

SINTESIS ZSM-5 MESOPORI DENGAN METODE PEMERAMAN DAN KRISTALISASI: PENGARUH WAKTU KRISTALISASI

Didik Prasetyoko*, Abdul Hamid, Hamzah Fansuri, Djoko Hartanto

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS),
Kampus ITS, Keputih, Sukolilo, Surabaya, 60111
Tel: +62-31-5943353, Fax: +62-31-5928314, E-mail: didikp@chem.its.ac.id

Abstrak

Pengaruh waktu kristalisasi pada pembentukan ZSM-5 mesopori yang disintesis dengan metode pemeraman dan kristalisasi telah dipelajari dalam penelitian ini. Sintesis ZSM-5 mesopori dilakukan dengan pemeraman gel selama 6 jam pada suhu 60°C dengan adanya tetrapropilamonium hidroksida, dan dilanjutkan dengan kristalisasi pada suhu 150°C dengan adanya surfaktan kation setiltrimetilamonium bromida. Kristalisasi dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal dengan variasi waktu kristalisasi 12, 24, 48 dan 96 jam. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan metode difraksi sinar-X, spektroskopi inframerah, dan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Puncak difraksi karakteristik untuk struktur MFI dari ZSM-5 muncul pada $2\theta = 7-9^\circ$ dan $2\theta = 23^\circ$, sementara puncak khas untuk material mesopori muncul di 2θ kurang dari 5° . Kristalinitas ZSM-5 meningkat seiring dengan penambahan waktu kristalisasi. Hasil ini didukung dengan karakterisasi dengan menggunakan spektroskopi inframerah. Hasil analisis difraksi sinar-X juga menunjukkan bahwa semakin lama waktu kristalisasi maka jumlah mesopori dalam padatan semakin berkurang. Sementara itu, hasil analisis adsorpsi-desorpsi nitrogen menunjukkan bahwa semua sampel ZSM-5 memiliki ukuran pori yang seragam yaitu sekitar 3,8 nm. Luas permukaan (BET), volume mesopori, dan porositas padatan berkurang dengan pertambahan waktu kristalisasi.

Kata kunci: ZSM-5 mesopori, Pemeraman, Waktu kristalisasi, XRD, Adsorpsi N_2

1. Pendahuluan

Bahan mesopori telah menarik banyak perhatian, terutama sebagai katalis, karena peningkatan transfer massa reaktan dan produk ke sisi aktif terutama pada ZSM-5. Mesoporitasitas ZSM-5 secara luas dapat digunakan dalam industri terutama akibat struktur, stabilitas termal, keasaman dan sifat selektifnya. Beberapa keistimewaan ZSM-5 dalam katalisis antara lain: (1) sifat asam banyak dipakai sebagai katalis hidrogenasi, (2) stabilitas termal dapat dipakai untuk reaksi pada suhu tinggi, (3) struktur yang biasanya dipakai untuk katalis yang sangat selektif terhadap reaktan, proses dan hasil (Grieken, 2000).

Kristalinitas ZSM-5 yang tinggi dapat disintesis tanpa memerlukan waktu yang lama. Pada tekanan 40-60 atm dan suhu 230-250°C, sintesis ZSM-5 dapat dilakukan dengan proses hidrotermal selama 4-6 jam (Kulkarni, dkk, 2002). Dilaporkan juga kemungkinan sintesis ZSM-5 dapat dilakukan pada suhu antara 90-100°C pada tekanan atmosfer (Kim dkk, 1998). Keterbatasan ini dapat diatasi dengan mengkombinasikan mesoporitasitas dari aluminosilikat mesopori dengan keasaman dan stabilitas hidrotermal yang tinggi dari zeolit mikropori (Perez dkk., 2005). Usaha yang dapat dilakukan adalah sintesis aluminosilikat mesopori dari gel yang diperam dengan menambahkan surfaktan sebagai agen pengarah mesostruktur (Huang dkk, 2000).

Beberapa cara yang digunakan untuk sintesis ZSM-5 dengan mesopori intrakristal atau interkristal, dimana gel PVB berfungsi sebagai templat pengaruh mesoporinya. Sintesis ZSM-5 mesopori dilakukan dengan perlakuan hidrotermal dengan komposit silika/PVB dan rekristalisasi dari prekursor zeolit dengan bantuan gel PVB. Pembuatan komposit silika/PVB menggunakan dua cara yaitu proses sol-gel dan metode impregnasi (Zhu dkk, 2009).

