

**PENGARUH PENAMBAHAN SURFAKTAN
Cetyltrimethylammonium bromide (n-CTMABr)
PADA SINTESIS ZEOLIT-Y**

*(THE INFLUENCE OF Cetyltrimethylammonium bromide
(n-CTMABr) SURFACTANT ADDITION ON ZEOLITE-Y SYNTHESIS)*

Sri Warsito, Sriatun, M.Si. & Dra Taslimah, M.Si.
Kimia Anorganik, Jurusan kimia, Fak. MIPA, Universitas Diponegoro, Semarang

Abstrak

Sekam padi mempunyai kandungan utama silika yang tinggi. Silika dalam sekam padi dapat dimanfaatkan sebagai sumber silika untuk pembuatan zeolit. Sintesis zeolit dilakukan untuk mengatasi beberapa keterbatasan dari zeolit alam antara lain karena ketidakmurniannya yang tinggi, serta ukuran pori-pori yang tidak seragam. Salah satu upaya untuk mendapatkan pori zeolit yang seragam dengan penambahan surfaktan n-CTMABr sebagai molekul pengarah pembentukan pori pada sintesis zeolit. Silika dari abu sekam padi dilarutkan dengan larutan NaOH 1 N untuk membentuk larutan Natrium silikat. Kemudian Natrium aluminat $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ didapatkan dari pencampuran antara Aluminium hidroksida $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan NaOH. Proses pembuatan zeolit diawali dengan pencampuran surfaktan n-CTMABr, Natrium aluminat dan Natrium silikat disertai pengadukan dihasilkan gel putih. Pengadukan dengan stirer dilakukan selama 24 jam pada suhu kamar. Dilanjutkan proses hidrotermal dilakukan dengan merefluk campuran pada temperatur 100 °C selama 6 hari. Campuran disaring dan dicuci hingga pH filtrat netral. Proses selanjutnya yaitu perlakuan kalsinasi pada temperatur 550 °C. Dari analisis XRD dan spektrofotometri infra merah menunjukkan belum didapatkan hasil zeolit Y tetapi dihasilkan campuran zeolit tipe Hydroxy-sodalite (HS) dan Natrium aluminat silikat hidrat. Produk yang diperoleh mempunyai ukuran pori, luas permukaan dan volume pori total berturut-turut adalah 20,87 Å; 18,00 m²/g; 0,018 cm³/g untuk tanpa n-CTMABr dan 27,61 Å; 21,33 m²/g; 0,029 cm³/g untuk penambahan n-CTMABr. Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa penambahan n-CTMABr dapat meningkatkan kristalinitas dan ukuran pori zeolit, serta menghasilkan ukuran pori yang seragam yaitu pada daerah mesopori.

Kata kunci: sintesis, zeolit-Y, surfaktan n-CTMABr, kristalinitas.

Abstract

Rice husk has high silica content. Silica in rice husk can be utilized as a source of silica on zeolite synthesis. Synthesis of zeolite is carried out to overcome several disadvantages of natural zeolite, such as its high impurity, and low uniformity of its pore sizes. One of efforts to obtain more uniform zeolite pores is by adding surfactant n-CTMABr as directing molecule of pore formation on zeolite synthesis. Silica from rice husk ash was dissolved with NaOH 1 N to form solution of sodium silicate. Sodium aluminate $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ was then made by reacting aluminum hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3$ and NaOH. The process of zeolite synthesis was started by reacting mixtures of surfactant n-CTMABr, sodium silicate and sodium aluminate. The reaction was carried out by stirring the mixture for 24 hours at room temperature. Hydrothermal process was then conducted by refluxing mixture at 100 °C for 6 days. The mixture was filtered and washed till the filtrate reached neutral pH. Subsequently, calcination was done at 550 °C. From the analysis of XRD and Infra-red Spectrophotometry, it showed that zeolit-Y was not detected. Instead, the diffractogram and spectra indicated the presence of mixture of Hydroxy-sodalite (HS) and sodium aluminate silicate hydrate. The pore size, surface area, and total pore volume of the product were 20.87 Å, 18.00 m²/g, 0.018 cm³/g with no n-CTMABr addition and were 27.61 Å, 21.33 m²/g, 0.029 cm³/g with the addition of n-CTMABr, respectively. From this study, it could be concluded that the addition of n-CTMABr increased the cristallinity and pore size of zeolite. Besides, it also produced a more uniform pore size at mesoporous area.

Key words: synthesis, zeolit-Y, n-CTMABr surfactant, crystallinity

I. PENDAHULUAN

Sekam padi yang merupakan salah satu produk samping dari proses penggilingan padi. Sekam padi banyak terdapat di Indonesia, salah satu wilayah yang memiliki banyak sekam padi adalah daerah Delanggu, Klaten, Jawa Tengah. Usaha untuk memanfaatkan sekam padi masih terbatas, selama ini hanya menjadi limbah yang belum dimanfaatkan secara optimal. Sekam padi sering digunakan sebagai bahan pembakar bata merah, media tanaman atau dibuang begitu saja. Kandungan silika yang tinggi pada abu hasil pembakaran sekam padi menjadi alasan utama pemanfaatannya menggantikan sumber silika lain yang lebih mahal, selain itu mudah didapat dan tidak membahayakan karena tidak beracun.

Silika dalam sekam padi dapat dimanfaatkan untuk pembuatan zeolit. Telah diketahui bahwa sekam padi banyak mengandung silika sebesar 94,5% apabila dibakar pada suhu 500-700 °C selama 1-2 jam (Priyosulistyo dkk, 1999). Kajian dan penelitian tentang penggunaan abu sekam padi sebagai sumber silika untuk sintesis zeolit telah dilakukan oleh Hadi (1993) untuk menghasilkan zeolit A. Demikian pula penelitian Prasetyoko (2003) menggunakan abu sekam padi untuk sintesis zeolit telah berhasil membuat zeolit jenis Beta yang mempunyai kandungan silika tinggi.

Zeolit alam sudah banyak dimanfaatkan sehingga jumlahnya semakin berkurang. Selain itu zeolit alam memiliki beberapa keterbatasan antara lain karena ketidakmurniannya yang tinggi, serta ukuran pori-pori tidak seragam. Umumnya zeolit alam, seperti mordenite, memiliki diameter pori 3-6,2 Å (Breck, 1974) sehingga kemampuan sebagai penyaring/pemisah terhadap molekul-molekul yang berukuran besar sangat terbatas, oleh karena itu perlu dilakukan sintesis zeolit. Zeolit sintetis dikembangkan untuk mengatasi kelemahan dari zeolit alam, antara lain dengan mengatur pori-porinya sehingga lebih spesifik pemanfaatannya. Zeolit yang disintesis dalam penelitian ini adalah zeolit tipe Y, yaitu zeolit yang memiliki rasio Si/Al = 1,5-3 (Weitkamp and Puppe, 1999). Zeolit-Y mempunyai stabilitas dan selektivitas adsorpsi yang tinggi terhadap air dan molekul-molekul polar. Zeolit-Y mempunyai bentuk padat, dengan rumus molekul $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8 \text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$ (Breck, 1974).

