SINTESIS, KARAKTERISASI, DAN UJI AKTIVITAS KATALITIK *ZEOLITE SOCONY MOBILE-5* (ZSM-5) PORI HIRARKI MENGGUNAKAN PATI SEBAGAI BIO-MESOPOROGEN PADA REAKSI HIDROLISIS SELULOSA

(Skripsi)

Oleh

ZHAAFIRA ALLIA ZAHRA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2022

ABSTRAK

SINTESIS, KARAKTERISASI, DAN UJI AKTIVITAS KATALITIK *ZEOLITE SOCONY MOBILE-5* (ZSM-5) PORI HIRARKI MENGGUNAKAN PATI SEBAGAI BIO-MESOPOROGEN PADA REAKSI HIDROLISIS SELULOSA

Oleh

ZHAAFIRA ALLIA ZAHRA

Ampas tebu dan kulit singkong merupakan salah satu limbah biomassa yang melimpah di Provinsi Lampung sehingga pada penelitian ini memanfaatkan potensi limbah biomassa yaitu abu ampas tebu (*Sugarcane Bagasse Ash*/ SCBA) untuk mengekstraksi silika dan kulit singkong yang mengandung selulosa untuk dihidrolisis menjadi glukosa dalam penentuan aktivitas katalitik zeolit. Rangkaian tahap penelitian yang dilakukan yaitu, ekstraksi silika SCBA sebagai prekursor sintesis ZSM-5 SCBA pori hirarki menggunakan bio-mesoporogen dengan penambahan benih ZSM-5 melalui metode preparasi gel prekursor secara hidrotermal pada suhu 180˚C selama 144 jam kemudian sebagai pembanding disintesis ZSM-5 SCBA tanpa bio-mesoporogen. Selanjutnya, dilakukan pertukaran ion menjadi bentuk H-ZSM-5 serta diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi hidrolisis. ZSM-5 SCBA pori hirarki berhasil disintesis dengan perolehan luas permukaan mesopori sebesar 27,25 m^2/g, diameter pori teratur ukuran 3,60 nm, dan ukuran pori rata-rata 3,32 nm. Hasil penelitian menunjukan persen kristalinitas dan rasio Si/Al ZSM-5 dengan dan tanpa bio-mesoporogen masing-masing sebesar 80,09% dan 82,40% serta rasio Si/Al sebesar 5,41 dan 6,27. Kandungan selulosa yang diisolasi dari tepung kulit singkong adalah 88,21%. Optimalisasi variabel uji katalitik menunjukkan hidrolisis selulosa terjadi pada suhu 140°C selama 4 jam dengan rasio katalis dan substrat 1:1. Tingkat konversi hidrolisis selulosa yang diperoleh menggunakan katalis H-ZSM-5 SCBA pori hirarki dan H-ZSM-5 SCBA mikropori ialah 88,2% dan 76,7% dengan konsentrasi glukosa masing-masing sebesar 218,083 ppm dan 188,667 ppm.

Kata Kunci : Silika SCBA, bio-mesoporogen, H-ZSM-5, hidrolisis, glukosa.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND CATALYTIC ACTIVITY TEST OF ZEOLITE SOCONY MOBILE-5 (ZSM-5) HIERARCHICAL PORES USING STARCH AS BIO-MESOPOROGEN IN CELLULOSE HYDROLYSIS REACTION

By

ZHAAFIRA ALLIA ZAHRA

Bagasse and cassava peel are one of the abundant biomass wastes in Lampung Province so that in this research utilizing the potential of biomass waste, namely sugarcane bagasse ash (SCBA) to extract silica and cassava peel containing cellulose to be hydrolyzed into glucose in determining the catalytic activity of zeolite. The steps of the research were carried out by extraction of SCBA silica as a precursor to the synthesis of ZSM-5 SCBA pore hierarchy using bio-mesoporogen with the addition of ZSM-5 seeds through the hydrothermal method of preparation precursor gels at 180 °C for 144 hours, then as a comparison ZSM-5 SCBA was synthesized without bio-mesoporogen. Furthermore, ion exchange were carried out into the form of H-ZSM-5 and its catalytic activity was tested on the hydrolysis reaction. ZSM-5 SCBA pore hierarchy was successfully synthesized with the acquisition of mesoporous surface area 27.25 m^2/g, regular pore diameter 3.60 nm, and an average pore size 3.32 nm. The results showed that the percentage of crystallinity and ratio of Si/Al ZSM-5 with and without bio-mesoporogens were 80.09% and 82.40% respectively and the Si/Al ratio were 5.41 and 6.27. Cellulose content isolated from cassava peel flour was 88.21%. Optimization of the catalytic test variable showed that the hydrolysis of cellulose occurred at 140°C for 4 hours with a 1:1 ratio of catalyst and substrate. The conversion degrees of hydrolyzed cellulose using H-ZSM-5 SCBA hierarchy pores catalyst and H-ZSM-5 SCBA microporous catalyst were 88.2% and 76.7% with glucose concentration produced at 218.083 ppm and 188.667 ppm, respectively.

Keywords : Silica SCBA, bio-mesoporogen, H-ZSM-5, hydrolysis, glucose.

SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI AKTIVITAS KATALITIK *ZEOLITE SOCONY MOBILE-5* (ZSM-5) PORI HIRARKI MENGGUNAKAN PATI SEBAGAI BIO-MESOPOROGEN PADA REAKSI HIDROLISIS

Oleh

Zhaafira Allia Zahra

Skripsi

Sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar
SARJANA SAINS

Pada

Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2022

Judul Penelitian : **SINTESIS, KARAKTERISASI, DAN UJI AKTIVITAS KATALITIK *ZEOLITE SOCONY MOBILE-5* (ZSM-5) PORI HIRARKI MENGGUNAKAN PATI SEBAGAI BIO-MESOPOROGEN PADA REAKSI HIDROLISIS SELULOSA**

Nama : Zhaafira Allia Zahra

Nomor Pokok Mahasiswa : 1817011080

Jurusan : Kimia

Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

MENYETUJUI

1. Komisi Pembimbing

Dr. Mita Rilyanti, S.Si., M.Si.	**Prof. Dr. Buhani, M.Si.**
NIP. 197205302000032001	NIP. 196904161994032003

2. Ketua Jurusan Kimia FMIPA

Mulyono, Ph.D.
NIP. 197406112000031002

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

Ketua	**: Dr. Mita Rilyanti, S.Si., M.Si.**	.....
Sekretaris	**: Prof. Dr. Buhani, M.Si.**	.....
Penguji Bukan pembimbing	**: Prof. Dr. Ir. Yandri, A.S., M.S.**	.....

2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Dr. Eng. Suripto Dwi Yuwono, M.T.
NIP. 197407052000031001

Tanggal Lulus Ujian Skripsi : **09 Agustus 2022**

SURAT PERNYATAAN

Yang bertandatangan di bawah ini:

Nama	: Zhaafira Allia Zahra
Nomor Pokok Mahasiswa	: 1817011080
Jurusan	: Kimia
Fakultas	: Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Perguruan Tinggi	: Universitas Lampung

Menyatakan bahwa skripsi yang berjudul "Sintesis, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalitik *Zeolite Socony Mobile -5* (ZSM-5) Pori Hirarki menggunakan Pati sebagai Bio-Mesoporogen pada Reaksi Hidrolisis Selulosa" adalah benar hasil karya sendiri dan tidak pernah digunakan dan diterima sebagai syarat penyelesaian studi pada universitas lain. Saya tidak keberatan jika data dalam skripsi ini digunakan oleh dosen atau program studi untuk kepentingan publikasi sesuai dengan kesepakatan.

Bandar Lampung, Agustus 2022

Yang Menyatakan,

Zhaafira Allia Zahra
1817011080

RIWAYAT HIDUP

Penulis bernama lengkap Zhaafira Allia Zahra. Lahir di Kota Padang, Sumatera Barat pada tanggal 21 Maret 2001. Penulis merupakan anak pertama dari 2 bersaudara pasangan Bapak Alfred dan Ibu Adilia Mega serta memiliki seorang adik bernama Nadhila Allia Sadiyya. Penulis menyelesaikan pendidikan di TK Pembina Bukittinggi, Sumatera Barat pada tahun 2007; SD Kartika II-2 Palembang, Sumatera Selatan pada tahun 2013; SMPN 2 Bandar Lampung, Lampung pada tahun 2015; SMAN 1 Bandar Lampung, Lampung pada tahun 2018 hingga penulisan skripsi ini penulis melanjutkan pendidikan tinggi program studi S1 Kimia FMIPA Universitas Lampung melalui jalur SBMPTN.

Penulis juga aktif berorganisasi selama perkuliahan yang dimulai sebagai Kader Muda (KAMI) Himaki pada tahun 2018-2019 dan aktif sebagai anggota biro Penerbitan periode 2019 di Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMAKI). Selain itu, penulis juga aktif sebagai aggota departemen Hubungan Masyarakat (HUMAS) periode 2020 di UKM-U SAINTEK Universitas Lampung serta anggota Chemistry English Club periode 2020 di Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung.

Penulis pernah menjadi asisten praktikum Kimia Dasar pada tahun 2022 untuk mahasiswa kimia 2021. Pada tahun 2021, penulis telah menyelesaikan Praktik Kerja Lapangan (PKL) dengan judul "**Sintesis dan Karakterisasi *Zeolit Socony Mobile-5* (ZSM-5) menggunakan Pati sebagai Bio-Mesoporogen**" di Laboratorium Kimia Anorganik/Fisik FMIPA Universitas Lampung dan penulis juga telah melaksanakan kegiatan Kuliah Kerja Nyata (KKN) di Desa Merak Batin, Kecamatan Natar, Kabupaten Lampung Selatan , Lampung pada tahun 2021.

MOTTO

“A dream doesn’t become reality through magic, It takes sweat, determination and hard work.”
(Colin Powell)

“Ya Allah, tak ada kemudahan kecuali Engkau mengizinkan. Engkau menjadikan kesulitan, jika Engkau kehendaki pasti akan menjadi mudah.”
(HR. Ibnu Hibban)

“Tetapi hanya Allah-lah pelindungmu, dan Dia penolong yang terbaik.”
(Q.S Ali ‘Imran/3: 150)

“Everyone suffers in their life. There are many sad days. But rather than days, we hope to have better days. That’s what make us live. That’s what make us dream.”
(RM of BTS)

“Perjalanan tanpa perjuangan hanyalah sebuah angan. Perjuangan tanpa kesabaran tak kan meraih kesuksesan. Kesuksesan tanpa rintangan bukanlah kehidupan. Terus berusaha dan berdoa serta yakin atas rencana-Nya yang terbaik.”
(Penulis, 2022)

بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

"Dengan menyebut nama Allah yang Maha Pengasih lagi Maha Penyayang"

Alhamdulillahirabbil'alamin, dengan segala rasa syukur kepada Tuhanku Allah SWT. Kupersembahkan karya sederhana ini sebagai wujud bakti dan tanggung jawabku kepada:

Kedua pahlawan dan pelita dalam hidupku.

Papa dan Mama tercinta

Yang senantiasa tanpa henti memberikan kasih sayang, dukungan, nasihat ,kerja keras, kesabaran, ketulusan, pengorbanan dan doa yang tiada hentinya untuk penulis, hingga penulis sampai pada tahap ini.

Serta rasa hormat saya kepada:

Ibu Dr. Mita Rilyanti, S.Si., M.Si.
Ibu Prof. Dr. Buhani, M.Si.
Bapak Prof. Dr. Ir. Yandri, A.S., M.S.

Terimakasih atas bimbingan, ilmu, nasihat, arahan serta banyak bantuan kepada penulis hingga dapat menyelesaikan pendidikan sarjana.

Bapak dan Ibu dosen pengajar atas segala bimbingan, nasihat dan ilmu yang telah diberikan.

Seluruh teman-teman yang mewarnai kehidupanku selama menjalani masa perkuliahan yang tak henti memberikan semangat padaku

Serta,

Almamaterku tercinta,
"Universitas Lampung"

SANWACANA

Alhamdulillah, alhamdulillah, alhamdulillahirabbil ‘alamin. Puji syukur penulis panjatkan atas kehadirat Allah SWT atas segala rahmat, karunia dan kasih sayang-Nya yang tak pernah henti tercurah sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi yang berjudul “Sintesis, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalitik *Zeolite Socony Mobile -5* (ZSM-5) Pori Hirarki menggunakan Pati sebagai Bio-Mesoporogen pada Reaksi Hidrolisis Selulosa” ini sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dari Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung. Sholawat serta salam juga dihaturkan kepada junjungan besar Nabi Muhammad SAW, keluarga, serta sahabat dan semoga kita sebagai umat beliau kelak mendapatkan syafa’at di Yaumul Qiyamah, Aamiin ya Rabbal ‘alamin. Pada kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Kedua orangtuaku tercinta, Papa dan Mama, yang selalu memberikan kasih sayang, dukungan, nasihat ,kerja keras, kesabaran, ketulusan, pengorbanan dan doa yang tiada hentinya untuk penulis. Terima kasih telah menjadi pelita dan pahlawan dalam hidupku, atas semuanya selama ini, tak kenal lelah dan tak menyerah hingga kapanpun demi kami. Selalu bersyukur dan bahagia karena kalian ialah orangtuaku. Tak lupa ku doakan selalu agar Inshaa Allah *Jannah-Nya* kalian dapatkan, Aamiin.
2. *My* 24/7, adikku tersayang, Nadhila Allia Sadiyya. Selalu ada menjadi tempat keluh kesah, memberikan saran dan pendapat serta selalu memberikan dukungan penuh untuk penulis. Tetap semangat dan Inshaa Allah disukseskan dan dilancarkan pendidikan S1-nya hingga selesai ya *Cim, really blessfull and gratefull that you are my greatest sister*. Semoga kita berdua selalu akur dan saling sayang hingga akhir, Aamiin. Tak lupa,*bucket list* kita berdua mudah-mudahan segera terwujud ya, hehe.

3. Ibu Dr. Mita Rilyanti, S.Si., M.Si. selaku Pembimbing I yang sudah penulis anggap sebagai orangtua penulis, atas kemurahan hati dan ketersediannya memberikan bimbingan, ilmu, nasihat, arahan serta banyak bantuan dengan penuh kesabaran dan keikhlasan tanpa pamrih dan lelah kepada penulis, yang tentu tak bisa penulis sebutkan satu persatu hingga penelitian dan penulisan skripsi ini bisa selesai tepat pada waktunya. Semoga segala kebaikan Ibu dibalas keberkahan dan senantiasa diperlancar dan dipermudah segala urusan Ibu oleh Allah SWT serta memperoleh *Jannah-Nya*, Aamiin.
4. Ibu Prof. Dr. Buhani, M.Si. selaku Pembimbing II dan Bapak Prof.Dr.Ir. Yandri, A.S., M.S. selaku Pembahas penelitian ini atas ketersediaannya memberikan bimbingan, ilmu, nasihat, saran serta arahan dengan penuh kesabarandan keikhlasan sehingga penelitian dan penulisan skripsi ini bisa selesai tepat pada waktunya. Semoga Allah SWT. senantiasa membalas kebaikan Ibu dan Bapak Aamiin.
5. Ibu Dr. Dian Herasari, M.Si. selaku Pembimbing Akademik penulis selama menempuh pendidikan S1 Kimia di FMIPA Unila, atas ketersediannya memberikan bimbingan, nasehat, saran, dan semangat dengan penuh kesabaran dan keikhlasan. Semoga segala kebaikan dan keberkahan dari Allah senantiasa tercurah untuk Ibu, Aamiin.
6. Bapak Dr. Eng. Suripto Dwi Yuwono, M.T. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam dan Bapak Mulyono, Ph.D. sebagai Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung.
7. Bapak dan Ibu dosen, serta segenap staff dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA Unila, terimakasih atas segala pelajaran, ilmu, pengalaman berharga dan juga motivasi untuk penulis selama menempuh pendidikan S1. Semoga Allah SWT membalas dengan keberkahan dan senantiasa sehat selalu.
8. Mba Liza A., S.Si. selaku Laboran Laboratorium Anoganik/Fisik Jurusan Kimia FMIPA Unila,atas ketersediannya memberikan arahan dan bantuan selama penulis melakukan penelitian.