Sintesis gel ZSM-5 dilakukan dengan pemeraman gel selama 18-72 jam pada suhu antara 30°C dan 90°C dengan penambahan surfaktan kation setiltrimetilamonium bromida (CTAB), akan mengalami kristalisasi pada 120 - 150°C. Sampel yang disiapkan dari suatu gel yang diperam selama 72 jam memiliki kristalinitas yang lebih tinggi daripada sampel yang diperam selama 24 jam pada suhu kristalisasi 150°C. Kristalinitas ZSM-5 yang disintesis dipengaruhi oleh suhu kristalisasi, waktu pemeraman, waktu kristalisasi dan perbandingan Si/ Al dari gel (Goncalves, 2008). Oleh karena itu dilakukan penelitian dengan variasi waktu kristalisasi 12, 24, 48 dan 96 jam pada suhu kristalisasi 150°C. Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan XRD, spektroskopi IR dan adsorpsi desorpsi nitrogen.

2. Bahan dan Metode Penelitian

ZSM-5 mesopori disintesis dengan metode sebagai berikut. Natrium aluminat (NaAlO_2) ditimbang sebanyak 1,342 gram kemudian dilarutkan dalam larutan TPAOH yang terdiri dari 12,559 mL TPAOH dan 62,500 mL aquades. Lautan yang terbentuk ditambahkan 28,162 mL TEOS. Selanjutnya campuran distirer selama 15 menit dan diperam pada autoklaf 60°C selama 6 jam. Setelah gel terbentuk, ditambahkan CTABr sebanyak 11,952 gram dan distirer sekitar 15 menit sampai tercampur sempurna. Selanjutnya campuran dikristalisasi dengan autoklaf selama 12 jam pada 150°C . Padatan hasil autoklaf dipisahkan dengan filtrasi kemudian dicuci dengan aquades, dan dikeringkan pada 60°C dan 110°C masing-masing selama 24 jam. Selanjutnya padatan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 10 jam. Padatan yang terbentuk disebut sebagai sampel K-12. Langkah-langkah di atas diulangi dengan waktu kristalisasi yang berbeda. Waktu kristalisasi 24 jam untuk mendapatkan sampel K-24, 48 jam untuk mendapatkan sampel K-48 dan 96 jam untuk sampel K-96.

Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (*X-ray Diffraction Phillips Expert*) menggunakan radiasi $\text{CuK}\alpha$ pada panjang gelombang $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, voltase 40 kV, dan arus 30 mA dengan rentang sudut $2\theta = 1,5-40^\circ$. Spektroskopi inframerah (SHIMADZU) direkam pada bilangan gelombang 1400 cm^{-1} sampai 400 cm^{-1} . Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen diamati dengan menggunakan instrumen Quantachrome Corporation (Nova-1200). Hal yang perlu dilakukan sebelum analisis ini adalah sampel sebanyak 0.05 gram divakum selama 2 jam pada 150°C . Luas permukaan spesifik (S_{BET}) dihitung dengan persamaan BET sedangkan distribusi ukuran pori (*pore size distribution/ PSD*) dianalisis dari BJH desorpsi.

3. Hasil dan Pembahasan

Padatan ZSM-5 mesopori disintesis dengan dua tahap yaitu aging pada 60°C selama 6 jam dan kristalisasi hirtodermal pada 150°C selama 12, 24, 48 dan 96 jam. Padatan dikarakterisasi dengan teknik XRD, spektroskopi inframerah dan adsorpsi nitrogen.

