



Sintesis Zeolit ZSM-5 dari Metakaolin Terdealuminasi Tanpa Cetakan Organik dengan Metode Desilikasi

Hartati^{*}, Alfa A. Widiati, Khulailatul Lutfiah

Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga, Surabaya, Indonesia

**Email: hartati@fst.unair.ac.id*

Abstrak

ZSM-5 mesopori telah berhasil disintesis dari bahan dasar metakaolin terdealuminasi tanpa cetakan organik. Kalsinasi kaolin Bangka-Belitung pada suhu 650°C selama 8 jam dilakukan untuk mendapatkan metakaolin. Dealuminasi metakaolin dilakukan dengan larutan HCl. Proses hidrotermal dilakukan pada suhu 170°C selama 48 jam menghasilkan zeolit ZSM-5 mikropori yang dikonfirmasi dari hasil analisis produk menggunakan XRD dan FTIR. ZSM-5 mesopori diperoleh dengan cara desilikasi ZSM-5 mikropori menggunakan larutan NaOH. Hasil analisis fisisorpsi N₂ menunjukkan terbentuknya mesopori pada ZSM-5 hasil desilikasi. Metode desilikasi terbukti efektif meningkatkan luas permukaan mesopori, volume pori, dan menurunkan luas permukaan mikropori.

Kata kunci : Zeolit ZSM-5 mesopori, tanpa cetakan organik, metakaolin, dealuminasi, desilikasi.

I. Pendahuluan

Zeolit merupakan material anorganik berupa kristal alumino-silikat terhidrat berpori yang tersusun atas tetrahedral [SiO₄]⁴⁻ dan [AlO₄]⁵⁻ [1]. Zeolit memiliki porositas yang beragam, luas permukaan yang tinggi, dan stabilitas termal yang baik sehingga dapat

digunakan secara luas dalam berbagai bidang, seperti katalis, pemisahan, dan pertukaran ion [2].

Berdasarkan asalnya, zeolit dibagi menjadi dua, yaitu zeolit alam dan zeolit sintetis. Zeolit sintetis memiliki banyak kelebihan daripada zeolit alam, yaitu kemurniannya jauh lebih tinggi,

karakteristik berupa ukuran kristal dan pori yang dapat direkayasa melalui penggunaan bahan kimia saat sintesis [3]. Oleh karena itu banyak dikembangkan zeolit sintesis dengan karakteristik dan spesifikasi khusus untuk aplikasi tertentu.

Salah satu zeolit yang paling banyak diaplikasikan sebagai katalis pada industri petrokimia untuk proses isomerisasi, alkilasi, dan aromatisasi adalah ZSM-5 [4]. ZSM-5 merupakan zeolit dengan rasio mol Si/Al bervariasi dari 10 sampai 100, memiliki derajat termal, stabilitas asam, dan selektivitas yang tinggi [5].

Zeolit pada umumnya disintesis dari sumber silika dan alumina berupa reagen kimia, seperti tetraetil ortosilikat (TEOS) dan sodium aluminat (NaAlO_2). Beberapa kekurangan dari penggunaan bahan kimia yaitu harganya mahal, sulit didapatkan dan adanya resiko pencemaran lingkungan. Oleh karena itu, para peneliti beralih ke material alami sebagai alternatif sumber silika dan alumina dalam sintesis zeolit, misalnya kaolin [3]. Kaolin merupakan mineral lempung yang mengandung dua lapis yaitu lapisan aluminat oktahedral dan silikat tetrahedral dengan rasio 1:1 [6]. Agar kaolin lebih reaktif dan sintesis dapat dilakukan secara optimal, maka kaolin diaktivasi melalui kalsinasi pada suhu 400-700 °C.

Reagen kimia lain yang sering digunakan dalam sintesis zeolit adalah cetakan organik seperti tetrapropilamonium bromide (TPABr) sebagai pengarah struktur. Dampak negatif dari penggunaan cetakan organik adalah pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh proses kalsinasi akhir yang bertujuan untuk menghilangkan cetakan organik dari struktur zeolit [7]. Selain polusi, kalsinasi tersebut juga dapat menimbulkan adanya gumpalan *irreversible* pada kristal serta terjadinya perubahan rasio mol Si/Al pada produk akhir. Alternatif solusi yang dapat digunakan untuk dapat mengatur porositas zeolit tanpa cetakan organik adalah melalui proses dealuminasi dan desilikasi. Dealuminasi merupakan proses pengurangan Al dari kerangka zeolit yang umumnya menggunakan pelarut asam dan suhu tinggi. Desilikasi yaitu proses pelepasan Si dari kerangka zeolit dalam pelarut alkali [8].