9. *My Research Tim* “Bumita*squad*silika” , Chetrine, Ester dan Vincent, atas kerja sama dan hari-hari yang telah dilewati selama penelitian dengan penulis. *Hope u guys succesfull*!.
10. Kakak-kakak *senior*-ku di *Mita’s research* : Kak Azizah, Kak Ulfi, Kak Mia, Kak Eroh, Kak Nurma dan Kak Amel atas segala bantuan, saran, dukungan dan motivasi untuk penulis. Serta adik-adik *junior*-ku: Shilvia, Yesica, Nafisah dan Yusuf, tetap semangat dan selalu kompak. Tetap berusaha,berdoa, dan lakukan yang terbaik. Semoga segalanya dimudahkan.
11. *My bestie since* sejak zaman PKKMB Universitas, Wulandari dan Ninid yang selalu ada dan siap sedia kapanpun untuk penulis. Sudah genap hampir 4 tahun kita bersama dan menghadapi suka duka perkuliahan, semoga pertemanan kita langgeng hingga *Jannah-Nya*, aamiin. Mudah-mudahan segala kebaikan kalian diganjar kelancaran dan keberkahan oleh Tuhan , semangat penelitiannya dan segera menyusul yak!.
12. *Bestie* seperjuangan khususnya di Laboratorium, Putri; Tri, S.Si.; Kokom; Shafa; Yanesta S.Si.; Duo Salsa; Vei; Ekacan, Savol, S.Si.; dan Sania,S.Si. atas hari-hari yang dilewati bersama penulis selama perkuliahan dan penelitian, tetap semangat dan *see u on top, guys!*.
13. *My special class*, kelas C dan anggota kelas C yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu. Terima kasih telah memberikan banyak kenangan dan pengalaman berharga selama penulis mengeyam pendidikan S1. *U guys are irreplaceable*!. Bangga dan beruntung bisa mengenal dan berada di antara kalian. *See u on top* dan reunian bareng nanti yak!. Terima kasih juga angkatan ku 2018, bangga dan luar biasa bisa melewati banyak hal dari sejak maba hingga sekarang. Inshaa Allah sesuai dengan jargon kita, pokoknya totalitas berkualitas tanpa batas! *See you, guys*.
14. *With luv, someone who cares,* selalu ada kapanpun dan membantu penulis kapanpun itu, terima kasih untuk semuanya, *hope we succesfull together!*.
15. Seluruh pihak yang telah membantu penulis dalam menempuh pendidikan S1 dan proses penyelesaian skripsi ini, yang tidak bisa disebutkan satu per satu semoga segala kebaikan diganjar keberkahan dari Allah SWT.

Akhir kata, atas segala kebaikan yang telah diberikan , semoga Allah SWT membalasnya dengan pahala yang berlipat ganda, aamiin. Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih terdapat kekurangan dan kesalahan. Semoga skripsi ini dapat bermanfaat dan berguna sebagaimana semestinya.

Bandar Lampung, Agustus 2022
Penulis,

Zhaafira Allia Zahra

DAFTAR ISI

Halaman

DAFTAR ISI ..... **i**
DAFTAR TABEL ..... **iv**
DAFTAR GAMBAR ..... **v**

I. PENDAHULUAN **1**
1.1 Latar Belakang 1
1.2. Tujuan Penelitian 5
1.3. Manfaat Penelitian 5

II. TINJAUAN PUSTAKA **6**
2.1. Ampas Tebu 6
2.2. Silika 8
2.3. Zeolit 11
2.3.1. Karakteristik Zeolit 13
2.3.2. Macam – Macam Zeolit 14
2.3.3. Aplikasi Zeolit 17
2.4. *Zeolite Socony Mobile-5* (ZSM-5) 19
2.5. Zeolit Pori Hirarki 22
2.6. Sintesis Pori Hirarki 23
2.7. Bio-mesoporogen 25
2.8. Sintesis Zeolit dengan *Seed Assisted* 28
2.9. Katalis 31
2.10. Reaksi Hidrolisis 32
2.10.1. Selulosa 34
2.10.2. Glukosa 35
2.10.3. Kulit Singkong 36

2.11. Instrumen Karakterisasi 36
2.11.1. *X-Ray Fluoresence* (XRF) 36
2.11.2. *X-Ray Diffraction* (XRD) 38
2.11.3. *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) 40
2.11.4. *Surface Area Analyzer* (SAA) Metode BET 41
2.11.5. Metode Asam 3,5 Dinitrosalisilat (DNS) 43
2.11.6. Spektrofotometer UV-Vis 44

III. METODOLOGI PENELITIAN 45
3.1. Waktu dan Tempat Penelitian 45
3.2. Bahan 45
3.3. Alat 46
3.4. Prosedur Penelitian 46
3.4.1. Ekstraksi Silika dari Ampas Tebu 46
3.4.2. Karakterisasi Silika Hasil Ekstraksi Abu Ampas Tebu 47
3.4.3. Sintesis Zeolit ZSM-5 Pori Hirarki 47
3.4.4. Karakterisasi ZSM-5 Pori Hirarki 52
3.4.5. Persiapan Katalis 53
3.4.6. Uji Aktivitas Katalitik 53
3.4.7. Analisis Gula Pereduksi 55

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN 56
4.1. Ekstraksi Silika dari Abu Ampas Tebu (SCBA) 56
4.2. Karakterisasi Silika Hasil Ekstraksi 61
4.3. Sintesis ZSM-5 Pori Hirarki 65
4.4. Karakterisasi ZSM-5 69
4.5. Persiapan Katalis 78
4.6. Uji Aktivitas Katilitik 79
4.7. Analisis Gula Pereduksi 87

V. KESIMPULAN DAN SARAN 90
5.1. Kesimpulan 90
5.2. Saran 91

DAFTAR PUSTAKA 92
LAMPIRAN

DAFTAR TABEL

Tabel Halaman

1. Contoh zeolit alam 15
2. Contoh zeolit sintetik 16
3. Zeolit sintetik dan kegunaannya..... 17
4. Data Zeolit Tipe Kerangka MFI dan ZSM-5 20
5. Rangkuman penggunaan bio-mesoporogen dalam sintesis ZSM-5..... 25
6. Komposisi kimia SCBA..... 37
7. Komposisi molar pereaksi benih ZSM-5…….48
8. Perhitungan komposisi campuran sintesis benih ZSM-5..... 48
9. Komposisi molar pereaksi ZSM-5 dari silika SCBA menggunakan bio-mesoporogen..... 49
10. Perhitungan komposisi campuran sintesis ZSM-5 dari silika..... 50
11. Komposisi molar pereaksi ZSM-5 dari silika SCBA tanpa penambahan bio-mesoporogen..... 51
12. Perhitungan komposisi campuran sintesis ZSM-5 dari silika..... 52
13. Komponen senyawa silika SCBA……....63
14. Komposisi senyawa dalam ZSM-5 SCBA hasil sintesis. 72
15. Data sifat struktur ZSM-5 SCBA dengan bio-mesoporogen dan tanpa bio-mesoporogen 76

DAFTAR GAMBAR

Gambar Halaman

1. (a) Ampas tebu dan (b) Abu ampas tebu/*Sugarcane Bagasse Ash* (SCBA) 7
2. Struktur kristalin dari sebuah kristal silika tunggal 9
3. Skema susunan atom dalam (a) padatan kristalin, (b) padatan amorf, dan (c) gas 10
4. Struktur kimia silika gel 10
5. Geometri zeolit bentuk tetrahedral $[SiO_4]^{4-}$ /$[AlO_4]^{5-}$ (*Primay Building Units*, PBU) 12
6. Struktur tiga dimensi zeolit 13
7. Mekanisme pembentukan struktur zeolit ZSM-5 21
8. Sistem saluran Zeolit ZSM-5 21
9. Macam porisitas zeolit dan metode pembentukannya 23
10. Struktur dasar pati terdiri dari amilosa dan amilopektin 26
11. Skema pembentukan mesopori ZSM-5 27
12. Mekanisme sintesis ZSM-5 bebas cetakan organik dengan metode *seed assisted* 29
13. a) Teflon-autoklaf (alat sintesis secara hidrotermal) b) Skema bagian-bagian autoklaf 31
14. Skema hidrolisis selulosa menjadi glukosa 33
15. Struktur selulosa 34
16. Struktur glukosa 35
17. Pola XRD dari ZSM-5 yang disintesis pada periode waktu kristalisasi yang berbeda (a) dan kurva kinetik kristalisasi (b) 39
18. Difraktrogram XRD ZSM – 5 dengan berbagai perbandingan rasio molar H_2O/SiO_2 39

19. Spektra FTIR silika SCBA 41
20. Adsorpsi dan desorpsi isotermis padatan mesopori dan mikropori 43
21. Reaksi DNS dengan glukosa 44
22. Preparasi ampas tebu : (a) sebelum pencucian (b) setelah pencucian (c) kering dan bersih……...57
23. Abu ampas tebu 58
24. Hasil ekstrasi abu ampas tebu (a) natrium silikat (b) hidrogel silika (c) padatan silika SCBA (d) 60
25. Difraktogram silika SCBA 61
26. Spektra FTIR silika SCBA 64
27. Tahap sintesis benih ZSM-5: homogenisasi prekursor (a) hasil sintesis (b) setelah dikalsinasi (c) 66
28. Proses sintesis ZSM-5 dengan mesoporogen: homogenisasi prekursor (a) hidrogel sebelum disintesis (b) setelah disintesis (c) ZSM-5 SCBA dengan mesoporogen (d) 67
29. Proses sintesis ZSM-5 tanpa bio-mesoporogen: homogenisasi prekursor (a) setelah disintesis (b) ZSM-5 SCBA tanpa bio-mesoporogen 69
30. Difraktogram ZSM-5 hasil sintesis 70
31. Grafik Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N_2 ZSM-5 SCBA: tanpa bio-mesoporogen (a) dengan bio-mesoporogen (b) 73
32. Distribusi ukuran pori ZSM-SCBA dengan bio-mesoporogen 74
33. Distribusi ukuran pori ZSM-5 SCBA tanpa bio-mesoporogen 75
34. ZSM-5 pori hirarki berbasis SCBA : dengan bio-mesoporogen (a) tanpa bio-mesoporogen (b) 79
35. Kulit singkong sebelum dicuci dan dihaluskan (a) setelah dicuci dan dihaluskan (b) *pulp* kulit singkong (c) *pulp* (kulit singkong) kering (d) 80
36. Proses delignifikasi (a) proses *bleaching* (b) setelah *freeze-drying* (c) serbuk selulosa kulit singkong (d) 82
37. Hasil *mix-milling* (a) filtrat hasil hidrolisis (b) hasil uji DNS (c) 83
38. Penentuan suhu optimum hidrolisis selulosa 83

39. Penentuan waktu optimum hidrolisis selulosa 85
40. Penentuan jumlah katalis optimum reaksi hidrolisis..... 86
41. Penentuan gula pereduksi optimum 87

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sektor pertanian memegang peran penting sebagai penopang pembangunan di Indonesia. Menurut Badan Pusat Statistik (2018), kontribusi sektor pertanian pada Produk Domestik Bruto (PDB) menempati urutan pertama, yakni menyumbang sebesar 13,14% dari jumlah keseluruhan PDB Indonesia atas dasar harga berlaku tahun 2018. Komoditas perkebunan yang selama ini menjadi salah satu unggulan di Indonesia adalah tebu. Provinsi Lampung memiliki peranan yang besar sebagai salah satu provinsi yang memenuhi ketersediaan gula nasional (Andriadi dkk, 2021). Hal ini dibuktikan pada tahun 2019 berdasarkan data Kementerian Pertanian, luas perkebunan tebu di Provinsi Lampung adalah 128.600 hektar dengan produksi tebu diperkirakan mencapai hingga 764.481 ton pada tahun 2021 (BPS, 2019). Tanaman dengan nama ilmiah *Saccharum officinarum L* ini di pabrik gula akan diekstraksi cairan niranya untuk diolah menjadi gula. Proses ini menimbulkan suatu permasalahan lingkungan yang sulit dihindari, yaitu penumpukan limbah berupa ampas tebu (*bagasse*).

Berdasarkan data Pusat Penelitian Perkebunan Gula Indonesia (P3GI) ampas tebu dihasilkan sebanyak 32% dari berat tebu giling atau sekitar 10,2 juta ton/tahun. Kemudian, 60% dari jumlah tersebut dimanfaatkan untuk bahan bakar ketel dan kelebihannya dijual dan banyak dimanfaatkan untuk pakan ternak, bahan baku pembuatan pupuk dan pembuatan kertas, media pertumbuhan jamur merang. Sementara itu, sisanya sebesar 40% atau 4,08 juta ton/tahun ampas tebu belum termanfaatkan dengan baik. Limbah yang tidak dimanfaatkan akan dibiarkan menumpuk dan berakibat buruk bagi lingkungan, menimbulkan aroma tidak sedap serta berpotensi mencemari sumber air tanah (Widodo dkk, 2017). Oleh karena

itu, perlu dilakukan berbagai upaya peningkatan potensi limbah ampas tebu tersebut salah satunya dengan memanfaatkan abu dari ampas tebu (*bagasse ash*) tersebut sebagai sumber silika-alumina yang menjanjikan.

Abu ampas tebu (*Sugarcanne Bagasse Ash* /SCBA*)* merupakan hasil pembakaran ampas tebu diketahui mengandung 30% karbon dan 70% bahan anorganik, dengan silika sebagai komponen utamanya dan senyawa oksida lainnya seperti Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, K_2O (Paramitha dkk, 2019). Kandungan silika dan alumina yang cukup tinggi dalam SCBA dapat dimanfaatkan dalam sintesis zeolit yang tidak perlu tambahan sumber alumina lain, sehingga biaya penelitian pun akan lebih murah. Penelitian yang telah dilakukan Rilyanti dkk. (2020) berhasil mengekstraksi silika *amorf* sebesar 85,5% dan alumina sebesar 12% dari abu ampas tebu dengan metode alkali. Sesuai dengan penelitian Channoy *et al.* (2018) ampas tebu yang telah berubah menjadi abu memiliki kandungan silika sebesar 81%. Dengan demikian, silika abu ampas tebu (*Sugarcanne Bagasse Ash* /SCBA) sangat potensial untuk diaplikasikan dalam berbagai bidang salah satunya prekursor sintesis zeolit.

Zeolit merupakan kristal mikropori aluminasilikat tetrahidrat yang terbentuk oleh tetrahedral $[SiO_4]^{4-}$ dan $[AlO_4]^{5-}$ yang dihubungkan oleh atom-atom oksigen (Mgbemere *et al*., 2017). Zeolit terbagi menjadi dua berdasarkan cara terbentuknya yaitu secara alamiah dan sintetik. Zeolit sintetik lebih banyak digunakan karena tingkat kemurnian kristal yang tinggi dan keseragaman ukuran partikelnya, sedangkan zeolit alam mengandung banyak pengotor dan kristalinitas rendah. Dengan demikian zeolit sintetik lebih banyak digunakan karena tingkat kemurnian kristal yang tinggi dan keseragaman ukuran partikel (Król, 2020). *Zeolite Socony Mobile-5* (ZSM-5) menjadi salah satu jenis zeolit sintetik yang banyak dimanfaatkan sebagai katalis karena ciri dan sifatnya yang khas yaitu fleksibilitas dalam lingkungan asam kuat, memiliki kemampuan dalam pertukaran ion, stabilitas hidrotermal, ukuran partikel yang relatif kecil dan keseragaman distribusi mikropori sehingga mampu meningkatkan selektivitas bentuk yang tinggi (Xu *et al*., 2007).

Namun, adanya mikropori yaitu pori dengan rentang ukuran pori 1–10 Å memiliki keterbatasan, yaitu ketika difusi dengan molekul besar menyebar di saluran yang relatif sempit sehingga membentuk kokas dan menurunnya aktivitas katalis secara signifikan (Chen *et al*., 2018 ; Kadja dkk, 2013). Penambahan pori pada kristal zeolit yaitu mesopori menjadi solusi peneliti untuk mengatasi permasalahan tersebut sehingga membentuk porositas sekunder yang disebut dengan pori hirarki. Meningkatnya aksesibilitas dari molekul besar menuju sisi aktif katalis menjadi keuntungan penggunaan mesopori tambahan sehingga meningkatkan aktivitas katalitik zeolit (Song *et al*., 2018 ; Jia *et al*., 2019).