3.1 Difraksi Sinar X (XRD)

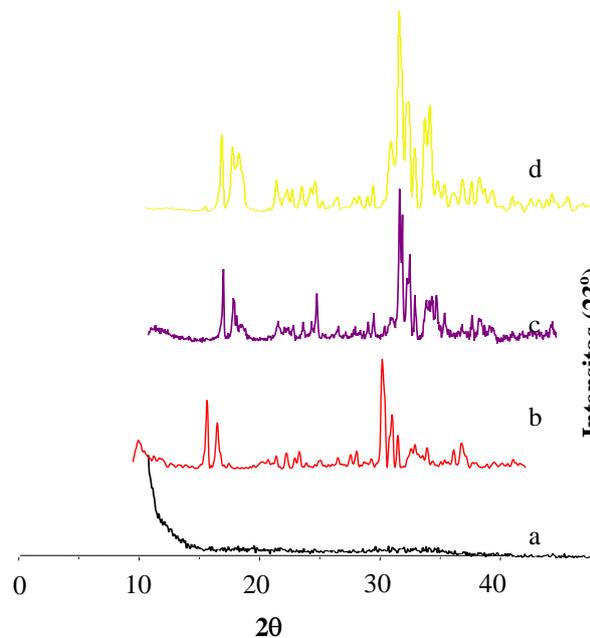
Teknik XRD digunakan untuk mengidentifikasi fase kristal, struktur kristal maupun kristalinitas dari sampel. Pada karakterisasi menggunakan XRD diamati difraktogram sampel variasi waktu kristalisasi 12, 24, 48, dan 96 jam. Pada penelitian ini dilakukan analisis XRD dengan sudut 2θ antara $1.5^\circ-40^\circ$. Pola difraksi sinar-X sampel ZSM-5 mesopori dengan variasi waktu kristalisasi ditunjukkan pada Gambar 1. Puncak karakteristik difraksi dari semua sampel pada sudut 2θ 7.9° , 8.9° , 23.03° dan 23.1° adalah untuk indeks struktur dari topologi MFI (Treacy dkk, 2001). Hal ini mengindikasikan bahwa padatan hasil sintesis termasuk dalam tipe struktur MFI. Struktur MFI dari ZSM-5 pada penelitian ini tergolong struktur kristal monoklin karena pada puncak di sekitar 15.5° , 20.8° dan 23.9° terdapat puncak doublet yang mengindikasikan adanya struktur kristal monoklin (Mohammed, 2005). Struktur MFI ini didapatkan dari penggunaan TPA^+ sebagai templat. Menurut Gontier dkk, (1996), penggunaan TPAOH sebagai templat merupakan pengaruh struktur MFI yang baik dan memberikan hasil kristal dengan ukuran partikel kecil, yaitu $0,3 \mu\text{m}$. Selain itu, difraktogram tersebut terlihat puncak pada 2θ sekitar 2.5° . Puncak tersebut mengindikasikan adanya mesopori dalam sampel tersebut. Pola difraksi sinar-X pada Gambar 1 menunjukkan bahwa semua sampel terdiri dari fasa MFI dan tidak ditemukan fase kristalin yang lain kecuali pada sampel dengan waktu kristalisasi 12 jam.

Selanjutnya, pada gambar 1 menunjukkan bahwa sampel dengan waktu kristalisasi 12 jam tidak muncul puncak pada 2θ sekitar 8° dan 23° serta terlihat pola difraktogram yang tidak teratur (menyerupai gundukan) pada $2\theta > 10$. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel dengan waktu kristalisasi 12 jam berbentuk amorf jika dibandingkan dengan yang lainnya, sehingga dapat disimpulkan bahwa tidak terbentuk ZSM-5. Dimana pada waktu kristalisasi 12 jam pertumbuhan kristal belum sempurna karena waktu kristalisasi yang terlalu cepat. Hal ini dapat terjadi karena adanya pengaruh waktu kristalisasi. Waktu kristalisasi yang terlalu cepat menyebabkan belum terbentuknya ZSM-5 dan belum ada pertumbuhan ZSM-5 (proses awal nukleasi). Oleh karena itu, pada penelitian ini terlihat jelas bahwa waktu kristalisasi berpengaruh dalam pembentukan ZSM-5 mesopori. Untuk membandingkan intensitas dan kristalinitas dari masing-masing sampel dengan variasi waktu kristalisasi. Waktu kristalisasi yang semakin lama menyebabkan intensitas puncak yang semakin tinggi. Semakin tinggi intensitas maka kristalinitas sampel juga akan semakin tinggi. Waktu kristalisasi yang semakin lama pada saat sintesis juga menyebabkan semakin sedikit jumlah mesoporinya. Sehingga dapat disimpulkan bahwa ZSM-5 K-96 memiliki mesopori paling sedikit dibandingkan dengan yang lain. Kristalinitas ZSM-5 K-96 yang terbentuk paling tinggi bila dibandingkan dengan kristalinitas pada ZSM-5 K-24 dan ZSM-5 K-48.

