****

**Karakterisasi Membran Zeolit ZSM-5 Berdasarkan Variasi Jenis Dan Ukuran Kasa Dengan Pre-Treatment Direndam DalamToluen 12 Jam, HCl, dan TPABr 0,1M**

**Ana Hidayati Mukaromah*a\**, Tulus Ariyadi*a*, Inas Hasna Azizah*a*, Mifbakhuddin*b***

*a Prodi Analis Kesehatan, Fakultas Ilmu Keperawatan dan Kesehatan b Prodi Kesehatan Masyarakat, Fakultas kesehatan Masyarakat, Universitas Muhammadiyah Semarang, Jl. Kedungmundu Raya 18 Semarang 50273 telp. (024) 76740294*

*\* Corresponding author*

*E-mail:* [*fana\_hidayati@unimus.ac.id*](mailto:fana_hidayati@unimus.ac.id)

*DOI:*

*Received..., Accepted, Published*

**ABSTRAK**

Telah dilakukan karakterisasi XRD, SEM-EDX dan FTIR terhadap membran zeolit ZSM-5 secara coating pada suhu 90°C dengan penyangga kasa 304-400 berdasarkan variasi pretreatment. Tujuan penelitian ini adalah mengkarakterisasi membrane ZSM-5 pada kasa 304-400 dengan XRD, SEM-EDX dan FTIR yang disintesis berdasarkan variasi jenis pretreatment yaitu direndam dalam larutan HNO3 1% selama 4 jam, kemudian dalam aceton selama 1 jam, direndam dalam toluen selama 2 jam kemudian dalam larutan HCl 15% selama 20 menit, direndam dalam larutan NaOH 15 %b/v, kemudian dalam larutan HCl 15 %b/v dan dielektrooksidasi dengan larutan H2SO4 20 %b/v masing-masing selama 20 menit, dan direndam dalam toluen 12 jam kemudian dalam larutan HCl 15% selama 6 jam dan direndam dalam larutan TPABr 0,1M selama 12 jam. Sintesis membran ZSM-5 secara coating dilakukan dengan melapiskan prekusor zeolit ZSM-5 pada penyangga dengan 4 variasi pre-treatment dan dipanaskan pada suhu 90°C selama 4 hari. Selanjutnya membran ZSM-5 yang dihasilkan dikarakterisasi XRD, SEM-EDX dan FTIR. Berdasarkan karakterisasi XRD, SEM-EDX, dan FTIR terhadap membran ZSM-5 yang disintesis dengan penyangga kasa 304-400 menggunakan 4 variasi pre-treatment menunjukkan bahwa membran yang dihasilkan adalah membran ZSM-5.

**Kata kunci:** karakterisasi, jenis dan ukuran kasa, membran ZSM-5, pre-treatment

**ABSTRACT**

*Characterization of XRD, SEM-EDX and FTIR was carried out on ZSM-5 zeolite membrane coating at a temperature of 90 °C based on variations in gauze types and sizes as buffer, ie 304-200, 304-400 and AISI 316-180 which were pretreatment in toluen, and HCl. The purpose of this study was to characterize the ZSM-5 membrane synthesized based on variations in gauze types and sizes with pretreatment soaked in toluen, HCl.with XRD, SEM-EDX and FTIR. ZSM-5 membrane synthesis was carried out by coating the ZSM-5 zeolite precursor on a buffer that had been pre-treated and heated at 90 ° C for 4 days. Furthermore, the resulting ZSM-5 membrane was characterized by XRD, SEM-EDX and FTIR. The results showed that based on the characterization of XRD, SEM-EDX, and FTIR on ZSM-5 membranes synthesized with variations of buffer, namely 304-200 gauze, 304-400 and AISI 316-180 with pre-treatment soaked with toluen, HCl, and* TPABr 0,1M*. All membrane with crystallinity is ZSM-5 membrane.*