Pada penelitian yang dilaporkan oleh Qian *et al*. (2020) telah dilakukan pembentukan mesopori tambahan tanpa merusak kerangka zeolit menggunakan metode cetak untuk pembentukan pori hirarki. Adapun mesoporogen yang digunakan berupa mesoporogen sintetik, seperti karbon hitam, polimer, surfaktan dan organosilan yang mudah mensintesis zeolit pori hirarki. Tetapi, bahan-bahan tersebut cukup mahal dan untuk menghilangkannya membutuhkan energi tinggi serta tak ramah lingkungan. Hal tersebut memicu peneliti menggunakan biomaterial yang telah banyak diaplikasikan seperti pati (Sabarish and Unnikrishnan, 2019) sebagai solusi keterbatasan mesoporogen sintesis, yaitu bio-mesoporogen. Dai *et al.* (2018) menyatakan zeolit yang disintesis menggunakan pati sebagai mesoporogen dihasilkan morfologi kristal yang seragam. Sintesis ZSM-5 yang dilaporkan oleh Che *et al*. (2019) termodifikasi pati menghasilkan volume mesopori 0,359 cm^3/g dan ukuran pori sebesar 4,508 nm dibandingkan ZSM-5 yang dimodifikasi dengan selulosa dan sukrosa sehingga hasil pori lebih besar. Maka dari itu, pada penelitian ini digunakan pati sebagai bio-mesoporogen dengan keuntungan mensintesis ZSM-5 pori hirarki menggunakan pati yaitu harganya relatif murah, mudah didapatkan, berkelanjutan dan tentunya ramah lingkungan.

Contoh pemanfaatan zeolit sintetik dalam berbagai bidang, seperti adsorben, agen penukar kation, maupun katalis (Putri, 2021). Akan tetapi, hingga saat ini pemanfataan zeolit yang paling sering dilakukan adalah sebagai katalis (Kadja dkk, 2013). Sifat keasaman yang kuat dari dehidroksilasi menghasilkan situs asam

Lewis dan pertukaran ion H^+ dengan kation penyeimbang pada kerangka zeolit menghasilkan situs asam Bronsted menyebabkan zeolit sintetik ZSM-5 menjadi katalis asam padat (Chen *et al*., 2018). Salah satu reaksi yang memungkinkan untuk dikatalisis dengan katalis asam padat ialah reaksi hidrolisis dengan mengonversi selulosa menjadi glukosa (Aspromonte *et al*., 2019).

Beberapa tahun terakhir, transformasi selektif selulosa menjadi glukosa telah menarik banyak perhatian terutama dalam bidang *biorefinery* (Hu *et al*., 2015). Hal ini disebabkan karena glukosa merupakan *starting material* yang dapat dikonversi menjadi bahan bakar seperti bioetanol, biogas, ataupun bahan kimia berkualitas tinggi seperti 5-HMF dan asam levulinat (Sivamani and Baskar, 2018). Namun penggunaan katalis asam padat pada hidrolisis selulosa tidak hanya mengubahnya menjadi glukosa tetapi juga dehidrasi glukosa menjadi 5-hidroksimetilfurfural dan produk samping lainnya, khususnya pada suhu tinggi yang biasanya diperlukan untuk mempercepat hidrolisis selulosa oleh asam padat (Zeng and Pan, 2020).

Berdasarkan pemaparan tersebut, pada penelitian ini dilakukan ekstraksi silika dari abu ampas tebu (SCBA) dan sintesis ZSM-5 pori hirarki dengan bantuan benih ZSM-5 menggunakan pati sebagai bio-mesoporogen. Kemudian, dikarakterisasi silika hasil ekstraksi menggunakan *X-Ray Fluoresence* (XRF), *X-Ray Diffraction* (XRD), dan *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR). ZSM-5 hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *X-Ray Fluoresence* (XRF), dan *Surface Area Analyzer* (SAA) metode BET. Setelah itu, dilakukan uji aktivitas katalitik pada reaksi hidrolisis kulit singkong untuk menghasilkan glukosa dengan menggunakan reagen DNA untuk analisis gula pereduksi dan Spektrofotometer *UV-Vis* untuk menentukan konsentrasi glukosa hasil hidrolisis.

1.2. Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang, maka penelitian ini dilakukan dengan tujuan sebagai berikut :

1. Mengekstraksi dan mengkarakterisasi silika dari abu ampas tebu (SCBA) sebagai prekursor sintesis ZSM-5.
2. Mensintesis dan mengkarakterisasi zeolit ZSM-5 pori hirarki silika SCBA menggunakan pati dengan bantuan penambahan benih ZSM-5.
3. Menguji aktivitas katalitik zeolit ZSM-5 pori hirarki pada reaksi hidrolisis selulosa kulit singkong menjadi glukosa.

1.3. Manfaat Penelitian

Adapun manfaat dilakukannya penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Memanfaatkan potensi limbah biomassa (ampas tebu) untuk menghasilkan silika sebagai prekursor sintesis zeolit.
2. Mensintesis zeolit ZSM-5 pori hirarki menggunakan silika SCBA dengan bio-mesoporogen yaitu pati.
3. Memberikan informasi mengenai pemanfaatan kulit singkong yang mengandung selulosa untuk dihidrolisis menjadi glukosa.

II. TINJAUAN PUSTAKA

1.1. Ampas Tebu

Tebu (*Saccharum officinarum L*) merupakan tumbuhan yang terdiri dari batang, daun dan akar dimana tangkainya berisi nira yang biasa digunakan untuk membuat gula dan menjadi salah satu produk pertanian paling populer di dunia. Sekitar 1.500 juta ton tebu diproduksi di seluruh dunia setiap tahun (Channoy *et al*., 2018). Produksi tebu Indonesia mencapai 2,2 juta ton pada tahun 2018 dan akan terus meningkat sekitar 2,3% per tahun (BPS, 2019). Ampas tebu atau yang biasa disebut *bagasse*, merupakan limbah yang dihasilkan dari proses pemerahan atau ekstraksi batang tebu. Umumnya sekitar 280 kg ampas tebu basah dihasilkan dari 1 ton tebu atau sekitar 35% dari berat tebu yang digiling (Megawati *et al*., 2018; Xu *et al*., 2018). yang menyumbang limbah biomassa utama sebesar 30-40% dari produksi gula (Norsuraya *et al.*, 2016).

Ampas tebu dihasilkan setiap tahun sebanyak 32% dari berat tebu giling atau sekitar 10,2 juta ton/tahun. Selanjutnya, 60% dari 10,2 juta ton tersebut dimanfaatkan untuk bahan bakar ketel dan kelebihannya dijual dan banyak dimanfaatkan untuk pakan ternak, bahan baku pembuatan pupuk dan pembuatan kertas, media pertumbuhan jamur merang. Sementara itu, sisanya sebesar 40% atau 4,08 juta ton/tahun ampas tebu belum termanfaatkan dengan baik. Widodo dkk. (2017) menyatakan limbah berupa ampas tebu yang tidak dimanfaatkan akan dibiarkan menumpuk dan berakibat buruk bagi lingkungan, menimbulkan aroma tidak sedap serta berpotensi mencemari sumber air tanah. Ampas tebu dan abunya ditunjukkan pada Gambar 1.

(a) (b)

Gambar 1. (a) Ampas tebu dan (b) Abu ampas tebu/*Sugarcane Bagasse Ash* (SCBA) (Putri, 2021)

Abu ampas tebu, *sugarcane bagasse ash* (SCBA) merupakan abu dari hasil pembakaran ampas tebu pada pabrik gula yang biasanya tidak terpakai dan dianggap sebagai limbah pabrik. Menurut Steven *et al.*,(2021) proses pembakaran ampas tebu itu sendiri berlangsung pada *grate* (pengapian) dan *furnace* (ruang pembakaran) dimana ampas tebu dimasukkan ke dalam corong *grate* dengan bentuk timbunan kerucut dibakar dan akan berlangsung empat proses yakni proses pengeringan, pembentukan karbon, pembakaran dan terakhir menjadi abu.

Komposisi kimiawi abu ampas tebu tergantung pada kondisi pembakaran, yaitu suhu pembakaran, lama pembakaran dan pasokan udara. Akibat dari pembakaran ampas tebu yang tidak tuntas, karbon juga terkandung dalam abu ampas tebu (Chindaprasirt and Rattanasak, 2020). Abu ampas tebu termasuk limbah non biodegredradasi dan umumnya digunakan sebagai pupuk dalam perkebunan, namun tidak memiliki kandungan mineral yang memadai.

Beberapa penelitian telah menunjukkan SCBA memiliki kandungan silika cukup tinggi yang dapat diekstraksi.Komposisi kimia terbesar dalam SCBA yaitu silika sebesar 81,9% yang menunjukkan bahan tersebut dapat digunakan untuk mensintesis silika gel. Senyawa oksida aluminium, besi, kalium, dan magnesium ditemukan dalam jumlah ≥1,3%. Oksida lainnya dianggap sebagai pengotor karena kandungan ≤1.00%. Persentase karbon dan sulfur masing-masing adalah 0,16 dan 0,04% (Channoy *et al*., 2018).

1.2. Silika

Silikon (Si) termasuk dalam salah satu unsur golongan IVA yang merupakan unsur logamoid atau semi logam. Silikon dapat berbentuk serbuk atau dalam bentuk kristal hitam keabu-abuan. Silika atau silikon dioksida (SiO_2) adalah senyawa kimia yang terbentuk dari atom silikon dan oksigen karena oksigen adalah unsur yang paling melimpah di kulit bumi, sementara silikon adalah unsur kedua terbanyak, maka bentuk silika merupakan bentuk yang sangat umum ditemukan di alam. Silika banyak terdapat pada tumbuhan sebagai diatom dan pada hewan sebagai radiolarian. Silika yang terakumulasi di dalam makhluk hidup, baik hewan atau tumbuhan memiliki bentuk amorf, berbeda dengan silika yang tidak berasal dari makhluk hidup seperti batuan dan debu yang memiliki struktur silika kristalin.

Silikat sendiri merupakan bentuk mineral dari silika atau dengan kata lain senyawa silika yang bereaksi dengan unsur lain.Biasanya bentuk ikatannya adalah tetrahedron dan yang diikat adalah natrium, potassium, kalsium, magnesium, besi, dan aluminium. Silika relatif tidak reaktif terhadap Cl_2, H_2, asam-asam dan sebagian besar logam pada suhu 25°C atau pada suhu yang lebih tinggi, tetapi dapat diserang oleh F_2, HF akua, hidroksida alkali dan leburan-leburan karbonat (Affandi *et al.*,2009). Aplikasi potensial untuk silika juga telah banyak dipelajari diantaranya, sebagai adsorben natrium silikat, bahan baku untuk keramik, bahan baku semen, katalis, kosmetik serta digunakan untuk pengisi bahan bangunan, proses pemisahan, katalisis, isolasi termal, biomedis, pelapis, deterjen, industri karet, dan manufaktur plastik (Channoy *et al.*,2018).

Bentuk-bentuk silika merupakan beberapa struktur kristal yang penting bukan saja karena silika merupakan zat yang melimpah dan berguna, tetapi karena strukturnya (SiO_4) adalah unit yang mendasar dalam kebanyakan mineral.Kristal silika memiliki dua ciri utama yaitu:

1. Setiap atom silikon berada pada pusat suatu tetrahedron yang terdiri dari empat atom oksigen.

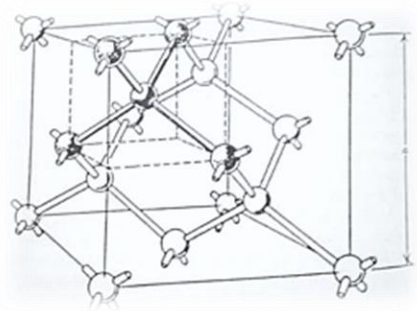
2. Setiap atom oksigen berada ditengah-ditengah antara dua atom silikon (Keenan dkk, 1992).

Menurut strukturnya silika dibagi menjadi 2 yaitu:

1. Silika Kristalin

Silika kristalin memiliki banyak bentuk, bergantung dari orientasi dan posisi dari tetrahedron yang dibentuk meskipun memiliki struktur kimia yang sama. Fenomena ini dapat disebut sebagai *polymorphism* (Norsuraya *et al*., 2016). Struktur dari silika bergantung pada temperatur dan tekanan terbentuknya atau pada kasus tertentu kecepatan pendinginan sehingga padatan silika membentuk struktur yang berbeda.

Struktur sederhana dari silika kristalin dapat dilihat pada Gambar 2. Silika adalah kristal berbentuk diamond yang terdiri dari empat atom yang diposisikan pada sudut bangun tetrahedron, yang berikatan secara kovalen dengan Si yang berada dipusat.

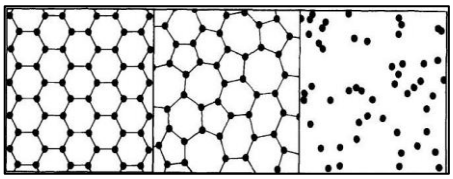


Gambar 2. Struktur kristalin dari sebuah kristal silika tunggal (Oscik, 1982)

2. Silika Amorf

Silika non kristalin atau amorf memiliki susunan atom dan molekul berbentuk pola acak dan tidak beraturan. Silika amorf dalam berbagai kondisi dianggap lebih reaktif dibanding silika kristalin. Skema silika amorf, kristal, dan gas dapat dilihat pada Gambar 3. Tingkat kereaktifan dari silika amorf disebabkan karena adanya gugus hidroksil (silanol) yang didapat setelah pemanasan mencapai temperatur 400°C. Gugus silanol (-SiOH) ini dapat ditemukan di atas permukaan dari sampel silika yang menyebabkan terbentuknya daerah yang reaktif (Affandi *et al.*, 2009).

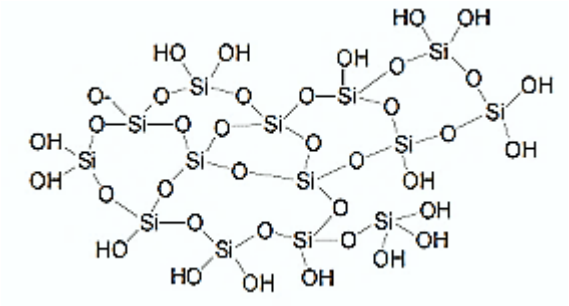
a) kristal b) amorf c) gas



Gambar 3. Skema susunan atom dalam (a) padatan kristalin, (b) padatan amorf, dan (c) gas (Oscik, 1982)

Silika digunakan di berbagai industri seperti industri pasta gigi, perawatan kulit, bir, dan pelapisan kertas) baik sebagai produk akhir maupun sebagai bahan penunjang proses industri (Affandi *et al*., 2009).

Silika yang dimanfaatkan dalam penelitian ialah silika dalam bentuk silika gel. Silika gel merupakan padatan anorganik yang memiliki kestabilan termal dan kestabilan mekanik yang cukup dan relatif tak mengembang dalam pelarut organik (Oscik, 1982). Rumus kimia silika gel secara umum adalah $SiO_2.xH_2O$. Struktur satuan mineral silika pada dasarnya mengandung kation silikat yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion oksigen. Susunan tetrahedral SiO_4 pada silika gel ini tidak beraturan seperti yang terlihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur kimia silika gel (Oscik, 1982)

Menurut penelitian yang dilaporkan oleh Oscik (1982), sifat silika gel ditentukan oleh orientasi dari ujung tempat gugus hidroksil berkombinasi. Pada silika gel terdapat dua jenis gugus aktif hidroksil (-OH), yaitu:

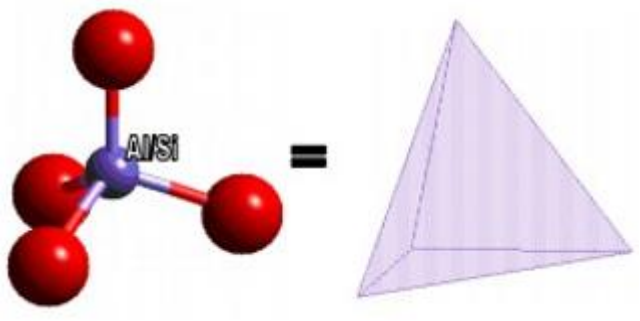
1. Gugus –OH bebas, jarak antara –OH dengan –OH lainnya 0,50-0,52 nm.
2. Gugus –OH terikat, dengan jarak –OH dengan –OH yang lain antara 0,25-0,26 nm dan dapat berinteraksi melalui ikatan hidrogen.