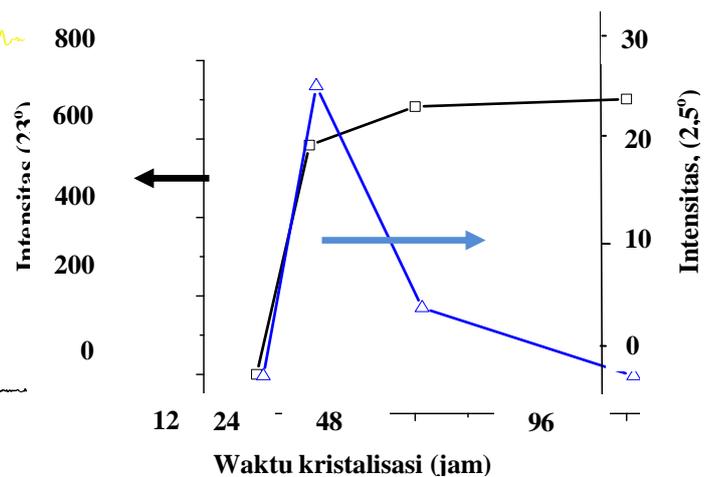
Gambar 2 menunjukkan perbandingan intensitas tiap-tiap sampel pada sudut 2θ sekitar 23° dan $2,5^\circ$ terhadap waktu kristalisasi. Pada sudut 23° identik dengan ZSM-5 dengan kristalinitas yang tinggi. Pada waktu kristalisasi 12 jam menunjukkan belum terbentuk ZSM-5 dan akan mengalami pertumbuhan ZSM-5 yang relatif cepat dari waktu kristalisasi 12 jam menuju kristalisasi 24 jam dimana intensitas naik secara tajam. Hingga nantinya pada waktu kristalisasi 48 jam akan mengalami pertumbuhan ZSM-5 yang relatif konstan menuju ke 96 jam pada sudut

sekitar 23° . Artinya bahwa pertumbuhan ZSM-5 tidak begitu cepat jika dibandingkan dengan waktu kristalisasi dari 12 jam menuju 24 jam.

Pada sudut sekitar $2,5^\circ$ menunjukkan jumlah pori yang berukuran meso pada setiap sampel yang ditunjukkan oleh gambar 2. Pada waktu kristalisasi 12 jam menunjukkan bahwa pada sampel tersebut tidak mempunyai mesopori yang teratur (mesopori regular), sehingga sampel tidak teridentifikasi pada analisis menggunakan XRD yang menunjukkan adanya mesopori regular. Oleh karena itu sampel dengan waktu kristalisasi 12 jam mempunyai mesopori yang tidak teratur, hal ini didukung oleh hasil adsorpsi desorpsi nitrogen dimana pada waktu kristalisasi 12 jam mempunyai mesopori yang sangat banyak. Pada gambar 2 menunjukkan bahwa dari waktu kristalisasi 12 jam akan mengalami pertumbuhan mesopori yang sangat cepat menuju waktu kristalisasi 24 jam. Mesopori regular akan tumbuh pada waktu kristalisasi 24 jam. Pertumbuhan mesopori dari waktu kristalisasi 24 jam akan menuju waktu kristalisasi 48 jam, dimana pada waktu kristalisasi 48 jam juga mempunyai mesopori regular. Dari waktu kristalisasi 48 jam menuju ke 96 jam pertumbuhan mesopori relatif konstan. Artinya pada waktu kristalisasi 24 jam mempunyai mesopori regular yang lebih banyak dibandingkan dengan waktu kristalisasi 48 jam. Pada waktu kristalisasi 96 jam juga menunjukkan tidak adanya pori berukuran meso yang teratur seperti halnya pada waktu kristalisasi 12 jam. Oleh karena itu ketika waktu kristalisasi telah mencapai 96 jam maka pertumbuhan mesopori akan semakin tidak tampak dan ini ditunjukkan pada gambar 2 dengan sudut sekitar $2,5^\circ$. Dari gambar 2 dapat disimpulkan bahwa semakin lama waktu kristalisasi menyebabkan kristalinitas dari sampel semakin tinggi dan jumlah mesoporinya semakin berkurang.



Gambar 1. Pola difraksi sinar X sampel dengan variasi waktu kristalisasi 12 (a), 24 (b), 48 (c), dan 96 jam (d).



Gambar 2. Grafik perbandingan intensitas pada sudut 23° dan $2,5^\circ$ terhadap waktu kristalisasi

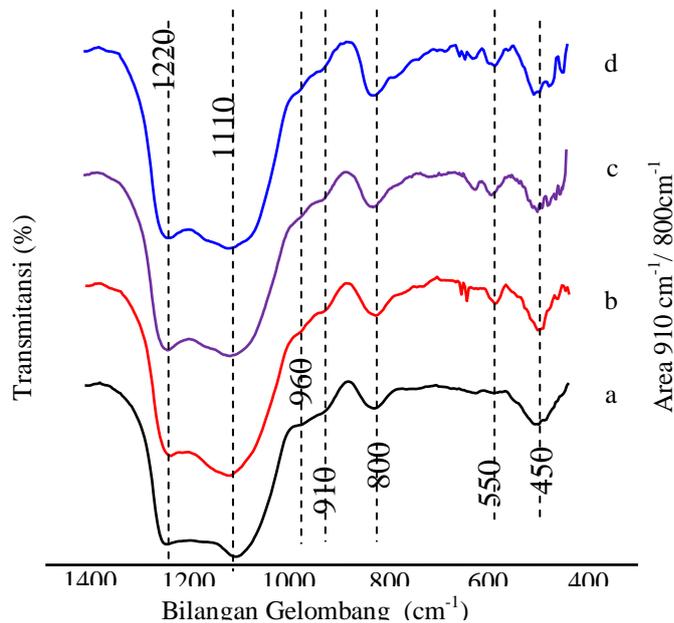
4.2.2 Spektroskopi IR (FTIR)

