode Hidrotermal**

Untuk melakukan sintesis dengan metode hidrotermal dengan komposisi 0,025 TPAOH: 0,03 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 SiO<sub>2</sub>: 80 H<sub>2</sub>O, pertama-tama dicampurkan precursor Natrium aluminat dan template TPAOH ke dalam aquades 57,2 mL masing-masing sebanyak 0,223 g dan 2,01 mL. Campuran tersebut kemudian diaduk menggunakan stirrer dengan kecepatan 600 rpm dan sekaligus ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 8,944 mL. Proses pengadukan dengan stirrer dilakukan dengan kecepatan 600 rpm selama 3 jam hingga campuran homogen. Campuran homogen yang diperoleh selanjutnya di-*aging* dalam suhu ruang selama satu malam. Gel tersebut kemudian dipindahkan ke dalam autoklaf dan dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 160°C selama 48 jam. Indikator keberhasilan dapat dilihat dengan terbentuknya padatan putih yang mengendap. Produk tersebut selanjutnya disaring dan dicuci kemudian dikeringkan dengan suhu 100°C selama 3 jam. Zeolit yang sudah kering lalu dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C.

#### **3.5.2 Sintesis ZSM-5 Rasio Si/Al 20 dengan metode Hidrotermal**

Untuk melakukan sintesis dengan metode hidrotermal dengan komposisi 0,2 TPAOH: 0,05Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1SiO<sub>2</sub>: 38 H<sub>2</sub>O, pertama-tama dicampurkan precursor Natrium aluminat dan template TPAOH ke dalam aquades 54 mL masing-masing sebanyak 0,348 g dan 4 mL. Campuran tersebut kemudian diaduk menggunakan stirrer dengan kecepatan 600 rpm dan sekaligus ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 9 mL. Proses pengadukan dengan stirrer dilakukan dengan kecepatan 600

rpm selama 3 jam hingga campuran homogen. Campuran homogen yang diperoleh selanjutnya di-*aging* dalam suhu ruang selama satu malam. Gel tersebut kemudian dipindahkan ke dalam autoklaf dan dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 160°C selama 48 jam. Indikator keberhasilan dapat dilihat dengan terbentuknya padatan putih yang mengendap. Produk tersebut selanjutnya disaring dan dicuci kemudian dikeringkan dengan suhu 100°C selama 3 jam. Zeolit yang sudah kering lalu dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C.

### **3.5.3 Sintesis ZSM-5 Rasio Si/Al 50 dengan metode Hidrotermal**

Untuk melakukan sintesis dengan metode hidrotermal dengan komposisi 7,83 (TPA)<sub>2</sub>O:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 50 SiO<sub>2</sub>: 2299 H<sub>2</sub>O, pertama-tama dicampurkan precursor Natrium aluminat dan template TPAOH ke dalam aquades 13 mL masing-masing sebanyak 0,0745 g dan 7 mL. Campuran tersebut kemudian diaduk menggunakan stirrer dengan kecepatan 600 rpm dan sekaligus ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 5 mL. Proses pengadukan dengan stirrer dilakukan dengan kecepatan 600 rpm selama 3 jam hingga campuran homogen. Campuran homogen yang diperoleh selanjutnya di-*aging* dalam suhu ruang selama satu malam. Gel tersebut kemudian dipindahkan ke dalam autoklaf dan dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 160°C selama 48 jam. Indikator keberhasilan dapat dilihat dengan terbentuknya padatan putih yang mengendap. Produk tersebut selanjutnya disaring dan dicuci kemudian dikeringkan dengan suhu 100°C selama 3 jam. Zeolit yang sudah kering lalu dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C.

### **3.5.4 Sintesis ZSM-5 Rasio Si/Al 60 dengan metode Hidrotermal**

Sintesis metode hidrotermal dilakukan dengan metode Wang, dkk., (2010), dengan komposisi reaktan 0,4 TPAOH: 0,0049 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,3 SiO<sub>2</sub>: 11 H<sub>2</sub>O, pertama-tama dicampurkan precursor Natrium aluminat dan template TPAOH ke dalam aquades 20 ml masing-masing sebanyak 0,08 g dan 8 ml. Campuran tersebut diaduk menggunakan stirrer dengan kecepatan 600 rpm dan ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 7 ml. Pengadukan dilakukan selama 3 jam dengan suhu *hot plate* 100°C dan dilakukan penurunan pH dengan asam asetat glasial hingga mencapai angka 10-11. Campuran homogen kemudian ditutup menggunakan kertas alumunium foil dan di-*aging* dalam suhu ruang selama 24 jam. Sampel lalu dikristalisasi dengan suhu 160°C selama 96 jam. Setelah itu, produk disaring dan dicuci kemudian dikeringkan dengan suhu 100°C selama 3 jam. Padatan sampel lalu dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C.

### **3.5.5 Sintesis ZSM-5 dengan metode Hidrotermal-kristalisasi padat**

Sintesis zeolit ZSM-5 ini dilakukan dengan dua tahapan sintesis sebagaimana prosedur yang dilakukan Wang, dkk., (2017). Tahap pertama, dicampurkan prekursor Natrium aluminat sebanyak 0,08 g dan template TPAOH sebanyak 8 ml ke dalam 20 ml aquades. Campuran diaduk menggunakan *Stirrer* dengan kecepatan 600 rpm sekaligus ditambahkan TEOS sebanyak 7 ml ke dalamnya. Pengadukan dilakukan selama 3 jam dengan suhu *hot plate* 100°C dan dilakukan penurunan pH dengan asam asetat glasial hingga mencapai angka 10-11. Selanjutnya, larutan campuran dipindahkan ke dalam reaktor hidrotemal dan di oven dengan suhu 80°C selama 12 jam. Campuran aluminosilikat tersebut lalu disaring dan didiamkan terbuka dalam suhu ruang selama 24 jam. Tahap kedua

sintesis dilakukan dengan penggerusan gel hingga terbentuk serbuk putih. Setelah itu, sampel dikristalisasi dengan suhu 160°C selama 48 jam. Padatan sampel kemudian dikeringkan dengan suhu 100°C selama 3 jam. Produk lalu dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C.

### **3.5.6 Sintesis ZSM-5 dengan metode Hidrotermal-Ultrasonik**

Sintesis Zeolit ZSM-5 ini dilakukan dengan teknik penggabungan metode hidrotermal dan gelombang ultrasonik. Proses sintesis diawali dengan pencampuran Natrium aluminat dan template TPAOH masing-masing sebanyak 0,08 g; 8 ml ke dalam 20 ml aquades, lalu diaduk menggunakan stirrer dengan kecepatan 600 rpm dan suhu 100°C selama 3 jam hingga campuran homogen. Selama pengadukan, ditambahkan TEOS sebanyak 7 ml dan dilakukan penurunan pH dengan asam asetat glasial hingga mencapai angka 10-11. Sampel kemudian *aging* selama 24 jam. Larutan sampel kemudian diletakkan pada sonikator jarum 20 KHz selama 25 menit. Setelah itu, dikristalisasi sampel dengan suhu 160°C selama 48 jam. Produk tersebut selanjutnya disaring dan dicuci kemudian dikeringkan pada suhu 100°C selama 3 jam. Produk lalu dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C (Sadeghpour et al., 2021).

### **3.5.7 Karakterisasi Material**

#### **3.5.7.1 Karakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD)**

Sebelum menganalisis sampel dengan XRD, sampel terlebih dulu dipreparasi dengan metode preparasi bulk powder. Sampel yang akan diidentifikasi harus dipastikan dalam keadaan kering dan bebas dari kontaminan. Langkah pertama yaitu diambil sampel lalu diayak dengan saringan ASTM NO.230 kemudian dihaluskan sampai benar-benar berbentuk serbuk sangat halus

menggunakan mortar agat. Sampel selanjutnya diambil sedikit dengan spatula lalu diletakkan ke dalam kaca preparate sampel lalu ditekan dan diratakan dengan kaca slide sampai plat rata terisi (Wicaksono et al., 2017). Sampel tersebut kemudian diradiasi dengan  $\text{Cu K}\alpha \lambda = 1,5405\text{\AA}$  pada suhu ruang dengan pengaturan 40 kV dan 40 mA. Adapun pengaturan rentan  $2\theta$  adalah sebesar  $5-50^\circ$  dengan interval scan sebesar  $0,02^\circ$  (Wang et al., 2017).

### **3.5.7.2 Karakterisasi menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM)**

Karakterisasi sampel padatan dengan SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi dan topografi sampel. Mulanya, serbuk halus sampel ditaburkan pada kedua sisi pita karbon lalu dipasang stub alumunium. Intrumen SEM kemudian dioperasikan dengan 200kV (Wang et al., 2017).

### **3.5.7.3 Karakterisasi dengan Isoterm Adsorpsi N<sub>2</sub>**

Karakterisasi isotherm adsorpsi dilakukan dengan gas Nitrogen dengan suhu *outgas*  $300^\circ\text{C}$  dan suhu bath  $77,3\text{ K}$ . Hasil data adsorpsi tekanan parsial pada rentang  $0,02-0,99$  digunakan untuk menghitung luas permukaan dengan persamaan BET. Adapun metode BJH akan digunakan untuk penentuan distribusi ukuran pori (Octaviani, 2012).

## **3.6 Analisis Data**

1. Hasil Difraktogram sintesis ZSM-5 dengan instrument difraksi sinar-X (XRD) akan dibandingkan dengan standar ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) No. 00-0042-0023 untuk mengetahui kemurnian ZSM-5.
2. Hasil analisis ZSM-5 dengan SEM kemudian dibandingkan dengan literatur untuk mengetahui kesesuaian morfologi permukaan ZSM-5.

3. Dihitung luas permukaan dan distribusi ukuran pori dari hasil isotherm Adsorpsi Nitrogen.
4. Dibuat grafik data isotherm dari adsorpsi/desorpsi Nitrogen dengan sumbu  $x = p/p_0$  dan sumbu  $y = \text{Volume Adsorpsi } \left(\frac{\text{cc}}{\text{g}}\right)$  untuk mengetahui luas jenis pori yang dimiliki sampel.

