

Penentuan Situs Asam Bronsted-Lewis dari ZSM-5 yang Disintesis Menggunakan Silika Amorphous dari *Fly Ash* Sawit

Halida Sophia*, Muhdarina, Emrizal Mahadin T, Dhea Ardelia E

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Riau, Kampus Binawidya, Pekanbaru, 28293, Indonesia

*Correspondence e-mail: halida.sophia@lecturer.unri.ac.id

Abstract

Fly ash is one of the byproducts of palm oil mill. The silica extracted from fly ash can be utilized for the synthesis of ZSM-5 by hydrothermal methods after fusion pre-treatment with NaOH. This study aimed to obtain ZSM-5 and determine the characteristic of the synthesized ZSM-5. The synthesis was performed at various composition molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ with addition of PEG-400 as template on temperature 100°C during hydrothermal process. The analysis using XRD showed that the two of three synthesized zeolites were ZSM-5 with crystallinity 67.63% and 28.53%. Analysis using FTIR spectroscopy on synthesized ZSM-5 detected many groups including T-OH hydroxyl groups (Si-OH/Al-OH), TO groups (O-Si-O/O-Al-O) and pentasil groups are typical of ZSM-5. From analysis using pyridine adsorption, it can be concluded that the increases ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ causes the number total acid side of the sample increased.

Keywords: Fly ash, Hydrothermal, Template, ZSM-5

Abstrak

Fly ash merupakan salah satu produk sampingan dari pabrik kelapa sawit. Silika yang diekstraksi dari fly ash dapat dimanfaatkan untuk sintesis ZSM-5 dengan metode hidrotermal setelah pra-perlakuan fusi dengan NaOH. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan ZSM-5 dan mengetahui karakteristik ZSM-5 yang disintesis. Sintesis dilakukan pada berbagai komposisi perbandingan molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan penambahan PEG-400 sebagai template pada suhu 100°C selama proses hidrotermal. Analisis menggunakan XRD menunjukkan bahwa dua dari tiga zeolit yang disintesis adalah ZSM-5 dengan kristalinitas 67,63% dan 28,53%. Analisis menggunakan spektroskopi FTIR pada ZSM-5 yang disintesis mendeteksi banyak gugus termasuk gugus hidroksil T-OH (Si-OH/Al-OH), gugus TO (O-Si-O/O-Al-O) dan gugus pentasil yang khas dari ZSM-5. Dari analisis menggunakan adsorpsi piridin, dapat disimpulkan bahwa peningkatan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menyebabkan jumlah sisi asam total sampel meningkat.

Kata kunci: Fly ash, Hidrotermal, Templat, ZSM-5

1. Pendahuluan

Luas areal kelapa sawit di Indonesia sebesar 10,9 juta Ha dengan produksi 29,3 juta ton CPO. Luas areal menurut status pengusahaannya milik rakyat (Perkebunan Rakyat) seluas 4,55 juta Ha, milik negara (PTPN) seluas 0,75 juta Ha, milik swasta terbagi menjadi 2, yaitu swasta asing seluas 0,17 juta dan sisanya lokal menurut Direktorat Jenderal Perkebunan kelapa sawit (2014). Dengan luas areal perkebunan sawit yang semakin berkembang dengan pesat tiap tahunnya, demikian pula produksi dan ekspor minyak sawitnya. Limbah dari pengolahan kelapa sawit terdiri atas tandan kosong, serat buah, cangkang, serta sabut kelapa sawit. Sabut dan cangkang kelapa sawit telah digunakan sebagai bahan bakar ketel untuk menghasilkan energi mekanik dan panas (Putra *et al*, 2014). Namun belum sepenuhnya terselesaikan karena dari proses pembakaran biomassa menghasilkan limbah padat berupa *fly ash* sehingga perlu diolah sedemikian rupa agar dapat dijadikan hal yang bermanfaat contohnya sebagai sumber silika alternatif dalam proses sintesis zeolit.