Pembentukan ukuran pori pada suatu zeolit ditentukan oleh molekul pengarah yang ditambahkan pada proses hidrotermal (Shevade, 2000). Surfaktan akan membentuk cetakan misel yang cukup besar dan dikelilingi oleh ion-ion pembentuk struktur zeolit. Penelitian tentang sintesis zeolit menggunakan surfaktan n-CTMABr dan TMAOH sebagai molekul pengarah dalam pembuatan zeolit Y menghasilkan diameter pori sebesar 25-30 nm (Holmberg, 2004) demikian pula Nugandini (2007) menggunakan n-CTMABr, Tetraetilortosilikat dan TMACl menghasilkan material mesopori dengan pori berukuran > 30 Å.

Molekul pengarah yang tertinggal dalam pori zeolit dihilangkan melalui kalsinasi untuk mendapatkan struktur berpori (Mazak, 2006). Penghilangan surfaktan dengan kalsinasi untuk memperoleh kerangka aluminosilikat yang terbuka, berongga dan untuk pemantapan kerangka padatan (Hamdan, 1992). Zeolit sintetis selanjutnya dikarakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD), FT-IR dan Surface area analyser. Pada penelitian ini molekul pengarah merupakan variabel utama yang akan di variasi dan dikaji pengaruhnya terhadap kristal produk dan ukuran pori pada sintesis zeolit.

II. METODOLOGI

2.1 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan yaitu : spektrofotometer infra merah, XRD-6000 X-Ray diffractometer shimadzu, Surface area analyser (BET NOVA Package Versi 2.00),

indikator pH, pemanas listrik (furnace), magnetic stirrer/hot plate, Timbangan listrik (merk KERN), oven, kertas saring Whatman 42, Kurs nikel, seperangkat set refluk dan alat-alat gelas yang umum digunakan di laboratorium.

Bahan-bahan yang digunakan yaitu: Sekam padi dari Klaten, NaOH p.a, Al(OH)₃ p.a, n Cetyltrimethylammonium bromide (n-CTMABr) p.a, dan akuades.

2.2 Pembuatan abu sekam padi

Sekam padi dibersihkan dari pengotor-pengotor kemudian dikeringkan dibawah sinar matahari. Sekam padi kering dipanaskan diatas kompor sampai terbentuk arang. Arang sekam padi diabukan dalam furnace pada suhu 700 °C selama 4 jam.

2.3 Pembuatan Natrium silikat

Pembuatan natrium silikat mengacu pada Hadi (1993). Abu sekam padi selanjutnya digunakan untuk membuat larutan natrium silikat. Sebanyak 10 gram abu sekam padi ditambah dengan 40 gram NaOH. kemudian dilakukan pemanasan pada suhu 350 °C selama 4 jam. Padatan yang terbentuk dilarutkan dalam akuades dan didiamkan selama 12 jam.

2.4 Pembuatan Natrium Aluminat

Pembuatan natrium aluminat mengacu pada Hadi (1993), Pembuatan natrium aluminat diawali dengan melarutkan 20 gram NaOH dilarutkan dalam 100 mL akuades kemudian dipanaskan 100 °C selanjutnya ke dalam larutan tersebut dimasukan sebanyak 8,5 gram Al(OH)₃ sedikit demi sedikit disertai pengadukan.

2.5 Pembuatan Zeolit

Pembuatan zeolit mengacu pada pembuatan zeolit yang dilakukan oleh Holmberg (2004). Sejumlah n-CTMABr (Variasi konsentrasi 0, 0,125, 0,25, 0,5 M) dicampur natrium aluminat sebanyak 15 ml disertai pengadukan sampai homogen, kemudian ditambahkan 15 ml natrium silikat sampai terbentuk gel berwarna putih. Campuran disimpan selama 24 jam pada suhu kamar disertai pengadukan dengan stirer. Selanjutnya sampel dipanaskan dengan pengadukan pada ± 100 °C selama 6 hari pada suatu sistem refluk. Sampel kemudian disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH netral, kemudian dikeringkan pada suhu 100 °C selama 2 jam. Kristal putih hasil dikalsinasi pada 550 °C selama 8 jam.

2.6 Karakterisasi Zeolit Hasil

Uji karakterisasi zeolit hasil dilakukan dengan Difraktometer sinar-X (XRD), Spektrofotometer Infra Merah dan Surface area analyser.

Tabel 3.1. Penetapan kode sampel

Sampel	Kode
Zeolit sintetik tanpa n-CTMABr	Z1
Zeolit sintetik dengan n-CTMABr 0,125 M	Z2
Zeolit sintetik dengan n-CTMABr 0,25 M	Z3
Zeolit sintetik dengan n-CTMABr 0,5 M	Z4
Zeolit sintetik tanpa n-CTMABr hasil kalsinasi	Z1-Kal
Zeolit sintetik dengan n-CTMABr 0,125 M hasil kalsinasi	Z2-Kal
Zeolit sintetik dengan n-CTMABr 0,25 M hasil kalsinasi	Z3-Kal
Zeolit sintetik dengan n-CTMABr 0,5 hasil kalsinasi	Z4-Kal

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

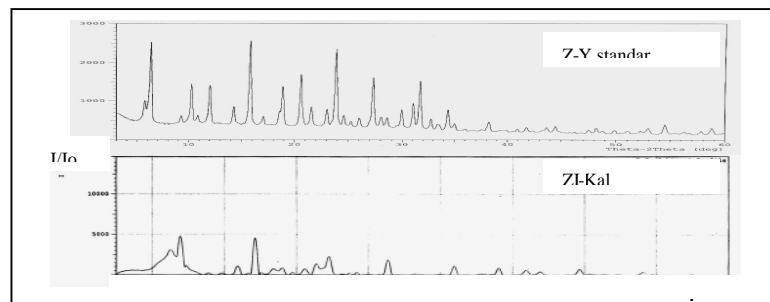
3.1 Sintesis Zeolit-Y

Dalam penelitian ini, zeolit-Y dibentuk dari pencampuran Natrium aluminat, surfaktan n-CTMABr dan Natrium silikat. Larutan Natrium silikat dan Natrium aluminat dicampur disertai pengadukan membentuk gel berwarna putih. Pembentukan gel ini memperlihatkan adanya interaksi antara silikat dan aluminat pada pembentukan inti dan pertumbuhan kristal zeolit. Kristalisasi pada pembentukan zeolit dicapai dari fase larutan menjadi fase gel kemudian menjadi fase padatan. Proses tersebut terjadi secara kontinyu diawali dengan reaksi kondensasi dan diikuti oleh polimerisasi larutan jenuh membentuk ikatan Si-O-Al (Hamdan, 1992).