FTIR digunakan untuk mengidentifikasi material, menentukan komposisi dari campuran, dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul. Sampel yang digunakan biasanya berupa material dalam keadaan padat, cair, atau gas. Pada gambar 2 menunjukkan spektra IR dari ZSM-5 K-24, ZSM-5 K-48 dan ZSM-5 K-96 hampir serupa, kecuali pada sampel K-12 yang tidak menunjukkan adanya puncak pada bilangan gelombang sekitar 550 cm^{-1} . Berdasarkan penelitian sebelumnya munculnya puncak pada daerah sekitar 1220 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 550 cm^{-1} dan 450 cm^{-1} menandakan bahwa terbentuk ZSM-5. Pita absorpsi sekitar 1090 cm^{-1} , 790 cm^{-1} dan 450 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan internal dalam tetrahedral SiO_4 (atau AlO_4), dimana puncak ini tidak sensitif terhadap perubahan struktur. Pada sampel muncul puncak-puncak pada bilangan gelombang 1096 cm^{-1} yang menunjukkan adanya stretching asimetri internal, 799 cm^{-1} yang menunjukkan adanya stretching asimetri eksternal, dan pada 467 cm^{-1} yang menunjukkan adanya tekuk ikatan T-O. Munculnya pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1100 cm^{-1} merupakan model vibrasi asimetris Si-O-Si, dan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 800 cm^{-1} merupakan model vibrasi simetrinya.

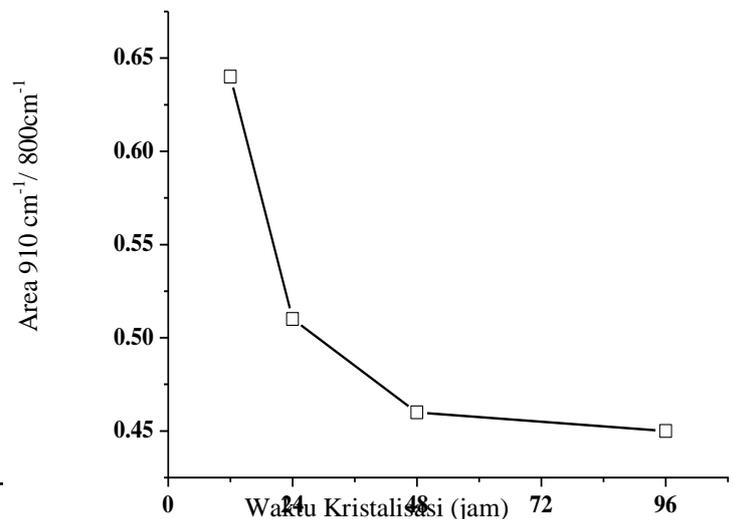
Pada gambar 2 dapat dijelaskan bahwa sampel dengan variasi waktu kristalisasi 12 jam tidak terbentuk ZSM-5 karena tidak terlihat puncak pada daerah 550 cm^{-1} , dimana puncak pada daerah 550 cm^{-1} merupakan puncak khas ZSM-5. Hal ini mendukung hasil XRD yang menunjukkan bahwa sampel K-12 merupakan material yang amorf. Sedangkan pada ZSM-5 K-24, ZSM-5 K-48 dan ZSM-5 K-96 terlihat puncak pada daerah 550 cm^{-1} yang menunjukkan telah terbentuk ZSM-5. Kirsschock dkk (1999) telah menjelaskan bahwa intensitas (pada panjang gelombang pada daerah $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$) akan bertambah dengan meningkatnya kristalinitas ZSM-5. Peningkatan itu terlihat pada gambar 3 yang menunjukkan semakin lama waktu kristalisasi maka intensitas pada daerah $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ akan semakin berkurang. Sehingga dapat dikatakan kristalinitas ZSM-5 akan semakin tinggi dengan bertambahnya waktu kristalisasi.