Zeolit sintesis memiliki banyak keunggulan sehingga banyak digunakan di dalam dunia industri seperti memiliki pori yang seragam, situs asam yang besar dan juga kestabilan termal yang cukup baik. ZSM-

Received: 1 Juni 2022, Accepted: 24 Agustus 2022 - Jurnal Photon Vol.12 No.2

DOI : <https://doi.org/10.37859/jp.v12i2.3701>

PHOTON is licensed under a [Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

5 (Zeolite Socony Mobile-5) merupakan zeolit yang memiliki rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tinggi ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5-100). Cejka *et al* (2007) dengan bentuk *framework* MFI. ZSM-5 dimanfaatkan sebagai katalis karena memiliki sifat keasaman dan struktur pori yang efektif dalam proses reaksi katalitik. ZSM-5 telah banyak digunakan dalam berbagai proses katalitik di industri petrokimia, seperti *cracking*, isomerisasi, aromatisasi dan proses alkilasi. Beberapa penggunaan ZSM-5 komersial saat ini adalah *fluid catalytic cracking (FCC)*, isomerisasi *xylene*, konversi metanol menjadi bahan bakar cair, sintesis *ethyl benzene* dan sintesis *p-methylstiren* (Grandprix *et al*, 2017).

Sauqi *et al* (2014) melakukan sintesis ZSM-5 dari *fly ash* sawit dengan metode hidrotermal pada suhu 190°C menghasilkan tingkat kristalinitas yang sangat kecil yaitu hanya sekitar 3%. Adapun tingkat kemurnian ZSM-5 dipengaruhi oleh suhu hidrotermal, waktu hidrotermal, rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, dan penggunaan *template* organik (Hartanto *et al*, 2017). Suhu hidrotermal yang tinggi akan menurunkan tingkat kristalinitas ZSM-5 (Hartanto *et al*, 2017). Beberapa *template* organik yang biasa digunakan untuk membantu sebagai agen pengarah struktur adalah TPAOH dan TPABR, (Petushkov *et al*, 2011) serta PEG. PEG (Polietilen Glikol) merupakan surfaktan nonionik yang lebih ekonomis dibanding *template* organik lain serta lebih ramah lingkungan (Sriatun *et al*, 2017).

Dalam penelitian ini, silika yang diekstraksi dari *fly ash* kelapa sawit digunakan sebagai satu-satunya sumber silika serta aluminium oksida untuk mensintesis ZSM-5 variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan penambahan *template* PEG-400 dengan metode hidrotermal pada suhu 100°C .

2. Metodologi

2.1. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah ayakan 200 mesh, desikator, peralatan gelas, timbangan digital (Boeco Germany), Oven (Memmert), Furnace (Vulcan A-130), *autoclave* hidrotermal 50 ml, *hotplate* CORNING PC-420D, pengaduk magnet, pH meter Neutron Tech PH-009-A, Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) IR Prestige-21 SHIMADZU, Difraktometer sinar X PANalytical X'PERT, XRF PANalytical Epsilon 3. Bahan yang digunakan adalah *fly ash* PTPN V Sei. Galuh, Asam Klorida 37%, Natrium Hidroksida, Polietilen glikol 400, Aluminium Oksida dan Akua DM.

2.2. Ekstraksi silika dari *fly ash*

Fly ash digerus dan diayak menggunakan ayakan 200 mesh. *Fly ash* yang lolos kemudian dikalsinasi pada suhu 700°C selama 4 jam. Selanjutnya *fly ash* dileaching dengan HCl 1M selama 1 jam. Setelah itu, *fly ash* disaring dan dicuci dengan akuades serta dikeringkan dalam oven suhu 105°C selama 6 jam. *Fly ash* yang didapat kemudian dilebur dengan NaOH dalam cawan porselen pada perbandingan berat 5:6 pada suhu 500°C selama 1 jam. Hasil peleburan yang terbentuk kemudian ditambahkan akua DM sampai volum 250 mL dan didiamkan selama 24 jam. Suspensi tersebut kemudian disaring dengan kertas saring Whatman No.42. Adapun filtrat yang didapat adalah natrium silikat. Natrium silikat kemudian ditambahkan asam sedikit