## BAB IV

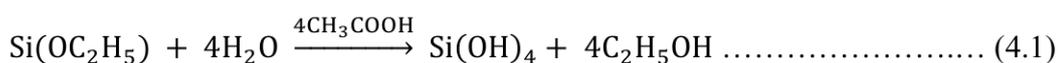
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Sintesis ZSM-5 dengan Variasi Metode Hidrotermal

Zeolit umumnya disintesis dengan metode hidrotermal dalam kurun waktu 1-20 hari dengan suhu 90-270 °C. Penggunaan suhu tinggi, waktu yang lama, serta hasil produk yang sedikit memunculkan adanya modifikasi metode sintesis hidrotermal. Penambahan langkah sintesis hidrotermal dengan kristalisasi padat dapat memberikan manfaat terbentuknya struktur ZSM-5 mesopori tanpa adanya template struktur mesopori. Perubahan lain adalah dengan menambahkan radiasi ultrasonik yang memberikan hasil struktur zeolit yang lebih baik. Kedua modifikasi rute sintesis tersebut juga memberikan hasil padatan yang lebih banyak dibanding metode hidrotermal konvensional. Pada penelitian ini, prekursor silika dan alumina yang digunakan adalah Tetraetil ortosilikat (TEOS) dan Natrium aluminat. Pada metode hidrotermal, seluruh reaktan dicampur dengan pelarut air yang kemudian dipanaskan pada suhu tertentu, sehingga terbentuk kerangka ZSM-5 yang mengelilingi struktur *template* Tetrapropil Ammonium Hidroksida (TPAOH). Penggunaan templat TPA<sup>+</sup> akan mengarahkan struktur senyawa aluminosilikat yang terbentuk menjadi struktur yang sesuai dengan zeolit tipe MFI. Sintesis dilakukan dengan pencampuran reaktan natrium aluminat, aquades, dan template *Tetrapropylammonium Hidroxide* (TPAOH).

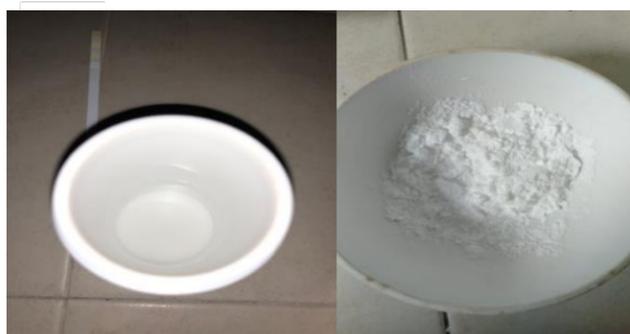
Pada penelitian ini, ZSM-5 pertama kali disintesis menggunakan prosedur yang dilakukan oleh Wang, dkk., (2017) dengan metode hidrotermal

dan komposisi reaktan 0,025 TPAOH: 0,03 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 SiO<sub>2</sub>: 80 H<sub>2</sub>O. Seluruh reaktan dicampur secara langsung ke dalam gelas beker untuk kemudian di-*stirrer* 600 rpm selama 3 jam. Campuran aluminosilikat tersebut kemudian di-*aging* selama 24 jam dan dikristalisasi selama 48 jam dengan suhu 160°C. Sintesis kedua dan ketiga kalinya dengan metode dan prosedur yang sama dilakukan dengan komposisi mol reaktan berturut-turut 7,83 (TPA)<sub>2</sub>: 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 50 SiO<sub>2</sub>: 2299 H<sub>2</sub>O dan 0,2 TPAOH: 0,05 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 SiO<sub>2</sub>: 38 H<sub>2</sub>O. Ketiga campuran tersebut menghasilkan koloid putih dengan pH 12-13. Keseluruhan reaktan yang digunakan pada sintesis tersebut memiliki spesifikasi yang sama. Setelah ketiga komposisi mol tersebut selesai disintesis, zeolit ZSM-5 juga disintesis berdasarkan prosedur yang dilakukan Wang, dkk., (2010) dengan komposisi reaktan 0,4 TPAOH: 0,0049 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,3 SiO<sub>2</sub>: 11 H<sub>2</sub>O. Sintesis dilakukan dengan mencampurkan seluruh reaktan dan di-*stirrer* 600 rpm dengan suhu *hot plate* 90°C selama 3 jam. proses pemanasan berfungsi untuk mempercepat proses homogenisasi campuran aluminosilikat dan mengurangi waktu *aging*. Nilai pH pada larutan bening aluminosilika diatur pada rentang 10-11 dengan penambahan asam asetat glasial yang bertujuan untuk memperoleh kondisi pH optimum terbentuknya produk ZSM-5. Produk kemudian diberi perlakuan hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik. Produk tersebut kemudian difiltrasi, dikeringkan, dan dikalsinasi untuk menghilangkan kandungan *template* struktur TPAOH. Reaksi yang terjadi saat pencampuran TEOS dengan asam asetat dapat mempercepat proses hidrolisis sehingga menghasilkan silika sebagai berikut:



Nilai pH menjadi salah satu parameter penting sintesis ZSM-5 yang perlu diperhatikan. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Baradan, dkk., (2015), dimana ZSM-5 yang disintesis dengan pH <9,7 menghasilkan struktur amorf yang menunjukkan bahwa reaktan silika belum larut dan bercampur sempurna dengan reaktan lain. Adapun ZSM-5 yang memiliki pH di rentang 9,7-11 menghasilkan kristalinitas dan kemurnian ZSM-5 yang baik. Sedangkan pada pH >12, kristalinitas produk ZSM-5 yang terbentuk berubah menjadi modernit.

Proses sintesis ZSM-5 dilakukan dengan variasi metode hidrotermal, dimana sampel akan diberi perlakuan tambahan setelah proses hidrotermal selesai. Pada metode hidrotermal kristalisasi padat, sampel ZSM-5 hasil hidrotermal digerus dan dipanaskan kembali tanpa penambahan pelarut. Proses penggerusan dapat meningkatkan interaksi antar reaktan sehingga reaksi berlangsung lebih cepat dan dapat pula membentuk struktur ZSM-5 tipe mesopori tanpa menambahkan *template* mesopori (Gu, dkk., 2020). Pada produk sampel setelah proses hidrotermal, terbentuk endapan putih yang kemudian difiltrasi dan dikeringkan untuk memperoleh produk akhir sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 4.1. Adapun data sintesis ditampilkan sebagaimana pada Tabel 4.1.



Gambar 4.1 (a)Sampel ZSM-5 setelah perlakuan Hidrotermal dan (b)Produk setelah dikeringkan

Tabel 4.1 Data Pengamatan Saat Sintesis

No.	Hidrotermal	Hidrotermal Kristalisasi padat	Hidrotermal Ultrasonik	Hasil
1.	Dicampurkan NaAlO <sub>3</sub> sebanyak 0,08 g dan template TPAOH sebanyak 8 ml ke dalam 20 ml aquades	Dicampurkan Natrium aluminat sebanyak 0,08 g dan template TPAOH sebanyak 8 ml. ke dalam aquades 20 ml.	Dicampurkan precursor Natrium aluminat sebanyak 0,08 g dan template TPAOH sebanyak 8 ml ke dalam aquades 20 ml.	Seluruh reaktan berada di dalam gelas beker
2.	Diaduk menggunakan <i>Stirrer</i> 600 rpm	Diaduk dengan <i>Stirrer kecepatan</i> 600 rpm	Diaduk dengan <i>Stirrer</i> kecepatan 600 rpm	Terbentuk larutan campuran bening
3.	ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 7 ml	Ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 7 ml	Ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 7 ml	Diperoleh larutan bening
4.	Diaduk dengan <i>stirrer</i> selama 3 jam dengan suhu <i>hot plate</i> 90°C	Diaduk dengan <i>stirrer</i> selama 3 jam dengan suhu <i>hot plate</i> 90°C	Diaduk dengan <i>stirrer</i> selama 3 jam dengan suhu <i>hot plate</i> 90°C	Diperoleh larutan bening reaktan yang homogen
5.	Ditambahkan asam asetat 4 tetes	Ditambahkan asam asetat 4 tetes	Ditambahkan asam asetat 4 tetes	Terjadi penurunan pH dari 13 menjadi 10,8
6.	Dilakukan penuaan campuran homogen selama satu malam	-	Dilakukan penuaan campuran homogen selama satu malam	Terjadi nukleasi primer dan diperoleh larutan aluminosilikat bening

No.	Hidrotermal	Hidrotermal Kristalisasi padat	Hidrotermal Ultrasonik	Hasil
7.	Dipindahkan larutan ke dalam reaktor hidrotermal	Dipindahkan campuran ke dalam reaktor hidrotermal	-	Terjadi nukleasi sekunder
8.	-	-	Larutan sampel diletakkan di sonikator jarum 20kHz selama 25 menit	Terjadi nukleasi primer dan larutan lebih homogen
9.	Dikristalisasi selama 96 jam dengan suhu 160 °C	Dipanaskan dengan oven hidrotermal selama 12 jam dengan suhu 80 °C	Dikristalisasi selama 48 jam dengan suhu 160 °C	Diperoleh endapan putih dari metode hidrotermal dan hidrotermal ultrasonik, serta diperoleh gel putih dari metode hidrotermal kristalisasi padat
10.	-	Campuran tersebut didiamkan selama 24 jam di suhu ruang	-	Terjadi penguapan air dalam gel
11.	-	Digerus gel kering yang diperoleh setelah didiamkan	-	Diperoleh sampel putih kering
12.	-	dikristalisasi selama 48 jam dengan suhu 160 °C	-	Diperoleh padatan serbuk putih sampel
13.	Difiltrasi hasil produk	-	Difiltrasi hasil produk	Diperoleh padatan serbuk putih produk
14.	Dikeringkan produk dengan cawan penguap di oven selama 3 jam pada suhu 100°C	Dikeringkan produk dengan cawan penguap di oven selama 3 jam pada suhu 100°C	Dikeringkan produk dengan cawan penguap di oven selama 3 jam pada suhu 100°C	Diperoleh padatan produk kering
15.	Dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C	Dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C	Dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C	Terbentuk pori pada produk dengan kosongnya template TPAOH

