

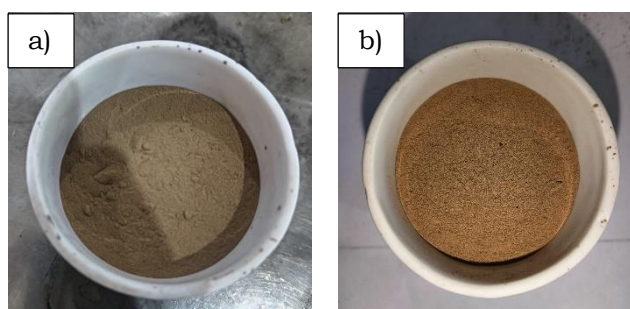
## IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Preparasi *Fly Ash* Batubara dan Kelapa Sawit

#### Persiapan *Fly Ash* Batubara dan Kelapa Sawit

Riset ini menggunakan sampel *fly ash* batubara yang berasal dari PT. DSSP *Power Plant* Sumatera Selatan. Sampel tersebut perlu dilakukan preparasi terlebih dahulu dengan diayak pada 200 mesh yang bertujuan untuk menyamaratakan dan memperkecil ukuran partikel *fly ash* batubara supaya pada saat ekstraksi alumina dapat terjadi reaksi yang maksimal, dikarenakan laju reaksi yang meningkat seiring dengan bertambahnya luas permukaan. Menurut Purwanti (2017) suatu zat yang berbentuk serbuk mempunyai permukaan yang lebih luas jika dibandingkan zat tersebut dalam bentuk kepingan atau gumpalan yang besar. Jika zat itu direaksikan dengan zat lain, maka bentuk serbuk akan memiliki permukaan yang luas untuk bertumbukan dengan zat lain sehingga terjadi reaksi yang optimal. Akibatnya laju reaksi serbuk akan lebih cepat dari pada laju reaksi kepingan yang besar. Selanjutnya *fly ash* batubara dicuci dengan menggunakan *deionized water*, yang bertujuan untuk menghilangkan partikel-partikel kotor yang dapat larut dalam air. Setelah itu, *fly ash* batubara disaring dengan menggunakan pompa vakum, untuk memisahkan endapan dan filtrat. Endapan yang didapat dilakukan pengovenan pada suhu 110°C selama 6 jam yang bertujuan untuk menghilangkan molekul-molekul air atau molukul yang tidak diinginkan terkandung dalam endapan tersebut.

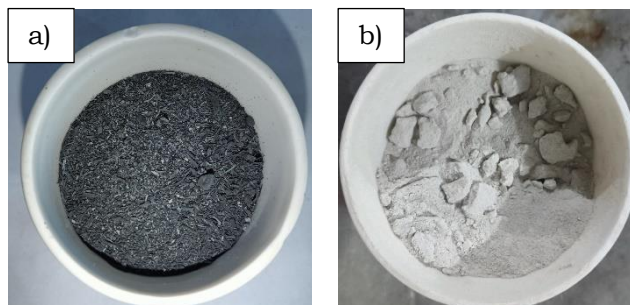
Tahapan selanjutnya dilakukan kalsinasi *fly ash* batubara. Kalsinasi ini dilakukan dengan suhu 700°C selama 3 jam, yang berfungsi sebagai proses dekarbonasi yaitu proses untuk menghilangkan sisa karbon yang tidak terbakar dalam *fly ash* batubara. Adapun hasil yang didapatkan dapat dilihat pada Gambar 12.



**Gambar 14.** *Fly Ash* Batubara a) Sebelum Kalsinasi dan b) Setelah Kalsinasi  
Pada Gambar 12(a) *fly ash* batubara sebelum kalsinasi memiliki warna cokelat kehitaman. Sedangkan pada Gambar 12(b) *fly ash* batubara setelah kalsinasi mengalami perubahan warna yang mulanya bewarna cokelat kehitaman menjadi

cokelat kemerahan. Perubahan warna ini terjadi karena terbentuknya fasa kristalin hematite yang memiliki ciri khas bewarna merah (Temuujin dan Riessen, 2009). Setelah dilakukan kalsinasi maka *fly ash* batubara dilakukan karakterisasi menggunakan XRF yang bertujuan untuk mengetahui senyawa yang terkandung didalam *fly ash* batubara.

Sedangkan pada sampel *fly ash* kelapa sawit yang digunakan sebagai sumber silika diperoleh dari limbah PT. Menara Sentra Rezeki Sumatera Selatan. *Fly ash* kelapa sawit dilakukan preparasi terlebih dahulu dengan mengayak sampel *fly ash* kelapa sawit dengan menggunakan ayakan 200 mesh, dimana semakin kecil ukuran partikel maka akan semakin luas permukaan partikel sehingga reaksi yang terjadi lebih efektif. Setelah itu, dikalsinasi pada suhu 750°C selama 6 jam, sehingga didapatkan abu berwarna putih (*white ash*). Tujuan dilakukannya kalsinasi untuk mendapatkan zat anorganik, yaitu silika amorf. *Fly ash* kelapa sawit pada suhu 300°C akan menguap zat-zat organik menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O (Wijanarko, 2008). Pemanasan pada suhu lebih tinggi dapat mengurangi terbentuknya karbon dan meningkatkan kandungan silika dioksida (Lakshmi *et al.*, 2009). Menurut Ismail, *et al.*, (2014), pembakaran pada suhu 700°C - 800°C maka terbentuknya struktur kristal dari SiO<sub>2</sub> berupa fase amorf, sedangkan pada 900°C dan 1.100°C terbentuknya struktur kristal SiO<sub>2</sub> dengan formasi lengkap (fase kristalin) yang memiliki intensitas tinggi. Hasil XRD pembakaran pada suhu 700°C dan 800°C terdapat puncak di 21,76428° yang dimana puncak tersebut mengindikasikan bahwa SiO<sub>2</sub> memiliki fase amorf. Sedangkan pada suhu diatas 900°C akan merubah struktur SiO<sub>2</sub> amorf menjadi kristalin sehingga sulit untuk didestruksi dan mengakibatkan jumlah SiO<sub>2</sub> yang diperoleh sedikit. Kristalinitas silika meningkat dengan meningkatnya suhu karena struktur silika mengubah posisi atom, yang dapat berubah saat suhu kalsinasi meningkat. Keunggulan silika dari limbah *fly ash* kelapa sawit adalah bentuknya yang amorf sehingga lebih reaktif (mudah bereaksi), kristalinitasnya rendah, tidak memerlukan energi pengolahan yang besar, memiliki luas permukaan spesifik (SSA) yang relatif tinggi, ekonomis, dan mudah ditemukan (Sitohang *et al.*, 2024). Berdasarkan penelitian Aman & Saputra, (2015), pemanasan pada suhu 750°C, efisiensi konversi silika dapat meningkatkan persentasi silikon dioksida (SiO<sub>2</sub>) sebesar 47%, sedangkan pada suhu 1100°C, efisiensinya jauh lebih rendah karena terbentuknya struktur kristal yang stabil sehingga kurang efisiensi untuk tahap ekstraksi silika. Hasil yang didapatkan setelah dikalsinasi dapat dilihat pada Gambar13.



**Gambar 15.** *Fly Ash* Kelapa Sawit a) Sebelum Kalsinasi dan b) Setelah Kalsinasi

Berdasarkan Gambar 13(a) *fly ash* kelapa sawit sebelum kalsinasi berwarna hitam karena banyak mengandung unsur karbon yang dapat dihilangkan dengan kalsinasi pada suhu yang lebih tinggi. Sebelum mengalami proses pengabuan, dilakukan proses pengeringan untuk menghilangkan kadar air yang dapat mengganggu proses difusi komponen kimia pada saat dikalsinasi sehingga berdampak pada kemurnian  $\text{SiO}_2$  yang diperoleh. Sedangkan pada Gambar 14(b) *fly ash* kelapa sawit mengalami perubahan warna dari hitam menjadi abu-abu setelah proses kalsinasi menunjukkan adanya penurunan kadar karbon. Sebaliknya, terjadi peningkatan kadar  $\text{SiO}_2$ . Pada proses pengabuan, terjadi dekomposisi senyawa organik menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  sehingga menyisakan  $\text{SiO}_2$ .  $\text{SiO}_2$  ditandai dengan perubahan warna sampel menjadi keputihan. Reaksi pengabuan yang terjadi dapat dilihat pada persamaan 1:



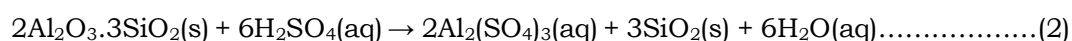
#### 4.2 Ekstraksi Alumina dari *Fly Ash* Batubara

*Fly ash* batubara yang telah di preparasi digunakan untuk ekstraksi alumina. Metode ekstraksi alumina ini merujuk dan memodifikasi metode yang dilakukan oleh Ndlovu, (2016) dan Gao *et al.*, (2021). Ekstraksi alumina dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal. Menurut Lamidi & Adelabu (2024) metode hidrotermal memungkinkan ekstraksi alumina dengan tingkat kemurnian tinggi. Hal ini dikarenakan *fly ash* batubara banyak pengotor yang dapat secara signifikan memengaruhi kualitas produk akhir. Kondisi suhu dan tekanan yang terkontrol dalam proses hidrotermal membantu melarutkan alumina secara selektif sekaligus meminimalkan silika dan pengotor lainnya. Pada proses ekstraksi alumina digunakan *fly ash* batubara yang telah di preparasi sebanyak 30 gram dengan dilarutkan dengan 60 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9M dan dihidrotermal pada suhu  $150^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Penggunaan asam sulfat bertujuan untuk melarutkan alumina dari *fly ash* batubara, yang dimana asam ini membantu memecah ikatan antara alumina dan komponen lain dalam *fly ash* batubara, sehingga meningkatkan efisiensi ekstraksi. Menurut penelitian yang

telah dilakukan oleh Bai *et al.*, (2011) *fly ash* batubara memiliki bentuk partikel yang bulat dan bagian dalamnya berongga. Bagian permukaan dari partikel *fly ash* batubara ini telah diidentifikasi sebagai aluminosilikat, juga dikenal sebagai mullite, yang terbentuk dari alumina dan silikon dioksida selama proses pembakaran batubara. Karena *fly ash* batubara memiliki sifat berongga, sejumlah besar alumina tertutup di dalam partikel bulat tersebut. Aluminium oksida, besi oksida, dan titanium oksida lainnya juga terdapat sebagai partikel-partikel kecil di permukaan atau di sekitar partikel bulat *fly ash* batubara.

Permukaan morfologi *fly ash* batubara dapat dihancurkan dengan asam sulfat pekat, karena mullite terdapat pada permukaan partikel *fly ash* batubara, maka mullite pasti telah terurai atau setidaknya terurai sebagian. Pemecahan partikel mullite ini bertujuan untuk meningkatkan efisiensi dalam proses ekstraksi alumina. Perubahan morfologi ini sangat berbeda dengan apa yang terjadi ketika asam sulfat encer digunakan, hanya ada beberapa lubang yang terbentuk pada permukaan partikel *fly ash* batubara. Bentuk partikel dari *fly ash* batubara masih tetap sama setelah dilakukan *leaching* dengan asam sulfat encer (Bai *et al.*, 2011). Suatu larutan yang pekat atau mempunyai konsentrasi yang tinggi mengandung molekul-molekul yang lebih rapat daripada larutan encer atau mempunyai konsentrasi rendah. Molekul yang rapat yang letaknya berdekatan tentu lebih mudah dan lebih sering bertumbukan daripada molekul yang agak berjauhan, sehingga menyebabkan makin tinggi konsentrasi larutan reaktan, maka makin besar pula kecepatan reaksinya (Purwanti, 2017). Menurut penelitian dari Anggoro *et al.*, (2024) Peningkatan konsentrasi asam dapat meningkatkan *yield* alumina yang dapat menyebabkan laju difusi ion  $Al^{3+}$  dari padatan ke larutan meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi dan difusi ion hidronium, sehingga semakin tinggi konsentrasi asam, maka semakin tinggi juga *yield* alumina yang didapatkan. *yield* alumina meningkat karena asam lebih dominan pada tahap ini, sehingga meningkatkan konversi ion aluminium ( $Al^{3+}$ ) menjadi alumina sulfat. Penggunaan asam sulfat dengan konsentrasi tinggi telah terbukti meningkatkan laju pelarutan alumina, memfasilitasi reaksi kimia yang diperlukan untuk ekstraksi (Frissherly & Mawardi, 2022). Sedangkan dihidrotermal pada suhu 150°C selama 6 jam bertujuan untuk meningkatkan energi kinetik partikel, yang mempercepat reaksi antara  $H_2SO_4$  dengan komponen dalam *fly ash*. Suhu tinggi juga membantu mengurangi viskositas larutan, memungkinkan ion  $H^+$  dari asam sulfat lebih mudah berinteraksi dengan alumina. Penelitian menunjukkan bahwa suhu tinggi dapat meningkatkan laju reaksi dan hasil ekstraksi alumina secara signifikan (Frissherly & Mawardi, 2022).

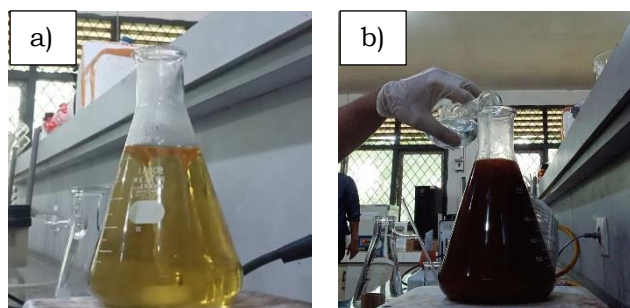
Setelah itu, ditambahkan *deionized water* 180 mL untuk menurunkan konsentrasi dari hasil hidrotermal, dan dilanjutkan dengan memaksimalkan proses *leaching* dengan pemanasan suhu 85°C selama 30 menit. Menurut Zong *et al.*, (2019) laju *leaching* alumina meningkat dengan peningkatan suhu reaksi, dan cenderung kenaikannya melambat. Ketika suhu *leaching* melebihi 85°C, laju *leaching* tidak meningkat. Dapat dikatakan bahwa peningkatan suhu *leaching* tidak hanya mempengaruhi laju reaksi, tetapi juga memperbesar batas reaksi dari reaksi *leaching* sehingga menjadi lebih kompleks. Dikarenakan pada suhu 85°C dapat meningkatkan energi kinetik molekul yang terlibat, sehingga memudahkan interaksi yang lebih efektif antara asam sulfat dan alumina yang ada dalam *fly ash* batubara. Hal ini menyebabkan peningkatan laju pelarutan ion aluminium ke dalam larutan sulfat lebih cepat, sehingga proses menjadi lebih efisien dalam waktu yang relatif singkat. Tahapan selanjutnya dilakukan penyaringan selagi panas, dikarenakan membantu menjaga kelarutan aluminium terlarut dan komponen lainnya, mencegahnya mengendap keluar dari larutan sebelum waktunya. Ini memastikan bahwa jumlah maksimum alumina tetap berada dalam filtrat (X. Li *et al.*, 2022). Menurut Zong *et al.*, (2019) Penyaringan saat panas meminimalkan risiko pembentukan gel atau pematatan yang dapat terjadi saat larutan mendingin, yang dapat mempersulit proses penyaringan dan menyebabkan hasil yang lebih rendah. Jika larutan dibiarkan dingin sebelum penyaringan, hal itu dapat mengakibatkan peningkatan viskositas dan potensi penyumbatan media filter karena presipitasi aluminium hidroksida atau senyawa lainnya, sehingga menghambat pemisahan yang efektif dan mengurangi tingkat jumlah alumina yang terkandung secara keseluruhan. Adapun reaksi yang terjadi dapat dilihat pada persamaan 2 dan 3.



Pelarutan *fly ash* batubara dengan air akan mengikat produk yang larut dalam air seperti aluminium sulfat dan besi sulfat. Aluminium sulfat yang larut dalam air dapat mengalami terdisosiasi, yang dimana dua ion aluminium dan tiga ion sulfat memisahkan diri. Proses terdisosiasi ini terjadi karena sifat ionik dari aluminium sulfat, di mana gaya tarik elektrostatis antara ion positif aluminium dan ion negatif sulfat cukup kuat untuk memisahkan mereka saat berinteraksi dengan molekul air. Air bertindak sebagai pelarut yang mengelilingi ion-ion tersebut, mengurangi gaya tarik antar ion dan memungkinkan mereka untuk terpisah dan terdispersi dalam larutan. Ion aluminium yang dihasilkan bersifat amfoter, yang berarti dapat bereaksi baik dalam kondisi asam maupun basa.

Ketika berada dalam larutan, ion  $\text{Al}^{3+}$  dapat mengalami hidrolisis, yang menyebabkan pembentukan koloid aluminium hidroksida ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Residu *fly ash* batubara yang telah dihidrotermal merupakan kumpulan dari beberapa partikel kecil, yang komponen utama dari partikel tersebut ialah silika, karena tidak larut dalam asam sulfat dan juga air, sehingga residu tertahan di kertas saring (Bai *et al.*, 2011).

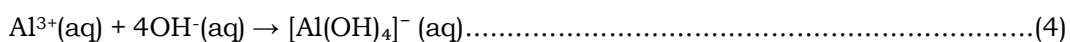
Filtrat yang diperoleh kemudian ditambahkan NaOH 8M sampai pH larutan menjadi 14, maka didapatkan larutan yang berubah menjadi kental dan berwarna merah kehitaman. Pada pH 14, ion aluminium yang ada dalam larutan bereaksi dengan ion hidroksida untuk membentuk aluminate yang larut. Semakin tinggi konsentrasi NaOH maka semakin banyak ion  $\text{Na}^+$  dan  $\text{OH}^-$  yang mempermudah alumina larut sebagai spesi aluminat. Peningkatan konsentrasi NaOH berbanding lurus dengan kelarutan dari alumina yang diperoleh, hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi yang digunakan maka semakin besar kandungan alumina yang larut didalam larutan (Putra *et al.*, 2013). Perubahan larutan yang terjadi pada saat pH 14 dapat dilihat pada Gambar 14.