Terbentuknya gel merupakan awal dari pembentukan inti dan pertumbuhan kristal yang merupakan hal penting dalam proses sintesis zeolit. Pembentukan inti kristal terjadi pada saat pemeraman pada suhu kamar (*Ageing*) yang dilakukan selama 24 jam. Proses kristalisasi dilakukan dengan perlakuan hidrotermal yakni dengan merefluk pada suhu 100 °C. selama 6 hari. Pada tahap pembentukan kristal, gel amorf akan mengalami penataan ulang pada strukturnya oleh adanya pemanasan sehingga dapat terbentuk embrio inti kristal. Pada keadaan ini terjadi kesetimbangan antara embrio inti kristal, gel amorf sisa, dan larutan lewat jenuh. Proses tersebut berada pada keadaan metastabil. Jika gel amorf sisa larut kembali, maka akan terjadi pertumbuhan kristal dari embrio inti tersebut sampai gel amorf sisa tersebut habis dan terbentuk kristal dalam keadaan stabil. Tahap ini merupakan tahap pertumbuhan kristal (Hadi, 1986).

Pada penelitian ini sintesis zeolit-Y dilakukan pada pH basa karena pada pH tersebut didalam larutan akan terjadi polimerisasi ion-ion pembentuk zeolit. Sintesis suatu zeolit dipengaruhi oleh ion-ion yang ada dalam campuran tersebut. Pada pH > 6 terbentuk anion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ atau AlO_2^- yang merupakan anion pembentuk zeolit yang berasal sumber alumina. Hal ini akan berbeda jika larutan dalam keadaan asam yaitu pada pH 1 sampai 4 karena senyawa Al yang dominan adalah $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Keberadaan kation tersebut akan menghambat pembentukan kerangka aluminosilikat dari zeolit. Kerangka zeolit juga dipengaruhi oleh keberadaan anion dari silikat. Pada pH > 12, akan terbentuk ion $\text{Si}(\text{OH})_4^-$, yang merupakan ion utama dalam pembentukan kerangka zeolit (Hamdan, 1992).

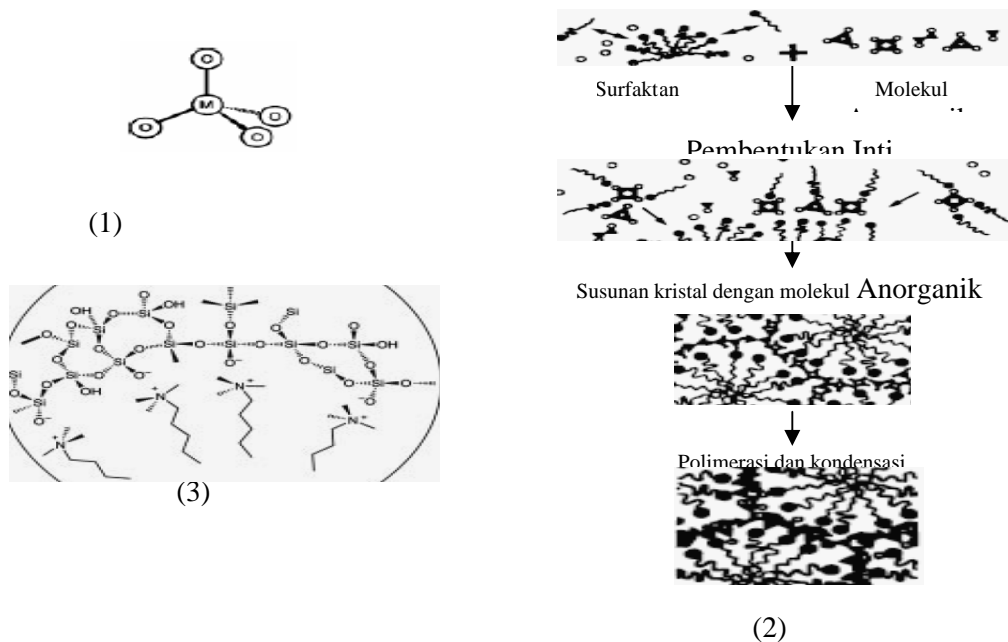
Untuk mengidentifikasi hasil dari sintesis zeolit, dilakukan karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Pencocokan hasil XRD antara produk hasil percobaan dan zeolit-Y standar dilakukan dengan melihat puncak-puncak yang diperoleh. Bila puncak-puncak yang terdapat pada zeolit-Y produk memiliki kemiripan dengan zeolit-Y standar berarti produk yang dihasilkan sama dengan hasil dari standar. Pola difraktogram pada sampel Z1-Kal dengan zeolit-Y standar dapat ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Pola difraktogram pada sampel zeolit-Y standar dan Z1-Kal

Dari kedua pola difraktogram diatas dapat dilihat perbedaan antara sampel Z1-Kal dengan zeolit-Y standar dengan melihat sudut 2θ . Pada kedua difraktogram diatas muncul puncak-puncak pada sudut 2θ yang berbeda sehingga zeolit Z1-Kal bukan merupakan zeolit-Y. Kegagalan terbentuknya zeolit-Y tersebut kemungkinan disebabkan oleh perbedaan perlakuan hidrotermal. Sintesis zeolit-Y oleh Holmberg (2004) menggunakan sistem autoklaf sedangkan penelitian yang dilakukan menggunakan sistem refluk. Sistem refluk hanya mampu mengurangi air yang menguap sehingga dapat bertahan selama 6 hari pada pemanasan sekitar $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ tetapi faktor tekanan tidak diperhitungkan, sedangkan penelitian terdahulu dengan menggunakan autoklaf dan suhu pemanasan sekitar $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sampai $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tekanan pada proses hidrotermal sangat berpengaruh terhadap pembentukan kristal yang baik pada sintesis zeolit.

Penambahan molekul organik n-CTMABr sebagai ammonium kuartener berfungsi sebagai *template*. Surfaktan n-CTMABr yang termasuk surfaktan kationik yang akan mengarahkan ke pembentukan pori. *Template* difungsikan seperti agen yang mengarahkan struktur kristal zeolit. Dalam hal ini *template* adalah kation surfaktan difungsikan seperti kation untuk menetralkan kerangka yang anionik ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ atau $[\text{AlO}_4]^{5-}$) (Mazak, 2006). Adanya surfaktan kation CTMA⁺ dalam campuran akan bereaksi cepat dengan kerangka anionik yaitu ion silikat dalam proses perakitan struktur untuk membentuk suatu embrio zeolit.