#### 4.2 Karakteristik Struktur ZSM-5 menggunakan Difraksi sinar-X

Karakterisasi menggunakan instrumen XRD bertujuan untuk mengidentifikasi struktur kristal yang terbentuk. Difraktogram sampel ZSM-5 yang disintesis dengan komposisi molar (a) 7,83 (TPA)<sub>2</sub>O:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 50 SiO<sub>2</sub>: 2299 H<sub>2</sub>O; (b) 0,2TPAOH: 0,05Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1SiO<sub>2</sub>: 38 H<sub>2</sub>O; (c) 0,025 TPAOH: 0,03Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1SiO<sub>2</sub>: 80H<sub>2</sub>O; selama 48 jam dengan suhu 160°C ditampilkan pada Gambar 4.2. Hasil produk yang terbentuk dari ketiga komposisi molar tersebut tidak menunjukkan terbentuknya produk ZSM-5 melainkan terbentuk produk SiO<sub>2</sub> amorf sebagaimana ditunjukkan dengan adanya puncak khas pada  $2\theta = 23^\circ$  (Sun, dkk., 2017). Terbentuknya produk amorf dapat disebabkan karena SiO<sub>2</sub> belum terhidrolisis sempurna dan bercampur dengan reaktan lain serta lambatnya proses nukleasi yang terjadi akibat banyaknya kandungan Aluminium yang terdapat dalam sampel (Jonscher, dkk., 2022). Selain itu, waktu kristalisasi juga mempengaruhi terbentuknya produk amorf, dimana untuk mengubah amorf menjadi kristal zeolit memerlukan waktu yang lama dan suhu tinggi (Cundy & Cox, 2005). Hal tersebut dibuktikan dengan penelitian yang dilakukan oleh Santos, dkk. (2020), dimana produk ZSM-5 yang disintesis selama 3 hari memiliki difraktogram amorf dengan puncak khas  $2\theta = 23^\circ$  dan baru terbentuk produk ZSM-5 dengan difraktogram khas tipe MFI pada waktu kristalisasi 5 hari.

Adapun pola difraksi dari sampel ZSM-5 yang disintesis dengan komposisi reaktan 0,4 TPAOH: 0,0049 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,3 SiO<sub>2</sub>: 11 H<sub>2</sub>O dibandingkan dengan standar ZSM-5 dari data ICDD No. 00-0042-0023. Hasil analisis menunjukkan adanya puncak khas MFI pada  $2\theta = 7-9^\circ$  dan  $23-25^\circ$  sebagaimana ditampilkan pada Gambar 4.3. Pola difraktogram ZSM-5 dari metode hidrotermal memiliki puncak

khas struktur MFI yang muncul di  $2\theta = 8,39; 9,37; 23,61; 24,12; 24,4;$  dan  $24,83$  dengan kristalinitas 60%. Sampel hasil sintesis dengan metode hidrotermal kristalisasi padat juga menunjukkan puncak khas MFI pada  $2\theta = 8,1; 8,96; 9,24; 23,25; 23,78; 24,03;$  dan  $24,46$  dengan kristalinitas 61%. Hal serupa juga ditunjukkan oleh difraktogram zeolit hasil metode sintesis hidrotermal-ultrasonik yang memunculkan pola khas MFI pada  $2\theta = 8,21; 9,14; 9,36; 23,41; 23,93; 24,19;$  dan  $24,63$  dengan kristalinitas 62%.

Kesesuaian pola difraktogram membuktikan bahwa keseluruhan produk hasil dari variasi metode sintesis hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik berhasil membentuk zeolit ZSM-5 sesuai dengan standart *International Zeolite Association* (Treacy and Higgins, 2001). Mengacu pada standar IZA-SC (2017), struktur kristal yang dimiliki oleh ZSM-5 adalah ortorombik kristal  $a \neq b \neq c$  dengan parameter kisi  $a = 2,007$  nm,  $b = 1,992$  nm, dan  $c = 1,342$  nm sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.4. Berdasarkan Gambar 4.5, pada perbesaran area  $2\theta = 7-9^\circ$  dan  $23-25^\circ$ , diketahui terjadi pergeseran puncak pada sudut  $2\theta$  yang menunjukkan adanya tegangan sisa atau *residual stress* yang tinggi pada sampel, terutama metode hidrotermal dan hidrotermal ultrasonik. Hal tersebut juga menyebabkan terbentuknya perbedaan parameter kisi kristal (Ali, 2022). Perubahan parameter kisi muncul akibat adanya pemanjangan dan kontraksi dalam kisi kristal saat terjadi tegangan residual sehingga jarak antar planar bidang kisi  $\{hkl\}$  berubah (Fitzpatrick, 2005). Berdasarkan analisis menggunakan Rietica *software* dengan parameter (Pn21a, ortorombik, parameter kisi:  $a = 20,09$  Å,  $b = 19,97$  Å,  $c = 13,36$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  dan  $Z = 1$ ), diperoleh parameter kristal sampel ZSM-5 metode

hidrotermal  $a = 19,934 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,829 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,290 \text{ \AA}$ , metode hidrotermal-kristalisasi padat  $a = 20,099 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,0404 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,426 \text{ \AA}$ , dan metode hidrotermal-ultrasonik  $a = 20,385 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,211 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,621 \text{ \AA}$ . Nilai  $R_p$  dan  $R_{wp}$  berturut-turut dari metode hidrotermal, hidrotermal-kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik adalah (9,01:10,52); (7,2:7,48); (9,96:10,79). Hasil nilai  $R_p$  sampel yang berada dibawah 10 dan nilai  $R_{wp}$  dibawah 20, mengindikasikan adanya kemiripan antara struktur sampel dan standar.

### 4.3 Analisa Luas Permukaan, Isoterm, dan Ukuran Pori

Penentuan luas permukaan, distribusi pori, dan volum pori dilakukan menggunakan instrumen adsorpsi-desorpsi Nitrogen dengan suhu 77 K setelah keseluruhan sampel selesai dikalsinasi 6 jam dengan suhu  $550^\circ\text{C}$  untuk menghilangkan *template* TPAOH. Metode BET digunakan untuk analisis luas permukaan, sedangkan metode BJH digunakan untuk penentuan distribusi ukuran pori. Hasil Isoterm adsorpsi-desorpsi  $\text{N}_2$  pada sampel ZSM-5 yang disintesis dengan metode hidrotermal, hidrotermal-kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik ditampilkan pada Gambar 4.6.

Gambar 4.6a menunjukkan terbentuknya grafik isoterm tipe IV dengan histeresis khas 4 yang sesuai dengan klasifikasi *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Keluo, dkk., 2018). Hal tersebut dibuktikan dengan *loop* histeresis pada  $p/p_0 = 0,3-0,9$  yang terjadi akibat adanya kondensasi kapiler. Tipe histeresis tersebut mengindikasikan terbentuknya pori seperti celah sempit. Grafik pada gambar 4.6b mengindikasikan terbentuknya grafik isoterm IV dengan tipe histeresis 2 yang dapat dilihat dari *loop* histeresis lebar pada  $p/p_0 = 0,45-0,9$ .

Tipe histeresis 2 identik dengan bentuk pori botol tinta atau sferikal, di mana ukuran leher pori lebih kecil dibandingkan ukuran rongga pori utama. Adapun gambar 4.6c menunjukkan grafik isoterm tersebut termasuk ke dalam tipe IV dengan histeresis 3 yang dibuktikan dengan munculnya *loop* histeresis pada  $p/p_0 = 0,4-0,9$ . Pola histeresis tersebut mengindikasikan bentuk pori yang dimiliki oleh sampel adalah bentuk selit atau celah. Variasi metode sintesis pada ZSM-5 tidak menunjukkan perubahan pada tipe isoterm, akan tetapi berpengaruh pada tipe histeresis. ZSM-5 dengan metode hidrotermal selama 96 jam memiliki bentuk pori seperti selitan sempit, ZSM-5 dengan metode hidrotermal-kristalisasi padat selama 48 jam memiliki bentuk pori botol tinta, dan ZSM-5 metode Hidrotermal-ultrasonik selama 48 jam memiliki bentuk pori selit atau celah. Macam-macam bentuk pori dapat dilihat pada Gambar 4.7. Karakteristik suatu pori dapat dianalisis dengan menggunakan metode BJH (Barret, Joyner, Halenda). Grafik distribusi pori sampel ZSM-5 dengan metode hidrotermal 96 jam, hidrotermal kristalisasi padat 48 jam, dan hidrotermal-ultrasonik 48 jam ditampilkan pada Gambar 4.8.

Berdasarkan grafik distribusi pori, diketahui bahwa ZSM-5 hasil sintesis metode hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik memiliki distribusi ukuran pori yang bervariasi. Keseluruhan sampel ZSM-5 tersebut memunculkan distribusi ukuran pori di area 2 nm. Selain itu, diketahui terdapat puncak kecil pori yang teramati di area 5-6 nm pada ZSM-5 metode hidrotermal-kristalisasi padat dan puncak tajam melebar di area 5-6 nm pada ZSM-5 metode hidrotermal-ultrasonik. Sampel hidrotermal kristalisasi padat memiliki distribusi pori yang lebih seragam dibandingkan kedua metode lainnya. Menurut klasifikasi material berpori oleh IUPAC, ukuran pori dibagi menjadi tiga yaitu,

ukuran  $<2$  nm termasuk mikropori, 2-50 nm termasuk mesopori, dan ukuran  $>50$  nm termasuk makropori. Pola distribusi pori tersebut menunjukkan bahwa semua sampel ZSM-5 hasil sintesis termasuk ke dalam material mesopori. Hal tersebut juga ditunjang dengan data hasil adsorpsi-desorpsi yang ditampilkan pada Tabel 4.2 yang dibandingkan dengan Tabel 2.1 mikroporositas, menunjukkan bahwa diameter pori yang dimiliki sampel adalah 2 nm atau  $20 \text{ \AA}$  yang mana termasuk mikroporositas yang sangat besar karena  $>7,5 \text{ \AA}$ .