**Keywords:** Characterization, Gauze type and size variations, pre-treatment, ZSM-5 Membrane.

**PENDAHULUAN**

Gas karbon monooksida (CO) adalah adalah gas yang tidak berbau, tidak berasa, tidak berwarna dan sangat beracun, karena kemampuan mengikat hemoglobin menjadi COHb lebih besar 300 kali daripada oksigen, sehingga tubuh kekurangan suplai oksigen pada batas tertentu dan dapat mengakibatkan kematian (Zulfah, 2011). Gas CO dapat diadsorpsi menggunakan zeolit yaitu mineral kristal alumina silica tetrahidrat berpori yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi, terbentuk dari tetrahidral antara aluminat (AlO45-) dan silikat. (SiO4-) yang saling terhubungkan oleh atom-atom oksigen sehingga membentuk kerangka tiga dimensi, yang mengandung rongga-rongga di dalamnya terisi oleh ion-ion logam yaitu logam-logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Lestari, 2010). Tujuan penelitian ini adalah mengkarakterisasi membran ZSM-5 yang disintesis berdasarkan variasi jenis dan ukuran kasa dengan pretreatment direndam dalam larutan toluen, kemudian dalam HCl dan TPABr dengan XRD, SEM-EDX dan FTIR.

Zeolit ZSM-5 merupakan zeolit dengan ukuran pori menengah (5,1-5,6 Å) dengan struktur pori tiga dimensi. Sifat asam yang dimiliki oleh ZSM-5 menyebabkan zeolit ini sering digunakan sebagai katalis konversi gas di bidang petrolum dan petrokimia (Cejka *et al*., 2005). Zeolit ZSM-5 mempunyai luas permukaan yang besar dan mempunyai saluran yang dapat menyaring ion atau molekul. Zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekul, penukaran ion, penyaring bahan, dan katalisator (Mukaromah *et al*., 2017).

Tavolaro dalam Shan *et al.* (2004) menyatakan bahwa teknik preparasi membran zeolit meliputi *pre-treatment* penyangga, metode sintesis *in situ* atau lapis demi lapis (*layer by layer*), metoda pembenihan, impregnasi penyangga, dan eliminasi kerusakan-kerusakan kecil. Beberapa studi melaporkan bahwa struktur fisik dan susunan kimia penyangga sangat berpengaruh terhadap pertumbuhan membran zeolit. Pemilihan penyangga sangat penting dengan mempertimbangkan konduktivitas termal, kualitas anti korosi, kekuatan mekanik dan harga.

Bahan kasa *stainless steel* sangat dipromosikan sebagai penyangga membran mikropori, karena *stainless steel* merupakan logam paduan dari beberapa unsur logam, bersifat tahan korosi, kuat dan tahan terhadap reaksi oksidasi dan merupakan bahan yang ramah lingkungan (Holmbergh, 2008). Jenis atau tipe kasa stainless steel diantaranya 304 dan AISI 316. Perbedaan kasa tipe AISI 316 dan 304 adalah kasa AISI 316 mengandung unsur Nikel lebih dari 10,5% (Murniati, 2012). Adanya perbedaan bentuk permukaan antara bahan kasa dan zeolit ZSM-5, menyulitkan membrane tumbuh sangat baik di atas permukaan kasa, maka diperlukan beberapa perlakuan terhadap kasa sebelum digunakan sebagai penyangga membran zeolit. Perlakuan terhadap variasi jenis dan ukuran kasa sebelum digunakan sebagai penyangga adalah direndam dalam toluen 95 % selama 12 jam kemudian dalam larutan HCl 15 % selama 20 menit, kemudian dalam TPABr 0,1 M (Kong *et al.*, 2006).

Hasil penelitian Utami *et al.* (2017) menunjukkan bahwa persentase penurunan kadar gas CO berdasarkan variasi kasa 304-200, 304-400, dan kasa AISI 316-180 dengan direndam dalam NaOH, HCl, dan dielektrooksidasi dengan H2SO4 berturut-turut adalah 10,07 ± 0,38 %; 12,10 ± 0,63 % dan 15,07 ± 1,05 %.

**METODE PENELITIAN**

Jenis penelitian ini merupakan penelitian exksperimen. Bahan penelitian adalah kasa *stainless steel* jenis AISI 316-180 dan kasa 304-200, 304-400, toluen, HCl, TPABr, Ludox HS 40%b/b, Al2O3, NaOH 50 %b/v semuanya terbuat dari Merck. Tahap penelitian ini adalah:

**Pre-treatment pada kasa sebelum digunakan sebagai penyangga**

Kasa stainless steel jenis 304 ukuran 200 mesh, 400 mesh dan jenis kasa stainless steel AISI 316 ukuran 180 mesh masing-masing berjumlah 4 buah dengan ukuran 3cm x 3cm direndam dalam larutan toluen 12 jam, kemudian dalam HCl 15% 20 menit dan dalam TPABr 0,1 M selama 12 jam (Kong *et al.*, 2006).