Di sini, ZSM-5 disintesis dari bahan dasar kaolin Bangka-Belitung. Kaolin diaktivasi melalui kalsinasi agar diperoleh metakaolin. Porositas zeolit diatur melalui proses dealuminasi untuk membentuk zeolit ZSM-5 mikropori dan diubah menjadi zeolit ZSM-5 mesopori melalui desilikasi.

II. Metodologi

2.1. Bahan

Zeolit ZSM-5 disintesis dari kaolin Bangka dan Belitung, natrium hidroksida (NaOH, Merck 99%), asam klorida (HCl, Merck 37%), dan akuades.

2.2. Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *X-Ray Fluorescence* (XRF Philips JOEL JSX-3400R), *X-Ray Diffractometer* (XRD Philips JOEL JDX-3530), *Fourier Transform Infrared* (metode *Diffuse Reflectance Spectroscopy*, FTIR Shimadzu), *Physisorption Analyzer* (ASAP 2020 V4.02E), oven (Mettler UNB 400), *furnace* (Nabertherm), *centrifuge* (Hittech), timbangan analitik (Ohaus), *hotplate* (Cimarec), *autoclave*, pengaduk magnetik dan seperangkat alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium kimia.

2.3. Sintesis zeolit ZSM-5

Kaolin Bangka Belitung dikalsinasi pada suhu 650°C selama 8 jam. Kalsinasi pada rentang suhu 400 sampai 700 °C dapat mengubah silika dan alumina pada kaolin menjadi metakaolin yang lebih reaktif [12]. Metakaolin kemudian dikarakterisasi dengan XRD dan dianalisis komposisinya dengan XRF. Dealuminasi metakaolin dilakukan dengan melarutkan 5 g metakaolin dalam

25 mL HCl dengan variasi konsentrasi mulai dari 2 hingga 8 M. Selanjutnya campuran tersebut dipanaskan pada suhu 80°C dan diaduk secara kontinu selama 2 jam sesuai dengan metode yang dilaporkan oleh Pan et al [7]. ZSM-5 disintesis dengan campuran 1 g metakaolin terdealuminasi HCl 8M dan 0,5 gram metakaolin terdealuminasi HCl 6M. Larutan NaOH 0,33M dibuat dengan melarutkan 0,4 g NaOH dalam 30 mL akuades dalam gelas beker. Campuran metakaolin dimasukkan ke larutan NaOH dan diaduk kontinu selama 3 jam, sehingga didapat campuran dengan rasio molar 0,047SiO₂:0,010NaOH:1,67H₂O. Selanjutnya, campuran tersebut dipindahkan ke dalam *autoclave*. Proses hidrotermal terhadap sampel dilakukan pada suhu 170°C selama 48 jam. Setelah proses hidrotermal, campuran dicuci dan dipisahkan dengan sentrifugasi, lalu dikeringkan pada suhu 100 °C selama 24 jam. Hasil dari sintesis ini dilabeli sebagai ZSM5-MD-48.

Sintesis dengan prosedur yang sama dilakukan dengan variasi penambahan aluminat. Sintesis dilakukan menggunakan metakaolin terdealuminasi HCl 8M dengan rasio molar 0,066SiO₂:0,014NaOH: 2,333H₂O. Hasil dari sintesis ini diberi label ZSM5-AI-48.

Sintesis lain juga dilakukan dengan variasi komposisi molar dan kondisi hidrotermal yang digunakan. Metakaolin terdealuminasi HCl 8M dan 6M ditambahkan NaOH dan akuades berdasarkan rasio molar $0,05\text{SiO}_2$: $0,1\text{NaOH}$: $1,9\text{H}_2\text{O}$. Campuran yang dihasilkan diaduk selama 5 jam lalu didiamkan selama 19 jam pada suhu kamar. Kondisi hidrotermal yang digunakan adalah: suhu $170\text{ }^\circ\text{C}$ dan lama reaksi 72 jam [9]. Hasil dari sintesis ini dinamai ZSM5-MD-72. Rincian variasi sintesis yang dilakukan disajikan pada Tabel 1.