**Gambar 16.** Filtrat *Fly Ash* Batubara a) Pada pH 1 dan b) Pada pH 14

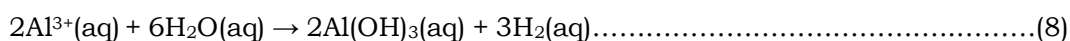
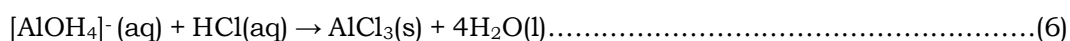
Berdasarkan Gambar 14(a) filtrat sebelum dilakukannya penambahan NaOH pH merupakan 1 yang memiliki warna jingga. Namun, pada Gambar 14(b) setelah pH mencapai 14 terjadi perubahan larutan menjadi kental dan berwarna merah kehitaman disebabkan dengan keberadaan oksida atau hidroksida besi, yang terdapat dalam *fly ash* batubara (Shih, 2024). Menurut Nurfitri & Febriyantiningrum (2023), *fly ash* batubara sering mengandung besi dalam berbagai bentuk, seperti oksida besi atau hidroksida. Kandungan besi oksida dalam *fly ash* batubara sebesar 21,86%. Ketika NaOH ditambahkan dan pH mencapai 14, spesies besi ini dapat bereaksi dengan ion hidroksida untuk membentuk besi (III) hidroksida yang tidak larut. Reaksi ini menyebabkan terjadinya presipitasi besi(III) hidroksida berwarna coklat kemerahan, yang menyebabkan pengentalan dan perubahan warna larutan. pH yang tinggi juga dapat memengaruhi kelarutan ion logam lain yang ada dalam *fly ash*. Sementara aluminium tetap larut sebagai aluminat, besi cenderung mengendap, yang

menyebabkan pemisahan kedua unsur ini dalam larutan (Shih, 2024). Reaksi yang terjadi pada penambahan NaOH sampai pH 14 dapat dilihat pada persamaan 4 dan 5.



Dalam proses ini, ion  $\text{Al}^{3+}$  bertindak sebagai pusat koordinasi, sementara ion  $\text{OH}^{-}$  berfungsi sebagai ligan yang mengikat ke aluminium. Dengan adanya empat ion hidroksida yang terikat pada ion aluminium, terbentuklah kompleks tetrahidroksialuminat. Kompleks ini memiliki struktur tetrahedral, dimana aluminium berada di pusat dan dikelilingi oleh empat ligan hidroksida. Proses ini penting dalam konteks ekstraksi aluminium dari *fly ash*, karena memungkinkan ion aluminium untuk tetap terlarut dalam larutan basa yang kuat, sehingga memfasilitasi langkah-langkah selanjutnya dalam proses pemisahan dan pengendapan. Ketika pH larutan dinaikkan hingga mencapai nilai tinggi (sekitar pH 14), kompleks  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$  tetap stabil dan terlarut. Selanjutnya larutan tersebut dilakukan pemanasan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu  $90^{\circ}\text{C}$  selama 30 menit. Tujuan dilakukannya adalah untuk melarutkan alumina dan mengendapkan besi oksida secara maksimal. Kemudian dilakukan penyaringan untuk memisahkan residu dan filtrat.

Filtrat yang didapatkan dilakukan pengecekan pH dan dilakukannya penetralan pH dengan HCl. Digunakan HCl karena dapat terdisosiasi sepenuhnya dalam larutan, sehingga menyediakan konsentrasi ion hidrogen ( $\text{H}^{+}$ ) yang tinggi. Ini memungkinkan HCl untuk dengan cepat menetralkan ion hidroksida ( $\text{OH}^{-}$ ) dalam larutan, yang penting dalam proses pengendapan  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Proses ini dapat dilakukan dengan lebih efisien dibandingkan asam lain yang mungkin tidak terdisosiasi sepenuhnya. Reaksi antara HCl dan ion hidroksida berlangsung cepat, sehingga mempercepat waktu proses pengendapan dibandingkan dengan penggunaan asam kuat lainnya, seperti asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), yang mungkin memerlukan waktu lebih lama untuk mencapai hasil serupa dan rentan terbentuknya garam sulfat. Reaksi yang terjadi pada saat penambahan HCl dapat dilihat pada persamaan 6, 7, 8, dan 9.



Ketika HCl ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung aluminium, terjadi reaksi yang menghasilkan aluminium klorida ( $\text{AlCl}_3$ ). Pada pH netral atau sedikit

asam, ion  $\text{Al}^{3+}$  dari  $\text{AlCl}_3$  dapat berhidrolisis untuk membentuk aluminium hidroksida ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), yang kemudian membentuk gel berwarna putih. Proses ini terjadi ketika konsentrasi ion hidroksida dalam larutan cukup tinggi untuk menyebabkan terbentuknya gel  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Gel ini memiliki konsistensi semi-padat dan sering kali memiliki sifat elastis serta struktur jaringan gel yang dapat menahan air di dalamnya. Pembentukan gel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dapat dilihat pada Gambar 15.



**Gambar 17.** Gel yang Terbentuk Setelah Penambahan HCl

Setelah itu, dilakukan pendiaman 24 jam yang bertujuan untuk proses sineresis dengan terbentuknya gel yang lebih kaku dan menyusut di dalam larutan karena menguapnya cairan dari pori-pori gel (Tsani *et al.*, 2024). Pada tahapan ini gel mengalami fenomena sineresis, dimana fenomena sineresis adalah suatu kondisi di mana cairan yang terperangkap dalam struktur gel keluar dari gel tersebut, biasanya disebabkan oleh kontraksi dalam massa gel. Sineresis dapat menyebabkan penurunan volume gel dan pembentukan lapisan cairan di atas permukaan gel, yang mengindikasikan bahwa air atau pelarut lainnya telah terlepas dari jaringan gel (Widowati & Larasati, 2018). Fenomena sineresis dapat terjadi ketika kondisi lingkungan berubah, seperti peningkatan suhu atau perubahan pH. Dalam kondisi ini, jaringan gel dapat mengalami kontraksi, menyebabkan cairan yang terperangkap keluar dari gel. Hal ini menghasilkan lapisan cairan di atas permukaan gel dan mengurangi volume gel secara keseluruhan. Kemudian dilakukan penyaringan dengan pompa vakum untuk memisahkan antara residu dan filtrat. Residu yang dihasilkan dilakukan penambahan NaOH 1M dengan perbandingan 1:10 yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor sulfat yang masih terkandung di dalamnya. Ketika NaOH ditambahkan ke dalam residu yang mengandung  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dan sulfat, ion hidroksida ( $\text{OH}^-$ ) dari NaOH akan bereaksi dengan ion aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ) untuk membentuk aluminium hidroksida ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), yang kemudian dapat mengendap. Dalam proses ini, ion sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) yang terlarut dapat berinteraksi dengan ion natrium ( $\text{Na}^+$ ) dan membentuk natrium sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Setelah itu, dilakukan penyaringan untuk memisahkan residu dengan endapan, yang dimana endapan tersebut dilakukan pencucian dengan *deionized water* yang bertujuan untuk



menghilangkan ion-ion  $\text{Na}^+$  dan  $\text{SO}_4^{2-}$  yang dapat larut terhadap air. Kemudian dikeringkan endapan yang didapat pada suhu  $110^\circ\text{C}$  selama 3 jam untuk menguapkan air di dalamnya. Endapan yang telah kering dilakukan penggerusan menggunakan mortal dan alu yang bertujuan untuk menghomogenkan ukuran partikel agar mempermudah proses kalsinasi. Reaksi yang terjadi ketika dilakukan kalsinasi dapat dilihat pada persamaan 10.



Proses kalsinasi dilakukan pada suhu  $750^\circ\text{C}$  selama 5 jam yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang terdapat dalam ekstrak alumina. Menurut Ibrahim *et al.*, (2018) kalsinasi pada suhu  $400\text{-}800^\circ\text{C}$  dapat mengubah fasa alumina menjadi gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Transformasi fasa alumina menuju gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) dimulai dengan proses dehidrasi termal pada prekursor aluminium trihidroksida ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Pada suhu sekitar  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ , ikatan hidroksil ( $-\text{OH}$ ) pada permukaan dan di dalam struktur kristal mulai terputus, menyebabkan keluarnya molekul air dan menghasilkan perubahan struktur atomik. Fenomena ini melibatkan transformasi topotaktik dimana terjadi perubahan bentuk struktur kristalografi yang berbeda dengan bentuk struktur awalnya, namun secara waktu bersamaan kristal mengalami pembentukan kembali struktur kristal yang baru. Pembentukan kristal baru terjadi karena putusnya ikatan  $\text{Al-OH}$  dan pembentukan ikatan  $\text{Al-O-Al}$ . Seiring terjadinya proses dehidrasi, atom-atom aluminium dan oksigen mengalami pembangunan struktur kristal untuk membentuk struktur spinel yang karakteristik untuk gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Dimana atom-atom oksigen menyusun diri dalam bentuk kubik *close-packed*, sementara atom-atom aluminium terdistribusi diantara posisi tetrahedral dan oktahedral yang tersedia. Aluminium akan mengalami difusi pada suhu tinggi, dimana atom-atom aluminium bergerak ke posisi-posisi interstisial baru dalam kerangka oksigen yang telah terbentuk. Proses ini menghasilkan struktur yang memiliki tingkat kristanilitas yang lebih rendah dibandingkan dengan fase alfa-alumina, namun memiliki luas permukaan spesifik yang jauh lebih tinggi dan sifat-sifat katalitik yang unggul. Hasil yang didapatkan berupa bubuk alumina yang berwarna putih.

Hasil ekstraksi alumina dari *fly ash* batubara dilakukan karakterisasi dengan menggunakan XRF. Karakterisasi ini bertujuan untuk mengkonfirmasi keberhasilan dalam proses ekstraksi alumina dari *fly ash* batubara dan mengidentifikasi senyawa oksida, khususnya dari senyawa alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) secara kuantitatif yang terdapat dalam ekstrak. Hasil karakterisasi XRF dari *fly ash* batubara dapat dilihat pada Tabel 14.

**Tabel 14.** Hasil Karakterisasi XRF pada *Fly Ash* Batubara

| Senyawa                        | Komposisi (%)     |                   |                 |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
|                                | Sebelum Preparasi | Setelah Preparasi | Ekstrak Alumina |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,331            | 22,744            | 88,885          |
| SiO <sub>2</sub>               | 36,312            | 38,653            | 1,59            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22,404            | 12,052            | 0,257           |
| CaO                            | 21,409            | 14,227            | 1,681           |
| K <sub>2</sub> O               | 2,331             | 0,475             | 0,522           |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2,181             | 0,515             | 6,538           |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,629             | 0,898             | 0,011           |
| SO <sub>3</sub>                | -                 | 5,178             | -               |
| MgO                            | -                 | 3,485             | -               |
| MnO                            | 0,342             | 0,484             | 0,008           |
| SrO                            | 0,292             | 0,105             | 0,007           |
| CuO                            | 0,473             | 0,008             | 0,024           |
| Rb <sub>2</sub> O              | 0,026             | 0,003             | -               |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,053             | 0,012             | 0,088           |
| ZnO                            | 0,043             | 0,018             | 0,095           |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,018             | 0,005             | 0,049           |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,012             | 0,009             | -               |
| NiO                            | 0,043             | 0,016             | -               |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,067             | 0,031             | -               |
| Ag <sub>2</sub> O              | -                 | 0,593             | 0,126           |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -                 | 0,117             | -               |
| BaO                            | -                 | 0,363             | -               |
| PbO                            | -                 | 0,005             | 0,002           |
| Br <sub>2</sub> O              | -                 | 0,004             | -               |

Hasil karakterisasi XRF pada Tabel 14. dapat terlihat bahwa *fly ash* batubara yang belum dilakukan preparasi mengandung empat senyawa dominan didalamnya yaitu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12,331%), SiO<sub>2</sub> (36,312%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22,404%), dan CaO (21,409%). Selain itu juga terdapat senyawa minor seperti K<sub>2</sub>O (2,331%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2,181%) dan TiO<sub>2</sub> (1,629%) serta senyawa lainnya dengan persentase kurang dari 1%. Berdasarkan senyawa yang dominan dapat diketahui bahwa *fly ash* batubara tersebut berasal dari hasil pembakaran batubara tipe bituminous (Luo *et al.*, 2021). Pada *fly ash* batubara setelah dilakukan preparasi terdapat beberapa senyawa yang mengalami peningkatan yaitu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menjadi 22,744%; SiO<sub>2</sub> menjadi 38,653%; SO<sub>3</sub> menjadi 5,178% dan MgO menjadi 3,485% serta senyawa lainnya yang kurang dari 1%. Selain itu juga ada beberapa senyawa yang mengalami penurunan seperti Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menjadi 12,052% dan CaO menjadi 14,227% serta senyawa lainnya yang persentase kurang dari 1%.

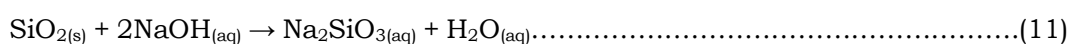
Selanjutnya pada hasil ekstrak alumina *fly ash* batubara terdapat 1 senyawa dominan yaitu alumina, hal ini telah membuktikan bahwa proses ekstraksi alumina dari *fly ash* batubara telah berhasil dilakukan. Pada ekstrak terjadi peningkatan alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sebesar 621% (yang awalnya dari 12,331% menjadi 88,885%). Selain itu, terjadi penurunan dari senyawa dominan lain seperti SiO<sub>2</sub> menjadi 1,59%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menjadi 0,257%; CaO menjadi 1,681%; menghilangnya senyawa SO<sub>3</sub> dan MgO, serta senyawa lainnya yang kurang dari

0,1%. Namun juga terjadi peningkatan terhadap beberapa senyawa minor lainnya seperti  $P_2O_5$  menjadi 6,538% serta senyawa lainnya dengan persentase kurang dari 1%. Hasil penelitian ini lebih baik dari hasil ekstraksi alumina dari *fly ash* batubara yang telah dilakukan oleh Shoppert *et al.*, (2021) yang hanya terjadi kenaikan sebesar 84% alumina pada saat ekstraksi alumina dari *fly ash* batubara.

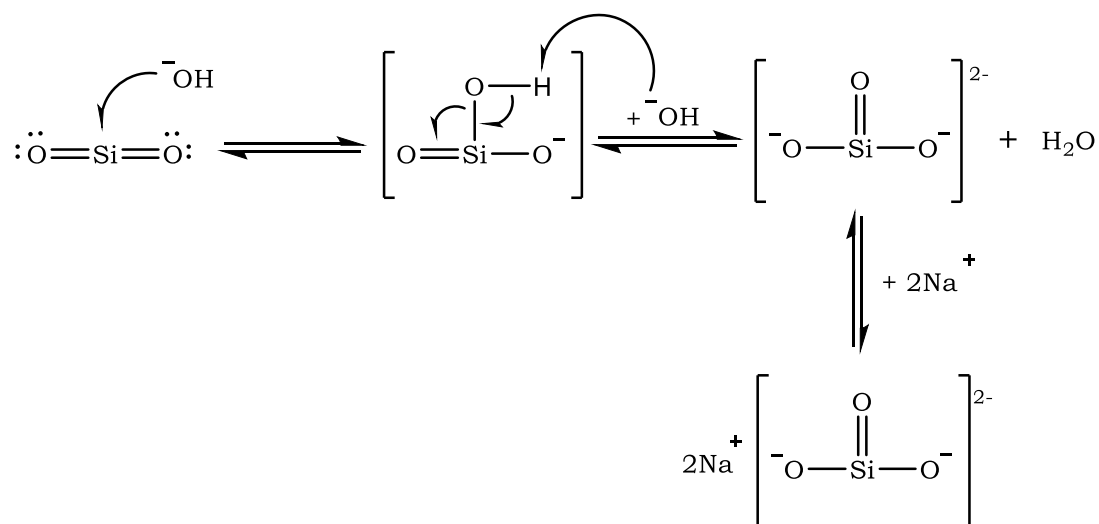
### 4.3 Ekstraksi Silika dari *Fly Ash* Kelapa Sawit

*Fly ash* Kelapa sawit yang telah dipreparasi digunakan untuk tahapan ekstraksi silika. Ekstraksi silika dilakukan dengan metode sol-gel. Menurut Tsani *et al.*, (2024) metode sol-gel didefinisikan sebagai metode pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah dimana dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa air kontinyu (gel). Keuntungan utama dari metode sol gel ini adalah kemurnian produk yang tinggi, distribusi ukuran partikel yang sempit, dan pencapaian struktur nanopartikel yang seragam pada suhu yang rendah serta proses yang cepat dan sederhana. Metode ekstraksi silika yang dilakukan merujuk pada penelitian Fitria *et al.*, (2021), tahap awal proses sol-gel, yaitu hidrolisis yang dilakukan dengan melarutkan 12 gram *white ash* pada 150 mL NaOH 4M, kemudian direfluks pada suhu 90°C selama 4 jam sambil distirrer. Menurut penelitian Jayanti *et al.*, (2023) digunakan NaOH karena sangat efektif dalam melarutkan silika dari *fly ash* kelapa sawit. NaOH dapat memecah ikatan silikat dan meningkatkan solubilitas silika, sehingga memudahkan ekstraksi. Pelarut seperti asam (misalnya HCl) dan karbonat mungkin tidak seefektif NaOH dalam melarutkan silika. Silika yang diekstrak dengan HCl dapat mengandung pengotor seperti  $Fe_2O_3$  yang dapat mengkontaminasi produk akhir, sehingga kualitasnya relatif lebih rendah dan prosesnya sering kali lebih lambat dan kurang efisien dibandingkan dengan metode alkali menggunakan NaOH. NaOH juga dapat meningkatkan kadar silika yang diekstrak hingga 68,17 ppm dengan konsentrasi yang tepat dan waktu ekstraksi yang optimal. Peningkatan konsentrasi NaOH menghasilkan hasil ekstraksi silika yang lebih baik. Namun, konsentrasi yang lebih tinggi dapat menyebabkan variasi dalam ukuran partikel, luas permukaan, dan porositas. Menurut penelitian Mujiyanti *et al.*, (2021) ekstraksi silika menggunakan pelarut NaOH pada variasi konsentrasi 1 M, 1,5 M, 2,0 M, 2,5 M dan 3 M dengan hasil rendemen optimum sebesar 61.3764% pada konsentrasi NaOH 3 M. Sedangkan menurut penelitian Ramadhani *et al.*, (2021) kadar silika yang diperoleh dari penggunaan NaOH 4M dapat mencapai 97,17%. Ekstraksi silika menggunakan NaOH dengan konsentrasi 4M menghasilkan intensitas silika yang lebih tinggi dibandingkan NaOH 3M pada hasil XRD ((Rahmat *et al.*, 2016)).