Pita absorpsi yang muncul pada daerah sekitar 1226 cm^{-1} dan 544 cm^{-1} merupakan puncak karakteristik untuk zeolit yang menandakan adanya struktur MFI, yang berhubungan dengan struktur pembangun sekunder zeolit MFI dan sensitif terhadap perubahan struktur (Goncalves dkk, 2008). Hasil ini sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan oleh Flanigen (1973). Pada umumnya, pita ini akan bergeser dengan perubahan rasio silikon terhadap aluminium. Oleh karena itu, puncak ini dijadikan dasar untuk mengetahui pembentukan ZSM-5. Berdasarkan gambar 3 terlihat puncak pada pada panjang gelombang 960 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus silanol yang terdapat pada permukaan dinding mesopori. Pada pita absorpsi sekitar 548 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus pentasil yang merupakan karakteristik dari ZSM-5. Puncak ini diperkirakan karena atom Si sudah tersubstitusi dengan Al. Selain itu juga muncul puncak baru pada bilangan gelombang sekitar 545 cm^{-1} dan sekitar 1225 cm^{-1} . Munculnya puncak-puncak baru tersebut, terutama pada bilangan gelombang sekitar $1225, 1087, 547, \text{ dan } 459\text{ cm}^{-1}$ merupakan indikator telah terbentuknya ZSM-5, khususnya puncak pada bilangan gelombang $1225\text{ dan } 545\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan puncak yang sensitif dan karakteristik terhadap struktur ZSM-5. Oleh karena itu, puncak ini dapat dijadikan dasar untuk mengetahui pembentukan ZSM-5.

Pada gambar 4 menjelaskan mengenai perbandingan area pada panjang gelombang $910\text{ cm}^{-1}/800\text{ cm}^{-1}$. Pada panjang gelombang sekitar 910 cm^{-1} identik dengan banyaknya jumlah mesopori. Dari gambar 4 tersebut dapat dijelaskan bahwa semakin lama waktu kristalisasi menyebabkan perbandingan area pada panjang gelombang $910\text{ cm}^{-1}/800\text{ cm}^{-1}$ menjadi berkurang, yang menunjukkan berkurangnya jumlah mesopori. Hal ini juga sesuai dengan hasil analisis XRD pada gambar 2 yang menunjukkan semakin lama waktu kristalisasi menyebabkan pori yang berukuran meso menjadi lebih sedikit.



Gambar 3. Spektra inframerah sampel dengan variasi waktu kristalisasi 12 (a), 24 (b), 48 (c) dan 96 jam (d)



Gambar 4. Grafik perbandingan area $910\text{ cm}^{-1}/800\text{ cm}^{-1}$ pada tiap sampel terhadap waktu kristalisasi

4.2.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

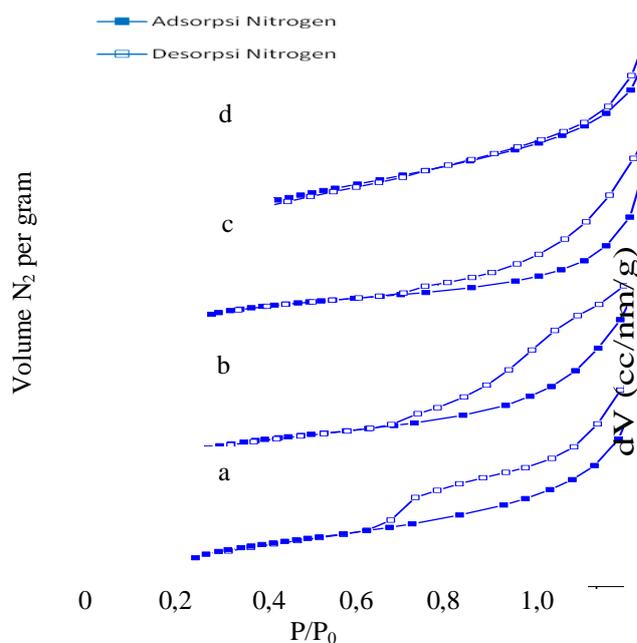
Adsorpsi-Desorpsi nitrogen digunakan untuk analisa material mikropori dan mesopori yaitu digunakan untuk menentukan luas permukaan dan struktur pori dari suatu sampel. luas permukaan spesifik diamati dengan metode BET (S_{BET}). Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari semua sampel ditunjukkan pada Gambar 5. Pada Gambar 5

tersebut, dapat dilihat bahwa isoterm adsorpsi nitrogen sampel menunjukkan pola yang serupa dimana terjadi adsorpsi molekul nitrogen dalam jumlah yang rendah pada tekanan relatif P/P_0 nol hingga tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,3. Kemudian, terdapat sedikit pertambahan volume molekul nitrogen yang teradsorpsi pada tekanan relatif P/P_0 yang lebih tinggi ($P/P_0 > 0.3$) yang menunjukkan terjadinya pengisian mesopori, kemudian permukaan padatan akan tertutup oleh molekul nitrogen sehingga membentuk lapisan tunggal (*monolayer*) (Chorkendorff dkk, 2003). Slope yang terbentuk di bagian akhir kurva isoterm adsorpsi pada Gambar 5 menandakan telah terbentuknya multilayer pertama.