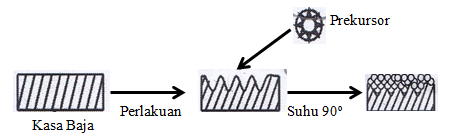
**Sintesis Membran Zeolit ZSM-5 Pada Suhu Rendah Secara Coating**

**Pembuatan Prekusor Zeolit ZSM-5**

Sejumlah 0,1360 g NaAlO2 dan 1,390 g NaOH 50% b/v ditimbang dan dimasukkan ke dalam wadah polipropilen. Sebanyak 1,5490 g TPABr dilarutkan dengan 7,3788 g akuades dan dimasukkan ke dalam wadah polipropilen, diaduk dengan pengaduk magnetik selama 5 menit. Setelah itu ditambahkan 24,490 g ludox HS-40%, terjadi semi gel dan diaduk dengan kecepatan 900 rpm selama 6 jam.

Sintesis Membran zeolit ZSM-5 pada Suhu Rendah Selama 4 hari secara coating.

Prekusor zeolit ZSM-5 dilapiskan pada kasa yang sudah diberikan pre-treatment, kemudian dimasukkan dalam wadah polipropilen dengan rasio luas permukaan 1,44 (Mukaromah *et al*., 2016) dan dipanaskan pada suhu 90°C selama 4 hari. Selanjutnya membran ZSM-5 yang dihasilkan dicuci dengan akuades, dikeringkan pada suhu 60°C semalam lalu dipanaskan pada suhu 550°C dalam muffle furnace selama 6 jam. Proses sintesis membran ZSM-5 tertera pada Gambar 1.



Suhu 90⁰C CC)

Gambar 1. Sintesis zeolit ZSM-5 secara *coating* (Gao *et al*., 2011).

**Karakterisasi membran ZSM-5 dengan XRD, SEM-EDX, dan FTIR**

Prinsip XRD adalah difraksi sinar X ditembakkan pada suatu padatan kristal dan akan mengenai elektron dalam atom, sehingga elektron tersebut akan bervibrasi dan mendifraksikan sinar X yang akan berinterferensi membentuk suatu pola khas tertentu yang berbeda untuk setiap bentuk kristalin. Sinar difraksi yang dihasilkan mengikuti hukum Bragg pada persamaan berikut:

dengan n adalah lintasan sinar-X (bilangan bulat), adalah panjang gelombang sinar-X (Å), d adalah jarak antar bidang hkl yang sama (Å), dan θ adalah sudut difraksi (°). Puncak intensitas tertinggi pada 2 θ adalah 8 dan 23 ° merupakan ciri khas dari ZSM-5 (Thomas *et al.*, 2015).

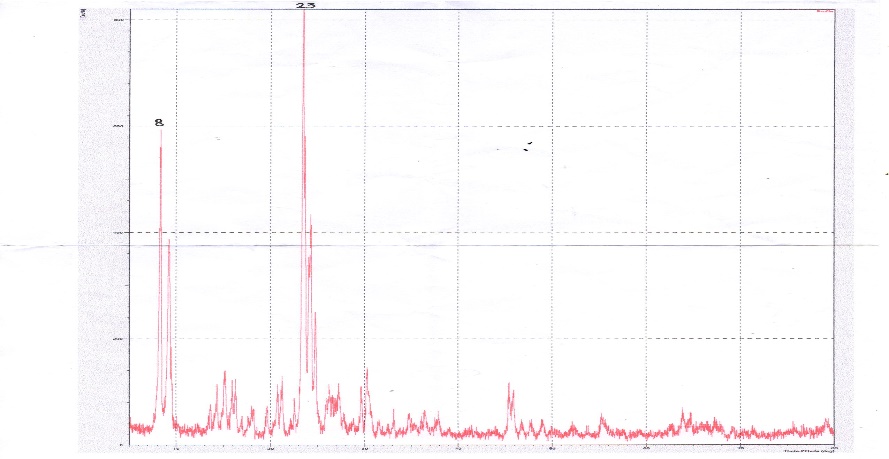
*The fourier-transform infrared* (FTIR). Spektrometri infra merah (IR) merupakan salah satu instrumen yang dapat menganalisa senyawa kimia dengan memberikan gambaran mengenai struktur senyawa/molekul tersebut. Spektrometri IR adalah interaksi antara radiasi cahaya di daerah infra merah (spektra sinar pada bilangan gelombang 12.900 sampai dengan 10 cm-1) dengan materi. Sinar inra merah yang diserap atau yang diteruskan akan ditangkap oleh detektor yang mengubah sinyal-sinyal yang diterima menjadi inferogram. Inferogram ini kemudian diolah oleh komputer menjadi data spektrum pada bilangan gelombang tertentu memberikan petunjuk mengenai ikatan-ikatan yang terdapat dalam senyawa tersebut.