Adanya gugus aktif dan sifat-sifat fisik silika gel tersebut maka silika gel secara umum sering digunakan sebagai adsorben, desikan dan pengisi pada kromatografi (sebagai fase diam). Kelemahan silika gel adalah jenis situs aktif silika gel hanya berupa gugus silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si).

2.3. Zeolit

Istilah “zeolit” didefinisikan oleh ahli mineral Swedia yaitu Axel Fredrik Cronstedt dalam penemuannya ketika memanaskan mineral *stilbite* dan dihasilkan uap dari air yang terserap oleh mineral tersebut. Berdasarkan hal tersebut, A.F Cronstedt memberi nama “zeolit” berasal dari bahasa Yunani “zeo” dan “lithos” artinya batu yang mendidih. Berdasarkan ilmu kimia, zeolit adalah material kristalin berpori berbasis aluminosilikat dengan Al_2O_3 dan SiO_2 yang saling terhubung melalui sudut-sudut struktur kerangka tiga dimensi tetrahedral (Xu *et al*., 2007).

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminosilikat terhidrasi berpori yang mengandung kation (ion logam) alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas dalam bentuk kerangka 3D. Zeolit memiliki bentuk kristal alumina-silika yang mempunyai struktur berongga atau berpori dan mempunyai sisi aktif yang bermuatan negatif yang mengikat secara lemah kation penyeimbang muatan. Zeolit terdiri atas gugusan alumina dan gugusan silika-oksida yang masing–masing berbentuk tetrahedral dan saling dihubungkan oleh atom oksigen sedemikian rupa sehingga membentuk kerangka tiga dimensi. Umumnya, struktur zeolit adalah suatu polimer anorganik berbentuk tetrahedral unit TO_4 atau kation aluminat, dimana T adalah ion Si dengan atom O berada diantara dua atom T, seperti ditunjukkan dalam Gambar 5.



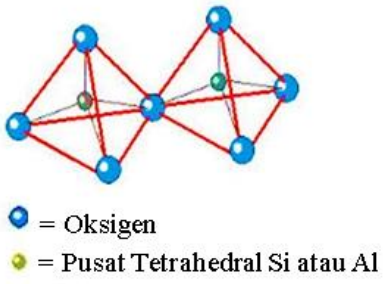
Gambar 5. Geometri zeolit bentuk tetrahedral $[SiO_4]^{4-}$ /$[AlO_4]^{5-}$ (*Primay Building Units*, PBU) (Cundy and Cox, 2005)

TO_4 merupakan unit pembangun primer (*Primary Building Units*, PBU) yang dapat digabungkan dengan berbagai cara untuk membentuk unit pembangun sekunder (*Secondary Building Units*, SBU). Penggabungan satuan tetrahedron dengan lainnya terjadi karena adanya pemakaian bersama satu atom oksigen oleh dua tetrahedral. Tetrahedral $[AlO_4]^{5-}$ bermuatan negatif, sehingga zeolit alam dan zeolit sintesis memerlukan kation anorganik seperti Na^+, Li^+, dan K^+ serta kation organik seperti TPA^+ (kation tetrapropilammonium) atau campuran keduanya dapat disubtitusikan ke dalam saluran atau rongga zeolit untuk menyeimbangkan muatan negatif dari kerangka tiga dimensi zeolit tersebut, sehingga muatan total dari keseluruhan struktur zeolit netral (Król, 2020).

Untuk menggambarkan hubungan antara komposisi dan struktur zeolit dengan menuliskan rumus umumnya pada Persamaan 1:

$$Mx/n\ \{(AlO_2)x(SiO_2)y\}.pH_2O \qquad (1)$$

Dimana “M” adalah kation bermuatan positif dengan “n” valensi dari kation M yang dapat dipertukarkan. “X” merupakan jumlah atom Al, “y” adalah jumlah atom Si, “p” adalah jumlah air kristal, “y/x” = 1-6, “p/x” = 1-4, “{ }” merupakan bentuk kerangka dasar strukturalumina-silikat. Zeolit terbentuk oleh tetrahedral $[SiO_4]^{4-}$ dan $[AlO_4]^{5-}$ yang saling terhubungkan oleh atom-atom oksigen sedemikian rupa dengan struktur 3D polihedral yang terbentuk dari jaringan dan terhubung pada satu sudut oleh atom oksigen ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur tiga dimensi zeolit (Cundy and Cox, 2005)

2.3.1. Karakteristik Zeolit

Zeolit memiliki karakteristik yang khas sehingga dapat dibedakan dari mineral lainnya, yaitu:

a) Tektosilikat, yaitu struktur tiga dimensi yang terbentuk dari tetrahedral.
b) Sebagian atom silika digantikan oleh aluminium dan nisbah (Si+Al)/O = ½. (Tetrahedral biasanya dilambangkan atom-T).
c) Kerangka struktur terbuka yang terbentuk dari tetrahedral-TO pori-pori dan rongga kosong.
d) Kation ada untuk mengimbangi muatan negatif yang timbul akibat substitusi aluminium. Kation terletak di dalam pori dan rongga kosong, dan biasanya dapat bergerak bebas. Di dalam rongga kosong dan pori-pori juga terdapat molekul air (air zeolit). Sebuah pengukuran dari porositas adalah jumlah air yang teradsorbsi. Molekul air juga terdapat di dalam pori-pori dan rongga kosong, pada kebanyakan kasus dapat dihilangkan melalui pemanasan dan readsorbsi pada temperatur rendah.
e) Aturan Lowensteins menyatakan adanya sebuah batasan pada jumlah aluminium yang dapat disubstitusikan ke dalam kerangka struktur. Tidak ada Al-O-Al yang terdapat di dalam tektosilikat. Hal ini menandakan bahwa hanya setengah atom silikon yang dapat disubstitusikan oleh aluminium.
f) Kemampuan zeolit mengadsorpsi sangat bergantung pada rasio Si/Al. Rasio Si/Al rendah, zeolit bersifat *hydrophilic* mempunyai afinitas tinggi

terhadap air dan senyawa polar lainnya. Sebaliknya jika rasio Si/Al tinggi, maka zeolit bersifat *hydrophobic* dan mengadsorpsi senyawa non-polar.

g) Zeolit menjadi material yang memiliki banyak kegunaan beberapa diantaranya dimanfaatkan sebagai adsorben, penukar ion, dan sebagai katalis (Lestari, 2010). Zeolit dikenal sebagai adsorben yang selektif dan mempunyai efektifitas adsorpsi yang tinggi.

2.3.2. Jenis Zeolit

Berdasarkan asalnya zeolit dibagi menjadi dua yaitu zeolit alam dan zeolit sintetik.

a. Zeolit Alam

Zeolit alam adalah material alam yang terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batu-batuan melalui berbagai macam perubahan alam seperti yang tercantum dalam Tabel 1. Para ahli geokimia dan mineralogi memperkirakan bahwa zeolit adalah produk gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, batuan sedimen, dan batuan metamorfosa yang selanjutnya mengalami proses pelapukan karena pengaruh panas dan dingin sehingga terbentuk mineral-mineral zeolit.

Setidaknya terdapat 60 jenis zeolit alam yang telah diketahui terjadi secara alami di tanah, sedimen, dan batuan yang sebagian besar terkonsentrasi di batuan dan tanah asal vulkanik. Zeolit alami yang paling umum adalah *analcime, chabazite, klinoptilolite, erionite, mordenite* dan *phillipsite.* Jenis zeolit alam dibedakan menjadi dua kelompok yaitu zeolit yang terdapat di antara lapisan batuan zeolit dan zeolit berupa batuan (Lestari, 2010).

Tabel 1. Contoh zeolit alam

Jenis Zeolit Alam	Contoh Zeolit Alam
Zeolit di antara lapisan batuan	kalsit, kwarsa, renit, klorit, fluorit, dan mineral sulfida.
Zeolit berupa batuan	klipnotilotit, analsim, laumontit, modenit, filipsit, erionit, kabasit, dan heulandit.

(Lestari, 2010)

Zeolit alam biasanya dapat ditambang secara langsung dari alam. Namun zeolit alam memiliki beberapa kelemahan seperti mengandung pengotor Na, K, Ca, Mg, dan Fe serta kristalinitasnya kurang baik, sehingga untuk meningkatkan aktivitasnya sebagai katalis, adsorben, atau aplikasinya lainnya perlu dilakukan aktivasi dan modifikasi baik secara kimiawi maupun fisika (Jha and Singh, 2012).

Kelebihan zeolit alam yaitu memiliki kemampuan adsorpsi yang kuat sehingga dapat dimanfaatkan untuk menghilangkan kontaminan seperti logam berat, nitrogen, dan sulfur dari produk minyak bumi yang diekstraksi. Namun, kekurangan zeolit ini memiliki pori-pori yang tidak seragam, mengandung banyak pengotor, serta kristalinitasnya kurang baik (Krol, 2020) melaporkan bahwa diperlukan proses aktivasi untuk meningkatkan sifat khusus zeolit dan menghilangkan unsur pengotor. Proses aktivasi juga dapat merubah jenis kation, perbandingan Si/Al serta karakteristik zeolit agar sesuai dengan bahan yang akan diserap.

b. Zeolit Sintetik

Zeolit sintetik adalah zeolit yang disintesis secara rekayasa sedemikian rupa sehingga didapatkan karakteristik yang diinginkan seperti struktur kristal, ukuran pori dan kerangka dari struktur zeolit tersebut (Jha and Singh, 2012). Prinsip dasar sintesis zeolit sintetik adalah kombinasi komponen antara silika dan alumina yang dapat di sintesis menggunakan metode seperti hidrotermal (Hu *et al*., 2017),

solvotermal (Xu *et al*., 2007), dan sol-gel (Widayat and Annisa, 2017).

Perkembangan penelitian dalam modifikasi zeolit sintetik dapat dilakukan untuk memperoleh karakteristik yang lebih unggul dalam aplikasinya dengan beberapa metode seperti kalsinasi temperatur tinggi (Widayat and Annisa, 2017), penambahan cetakan organik (Putri, 2021), pertukaran ion (Veses *et al*., 2016), dealuminasi, substitusi heteroatom (Dai *et al*., 2018), dan modifikasi kerangka permukaan zeolit (Xu *et al*., 2007). Contoh zeolit sintetik dirangkum dalam Tabel 2.

Tabel 2. Contoh zeolit sintetik

Kelas Zeolit	Rasio molar Si/Al	Zeolit Sintetik	Metode	Referensi
Silika rendah	≤ 2	Analkim (ANA),	Pertukaran ion	Lestari, 2010
		Na-X (FAU) dan Na-A,	Hidrotermal	Hu *et al*., 2017
		Klinoptilolit(HEU)	Pertukaran ion	Zhang *et al.*, 2010
Silika sedang	2-5	Mordenit (MOR)	Pertukaran ion	Zhang *et al*., 2010
Silika tinggi	> 5	ZSM-5 (MFI)	Sol-gel	Widayat and Annisa, 2017
		Zeolit β	Pertukaran ion	Veses *et al.*, 2016

Zeolit sintetik memiliki kelebihan dibandingkan zeolit alam karena memiliki luas permukaan yang lebih tinggi, volume mikropori yang lebih tinggi, kurangnya pengotor dan dapat diproduksi secara khusus untuk aplikasi tertentu (Mgbemere *et al*., 2017). Selain itu, kelebihan lain dari zeolit sintetik adalah kemampuannya untuk menyesuaikan ukuran pori-porinya. Berikut contoh zeolit sintetik dan kegunaannya pada Tabel 3.

Tabel 3. Zeolit sintetik dan kegunaannya

Jenis Zeolit	Kegunaan
Zeolit X	*Catalytic cracking* (FCC) dan *hidrocracking*, mereduksi NO, NO_2, dan CO_2
Zeolit Y	*Removal*, pemisah fruktosa-glukosa, pemisah N_2 di udara, bahan pendingin kering
Zeolit US-Y	Memisahkan monosakarida
Zeolit A	Pengkonsentrasi alkohol, pengering olin, bahan gas alam padat, pembersih CO_2 dari udara
Zeolit ZSM – 5	*Dewaxing*, produksi *synguel*, sintesis etilbenzena
Linde Zeolit A	Bubuk pembersih untuk memindahkan ion Ca dan Mg

(Maghfirah *et al.*, 2020)

Zeolit sintetis memiliki volume pori yang lebih besar secara signifikan dibandingkan zeolit alami. Peningkatan ukuran pori zeolit sintetis dapat diaplikasikan sebagai adsorben mineral dan ukuran partikel yang lebih besar seperti kontaminan udara dan air. Selanjutnya dengan ukuran pori lebih kecil biasanya terjadinya penyumbatan pori dan akhirnya mendeaktivasi zeolit yang fungsinya sebagai katalis (Bai *et al*., 2019). Hingga saat ini telah ditemukan lebih dari 200 jenis zeolit sintetik dengan ukuran pori yang bervariasi dari 0,3 – 1,5 nm bergantung pada jenis kerangkanya (Zhelin *et al.*, 2020).

2.3.3. Aplikasi Zeolit

a. Katalis

Sekitar 99% minyak bumi yang bersumber dari minyak mentah bergantung pada penggunaan zeolit sebagai katalis. Sifat katalitik zeolit muncul karena adanya situs aktif yang dikenal sebagai situs Bronsted. Situs aktif terbentuk karena pertukaran kation dengan ammonium hidroksida dan kalsinasi. Situs-situs ini disebut sebagai hidroksil penghubung yang terbentuk di setiap situs jembatan oksigen di dekat pengelompokan Si-O-Al dimana kation menetralkan muatan negatif diwakili oleh proton (Satterfield, 1991).

Sehingga situs-situs Bronsted menjadi alasan utama zeolit digunakan sebagai katalis dalam industri karena hasil dari pembentukan gugus hidroksil di dalam struktur pori zeolit yang mempunyai medan elektrostatis tinggi yang menarik molekul-molekul reaktan organik sehingga terjadi penataan ulang ikatan terutama selama reaksi yang melibatkan pemecahan hidrokarbon. Adapun reaksi pembentukan situs asam pada zeolit ditunjukkan pada Persamaan 2 dan 3.

$$NaZ_{(s)} + NH_4^+ \rightarrow NH_4Z_{(s)} + Na^+ \quad (2)$$

$$NH_4Z_{(s)} \rightarrow NH_3 + HZ_{(s)} \quad (3)$$

Dengan Z merupakan representasi dari zeolit. Reaksi di atas sebagian besar terdapat pada zeolit yang memiliki silika rendah seperti zeolit X dan zeolit Y, namun untuk zeolit dengan kandungan silika tinggi seperti ZSM-5, asam mineral seperti asam klorida (HCl) atau asam sulfat (H_2SO_4), dapat digunakan dalam membentuk zeolit terprotonasi melalui pertukaran ion secara langsung dan menghasilkan situs Bronsted. Beberapa aplikasi industri penting zeolit sebagai katalis adalah dibidang perengkahan katalitik, hidro-isomerisasi, reduksi NO_X dan isomerisasi xilena (Lestari,2010).

b. Adsorben

Selain dimanfaatkan sebagai katalis, aplikasi zeolit juga sebagai adsorben. Hal ini karena zeolite berupa mineral dengan bentuk kristal yang sangat teratur dan rongga yang saling berhubungan ke segala arah yang menyebabkan luas permukaan zeolit sangat besar sehingga zeolit mampu memisahkan berdasarkan perbedaan ukuran, bentuk dan polaritas dari molekul yang disaring.