Menurut Jayanti *et al.*, (2023), refluks dalam ekstraksi silika dari *fly ash* kelapa sawit dilakukan untuk meningkatkan efisiensi dan hasil ekstraksi silika. Proses refluks memungkinkan pemanasan larutan secara berkelanjutan tanpa kehilangan pelarut, sehingga reaksi antara *fly ash* dan NaOH dapat berlangsung lebih lama dan lebih efektif. Dengan cara ini, silika yang terikat dalam *fly ash* dapat terlarut lebih optimal, menghasilkan konsentrasi silika yang lebih tinggi dalam filtrat. Penggunaan suhu 90°C selama 4 jam bertujuan untuk meningkatkan kelarutan silika dalam NaOH, menjaga keseimbangan antara reaksi yang cukup cepat dan stabilitas bahan. Suhu yang terlalu rendah dan waktu yang terlalu singkat mungkin tidak cukup untuk melarutkan semua silika, sementara suhu yang terlalu tinggi dan waktu yang terlalu lama dapat menyebabkan penguraian atau kerusakan pada senyawa lain dalam *fly ash* kelapa sawit. Reaksi pembentukan natrium silikat yang terjadi dapat dilihat pada persamaan 11.



Mekanisme reaksi yang terjadi pada pembentukan natrium silikat ditunjukkan pada Gambar 16.

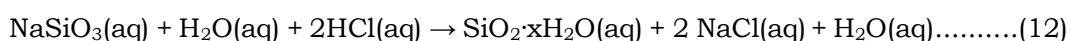


**Gambar 18.** Mekanisme Pembentukan Natrium Silikat (Mujiyanti *et al.*, 2021)

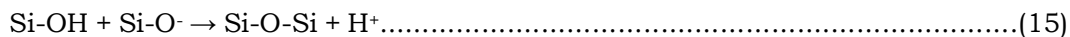
Berdasarkan Gambar 16. dapat dilihat bahwa natrium hidroksida akan terdisosiasi sempurna membentuk ion natrium ( $\text{Na}^+$ ) dan ion hidroksil ( $\text{OH}^-$ ). Satu ion  $\text{OH}^-$  yang bertindak sebagai nukleofil akan menyerang atom Si dalam  $\text{SiO}_2$  yang bermuatan elektropositif. Kemudian atom O yang bermuatan elektronegatif akan memutuskan satu ikatan rangkap dan membentuk intermediet  $\text{SiO}_2\text{OH}^-$  yang tidak stabil. Tahap selanjutnya, intermediet yang terbentuk akan melepaskan ion  $\text{H}^+$ . Sedangkan pada atom O akan terjadi pemutusan ikatan rangkap kembali dan membentuk  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Pada tahap ini akan terjadi

dehidrogenasi, dimana ion hidroksil yang kedua ( $\text{OH}^-$ ) akan berikatan dengan ion hidrogen ( $\text{H}^+$ ) dan membentuk molekul air ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Molekul  $\text{SiO}_3^{2-}$  yang terbentuk bermuatan negatif akan diseimbangkan oleh dua ion  $\text{Na}^+$  yang ada sehingga akan terbentuk natrium silikat (Yusuf *et al.*, 2014).  $\text{NaOH}$  tidak hanya melarutkan silika, tetapi juga dapat melarutkan alumina dan mengendapkan logam Fe, Cu, Mn dan beberapa logam lainnya. Setelah itu, dilakukan penyaringan menggunakan pompa vakum untuk memisahkan antara filtrat dan residu.

Filtrat yang diperoleh digunakan sebagai prekursor dalam tahap selanjutnya pada proses sol-gel yaitu kondensasi. Kondensasi adalah tahap dimana molekul-molekul silanol ( $\text{Si-OH}$ ) yang terbentuk selama hidrolisis mulai berinteraksi satu sama lain untuk membentuk ikatan siloksan ( $\text{Si-O-Si}$ ). Proses ini menghasilkan jaringan tiga dimensi yang dikenal sebagai gel silika. kondensasi biasanya terjadi setelah hidrolisis, proses ini dimulai setelah penambahan  $\text{HCl}$  pada filtrat hasil refluks yang diatur hingga pH 9 bertujuan untuk membantu pembentukan gel. Reaksi yang terjadi dapat dilihat pada persamaan 12 dan 13.

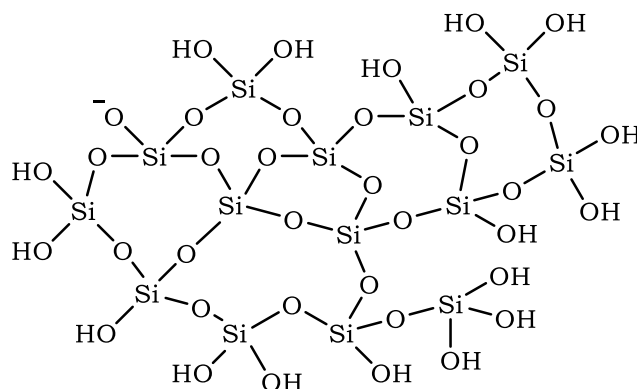


Menurut penelitian Mujiyanti *et al.*, (2010) penambahan asam klorida pada prekursor menyebabkan terjadinya protonasi gugus siloksi ( $\text{Si-O}^-$ ) menjadi silanol ( $\text{Si-OH}$ ). Gugus silanol yang terbentuk kemudian diserang lanjut oleh gugus siloksi ( $\text{Si-O}^-$ ) dengan bantuan katalis asam untuk membentuk ikatan siloksan ( $\text{Si-O-Si}$ ). Proses ini terjadi secara cepat dan terus-menerus untuk membentuk jaringan silika yang amorf. Penyerangan  $\text{Si-O}^-$  terhadap  $\text{Si-OH}$  membentuk  $\text{Si-O-Si}$  sama dengan kondensasi larutan sol yang terkatalisis oleh asam. Reaksi yang terjadi dapat dilihat pada persamaan 14 dan 15.



Mekanisme reaksi yang diperkirakan pada pembentukan silika gel dari pengasaman larutan natrium silikat ditunjukkan pada Gambar 17.





**Gambar 20.** Molekul Air pada Permukaan Silika Gel (Yusuf *et al.*, 2014)

Reaksi ini, sebagaimana telah disebutkan dalam landasan teori akan menghasilkan alkogel yang akan mengalami sinerisis bila didiamkan selama 24 jam dan menjadi hidrogel. Kemudian hidrogel dicuci dan dikeringkan pada suhu 110 selama 3 jam untuk menghilangkan molekul air yang terdapat dalam silika. Hasil yang didapatkan berupa bubuk yang berwarna putih, yang kemudian dilakukan karakterisasi dengan menggunakan XRF. Karakterisasi dilakukan bertujuan untuk mengkonfirmasi keberhasilan dalam proses ekstraksi silika dari *fly ash* kelapa sawit dan mengidentifikasi senyawa oksida, khususnya dari senyawa silika ( $\text{SiO}_2$ ) secara kuantitatif yang terdapat dalam ekstrak. Hasil karakterisasi XRF pada *fly ash* kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 15.

**Tabel 15.** Hasil Karakterisasi XRF dari *Fly Ash* Kelapa Sawit

| Senyawa                 | Komposisi (%)     |                |
|-------------------------|-------------------|----------------|
|                         | Sebelum Preparasi | Ekstrak Silika |
| $\text{SiO}_2$          | 19,189            | 94             |
| $\text{CaO}$            | 68,894            | 3,61           |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 4,401             | 1,5            |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 3,217             | -              |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1,78              | 0,29           |
| $\text{In}_2\text{O}_3$ | 1,564             | -              |
| $\text{CuO}$            | 0,089             | 0,14           |
| $\text{MnO}$            | 0,241             | 0,069          |
| $\text{ClO}_2$          | 0,225             | -              |
| $\text{TiO}_2$          | 0,147             | 0,05           |
| $\text{Rb}_2\text{O}$   | 0,087             | 0,036          |
| $\text{ZnO}$            | 0,037             | 0,076          |
| $\text{SrO}$            | 0,068             | -              |
| $\text{Ag}_2\text{O}$   | 0,041             | -              |
| $\text{ZrO}_2$          | 0,011             | -              |

Berdasarkan Tabel 15. dapat dilihat bahwa ada dua senyawa dominan yang terdapat dalam *fly ash* kelapa sawit yaitu  $\text{SiO}_2$  (19,189%) dan  $\text{CaO}$  (68,894%). Selain itu juga terdapat senyawa minor seperti  $\text{K}_2\text{O}$  (4,401%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (3,217%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,78%) dan  $\text{In}_2\text{O}_3$  (1,564%) serta senyawa lainnya dengan persentase kurang dari 1%. Pada hasil ekstraksi silika dari *fly ash* kelapa sawit terdapat 1 senyawa dominan yaitu silika ( $\text{SiO}_2$ ), hal ini telah membuktikan bahwa proses ekstraksi silika dari *fly ash* kelapa sawit telah berhasil dilakukan. Pada ekstrak terjadi peningkatan senyawa  $\text{SiO}_2$  sebesar 390% (yang awalnya dari 19,189% menjadi 94%). Selain itu, terjadi penurunan dari beberapa senyawa yang lain seperti  $\text{CaO}$  menjadi 3,61% dan  $\text{K}_2\text{O}$  menjadi 1,5% serta senyawa lainnya dengan persentase kurang dari 1%. Hasil penelitian ini lebih baik daripada hasil ekstraksi silika dari *fly ash* kelapa sawit yang telah dilakukan oleh Nelson *et al.*, (2023) yang hanya mengalami peningkatan pada senyawa  $\text{SiO}_2$  sebesar 25%-60% pada saat ekstraksi silika dari *fly ash* kelapa sawit.

#### **4.4 Modifikasi Sintesis ZSM-5 dari Ekstrak Fly Ash Batubara dan Kelapa Sawit**

Sintesis ZSM-5 hierarki dengan menggunakan metode hidrotermal sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Wang *et al.*, (2014). Sintesis zeolit dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal. Metode hidrotermal merupakan teknik yang sangat efektif dalam menghasilkan berbagai material dengan struktur dan sifat yang diinginkan. Metode ini memungkinkan kontrol yang baik terhadap morfologi, ukuran partikel, dan komposisi kimia dari material yang disintesis dengan mengatur parameter seperti suhu, waktu reaksi, dan konsentrasi reaktan. Dalam sintesis hidrotermal, reaksi kimia berlangsung dalam kondisi tekanan dan suhu tinggi dalam sistem tertutup, yang memungkinkan pembentukan fase kristal baru yang tidak dapat dicapai melalui metode sintesis konvensional (Timmers *et al.*, 2024).

Sintesis zeolit dimulai dengan melarutkan prekursor dengan rasio molar sebesar  $40 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 20 \text{ NaOH} : 10 \text{ TPABr} : 4 \text{ CTAB} : 7000 \text{ H}_2\text{O}$ . Pada tahap ini dilarutkan terlebih dahulu 0,8 gram NaOH dalam 126 mL akuades dengan menggunakan magnetic stirrer. Penggunaan NaOH bertujuan sebagai sumber ion natrium ( $\text{Na}^+$ ) yang meningkatkan kelarutan sumber aluminium dan silika dalam campuran reaksi, memfasilitasi pembentukan gel homogen dan menstabilkan struktur selama kristalisasi zeolit. Lingkungan alkali ini meningkatkan pembubaran alumina dan silika, yang memungkinkan mereka bereaksi dan membentuk kerangka aluminosilikat yang diinginkan (Feliczak-Guzik, 2018). Selain itu, NaOH dapat memengaruhi rasio Si/Al dalam zeolit, konsentrasi NaOH dapat memengaruhi kristalinitas dan morfologi zeolit.



Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Sulardjaka & Fitriana (2017), terjadi penurunan kristalinitas zeolit, yang menunjukkan bahwa struktur kristal dapat mengalami kerusakan akibat reaksi yang berlebihan antara  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{NaOH}$ . Hal ini dapat menyebabkan alumina terlepas dari kerangka zeolit, mengakibatkan terbentuknya pori-pori baru yang dapat meningkatkan volume pori tetapi mengurangi kualitas kristal. Variasi konsentrasi  $\text{NaOH}$  dalam proses sintesis dapat menghasilkan jenis struktur zeolit yang berbeda, tergantung pada kondisi reaksi dan waktu yang digunakan. Konsentrasi minimum  $\text{NaOH}$  dalam larutan prekursor untuk memungkinkan pembentukan struktur kerangka zeolit mikropori yang sangat kristalin dalam kondisi sintesis tertentu.

Selanjutnya ditambahkan alumina 0,1147 gram kedalam larutan  $\text{NaOH}$ , yang bertujuan untuk melarutkan alumina. Ini adalah langkah awal yang krusial untuk memastikan bahwa sumber aluminium tersedia dalam bentuk yang dapat bereaksi dan berkontribusi pada pembentukan kerangka zeolit. Melarutkan alumina terlebih dahulu membantu dalam menciptakan gel aluminosilikat yang stabil. Gel ini diperlukan untuk proses nukleasi dan pertumbuhan kristal zeolit. Jika alumina tidak larut dengan baik, akan sulit mencapai kondisi yang optimal untuk pembentukan zeolit. Kemudian ditambahkan TPABr 2,6626 gram, bertujuan sebagai template pengaruh struktur mikropori. Interaksi antara aluminat dan TPABr juga berkontribusi pada stabilitas gel aluminosilikat yang terbentuk. Interaksi antara aluminat dan TPABr dimulai ketika TPABr mengalami disosiasi dalam larutan  $\text{NaOH}$  membentuk ion  $\text{TPA}^+$  (kation tetrapropilamonium) dan  $\text{Br}^-$  (anion bromida). Secara bersamaan, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yang terlarut dalam  $\text{NaOH}$  membentuk spesies  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (anion aluminat). Kation  $\text{TPA}^+$  kemudian berinteraksi secara elektrostatik dengan  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  membentuk kompleks supramolekuler. Interaksi ini sangat penting karena  $\text{TPA}^+$  berperan sebagai template yang mengarahkan pembentukan struktur zeolit, sementara  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  menyediakan sumber aluminium untuk kerangka zeolit. Setelah itu, dilakukan pemanasan pada suhu  $80^\circ\text{C}$  selama 10 menit sambil di stirrer yang bertujuan untuk meningkatkan keterlarutan alumina dalam larutan  $\text{NaOH}$ , sehingga lebih banyak alumina tersedia untuk membentuk kerangka zeolit saat silika ditambahkan.