Penelitian ini FTIR dilakukan untuk mengidentifikasi vibrasi ikatan pada kerangka zeolit pada bilangan gelombang 4000 cm-1 sampai dengan 400 cm-1 dengan teknik pellet KBr yaitu 1 mg sampel digerus dengan 100 mg KBr kering sehingga menjadi padatan transparan. FTIR ini digunakan untuk menentukan kristalinitas produk ZSM-5 yaitu data kristalinitas dari spektra FTIR dihitung berdasarkan rasio ikatan pada bilangan gelombang 550 cm-1 (I550)terhadap ikatan pada bilangan gelombang 450 cm-1 (I450) (Al-Oweini *and* El-Rassy, 2009; Figuceiredo *et al.*, 2016). Menurut Shukla *and* Pandya (1989) dalam Mukaromah, *et al*. (2016), ZSM-5 diasumsikan memiliki kristalinitas 100% jika nilai I550/I450 = 0,81.

SEM digunakan untuk melihat morfologi permukaan dari padatan kecil, sedangkan SEM-EDX untuk mengetahui komposisi logam atau logam oksida pada membran ZSM-5, dan untuk mengobservasi morfologi partikel yang berukuran mikro. Prinsip kerja SEM adalah penembakan berkas elektron terhadap suatu sampel, sehingga menghasilkan pantulan elektron dengan energi yang lebih rendah. Berkas elektron yang dipantulkan akan memberikan informasi mengenai gambar permukaan atau morfologi suatu sampel. Pada umumnya material yang dianalisis oleh SEM bersifat konduktor, sedangkan untuk material yang bersifat isolator seperti zeolit harus dilapisi (*coating*) dengan konduktor seperti emas atau platina menggunakan alat *sputtering*. Untuk menghasilkan hasil analisa kualitatif mengenai unsur-unsur dalam sampel, dihubungkan dengan alat EDX (*Energy dispersive X-Ray Spectroscopy*) (Mukaromah, 2017).

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

Sintesis membran zeolit ZSM-5 diawali dengan pre-treatment terhadap berbagai jenis dan ukuran kasa. Selanjutnya kasa sebelum dan sesudah pre-treatment dikarakterisasi dengan XRD tertera pada Gambar 2 dan SEM EDX disajikan dalam Gambar 3 dan Tabel 1.



Intensitas

2 θ

Gambar 2. Pola difraksi Membran ZSM-5

2 θ

Gambar 2. Pola difraksi sinar X membran ZSM-5

Gambar 2 menunjukkan pola difraksi sinar X membran ZSM-5 dihasilkan bahwa intensitas tertinggi pada 2 θ = 8 dan 23° menunjukkan kristallin ZSM-5.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Jenis dan ukuran kasa | Kasa sebelum pre-treatment | Kasa setelah pretreatment |
| 304-200 | sem 300x |  |
| 304-400 |  | E:\BU ANA\UNIMUS SEM kasa dan Perlakuan 2018\180 mesh IV\sem 300x.bmp |
| AISI 316 | sem 300x  sem 300x | E:\BU ANA\UNIMUS SEM kasa dan Perlakuan 2018\400 mesh IV\sem 300x.bmpE:\BU ANA\UNIMUS SEM kasa dan Perlakuan 2018\200 mesh IV\sem 300x.bmp |