Gambar 4.2. Skema pembentukan zeolit dengan surfaktan sebagai molekul pengarah (1) Unit bangunan primer, (2) Proses pembentukan zeolit (zhao,1996), (3) interaksi n-CTMABr (Holmes,1998)

Dari Gambar 4.2 tersebut dapat dijelaskan bahwa ketika larutan aluminat dan larutan silikat dicampur dengan surfaktan, maka surfaktan n-CTMABr akan membentuk suatu misel-misel untuk mengurangi tegangan permukaan, gugus-gugus hidrofobik akan berkumpul dan kepala hidrofilik surfaktan akan saling menjauhi gugus hidrofobiknya sehingga terbentuknya suatu lingkaran silinder. Secara elektrostatis gugus hidrofilik (kepala surfaktan) akan berinteraksi dengan unit bangunan primer (*primary building unit*) dari TO_4 . Satuan bangun primer struktur zeolit adalah suatu tetrahedral terdiri atas suatu atom pusat Si atau Al yang dikelilingi oleh empat atom oksigen, yaitu $[\text{SiO}_4]^{4-}$ atau $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (Barrer, 1982).

Interaksi lebih lanjut antara TO_4 dan surfaktan merupakan awal pembentukan inti zeolit, selanjutnya secara seketika akan berlangsung pertumbuhan kristal zeolit. *Template* akan mempengaruhi variasi unit bangunan sekunder (*Secondary Building Unit*) yang terbentuk pada saat proses hidrotermal, oleh karena itu molekul organik dalam hal ini jenis surfaktan tertentu tidak mendorong kearah pembentukan jenis struktur zeolit spesifik tetapi lebih berbagai macam struktur zeolit, yang dapat dipadukan dari berbagai kombinasi dari unit bangunan sekunder (Shevade, 2000).

Proses awal pembentukan zeolit tersebut terjadi secara kontinyu dengan disertai reaksi kondensasi dan diikuti oleh polimerisasi membentuk ikatan Si-O-Al. Secara spontan gabungan *template* dengan molekul anorganik akan membentuk suatu struktur yang kemudian dilanjutkan dengan pemadatan struktur dengan perlakuan pemanasan (zhao, 1996). Proses pemanasan hidrotermal pada temperatur 100 °C selama 6 hari menghasilkan padatan putih. Padatan kemudian dicuci dengan aquades sampai pH filtrat netral. Hal ini dilakukan untuk mengurangi sisa NaOH yang ada. Padatan yang terbentuk setelah dicuci kemudian dikeringkan sehingga diperoleh padatan kering dengan berat konstan.

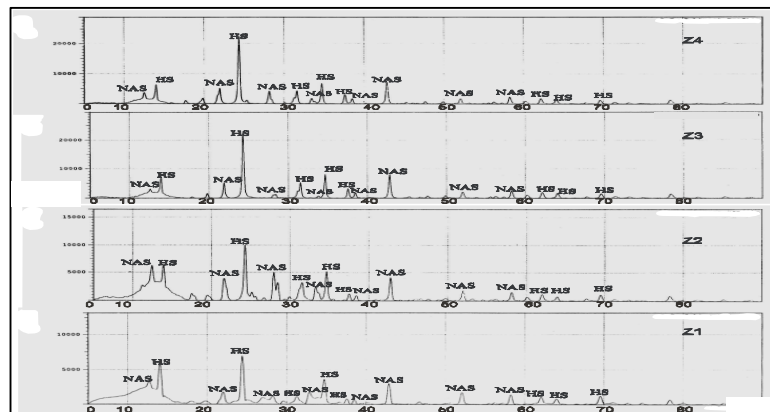
Proses selanjutnya adalah kalsinasi untuk mendekomposisi surfaktan yang tertinggal pada pori material setelah proses hidrotermal. Pada Kalsinasi temperatur 550 °C yang jauh diatas suhu dekomposisi termal n-CTMABr sebesar 250 °C diharapkan mampu mendekomposisi n-CTMABr sehingga meninggalkan pori yang terbuka.

Untuk mengidentifikasi zeolit hasil, dilakukan karakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui kekrystalan mineral yang terbentuk dan FT-IR untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa, serta *Surface area analyser* untuk ukuran pori, volume pori dan luas permukaan. Dengan demikian dapat diketahui pengaruh surfaktan n-CTMABr pada sintesis zeolit.

4.2. Karakterisasi Zeolit

4.2.1 Karakterisasi zeolit hasil dengan Difraksi Sinar-X (XRD)

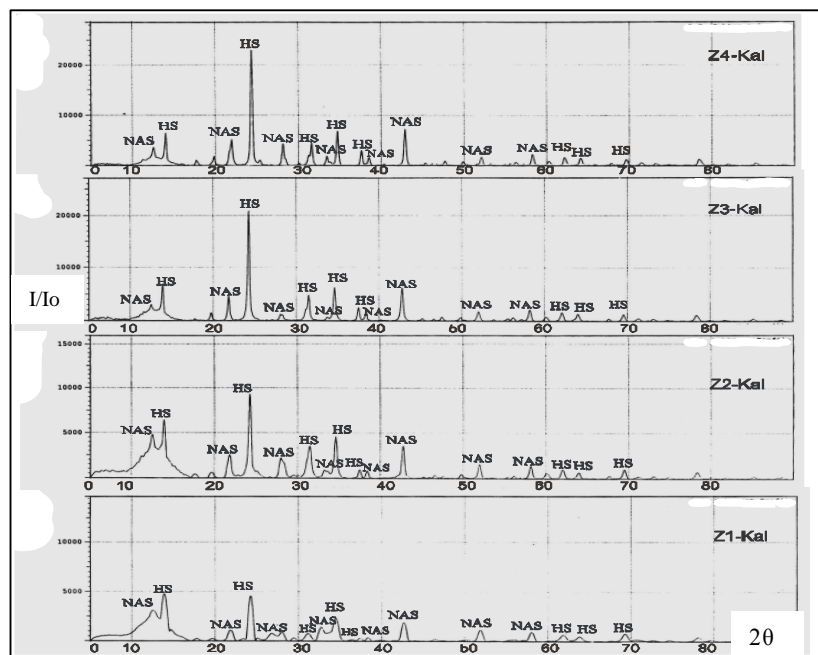
Metode XRD (*X-Ray Diffraction*) merupakan suatu metode analisis kualitatif yang memberikan informasi mengenai kekrystalan suatu mineral tertentu. Hal ini dikarenakan setiap mineral mempunyai pola difraktogram yang karakteristik. Kristalinitas sampel dilihat dari tampilan pola difraktogramnya. Difraktogram yang memiliki pola pemisahan puncak-puncak yang jelas dan intensitas ketajaman puncaknya tinggi memiliki kristalinitas yang baik. Pada penelitian ini, semua produk zeolit yang dihasilkan dikarakterisasi dengan metode XRD. Pola difraktogram pada sampel Z1, Z2, Z3, dan Z4 ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3. Pola difraktogram pada sampel Z1, Z2, Z3, dan Z4.