Kemudian dilakukan penambahan silika 2,5514 gram ke dalam larutan, yang dimana penambahan silika ( $\text{SiO}_2$ ) memiliki fungsi utama sebagai sumber silikon yang akan membentuk struktur *building block* untuk pembentukan kerangka zeolit. Silika akan bereaksi dengan natrium aluminat yang menghasilkan struktur tetrahedral Si-O-Al. Tingginya kandungan silika akan menghasilkan produk dengan keasaman yang lebih tinggi karena banyaknya

situs asam Brønsted yang terbentuk. Menurut penelitian dari Jonscher *et al.*, (2022), rasio Si/Al mempengaruhi morfologi selama kristalisasi pada rasio 20 dan 100. Rasio Si/Al yang lebih tinggi menghasilkan partikel bulat yang lebih besar, sedangkan rasio yang lebih rendah menghasilkan kristal yang lebih kecil dengan bentuk yang tidak teratur. Perbedaan ini disebabkan oleh variasi laju nukleasi dan komposisi gel selama sintesis. Partikel yang lebih kecil dapat meningkatkan aktivitas katalitik karena adanya kerangka silika yang lebih banyak dengan ion aluminium yang lebih sedikit, sehingga menyediakan lebih banyak tempat aktif untuk reaksi. Sedangkan menurut penelitian dari Rahman *et al.*, (2020), rasio Si/Al yang lebih rendah umumnya menghasilkan konsentrasi situs asam Brønsted yang lebih tinggi, yang dapat meningkatkan aktivitas katalitik. Sebaliknya, rasio Si/Al yang lebih tinggi menghasilkan lebih sedikit situs asam dan berpotensi menurunkan kinerja katalitik. Peningkatan keasaman juga berkorelasi dengan pembentukan kokas yang lebih tinggi, yang dapat berdampak negatif pada stabilitas katalis dari waktu ke waktu. Setelah itu, distirrer dan dipanaskan pada suhu 80°C selama 10 menit bertujuan menciptakan kondisi reaksi yang homogen dan reaktif. Suhu 80°C membantu menurunkan viskositas larutan, mempercepat difusi molekul, dan meningkatkan kemampuan ion-ion untuk berinteraksi secara optimal untuk memulai proses pembentukan struktur aluminosilikat. Pengadukan juga membantu mencegah agregasi partikel. Hal ini mendukung proses pembentukan inti kristal awal dan mempersiapkan struktur material. Rasio Si/Al dalam sintesis ZSM-5 dapat mempengaruhi morfologi, ukuran kristal, luas permukaan dan situs asam pada zeolit,

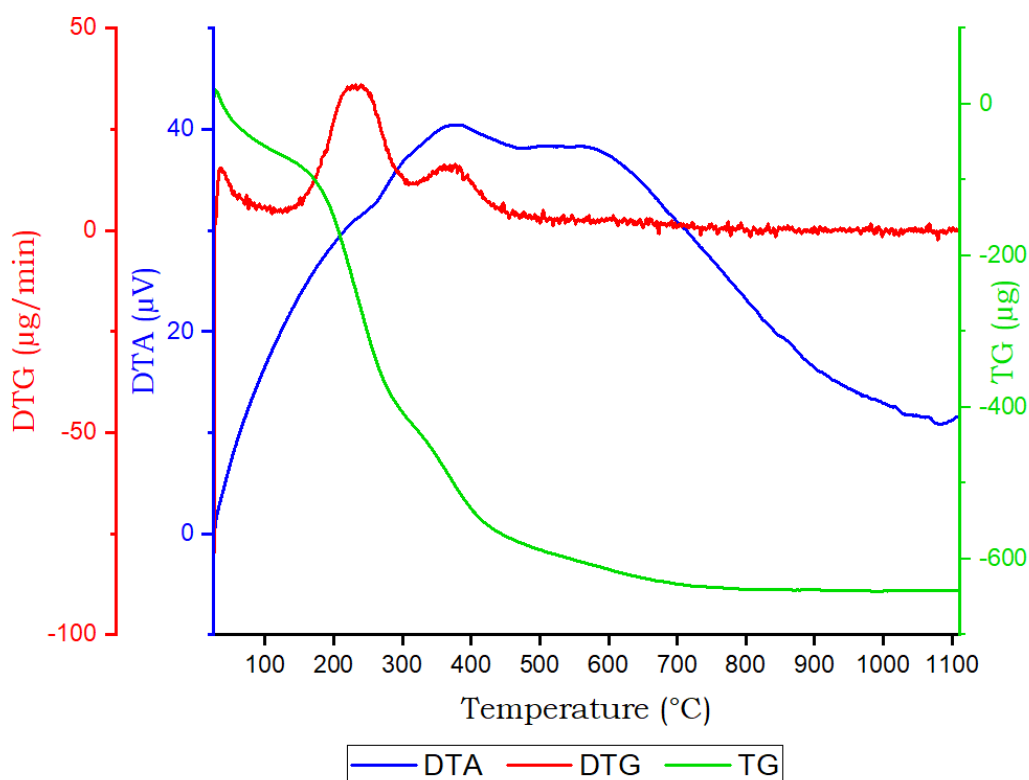
Selanjutnya dilakukan penambahan CTABr 1,4578 gram bertujuan sebagai template struktural sekunder yang membantu mengontrol pembentukan pori. CTABr berperan dalam mengarahkan dan memandu pembentukan struktur mesopori pada material, memberikan kemampuan untuk memanipulasi ukuran, distribusi, dan geometri pori secara presisi melalui interaksi elektrostatik dan koordinasi molekuler. Menurut Herizal (2020) diatur pH larutan menjadi pH 11 dengan menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pada pH 11 terjadi keseimbangan yang tepat untuk proses pembentukan kristal zeolit. Pada kondisi ini, silika dan alumina mengalami deprotonasi yang sesuai sehingga dapat membentuk spesies oligomer yang diperlukan untuk pembentukan kerangka zeolit. pH 11 juga memberikan kondisi yang ideal untuk template organik (TPABr dan CTABr) dalam mengarahkan pembentukan struktur zeolit. Jika pH terlalu tinggi (>12), dapat menyebabkan pelarutan berlebih dari silika yang mengakibatkan pembentukan fasa lain yang tidak diinginkan, sementara pH yang terlalu rendah (<10) dapat menghambat proses kristalisasi dan menghasilkan produk dengan kristalinitas

rendah atau amorf. Kemudian distirrer selama 30 menit untuk menghomogenkan campuran sebelum dilakukannya hidrotermal.

Campuran yang telah disiapkan kemudian dimasukkan ke dalam *autoclave* untuk proses hidrotermal dengan suhu 150°C. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Hartati *et al.*, (2018), suhu 150°C digunakan dalam metode hidrotermal saat mensintesis zeolit karena memberikan hasil yang baik dalam pembentukan kristal zeolit. Pengaturan suhu hidrotermal pada 120°C selama 24 jam belum menghasilkan ZSM-5, sedangkan sintesis pada suhu 150°C selama 24 jam telah diperoleh hasil ZSM-5. Dibandingkan dengan suhu 170°C, sintesis pada suhu 150°C menghasilkan kristal yang relatif lebih baik karena pada suhu 170°C masih mengandung pengotor mordenit dan kurang kristalin. Menurut Mohiuddin *et al.*, (2018) pada suhu 120°C hasil difraktogram XRD menunjukkan puncak amorf besar yang sesuai dengan amorf aluminosilikat dalam campuran gel, sedangkan pada suhu 150°C gel amorf berubah menjadi zeolit fase kristalin murni. Akan tetapi, pada saat suhu 190°C zeolit menjadi kembali ke dalam fase amorf aluminosilikat dan intensitas puncak zeolit berkurang.

Selanjutnya dilakukan penetralan pH pada larutan dengan menggunakan akuades, yang berfungsi untuk menghilangkan ion  $\text{Na}^+$  dan  $\text{SO}_4^{2-}$ . Kemudian disaring dan dikeringkan hasil sintesis pada suhu 150°C selama 5 jam, tujuannya untuk menghilangkan molekul air yang terdapat pada material zeolit. Kemudian dilakukan analisis termogravimetri (TGA) untuk mengkarakterisasi perubahan massa sampel sebagai fungsi suhu dalam lingkungan yang terkontrol, dengan tujuan untuk memahami stabilitas termal material dan mengidentifikasi berbagai proses dekomposisi yang terjadi. Dalam konteks sintesis zeolit, analisis TGA sangat penting untuk menentukan kandungan air yang teradsorpsi (proses dehidrasi), mengkonfirmasi keberadaan dan jumlah template organik yang terdapat dalam struktur zeolit, serta memverifikasi suhu dekomposisi template. Pada analisis TGA menggunakan gas nitrogen dengan laju alir 75 mL/min dan suhu pemanasan dari 30°-1100°C dengan laju pemanasan 10°C/min. Nitrogen dipilih sebagai gas pembawa karena sifatnya yang inert, sehingga mencegah reaksi oksidasi yang tidak diinginkan dan memastikan bahwa perubahan massa yang teramati murni berasal dari dekomposisi termal atau pengeluaran molekul terikat dari kerangka zeolit. Laju alir 75 mL/min cukup untuk mengangkut produk volatil yang terbentuk selama analisis, sedangkan rentang suhu yang luas (30°-1100°C) memungkinkan pengamatan berbagai fenomena termal, mulai dari pengeluaran air teradsorpsi pada suhu rendah (~100°C), dekomposisi template organik (300-550°C), hingga stabilitas struktur kerangka zeolit pada suhu tinggi dan potensial dealuminasi atau transformasi fasa (>800°C). Laju pemanasan

moderat sebesar  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  dipilih untuk memberikan keseimbangan optimal antara resolusi pengukuran dan durasi analisis yang praktis, sehingga memungkinkan karakterisasi menyeluruh terhadap stabilitas termal. Hasil analisis termogravimetri dapat dilihat pada Gambar 19.



**Gambar 21.** Grafik Hasil Karakterisasi TGA dari Sintesis Zeolit

Berdasarkan Gambar 19. hasil analisa termogravimetri (TG) sampel zeolit mengalami penurunan massa total sekitar  $650\text{ }\mu\text{g}$  selama proses pemanasan dari suhu  $30^{\circ}\text{C}$  hingga  $1100^{\circ}\text{C}$ . Tahap pertama penurunan massa terjadi pada rentang suhu  $30\text{-}200^{\circ}\text{C}$  yang menunjukkan proses dehidrasi atau hilangnya molekul air yang teradsorp pada permukaan dan pori zeolit. Pada tahap ini, sampel kehilangan massa sekitar  $200\text{ }\mu\text{g}$  yang mengindikasikan kandungan air yang cukup signifikan dalam struktur zeolit. Penurunan massa kedua yang lebih besar teramati pada rentang suhu  $200\text{-}600^{\circ}\text{C}$ , dimana terjadi kehilangan massa sekitar  $400\text{ }\mu\text{g}$ . Tahap ini berkaitan dengan proses dekomposisi template organik (TPABr dan CTABr) yang terjebak dalam kerangka zeolit. Penurunan massa yang signifikan ini menunjukkan bahwa template organik telah berhasil membentuk struktur zeolit selama proses sintesis zeolit, dan proses dekomposisinya terjadi secara bertahap dalam rentang suhu yang cukup lebar. Setelah suhu  $600^{\circ}\text{C}$  hingga  $1100^{\circ}\text{C}$ , kurva TG menunjukkan kestabilan massa yang ditandai dengan garis yang relatif datar. Hal ini mengindikasikan bahwa proses dekomposisi template organik telah selesai dan struktur aluminosilikat zeolit tetap stabil pada

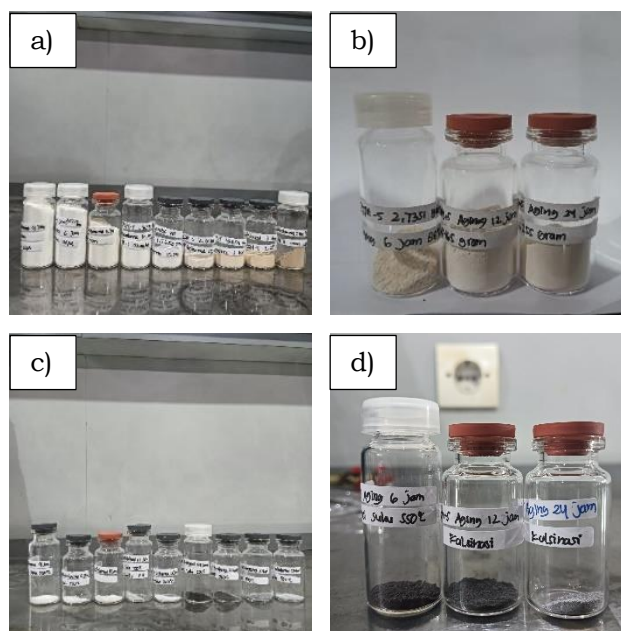
suhu tinggi. Total penurunan massa sekitar 650  $\mu\text{g}$  atau sekitar 30% dari massa awal sampel menunjukkan bahwa zeolit yang disintesis memiliki kandungan air dan template organik yang sesuai dengan karakteristik zeolit zeolit pada umumnya.

Analisis *Differential Thermal Analysis* (DTA) yang menunjukkan perubahan panas yang terjadi pada sampel zeolit selama proses pemanasan. Pada awal pemanasan, teramati proses eksotermik yang ditandai dengan kenaikan kurva dari 0  $\mu\text{V}$  hingga mencapai sekitar 20  $\mu\text{V}$  pada suhu sekitar 100°C, yang berkaitan dengan proses pelepasan molekul air yang teradsorpsi pada permukaan dan pori zeolit. Puncak ini sesuai dengan data TG yang menunjukkan terjadinya dehidrasi pada rentang suhu tersebut. Setelah proses dehidrasi, kurva DTA menunjukkan kenaikan bertahap hingga mencapai puncak eksotermik pada suhu sekitar 300-400°C dengan nilai sekitar 40  $\mu\text{V}$ . Puncak eksotermik yang lebar ini mengindikasikan terjadinya serangkaian reaksi pelepasan panas yang berkaitan dengan dekomposisi template organik (TPABr dan CTABr). Lebarnya puncak eksotermik menunjukkan bahwa proses dekomposisi template organik terjadi secara bertahap dan kompleks, melibatkan berbagai tahapan degradasi molekul organik. Pada suhu di atas 600°C, kurva DTA menunjukkan penurunan yang bertahap hingga mencapai nilai sekitar -50  $\mu\text{V}$  pada suhu 1100°C. Penurunan gradual ini mengkonfirmasi kestabilan termal dari struktur zeolit setelah template organik terdekomposisi sempurna.

Kurva *Differential Thermogravimetry* (DTG) yang menunjukkan laju perubahan massa sampel zeolit terhadap suhu. Pada awal pemanasan, teramati puncak DTG pada suhu sekitar 100°C dengan nilai sekitar 10  $\mu\text{g}/\text{min}$  yang berkaitan dengan laju kehilangan massa akibat proses dehidrasi. Puncak ini cukup tajam namun tidak terlalu tinggi, mengindikasikan bahwa proses penguapan air terjadi secara cepat namun terkontrol. Puncak DTG yang paling signifikan teramati pada rentang suhu 200-250°C dengan nilai maksimum sekitar 45  $\mu\text{g}/\text{min}$ , diikuti dengan puncak kedua yang lebih kecil pada suhu sekitar 350°C dengan nilai sekitar 30  $\mu\text{g}/\text{min}$ . Kedua puncak ini mengkonfirmasi terjadinya dekomposisi template organik dalam dua tahap utama, dimana tahap pertama menunjukkan laju dekomposisi yang lebih cepat dibandingkan tahap kedua. Hal ini menunjukkan bahwa proses penghilangan template organik terjadi secara bertahap dengan kecepatan yang berbeda. Setelah suhu 400°C, kurva DTG menunjukkan penurunan secara perlahan mendekati nilai nol dan akhirnya stabil pada suhu di atas 600°C. Kestabilan ini mengindikasikan bahwa tidak ada lagi perubahan massa yang signifikan pada sampel, yang berarti proses dekomposisi telah selesai sepenuhnya. Rendahnya nilai DTG (mendekati 0

$\mu\text{g}/\text{min}$ ) pada suhu tinggi juga mengkonfirmasi kestabilan termal dari kerangka zeolit yang tersisa setelah proses dekomposisi selesai.

Menurut Wang *et al.*, (2014) kalsinasi pada suhu  $550^{\circ}\text{C}$  selama 6 jam untuk menghilangkan template TPABr dan CTABr dari kerangka zeolit. Pengurangan massa dari produk zeolit terjadi akibat adanya penghilangan air baik yang terikat secara fisik maupun yang berada pada interkristal. penghilangan air ini terjadi seiring dengan naiknya suhu hingga mendekati  $275^{\circ}\text{C}$ . Pada suhu di atas  $275^{\circ}\text{C}$  terjadi pengurangan massa akibat adanya dekomposisi senyawa organik pengarah struktur yang digunakan yaitu TPA+ menjadi  $\text{CO}_2$  seiring dengan naiknya suhu hingga mendekati  $500^{\circ}\text{C}$  dan tidak mengalami perubahan yang signifikan pada suhu di atas  $500^{\circ}\text{C}$ . Hal ini digunakan sebagai dasar untuk proses kalsinasi hasil sintesis untuk memperoleh produk yang tidak mengandung pengotor dari senyawa organik sehingga menyisakan kerangka zeolit. Kristal hasil sintesis zeolit dapat dilihat pada Gambar 20.



**Gambar 22.** Kristal Zeolit a) Variasi Waktu Hidrotermal Sebelum Kalsinasi, b) Variasi Waktu *Aging* Sebelum Kalsinasi, c) Variasi Waktu Hidrotermal Setelah Kalsinasi dan d) Variasi Waktu *Aging* Setelah Kalsinasi

Berdasarkan Gambar 20(a) dapat dilihat bahwa kristal zeolit dengan variasi waktu hidrotermal 4, 6, 8, 10, 24, 48, 72 dan 120 jam sebelum dilakukan kalsinasi terdapat perbedaan warna yang terjadi pada kristalnya. Hasil kristal ZSM-5 menunjukkan pada variasi waktu hidrotermal 4, 6, 8 dan 10 jam didapatkan warna kristal yang berwarna putih. Namun, pada variasi waktu hidrotermal 24, 48, 72, dan 120 jam kristal mengalami perbedaan warna yang

tidak signifikan seiring lamanya waktu yang awalnya berwarna putih kecoklatan sampai kristal berwarna coklat. Hal ini disebabkan oleh proses degradasi template organik dan pembentukan ikatan kompleks. Kondisi hidrotermal dengan suhu dan tekanan tinggi menyebabkan degradasi parsial template organik melalui reaksi eliminasi Hofmann, menghasilkan alkena dan amina tersier. Produk degradasi ini kemudian dapat mengalami reaksi sekunder seperti polimerisasi dan oksidasi yang menghasilkan senyawa kromofor (pemberi warna) dengan sistem ikatan terkonjugasi yang memberikan warna kecoklatan pada kristal. Kondisi hidrotermal yang berkelanjutan juga memicu terjadinya reaksi browning non-enzimatis (perubahan warna tanpa melibatkan enzim) yang menghasilkan produk berwarna coklat yang terakumulasi dalam kristal. Selain itu, waktu hidrotermal yang lebih lama memungkinkan terjadinya modifikasi struktur permukaan kristal dan mengikat pengotor dari lingkungan reaksi yang dapat mempengaruhi cara kristal memantulkan dan menyerap cahaya, sehingga berkontribusi pada perubahan warna yang teramati dari putih kecoklatan menjadi coklat yang lebih gelap. Sedangkan pada Gambar 20(b) kristal zeolit dengan variasi waktu *aging* 6, 12 dan 24 jam sebelum dilakukannya kalsinasi menunjukkan kristal berwarna putih kecoklatan.