Gambar 3. SEM dari variasi kasa sebelum dan sesudah pre-treatment

Tabel 1. EDX Variasi Kasa sebelum dan Sesudah Pretreatment

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| No. | Jenis dan Ukuran Kasa | Komponen | Komposisi  Sebelum Pre-treatment | % w/V  Sesudah Pre-treatment |
| 1 | 304-200 | C  SiO2  Al2O3  Cr2O3  FeO  NiO | 6,12  0,82  -  20,67  63,25  6,30 | 9,01  0,88  0,47  20,26  61,94  4,61 |
| 2 | 304-400 | C  SiO2  Al2O3  Cr2O3  FeO  NiO | 11,21  0,57  -  18,63  55,89  9,92 | 6,52  0,51  -  20,78  60,39  1,97 |
| 3 | AISI316-180 | C  SiO2  Al2O3  Cr2O3  FeO  NiO | 7,94  0,89  -  19,12  58,34  9,77 | 15,37  -  -  11,65  55,44  5,84 |

Gambar 3 menunjukkan citra SEM dengan pre-treatment sebelum dan sesudah direndam dalam larutan toluen 12 jam, kemudian dalam HCl 15% dan dalam TPABr 0,1M, dari ketiga jenis kasa semua permukaannya kasar. Tabel 1 menunjukkan komposisi EDX sebelum dan sesudah pre-treatment menunjukkan bahwa setelah pre-treatment terjadi pengurangan komponen C, SiO2, Al2O3, Cr2O3, FeO dan NiO, sehingga menyebabkan permukaan kasa baik 304-200, 304-400, maupun AISI316-180 menjadi kasar. Karakterisasi membran ZSM-5 dengan SEM-EDX dan FTIR disajikan pada Gambar 4.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Variasi  Kasa | SEM Membran  ZSM-5 | FTIR Membran ZSM-5 |
| 304-200 |  |  |
| 304-400 |  |  |
| AISI-316-180 |  |  |

Gambar 4. Citra SEM membran ZSM-5 dengan variasi kasa dengan pre-treatment direndam Toluen 12 jam, HCl 15% 20 menit, dan TPABr 0,1 M 12 jam.

Gambar 4 menunjukkan citra SEM ari ketiga jenis kasa semuanya menghasilkan bentuk kristal coffin yang merupakan ciri khas ZSM-5. Informasi yang diperoleh dari spektra FTIR dari ketiga sampel membran juga ditunjukkan dalam Gambar 4 yaitu adanya ikatan Si-O pada panjang gelombang 1400 cm-1 sampai dengan 400 cm-1. Puncak-puncak pada bilangan gelombang 1100 cm-1 adalah kedudukan transversal regangan asimetris ikatan Si–O–Si. Puncak pada 1225 cm-1 menunjukkan vibrasi regangan asimetris Si–O–Si dan vibrasi tekuk ikatan SiO4 tetrahedral yang merupakan ciri khas dari kristal zeolit.

Selanjutnya vibrasi tekuk kecil pada 962 cm-1 menujukkan vibrasi regangan dari ikatan Si–OH (silanol), Ikatan pada 800 cm-1 menerangkan vibrasi regangan asimetris ikatan-ikatan Si–O–Si dan vibrasi lekuk muncul pada 450 cm-1. Ikatan pada 550 cm-1 menerangkan vibrasi regangan asimetris unit cincin pentasil ZSM-5 atau *double five-membered rings* (d5r) yang merupakan karakteristik dari ZSM-5. Informasi tentang kristalinitas produk dapat diestimasi dengan rasio intensitas pada bilangan gelombang 550 cm-1 terhadap intensitas pada bilangan gelombang 450 cm-1. Menurut Shukla dan Pandya (1989), I550/I450 = 0,81, dianggap kristalinitaas 100%. Semua ikatan tersebut sesuai dengan literatur-literatur sebelumnya (Al-Oweini dan El-Rassy, 2009).