ZSM-5 mikropori yang diperoleh dari sintesis kemudian diubah menjadi ZSM-5 mesopori melalui desilikasi. Sebanyak 0,2630 g ZSM-5 mikropori ditambah larutan NaOH yang dibuat dengan melarutkan 0,155 g dalam air sehingga bervolume 30 mL. Proses hidrotermal dilakukan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam dalam botol polipropilen [10]. Produk dicuci dan dipisahkan dengan sentrifugasi, lalu dikeringkan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam.

III. Hasil dan pembahasan

Komposisi Metakaolin hasil analisis dengan XRF disajikan dalam Tabel 2. Berdasarkan Gambar 1, dapat diamati bahwa difraktogram metakaolin memiliki bentuk puncak difraksi yang merupakan

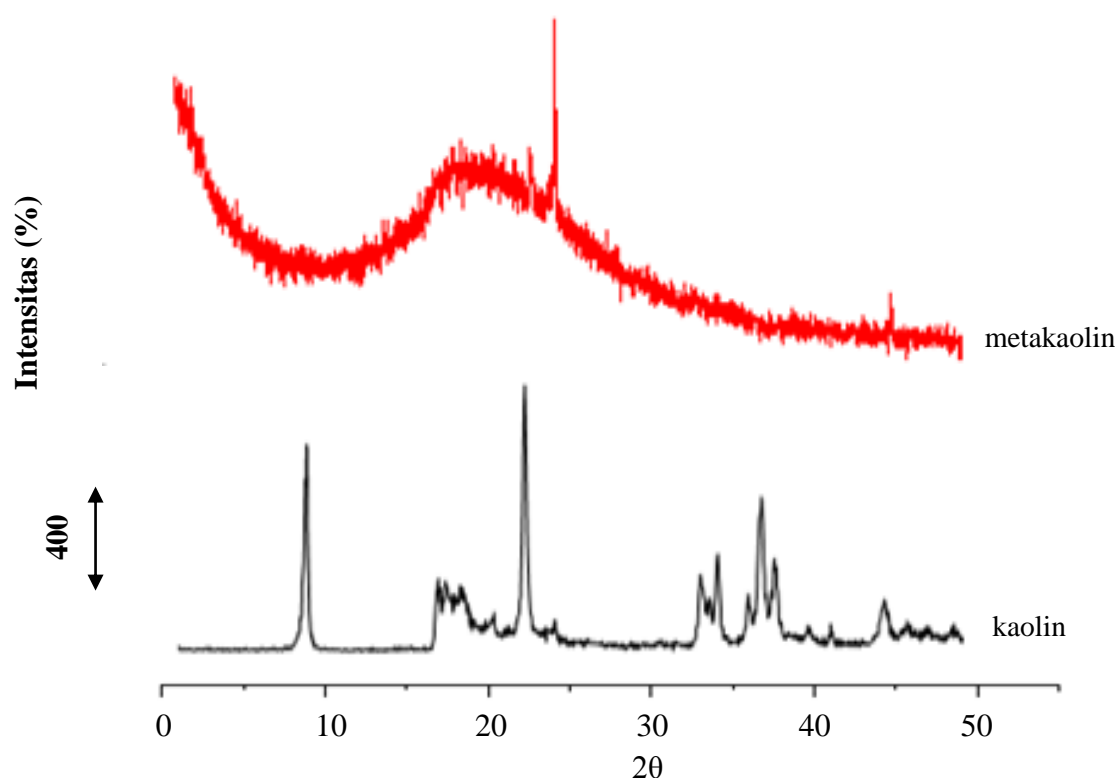
klas material berfasa amorf dengan puncak kuarsa pada $2\theta = 26,6^\circ$ sehingga terbukti terjadinya perubahan fasa kaolin (kristalin) menjadi metakaolin (amorf).

Tabel 1. Komposisi molar dan kondisi hidrotermal dalam sintesis ZSM-5

Sampel	Komposisi molar bahan	Kondisi Hidrotermal
ZSM5-MD-48	$0,047\text{SiO}_2$: $0,010\text{NaOH}$: $1,67\text{H}_2\text{O}$.	170°C , 48 jam
ZSM5-AI-48	$0,066\text{SiO}_2$: $0,014\text{NaOH}$: $2,333\text{H}_2\text{O}$	170°C , 48 jam
ZSM5-MD-72	$0,05\text{SiO}_2$: $0,1\text{NaOH}$: $1,9\text{H}_2\text{O}$	$170\text{ }^\circ\text{C}$, 72 jam