Selanjutnya pada Gambar 20(c) setelah dilakukan kalsinasi kristal zeolit variasi waktu hidrotermal 4, 6, 8 dan 10 jam kristal tetap berwarna putih. Namun, pada waktu hidrotermal 24 dan 48 jam kristal berubah warna menjadi hitam. Sedangkan waktu hidrotermal 72 jam kristal berubah warna menjadi hitam keabuan dan untuk hidrotermal 120 jam kristal berubah warna menjadi abu-abu. Perbedaan warna kristal setelah kalsinasi pada variasi waktu hidrotermal yang berbeda dapat dilihat melalui proses pembentukan dan perbaikan dari ketidaksempurnaan susunan atom-atom pada struktur kristal (defek kristal). Pada waktu hidrotermal 4-10 jam menghasilkan kristal berwarna putih karena waktu reaksi yang relatif singkat menghasilkan kristal yang lebih murni dengan sedikit defek. Sementara itu, pada waktu hidrotermal 24-48 jam kristal berubah menjadi hitam karena waktu reaksi yang lebih lama memungkinkan pembentukan defek kristal yang lebih banyak seperti *oxygen vacancies* dan kemungkinan terjebaknya pengotor dalam struktur. Sedangkan pada waktu hidrotermal yang lebih lama (72 dan 120 jam) terjadi perubahan warna dari hitam keabuan menjadi abu-abu yang menunjukkan bahwa terjadinya proses perbaikan sebagian defek kristal, berkurangnya konsentrasi *oxygen vacancies* seiring waktu, dan transformasi bertahap menuju struktur yang lebih stabil, sehingga menunjukkan bahwa waktu hidrotermal mempengaruhi pembentukan dan konsentrasi defek kristal, penggabungan dan pemutusan pengotor, serta

stabilitas dan kesempurnaan struktur kristal. Sedangkan Gambar 20(d) kristal zeolit dengan variasi waktu *aging* 6 dan 12 jam setelah dikalsinasi mengalami perubahan warna menjadi hitam. Hal ini disebabkan karena waktu *aging* yang relatif singkat menyebabkan pembentukan kristal yang kurang sempurna dengan konsentrasi defek yang tinggi dan terjebaknya pengotor dalam kisi kristal karena proses nukleasi dan pertumbuhan kristal yang belum optimal. Sedangkan variasi waktu *aging* 24 jam berubah warna menjadi warna abu-abu yang menunjukkan waktu yang lebih optimal untuk pembentukan kristal yang lebih teratur, dimana tersedia waktu yang cukup untuk proses penyempurnaan struktur kristal, pengurangan defek, dan eliminasi pengotor, sehingga menghasilkan struktur kristal yang lebih sempurna dengan konsentrasi oxygen vacancies yang lebih rendah, yang ditandai dengan warna kristal yang lebih terang. Hasil kristal zeolit yang diperoleh dari variasi waktu hidrotermal dan *aging* dilakukan karakterisasi dengan FTIR dan XRD.

#### 4.5 Pengaruh Waktu Hidrotermal

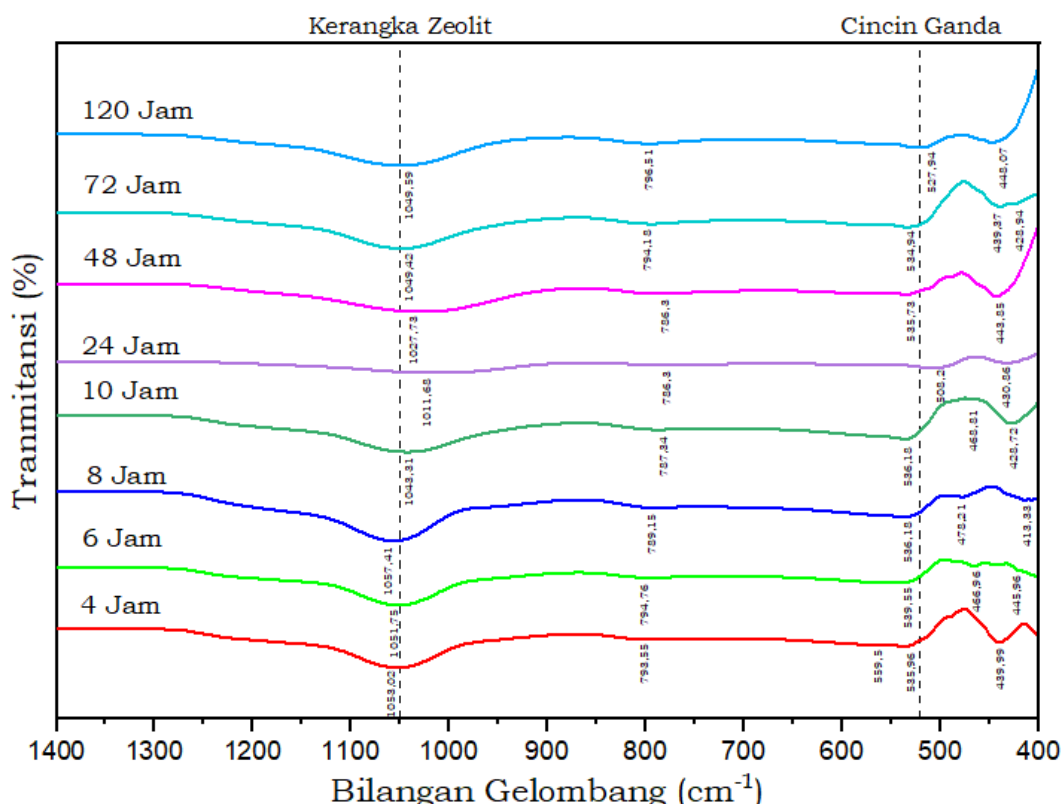
Zeolit disintesis dengan menggunakan variasi waktu hidrotermal 4, 6, 8, 10, 24, 48, 72 dan 120 jam yang dilakukan tanpa waktu *aging*. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Nguyen *et al.*, (2023) waktu hidrotermal yang lebih lama menyebabkan peningkatan kristalinitas pada material zeolit. Hal ini perlu dilakukannya variasi waktu hidrotermal bertujuan untuk mengamati pengaruh waktu hidrotermal yang efisien terhadap pertumbuhan kristal pada saat sintesis. Karakterisasi dilakukan menggunakan dua instrumentasi yang berbeda yaitu *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD). Instrumen FTIR digunakan untuk mengkonfirmasi keberhasilan pembentukan zeolit melalui interpretasi gugus fungsi yang dihasilkan pada rentang bilangan gelombang  $4000\text{ cm}^{-1}$  hingga  $400\text{ cm}^{-1}$ . Sedangkan instrumen XRD dilakukan untuk identifikasi fasa kristal zeolite hasil sintesis dan menganalisa pola difraksi pada  $2\theta$  dari  $5^{\circ}$ - $100^{\circ}$ . Pola difraksi ini digunakan untuk mengidentifikasi jenis mineral berdasarkan referensi *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) dan *Crystallography Open Database* (COD).

##### ***Fourier Transform Infra-Red (FTIR)***

Interpretasi spektra inframerah pada penelitian ini digunakan pada bilangan gelombang  $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Pada analisa FTIR, zeolit memiliki beberapa serapan pada rentang bilangan gelombang tertentu. Zeolit terbentuk ditandai dengan munculnya pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $476\text{ cm}^{-1}$ ,  $521\text{ cm}^{-1}$ ,  $792\text{ cm}^{-1}$  dan  $1059\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $476\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk T-O dari  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{AlO}_4$  pada kristal zeolit,



serapan  $521\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi cincin ganda, serapan  $792\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur simetris Si-O-Si atau Si-O-Al, sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $1059\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetris Si-O-Si atau Si-O-Al (Lestari *et al.*, 2019). Hasil karakterisasi gugus fungsi dari zeolit dengan variasi waktu hidrotermal dapat dilihat pada Gambar 21.



**Gambar 23.** Spektra FTIR Hasil Sintesis Zeolit pada Variasi Waktu Hidrotermal

Berdasarkan Gambar 21. dapat dilihat bahwa spektra FTIR menunjukkan pada waktu hidrotermal 4, 6, 8, 10, 24, 48, 72 dan 120 jam memiliki spektra yang hampir mirip dengan semua variasi waktu hidrotermal. Pada rentang bilangan gelombang  $950\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan terdapat serapan tajam dengan intensitas kuat di bilangan gelombang  $1053,02\text{ cm}^{-1}$  (4 Jam);  $1051,75\text{ cm}^{-1}$  (6 jam),  $1057,41\text{ cm}^{-1}$  (8 jam);  $1043,31\text{ cm}^{-1}$  (10 jam);  $1011,68\text{ cm}^{-1}$  (24 jam);  $1027,73\text{ cm}^{-1}$  (48 jam);  $1049,42\text{ cm}^{-1}$  (72 jam) dan  $1049,59\text{ cm}^{-1}$  (120 jam). Pada serapan tersebut diidentifikasi sebagai kerangka dasar zeolit dan vibrasi ulur asimetris Si-O-Si atau Si-O-Al (Ma *et al.*, 2021). Pada rentang bilangan gelombang  $420\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  memiliki serapan tajam dan intensitas yang cukup kuat seperti  $439,99\text{ cm}^{-1}$  (4 jam);  $466,96$  dan  $445,96\text{ cm}^{-1}$  (6 jam);  $478,21$  dan  $413,33\text{ cm}^{-1}$  (8 jam);  $468,81$  dan  $428,72\text{ cm}^{-1}$  (10 jam);  $430,86\text{ cm}^{-1}$  (24 jam);  $443,85\text{ cm}^{-1}$  (48 jam);  $439,37$  dan  $428,94\text{ cm}^{-1}$  (72 jam) dan  $448,07\text{ cm}^{-1}$  (120 jam). Puncak ini mengidentifikasi

adanya vibrasi tekuk Si-O atau Al-O (You & Jin, 2024). Selanjutnya serapan tajam dengan intensitas yang cukup kuat juga terdeteksi pada rentang 500-650  $\text{cm}^{-1}$  di bilangan gelombang 559,5 dan 535,96  $\text{cm}^{-1}$  (4 jam); 539,55  $\text{cm}^{-1}$  (6 jam); 536,18  $\text{cm}^{-1}$  (8 jam); 536,18  $\text{cm}^{-1}$  (10 jam); 508,2  $\text{cm}^{-1}$  (24 jam); 535,73  $\text{cm}^{-1}$  (48 jam); 534,94  $\text{cm}^{-1}$  (72 jam) dan 527,94  $\text{cm}^{-1}$  (120 jam). Pada rentang tersebut mengidentifikasi sebagai vibrasi cincin ganda pada struktur zeolit (Nguyen *et al.*, 2023). Pada rentang 820-750  $\text{cm}^{-1}$  memiliki serapan di bilangan gelombang 793,55  $\text{cm}^{-1}$  (4 jam); 794,76  $\text{cm}^{-1}$  (6 jam); 789,15  $\text{cm}^{-1}$  (8 jam); 787,34  $\text{cm}^{-1}$  (10 jam); 786,3  $\text{cm}^{-1}$  (24 jam); 786,3  $\text{cm}^{-1}$  (48 jam); 794,18  $\text{cm}^{-1}$  (72 jam) dan 796,51  $\text{cm}^{-1}$  (120 jam). Serapan pada puncak spesifik tersebut menunjukkan bahwa adanya vibrasi ulur simetris Si-O-Si atau Si-O-Al (You & Jin, 2024).

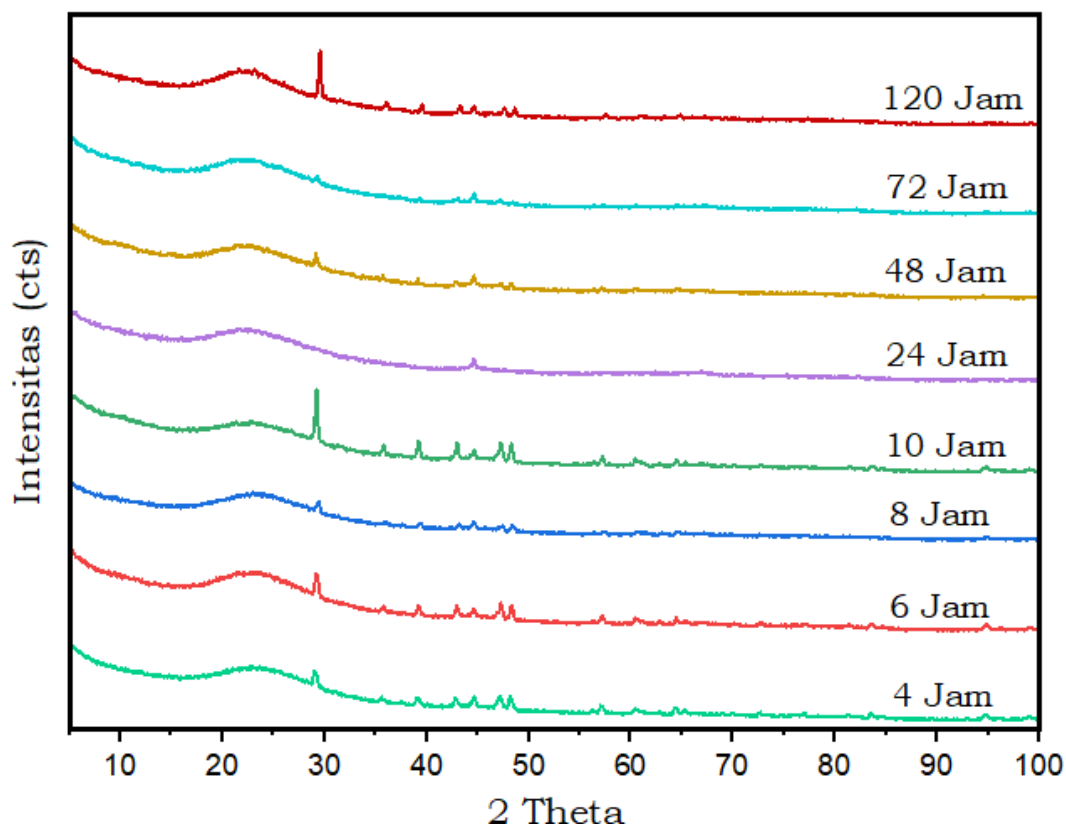
Secara keseluruhan hasil spektra FTIR dengan variasi waktu hidrotermal memiliki puncak-puncak spesifik yang teridentifikasi pada empat daerah dengan rentang bilangan gelombang 950-1250  $\text{cm}^{-1}$ , 750-820  $\text{cm}^{-1}$ , 500-650  $\text{cm}^{-1}$  dan 420-500  $\text{cm}^{-1}$ , telah mengkonfirmasi bahwa terbentuknya kerangka struktur zeolit pada hasil sintesis. Menurut Hamid *et al.*, (2023), ZSM-5 memiliki puncak serapan spesifik pada bilangan gelombang 445, 542, 793, 1090 dan 1223  $\text{cm}^{-1}$ . Dimana serapan pada bilangan gelombang di 542  $\text{cm}^{-1}$  merupakan puncak serapan spesifik untuk D5R gugus pentasil (Nguyen *et al.*, 2023). Interpretasi gugus fungsi dari spektra FTIR hasil sintesis zeolit dengan pengaruh waktu hidrotermal dapat dilihat pada Tabel 16.

**Tabel 16.** Interpretasi Hasil FTIR dari Sintesis Zeolit pada Variasi Waktu Hidrotermal

| Rentang<br>Bilangan<br>Gelombang | Waktu Hidrotermal (Jam) |                  |                  |                  |         |         |                  |         | Interpretasi                                      | Ref.                                                                                                    |
|----------------------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|---------|---------|------------------|---------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                  | 4                       | 6                | 8                | 10               | 24      | 48      | 72               | 120     |                                                   |                                                                                                         |
| 950-1250                         | 1053,02                 | 1051,75          | 1057,41          | 1043,31          | 1011,68 | 1027,73 | 1049,42          | 1049,59 | vibrasi ulur<br>asimetris Si-O-Si<br>atau Si-O-Al | (Nyankson <i>et al.</i> , 2018)<br>(Ma <i>et al.</i> , 2021)                                            |
| 820-750                          | 793,55                  | 794,76           | 789,15           | 787,34           | 786,3   | 786,3   | 794,18           | 796,51  | vibrasi ulur<br>simetris Si-O-Si<br>atau Si-O-Al  | (You & Jin, 2024)<br>(Ellerbrock <i>et al.</i> , 2022)                                                  |
| 500-650                          | 559,5<br>535,96         | 539,55           | 536,18           | 536,18           | 508,2   | 535,73  | 534,94           | 527,94  | vibrasi cincin<br>ganda                           | (Nguyen <i>et al.</i> , 2023)<br>(Lestari <i>et al.</i> , 2019)<br>(Wojciechowska <i>et al.</i> , 2019) |
| 420-500                          | 439,99                  | 466,96<br>445,96 | 478,21<br>413,33 | 468,81<br>428,72 | 430,86  | 443,85  | 439,37<br>428,94 | 448,07  | vibrasi tekuk Si-O<br>atau Al-O                   | (Nyankson <i>et al.</i> , 2018)<br>(Ma <i>et al.</i> , 2021)                                            |

### X-Ray Diffraction (XRD)

Zeolit yang telah disintesis dengan berbagai variasi waktu hidrotermal dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengidentifikasi struktur kristal, fase, dan sifat material dengan memanfaatkan difraksi sinar-X yang ditembakkan pada sampel material. Ketika sinar-X berinteraksi dengan bidang kristal material, terjadi peristiwa difraksi yang menghasilkan pola-pola spesifik sesuai hukum Bragg ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ), dimana pola tersebut dapat dianalisis untuk menentukan parameter kisi kristal, ukuran kristal, orientasi kristal, serta mengidentifikasi jenis material dan tingkat kristalinitasnya. Jadi, untuk menentukan keberhasilan dalam proses sintesis zeolit ditentukan dengan adanya puncak-puncak khas dari zeolit pada hasil karakterisasi. Menurut Pereira *et al.*, (2018), puncak pada  $2\theta$  sekitar  $7-8^\circ$  dan sekitar  $23-25^\circ$  menunjukkan bahwa ZSM-5 telah terbentuk. Jika terbentuknya puncak-puncak khas ZSM-5 pada kristal sintesis zeolit, maka dapat dikatakan bahwa proses sintesis zeolit telah membentuk struktur ZSM-5. Hasil karakterisasi XRD zeolit dengan variasi waktu hidrotermal berupa pola difraksi ditunjukkan pada Gambar 22.