Berdasarkan Gambar 4.3 terlihat bahwa perbedaan signifikan dapat dilihat dari ketajaman puncak dari sampel Z1 dengan Z2, Z3, dan Z4. Adanya puncak-puncak muncul di tempat yang hampir sama menandakan bahwa kristalinitas hasil sintesis zeolit mirip satu dengan yang lainnya. Akan tetapi, ada perubahan intensitas relatif puncak-puncak pada difraktogram dari zeolit yang dihasilkan. Intensitas relatif merupakan parameter yang menunjukkan jumlah atau banyaknya bidang kristal yang terukur. Misalnya pada sudut 2θ tertentu yg memiliki intensitas relatif tinggi maka pada sudut 2θ tersebut terdapat banyak bidang kristal yang sama. Pada intensitas relatif yang paling tinggi didaerah $2\theta = 24$ dari Z1 (tanpa n-CTMABr) ke Z2 (n-CTMABr 0,125M), Z3 (n-CTMABr 0,25M) dan Z4 (n-CTMABr 0,5M) memiliki kecenderungan semakin tinggi intensitas relatif puncak yang dimiliki. Hal ini menunjukkan semakin besar konsentrasi surfaktan n-CTMABr yang ditambahkan maka semakin tinggi pula intensitas relatif puncak yang dihasilkan. Peningkatan intensitas relatif puncak zeolit disebabkan oleh penataan struktur zeolit oleh *template* n-CTMABr.

Pola kecenderungan semakin tajamnya puncak yang dimiliki dan pemisahan antar puncak semakin jelas pada hasil sintesis dari Z1 ke Z2, Z3, dan Z4 menunjukkan peningkatan konsentrasi n-CTMABr dapat meningkatkan kristalinitas zeolit. Banyaknya ion silikat dan aluminat yang mengelilingi misel-misel *template* n-CTMABr akan membentuk zeolit dengan ukuran yang hampir sama sehingga akan meningkatkan intensitas puncak-puncak dalam difraktogram yang ada.

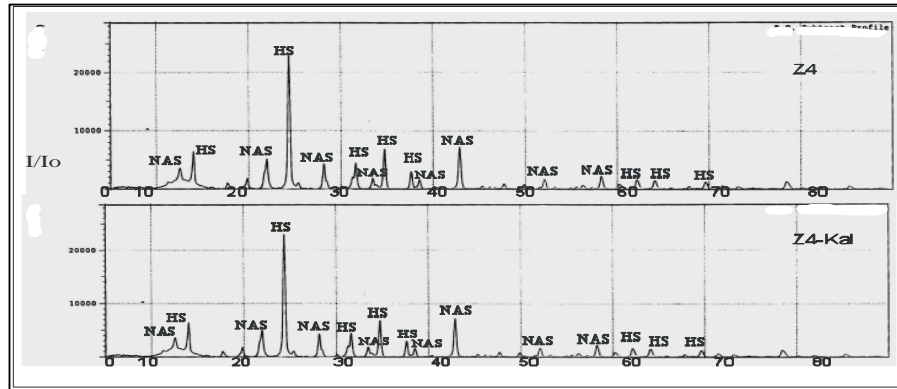


Gambar 4.4. Pola difraksi Z1-Kal, Z2-Kal, Z3-Kal dan Z4-Kal

Hasil akhir dari sintesis zeolit didapatkan setelah dilakukan kalsinasi pada temperatur 550 °C. Pada difraktogram sampel yang telah dilakukan kalsinasi yaitu Z1-Kal, Z2-Kal, Z3-Kal, dan Z4-Kal disajikan pada Gambar 4.4. Pada Gambar 4.4. terlihat puncak yang paling tinggi ditunjukkan pada daerah $2\theta = 24$. Ketajaman puncak terlihat jelas pada sampel Z4-Kal. Intensitas relatif puncak sampel zeolit setelah kalsinasi cenderung meningkat seiring dengan semakin banyaknya penggunaan surfaktan n-CTMABr. Peningkatan ketajaman puncak dari Z1-Kal, ke Z2-Kal, Z3-Kal, Z4-Kal

menunjukkan bahwa penggunaan variasi komposisi surfaktan n-CTMABr yang semakin banyak akan meningkatkan kristal zeolit variasi komposisi surfaktan n-CTMABr.

Guna mengetahui apakah zeolit yang dihasilkan mengalami perubahan atau tidaknya pada struktur kristal setelah perlakuan kalsinasi pada temperatur 550 °C, untuk itu perlu dibandingkan zeolit sebelum dan sesudah kalsinasi.



Gambar 4.5. Pola difraktogram pada sampel Z4 dan Z4-kal

20

Pada Gambar 4.5. terlihat munculnya puncak-puncak di tempat yang sama menandakan bahwa struktur kristal yang dihasilkan sama satu dengan yang lainnya. Hal tersebut menunjukkan bahwa perlakuan kalsinasi pada 550 °C tidak merubah struktur kristal pada zeolit.

Penyidikan terhadap sidik jari struktur masing-masing kristal hasil sintesis dilakukan melalui perbandingan parameter berupa nilai d dan intensitas relatif hasil pengukuran dengan zeolit standar. Perbandingan zeolit sintetis dilakukan dengan data zeolit standar yang ada dalam *Joint Committee on Power Diffraction and Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (JCPDS)*. Bila puncak-puncak difraktogram atau nilai d hampir sama memiliki kemiripan dengan zeolit standar berarti produk yang dihasilkan sama dengan hasil dari standar.

Hasil penyidikan struktur terhadap puncak-puncak difraktogram zeolit sintesis adalah struktur yang dimiliki zeolit sintesis menyerupai puncak-puncak struktur pada pola difraksi zeolit *Hydroxy-sodalite* (HS) (Breck,1974) dan tipe zeolit Natrium aluminat silikat hidrat (NAS). Kemiripan dengan Zeolit *Hydroxy-sodalite* (HS) ditunjukkan oleh puncak dengan nilai $d = 3,65$ yang merupakan puncak dengan intensitas tertinggi yang mirip dengan salah satu puncak pada zeolit standar HS. Hal ini juga didukung dengan munculnya puncak-puncak pada nilai $d = 3,63; 6,28; 2,56; 2,81; 2,37; 1,37$.

Pada tabel 4.1 dapat dilihat bahwa adanya persamaan nilai d antara sampel zeolit sintesis dengan nilai d pada zeolit HS dengan intensitas yang hampir sama pula membuktikan bahwa pola difraktogram pada sampel zeolit sintesis mirip dengan pola difraktogram zeolit HS. Zeolit HS memiliki struktur *sodalite* yang berbentuk oktahedral. Kemiripan zeolit sintetis dengan zeolit Natrium Aluminat Silikat Hidrat yang sesuai dengan data JCPDS No. 25-0778 ditunjukkan masing-masing pada nilai $d = 3,15; 7,07; 4,08; 2,66; 1,76; 2,35; 1,58; 2,12$. Perbandingan nilai d zeolit sintesis dengan zeolit Natrium aluminat silikat hidrat ditunjukkan pada tabel 4.2.