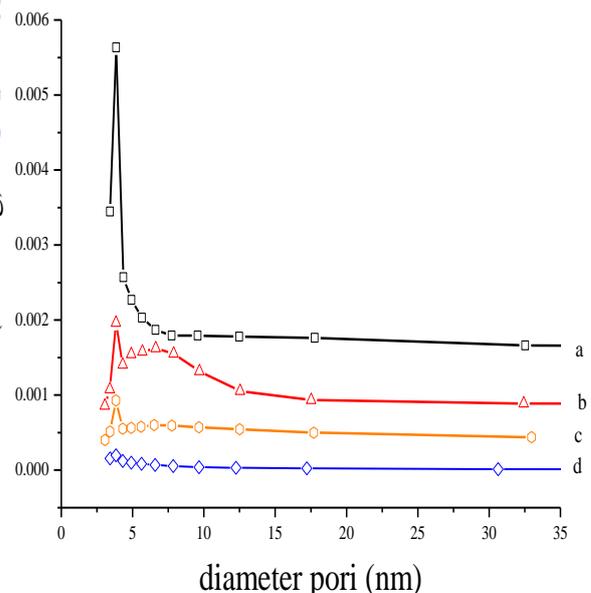
Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler. Kondensasi kapiler ini menyebabkan terjadinya histerisis. Pada Gambar 5, *Loop* histerisis teramati saat desorpsi pada tekanan relatif P/P_0 0,45-1 pada sampel K-12, K-24 dan K-48. Sedangkan pada sampel K-96 *loop* histerisis teramati pada tekanan relatif 0,8-1. Histerisis terjadi karena pada tekanan relatif P/P_0 yang sama, jumlah molekul nitrogen yang terdesorpsi menunjukkan perbedaan (lebih sedikit) dibandingkan dengan jumlah molekul nitrogen yang teradsorpsi (Gregg dan Sing, 1982). Selain itu, dari gambar 5 terlihat bahwa *loop* histerisis paling besar terdapat pada sampel K-12. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah adsorbat (N_2) yang tertinggal dalam pori saat desorpsi paling banyak, yang mengindikasikan bahwa jumlah mesopori pada sampel K-12 paling banyak. Bentuk *loop* histerisis yang teramati pada semua sampel katalis merupakan karakteristik mesopori. Dari pola adsorpsi dan desorpsi dapat disimpulkan secara umum bahwa katalis ZSM-5 menunjukkan profil adsorpsi tipe IV karakteristik padatan berpori meso dengan ukuran 2-50 nm.

Karakteristik mesopori tersebut juga didukung dengan data distribusi ukuran pori menggunakan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda) pada Gambar 6, dimana teramati kenaikan yang signifikan pada grafik distribusi ukuran pori pada diameter pori sekitar 2-5 nm, yang menunjukkan bahwa tidak terdapat pori mikro pada semua sampel katalis. Kenaikan yang signifikan pada grafik distribusi ukuran pori teramati pada diameter pori 3,8 nm yang merupakan indikasi keberadaan pori meso pada semua sampel katalis. Oleh karena itu, fenomena pola histerisis yang terjadi bukan merupakan akibat dari adanya pori mikro pada padatan katalis. Fenomena ini juga dapat disebabkan karena terdapat ruang antar partikel yang terbentuk oleh partikel dengan ukuran nanometer (Jin dkk, 2008).

Pada gambar 6 menunjukkan bahwa semakin cepat waktu kristalisasi maka intensitas yang terlihat pada gambar semakin tinggi yaitu pada diameter pori antara 2-5 nm. Pada daerah 5-10 nm juga terlihat puncak yang melebar yang juga menunjukkan adanya pori berukuran meso. Pada diameter pori sekitar 2-5 nm menunjukkan adanya kenaikan intensitas dengan berkurangnya waktu kristalisasi, terutama pada kristalisasi 12 jam. Berdasarkan gambar 6 dapat disimpulkan bahwa dengan adanya histerisis pada semua sampel ZSM-5 disebabkan adanya pori berukuran meso.



Gambar 5. Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dari sampel dengan variasi waktu kristalisasi 12 (a), 24 (b), 48 (c) dan 96 jam (d).