demu sedikit sambil diaduk hingga terbentuk gel dengan pH 7 kemudian didiamkan selama 24 jam. Gel silika tersebut kemudian disaring dengan kertas saring Whatman 042 dan dicuci dengan menggunakan aqua DM sambil diaduk dengan kecepatan 60 rpm pada suhu 25°C selama 1 jam. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 8 jam.

2.3. Sintesis ZSM-5

Sintesis ZSM-5 dilakukan pada komposisi molar 1,0 SiO₂: xAl₂O₃ : 0,12 NaOH: 8 H₂O dengan variasi molar SiO₂/Al₂O₃ 100, 150, dan 200. Sintesis tersebut dilakukan dengan cara sebagai berikut: silika dilarutkan dalam larutan natrium hidroksida serta penambahan *template* polietilen glikol 400 dan aluminium oksida dan dilakukan pengadukan selama 60 menit. Kemudian suspensi dimasukkan dalam *autoclave* hidrotermal yang dipanaskan pada oven pada suhu 100°C selama 24 jam. Sampel yang terbentuk kemudian disaring dan dicuci dengan aquades. Sampel lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 6 jam. Setelah itu sampel dikalsinasi pada suhu 550°C selama 6 jam untuk mendekomposisi *template* PEG-400. Selanjutnya sampel ZSM-5 dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR dan uji adsorpsi piridin.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Ekstraksi silika dari *fly ash*

Persiapan natrium silikat dilakukan dengan mereaksikan abu *boiler* yang telah diaktivasi kemudian dicampurkan pellets NaOH. Silika mampu larut dalam alkali terutama natrium hidroksida. Sehingga dalam penelitian ini digunakan metode peleburan antara *fly ash* dengan NaOH dalam furnace pada suhu 500°C selama 1 jam. Setelah itu *slurry* dari natrium silikat yang terbentuk dilarutkan dengan aqua DM.

Campuran yang dihasilkan merupakan natrium silikat yang kemudian didinginkan pada suhu kamar selama 24 jam. Setelah pembentukan natrium silikat dilanjutkan dengan pembuatan silika menggunakan proses sol-gel yaitu proses pembentukan hidrosol hasil reaksi natrium silikat dengan asam. Asam yang digunakan yaitu HCl 3M. Penambahan HCl ke dalam larutan natrium silikat dilakukan dengan cara tetes demi tetes sambil diaduk hingga terbentuk gel pada pH 7.

Gel silika yang terbentuk belum sempurna, masih dalam bentuk endapan berupa agregat-agregat, untuk itu perlu didiamkan selama 24 jam agar gel mampu terbentuk secara sempurna. Setelah didiamkan kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring Whatman No.42 untuk memisahkan antara endapan yang merupakan gel dengan filtrat. Setelah diperoleh gel, dilanjutkan dengan pencucian gel silika menggunakan aqua DM untuk menghilangkan mineral-mineral ion yang kemungkinan terjebak dalam pori silika dan juga membebaskan ion klorida yang terbentuk saat penambahan HCl pada proses pembentukan gel.