Tabel 4.1 Perbandingan nilai d zeolit sintesis dengan zeolit HS.

Zeolit HS		Z1		Z2		Z3		Z4		Z1-kal		Z2-kal		Z3-kal		Z4-kal	
d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1
3,63	100	3,64	100	3,66	100	3,66	100	3,65	100	3,66	95	3,66	100	3,66	100	3,65	100
6,28	80	6,30	84	6,44	64	6,35	32	6,33	28	6,37	100	6,43	68	6,36	33	6,32	27
2,56	80	2,58	52	2,59	53	2,58	37	2,58	32	2,60	48	2,59	50	2,59	31	2,58	31
2,81	60	2,85	16	2,83	32	2,83	24	2,85	10	2,87	15	2,84	37	2,83	24	2,83	20
2,37	30	2,33	9	2,39	13	2,39	15	2,39	15	2,40	6	2,39	10	2,39	13	2,39	14
1,48	30	1,49	16	1,49	13	1,49	10	1,49	9	1,49	14	1,49	12	1,49	9	1,49	8
1,44	30	1,45	12	1,45	9	1,45	9	1,45	9	1,45	10	1,45	8	1,45	7	1,45	7
1,37	30	1,35	19	1,35	13	1,35	8	1,35	7	1,35	17	1,35	12	1,35	7	1,34	6

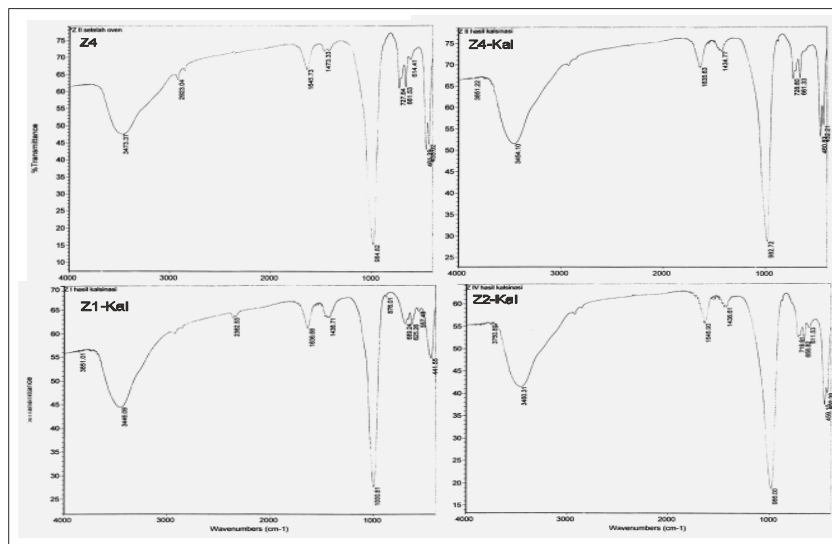
Tabel 4.2. Perbandingan nilai d zeolit sintesis dengan zeolit Natrium aluminat silikat hidrat

Zeolit NAS		Z1		Z2		Z3		Z4		Z1-kal		Z2-kal		Z3-kal		Z4-kal	
d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1
3,15	100	3,16	17	3,19	51	3,17	15	3,16	19	3,18	18	3,18	23	3,17	16	3,16	19
7,07	80	6,99	48	7,10	62	7,04	14	7,06	17	7,04	65	7,07	51	7,04	15	7,07	15
4,08	80	4,04	25	4,09	39	4,05	23	4,05	24	4,06	23	4,07	27	4,06	22	4,05	23
2,66	80	2,64	14	2,69	25	2,69	3	2,67	8	2,60	48	2,69	10	2,65	3	2,67	8
1,76	60	1,75	26	1,75	19	1,75	10	1,75	8	1,76	24	1,75	17	1,75	9	1,75	8
2,35	50	2,33	9	2,34	10	2,34	9	2,34	9	2,34	7	2,34	9	2,34	8	2,33	8
1,58	40	1,58	22	1,58	17	1,58	37	1,58	12	1,58	20	1,58	16	1,58	12	1,58	11
2,12	20	2,11	45	2,11	43	2,11	39	2,10	35	2,11	40	2,11	39	2,11	32	2,10	33

Pada tabel 4.1 dan didukung oleh tabel 4.2. dapat dilihat bahwa adanya persamaan nilai d antara sampel zeolit sintesis dengan nilai d pada zeolit HS dengan intensitas yang hampir sama pula membuktikan bahwa pola difraktogram pada sampel zeolit sintesis mirip dengan pola difraktogram zeolit HS. Zeolit Natrium aluminat silikat hidrat merupakan zeolit jenis lain yang ada dalam campuran zeolit hasil sintesis. Berdasarkan perbandingan pola difraksi ini dengan *JCPDS* maka diperoleh bahwa senyawa tersebut merupakan campuran dari zeolit HS dan Natrium aluminat silikat hidrat.

4.2.2 Karakterisasi zeolit hasil dengan Spektrofotometer Infra merah

Karakterisasi zeolit hasil dengan spektrofotometer infra-merah bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa. Zeolit secara umum mempunyai daerah serapan infra merah yang karakteristik di sekitar bilangan gelombang 300-1,200 cm^{-1} . Selain itu tujuan analisis infra merah adalah untuk mengetahui keberadaan molekul pengarah maka diambil Z4 (n-CTMABr 0,5M), Z4-kal (n-CTMABr 0,5M hasil kalsinasi), Z1-kal (tanpa n-CTMABr hasil kalsinasi) serta diambil juga Z2-kal (n-CTMABr 0,125M hasil kalsinasi) yang merupakan sampel yang menggunakan konsentrasi surfaktan paling rendah. Pola spektra FT-IR pada Z4, Z4-kal, Z1-kal, Z2-kal disajikan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6. Pola spektra FTIR pada sampel Z4, Z4-kal, Z1-kal, Z2-kal ta serapan yang menandakan adanya vibrasi ulur gugus -OH silanol, sedangkan daerah sekitar $1,100 \text{ cm}^{-1}$ dan 700 cm^{-1} merupakan *finger print* zeolit yang menunjukkan adanya vibrasi Si-O dan Al-O. Dari gambar 4.6. dapat disajikan dalam tabel 4.3. tentang interpretasi gugus-gugus fungsional yang terdapat dalam seluruh sampel.