Bai *et al.* (2019) melaporkan bahwa molekul yang berukuran lebih kecil dapat masuk ke dalam pori, sedangkan molekul yang berukuran lebih besar dari pori akan tertahan. Hal ini dapat diteliti pada kerangka zeolit,tiap atom Al bersifat negatif dan akan dinetralkan dengan kation yang mudah dipertukarkan. Kation yang mudah dipertukarkan yang ada pada kerangka zeolit ini akan berpengaruh dalam proses adsorpsi dan sifat termal zeolit. Selain itu, kemampuan adsorpsi zeolit juga dipengaruhi oleh perbandingan Si/Al dan geometri pori pori zeolit, termasuk luas permukaan zeolit, distribusi ukuran pori dan bentuk.

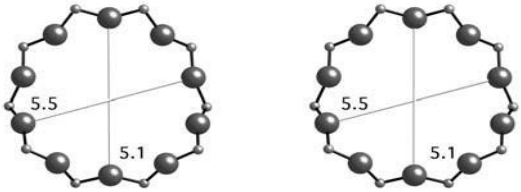
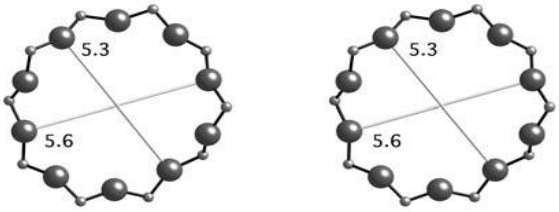
2.4. *Zeolite Socony Mobile-5* (ZSM-5)

ZSM-5 pertama kali disintesis oleh Mobil Corporation pada tahun 1972. Zeolit ini disintesis dengan menggunakan kation Na^+ sebagai ion penyeimbang kerangka yang bermuatan negatif. Ion Na^+ dapat ditukar dengan kation lain yang dapat memasuki pori dalam modifikasi zeolit (Javdani *et al.*, 2019). Zeolit ZSM-5 merupakan salah satu jenis zeolit sintetik dengan tipe kerangka MFI yang memiliki rumus kimia $[Na_n (H_2O)_{16} Al_nSi_{96-n}O_{192}]$-MFI, dengan $n < 27$, dan dapat disintesis dengan variasi rasio Si/Al 10-100. Secara umum dapat ditulis sebagai zeolit ZSM-5, namun secara spesifik dapat di tulis sebagai Na-ZSM-5, NH_4-ZSM-5, TPA-ZSM-5, H-ZSM-5 atau logam lainnya untuk menunjukkan situs aktif asamnya (Dai *et al*., 2018; Xu *et al*., 2007).

Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5) menjadi tipe zeolit yang memiliki lubang saluran pada permukaan strukturnya. Zeolit ZSM-5 ditentukan struktur kristalinnya pada tahun 1978, karena ZSM-5 mempunyai struktur pori tiga dimensi yang unik, luas permukaan spesifik yang tinggi, selektivitas bentuk yang luar biasa, stabilitas hidrotermal yang tinggi dan kemampuannya mempertahankan asam. ZSM-5 sebagai katalis telah banyak digunakan dalam industri petrokimia, konversi batu bara dan sintesis kimiawi (Che *et al.*, 2019).Berdasarkan *International Zeolite Assosiassion* (IZA), data tentang zeolit tipe MFI dan ZSM-5 ditunjukkan pada Tabel 4.

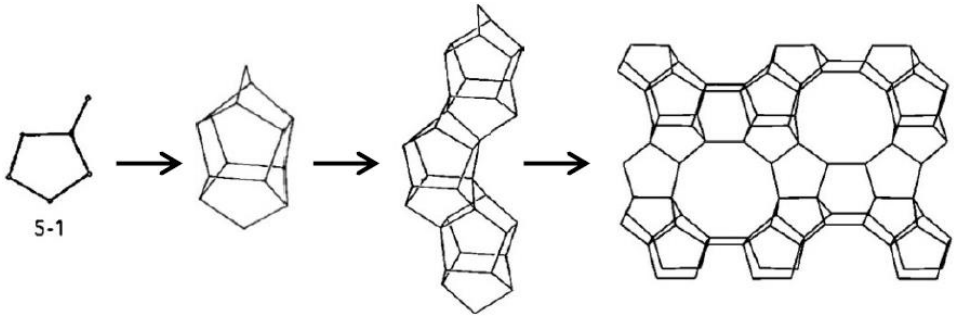
Zeolit ZSM-5 dibangun oleh unit $[5^8]$ dengan simetri *D2d* yang saling terhubung membentuk rantai pentasil. Rantai pentasil saling terhubung dengan yang lainnya melalui ikatan oksigen membentuk lembaran dengan sepuluh cincin. Lembar rantai pentasil yang berdekatan saling terhubung melalui ikatan oksigen membentuk kerangka tiga dimensi (Xu *et al*., 2007). Pada gambar 7 ditunjukkan mekanisme pembentukan struktur zeolit ZSM-5.

Tabel 4. Data Zeolit Tipe Kerangka MFI dan ZSM-5

Parameter	Nilai
Parameter sel	**α** = 20.090 Å b = 19.72 b = 19.738 Å c = 13.142 Å α = 90.000º β = 90.000º γ = 90.000º|
	5211.29 $Å^3$
Volume	0.0020
R_{DIS}	18.4 T/1000 $Å^3$
Densitas kerangka	10 6 5 4
Ukuran cincin	3-dimensi
Unit Pembangunan Sekunder	5-1
Parameter Sel	Ortorombik
Formula Kimia	$[Na^+{}_n(H_2O)16\|[Al_nSi_{96-n}O_{192}]$-**MFI**, n<27
Tipe pori (*Channels*)	{[100] **10** 5,1 × 5,5 ↔ [010] **10** 5,3 ×5,6}***
	 10 cincin dilihat dari [100]
	 10 cincin dilihat dari [010]

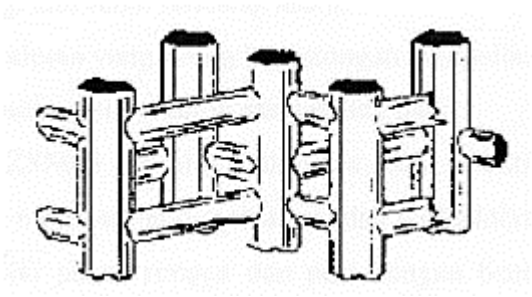
(Xu *et al.*, 2007)

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Zoubida and Hichem (2018), penyusunan unit pentasil menghasilkan struktur mikropori yang terdiri dari dua saluran yaitu saluran-saluran lurus yang dihubungkan oleh saluran-saluran sinusoidal di dalam zeolit MFI dan saluran pori elips, yang bentuk dan dimensinya bervariasi sesuai dengan rasio Si/Al. Zeolit ZSM-5 memiliki dua saluran yaitu saluran elips dan saluran sinusoidal yang masing-masing memiliki pori dengan ukuran 0,54 × 0,56 nm^2 dan 0,51 × 0,55 nm^2.



Gambar 7. Mekanisme pembentukan struktur zeolit ZSM-5 (Xu *et al*., 2007)

ZSM-5 dengan rasio Si/Al mendekati tak terhingga, saluran sinusoidal berbentuk silindris (diameter 0,54–0,56 nm) dan saluran kanan berbentuk elips dengan ukuran 0,51 × 0,55 nm. Karena memiliki struktur salurannya yang unik, stabilitas termal yang baik, keasaman, selektivitas bentuk, ZSM-5 telah dimanfaatkan sebagai adsorben dan katalis terutama dalam perengkahan katalitik, *dewaxing*, alkilasi, isomerisasi dan aromatisasi (Jia *et al*., 2019). Berikut sistem saluran Zeolit ZSM-5 pada Gambar 8.



Gambar 8. Sistem saluran Zeolit ZSM-5 (Satterfield, 1991)

Sifat fisik-kimia dan kinerja katalitik katalis HZSM-5 bergantung pada tiga faktor, (i) keasaman (sifat, kekuatan dan kepadatan), (ii) ukuran kristal, yang mempengaruhi difusi intrakristalin molekul reaktan, dan (iii) morfologi kristal. Parameter utama adalah keasaman, yang dapat dikontrol oleh variabel yang berbeda seperti komposisi gel sintesis, sifat cetakan, pH gel, suhu dan waktu *aging gel* dan kondisi perlakuan hidrotermal. Tetapi, terdapat hal yang harus diperhatikan apabila terjadi peningkatan keasaman pada ZSM-5, yaitu meningkatkan pembentukan kokas pada permukaan katalis, sehingga menyebabkan deaktivasi katalis dalam hal ini zeolit ZSM-5 walaupun kinerja

katalitiknya juga meningkat (Bai *et al*., 2019). Dengan demikian, dalam beberapa penelitian lebih berfokus pada pengontrolan morfologi dan ukuran kristal.

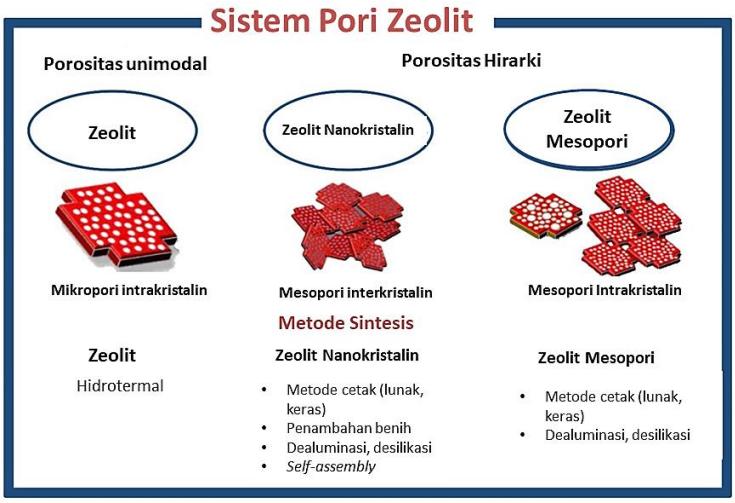
2.5. Zeolit Pori Hirarki

Zeolit pori hirarki merupakan salah satu jenis zeolit terdapat minimal dua tingkat porositas. Tingkat porositas sendiri terbagi dalam tiga jenis, yaitu mikropori (< 2 nm), mesopori (2-50 nm), dan makropori (>50 nm). Awalnya pada zeolit konvensional hanya memiliki mikroporositas yang dapat menyebabkan hambatan difusi untuk molekul besar. Molekul-molekul yang akan bereaksi relatif sulit untuk mencapai situs aktif bagian dalam pori, sehingga sebagian besar reaksi yang berlangsung terkatalisis pada permukaan luar zeolit. Namun, zeolit pori hirarki saat ini lebih diminati karena digunakan sebagai katalis yang mampu menyelesaikan masalah pada industri petrokimia dan kimia seperti menghasilkan banyak arang (*cokes*), arang ini dapat menutup pori zeolit sehingga terjadi penurunan aktivitas yang cukup signifikan (Kadja dkk, 2013).

Selain itu, masalah yang juga ditemukan pada reaksi katalitik ini menyangkut pada hambatan difusi molekul, deaktivasi katalis, rendahnya rendemen produk dan selektivitas produk. Zeolit pori hirarki menjadi solusi karena memiliki pori tambahan yang berskala mesopori(>2 nm) selain keberadaan pori mikro (<1 nm). Peréz-Ramírez *et al*. (2009) melaporkan penelitian dengan menggabungkan mikroporositas dengan jaringan mesopori tambahan yang bersifat inter atau intrakristalin. Penambahan porositas yang lebih besar dapat berupa mesopori intrakristalin, mesopori interkristalin (Maghfirah *et al*., 2020).

Zeolit hirarki tidak hanya memiliki mikroporisitas, tetapi juga memiliki mesoporositas atau bahkan makroporositas. Namun, umumnya porositas sekunder zeolit hirarki berada pada kisaran mesopori. Tujuan penambahan mesoporositas pada permukaan kristal zeolit adalah untuk meningkatkan difusivitas molekuler dan laju reaksi proses yang dikatalisasi. Oleh sebab itu, dibutuhkan pengendalian secara hati-hati kondisi sintesis, seperti konsentrasi dan nilai pH larutan prekursor, atau urutan pembuatan campuran aluminat dan silikat agar zeolit pori hirarki dapat

diperoleh. Macam porisitas zeolit dan metode pembentukannya ditunjukan pada Gambar 9.



Gambar 9. Macam porisitas zeolit dan metode pembentukannya (Jia *et al*., 2019)

Pan *et al*. (2019) melaporkan bahwa zeolit pori hirarki memfasilitasi molekul-molekul berukuran besar untuk dapat masuk ke dalam situs aktif pada struktur kristal zeolit, sementara itu, keasaman dan kristalinitas zeolit dapat tetap dipertahankan. Selama reaksi katalitik, reaktan masuk ke dalam situs aktif melalui saluran mesopori untuk menjalankan reaksi katalitik yang kemudian dihasilkan produk yang keluar melalui saluran mesopori. Adanya pori hirarki mengurangi keterbatasan difusi pada zeolit mikropori. Hasilnya, reaktivitas zeolit meningkat, selektivitas yang lebih tinggi terhadap produk dan pembentukan *cokes* (kokas) berkurang (Rilyanti dkk, 2020).

2.6. Sintesis Pori Hirarki

Jia *et al*., (2019) menyatakan bahwa metode sintesis zeolit hirarki diklasifikasikan menjadi dua rute sintesis yaitu *bottom up* dan *top down*. Metode *bottom up* meliputi cetak keras dan cetak lunak dengan *post-pretreatment* yang terdiri dari dealuminasi dan desilikasi dikategorikan sebagai strategi *top down*. Sebagian besar metode sintesis yang dikenal saat ini menggunakan cetakan mesopori untuk mengontrol pembentukan mesoporitas tambahan. Namun, mesoporositas juga

dapat terjadi pada bahan zeolit tanpa cetakan. Jika menggunakan metode cetak, digunakan suatu mesoporogen (agen pengarah mesopori) agar kristal zeolit yang tercetak memiliki porositas tambahan dengan ukuran meso atau makro. Terdapat dua jenis metode cetak, yaitu metode cetak keras (*hard templating*) dan metode cetak lunak (*soft templating*).

Metode cetak keras (*hard templating*) dilakukan dengan menambahkan material padat dengan struktur kaku ke dalam gel zeolit yang bertindak sebagai mesoporegen selama proses kristalisasi zeolit. Penghilangan cetakan keras dengan proses kalsinasi. Cetakan keras bersifat kaku dan hanya dapat berinteraksi secara fisik dengan sumber anorganik sambil berfungsi sebagai pengarah mesoporositas (He *et al*., 2016). Salah satu jenis cetakan keras yang banyak diteliti ialah material karbon. Macam-macam material karbon yang digunakan sebagai cetakan keras yaitu nanopartikel karbon, *nanotube*, *nanofiber*, dan karbon mesopori. Umumnya, material hirarki yang disintesis dengan cetakan karbon memiliki karakteristik zeolit intrinsik dan distribusi ukuran mesopori yang baik, tetapi stabilitas hidrotermal dan interkonektivitas pori rendah (Bai *et al*., 2019). Selain itu, penggunaan karbon membutuhkan biaya yang relatif besar dan mengkonsumsi energi dan gas yang cukup tinggi selama proses karbonisasi yang berpotensi pada habisnya produk sintesis. Hal ini karena karbon bersifat sangat hidrofobik sehingga sulit dipisahkan dari dari ZSM-5 (Kerstens *et al*., 2020).

Pada metode cetak lunak (*soft templating*) menggunakan kumpulan dari supramolekul, seperti misel surfaktan dan polimer sebagai mesoporogen. Keuntungan menggunakan misel sebagai mesoporogen, yaitu struktur misel yang terbentuk dapat direkayasa dengan mengatur pemilihan surfaktan berdasarkan muatan, gugus fungsi, maupun *packing parameter* (Kadja dkk, 2013) . Pada metode ini mesoporogen tidak hanya bertindak sebagai pengarah struktur tetapi juga berinteraksi secara kimiawi dengan prekursor anorganik. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Kerstens *et al*. (2020) melaporkan mesopori zeolit terbentuk setelah mesoporogen dihilangkan dengan proses kalsinasi.