Tabel 4.2 Data Adsorpsi-desorpsi  $N_2$  Sampel ZSM-5

Sampel ZSM-5	Luas Permukaan (BET) ( $m^2/g$ )	Volum pori (BJH Desorp.) ( $cc/g$ )	Diameter Pori (BJH desorp.) (nm)	V total Pori ( $P/P_0=0,9$ )
Hidrotermal	319,421	0,0137415	2,04235	0,19199
Hidrotermal-Kristalisasi padat	227,442	0,0128512	2,05116	0,147575
Hidrotermal-ultrasonik	319,215	0,0348877	2,06238	0,210185

Allah SWT. berfirman dalam quran surat al Qamar ayat 49 yang berbunyi:

إِنَّا كُلَّ شَيْءٍ خَلَقْنَاهُ بِقَدَرٍ

Artinya: “*Sesungguhnya Kami menciptakan segala sesuatu sesuai dengan ukuran*” (Q.S. Al-Qamar:49).

Menurut tafsir Shihab (2003), kata *Qadar* pada ayat 49 surat al Qamar secara bahasa bermakna kadar yang tidak berkurang maupun bertambah. Ayat tersebut menjelaskan tentang kekuasaan Allah, yang merujuk pada semua yang ada telah ditetapkan oleh Allah SWT. Sebagai salah satu ciptaan Allah, Zeolit ZSM-5 hasil sintesis juga memiliki ukuran dan bentuk khas sebagaimana telah ditetapkan-

Nya. Selain itu, Allah telah menetapkan kadar manusia dengan menganugerahi akal yang dapat digunakan untuk berfikir dan merenungi petunjuk kuasa-Nya. Demikian segala sesuatunya telah Allah ciptakan dengan sebaik-baik ukuran-Nya. Allah swt. juga berfirman dalam ayat lain sebagai berikut :

الَّذِي لَهُ مُلْكُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَمِمَّا يَخْتِذُ أَوْلَادًا وَمِمَّا يَكُنُ لَهُ شَرِيكًا فِي الْمُلْكِ وَخَلَقَ كُلَّ شَيْءٍ فَقَدَرَهُ تَقْدِيرًا

Artinya : *“Yaitu Zat yang milik-Nya lah kerajaan langit dan bumi, Dia tidak mempunyai anak, dan tidak ada satu sekutu pun dalam kekuasaan-Nya. Dia telah menciptakan segala sesuatu, lalu menetapkan ukuran-ukurannya dengan tepat” (Al-Furqan:2).*

Ayat di atas menyatakan bahwa segala sesuatu yang Allah ciptakan memiliki kadar ukurannya dengan tepat. Allah telah menetapkan ZSM-5 dengan struktur khas MFI. Para peneliti sebelumnya tidak menciptakan, mereka hanya menemukan apa yang telah Allah ciptakan, kemudian melalui akal yang telah dianugerahkan kepada mereka, mereka menggunakannya untuk mengeksplorasi dan mempelajari kekuasaan Allah. Allah memberikan petunjuk kepada manusia untuk belajar dan mengembangkan berbagai hal, sehingga semakin banyak pengetahuan yang diketahui, semakin meningkat pula keimanan dan kepercayaan pada Allah SWT.

Hal tersebut dibuktikan dengan hasil penelitian ini yang menunjukkan terbentuknya ZSM-5 mesopori. Penambahan langkah lain yang dilakukan pada metode hidrotermal ketiga adalah dengan meradiasikan gelombang ultrasonik pada sampel ZSM-5. Energi yang tinggi pada saat reaksi dapat mempengaruhi kristalinitas, morfologi, dan ukuran zeolit yang disintesis (Askari, 2013). Hal ini

ditunjang oleh data hasil penelitian yang menunjukkan sampel ZSM-5 metode hidrotermal-ultrasonik memiliki luas permukaan, bentuk morfologi, dan kristalinitas yang lebih baik dibandingkan metode hidrotermal dan hidrotermal kristalisasi padat.

### **4.3 Analisa Morfologi dengan Scanning Electron Microscopy (SEM)**

Identifikasi sampel ZSM-5 dilanjutkan menggunakan instrument *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui morfologi sampel. Sampel hasil sintesis memiliki bentuk morfologi sebagaimana ditampilkan pada Gambar 4.9. ZSM-5 metode Hidrotermal dengan waktu kristalisasi 96 jam (Gambar 4.9a) memiliki bentuk morfologi yang seragam. Metode sintesis hidrotermal-ultrasonik dengan waktu kristalisasi 48 jam menghasilkan senyawa ZSM-5 yang memiliki bentuk morfologi beraturan dengan ukuran yang lebih besar sebagaimana ditampilkan pada Gambar 4.9c. Apabila dibandingkan, bentuk morfologi ZSM-5 yang disintesis dengan metode hidrotermal-kristalisasi padat memiliki bentuk kristal yang tidak seragam. Hal tersebut didukung oleh data luas permukaan BET dari sampel sebesar  $227,442 \text{ m}^2/\text{g}$ , di mana lebih kecil dari luas permukaan sampel lain.

Kesamaan bentuk morfologi heksagonal pada sampel menunjukkan kesesuaian dengan bentuk struktur unit tipe MFI sebagaimana hasil difraktogram XRD, dimana keseluruhan sampel yang terbentuk adalah ZSM-5. Citra SEM sampel ZSM-5 metode hidrotermal dan hidrotermal-ultrasonik memiliki ukuran kristal yang lebih beraturan dan besar dengan luas permukaan BET 319,421 m<sup>2</sup>/g dan 319,215 m<sup>2</sup>/g. Pengurangan waktu kristalisasi pada metode hidrotermal 96 jam menjadi 48 jam dan ditambah dengan radiasi ultrasonik menghasilkan nilai luas permukaan yang hampir sama. Hal tersebut dapat terjadi karena adanya kavitas akustik pada proses ultrasonik yang menyebabkan meningkatnya tumbukan antar partikel dan menyebabkan fragmentasi, sehingga meningkatkan luas permukaan dan mempercepat laju reaksi. Selain itu, penggabungan metode hidrotermal dan ultrasonik yang dapat mempercepat waktu sintesis juga mampu mencegah pembentukan aglomerasi partikel sehingga terbentuk morfologi seragam yang saling menyebar dan meningkatkan luas permukaan BET (Askari, dkk., 2012).

## **BAB V**

### **PENUTUP**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwasanya struktur sampel yang disintesis dengan variasi metode hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik adalah struktur senyawa ZSM-5. Luas permukaan sampel ZSM-5 yang disintesis dengan metode hidrotermal, hidrotermal kristalisasi padat, dan hidrotermal ultrasonik berturut-turut adalah 319,421 m<sup>2</sup>/g; 227,442 m<sup>2</sup>/g; 319,215 m<sup>2</sup>/g, sehingga morfologi yang terbentuk pada sampel ZSM-5 hidrotermal dan hidrotermal ultrasonik memiliki citra SEM yang lebih baik dibanding metode hidrotermal kristalisasi padat. Adapun distribusi pori sampel ZSM-5 metode hidrotermal adalah 2 nm dan 6 nm dengan bentuk pori selitan sempit, hidrotermal kristalisasi padat adalah 2 nm dengan pori botol tinta, dan hidrotermal ultrasonik adalah 2 dan 6 nm dengan pori selitan atau celah. Hal tersebut menunjukkan pori yang dimiliki sampel ZSM-5 metode hidrotermal kristalisasi padat lebih seragam dibandingkan kedua metode lainnya.

#### **5.2 Saran**

Proses sintesis sangat penting untuk diperhatikan terutama pada komposisi reaktan karena rasio mol Si/Al dapat mempengaruhi proses nukleasi pada sampel dan untuk pH optimum ZSM-5 berada di rentang 10-11. Penentuan waktu kristalisasi juga menjadi parameter penting, karena proses perubahan material amorf menjadi zeolit membutuhkan waktu yang lama dan suhu tinggi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ali, A., Chiang, Y. W., & Santos, R. M. 2022. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, 12(2).
- Andy Connelly. 2017. BET Surface Area. Laboratory Technique, Science.
- Armbruster, T. and G. M. E. 2001. Crystal structure of natural zeolites: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. *Mineralogical Society of America*.
- Askari, S., Miar Alipour, S., Halladj, R., & Davood Abadi Farahani, M. H. 2013. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: A review. *Journal of Porous Materials*, 20(1), 285–302.
- Baradaran, S., Sohrabi, M., Moghimpour Bijani, P., & Javid Royaei, S. 2015. Effect of pH on the synthesis of ZSM-5 zeolite using TEOS and performance of H-ZSM-5 catalyst in propane aromatization.
- Bertier, P., Schweinar, K., Stanjek, H., Ghanizadeh, A., Clarkson, C. R., Busch, A., Kampman, N., Prinz, D., Amann-Hildebrand, A., Krooss, B. M., & Pipich, V. 2016. On the use and abuse of N<sub>2</sub> physisorption for the characterization of the pore structure of shales. 151–161.
- Bokuniaeva, A. O., & Vorokh, A. S. 2019. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO<sub>2</sub> powder. *Journal of Physics: Conference Series*, 1410(1).
- Brodu, N., Sochard, S., Andriantsiferana, C., Pic, J. S., & Manero, M. H. 2015. Fixed-bed adsorption of toluene on high silica zeolites: Experiments and mathematical modelling using LDF approximation and a multisite model. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 36(14), 1807–1818.
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. 2015. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. In \_\_\_\_
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. 2001. Handbook of hydrothermal Technology: A Technology for crystal Growth and materials processing. Noyes Publication
- Cardenas, Edgar. 2019. *Synthesis of zeolites from economic raw materials*. Lulea University of Technology, Graphic Production.
- Cheetam, D. A. 1992. *Solid State Compound*. Oxford University Press.
- Chen, S.-L., Dong, P., Yang, G.-H., & Yang, J.-J. 1996. *Kinetics of Formation of Monodisperse Colloidal Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Tetraethylorthosilicate*.
- Cheng, Y., Liao, R. H., Li, J. S., Sun, X. Y., & Wang, L. J. 2008. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. *Journal of Materials Processing Technology*, 206(1–3), 445–452.