**Gambar 24.** Difraktogram XRD Hasil Sintesis Zeolit pada Variasi Waktu Hidrotermal

Pada Gambar 22. terlihat hasil difraktogram XRD pada variasi waktu hidrotermal 4, 6, 8, 10, 24, 48, 72 dan 120 jam dari sudut  $2\theta$  pada  $5-100^\circ$  yang memiliki struktur kristal yaitu fase amorf. Terlihat bahwa seluruh difraktogram

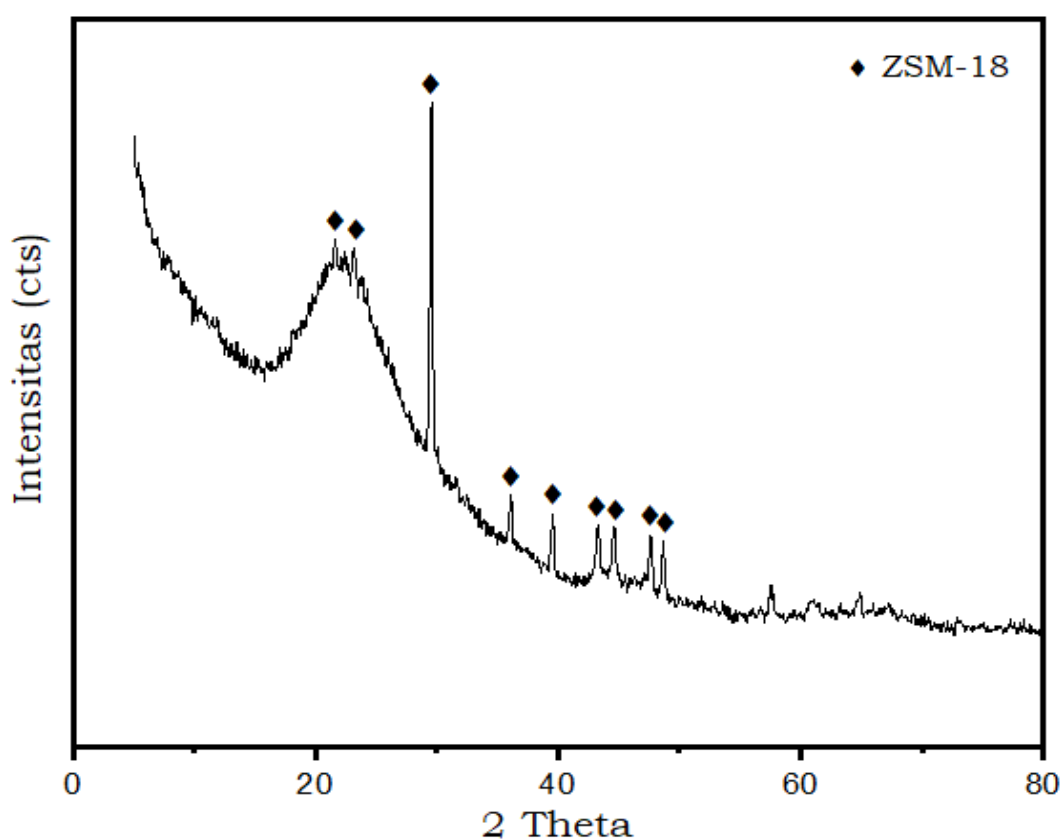
memiliki kemiripan yang hampir sama dengan intensitas yang dimiliki rendah, dikarenakan masih dalam sampel masih dominan fase amorf dibandingkan fase kristal. Pada sampel 4 jam terdapat puncak spesifik derajat  $2\theta$  di  $28,98^\circ$ ;  $35,54^\circ$ ;  $39,13^\circ$ ;  $42,77^\circ$ ;  $44,63^\circ$ ;  $47,26^\circ$  dan  $48,15^\circ$ . Sampel variasi waktu hidrotermal 6 jam terdapat puncak spesifik dengan intensitas dominan pada derajat  $2\theta$  di  $29,12^\circ$ ;  $35,74^\circ$ ;  $39,20^\circ$ ;  $42,96^\circ$ ;  $44,60^\circ$ ;  $47,28^\circ$  dan  $48,26^\circ$ . Pada sampel variasi waktu hidrotermal 8 jam menghasilkan puncak spesifik derajat  $2\theta$  di  $29,39^\circ$ ;  $35,91^\circ$ ;  $39,33^\circ$ ;  $43,13^\circ$ ;  $44,64^\circ$ ;  $47,45^\circ$  dan  $48,38^\circ$ . Sampel variasi waktu hidrotermal 10 jam terdapat puncak spesifik dengan intensitas dominan pada derajat  $2\theta$  di  $29,20^\circ$ ;  $35,78^\circ$ ;  $39,18^\circ$ ;  $42,95^\circ$ ;  $44,59^\circ$ ;  $47,28^\circ$  dan  $48,30^\circ$ . Sampel variasi waktu hidrotermal 24 jam terdapat puncak spesifik dengan intensitas dominan pada derajat  $2\theta$  di  $12,69^\circ$  dan  $44,72^\circ$ . Sampel variasi waktu hidrotermal 48 jam terdapat puncak spesifik dengan intensitas dominan pada derajat  $2\theta$  di  $21,52^\circ$ ;  $29,13^\circ$ ;  $35,65^\circ$ ;  $39,15^\circ$ ;  $42,85^\circ$ ;  $44,60^\circ$ ;  $47,26^\circ$  dan  $48,27^\circ$ . Sampel variasi waktu hidrotermal 72 jam terdapat puncak spesifik dengan intensitas dominan pada derajat  $2\theta$  di  $29,31^\circ$ ;  $39,28^\circ$ ;  $42,99^\circ$ ;  $44,65^\circ$ ;  $47,25^\circ$  dan  $48,43^\circ$ . Sampel variasi waktu hidrotermal 120 jam terdapat puncak spesifik dengan intensitas dominan pada derajat  $2\theta$  di  $21,44^\circ$ ;  $23,12^\circ$ ;  $29,58^\circ$ ;  $36,10^\circ$ ;  $39,58^\circ$ ;  $43,30^\circ$ ;  $44,68^\circ$ ;  $47,63^\circ$  dan  $48,66^\circ$ .

Semakin lama waktu hidrotermal kristal zeolit akan terbentuk semakin jelas dan memunculkan puncak spesifik dengan intensitas tinggi serta membentuk zeolite tunggal. Hal ini dikarenakan pertumbuhan kristal pada saat kristalisasi akan meningkatkan densitas kristal zeolit yang terbentuk sehingga puncak spesifik akan muncul dengan intensitas yang tinggi (Ayodeji *et al.*, 2017). Pada pola difraksi pada waktu hidrotermal 120 jam memiliki pola difraksi yang lebih tajam jika dibandingkan dengan pola difraksi lainnya. Hasil sintesis pada masing-masing variasi waktu hidrotermal memiliki puncak yang terdapat pada posisi  $2\theta = 21^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $47^\circ$  dan  $48^\circ$ . Berdasarkan hasil analisa menggunakan *Software X'pert Highscore Plus*, puncak tertinggi tersebut mengindikasikan bahwa fasa zeolite yang terbentuk merupakan Zeolit ZSM-18 dengan *framework* MEI. Hal tersebut berdasarkan *database* dari *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) dengan *code no.* 00-043-0057 dan *Crystallography Open Database* (COD) dengan *code no.* 96-900-9397 sebagai referensi acuan. Data tersebut kemudian didukung oleh validasi berdasarkan *database* dari *International Zeolites Association* (IZA) yang dapat dilihat pada Tabel 17.

**Tabel 17.** Interpretasi Hasil XRD dari Sintesis Zeolit pada Variasi Waktu Hidrotermal Berdasarkan *Database IZA*

| IZA Database |         | Zeolit Sintesis Waktu Hidrotermal (Jam) |         |            |         |            |         |            |         |            |         |            |         |            |         |            |         |
|--------------|---------|-----------------------------------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
| ZSM-18       |         | 4                                       |         | 6          |         | 8          |         | 10         |         | 24         |         | 48         |         | 72         |         | 120        |         |
| 2 $\theta$   | r.i (%) | 2 $\theta$                              | r.i (%) | 2 $\theta$ | r.i (%) | 2 $\theta$ | r.i (%) | 2 $\theta$ | r.i (%) | 2 $\theta$ | r.i (%) | 2 $\theta$ | r.i (%) | 2 $\theta$ | r.i (%) | 2 $\theta$ | r.i (%) |
| 13,38        | 20      | -                                       | -       | -          | -       | -          | -       | -          | -       | 12,69      | 11,47   | -          | -       | -          | -       | -          | -       |
| 21,29        | 80      | -                                       | -       | 21,27      | 9,90    | -          | -       | 21,27      | 4,68    | -          | -       | 21,52      | 17,51   | -          | -       | 21,44      | 13,90   |
| 23,39        | 50      | -                                       | -       | -          | -       | -          | -       | -          | -       | -          | -       | -          | -       | -          | -       | 23,12      | 17,80   |
| 29,25        | 22      | 28,98                                   | 98,12   | 29,17      | 100     | 29,39      | 100     | 29,20      | 100     | -          | -       | 29,13      | 100     | 29,31      | 63,07   | 29,58      | 100     |
| 35,89        | 9       | 35,54                                   | 29,69   | 35,74      | 23,51   | 35,91      | 21,21   | 35,78      | 18,67   | -          | -       | 35,65      | 21,58   | -          | -       | 36,10      | 13,22   |
| 39,31        | 2       | 39,13                                   | 51,58   | 39,20      | 41,35   | 39,33      | 31,68   | 39,18      | 33,49   | -          | -       | 39,15      | 49,39   | 39,28      | 22,25   | 39,58      | 16,02   |
| 42,19        | 5       | 42,77                                   | 64,90   | 42,96      | 49,97   | 43,13      | 40,95   | 42,95      | 32,47   | -          | -       | 42,85      | 30,32   | 42,99      | 38,76   | 43,30      | 14,80   |
| 44,6         | 5       | 44,63                                   | 74,76   | 44,60      | 43,92   | 44,64      | 72,50   | 44,59      | 19,79   | 44,72      | 100     | 44,60      | 87,71   | 44,65      | 100     | 44,68      | 15,57   |
| 47,83        | 7       | 47,26                                   | 84,92   | 47,28      | 73,20   | 47,45      | 67,75   | 47,28      | 35,78   | -          | -       | 47,26      | 40,02   | 47,25      | 46,44   | 47,63      | 18,02   |
| 48,64        | 4       | 48,15                                   | 100     | 48,26      | 65,09   | 48,38      | 50,39   | 48,301     | 36,15   | -          | -       | 48,27      | 39,90   | 48,43      | 24,61   | 48,66      | 16,99   |

ZSM-18 memiliki struktur kristal tiga dimensi dengan sistem saluran pori berukuran sedang yang terbentuk dari tetrahedral  $\text{TO}_4$  dan dikenal dengan kode struktur MEI dalam klasifikasi Internasional Zeolite Association. ZSM-18 memiliki kerangka yang unik dengan cincin 12 anggota dan rasio Si/Al sedang hingga tinggi, memberikan sifat keasaman dan stabilitas termal yang baik, sehingga berpotensi diaplikasikan sebagai katalis dalam berbagai reaksi petrokimia. Berdasarkan Tabel 17 interpretasi hasil XRD menunjukkan pada variasi waktu hidrotermal 6, 10, 48 dan 120 jam menunjukkan terbentuknya ZSM-18 dengan memiliki intensitas yang tertinggi terdapat pada variasi waktu hidrotermal 120 jam. Difraktogram XRD pada variasi 120 jam dapat dilihat pada Gambar 25.



**Gambar 25.** Difraktogram XRD Variasi Waktu Hidrotermal 120 jam

Menurut Ginting *et al.*, (2019) vibrasi karakteristik dari struktur sekunder ini dapat diamati dalam spektrum FTIR, dengan puncak-puncak spesifik pada bilangan gelombang  $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi *double ring* D3R, D4R dan vibrasi unit  $[4^35^26^3]$ . Keseluruhan, struktur sekunder yang kompleks ini menjadikan ZSM-18 sebagai material yang menarik untuk aplikasi katalitik, terutama dalam reaksi yang melibatkan molekul berukuran sedang. Berdasarkan spektra FTIR dengan variasi hidrotermal dapat dikatakan bahwa terbentuknya ZSM-18 ditandai dengan munculnya pita serapan khas MEI pada bilangan

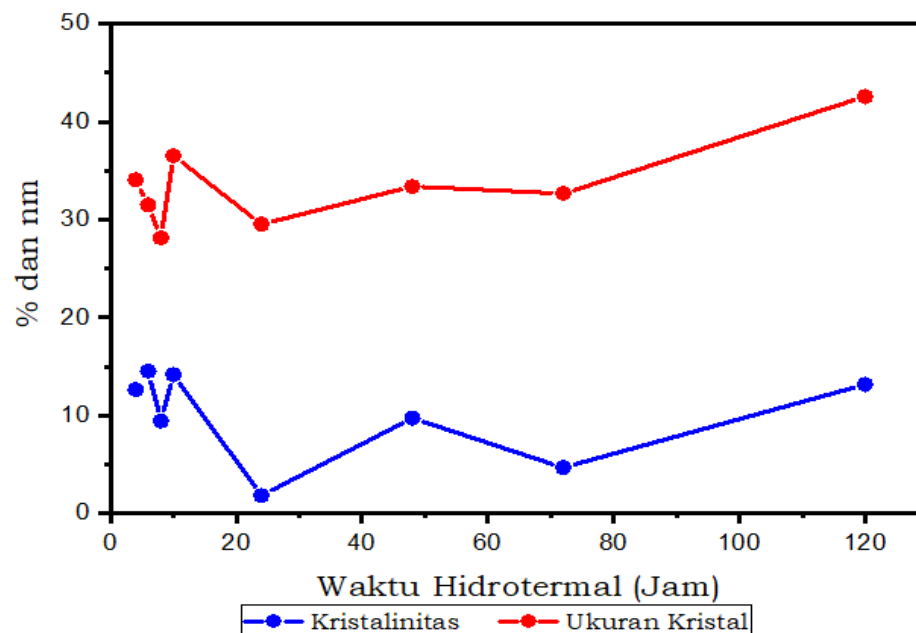
gelombang 500-650  $\text{cm}^{-1}$ . Pengaruh variasi waktu hidrotermal terhadap kristalinitas dan rata-rata ukuran kristal dapat dilihat pada Tabel 18.

**Tabel 18.** Pengaruh Variasi Waktu Hidrotermal Terhadap Kristalinitas dan Rata-Rata Ukuran Kristal

| <b>Sampel</b>                                          | <b>Jam</b> | <b>Kristalinitas (%)</b> | <b>Rata-rata Ukuran Kristal (nm)</b> |
|--------------------------------------------------------|------------|--------------------------|--------------------------------------|
| Waktu Hidrotermal<br>(Tanpa <i>Aging</i> )<br>T= 150°C | 4          | 12,64                    | 34,05                                |
|                                                        | 6          | 14,52                    | 31,48                                |
|                                                        | 8          | 9,42                     | 28,12                                |
|                                                        | 10         | 14,15                    | 36,53                                |
|                                                        | 24         | 1,81                     | 29,52                                |
|                                                        | 48         | 9,71                     | 33,37                                |
|                                                        | 72         | 4,67                     | 32,66                                |
|                                                        | 120        | 13,17                    | 42,55                                |

Perbedaan waktu hidrotermal selama sintesis berpengaruh terhadap tingkat kristalinitas dan ukuran kristal yang dihasilkan. Berdasarkan pola difraksi pada Gambar 22 dan Tabel 18 zeolit sintesis variasi waktu hidrotermal 4 jam memiliki fasa kristalinitas hanya sebesar 12,64% yang dominan berfasa amorf dengan rata-rata ukuran kristal hanya sebesar 34,05 nm. Kemudian, pada waktu hidrotermal 6 jam kristalinitasnya mengalami penurunan yang tidak signifikan menjadi 14,52% dengan rata-rata ukuran kristal sebesar 31,48 nm. Namun, pada waktu hidrotermal 8 jam kristalinitasnya mengalami penurunan yang signifikan menjadi 9,41% dengan rata-rata ukuran kristal sebesar 28,12 nm. Kristalinitas pada waktu hidrotermal 10 jam meningkat menjadi 14,15% dengan ukuran kristal 36,53 nm. Namun terjadi penurunan yang sangat signifikan pada kristalinitas waktu hidrotermal 24 jam menjadi 1,81% dengan rata-rata ukuran kristal sebesar 29,52 nm. Kristalinitas pada waktu hidrotermal 48 jam mengalami peningkatan yang signifikan menjadi 9,71 dengan rata-rata ukuran kristal 33,37 nm. Kemudian terjadi lagi penurunan yang signifikan pada waktu hidrotermal 72 jam dengan kristalinitas sebesar 4,67% yang memiliki rata-rata ukuran kristal 32,66 nm. Pada kristalinitas waktu hidrotermal 120 jam mengalami peningkatan yang signifikan menjadi 13,17% dengan rata-rata ukuran kristal 42,55 nm. Grafik pengaruh variasi waktu hidrotermal terhadap kristalinitas dan rata-rata ukuran kristal dapat dilihat pada Gambar 26.