2.7. Bio-mesoporogen

Penggunaan material karbon sebagai cetakan keras tidak berkelanjutan karena selama karbonisasi mengkonsumsi energi yang besar dan menghasilkan emisi gas rumah kaca yang tinggi. Hal ini menyebabkan para peneliti dalam beberapa tahun terakhir mencoba untuk menggunakan bahan yang ramah lingkungan, berkelanjutan, relatif murah dan umumnya berasal dari bahan alami seperti sukrosa, pati, dan nanopartikel kalsium karbonat, sebagai cetakan keras untuk menyiapkan zeolit hirarki (Pan *et al*., 2019).

Banyak bahan telah dikembangkan sebagai mesoporogen untuk sintesis zeolit hirarki, tergantung pada interaksi cetakan dengan prekursor zeolit yang dapat dibagi lagi menjadi cetakan keras dan cetakan lunak (Pan *et al*., 2019). Dalam metode ini, senyawa organik digunakan sebagai cetakan sekunder atau agen penghasil mesopori (mesoporogen) untuk mengarahkan pembentukan meso- atau makroporositas (Maghfirah *et al*., 2020).

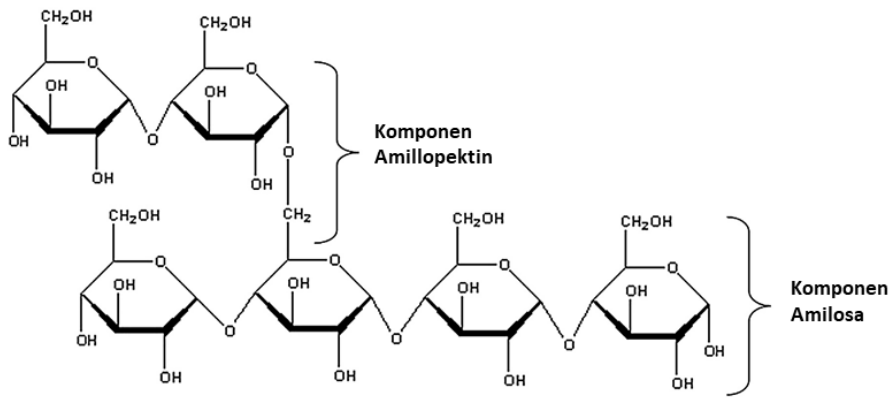
Tabel 5. Rangkuman penggunaan bio-mesoporogen dalam sintesis ZSM-5

Mesoporogen	Jenis Pori	Ukuran pori (nm)	Referensi
N-doped carboneous	Intrakristalin	12-16	(Dai *et al.*, 2018)
Sukrosa	Intrakristalin	10	(Chen *et al*., 2018)
Sukrosa	Intrakristalin	25-55	(Zang *et al*., 2018)
Glukosa	Intrakristalin	2,3-7,2	(Nandan *et al*., 2014)
Sukrosa, Selulosa, Pati	Intrakristalin	Sukrosa=3,52 Selulosa=3,69 Pati= 4,90	(Che *et al*., 2019)
Asam amino L-lisin	Intrakristalin	40	(Yang and Yu, 2019)
$CaCO_3$	Intrakristalin	50-100	(Zhu *et al*., 2008)

Penelitian yang dilakukan Chen *et al*. (2019) berhasil mensintesis ZSM-5 pori hirarki menggunakan sukrosa sebagai bio-mesoporogen melalui metode pra-kristalisasi dan *dry gel conversion*. Hasil sintesis ZSM-5 dikarakterisasi

menggunakan XRD, BET, dan SEM diperoleh semua ZSM-5 dengan pori mikro dan meso serta nilai luas permukaan dan volume mesopori meningkat dengan bertambahnya rasio sukrosa/SiO_2. Rangkuman penggunaan berbagai bio-mesoporogen dalam sintesis ZSM-5 untuk menghasilkan mesopori dapat dilihat pada Tabel 5.

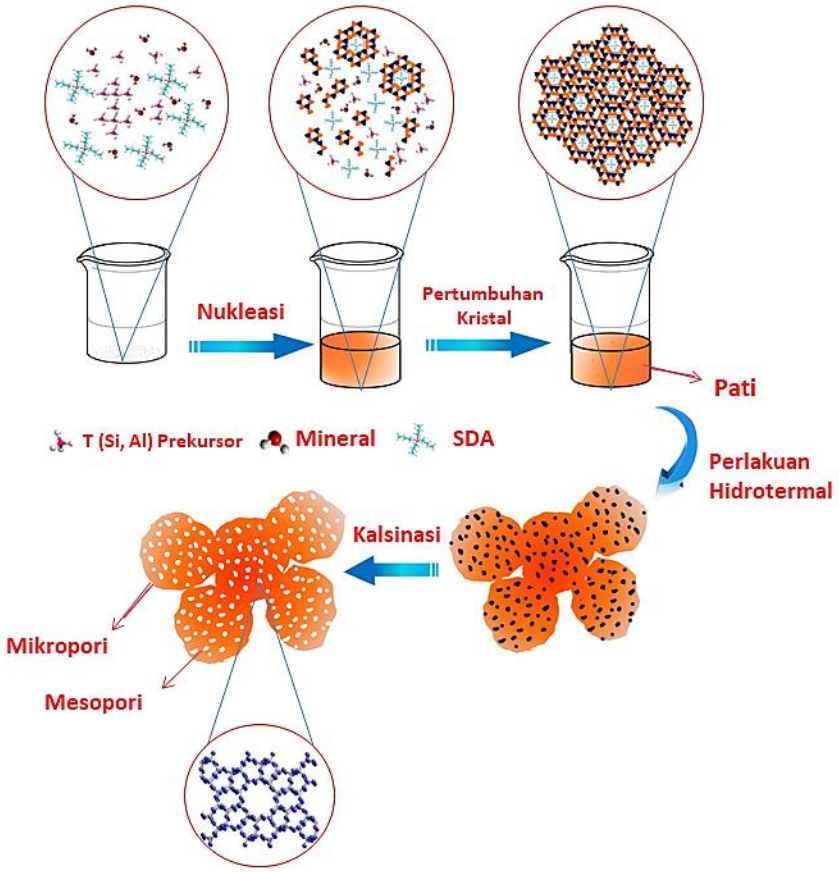
Pati merupakan polisakarida utama pada tumbuhan. Pati memiliki ukuran partikel berkisar 0,1-200 µm dan berbentuk granula (butiran). Selain itu, pati memiliki struktur semi-kristalin dengan kristalinitas bervariasi dari 5 hingga 45%. Secara kimiawi terdiri dari dua polimer amilosa dan amilopektin yang tersimpan dalam bentuk granula. Amilosa sendiri merupakan polisakarida rantai linier dengan berat molekul 1,03-4,89 x 10^5 Da, polimer ini tersusun dari glukosa sebagai monomernya yang terhubung melalui ikatan α-1-4-glikosidik. Sedangkan amilopektin polisakarida dengan berat molekul sebesar 7,08-9,88 x 10^7 Da dan memiliki rantai bercabang.terbentuk dari ikatan α 1-6-glikosidik. Umumnya komposisi amilosa dalam pati hanya sebesar 20-30% lebih kecil dibandingkan dengan amilopektin yang mencapai 70-80% (Cornejo *et al*., 2018). Struktur pati ditunjukan pada Gambar 10.



Gambar 10. Struktur dasar pati terdiri dari amilosa dan amilopektin (Cornejo *et al*., 2018)

Para peneliti telah banyak mengembangkan pati yang dimanfaatkan sebagai mesoporogen pada sintesis zeolit hirarki dalam beberapa tahun terakhir.Penggunaan pati sebagai mesoporogen jauh lebih menguntungkan

dibandingkan material karbon, karena ditinjau dari harganya pati relatif murah, mudah didapatkan, memiliki struktur kompleks yang memungkinkan untuk mensintesis material dengan dengan struktur dan morfologi yang unik, dan tentunya pati bersifat ramah lingkungan (Che *et al*., 2019). Pati memiliki gugus hidroksil sangat melimpah, yang membuatnya mudah terdispersi ke dalam larutan sintesis. Gugus hidroksil tersebut akan berinterkasi dengan gugus hidroksil pada zeolit melalui ikatan hidrogen dan setelah kalsinasi didapatkan mesopori zeolit (Wang *et al*., 2009). Sabarish and Unnikrishnan (2019) melaporkan penggunaan pati sebagai bio-mesoporogen yang ditunjukkan pada Gambar 11 skema pembuatannya dalam sintesis ZSM-5.



Gambar 11. Skema pembentukan mesopori ZSM-5 (Sabarish dan Unnikrishnan, 2019)

2.8. Sintesis Zeolit dengan *Seed Assisted*

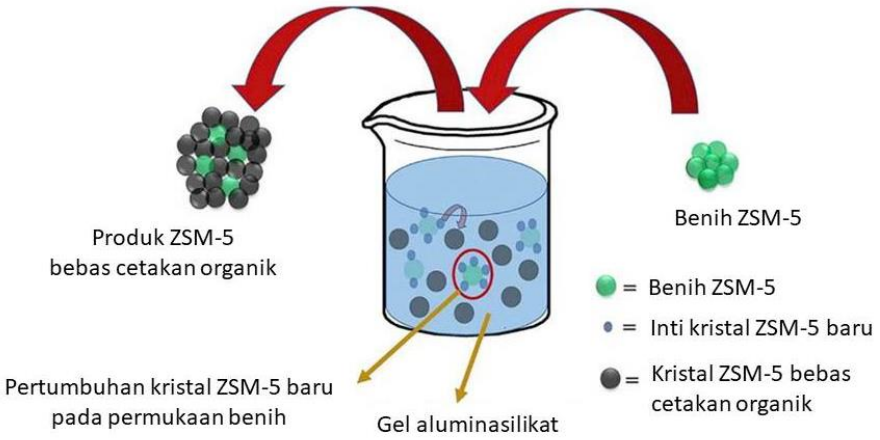
ZSM-5 disintesis menggunakan cetakan organik seperti kation tetrapropilamonium, baik dalam bentuk hidroksida (TPAOH) atau dalam bentuk garam bromida (TPABr), atau campuran garam dan hidroksida sebagai agen pengarah struktur karena dapat membentuk dan menstabilkan kerangka zeolit. Namun, panggunaan cetakan organik sebagai agen pengarah struktur membutuhkan biaya produksi yang relatif mahal dan juga menyebabkan emisi gas berbahaya seperti NO_x dan CO_2 sebagai akibat dari penghilangan cetakan organik pada proses kalsinasi (Javdani *et al*., 2019).

Javdani *et al*. (2019) juga melaporkan untuk mengatasi permasalahan tersebut maka dikembangkan sintesis zeolit dengan metode pembenihan (*seed assisted*) yang dapat mengurangi penggunaan cetakan organik pada sintesis zeolit. Metode ini memiliki keuntungan seperti waktu sintesis lebih singkat, arah sintesis menuju fase yang diinginkan dengan kemurnian lebih tinggi dan dapat mengendalikan ukuran partikel zeolit. Selain itu, laju kristalisasi akan meningkat sehingga mempersingkat waktu kristalisasi dengan menambahkan kristal benih ke dalam gel zeolit. Oleh karena itu, metode pembenihan membuka perspektif baru dalam pendekatan sintesis yang jauh lebih ekonomis dan ramah lingkungan untuk zeolit ZSM-5.

Jia *et al*., (2019) menyatakan ZSM-5 yang mengandung empat unit bangunan MOR, MFI, MEL, dan CAS, dapat disintesis dengan penambahan benih ZSM-5 ke dalam gel zeolit bebas cetakan organik. ZSM-5 yang mengandung unit pembangun MOR yang diperlukan untuk membentuk kerangka MFI dilakukan penambahan benih ke dalam gel zeolit. Sebaliknya, mordenit yang mengandung unit penyusun komposit MOR untuk memperoleh produk mordenit dapat dilakukan tanpa penambahan benih. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Javdani *et al*., (2019) melaporkan sintesis ZSM-5 dengan metode *seed assisted* berlangsung dalam kondisi hidrotermal dan sistem akhir biasanya berupa hidrogel aluminosilikat yang berkembang di bawah pengaruh gabungan mineralisasi dan agen pengarah struktur. Pada metode pembenihan proses kristalisasi terdiri dari

dua tahap. Pertama, proses nukleasi terjadi pada permukaan kristal benih dan populasi baru inti diproduksi dalam campuran sintesis melalui agregat kristal pada kristal benih. Setelah nukleasi, pertumbuhan kristal terjadi pada permukaan luar benih. Menurut Nada and Larsen (2016), setidaknya terdapat empat persyaratan untuk sintesis zeolit yang berhasil dengan metode *seed assisted* : (a) benih zeolit tidak boleh larut sepenuhnya sebelum dimulainya pertumbuhan kristal selama perlakuan hidrotermal, (b) nukleasi spontan dari fase kristal lainnya tidak boleh terjadi sebelum selesainya pertumbuhan kristal zeolit target, (c) permukaan kristal benih harus terkena fase cair dan prekursor harus mengakses permukaan kristal benih, dan (d) komposisi kimia dari gel reaktan dan benihnya harus dioptimalkan.

Sintesis ZSM-5 dengan metode *seed assisted* bebas cetakan organik menggunakan sumber alkali seperti NaOH yang bertindak sebagai agen pengarah struktur (SDA). Pada teknik sintesis ini, benih ZSM-5 disintesis menggunakan metode hidrotermal konvensional dengan cetakan organik, kemudian sejumlah benih hasil sintesis ditambahkan ke gel reaktan bebas cetakan organik untuk membentuk zeolit ZSM-5. Mekanisme sintesis ZSM-5 bebas cetakan organik dengan metode *seed assisted* ditunjukkan pada Gambar 12.



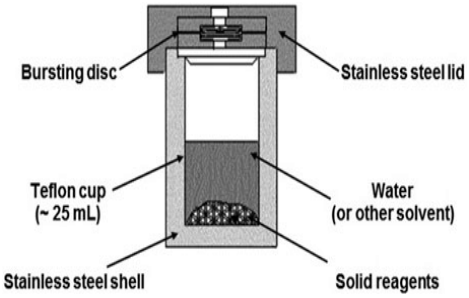
Gambar 12. Mekanisme sintesis ZSM-5 bebas cetakan organik dengan metode *seed assisted* (Nada dan Larsen, 2016)

Pada penelitian yang dilakukan oleh Yue *et al.,* (2018) sintesis zeolit ZSM-5 menggunakan benih dengan penambahan alumina ke dalam suspensi gel pada variasi suhu (160, 175, dan 190^{0}C) dan variasi konsentrasi benih (0,7; 1.0; dan 1.3

wt%) menghasilkan optimasi sintesis zeolit pada suhu 175^0C dan konsentrasi benih sebanyak 1,0 wt% dilihat dari kristalinitas hasil puncak 2θ dan ukuran pori pada lapisan permukaan zeolit yang telah dikarakterisasi. Hamidzadeh *et al.*, (2018) juga melaporkan bahwa ZSM-5 dengan *seed assisted* menghasilkan kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan ZSM-5 konvensional. Kemudian, semakin tinggi rasio TPAOH/*seed*, maka semakin kecil ukuran benih. Dengan penambahan benih pun, laju pertumbuhan kristal semakin meningkat sebanding dengan meningkatnya agregat zeolit ZSM-5. Selain itu, keasaman di permukaannya pun tidak berubah secara signifikan sementara rasio situs asam dan rasio TPAOH/*seed* ditingkatkan.