Tabel 2. Data XRF Metakaolin

No	Nama Senyawa	Kadar (%)
1	Al_2O_3	$38,60\pm 0,080$
2	SiO_2	$54,30\pm 0,090$
3	K_2O	$0,72\pm 0,008$
4	CaO	$0,58\pm 0,008$
5	TiO_2	$1,57\pm 0,009$
6	V_2O_5	$0,03\pm 0,007$
7	Cr_2O_3	$0,05\pm 0,007$
8	MnO	$0,04\pm 0,001$
9	Fe_2O_3	$3,38\pm 0,009$
10	NiO	$0,49\pm 0,003$
11	CuO	$0,08\pm 0,001$
12	ZnO	$0,02\pm 0,001$
13	Ga_2O_3	$0,04\pm 0,002$
14	Re_2O_7	$0,07\pm 0,004$



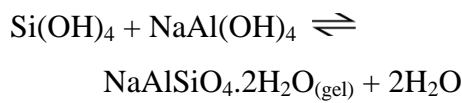
Gambar 1. Difraktogram kaolin dan metakaolin

Tabel 3. Data XRF metakaolin terde-aluminasi (MDA)

[HCl]	Kadar (%)		Notasi
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
2	64,5±0,1	25,2±0,08	MDA-2
3	67,2±0,097	22,1±0,07	MDA-3
4	68,4±0,1	21,0±0,06	MDA-4
5	72,0±0,09	17,6±0,07	MDA-5
6	78,7±0,07	11±0,05	MDA-6
7	91,6±0,04	0	MDA-7
8	92,0±0,05	0	MDA-8

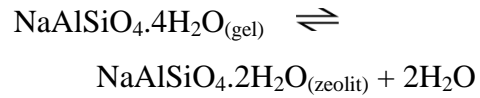
Kecukupan rasio mol Si/Al bahan untuk sintesis ZSM-5 dicapai dengan dealuminasi metakaolin. Komposisi metakaolin terdealuminasi yang dihasilkan disajikan pada Tabel 3. Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan bahwa semakin besar konsentrasi HCl yang digunakan maka semakin banyak jumlah Al yang hilang, serta semakin rendah kristalinitasnya [14]. Sampel ZSM5-MD-48 disintesis menggunakan metode penelitian Pan et al. [7]. Sintesis dilakukan menggunakan campuran MDA 6 dan MDA 8 untuk mencapai rasio Si/Al sebesar 23. Pencampuran MDA dengan

NaOH 0,33M bertujuan membentuk Si(OH)_4 dan Al(OH)_4 yang menghasilkan suspensi berwarna putih. Proses pemeraman dilakukan melalui pengadukan selama 3 dan 5 jam. Pada proses ini terjadi pembentukan kesetimbangan dua fasa dan penataan ulang antara silikat, aluminat, dan NaOH membentuk inti kristal melalui reaksi pembentukan gel sebagai berikut.



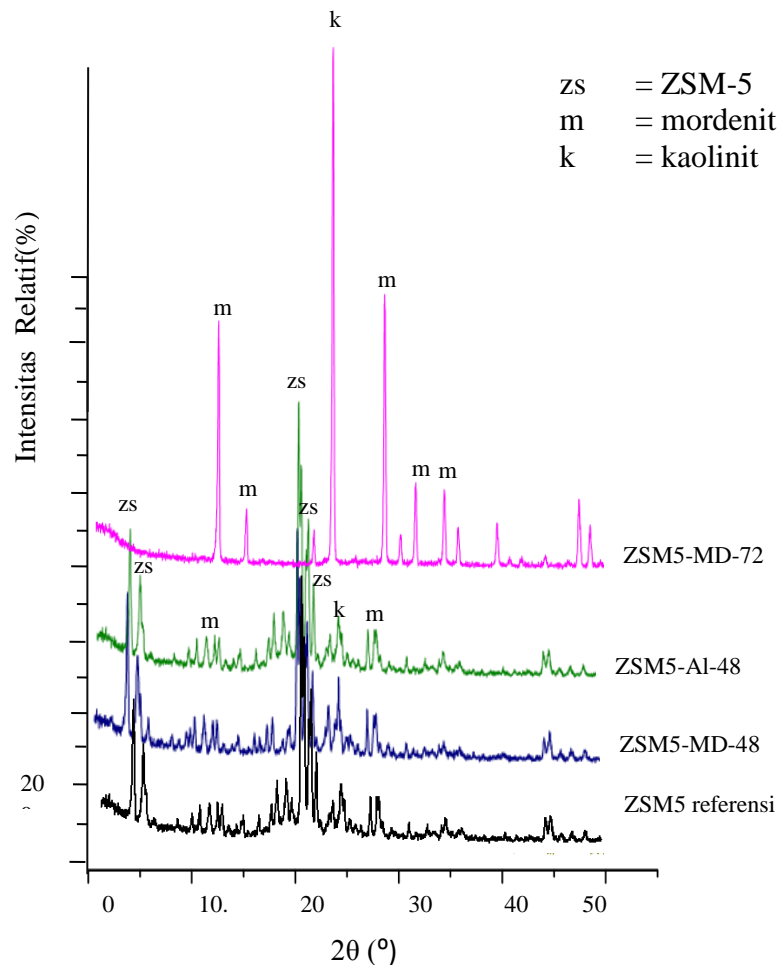
Inti kristal yang terbentuk kemudian tumbuh membesar mencapai ukuran kritis dan tumbuh sebagai kristal pada tahap