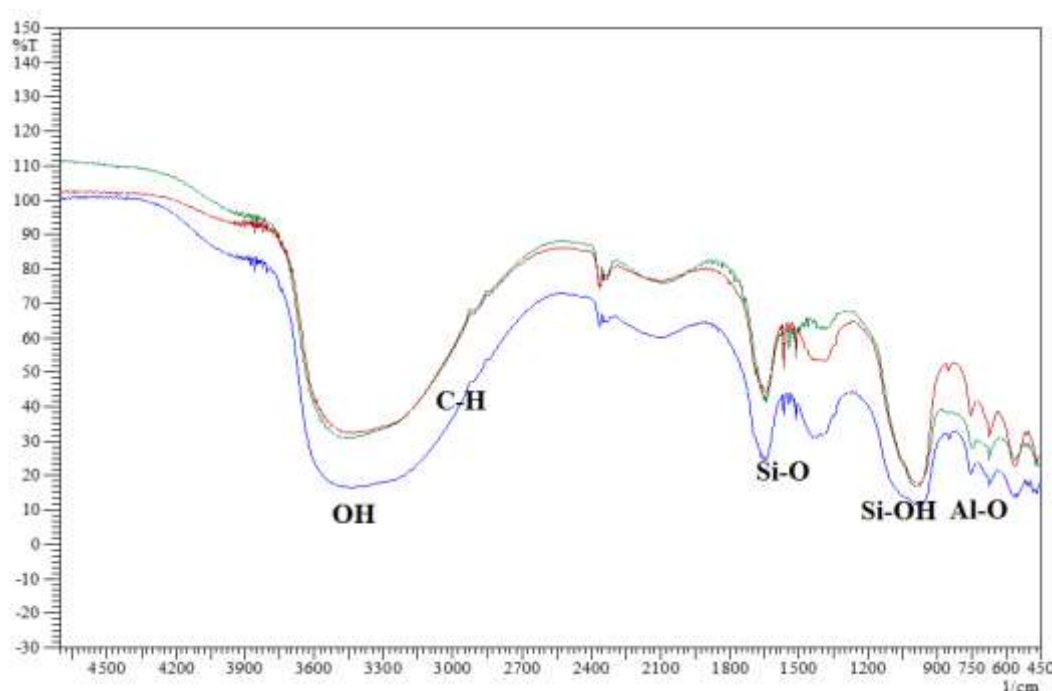
Silika yang telah bebas dari ion Cl⁻ kemudian dikeringkan pada suhu 105°C sampai diperoleh massa konstan. Setelah proses pengeringan, diperoleh silika dalam bentuk kering dan berwarna putih. Silika ini yang akan digunakan sebagai prekursor dalam sintesis ZSM-5.

3.2. Sintesis ZSM-5

Sintesis ZSM-5 dilakukan dengan cara mereaksikan silika dengan natrium hidroksida serta penambahan aluminium oksida sedikit demi sedikit, ketika dilakukan penambahan aluminium oksida maka larutan berubah menjadi berwarna putih. Hal tersebut dikarenakan ion silikat dan ion aluminat bereaksi secara polimerisasi membentuk zeolit. Ketika ditambahkan agen pengarah struktur berupa PEG-400, maka monomer-monomer pembentuk kerangka zeolit akan mengalami polimerisasi kondensasi membentuk kerangka struktur yang diarahkan dari misel surfaktan PEG-400. Setelah proses sintesis ZSM-5 selesai, sampel kemudian disaring dan dicuci untuk kemudian dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 6 jam untuk mendekomposisi PEG-400 (Sriatun *et al*, 2017).

3.3. Karakterisasi ZSM-5 dengan FTIR

Karakterisasi sampel menggunakan FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi penyusun kerangka zeolit. Analisis FTIR dilakukan mulai dari bilangan gelombang 4000-400 cm⁻¹. Pada rentang bilangan gelombang tersebut terdapat gugus fungsi yang terdapat pada zeolit. Adapun hasil spektrum FTIR sampel ZSM-5 ditunjukkan Gambar 1.