2.8.1. Metode Hidrotermal

Sintesis dengan metode hidrotermal dapat meningkatkan kemampuan efektivitas solvasi air, meningkatkan kelarutan reaktan dan peleburan dari gel primer yang terbentuk pada tahap pertama serta mengakibatkan peningkatan nukleasi dan laju kristalisasi (Cejka *et al*., 2007). Sintesis secara hidrotermal biasanya terjadi dalam pelarut air dengan kondisi suhu dan tekanan yang tinggi (>100 °C, >1 bar). Reaksi hidrotermal dilakukan pada suhu tinggi (lebih dari 100˚C) dalam autoklaf yang berfungsi menjaga laju penguapan sama dengan laju kondensasi. Alat autoklaf dapat dilihat pada Gambar 13. Reaksi kondensasi, yaitu reaksi pemutusan dan pembentukan ikatan baru Si, Al-O- Si, Al yang dikatalisis oleh ion hidroksil menghasilkan ikatan penyusun material kristalin terjadi pada campuran larutan (Cundy and Cox, 2005). Keadaan hidrotermal memiliki sifat fisik yang spesifik, solvasi dan tekanan tinggi, serta transport massa pelarut yang tinggi. Selain itu, keuntungan menggunakan jenis sintesis hidrotermal adalah diperoleh kristal tunggal yang lebih besar, lebih murni dan bebas dislokasi, serta struktur yang terbuka (Cejka *et al*., 2007).

a) b) 

Gambar 13. a) Teflon-autoklaf (alat sintesis secara hidrotermal) b) skema bagian-bagian teflon-autoklaf (Faidah, 2021)

Pada sintesis hidrotermal semua reaktan dicampur dan dilarutkan dalam gel bersifat basa dalam autoklaf pada suhu yang dapat disesuaikan. Pada tahap kristalisasi, inti zeolit kristalin akan mulai tumbuh dan akhirnya semua bahan *amorf* diubah menjadi zeolit (Cundy and Cox, 2005).

Pertumbuhan kristal zeolit sangat dipengaruhi oleh suhu kristalisasi. Kenaikan suhu akan meningkatkan laju nukleasi dan laju pertumbuhan kristal, khususnya laju pertumbuhan kristal selama laju nukleasi. Dengan demikian, laju pertumbuhan yang lebih tinggi akan membentuk kristal yang lebih besar (Bai *et al*., 2019). Nada and Larsen (2016) telah melaporkan pengaruh variasi waktu pada sintesis ZSM-5 melalui teknik pembenihan. Sintesis dilakukan dengan menambahkan benih ZSM-5 sebanyak 0,35% ke dalam gel prekursor yang selanjutnya disintesis secara hidrotermal pada suhu 150, 165 dan 180 °C selama 24 jam. Hasil diperoleh pada suhu 150°C kristal zeolit belum terbentuk, baru pada suhu 165°C kristal ZSM-5 terbentuk sepenuhnya dengan kristalinitas yang baik (92%). Pada peningkatan suhu sebesar 180°C kristalinitas yang tidak jauh berbeda.

2.9. Katalis

Katalis diperkenalkan oleh Baron J. J. Berzelius sebagai suatu zat atau substansi yang dapat mempercepat dan menurunkan energi aktivasi dalam reaksi kimia tanpa mengalami perubahan secara kimiawi pada akhir reaksi.Secara garis besar, katalis mempunyai tiga fungsi yaitu : (1) aktivitas untuk memacu laju reaksi (2)

selektivitas untuk mengarahkan suatu reaksi menghasilkan produk tertentu (3) stabilitas untuk menahan hal-hal yang dapat mengakibatkan terjadinya deaktivasi katalis.

Secara umum, katalis dikelompokkan dalam dua kelompok besar yaitu katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa sama (umumnya cair) dengan reaktan dan produk, sehingga sulit dilakukan pemisahan dan memiliki efek tidak ramah lingkungan karena bersifat korosif.Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa berbeda (umumnya padat) dengan reaktan, sehingga dapat dilakukan pemisahan untuk digunakan kembali (Chen *et al*., 2018).

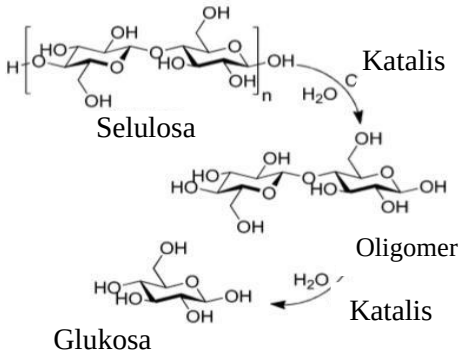
Megawati *et al*., (2018) mempelajari zeolit ZSM-5 mesopori sebagai katalis heterogen asam dengan metode desilikasi yang diaplikasikan sebagai katalis reaksi siklisasi *Diels-Alder* antara isoprena dan metilakrilat, reaksi konversi metanol menjadi olefin, reaksi alkilasi *Friedel-Crafts* dari anisol, dan reaksi klorinasi dari iodobenzena dengan asam trikloroisosianurat (TCCA).

Zeolit ZSM-5 memiliki sifat-sifat ideal sebagai katalis heterogen asam yaitu : (1) memiliki kation yang dapat dipertukarkan sebagai situs aktif pada struktur kerangka zeolit ZSM-5. (2) memiliki situs aktif asam yang besar apabila dipertukarkan oleh kation H^+. (3) memiliki diameter pori yang relatif kecil sehingga keselektifan terhadap reaktan dan produk tertentu tinggi.

2.10. Reaksi Hidrolisis

Hidrolisis merupakan reaksi kimia yang memecah molekul menjadi dua bagian dengan menggunakan molekul air (H_2O), dengan tujuan untuk mengkonversi polisakarida menjadi beberapa monomer yang lebih sederhana. Satu bagian dari molekul memiliki ion hidrogen (H^+) dan bagian lain memiliki ion hidroksil (OH^-). Umumnya hidrolisis ini terjadi saat garam dari asam lemah atau basa lemah (atau keduanya) terlarut di dalam air (Hue *et al.*, 2015) dan termasuk reaksi endoterm

yang memerlukan kalor (Chen *et al.*, 2019). Skema reaksi hidrolisis selulosa ditunjukkan pada Gambar 14.



Gambar 14. Skema hidrolisis selulosa menjadi glukosa (Abidin *et al.*, 2014)

Secara umum proses hidrolisis menggunakan enzim dan katalis homogen asam yang berfasa sama dengan reaktan (misalnya H_2SO_4 dan HCl) untuk menghasilkan glukosa dan dianggap cukup efektif karena dapat menembus ke dalam matriks selulosa yang heterogen. Nugrahini *et al*. (2016) pun membuktikan hidrolisis secara enzimatis tidak terjadi degradasi gula hasil hidrolisis, dapat berlangsung pada suhu rendah, dan memberikan hasil yang lebih tinggi dengan hasil hidrolisis dihasilkan pada konsentrasi enzim selulase 1% selama 124 jam. Sebaliknya dengan senyawa asam homogen, waktu dan performa reaksi berjalan dengan cepat dengan suhu lebih tinggi namun memiliki kelemahan yaitu sifatnya lebih korosif, menyisakan limbah cair yang bersifat asam dan sulit didaur ulang, serta banyak membentuk produk samping seperti furfural.

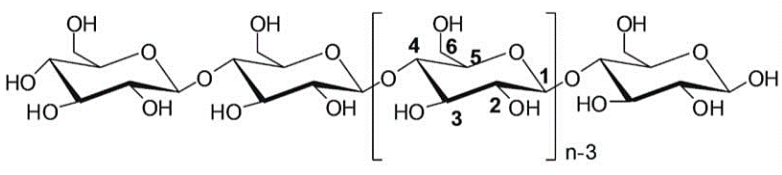
Oleh karena itu, dilakukan penelitian oleh Intaramas *et al.* (2018), yaitu hidrolisis selulosa yang dikatalisis oleh katalis asam padat untuk menghasilkan glukosa dengan tiga langkah, yaitu protonasi oksigen glikosidik, pemisahan ikatan glikosidik dan serangan nukleofilik air. Hal tersebut dapat dilihat reaksi hidrolisis pada Persamaan 4 dibantu dengan katalis heterogen yang tidak kalah populer dan lebih disukai untuk dikembangkan karena memiliki karakteristik yang disinyalir mampu memperbaiki kekurangan senyawa asam cair maupun enzim sehingga menghasilkan reaksi yang lebih efektif, ramah lingkungan, dapat digunakan kembali serta kemudahannya ketika dipisahkan dari produk.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow n(C_6H_{12}O_6) \quad (4)$$

Selulosa (air) Glukosa

2.10.1. Selulosa

Selulosa merupakan polimer glukosa yang membentuk rantai linier yang dihubungkan oleh ikatan β-1,4 glikosidik dengan rumus molekul $(C_6H_{10}O_5)n$. Struktur yang linier menyebabkan selulosa bersifat kristalin dan tidak mudah larut. Selulosa tidak mudah didegradasi secara kimia maupun mekanis. Selulosa ialah salah satu polisakarida dengan kelimpahan yang besar. Kemudahan konversi selulosa menjadi glukosa menjadikan selulosa sebagai bahan baku yang menjanjikan dalam reaksi hidrolisis untuk menghasilkan glukosa (Zeng and Pan, 2020). Struktur selulosa dapat dilihat pada Gambar 15.



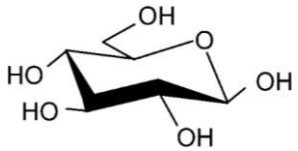
Gambar 15. Struktur selulosa (Zeng and Pan, 2020)

Pada unit penyusun selulosa terdapat ikatan hidrogen dan gaya Van der Waals sebagai penghubung rantai lurus selobiosa yang merupakan unit keterulangan dalam molekul selulosa sebanyak dua unit gula (D-glukosa) (Peréz-Ramírez *et al*., 2009). Adanya ikatan hidrogen serta gaya van der Waals, menyebabkan struktur selulosa dapat tersusun secara teratur dan membentuk daerah kristalin. Selulosa mengandung sekitar 50-90% bagian berkristal dan sisanya bagian amorf.Di samping itu, juga terbentuk rangkaian struktur yang tidak tersusun secara teratur yang akan membentuk daerah nonkristalin atau amorf. (Aspromonte *et al.*, 2019).

Selain itu, adanya interaksi Van der Waals dan ikatan hidrogen yang terjadi pada intramolekuler dan intermolekuler pada selulosa juga menjadikan selulosa stabil secara kimia, memiliki struktur yang kaku, dan tak larut dalam pelarut air maupun pelarut non-organik sehingga pre-treatment pada selulosa memainkan peranan yang penting pada keberhasilan konversi selulosa.

2.10.2. Glukosa

Glukosa merupakan monosakarida yang paling berlimpah di alam dan memiliki rumus molekul $C_6H_{12}O_6$ (Mr: 180,18 g/mol). Glukosa ialah aldehida polihidroksi lima karbon dan satu oksigennya membentuk cincin piranosa, bentuk paling stabil untuk aldose berkarbon enam. Gula ditemukan dalam berbagai jenis buah-buahan dan sayuran, mereka juga digunakan secara komersial sebagai aditif untuk meningkatkan rasa makanan dan minuman olahan. Struktur glukosa ditunjukkan pada Gambar 16 berikut.



Gambar 16. Struktur glukosa (Zeng and Pan, 2020)

Beberapa tahun terakhir, transformasi selektif selulosa menjadi glukosa telah menarik banyak perhatian terutama dalam bidang *biorefinery* (Hu *et al*., 2015). Hal ini disebabkan karena glukosa merupakan starting material yang dapat dikonversi menjadi bahan bakar seperti bioetanol, biogas, ataupun bahan kimia berkualitas tinggi seperti 5-HMF dan asam levulinat (Sivamani and Baskar, 2018). Namun penggunaan katalis asam padat pada hidrolisis selulosa tidak hanya mengubahnya menjadi glukosa tetapi juga dehidrasi glukosa menjadi 5-hidroksimetilfurfural dan produk samping lainnya, khususnya pada suhu tinggi yang biasanya diperlukan untuk mempercepat hidrolisis selulosa oleh asam padat (Zeng and Pan, 2020). Maka dari itu, glukosa dapat diproduksi dari selulosa dengan memutus ikatan β-1,4-glikosidik melalui proses hidrolisis yakni, pemecahan suatu molekul karena pengikatan air, menghasilkan molekul-molekul yang lebih kecil (Adeks *et al.*, 2016) dengan katalis asam atau enzim (selulase).

2.10.3. Kulit Singkong

Berdasarkan data Badan Pusat Statistik (2018) ketersediaan singkong di Provinsi Lampung dapat dikatakan cukup besar dengan produktivitas singkong cenderung mengalami peningkatan signifikan dengan peningkatan luas panen sekitar 22,99 % menjadi 256,632 hektar serta laju pertumbuhan sebesar 1,5% per tahun dan jumlah panen yang mencapai sekitar 6,68 juta ton. Pada tanaman singkong, polisakarida misalnya pati, selulosa, dan hemiselulosa dapat ditemukan dalam berbagai bagian tanaman singkong seperti akar, batang, dan kulit (Sivamani and Baskar, 2018). Akan tetapi, meningkatnya produksi yang sebanding dengan meningkatnya pengolahan singkong menyebabkan limbah yang dihasilkan semakin banyak. Kulit singkong menjadi produk limbah utama aktivitas pengolahan singkong dapat menimbulkan akibat buruk terhadap lingkungan dengan pengelolaan limbah yang hanya dibiarkan membusuk maupun dibakar (Abidin *et al.*, 2014).

Oleh karena itu, penelitian yang telah dilakukan Widiarto (2017) membuktikan kandungan selulosa yang berada dalam kulit singkong cukup menjanjikan untuk digunakan sebagai sumber selulosa. Metode ekstraksi selulosa dari kulit singkong menggunakan larutan alkali berhasil mengisolasi selulosa dengan %*yield* sebesar 17,8% dan kemurnian yang mencapai 93,24%. Selain itu, kulit singkong sendiri dapat dengan mudah ditemukan sebagai limbah dalam jumlah besar. Penggunaan kulit singkong sebagai bahan baku reaksi hidrolisis diharapkan mampu mengoptimalkan pemanfaatan limbah kulit singkong dan meningkatkan nilai ekonomisnya.

2.11. Instrumen Karakterisasi

2.11.1. *X-Ray Fluoresence* (XRF)

Analisis XRF diperlukan untuk identifikasi konsentrasi elemen yang ada pada padatan, bubuk, ataupun sample cair. XRF merupakan teknik analisa non-destruktif untuk menentukan komposisi kimia beserta konsentrasi unsur-unsur

yang terkandung dalam suatu sampel dengan menggunakan metode spektrometri, umumnya unsur dalam mineral atau batuan. Analisis unsur dilakukan secara kualitatif maupun kuantitatif. Analisis kualitatif dilakukan untuk menganalisis jenis unsur yang terkandung dalam bahan sedangkan analisis kuantitatif dilakukan untuk menentukan konsentrasi unsur dalam bahan (Jenkin *et al.*, 1995).

Prinsip kerja XRF adalah foton yang memiliki energi tinggi menyebabkan elektron tersebut berpindah ke lapisan kulit luarnya. Pada saat yang bersamaan, kulit dalam terjadi kekosongan elektron dan menyebabkan keadaan yang tidak stabil sehingga elektron dari kulit di atasnya berpindah mengisi kekosongan dengan mengemisikan sinar (*fluorescence*), dengan perbedaan energi dari kedua keadaan dan panjang gelombang sinar yang diemisikan sebanding dengan karakteristik dan konsentrasi dari tiap elemen. Hasil XRF berupa spektrum hubungan antara energi eksitasi dan intensitas sinar-X. Energi eksitasi menunjukkan unsur penyusun sampel dan intensitas menunjukkan nilai kuantitatif.

Analisis XRF telah digunakan pada penelitian Channoy *et al.* (2018) untuk menentukan komposisi kimia yang terkandung dalam SCBA. Data yang dihasilkan pada analisi XRF berupa data kualitatif dan kuntitatif unsur-unsur kimia penyusun SCBA seperti ditunjukan pada Tabel 6. Silika merupakan komposisi terbesar dalam SCBA sebesar 80,81%.