Gambar 6 Distribusi ukuran pori sampel dengan variasi waktu kristalisasi 12 (a), 24 (b), 48 (c) dan 96 jam (d) dimana dV adalah perubahan volume adsorbat

Goncalves (2008) menjelaskan bahwa perbandingan struktur mesopori dari sampel ZSM-5 dapat diamati dengan membandingkan waktu kristalisasi. Hasil analisis permukaan pori dari sampel K-12, K-24, K-48 dan K-96 jam menunjukkan bahwa semakin lama waktu kristalisasi maka luas permukaan sampel akan semakin kecil. Hal ini terjadi karena semakin lama waktu kristalisasi maka padatan akan menjadi lebih kristalin sehingga pori-porinya menjadi lebih sedikit. Hal ini juga didukung hasil karakterisasi menggunakan XRD yang menunjukkan semakin lama waktu kristalisasi maka kristalinitas dari sampel juga akan semakin tinggi. Suatu padatan yang kristalin atau terbentuk kristal yang terdiri dari beberapa kisi-kisi kristal yang teratur mengakibatkan semakin lama waktu kristalisasi pada saat sintesis ZSM-5 luas permukaannya menjadi lebih kecil. Semakin lama waktu kristalisasi juga mengakibatkan volume total pori, porositas maupun luas area mesopori menjadi lebih kecil. Waktu kristalisasi yang semakin lama juga akan menghasilkan suatu perubahan yang cepat dari aluminosilikat mesopori menjadi ZSM-5 sehingga meningkatkan jumlah prekursor ZSM-5 yang terbentuk, yang menyebabkan porositasnya akan semakin berkurang. Tetapi waktu kristalisasi tidak berpengaruh terhadap diameter pori sampel ZSM-5, karena yang mempengaruhi diameter pori adalah ukuran templat yang digunakan pada saat sintesis. Hal itu terlihat jelas dimana sampel K-12, K-24, K-48 dan K-96 memiliki diameter pori sekitar 3,8 nm.

4. Kesimpulan

ZSM-5 mesopori dapat disintesis dari gel dengan waktu kristalisasi 24, 48, dan 96 jam. Kristalinitas ZSM-5 mesopori bertambah dengan penambahan waktu kristalisasi. Porositas padatan yang dihasilkan semakin berkurang dengan penambahan waktu kristalisasi.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Institut Teknologi Sepuluh Nopember melalui hibah Penelitian Produktif ITS yang telah membiayai penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Goncalves, M.L., Dimitrov, L.D., Jorda, M.H., Wallau, M., Urquieta-Gonzalez, E.A., (2008), "Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallization of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations", *Catalysis Today*, Vol. 133-135, hal. 69-79.
- Gregg, S. J. dan Sing, K. S. W. (1982), *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edition, London: Academic Press.
- Grieken, V.R., Satelo, J.I., Menendes, J.M., Melero, J.A., (2000), "Anomalous Crystallization Mechanism in The Synthesis of Nanocrystalline ZSM-5", *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 39, hal. 135-147.
- Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Perez, R.J., (2003), "Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis", *Microporous and Mesoporous Materials* 60, hal. 1-17.
- Huang, L., Guo, W., Deng, P., Xue, Z., Li, Q., (2000), "Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites", *Journal of Physical Chemistry*, 104 (13), hal. 2817-2823.
- Jin, C., Li, G., Wang, X., Wang, Y., Zhao, L., Sun, D. (2008), "A Titanium Containing Micro/Mesoporous Composite and its Catalytic Performance in Oxidative Desulfurization", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 111, hal. 236-242.
- Kirschhock, C.E.A., Ravishankar, R., Verspeurt, F., Grobet, P. J., Jacobs, P. A., Martens, J. A., (1999), "Identification of Precursor Species in the Formation of MFI Zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O System", *Journal of Physical Chemistry*, 103, hal. 4965-4971.
- Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F., (2009), "Verified syntheses of mesoporous materials", *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 125 hal 170-223.
- Mohammed, R., Maly, H., Ibrahim, A., (2005), "Effect of Silica Source on the Crystallinity of Nano Sized ZSM-5 Zeolit", *Journal of Microporous and Mesoporous Material*, 7-12.
- Pérez, P.J., Díaz, I., Agúndez, J., (2005), "Strategies for ordering the network of mesoporous materials", *C. R. Chimie* 8, 569-578.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., Von Balloms, R. (2001), *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolite*, 4th edition, Amsterdam: Elsevier.
- Zhu, H., Liu, Z., Kong, D., Wang, Y., Yuan, X., Xie, Z., (2009), "Synthesis of ZSM-5 with intracrystal or intercrystal mesopores by polyvinyl butyral templating method", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 331, hal. 432-438.