- Cundy, C. S., & Cox, P. A. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. In *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, (1–2), 1–78.
- De, G., Karmakar, B., & Ganguli, D. 2000. Hydrolysis-condensation reactions of TEOS in the presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microspheres in solution at room temperature. *Journal of Materials Chemistry*, 10(10), 2289–2293.
- De, Oliveira, E. C., Pires, C. T. G. V. M. T., & Pastore, H. O. 2006. Why Are Carbon Molecular Sieves Interesting?. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(1).
- Dur, S. 2018. *UTILIZATION OF ZEOLITS FOR WATER FILING*. 4(2).
- Fatimah, S., Ragadhita, R., Fitria, D., Husaeni, A., Bayu, A., & Nandiyanto, D. 2021. \_\_\_\_
- Fouad, O. A., Mohamed, R. M., Hassan, M. S., & Ibrahim, I. A. 2006. Effect of template type and template/silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5. *Catalysis Today*, 116(1), 82–87.
- Fultz, & J. Howe. 2013. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of materials. *Springer*.
- Gabrienko, A. A., Danilova, I. G., Arzumanov, S. S., Pirutko, L. v., Freude, D., & Stepanov, A. G. 2018. Direct Measurement of Zeolite Brønsted Acidity by FTIR Spectroscopy: Solid-State <sup>1</sup>H MAS NMR Approach for Reliable Determination of the Integrated Molar Absorption Coefficients. \_\_\_\_
- George, G., Senthil, T., Luo, Z., & Anandhan, S. 2020. Sol-gel electrospinning of diverse ceramic nanofibers and their potential applications. *Electrospun Polymers and Composites: Ultrafine Materials, High Performance Fibers and Wearables*. 689–764.
- Hakim, L., & Nawir, D. M. 2019. Karakterisasi Struktur Material Pasir Bongkahan Galian Golongan C Dengan Menggunakan X-Ray Diffraction (X-RD) Di Kota Palangkaraya. In \_\_\_\_
- Huang, H., Yuan, C., Zhong, P., Fan, W., He, S., Xu, D., Gao, J., Zhang, Q., & Li, C. 2021. One-Step Synthesis of High-Silica ZSM-5 Zeolite with Less Internal Silicon Hydroxyl Groups: Highly Stable Catalyst for Methanol to Propene Reaction. *Catalysis Letters*, 0123456789. \_\_\_\_
- Jacobs, A. P., & Martens, A. J. 1987. Synthesis of ZSM-5 zeolites in the presence of tetrapropylammonium ions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 33(C), 47–111.
- Jia, H., Du, T., Fang, X., Gong, H., Qiu, Z., Li, Y., & Wang, Y. 2021. Synthesis of Template-Free ZSM-5 from Rice Husk Ash at Low Temperatures and Its CO<sub>2</sub> Adsorption Performance. *ACS Omega*, 6(5), 3961–3972.
- Jonscher, C., Seifert, M., Kretschmar, N., Marschall, M. S., Le Anh, M., Doert, T., Busse, O., & Weigand, J. J. 2022. Origin of Morphology Change and Effect

of Crystallization Time and Si/Al Ratio during Synthesis of Zeolite ZSM-5. *ChemCatChem*, 14(3).

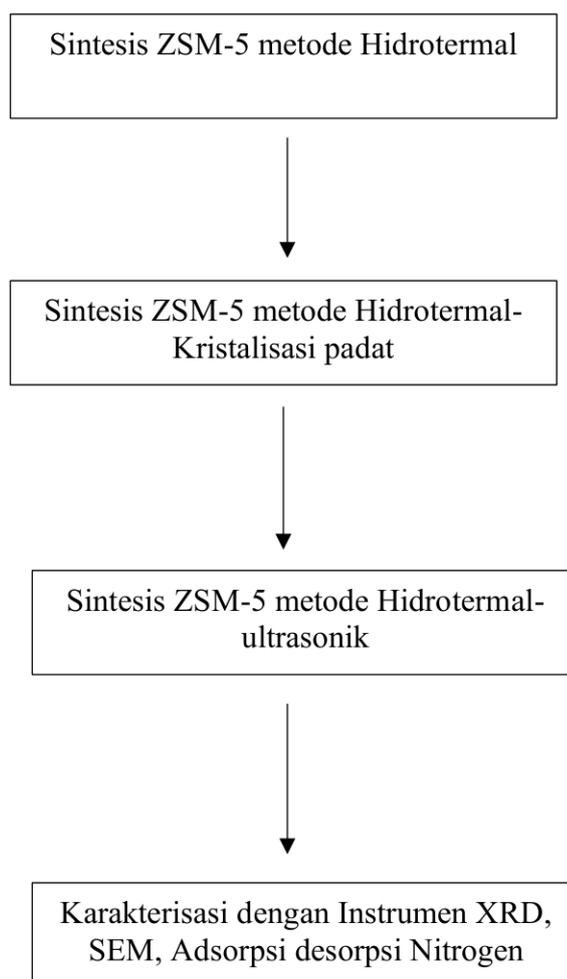
- Kannan, M. 2018. Fundamentals And Applications Of Nano Technology. *Daya Publishing House*.
- Keluo, C., Zhang, T., Xiaohui, C., & Liang, X. (2018). Model construction of micro-pores in shale: A case study of Silurian Longmaxi Formation shale in Dianqianbei area. *SW China*, 45(3).
- Król, M. 2020. Natural vs. Synthetic zeolites. In *Crystals, MDPI AG*. 10(7). 1–8.
- Las, T., & Zamroni, H. 2002. Penggunaan Zeolit Dalam Bidang Industri dan Lingkungan. *JURNAL ZEOLIT INDONESIA*, 1, 26.
- Leena, M., & Srinivasan, S. 2015. *Synthesis and ultrasonic investigations of titanium oxide nanofluids*.
- Li, A. D., & Liu, W. C. 2010. Optical properties of ferroelectric nanocrystal/polymer composites. *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*, 108–158.
- Ma, T., Zhang, L., Song, Y., Shang, Y., Zhai, Y., & Gong, Y. 2018. A comparative synthesis of ZSM-5 with ethanol or TPABr template: Distinction of Brønsted/Lewis acidity ratio and its impact on: N -hexane cracking. *Catalysis Science and Technology*, 8(7), 1923–1935.
- Madawagreh-, K. 2018. Study Of The Properties , Characterization And Applications Of Zsm-5 Zeolite: A Review.
- Majhi, S. 2021. Applications of ultrasound in total synthesis of bioactive natural products: A promising green tool. *Ultrasonics Sonochemistry*, (77).
- Mohamed, M. A. 2016. Sonochemistry (Applications Of Ultrasound In Chemical Synthesis And Reactions): A Review Part I By. *J. Pharm Sci* (53).
- Moshoeshoe, M., Silas Nadiye-Tabbiruka, M., & Obuseng, V. 2017. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, (5), 196–221.
- Mugiyantoro, A., Rekinagara, H. I., Primaristi, D. C., & Soesilo, J. 2017. Peran Penting Penelitian ilmu Kebumihan Dalam Pembangunan Infrastruktur di Indonesia. Penggunaan Bahan Alam Zeolit, Pasir Silika, Dan Arang Aktif Dengan Kombinasi Teknik Shower Dalam Filterisasi Fe, Mn, Dan Mg Pada Air Tanah Di Upn “Veteran”. *Seminar Kebumihan ke -10* . Yogyakarta.
- Muhammad, S., Machdar, I., Sofyana, Munandar, A., Adustina, E. T., Saputra, E., wang, S., & Tade, O. M. 2014. Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zeolite using Clear solution.
- Narayanan, S., Vijaya, J. J., Sivasanker, S., Kennedy, L. J., & Jesudoss, S. K. 2015. Structural, morphological and catalytic investigations on hierarchical ZSM-

- 5 zeolite hexagonal cubes by surfactant assisted hydrothermal method. *Powder Technology*, 274, 338–348.
- Nguyen, T. T. H., Fukaya, N., Choi, S. J., Sato, K., Choi, J. C., & Kataoka, S. 2019. Impact of the Water Removal Method on Tetraethyl Orthosilicate Direct Synthesis: Experiment and Process Assessment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(43), 19997–20002.
- Pan, T., Wu, Z., & Yip, A. C. K. 2019. Advances in the green synthesis of microporous and hierarchical zeolites. *A short review. Catalysts*, 9(3).
- PANalytical (Almelo). 2013. *XRD for the analyst: getting acquainted with the principles*. PANalytical.
- Pandey, P., & Yadav, R. 2018. A Review on Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Fate and Distribution. *International Journal Of Plant And Environment*, 4(02), 14–26.
- Ramadhani, A. N., Abdullah, I., & Krisnandi, Y. K. 2022. Effect of Physicochemical Properties of Co and Mo Modified Natural Sourced Hierarchical ZSM-5 Zeolite Catalysts on Vanillin and Phenol Production from Diphenyl Ether. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 17(1), 225–239.
- Sadeghpour, P., Haghighi, M., & Ebrahimi, A. 2021. Ultrasound-assisted rapid hydrothermal design of efficient nanostructured MFI-Type aluminosilicate catalyst for methanol to propylene reaction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 72.
- Sadeghpour, P., Haghighi, M., & Shekari, P. 2020. Facile moderate-temperature hydrothermal design of nanocrystalline coffin-shaped ZSM-5 catalyst for transformation of CH<sub>3</sub>OH to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. *Particulate Science and Technology*, 38(7), 898–911.
- Santos, M. B., Vianna, K. C., Pastore, H. O., Andrade, H. M. C., & Mascarenhas, A. J. S. (2020). Studies on the synthesis of ZSM-5 by interzeolite transformation from zeolite Y without using organic structure directing agents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 306.
- Sembiring, S. 2017. Potensi Silika Sekam Padi Sebagai Bahan Keramik Refraksi Tahan pada Suhu Tinggi. *TEKNOSAIN*.
- Shakeri, M. 2019. Efficient Synthesis of Titanosilicalite-1 Zeolite Nanoparticles Under Solvent-free Conditions for the Oxidation of Dibenzothiophene: Impact of Silica Precursor. *ChemistrySelect*, 4(25), 7566–7571.
- Shihab, M. Q. 2000. *Tafsir Al-Mishbah* (Vol. 2). Lentera Hati.
- Shirazi, L., Jamshidi, E., & Ghasemi, M. R. (2008). The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology*, 43(12), 1300–1306.