hidrotermal. Reaksi pembentukan kristal adalah:



Proses hidrotermal dilakukan menggunakan *autoclave*, agar terbentuk kesetimbangan antara uap air dan larutan tersebut dan komposisi molar tetap terjaga.

Difraktogram ketiga sampel hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 2. Ketiganya memiliki karakteristik difraksi ZSM-5 baik untuk sampel ZSM5-MD-48 maupun ZSM5-AI-48.



Gambar 3.2 Difraktogram sampel zeolit hasil sintesis

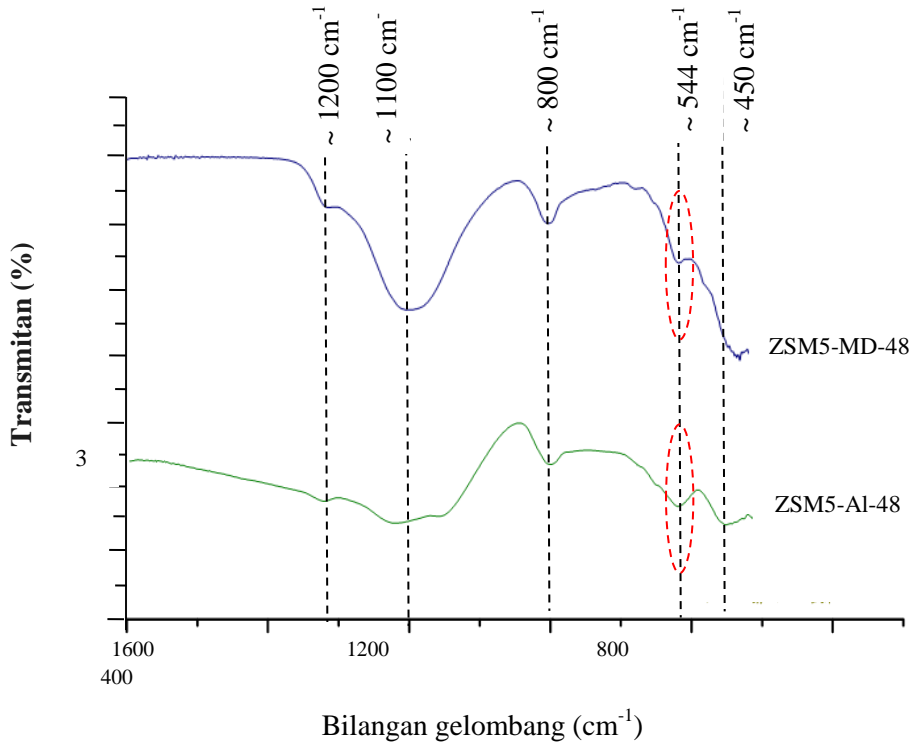
Puncak-puncak difraksi yang muncul pada $2\theta = 7,9; 8,7; 23,0; \text{ dan } 23,9^\circ$ merupakan puncak-puncak khas ZSM-5 [13]. Sampel ZSM5-MD-72 tidak menghasilkan ZSM-5 karena waktu kristalisasi terlalu lama serta jumlah NaOH yang digunakan terlalu banyak. Kandungan NaOH dengan rasio mol NaOH/SiO₂ melebihi 0,13 akan mengakibatkan penurunan produk dan terbentuk fasa lain seperti kuarsa dan mordenit [7]. Kondisi optimum untuk sintesis zeolit ZSM-5 mikropori dengan kemurnian tinggi berada pada waktu kristalisasi 48 jam [11].