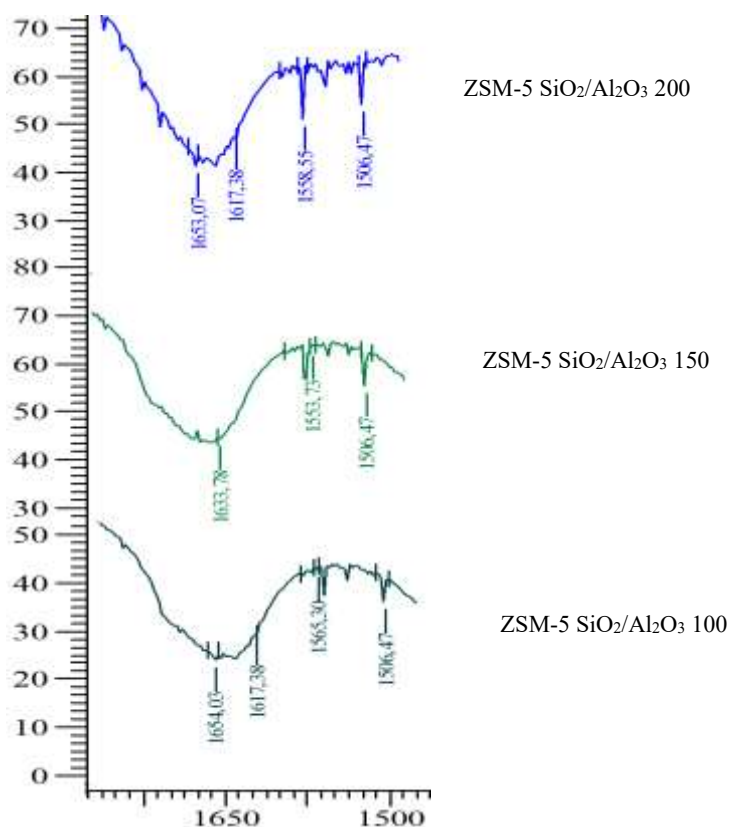
Gambar 1. Spektrum FTIR ZSM-5 dengan variasi molar SiO₂/Al₂O₃ yaitu 100, 150 dan 200.

Pita serapan karakteristik untuk ZSM-5 ditunjukkan pada beberapa bilangan gelombang sebagai berikut, pada bilangan gelombang 500-420 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk T-O, bilangan gelombang 820-650 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur simetris O-T-O, bilangan gelombang 3600-3400 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur O-H, bilangan gelombang 2960-2850 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur simetris C_{sp}-H yang mengindikasikan bahwa *template* PEG-400 belum terdekomposisi seluruhnya dan bilangan gelombang 650-

jumlah sisi asam dalam sampel ditentukan dengan menggunakan FTIR adsorpsi piridin. Pada interaksinya dengan sisi asam Bronsted, molekul piridin terprotonasi dan teradsorpsi di bilangan gelombang inframerah sekitar 1540-1545 cm^{-1} sedangkan interaksinya dengan sisi asam Lewis terjadi karena pembentukan kompleks ikatan koordinasi antara pasangan elektron bebas dari molekul piridin dengan orbital kosong dari permukaan padatan. Interaksi ini memunculkan pita serapan di daerah inframerah antara 1440-1452 cm^{-1} (Parry, 1963; Platon dan Thomson, 2003). Analisis spektra FTIR terhadap adsorpsi piridin merupakan teknik yang digunakan untuk menentukan keasaman Lewis dan Bronsted dari katalis. Adanya sisi asam Lewis dapat muncul pada puncak 1450 cm^{-1} sedangkan puncak pada 1550 dan 1640 cm^{-1} menunjukkan adanya sisi asam Bronsted. Adapun hasil spektrum FTIR uji adsorpsi piridin pada sampel ZSM-5 ditunjukkan Gambar 3.

Tabel 1. Jumlah sisi asam dari ZSM-5

Sampel	Jumlah Sisi Asam (mmol/g)
ZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 100	0,4848
ZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 150	1,1979
ZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 200	0,9801



Gambar 3. Hasil analisa FTIR dari Adsorpsi piridin pada sampel ZSM-5 rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 100, 150 dan 200.