- Sivalingam, S., & Sen, S. 2020. Rice husk ash derived nanocrystalline ZSM-5 for highly efficient removal of a toxic textile dye. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 14853–14864.
- Smart E, L., & Moore A, E. 2012. *SOLID STATE CHEMISTRY: fourth Edition*. CRC Press Taylor & Francis group.
- Stan, C. v., Beavers, C. M., Kunz, M., & Tamura, N. 2018. X-ray diffraction under extreme conditions at the advanced light source. *MDPI: Quantum Beam Science*, 2(1).
- Sun, J., Xu, Z., Li, W., & Shen, X. 2017. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the early hydration of alite-sulphoaluminate cement. *Nanomaterials*, 7(5).
- Treacy, M. M. J., & Higgins, J. B. 2001. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Editors*.
- Ulfa, maria. (2016). KARAKTERISASI SAXRD, ADSORPSI-DESORPSI N<sub>2</sub> DAN TEM PADA KARBON MESOPORI DARI GELATIN TULANG SAPI. *Journal Kimia Riset*, 1 No. 2.
- Vinaches, P., Bernardo-Gusmão, K., & Pergher, S. B. C. 2017. An introduction to zeolite synthesis using imidazolium-based cations as organic structure-directing agents. *Molecules*, 22( 8).
- Wang, C., Leng, S., Guo, H., Yu, J., Li, W., Cao, L., & Huang, J. 2019. Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment. *Applied Surface Science*, 498.
- Wang, L., Zhang, Z., Yin, C., Shan, Z., & Xiao, F. S. 2010. Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1–3), 58–67.
- Wang, Y. J., Cao, J. P., Ren, X. Y., Feng, X. B., Zhao, X. Y., Huang, Y., & Wei, X. Y. 2020. Synthesis of ZSM-5 using different silicon and aluminum sources nature for catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics. *Fuel*, 268.
- Wang, Y., Song, J., Baxter, N. C., Kuo, G. T., & Wang, S. 2017. Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites by solid-state crystallization and their catalytic properties. *Journal of Catalysis*, 349, 53–65.
- Wicaksono Dwi, D., Imam Setiawan, N., Wilopo, W., & Harijoko, A. 2017. *Teknik preparasi sampel dalam analisis mineralogi dengan xrd (x-ray diffraction) di departemen teknik geologi, fakultas teknik, universitas gadjah mada*.
- Yit Siew Ng. T., Leng Chew, T., & Fong Young, Y. 2019. Synthesis of Small pore zeolite Via Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis in material. *Today: Proceedings*,(16).
- Yu, D. K., Fu, M. L., Yuan, Y. H., Song, Y. B., Chen, J. Y., & Fang, Y. W. 2016. One-step synthesis of hierarchical-structured ZSM-5 zeolite. *Ranliao*