Tabel 4.3. Daftar bilangan gelombang pada Z4, Z4-kal, Z1-kal, Z2-kal

Panjang Gelombang (cm^{-1})					Interpretasi
range	Z4	Z4-kal	Z1-kal	Z2-kal	
1250-950	984,82	982,72	1000,81	986,00	Vibrasi ulur asimetri $\leftarrow \text{O Si} \rightarrow \leftarrow \text{O}$ $\leftarrow \text{O Al} \rightarrow \leftarrow \text{O}$
820-650	727,84 661,53	728,60 661,33	- 689,24	719,91 658,82	Vibrasi ulur simetri OSiO / OAlO
650-500	614,41		625,26 557,48	611,53	Double ring

500-420	461,29 433,02	460,83 432,21	441,55	459,10 432,39	Vibrasi tekuk T-O SiO / AlO
420-300	362,94 343,76 331,07 317,07	346,23 341,01 327,27 315,97	346,65 343,20 328,05 318,07	346,49 340,99 327,47 319,37	Pore opening
3200-3600	3473,37	3454,10	3446,09	3460,31	ikatan ulur O-H
1645-1650	1645,73	1635,63	1636,68	1646,90	Vibrasi tekuk Si-OH
2960-2850	2923,04				"Template" ulur CH atau CH₂

Pada struktur zeolit terdapat jalinan internal dan jalinan eksternal. Jalinan internal pada zeolit produk muncul pada daerah serapan sekitar 1250-950 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetri dari Si—O dan Al—O dari kerangka alumino silikat. Serapan pada daerah ini ditunjukkan oleh semua zeolit hasil sintesis. Vibrasi ulur simetri Si—O dan Al—O muncul pada daerah serapan sekitar 820-650 cm^{-1} yang ditunjukkan oleh munculnya puncak serapan pada semua sampel.

Double ring merupakan karakter zeolit yang spesifik yang ditunjukkan dengan munculnya serapan pada daerah 650–500 cm^{-1} . *Double ring* ini merupakan jalinan eksternal antara lapisan zeolit satu dengan lainnya. Serapan pada daerah ini ditunjukkan oleh semua zeolit hasil sintesis, walaupun pada Z4-kal puncak serapannya sangat rendah. Vibrasi tekuk dari Si—O dan Al—O pada kerangka aluminosilikat pada zeolit muncul pada daerah serapan sekitar 500-420 cm^{-1} . Adanya vibrasi ulur dan vibrasi tekuk dari Si—O dan Al—O menunjukkan telah terbentuknya kerangka aluminosilikat pada setiap sampel.

Zeolit hasil kalsinasi pada sampel Z2-kal dan Z4-kal, menunjukkan telah terjadi dekomposisi molekul pengarah n-CTMABr dengan tidak ditemukannya bilangan gelombang 2923,04 cm^{-1} yang merupakan regangan C-H molekul pengarah dari sebagian karbon hasil dari pembakaran *template* yang tidak sempurna. Bilangan gelombang 2950-2850 cm^{-1} merupakan bilangan gelombang yang khas untuk C-H dari surfaktan molekul n-CTMABr (Hamid, 2005)

4.2.3 Karakterisasi zeolit hasil dengan *Surface Area Analyser*

Metode *Branauer-Emmett-Teller* (BET) adalah suatu prosedur yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu zat padat (padatan). Pada penelitian ini digunakan adsorpsi gas N_2 atau BET untuk menentukan ukuran pori, volume pori, dan luas permukaan zeolit hasil sintesis. Untuk melihat perbedaan ukuran pori, volume pori dan luas permukaan zeolit hasil sintesis sebagai pengaruh penggunaan *template* n-CTMABr maka dilakukan karakterisasi BET pada sampel Z1-kal (tanpa *template* n-CTMABr) dan Z4-kal. Perbandingan hasil karakterisasi BET ditunjukkan pada tabel 4.4.

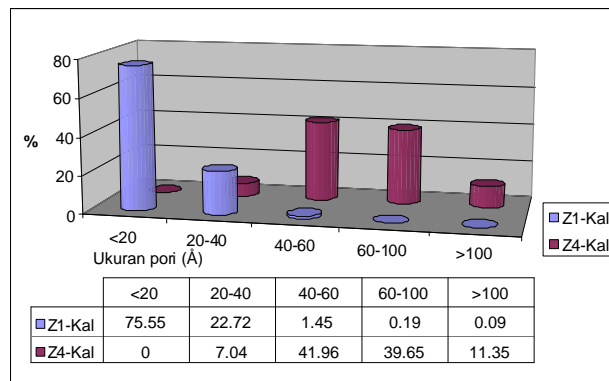
Tabel 4.4. Hasil analisis pori menggunakan metode adsorpsi gas N_2 (BET)

Sampel	Ukuran pori (\AA)	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Volume pori total (cm^3/g)
Z1-kal	20,87	18,00	0,018
Z4-kal	27,61	21,33	0,029

Data analisis BET menunjukkan pada Z4-kal terjadi peningkatan ukuran pori dari 20,87 menjadi 27,61 sehingga terjadi peningkatan ukuran pori sebesar 32,29 %. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya surfaktan n-CTMABr mengakibatkan terbentuknya

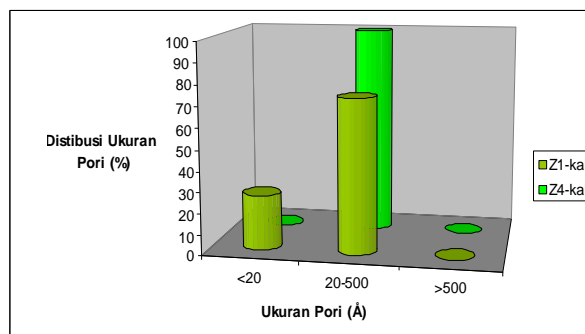
ukuran pori yang besar. Pada Z4-kal juga mengalami peningkatan luas permukaan spesifik sebesar 18,50 % dan peningkatan volume total pori sebesar 56,86 %, yang berarti bahwa luas permukaan yang dimiliki Z4-kal besar. Lamanya waktu hidrotermal selama 6 hari menyebabkan kristalinitas zeolit hasil sintesis meningkat sehingga pori yang terbentuk menjadi lebih banyak mengakibatkan volume pori meningkat serta meningkatnya luas permukaan. Kalsinasi merupakan faktor lain yang berpengaruh pada luas permukaan material. Kalsinasi yang sempurna akan meninggalkan pori yang terbuka sehingga luas permukaan material meningkat. Hal ini dikarenakan pori yang semula terisi *template* n-CTMABr menjadi terbuka dan luas permukaan total bertambah dengan luas permukaan sampai ke dalam pori.