Gambar 3. menunjukkan spektra FTIR sampel hasil sintesis. Sampel ZSM-5-MD-48 menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang 418,59; 787,43; 1061,63; 1628,73 cm⁻¹. Sampel ZSM5-AI-48 menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang 449,43; 542,02; 786,98; 1003,02; 1084,03; 1224,84; 1641,48 cm⁻¹. Pita serapan pada daerah sekitar 1100 cm⁻¹ merupakan akibat vibrasi asimetris Si-O-Si. Pita serapan khas ZSM-

5 muncul pada bilangan gelombang sekitar 544 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya struktur MFI dan adanya gugus pentasil [5].

Grafik adsorpsi/desorpsi isotermis sampel ZSM5-MD-48 sebelum dan sesudah desilikasi ditunjukkan pada Gambar 3.4. Dari gambar tersebut terlihat pola adsorpsi-desorpsi tipe I dengan adanya adsorpsi yang signifikan pada tekanan relatif rendah ($P/P_0 < 0$) yang merupakan serapan oleh mikropori. Grafik sampel ZSM5-MD-48 sesudah desilikasi menunjukkan karakter grafik tipe IV dengan adanya histerisis pada P/P_0 0,4 hingga 1,0 yang merupakan serapan khas milik mesopori. Tabel 3.4 menunjukkan data karakteristik porositas sampel hasil analisis lebih lanjut menggunakan metode perhitungan tertentu, seperti Brunauer-Emmet-Teller (BET) Horvath-Kawazoe (HK), Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Analisis dengan metode Brunauer-Emmet-Teller (BET) dilakukan berdasarkan pada persamaan berikut :



Gambar 3. Spektra FTIR sampel zeolit hasil sintesis

$$\frac{1}{V_m \left[\left(\frac{P}{P_0} \right) - 1 \right]} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \dots (3.1)$$

$$C = \frac{m}{b} + 1 \dots (3.2)$$

$$V_m = \frac{1}{m+a} \dots (3.3)$$

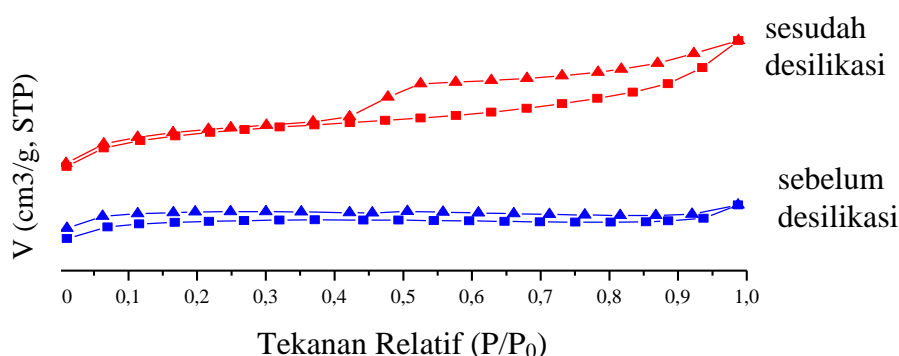
$$S_{tot} = \frac{V_m \cdot N_{csa}}{V} \dots (3.4)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{tot}}{a} \dots (3.5)$$

Dengan V_m adalah volume monolayer adsorben, P/P_0 adalah tekanan relatif, C adalah konstanta BET, m adalah gradien dan b adalah *intercept* yang didapat dari persamaan linier grafik, S_{tot} adalah luas permukaan total, N adalah bilangan Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ /mol), csa adalah *cross sectional area* ($0,162 \text{ nm}^2$

untuk nitrogen), V adalah volume adsorbat dan a adalah massa sampel, maka S_{BET} dapat ditentukan. Dari grafik HK dan BJH, puncak kurva dijadikan acuan untuk menentukan diameter rata-rata pori (*average diameter*) dan volume pori (*cumulative pore volume*) dari data hasil analisis.

Grafik HK pada Gambar 5 dan 6a. dibuat untuk menganalisis karakteristik mikropori, sedangkan grafik BJH desorpsi dibuat untuk menganalisis karakteristik mesopori sampel ZSM5-MD-48 sesudah desilikasi (Gambar 6 b).