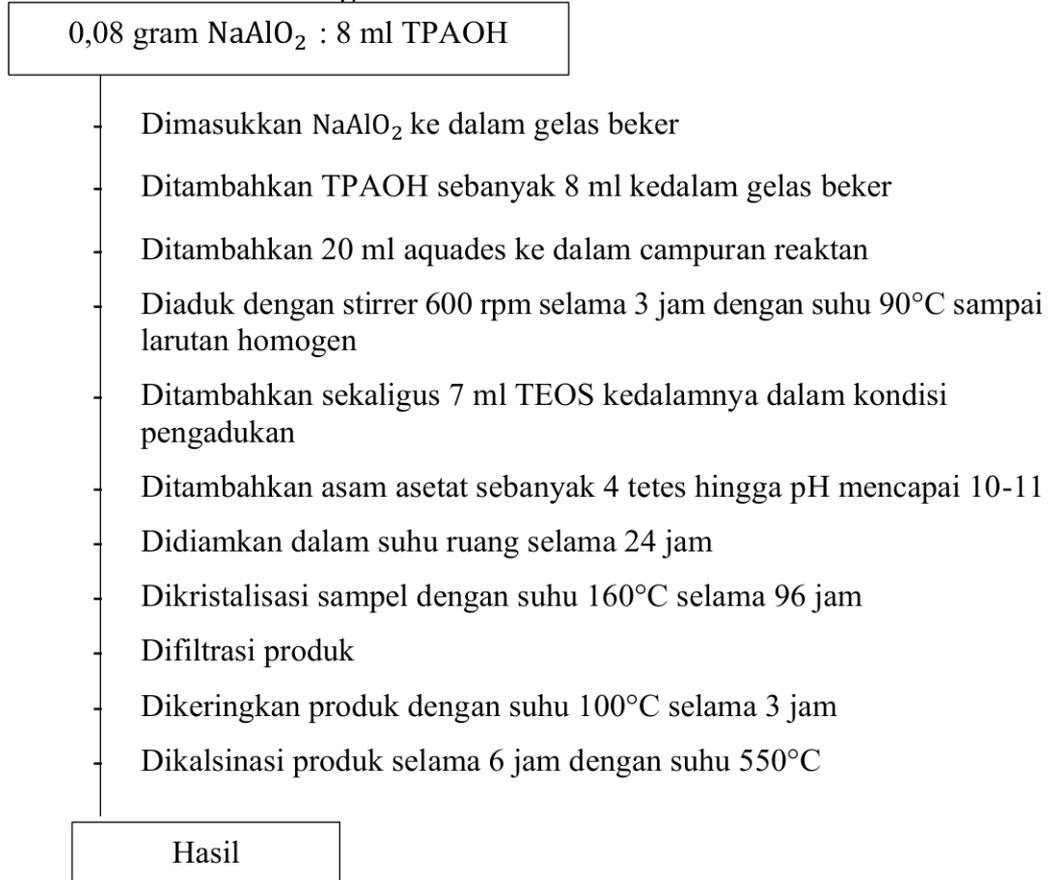
## LAMPIRAN

### Lampiran 1. Tahapan Penelitian



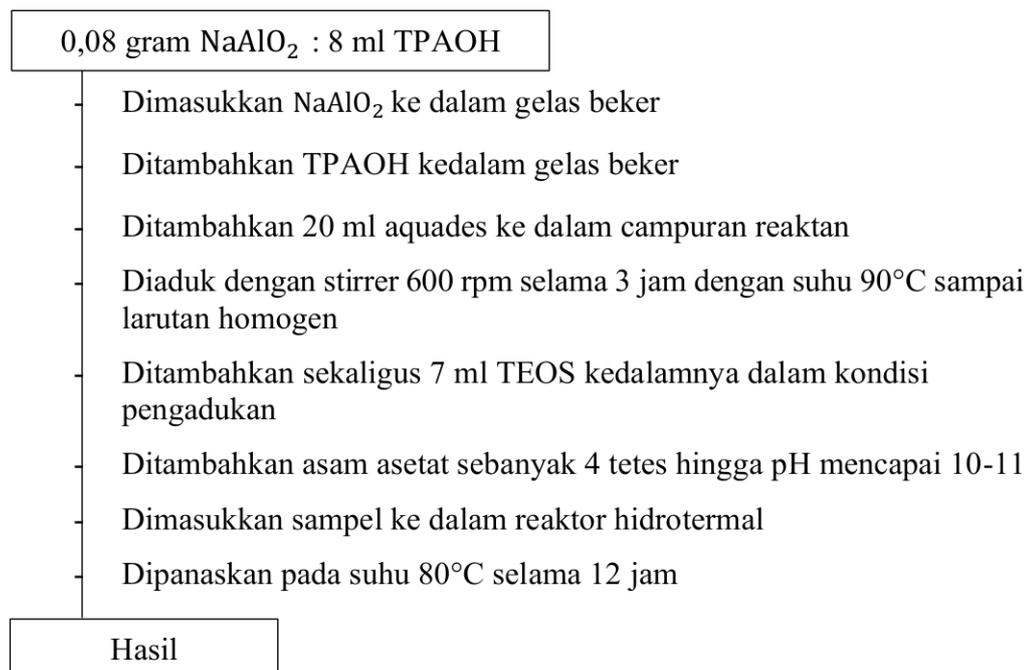
## Lampiran 2. Diagram Alir Percobaan

### L.2.1 Sintesis ZSM-5 dengan Metode Hidrotermal

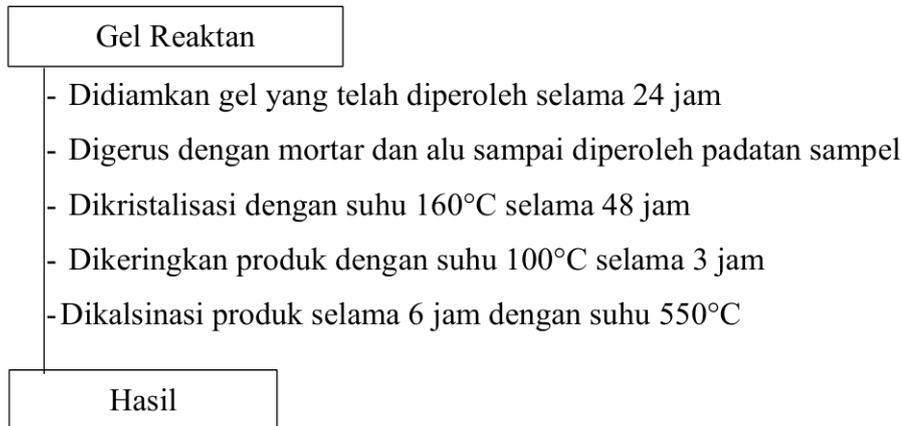


### L.2.2 Sintesis ZSM-5 dengan Metode Hidrotermal-Kristalisasi Padat

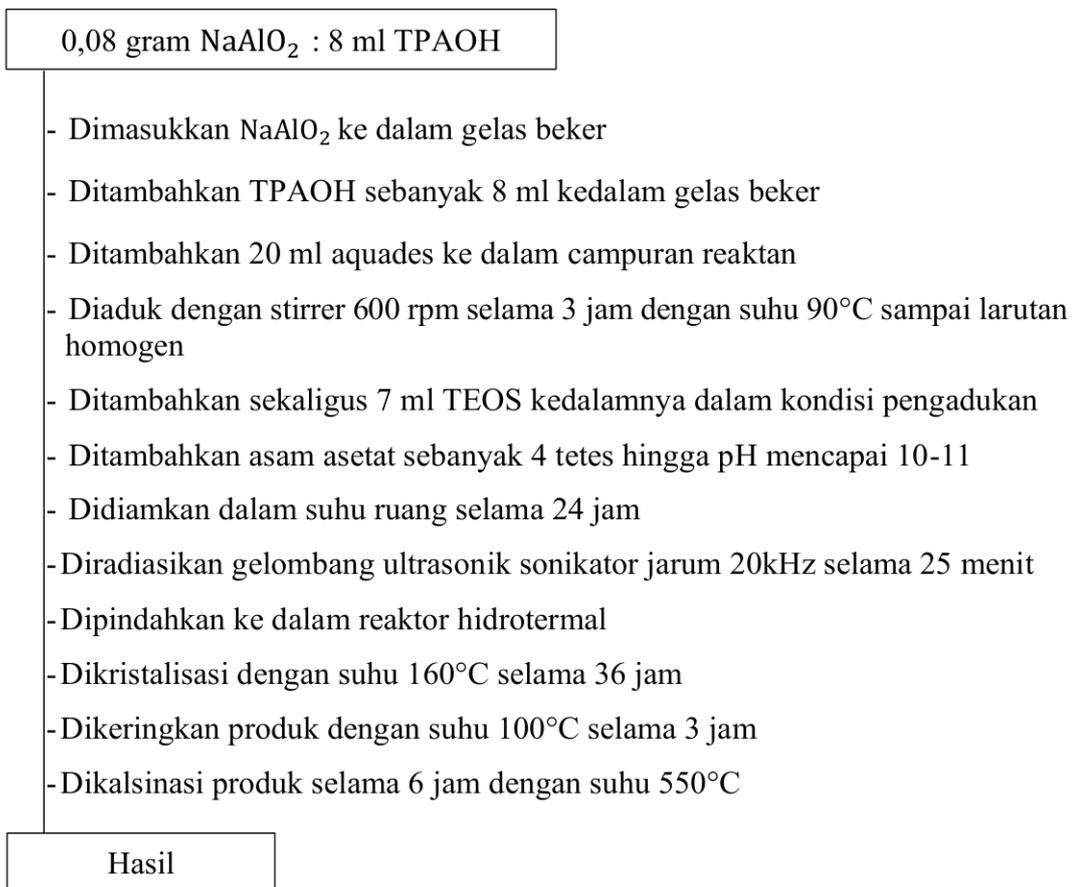
#### L.2.2.1 Tahap Pertama



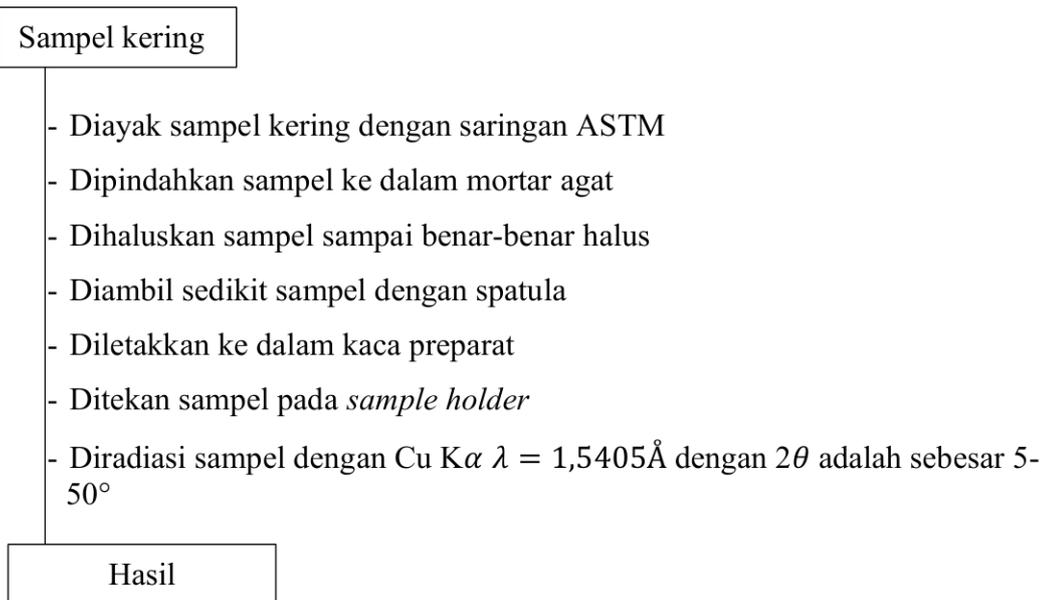
### L.2.2.2 Tahap Kedua



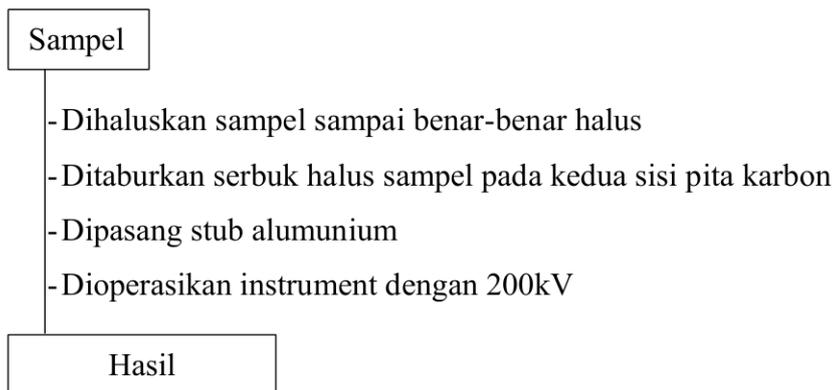
### L.2.3 Sintesis ZSM-5 dengan Metode Hidrotermal-Ultrasonik



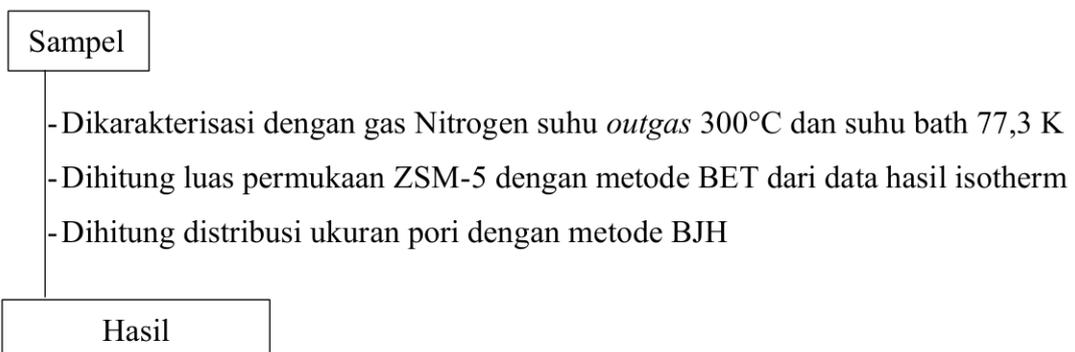
#### L.2.4 Karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD)



#### L.2.5 Identifikasi dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)



#### L.2.6 Identifikasi dengan Adsorpsi $\text{N}_2$



### Lampiran 3. Perhitungan Kimia

#### 1. Perhitungan Komposisi

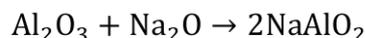
**Komposisi molar reaktan 0,4TPAOH: 0,0048 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,3 SiO<sub>2</sub>: 11H<sub>2</sub>O**

$$\text{Rasio Mol } \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 63$$

##### a. Massa TEOS 99%

- Massa SiO<sub>2</sub> yang dibutuhkan = mol × Mr SiO<sub>2</sub>  
= 0,03 mol × 60,08 g/mol = 1,8024 g
- % SiO<sub>2</sub> dalam TEOS = 28%
- Massa TEOS yang diperlukan =  $\frac{\text{massa TEOS}}{\text{persen SiO}_2 \text{ dalam TEOS}}$   
=  $\frac{1,8024 \text{ g}}{28\%} = 6,44 \text{ gram}$
- Volum TEOS =  $\frac{\text{massa TEOS}}{\text{densitas}}$   
=  $\frac{6,44 \text{ g}}{0,933 \text{ g/mL}} = 6,9 \text{ ml}$

##### b. Massa Natrium Aluminat



- Massa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang dibutuhkan = mol × Mr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
= 0,00048 mol × 101,96 g/mol  
= 0,489 g
- mol NaAlO<sub>2</sub> = 0,0096 mol
- Massa NaAlO<sub>2</sub> yang digunakan =  $\frac{\text{massa NaAlO}_2}{\text{Mr NaAlO}_2}$   
= mol × Mr NaAlO<sub>2</sub>  
= 0,00096 mol × 82 g/mol  
= 0,079 g

##### c. Massa TPAOH

- Massa TPAOH = mol TPAOH × Mr TPAOH  
= 0,04 mol TPAOH × 203,36 g/mol = 8,1344 g
- Volum TPAOH =  $\frac{\text{massa TPAOH}}{\text{densitas}}$   
=  $\frac{8,1344 \text{ g}}{1,012 \text{ g/mL}} = 8,038 \text{ ml}$