Perbedaan distribusi pori yang signifikan terlihat ukuran zeolit Z1-Kal (tanpa n-CTMABr) kurang dari 20 Å sedangkan Z4-Kal yang menggunakan n-CTMABr mayoritas berukuran 40 Å sampai 100 Å. Ukuran pori Z1-Kal terkecil 13,83 Å sedangkan ukuran pori Z4-Kal terkecil adalah 37,29 Å. Perbedaan distribusi pori Z1-Kal dengan Z4-Kal secara jelas terlihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Perbedaan distribusi pori Z1-Kal dengan Z4-Kal

Ukuran pori suatu material digolongkan menjadi tiga sesuai dengan daerah kisarnya yaitu daerah mikropori (<20 Å), daerah mesopori (20-500 Å), daerah makropori (>500 Å). Berdasarkan hasil penelitian diperoleh ukuran dan distribusi ukuran pori pada masing-masing zeolit sintetis ditunjukkan oleh Gambar 4.8 distribusi ukuran pori sebagai berikut:



Gambar 4.8. Perbandingan Distribusi Ukuran Pori pada Zeolit Hasil

Berdasarkan Gambar 4.8. menunjukkan Z4-kal distribusi pori seluruhnya berada pada daerah mesopori sedangkan Z1-kal distribusinya dominan berada pada daerah mesopori dan sebagian di daerah mikropori. Hal ini karena adanya peran *template* n-

CTMABr dalam proses pembentukan zeolit sehingga terbentuk pori yang lebih seragam yaitu bentuk mesopori.

IV. KESIMPULAN

Dari penelitian yang dilakukan dapat di ambil kesimpulan sebagai berikut:

- Sintesis zeolit dari abu sekam padi dengan n-CTMABr sebagai Template belum dapat menghasilkan zeolit Y tetapi dihasilkan campuran zeolit jenis HS dan Natrium aluminat silikat hidrat.
- Penambahan n-CTMABr akan meningkatkan kristalinitas dan ukuran pori zeolit, serta menghasilkan ukuran pori yang seragam yaitu pada daerah mesopori. Ukuran pori, luas permukaan dan volume pori total berturut-turut mengalami kenaikan dari 20,87 Å; 18,00 m²/g; 0,018 cm³/g untuk tanpa n-CTMABr menjadi 27,61 Å; 21,33 m²/g; 0,029 cm³/g untuk penambahan n-CTMABr.

V. DAFTAR PUSTAKA

- Arsyad, M.N., 2001, "*Kamus Kimia*", PT. Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.
- Atkins, P.W., 1997, "*Kimia Fisika*", ed-4; Erlangga, Jakarta.
- Basu, Pabrir K., 1973, "Manufacture of Silica Tetrachloride from Rice Hulls", *American Institute of Chemical Engineering Journal*, USA.
- Breck, D., 1974, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, John Wiley and Sons, New York
- Cha, M.S. and Park, K.Y., 2001, "Preparation of Sodium Silicate from Clay" *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 34. Japan.
- Chang, H.S. and Shih, W.H., 2000, "Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-Exchange Behaviour with Cobalt Ions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, China.
- Dyer, A., 1988, "*An introduction to zeolite molecular sieves*", New York.
- Fessenden, 1992, *Kimia Organik*, Erlangga, Jakarta
- Hadi, S.H., 1993, "Pembuatan dan Karakterisasi Zeolit A dari Sekam Padi", *Skripsi 86/57716/PA/3926 UGM*, Yogyakarta.
- Hamdan, H., 1992, "*Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification*", Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur.
- Hamid, H., 2005, "Iron (III)-Porpyrin Immobilized on Mesoporous Al-MCM-41 and Polymethacrylic Acid As Catalysts for the Single-Step Synthesis of Phenol from Benzene", *Thesis Chemistry*, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia.
- Holmberg, B. A., Wang H., Yan Y., "High Silica Zeolite Y Nanocrystal by Dealumination and Direct Synthesis", *Microporous and Mesoporous Materials* 74 (2004) 189–198, CA 92521, USA.
- Holmes S. M., et., all., 1998, "In situ FTIR study of the formation of MCM-41", *Faraday*, Chemistry Department, UMIST, Manchester.
- Ishizaki K., Komarneni, and Nanko M., 1998, "Porous Material Process Technology and Application", *Kluwer Academic Publishers*, London.
- Kirk and Orthmer, 1969, "*Encyclopedia of Chemical Technology*", 2nd Ed., 18, John Wiley and Son Inc., USA.

- Lowell, S., and Shield, J. E., 1984, "*Powder Surface Area and Porosity*", Chapman and Hall, New York.
- Mazak, M. A., 2006, "Modified Zeolite Beta As Catalysts In Friedel-Crafts Alkylation Of Resorcinol", *Thesis Chemistry*, UTM, Malaysia.
- Ming, H. Y. and Ming, H. W., 2003, "Rapid Synthesis of ZSM-5 Zeolite Catalyst for Amination of Ethanolamine", *Journal of Zhejiang University SCIENCE*, China
- Nugandini, S., 2007, "Sintesis Material Mesopori dari Abu Sekam Padi dengan Penambahan Sumber Silika" *SKRIPSI S-I*, MIPA UNDIP, Semarang.
- Prasetyoko, D., dkk., 2003, "Analisis Kumpulan Hidroksil Permukaan dan Tapak Asid Zeolit Beta Daripada Abu Sekam Padi dengan Kaedah Spektroskopi FTIR", *Jurnal Teknologi*, Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia
- Priyosulistyo, H. R. C., dkk, 1999, "Pemanfaatan Limbah Abu Sekam Padi untuk Peningkatan Mutu Beton", *Penelitian Hibah Bersaing VI/2*, UGM.
- Rabo, J. A., 1967, "*Zeolite Chemistry and Catalysis*", ALS Monograph American Chemistry, New York.
- Rakhmadi, R., 2006, "Pembuatan Serbuk Nano SiO₂-ZnO Menggunakan Metode Sol-Gel", *Undergraduate Theses TF*, ITB.
- Riberio, F. R., 1984, "*Zeolite, Science and Tecnology*", Martinus Nijhof Publisers, Netherlands.
- Shevade, S. S., 2000, "Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Gallium and Vanadium Analogs of Ferrierite Type Zeolite", *Thesis*, University of Pune, India.
- Ulfah, E. M., Fani Alifia Yasnur, and Istadi, 2006, "Optimasi Pembuatan Katalis Zeolit X dari Tawas, NaOH dan Water Glass dengan Response Surface Methodology", *Bulletin of CREC*, Teknik kimia, Undip, Semarang
- Weitkamp, J., and Puppe, L., 1999, "*Catalysis and Zeolites*", Springer-Verlag, Berlin.
- Winarno, F. G., dkk., 1985, "*Limbah Hasil Pertanian*", Kantor Menteri Muda Urusan Peningkatan Produksi Pangan, Jakarta
- Zhao, Xiu S., Lu. G. Q., and Millar G. J., 1996, "Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41", *Ind. Eng. Chem. Res.* The University of Queensland, Australia.