**Gambar 26.** Grafik Pengaruh Variasi Waktu Hidrotermal Terhadap Kristalinitas dan Rata-Rata Ukuran Kristal

Berdasarkan Gambar 26. dapat diketahui bahwa pada waktu hidrotermal 6, 10, 48 dan 120 jam kristalinitas produk meningkat secara bertahap dan signifikan, dengan kristalinitas terbesar pada waktu hidrotermal 6 jam sebesar 14,52%. Namun, pada diameter kristal terjadi peningkatan yang signifikan dari waktu hidrotermal 4, 10, 48 dan 120 jam. Waktu hidrotermal 120 jam menjadi waktu yang optimum untuk menghasilkan ukuran kristal terbesar yaitu 42,55 nm. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Ghazali *et al.*, (2021), peningkatan waktu hidrotermal dapat meningkatkan derajat kristalisasi zeolit. Semakin lama waktu kristalisasi, struktur zeolit yang terbentuk akan semakin padat. Persen kristalinitas zeolit meningkat seiring dengan meningkatnya waktu hidrotermal hingga mencapai kondisi optimum. Kristalinitas dapat mempengaruhi ukuran kristal, dimana semakin tinggi kristalinitas maka ukuran kristal cenderung semakin besar (Hamid *et al.*, 2020)

Kristalinitas dan ukuran kristal tidak selalu meningkat seiring bertambahnya waktu hidrotermal karena adanya beberapa faktor kompleks yang terjadi selama proses hidrotermal seperti proses disolusi dan rekristalisasi dimana kristal yang sudah terbentuk dapat larut kembali ke dalam larutan yang menyebabkan fluktuasi kristalinitas, contohnya penurunan dari 14,15% pada 10 jam menjadi 1,80% pada 24 jam. Selain itu, juga terjadi transformasi fasa dimana struktur kristal mengalami pembentukan ulang struktur yang dapat menyebabkan penurunan kristalinitas sementara, seperti terlihat pada penurunan dari 9,71% pada 48 jam menjadi 4,66% pada 72 jam. Faktor lainnya

adalah adanya kompetisi antara pembentukan inti kristal baru (nukleasi) dan pertumbuhan kristal yang sudah ada sehingga energi dan material yang tersedia akan terbagi antara pertumbuhan kristal yang sudah ada dan pembentukan kristal baru. Hal ini menyebabkan ukuran kristal tidak selalu meningkat meskipun waktu hidrotermal diperpanjang dan kristalinitas meningkat. Faktor perubahan tingkat kejenuhan larutan (supersaturasi) yang mempengaruhi kecenderungan pembentukan atau pelarutan kristal, dimana faktor-faktor tersebut berinteraksi secara kompleks dan dinamis selama proses hidrotermal sehingga menyebabkan kristalinitas tidak selalu meningkat secara linear dengan bertambahnya waktu hidrotermal.

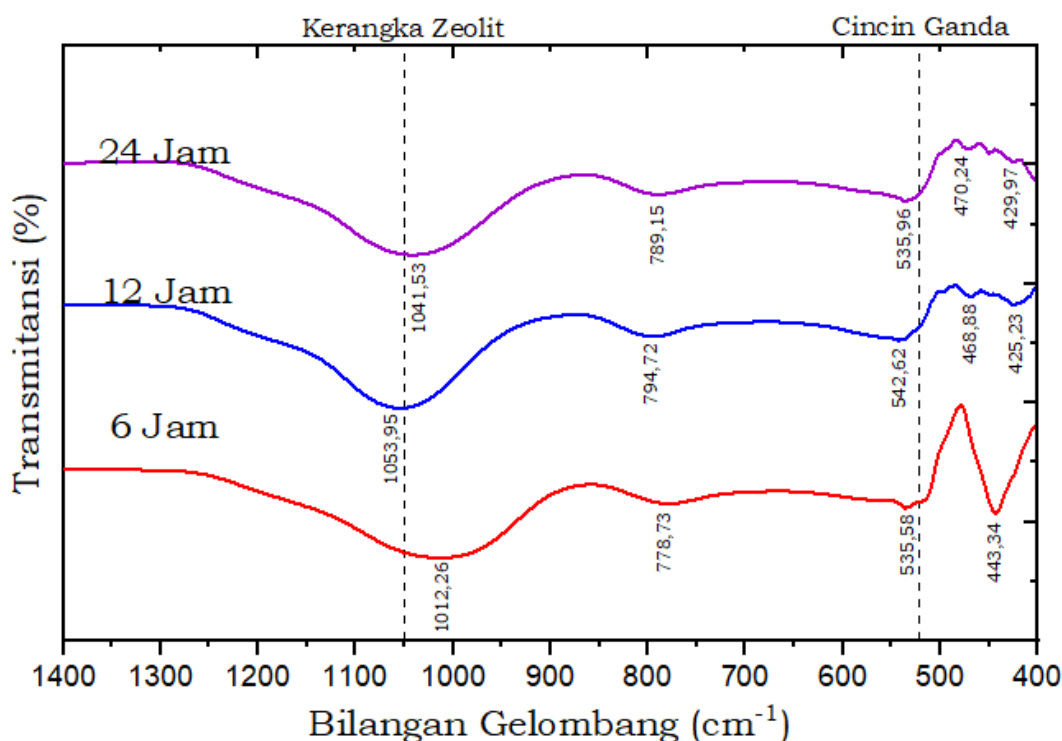
#### **4.6 Pengaruh Waktu Aging**

Zeolit disintesis dengan variasi waktu *aging* 6, 12 dan 24 jam dilakukan pada waktu hidrotermal 48 jam. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Mukhtar Ghazali *et al.*, (2021), Hidrotermal pada 48 jam secara signifikan dapat meningkatkan kristalinitas zeolit, dimana kristalinitas zeolit mencapai 51,3%, yang menunjukkan struktur zeolit yang terbentuk dengan baik. Durasi yang lebih lama ini memberikan waktu yang cukup untuk nukleasi dan pertumbuhan kristal, yang menghasilkan kerangka yang lebih teratur dan stabil dibandingkan dengan perlakuan hidrotermal yang lebih pendek. Proses *aging* juga memungkinkan terjadinya pembentukan inti kristal awal (nukleasi) yang akan menentukan pertumbuhan kristal selanjutnya. Selama proses *aging*, terjadi interaksi antara prekursor silika dan alumina dengan template organik yang membentuk struktur intermediate. Menurut Nguyen *et al.*, (2023) waktu *aging* yang lebih lama memberikan kesempatan lebih banyak untuk pembentukan inti kristal yang seragam dan stabil, yang pada akhirnya akan mempengaruhi kristalinitas, ukuran kristal, dan morfologi zeolit. Hal ini menyebabkan perlunya dilakukan pengamatan pengaruh waktu *aging* pada sintesis zeolit sehingga dapat mengetahui kondisi yang terbaik dengan melakukan karakterisasi setiap variasi *aging*. Adapun karakterisasi yang dilakukan untuk mengkonfirmasi keberhasilan terhadap variasi waktu *aging* pada sintesis zeolit yaitu *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

#### ***Fourier Transform Infra-Red* (FTIR)**

Analisis spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*) dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dan karakteristik struktur kerangka zeolit yang terbentuk selama proses sintesis. Metode karakterisasi ini dapat memberikan informasi tentang keberadaan ikatan Si-O-Si dan Si-O-Al yang merupakan unit pembangun dasar struktur zeolit, serta gugus-gugus fungsional lainnya seperti

gugus hidroksil dan molekul air yang terikat dalam struktur. Hasil spektra FTIR juga dapat mengkonfirmasi terbentuknya struktur zeolit melalui identifikasi puncak-puncak karakteristik pada bilangan gelombang tertentu, serta memberikan informasi tambahan tentang kualitas kristal dan tingkat kesempurnaan struktur zeolit yang terbentuk. Spektra FTIR variasi waktu *aging* dapat dilihat pada Gambar 27.



**Gambar 27.** Spektra FTIR dari Hasil Sintesis Zeolit pada Variasi Waktu *Aging*

Berdasarkan Gambar 27, dapat dilihat bahwa hasil FTIR menunjukkan pada waktu *aging* 6, 12 dan 24 jam memiliki spektra yang hampir mirip dengan semua variasi waktu *aging*. Pada rentang bilangan gelombang 950-1250  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan terdapat serapan tajam dengan intensitas kuat di bilangan gelombang 1012,26  $\text{cm}^{-1}$  (6 Jam); 1053,95  $\text{cm}^{-1}$  (12 jam) dan 1041,53  $\text{cm}^{-1}$  (24 jam). Pada serapan tersebut diidentifikasi sebagai kerangka dasar zeolit dan vibrasi ulur asimetris Si-O-Si atau Si-O-Al (Ma *et al.*, 2021). Kemudian pada rentang bilangan gelombang 500-650  $\text{cm}^{-1}$  memiliki serapan tajam dan intensitas yang cukup kuat seperti 535,58  $\text{cm}^{-1}$  (6 jam); 542,62  $\text{cm}^{-1}$  (12 jam) dan 535,96  $\text{cm}^{-1}$  (24 jam). Pada rentang tersebut mengidentifikasi sebagai vibrasi cincin ganda pada struktur zeolit (Nguyen *et al.*, 2023). Selanjutnya serapan tajam dengan intensitas yang cukup kuat juga terdeteksi pada rentang 420-500  $\text{cm}^{-1}$  di bilangan gelombang 443,34  $\text{cm}^{-1}$  (6 jam); 468,88 dan 425,23  $\text{cm}^{-1}$  (12 jam) dan 470,24; 449,27 dan 424,97  $\text{cm}^{-1}$  (24 jam). Puncak ini mengidentifikasi adanya vibrasi tekuk Si-O atau Al-O (You & Jin, 2024). Pada rentang 820-750  $\text{cm}^{-1}$

memiliki serapan di bilangan gelombang  $778,73 \text{ cm}^{-1}$  (6 jam);  $794,72 \text{ cm}^{-1}$  (12 jam) dan  $789,15 \text{ cm}^{-1}$  (24 jam). Serapan pada puncak spesifik tersebut menunjukkan bahwa adanya vibrasi ulur simetris Si-O-Si atau Si-O-Al (You & Jin, 2024). Interpretasi gugus fungsi dari spektra FTIR varias waktu *aging* dapat dilihat pada Tabel 19.

**Tabel 19.** Interpretasi Hasil FTIR dari Sintesis Zeolit pada Variasi Waktu *Aging*

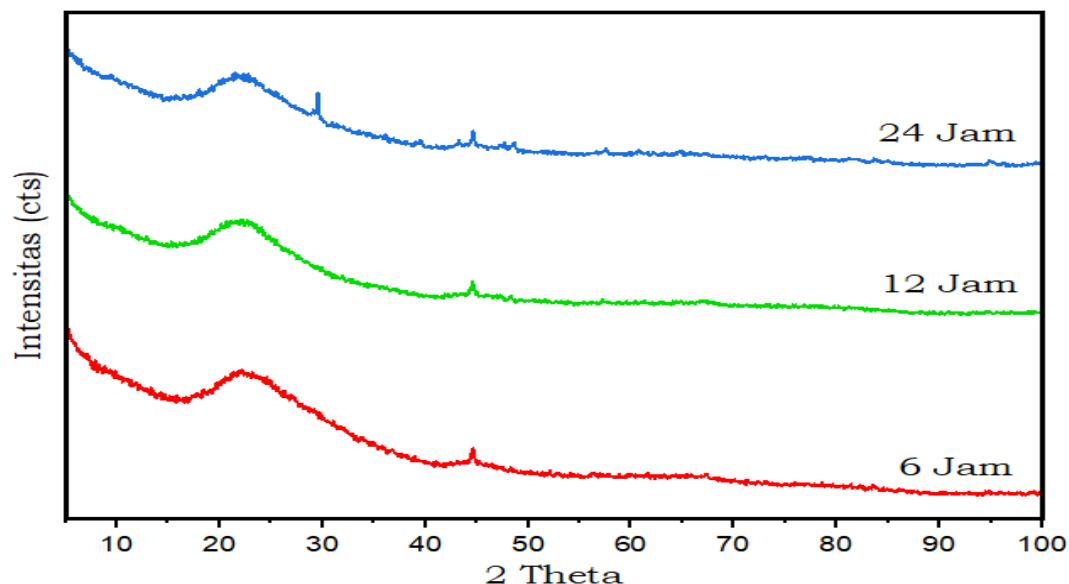
| Rentang<br>Bilangan<br>Gelombang | Waktu <i>Aging</i> (Jam) |                  |                            | Interpretasi                                      | Ref.                                                                                                    |
|----------------------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                  | 6                        | 12               | 24                         |                                                   |                                                                                                         |
| 950-1250                         | 1012,26                  | 1053,95          | 1041,53                    | vibrasi ulur<br>asimetris Si-O-Si<br>atau Si-O-Al | (Nyankson <i>et al.</i> , 2018)<br>(Ma <i>et al.</i> , 2021)                                            |
| 820-750                          | 778,73                   | 794,72           | 789,15                     | vibrasi ulur<br>simetris Si-O-Si<br>atau Si-O-Al  | (You & Jin, 2024)<br>(Ellerbrock <i>et al.</i> , 2022)                                                  |
| 500-650                          | 535,58                   | 542,62           | 535,96                     | vibrasi cincin<br>ganda                           | (Nguyen <i>et al.</i> , 2023)<br>(Lestari <i>et al.</i> , 2019)<br>(Wojciechowska <i>et al.</i> , 2019) |
| 420-500                          | 443,34                   | 468,88<br>425,23 | 470,24<br>449,27<br>424,97 | vibrasi tekuk Si-O<br>atau Al-O                   | (Nyankson <i>et al.</i> , 2018)<br>(Ma <i>et al.</i> , 2021)                                            |

Berdasarkan Tabel 19. secara keseluruhan hasil spektra FTIR dengan variasi waktu hidrotermal memiliki puncak-puncak spesifik yang teridentifikasi pada empat daerah dengan rentang bilangan gelombang  $950-1250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $750-820 \text{ cm}^{-1}$ ,  $500-650 \text{ cm}^{-1}$  dan  $420-500 \text{ cm}^{-1}$ , telah mengkonfirmasi bahwa terbentuknya kerangka struktur zeolit pada hasil sintesis. Menurut Hamid *et al.*, (2023), ZSM-5 memiliki puncak serapan spesifik pada bilangan gelombang 445, 542, 793, 1090 dan  $1223 \text{ cm}^{-1}$ . Dimana serapan pada bilangan gelombang di  $542 \text{ cm}^{-1}$  merupakan puncak serapan spesifik untuk D5R gugus pentasil (Nguyen *et al.*, 2023).

### **X-Ray Diffraction (XRD)**

Zeolit yang telah disintesis dengan berbagai variasi waktu *aging* dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengidentifikasi struktur kristal, fase, dan sifat material dengan memanfaatkan difraksi sinar-X yang ditembakkan pada sampel material. Menurut Pereira *et al.*, (2018), puncak pada  $2\theta$  sekitar  $7-8^\circ$  dan sekitar  $23-25^\circ$  menunjukkan bahwa ZSM-5 telah terbentuk. Jika terbentuknya puncak-puncak khas ZSM-5 pada kristal sintesis zeolit, maka dapat dikatakan bahwa proses sintesis zeolit telah membentuk struktur ZSM-5. Karakterisasi XRD

zeolit dengan variasi waktu *aging* berupa pola difraksi ditunjukkan pada gambar 28:



**Gambar 28.** Difraktogram XRD dari Hasil Sintesis Zeolit pada Variasi Waktu *Aging*

Berdasarkan Gambar 28. dapat terlihat bahwa difraktogram pada variasi waktu *aging* 6, 12 dan 24 jam memiliki bentuk struktur kristal berupa fase amorf. Struktur kristal fase amorf dapat diidentifikasi dari hasil difraktogram XRD melalui pengamatan pola difraksi yang menunjukkan puncak melebar (*broad peak*), berbeda dengan fase kristal yang memiliki puncak-puncak tajam dan jelas. Pola difraksi amorf ini terbentuk karena tidak adanya keteraturan jangka panjang dalam struktur atomnya, sehingga tidak menghasilkan interferensi konstruktif yang kuat seperti pada material kristalin. Biasanya fase amorf memiliki intensitas puncak yang relatif rendah dibandingkan dengan fase kristalin. Pada variasi waktu *aging* 6 dan 12 jam memiliki kemiripan puncak-puncak yang hampir sama dengan tingkat kristalinitas yang kurang baik kecuali pada difraktogram variasi waktu *aging* 24 jam. Pada difraktogram variasi waktu *aging* 6 dan 12 jam memiliki puncak spesifik yang sama dan intensitas tinggi pada derajat  $2\theta$  di  $44,6^\circ$ , dalam hal ini menunjukkan bahwa sampel didominasi oleh fase amorf dengan sedikit kecenderungan pembentukan inti kristal pada daerah tersebut.

Pada difraktogram variasi waktu *aging* 24 jam memiliki puncak spesifik dengan intensitas tinggi pada derajat  $2\theta$  di  $29,5^\circ$ . Puncak dominan ini mengindikasikan adanya domain kristal yang lebih teratur pada sudut tersebut, yang mungkin berasal dari fase kristal tertentu yang mulai terbentuk dalam matriks amorf. Keberadaan puncak intensitas tinggi ini dapat mengindikasikan bahwa material mengalami kristalisasi parsial pada daerah tersebut. Sedangkan

pada derajat  $2\theta$  di  $39,4^\circ$ ;  $43,2^\circ$ ;  $44,6^\circ$ ;  $47,6^\circ$  dan  $48,5^\circ$  mengalami intensitas yang rendah yang menunjukkan adanya domain kristal kecil atau mikrokristalin yang tersebar dalam matriks amorf. Puncak-puncak intensitas rendah ini mengkonfirmasi bahwa sampel masih didominasi oleh fase amorf, namun mulai menunjukkan tanda-tanda kristalisasi awal pada beberapa sudut tersebut. Pola difraksi seperti ini sering ditemukan pada material yang mengalami transisi dari fase amorf menuju kristalin atau pada material yang mengalami kristalisasi parsial selama proses pembentukannya. Interpretasi XRD variasi waktu *aging* berdasarkan *database* IZA dapat dilihat pada Tabel 20.