Adapun jumlah sisi asam yang terdapat pada ZSM-5 bergantung pada rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Semakin kecil rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, jumlah sisi asam Bronsted dan Lewis semakin besar (Khalifah *et al*, 2009). Adapun pada Tabel 1. Menunjukkan bahwa jumlah sisi asam pada sampel ZSM-5 semakin

meningkat. Hal ini disebabkan oleh pusat inti asam katalis ZSM-5 terletak pada kerangka atom Al. Semakin besar jumlah atom Al, maka semakin banyak ion hidrogen yang menyeimbangkan muatan negatif dalam kerangka akibat kehadiran $[AlO_4]^{5-}$ membentuk sisi asam Bronsted. Selain itu, semakin besar jumlah atom Al juga mengakibatkan semakin banyak kation Al^{3+} yang bereaksi dengan air membentuk Al-OH, kemudian air akan keluar akibat pemanasan dan membentuk ion Al^{3+} terkoordinasi menghasilkan asam Lewis yang kuat.

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan disimpulkan bahwa *fly ash* sawit berpotensi untuk dijadikan prekursor silika pada sintesis ZSM-5. ZSM-5 yang berhasil diperoleh variasi rasio molar SiO_2/Al_2O_3 150 dan 200 adalah kristal berwarna putih dengan tingkat kristalinitas 67,63% dan 28,53% berturut-turut, namun untuk sampel ZSM-5 dengan variasi rasio molar SiO_2/Al_2O_3 100 adalah amorf. Penambahan *template* PEG-400 diketahui dapat meningkatkan kristalinitas dari ZSM-5 hasil sintesis.

Ucapan Terimakasih

Terima kasih diucapkan kepada seluruh responden yang bersedia berpartisipasi dalam penelitian ini

Daftar Pustaka

- Cejka, J., Bekkum H., Corma, A., & Schuth, F. (2007). *Introduction of Science and Practice 3rd Revised Edition*, 39-103.
- Grandprix, TMK., Fabiani, V. A., Aziz, M. H., Fajar, A. T., Prasetyoko, A., Suendo, V., Ng, E., & Mukti, R. (2017). The effect of structural properties of natural silica precursors in the mesopore-free synthesis of hierarchical ZSM-5 below 100°C. *Advanced Powder Technology*, 28(2), 443-452
- Hartanto, D., Yuan, L. S., Sari, S. M., Sugiarto, D., Murwani, I. K., Ersam, T., Nur, H., & Prasetyoko, D., (2017), Effect of H_2O/SiO_2 molar ratio on direct synthesis of ZSM-5 from Bangka's kaolin without pretreatment. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 13(4), 812-820
- Kementrian Pertanian. (2014). Statistik Perkebunan Indonesia 2013-2015 Kelapa Sawit. Direktorat Jenderal Perkebunan. Jakarta .
- Khalifah, S.N., J. Hartanto & D. Prasetyoko. (2009). Sintesis dan karakterisasi zsm-5 mesopori dengan variasi rasio SiO_2/Al_2O_3 . *Journal of Indonesian Zeolites*, 7(2), 96-101
- Parry, E. P. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids: Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2(5), 371-379
- Platon, A. & Thomson. W. J. (2003). Quantitative Lewis / Brønsted Ratios using DRIFTS. *Applied Catalysis Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 5988-5992.
- Putra, D.A., Yusuf, I., & Gani, U. (2014). Studi potensi limbah biomassa kelapa sawit sebagai pembangkit listrik tenaga uap (PLTU) di PT. Perkebunan Nusantara XIII Pks Parindu. *JOM TEKNIK*, 2(1), 1-8
- Sauqi, R., Akbar, F., & Yelmida. (2014). Sintesis ZSM-5 dari fly ash sawit dengan variasi waktu sintesis dan waktu kalsinasi. *JOM FTEKNIK*, 1(2), 1-11
- Sriatun., Taslimah., Cahyo EN., & Saputro DF. (2017). Sintesis dan karakteriasi zeolit Y. *Jurnal Kimia dan Sains Aplikasi*, 20(1), 19-24
- Treacy, M., & Higgins, J. (2001). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Elsevier, Amsterdam.