Gambar 4. Isoterm Adsorpsi/desorpsi Nitrogen pada ZSM-5 sebelum dan sesudah desilikasi

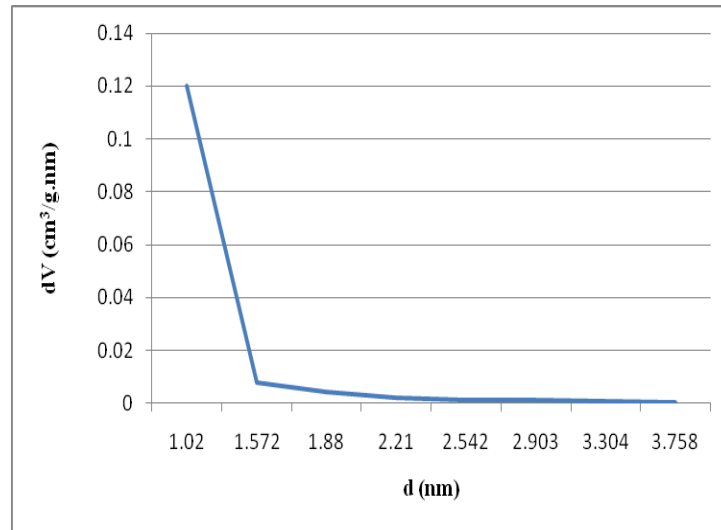
Dari data pada Tabel 4, dapat diamati bahwa terjadinya desilikasi mengakibatkan penurunan luas permukaan mikropori total ZSM5-MD-48 dari 255,6436 m²/g menjadi 245,0296 m²/g. Hal ini dimungkinkan oleh karena penggabungan cincin-cincin pembentuk pori membentuk *double pore* atau *quadra pore*, sehingga terbentuk

ukuran pori lebih besar dalam skala meso. Selain itu, desilikasi juga mengakibatkan kenaikan luas permukaan mesopori yang signifikan dari 0,6566 m²/g menjadi 41,7733 m²/g, serta kenaikan volume zeolit dari 0,004374 m³/g menjadi 0,049617 m³/g.

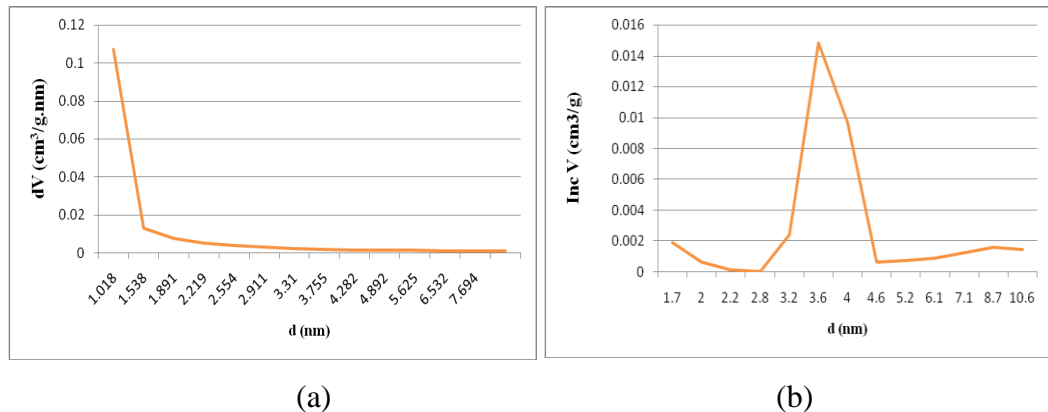
Tabel 4. Karakteristik ZSM-5 hasil sintesis

Karakteristika	ZSM5-MD-48	
	sebelum desilikasi	setelah desilikasi
Rasio Si/Al ^a	24	23
Total A mesopori ^b (m ² /g)	0,6566	41,7733
Total A mikropori ^c (m ² /g)	255,6436	245,0296
mikropori ^d V (cm ³ /g) d (nm)	V: 0,1227 d: 1,020	V: 0,1094 d: 1,018
mesopori ^e V (cm ³ /g) d (nm)	-	V: 0,04441 d: 3,6

^a Ditentukan oleh XRF; ^b Ditentukan oleh BJH; ^c Ditentukan oleh BET
^d Ditentukan oleh HK; ^e Ditentukan oleh BJH desorpsi