**Tabel 20.** Interpretasi Hasil XRD dari Sintesis Zeolit pada Variasi Waktu *Aging* Berdasarkan *Database* IZA

| IZA Database |         | Zeolit Sintesis Waktu <i>Aging</i> (Jam) |         |           |         |           |         |
|--------------|---------|------------------------------------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| ZSM-18       |         | 6                                        |         | 12        |         | 24        |         |
| $2\theta$    | r.i (%) | $2\theta$                                | r.i (%) | $2\theta$ | r.i (%) | $2\theta$ | r.i (%) |
| 21,29        | 80      | -                                        | -       | -         | -       | -         | -       |
| 23,39        | 50      | -                                        | -       | -         | -       | -         | -       |
| 29,25        | 22      | -                                        | -       | -         | -       | 29,53     | 100     |
| 35,89        | 9       | -                                        | -       | -         | -       | -         | -       |
| 39,31        | 2       | -                                        | -       | -         | -       | 39,43     | 16,23   |
| 42,19        | 5       | -                                        | -       | -         | -       | 43,22     | 21,05   |
| 44,6         | 5       | 44,61                                    | 100     | 44,62     | 100     | 44,64     | 58,98   |
| 47,83        | 7       | -                                        | -       | -         | -       | 47,66     | 23,53   |
| 48,649       | 4       | -                                        | -       | -         | -       | 48,59     | 24,33   |

Berdasarkan Tabel 20. dapat dilihat bahwa seluruh produk zeolit yang dihasilkan pada masing-masing variasi waktu *aging* menunjukkan terbentuknya zeolit. Berdasarkan hasil analisa menggunakan *Software X'pert Highscore Plus*, puncak-puncak tersebut mengindikasikan bahwa belum terbentuknya fasa zeolit metanatrolite (NAT). Hal tersebut berdasarkan *database* dari *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) dengan *code no.* 00-043-0057 dan *Crystallography Open Database* (COD) dengan *code no.* 96-900-9397 sebagai referensi acuan. Data tersebut kemudian didukung oleh validasi berdasarkan *database* dari *International Zeolites Association* (IZA).

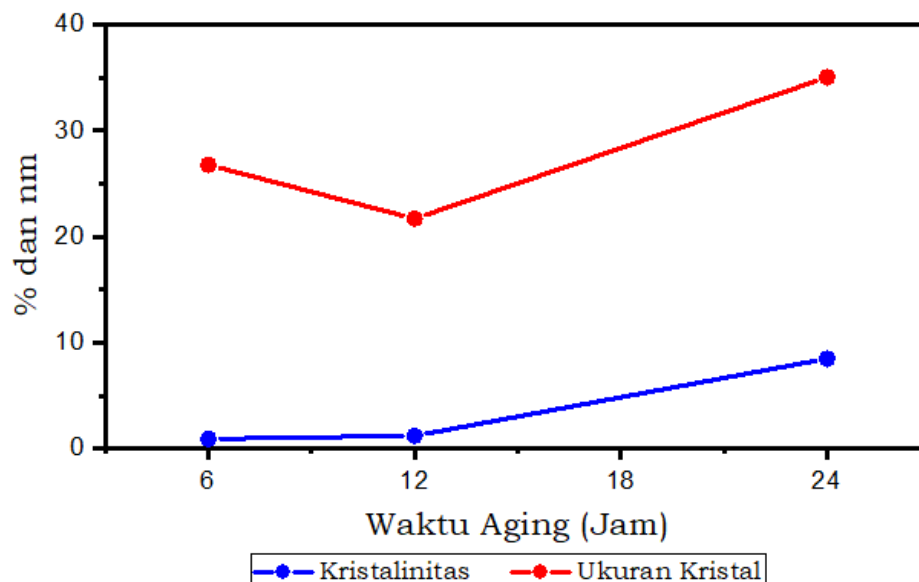
Metanatrolite merupakan salah satu jenis zeolit yang termasuk dalam kelompok natrolit, dengan struktur dan sifat yang unik di antara keluarga besar mineral zeolit. Zeolit ini memiliki struktur kristal ortorombik dengan rumus kimia  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , yang dikarakterisasi oleh kerangka aluminosilikat tiga dimensi dengan saluran satu dimensi yang dibatasi oleh cincin 8 anggota. Metanatrolite sebenarnya merupakan fase metastabil dari natrolit yang terbentuk

melalui proses dehidrasi parsial pada suhu moderat. Kehadiran metanatrolite dalam sintesis zeolit lain seperti ZSM-5 sering dianggap sebagai fasa pengotor atau fasa intermediate yang terbentuk akibat kondisi sintesis yang tidak optimal, terutama ketika rasio Si/Al rendah dan konsentrasi ion  $\text{Na}^+$  tinggi dalam gel prekursor. Sifat-sifat penting metanatrolite meliputi kapasitas pertukaran ion yang relatif tinggi, stabilitas termal yang moderat, dan selektivitas adsorpsi terhadap molekul polar kecil. Meskipun tidak sepopuler zeolit lain dalam aplikasi industri seperti ZSM-5 atau zeolit Y, metanatrolite memiliki potensi aplikasi dalam adsorpsi selektif, pemisahan gas, dan sebagai prekursor untuk sintesis zeolit lainnya melalui transformasi fasa (Hey, 2018). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Hamid et al., (2023) pada saat proses aging perlu menggunakan suhu  $80^\circ\text{C}$  yang terbukti efektif membentuk inti kristal dari ZSM-5 mesopori. Jika waktu kristalisasi terlalu singkat atau tahapannya tidak bertahap, pembentukan ZSM-5 tidak sempurna, sehingga fase seperti metanatrolit muncul sebagai produk samping. Pengaruh variasi waktu *aging* terhadap kristalinitas dan rata-rata ukuran kristal dapat dilihat pada Tabel 21.

**Tabel 21.** Pengaruh Variasi Waktu *Aging* Terhadap Kristalinitas dan Rata-Rata Ukuran Kristal

| Sampel                 | Jam | Kristalinitas (%) | Rata-rata Ukuran Kristal (nm) |
|------------------------|-----|-------------------|-------------------------------|
| Waktu <i>Aging</i>     | 6   | 0,90              | 26,77                         |
| (Hidrotermal 48 Jam)   | 12  | 1,20              | 21,68                         |
| T= $150^\circ\text{C}$ | 24  | 8,47              | 35,04                         |

Berdasarkan Tabel 21. dapat diketahui bahwa pada waktu *aging* 12 jam kristalinitas mengalami peningkatan sebesar 1,20% sedangkan rata-rata ukuran kristal mengalami penurunan menjadi 21,68 nm. Hal ini mengindikasikan terjadinya pembentukan inti kristal (nukleasi) yang lebih banyak dalam sistem, yang berarti energi dan material prekursor yang tersedia harus terdistribusi untuk pembentukan dan pertumbuhan sejumlah besar inti kristal tersebut. Akibatnya, meskipun jumlah total kristal yang terbentuk lebih banyak (kristalinitas tinggi), setiap kristal individual memiliki kesempatan yang lebih terbatas untuk tumbuh menjadi ukuran yang lebih besar karena adanya kompetisi dalam penggunaan material prekursor yang tersedia. Pada waktu *aging* 24 jam kristalinitas dan ukuran kristal mengalami peningkatan secara signifikan, dengan kristalinitas terbesar pada waktu *aging* 24 jam sebesar 8,47% dengan rata-rata ukuran kristal 35,04 nm. Grafik pengaruh variasi waktu *aging* terhadap kristalinitas dan rata-rata ukuran kristal dapat dilihat pada Gambar 29.



**Gambar 29.** Grafik Pengaruh Variasi Waktu *Aging* Terhadap Kristalinitas dan Rata-Rata Ukuran Kristal

Menurut Hamid *et al.*, (2023) waktu *aging* berpengaruh signifikan terhadap kristalinitas zeolit. Secara umum, peningkatan waktu *aging* dapat meningkatkan kristalinitas zeolit. Zeolit yang di *aging* selama 36 jam memberikan kristalinitas tertinggi yaitu 100%. Peningkatan waktu *aging* akan mendorong percepatan proses kristalisasi zeolit dan menaikkan jumlah inti kristal yang terbentuk. Namun, terdapat kondisi optimal, dimana melewati waktu tersebut, kristalinitas tidak meningkat signifikan atau bahkan menurun karena faktor lain. Misalnya, pada sintesis ZSM-5, semakin lama waktu *aging* menunjukkan bahwa kristalinitas dari zeolit semakin meningkat.

#### **Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

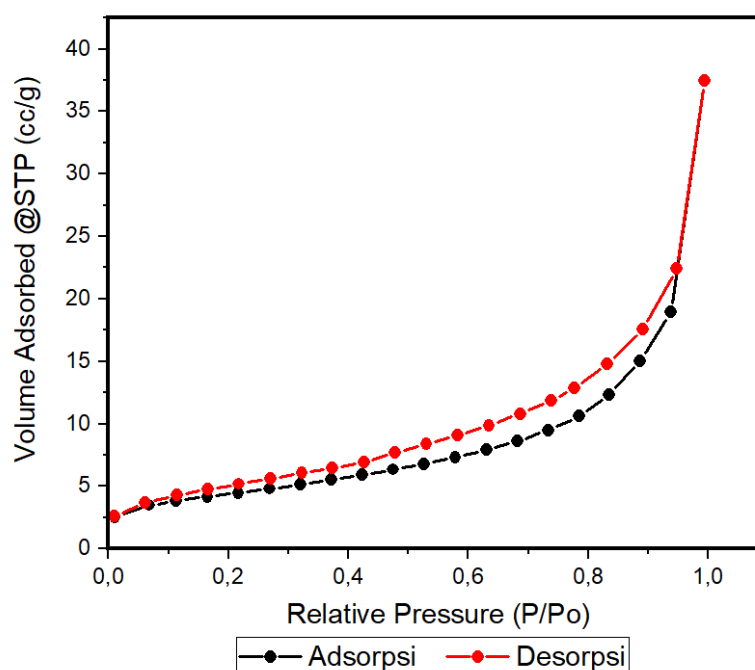
Analisis *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) merupakan teknik karakterisasi yang digunakan untuk mengukur luas permukaan, volume pori, dan distribusi ukuran pori pada material berpori. Metode ini didasarkan pada adsorpsi gas nitrogen ( $N_2$ ) pada suhu kriogenik ( $-196^\circ C$ ), di mana isoterm adsorpsi-desorpsi yang dihasilkan digunakan untuk menghitung luas permukaan spesifik material menggunakan persamaan BET. Selain luas permukaan, analisis BET juga memberikan informasi tentang sifat tekstural material, seperti volume pori total dan distribusi ukuran pori, yang sangat relevan untuk aplikasi katalitik, adsorpsi, dan penyimpanan gas. Tujuan dilakukannya karakterisasi menggunakan BET untuk mengkonfirmasi bahwa zeolit yang didapatkan telah membentuk pori hierarki yang berukuran mikropori dan mesopori. Luas permukaan BET, volume pori dan rata-rata diameter pori dapat dilihat pada Tabel 22.



**Tabel 22.** Luas Permukaan BET, Volume Pori dan Rata-Rata Diameter Pori

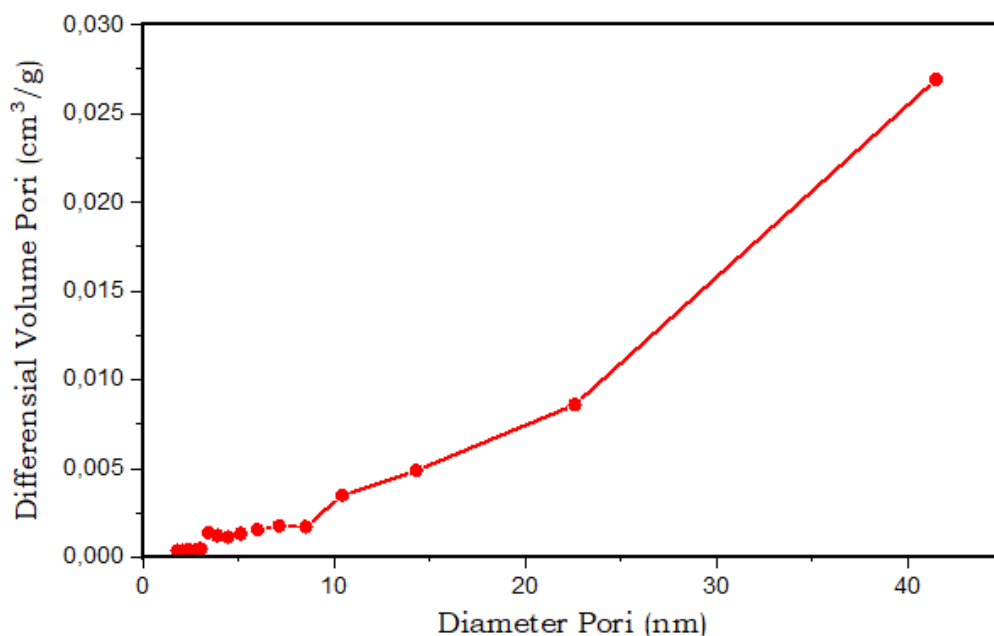
| Sampel              | Surface Area (m <sup>2</sup> /g) |        |         |        | Volume (cm <sup>3</sup> /g) |          |          |        | Average Pore Diameter (nm) |
|---------------------|----------------------------------|--------|---------|--------|-----------------------------|----------|----------|--------|----------------------------|
|                     | BET                              | Micro  | Meso    | % meso | Total                       | Micro    | Meso     | % meso |                            |
| Hidrotermal 120 Jam | 15,5568                          | 1,0588 | 14,4980 | 93,19  | 0,057910                    | 0,000457 | 0,057453 | 99,21  | 14,89 nm                   |

Berdasarkan Tabel 22. dapat dilihat bahwa sampel yang dianalisis menunjukkan luas permukaan total sebesar 15,5568 m<sup>2</sup>/g, yang terdiri dari luas permukaan mikropori sebesar 1,0588 m<sup>2</sup>/g dan mesopori sebesar 14,4980 m<sup>2</sup>/g. Distribusi luas permukaan ini menunjukkan bahwa 93,19% dari total luas permukaan sampel berasal dari struktur mesopori, sementara hanya 6,81% berasal dari mikropori. Sedangkan pada volume, sampel memiliki total volume pori sebesar 0,057910 cm<sup>3</sup>/g, dengan kontribusi volume mikropori yang sangat kecil yaitu 0,000457 cm<sup>3</sup>/g (hanya 0,79%), dan volume mesopori mencapai 0,057453 cm<sup>3</sup>/g (99,21%) dengan diameter rata-rata pori sebesar 14,89 nm. Menurut IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), pori-pori pada material diklasifikasikan berdasarkan diameternya menjadi tiga kategori utama: mikropori dengan diameter kurang dari 2 nm, mesopori dengan diameter antara 2-50 nm, dan makropori dengan diameter lebih besar dari 50 nm. Berdasarkan pada data luas permukaan, volume pori dan diameter rata-rata pori dapat disimpulkan bahwa sampel hidrotermal yang disintesis selama 120 jam dominan memiliki struktur mesopori. Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada variasi waktu hidrotermal 120 jam dapat dilihat pada Gambar 30.

**Gambar 30.** Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen pada Variasi Hidrotermal 120 Jam

Berdasarkan Gambar 30 kurva isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen menunjukkan karakteristik isoterm tipe III menurut klasifikasi IUPAC, yang dicirikan oleh kurva yang cembung terhadap sumbu tekanan relatif ( $P/P_0$ ) tanpa adanya titik belok yang jelas. Pada awal kurva ( $P/P_0 < 0,4$ ), volume gas teradsorpsi meningkat secara perlahan, mengindikasikan interaksi yang relatif lemah antara molekul nitrogen dengan permukaan material. Peningkatan volume adsorbat yang signifikan pada tekanan relatif tinggi ( $P/P_0 > 0,8$ ) menunjukkan terjadinya adsorpsi multilayer yang didominasi oleh interaksi adsorbat-adsorbat dibandingkan interaksi adsorbat-adsorben. Fenomena ini biasanya terjadi pada material yang memiliki energi adsorpsi yang rendah atau permukaan yang kurang polar.

Fenomena histeresis yang tampak antara kurva adsorpsi dan desorpsi mengindikasikan adanya struktur pori pada material. Pola histeresis yang relatif sempit ini muncul pada tekanan relatif tinggi ( $P/P_0 > 0,8$ ) dan dapat dikaitkan dengan kondensasi kapiler pada struktur makropori atau ruang antar partikel daripada mesopori yang teratur. Volume maksimum gas teradsorpsi mencapai sekitar 38 cc/g pada  $P/P_0$  mendekati 1,0 untuk kurva desorpsi, sementara kurva adsorpsi menunjukkan nilai maksimum sekitar 20 cc/g, yang menandakan keterlambatan desorpsi akibat efek *ink-bottle* atau pori yang memiliki diameter masuk lebih kecil dibandingkan ruang dalam pori. Kurva distribusi ukuran pori dapat dilihat pada Gambar 31.



**Gambar 31.** Distribusi Ukuran Pori

Berdasarkan Gambar 31. distribusi ukuran pori menunjukkan hubungan antara diameter pori dan volume diferensial pori, yang mengungkapkan

karakteristik struktural material berpori secara sistematis. Pada rentang diameter 0-20 nm, kurva menunjukkan peningkatan volume diferensial pori yang sangat lambat, mengindikasikan keberadaan pori-pori berukuran mikro hingga mesopori kecil. Pada diameter >20 nm, terjadi peningkatan volume diferensial pori yang signifikan dan hampir eksponensial, menandakan transformasi struktural dengan munculnya pori-pori berukuran lebih besar (mesopori besar). Pada kurva distribusi ukuran pori menunjukkan bahwa material memiliki distribusi ukuran pori yang heterogen, dengan transisi yang jelas antara pori berukuran kecil dan besar. Peningkatan tajam volume diferensial pori pada diameter >40 nm menandakan kemungkinan terbentuknya struktur berpori kompleks, seperti agregat, material berlapis, atau struktur zeolit dengan saluran pori yang berkembang.