Hasil dari spektra FTIR menunjukkan bahwa membran ZSM-5 dengan penyangga kasa 304-200, 304-400, dan AISI 316-180 dengan pre-treatment direndam dengan toluen 12 jam, HCl 15 % 20 menit, dan TPABr 0,1 M 12 jam semuanya menghasilkan membran dengan kristalinitas sama dengan ZSM-5 yaitu mempunyai rasio intensitas pada bilangan gelombang 550 cm-1 terhadap intensitas pada bilangan gelombang 450 cm-1 mendekati 0,81.

**KESIMPULAN**

Berdasarkan karakterisasi XRD, SEM-EDX, dan FTIR terhadap membran ZSM-5 yang disintesis dengan variasi penyangga yaitu kasa 304-200, 304-400, dan AISI 316-180 dengan pre-treatment direndam dengan toluen 12 jam, HCl 15 % 20 menit, dan TPABr 0,1 M 12 jam semua jenis dan ukuran kasa dapat menghasilkan membran ZSM-5.

**UCAPAN TERIMAKASIH**

Terimakasih kepada Kemenristekdikti atas dana Hibah Penelitian Produk Terapan (2017) dan Hibah Penelitian Strategi Nasional (2018).

**DAFTAR PUSTAKA**

Al-Oweini, R., dan El-Rassy, H. (2009): Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)4 and R′′Si(OR′)3 precursors, *Journal Molecular Structure*, **919**, 140-145.

Cejka, J,H,Van Bekkum, 2005, ‘Zeolite and Ordered Mesoporous Materials : Progress and Prospect’, Czech republic : The 1st FEZA School on Zeolites, Pague Studies in Surface Science and Catalysis Volume 157.

Gao Y., Chen M., Zhang T, dan Zhen g X. (2011): A novel method for the growth of ZSM-5 zeolite membrane on the surface stainless steel, *Journal of Material Letter,* **65,** 2789-2792.

Holmbergh, B. (2008): *Stainless Steels:* *Their properties and suitability to welding*, Avesta Polarit, Sweden.

Holmes, S.M, Markert, C., Plaisted, R.J., Forrest J. O., Agger J. R., Anderson M.W., Cundy C.S., dan Dwyer, J. (1999): A **n**ovel method for the growth of silicalite membranes on stainless steel supports, *Journal of Chemical Material,* **11**, 3329-3332.

Kong, C., Lu, J., Yang, J., Wang, J. (2006): Preparation of silicalite-1 membranes on stainless steel supports by a two-stage varying-temperature in situ synthesis, *Journal of Membrane Science,* **285,** 258–264.

Lestari, D, 2010, ‘Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam Dari Berbagai Negara’ Prosiding seminar nasional Kimia dan Pendidikan Kimia,Yogyakarta.

Mukaromah, A.H. 2016. The surface to volume ratio of reactor governing the low temperatur crystallization of ZSM-5. *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences. Institut Teknologi* 60, E-ISSN: 2338-5510.

Mukaromah, A.H. 2017. *Sintesis Membran* *Zeolit ZSM-5 Secara Elektrodeposisi dan coating pada Suhu Rendah untuk Menurunkan Kadar Gas Karbon Monoksida,* Disertasi Program Doktor, Institut TeknologiBandung.

Murniati, A., Buchari, Gandasasmita, S., dan Nurachman, Z., (2012): Sintesis dan karakterisasi polipirol pada elektroda kerja kasa baja dengan metode voltametri siklik*, Jurnal Sains Materi Indonesia, 13 (3), 210-215.*

Shan, W., Zhang, Y., Yang, W., Ke, C., Gao, Z., Ye, Y., dan Tang, Y. (2004): Electrophoretic deposition of nanosizes in non-aqueous medium and its Application in fabricating thin zeolites membranes. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials,* **69,** 35-42.

Shukla, D.B. dan Pandya, V.P. (1989): Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy, **44**, 147-154.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015): Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Journal of Pure Applied Chemistry*, **87,**1051-1069.

Utami, R.A., Mukaromah, A.H., dan Yusrin. 2017. Sintesis Membran Zeolit ZSM-5 Secara Coating Pada Suhu 90°C Berdasarkan Variasi Jenis dan Ukuran Kasa dalam Menurunkan Kadar Gas CO. Proceeding Seminar Nasional Universitas Muhammadiyah Semarang. ISBN: 978-602-74818-9-3. 699-703.