Gambar 5. Grafik distribusi pori HK sampel ZSM5- MD-48 sebelum desilikasi



Gambar 6. Grafik distribusi pori sampel hasil sintesis: (a) distribusi pori HK dan (b) Distribusi pori BJH sampel ZSM5-MD-48 sesudah desilikasi

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, karakterisasi, dan analisis yang telah dilakukan diperoleh kesimpulan bahwa ZSM-5 mesopori dapat disintesis dari campuran bahan dasar metakaolin terdealuminasi HCl 8M dan 6M. Sintesis dilakukan dengan kondisi hidrotermal pada suhu 170°C selama 48 jam dan proses desilikasi

menggunakan NaOH. Berdasarkan hasil karakterisasi XRD, FTIR, dan fisisorpsi N₂ terbukti bahwa ZSM-5 telah terbentuk mesopori dengan luas permukaan 41,77 m²/g dan masih dominan mikropori dengan luas permukaan 245,03 m²/g.

5. Daftar Pustaka

[1] Rios, C.A., Williams, C.D. and Fullen, M.A., 2009, **Nucleation and**

- Growth History of Zeolite LTA Synthesized from Kaolinite by Two Different Methods**, *Applied Clay Scienc*, 42, 446–454
- [2] Wang, D., Li, X., Liu, Z., Zhang, Y., Xie, Z. and Tang, Y., 2010, **Hierarchical Structured ZSM-5 Zeolite of Oriented Nanorods and Its Performance in The Alkylation of Phenol with Isopropanol**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 350, 290–294
- [3] Gougazeh, M. and Buhl, J.C., 2014, **Synthesis and Characterization of Zeolite A by Hydrothermal Transformation of Natural Jordanian Kaolin**, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 15, 35–42
- [4] Wang, P., Shen, B., Shen, D., Tong, P. and Gao, J., 2007, **Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Expanded Perlite/Kaolin and Its Catalytic Performance for FCC Naphtha Aromatization**, *Catalysis Communications*, 8, 1452–1456
- [5] Narayanan, S., Vijaya, J.J., Sivasanker, S., Yang, S. and Kennedy, L.J., 2014, **Hierarchical ZSM-5 Catalyst Synthesized by A Triton X-100 Assisted Hydrothermal Method**, *Chinese Journal of Catalysis*, 35, 1892–1899
- [6] Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., Zhou, C. and Li, D., 2014, **Synthesis and Characterization of 13X Zeolite from Low-Grade Natural Kaolin**, *Advanced Powder Technology*, 25, 495–499
- [7] Pan, F., Lu, X., Wang, Y., Chen, S., Wang, T. and Yan, Y., 2014, **Synthesis and Crystallization Kinetics of ZSM-5 without Organic Template from Coal-Series Kaolinite**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, 134–140
- [8] Groen, J.C., Moulijn, J.A. and Ramirez, J.P., 2005, **Decoupling Mesoporosity Formation and Acidity Modification in ZSM-5 Zeolites by Sequential Desilication–Dealumination**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 153–161
- [9] Cheng, Y., Wang, L.J., Li, J.S., Yang, Y.C. and Sun, X.Y., 2005, **Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolites in The Absence of Organic Template**, *Materials Letters*, 59: 3427-3430
- [10] Yoo, W.C., Zhang, X., Tsapatsis, M. and Stein, A., 2012, **Synthesis of Mesoporous ZSM-5 Zeolites Through Desilication and re-Assembly Processes**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 149, 147–157
- [11] Mohiuddin, E., Isa, Y.M., Mdleleni, M.M., Sincadu, N., Key, D. and Tshabalala, T., 2016, **Synthesis of ZSM-5 from Impure and Beneficiated Grahamstown Kaolin: Effect of Kaolinite Content, Crystallisation Temperatures and Time**, *Applied Clay Science*, 119, 213–221
- [12] Ayele, L., Pariente, J.P., Chebude, Y. and Diaz, I., 2015, **Synthesis of Zeolite A from Ethiopian Kaolin**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 29-36

[13] Feng, H., Li, C. and Shan, H., 2009, **In-Situ Synthesis and Catalytic Activity of ZSM-5 Zeolite**, *Applied Clay Science*, 42, 439–445

[14] Bai, X., Sun, K., Wu, W., Yan, P. and Yang, J., 2009, **Methylation of Naphthalene to Prepare 2,6-dimethylnaphthalene Over Acid-Dealuminated HZSM-12 Zeolites**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 314, 81–87