##### d. Massa Air

- Massa H<sub>2</sub>O = mol H<sub>2</sub>O × Mr H<sub>2</sub>O  
= 1,1 mol × 18 g/mol = 19,8 g
- Volum H<sub>2</sub>O =  $\frac{\text{massa H}_2\text{O}}{\text{densitas}}$   
=  $\frac{19,8 \text{ g}}{0,997 \text{ g/mL}} = 19,86 \text{ ml}$

Karena keterbatasan kesediaan bahan, maka seluruh mol reaktan dibagi 10, sehingga jumlah komposisi reaktan yang digunakan adalah :

**7 ml TEOS; 0,08 g NaAlO<sub>2</sub>; 8 ml TPAOH; 20 ml H<sub>2</sub>O**

## 2. Perhitungan Luas Permukaan

### a. Sampel Hidrotermal

$$S = \frac{W_m}{M} \times N \times ACs$$

$$W_m = \frac{1}{s + i}$$

$$W_m = \frac{1}{11,1627 + (-0,26013)} = \frac{1}{10,90257} = 0,091722$$

$$S = \frac{0,091722}{28,0134} \times 6,022 \times 10^{23} \times 16,2 \times 10^{20} = 319,421 \text{ m}^2/\text{g}$$

### b. Sampel Hidrotermal Kristalisasi Padat

$$S = \frac{W_m}{M} \times N \times ACs$$

$$W_m = \frac{1}{s + i}$$

$$W_m = \frac{1}{15,5149 + (-0,203294)} = \frac{1}{15,311606} = 0,06531$$

$$S = \frac{0,06531}{28,0134} \times 6,022 \times 10^{23} \times 16,2 \times 10^{20} = 227,442 \text{ m}^2/\text{g}$$

### c. Sampel Hidrotermal Ultrasonik

$$S = \frac{W_m}{M} \times N \times ACs$$

$$W_m = \frac{1}{s + i}$$

$$W_m = \frac{1}{11,1427 + (-0,233101)} = \frac{1}{10,909599} = 0,0916624$$

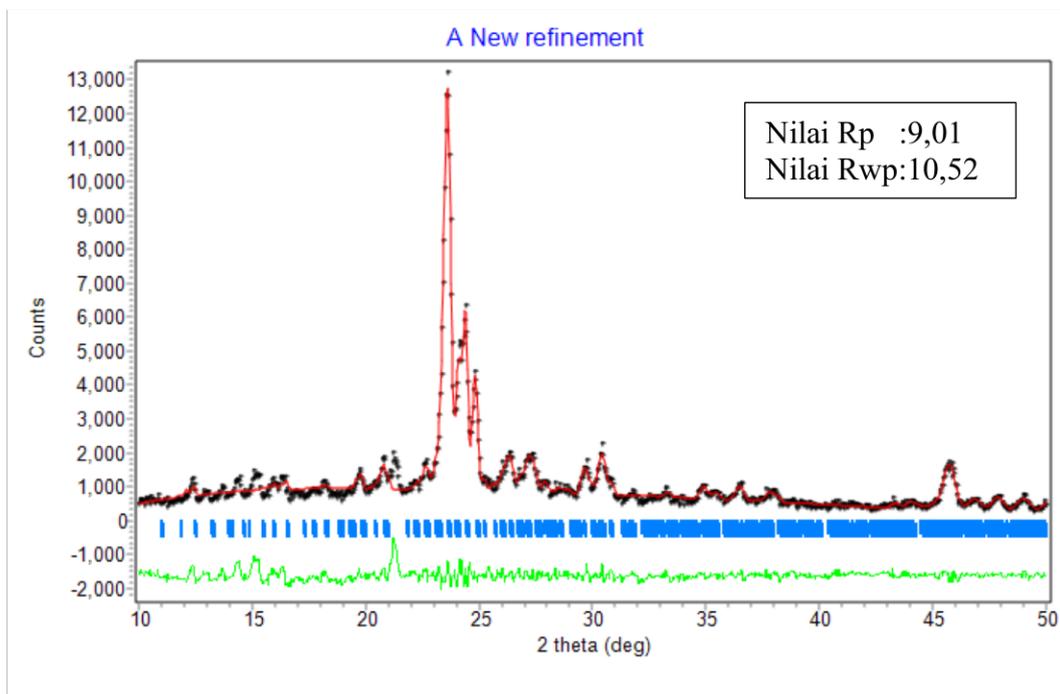
$$S = \frac{0,0916624}{28,0134} \times 6,022 \times 10^{23} \times 16,2 \times 10^{20} = 319,213 \text{ m}^2/\text{g}$$

#### Lampiran 4. Perbandingan Langkah kerja metode

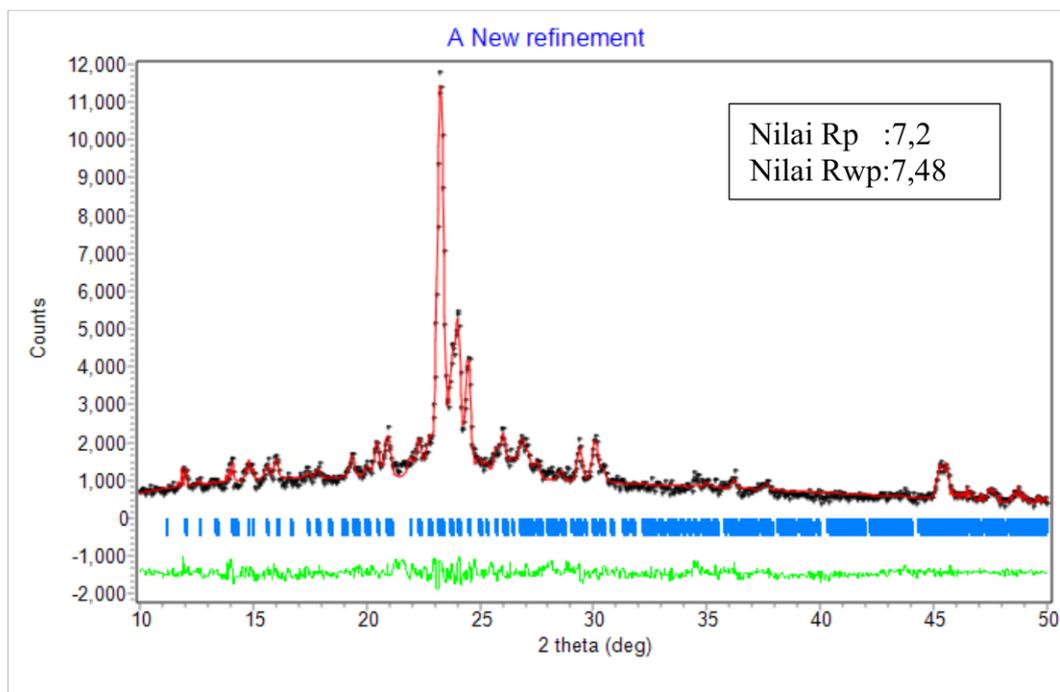
No.	Hidrotermal	Hidrotermal Kristalisasi padat	Hidrotermal Ultrasonik
1.	Dicampurkan prekursor Natrium aluminat sebanyak 0,08 g dan template TPAOH sebanyak 8 ml. ke dalam 20 ml aquades	Dicampurkan prekursor Natrium aluminat sebanyak 0,08 g dan template TPAOH sebanyak 8 ml. ke dalam aquades 20 ml.	Dicampurkan prekursor Natrium aluminat sebanyak 0,08 g dan template TPAOH sebanyak 8 ml ke dalam aquades 20 ml.
2.	Diaduk campuran menggunakan <i>Stirrer</i> dengan kecepatan 600 rpm	Diaduk campuran menggunakan <i>Stirrer</i> dengan kecepatan 600 rpm	Diaduk campuran menggunakan <i>Stirrer</i> dengan kecepatan 600 rpm
3.	ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 7 ml	Ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 7 ml	Ditambahkan TEOS ke dalamnya sebanyak 7 ml
4.	Diaduk dengan <i>stirrer</i> selama 3 jam dengan suhu hot plate 90°C	Diaduk dengan <i>stirrer</i> selama 3 jam dengan suhu hot plate 90°C	Diaduk dengan <i>stirrer</i> selama 3 jam dengan suhu hot plate 90°C
5.	Ditambahkan asam asetat hingga pH larutan mencapai angka 10-11	Ditambahkan asam asetat hingga pH larutan mencapai angka 10-11	Ditambahkan asam asetat hingga pH larutan mencapai angka 10-11
6.	Dilakukan penuaan campuran homogen selama 24 jam	-	Dilakukan penuaan campuran homogen selama 24 jam
7.	Dipindahkan larutan kedalam reaktor hidrotermal	Dipindahkan campuran ke dalam reaktor hidrotermal	-
8.	-	-	Larutan sampel diletakkan di sonikator jarum 20kHz selama 25 menit
9.	Dikristalisasi selama 96 jam dengan suhu 160 °C	Dipanaskan dengan oven hidrotermal selama 12 jam dengan suhu 80 °C	Dikristalisasi selama 48 jam dengan suhu 160 °C
10.	-	Campuran tersebut didiamkan selama 24 jam di suhu ruang	-
11.	-	Digerus gel kering yang diperoleh setelah didiamkan	-

<b>No.</b>	<b>Hidrotermal</b>	<b>Hidrotermal Kristalisasi padat</b>	<b>Hidrotermal Ultrasonik</b>
12.	-	dikristalisasi selama 48 jam dengan suhu 160 °C	-
13.	Difiltrasi hasil produk	-	Difiltrasi hasil produk
14.	Dikeringkan produk dengan cawan penguap di oven selama 3 jam pada suhu 100°C	Dikeringkan produk dengan cawan penguap di oven selama 3 jam pada suhu 100°C	Dikeringkan produk dengan cawan penguap di oven selama 3 jam pada suhu 100°C
15.	Dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C	Dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C	Dikalsinasi 6 jam dengan suhu 550°C

**Lampiran 8 : Hasil Analisis Rietica Software**  
**Lampiran 8.1 : Metode Hidrotermal**



**Lampiran 8.2 : Metode Hidrotermal-Kristalisasi Padat**



**Lampiran 8.3 : Metode Hidrotermal-Ultrasonik**