Tabel 6. Komposisi kimia SCBA

Komponen Kimia	Berat (wt%)
SiO_2	80,81
Al_2O_3	4,29
MgO	2,17
P_2O_5	1,84
SO_3	1,69
K_2O	2,54
CaO	3,39
Fe_2O_3	2,4

(Channoy *et al*., 2018)

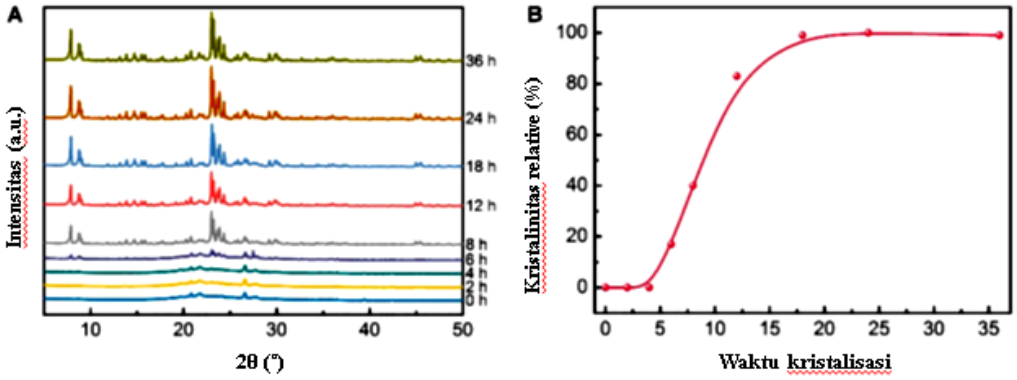
2.11.2. *X-Ray Diffraction* (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) adalah metode karakterisasi yang digunakan untuk mengetahui ciri utama kristal, seperti parameter kisi dan tipe struktur. Selain itu, juga dimanfaatkan untuk mengetahui rincian lain seperti susunan berbagai jenis atom dalam kristal dan orientasi kristal.Analisis menggunakan alat difraktometer sinar-X didasarkan pada pola difraksi dari paduan atau senyawa yang dihasilkan oleh proses difraksi, ukuran panjang gelombang sinar-X harus tidak berbeda jauh dengan jarak antar atom di dalam kristal, sehingga pola berulang dari kisi kristal akan berfungsi seolah-olah seperti kisi difraksi untuk panjang gelombang sinar-X. (Scarlett and Madsen, 2018).

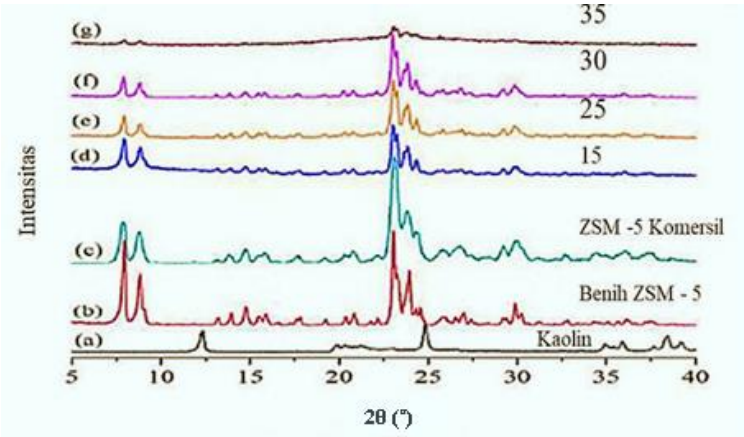
Prinsip kerja XRD secara umum yaitu XRD terdiri dari tiga bagian utama, yaitu tabung sinar-X, tempat objek yang diteliti, dan detektor sinar-X. Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X di jatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Semakin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, maka semakin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Setiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material (Masruroh *et al*., 2013).

Zeolit ZSM-5 yang dianalisis menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui fasa kristal dan amorf secara kualitatif maupun kuantitatif, persen kristalinitas, dan struktur kristal. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Yue *et al*. (2018) telah mengkarakterisasi ZSM-5 yang disintesis zeolit alam melalui penambahan benih ZSM-5 komersil.Sintesis berlangsung secara hidrotermal pada variasi waktu kristalisasi 0-36 jam pada suhu 170°C. Berdasarkan pola difraktogram kristal ZSM-5 belum terbentuk pada 0-4 jam waktu sintesis, baru pada sintesis selama 6 jam muncul puncak karakteristik MFI pada 2θ 8.0; 9.0; 14.8; 22.9; 24.0 dan 29.8°

dengan intensitas rendah,ini mengindikasi bahwa kristal ZSM-5 baru akan terbentuk. Sintesis selama 18 jam menghasilkan ZSM-5 dengan kristalinitas tinggi. Kritalinitas stabil pada 24 dan 36 jam, sehingga dapat disimpulkan ZSM-5 terbentuk sempurna pada pemanasan selama 18 jam. Pola difraktogram dan kurva kristalinitas terhadap waktu sintesis ditunjukkan pada Gambar 17 dan Gambar 18.



Gambar 17. Pola XRD dari ZSM-5 yang disintesis pada periode waktu kristalisasi yang berbeda (a) dan kurva kinetik kristalisasi (b) (Yue *et al*., 2018)



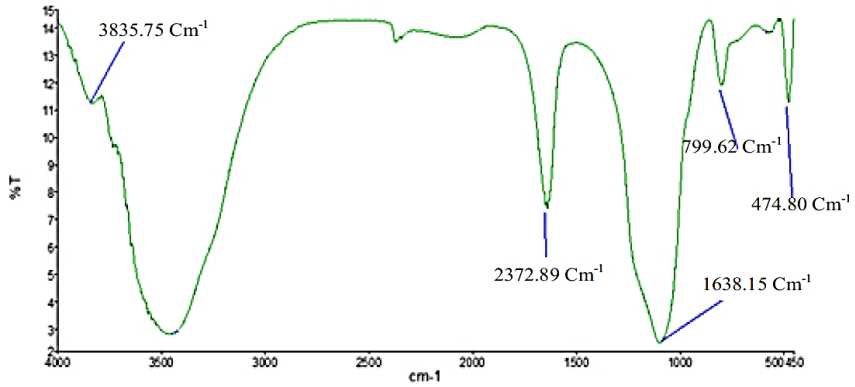
Gambar 18. Difraktrogram XRD ZSM – 5 dengan berbagai perbandingan rasio molar H_2O/SiO_2 (He *et al.*, 2016)

2.11.3. *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Spektroskopi Inframerah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik. Penyerapan gelombang elektromagnetik dapat menyebabkan terjadinya eksitasi tingkat-tingkat energi dalam molekul berupa eksitasi elektronik, vibrasi atau rotasi. Pembagian daerah panjang gelombang sinar inframerah terbagi dalam daerah IR dekat (14290-4000 cm-1), IR jauh (700-200 cm-1) dan IR tengah(4000-666 cm-1). Spektroskopi Inframerah digunakan untuk mengidentifikasi vibrasi ikatan pada ssenyawa organik maupun anorganik secara kualitatif maupun kuantitatif (Adebisi *et al.*, 2019).

Prinsip dasar dari spektroskopi inframerah didasarkan karena adanya interaksi energi dengan materi. Sebagai contoh dalam suatu percobaan berupa molekul senyawa kompleks yang ditembakkan dengan energi dari sumber sinar, akan menyebabkan molekul tersebut bervibrasi (bergetar). Penyerapan (adsorpsi) terhadap radiasi inframerah dapat menyebabkan eksitasi energi vibrasi molekul ke tingkat energi yang lebih tinggi. Daerah radiasi pada spektroskopi inframerah berkisar pada frekuensi (v) 12800-10 cm^{-1}. Umumnya daerah radiasi inframerah terbagi dalam daerah inframerah dekat (12800-4000 cm^{-1}), daerah inframerah tengah (4000-200 cm^{-1}) dan daerah inframerah jauh (200-10 cm^{-1}), pada daerah tengah merupakan daerah yang paling banyak digunakan untuk keperluan yakni sekitar 4000 - 690 cm $^{-1}$(Khopkar, 2008).

Karakteriasasi menggunakan FTIR pada penelitian digunakan untuk menentukan jenis ikatan kimia, dan gugus fungsi pada pada silika abu ampas tebu dan ZSM-5 pori hirarki hasil sintesis. Gugus-gugus fungsi pada silika abu ampas tebu telah dilaporkan oleh Megawati *et al.* (2018) menggunakan analisis FTIR seperti ditunjukkan pada Gambar 19.



Gambar 19. Spektra FTIR silika SCBA (Megawati *et al*., 2018)

Gambar 19 menunjukkan spektra pada daerah bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} sampel abu ampas tebu. Puncak 474,8 cm^{-1} merupakan vibrasi lentur Si-O, pada 799,62 cm^{-1} dan 1099 cm^{-1} menunjukkan adanya getaran dalam simetris dan asimetris dari peregangan Si-O-Si masing-masing pada bentuk tetrahedral. pada 3835,75 dan 1638,15 cm^{-1} pita berkorelasi dengan Si-OH.

2.11.4. *Surface Area Analyzer* (SAA) Metode BET

Sifat zeolit sebagai katalis sangat ditentukan dari luas permukaan spesifiknya, karena pada luas permukaan spesifik dapat menentukan jumlah situs aktif dalam katalis yang nantinya akan berkaitan dengan aktivitas katalis. Luas permukaan spesifik diukur menggunakan teori *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) yang pertama kali diperkenalkan oleh Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, dan Edward Teller. Teori ini menjelaskan bahwa energi diserap melalui adanya induksi dipol ke dalam gas non-polar sehingga terjadi ikatan antara lapisan teradsorpsi. Jika diketahui volume gas yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada suhu dan tekanan tertentu maka secara teoritis luas permukaan total padatan tersebut dapat dihitung. Luas permukaan merupakan jumlah pori pada setiap satuan luas dari sampel. Sementara luas permukaan spesifik adalah luas permukaan per satuan gram (Fu *et al.*, 2021).

Pengukuran luas permukaan dengan metode BET berdasarkan pada Persamaan 5 dan luas permukaan spesifik ditentukan dengan menggunakan Persamaan 6.

$$St = \frac{(Wm\ N\ ac)}{M} \quad (5)$$

Keterangan:

St = luas permukaan total (m^2)

Wm = berat gas nitrogen (gram)

M = berat molekul dari gas nitrogen (g/mol)

N = bilangan Avogadro ($6{,}023 \times 10^{23}$ molekul/mol)

acs = luas molekul *cross sectional* gas nitrogen (16,2 Å)

$$S = \frac{St}{bc} \quad (6)$$

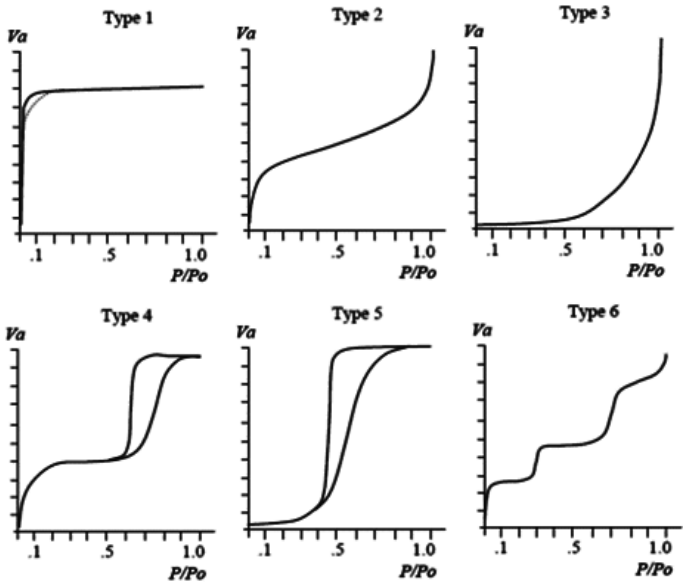
Keterangan:

S = luas permukaan spesifik (m^2/g)

St = luas permukaan total (m^2)

bc = berat cuplikan (g)

Tipe adsorpsi isotermis pada metode BET bila volume total gas adsorpsi (Va) diplotkan sebagai fungsi P/Po dapat dilihat pada Gambar 20. Tipe I merupakan karakteristik bahan mikropori menunjukkan kapasitas adsorpsi yang tinggi dan cepat. Tipe II menunjukkan adsorpsi isotermis pada bahan tak berpori, sedangkan pada tipe III untuk bahan makropori. Tipe IV memiliki ciri utama yaitu adanya histeresis loop dan kenaikan grafik yang tinggi pada P/Po, umunya terdapat pada bahan mesopori seperti silika gel. Pada tipe V menunjukkan adsorpsi nitrogen yang rendah pada tekanan relatif rendah, yang mana mengindikasikan bahwa interaksi rendah antara adsorbat dengan adsorben. Tipe VI sangat jarang ditemukan, tipe ini dapat dihasilkan pada nitrogen yang diadsorpsi pada karbon (Fu *et al.*, 2021 ; Affandi *et al.*, 2009).



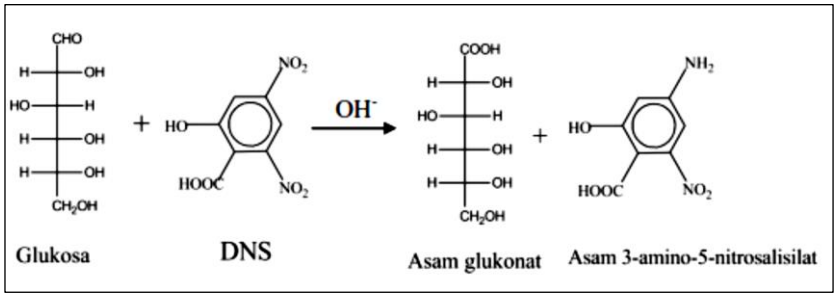
Gambar 20 Adsorpsi dan desorpsi isotermis padatan mesopori dan mikropori (Affandi *et al.*,2009)

2.11.5. Metode Asam 3,5 Dinitrosalisilat (DNS)

DNS merupakan senyawa aromatis yang dapat bereaksi dengan gula reduksi membentuk asam 3-amino-5-nitrosalisilat, suatu senyawa yang mampu menyerap radiasi gelombang elektromagnetik pada panjang gelombang maksimum 540 nm (Adney dan Baker, 1996). Metode DNS merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk menentukan kadar gula reduksi dengan pereaksi dinitrosalisilat yang terdiri dari asam 3,5-dinitrosalisilat, NaOH, Na_2SO_3, Na-K-tartarat, fenol, dan akuades. Semakin tinggi kadar gula reduksi dalam sampel, maka akan semakin banyak pula molekul asam 3-amino-5-nitrosalisilat yang terbentuk, sehingga absorbansi sampel akan semakin tinggi.

Gula reduksi yang bereaksi dengan DNS mengalami reaksi redoks. Reaksi tersebut terjadi pada gugus aldehid gula dan teroksidasi menjadi gugus karboksil. Sementara itu, DNS sebagai oksidator tereduksi membentuk asam 3-amino-5-nitrosalisilat. Reaksi ini berlangsung dalam suasana basa dan suhu tinggi sekitar 90-100°C. Apabila di dalam suatu sampel terdapat gula reduksi, maka larutan DNS yang awalnya berwarna kuning akan bereaksi dengan gula reduksi membentuk warna jingga kemerahan (Adney dan Baker, 1996). Sampel yang

telah direaksikan dengan DNS akan ditentukan kadar gula reduksinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Berikut skema reaksi DNS dengan glukosa ditunjukkan oleh Gambar 21.



Gambar 21. Reaksi DNS dengan glukosa (Hu *et al.*, 2015)

2.11.6. Spektrofotometer *UV-Vis*

Spektrofotometer UV-Vis (*Ultraviolet-Visible*) merupakan alat untuk mengukur transmitan atau absorbansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrofotometer *UV-Vis* menggunakan dua buah sumber cahaya yang berbeda, yaitu sumber cahaya *UV* menggunakan lampu Hidrogen atau Deuterium dan sumber cahaya tampak menggunakan lampu Tungsten. Khopkar (2008) menjelaskan prinsip kerja dari alat ini adalah cahaya yang berasal dari lampu deuterium maupun wolfram yang bersifat polikromatis diteruskan melalui lensa menuju ke monokromator pada spektrofotometer dan filter cahaya pada fotometer, yang kemudian akan mengubah cahaya polikromatis menjadi cahaya monokromatis (tunggal).

Berkas-berkas cahaya dengan panjang tertentu kemudian akan dilewatkan pada sampel yang mengandung suatu zat dalam konsentrasi tertentu. Oleh karena itu, terdapat cahaya yang diserap (diabsorpsi) dan ada pula yang dilewatkan. Cahaya yang dilewatkan ini kemudian diterima oleh detektor. Detektor kemudian akan menghitung cahaya yang diterima dan mengetahui cahaya yang diserap oleh sampel. Cahaya yang diserap sebanding dengan konsentrasi zat yang terkandung dalam sampel sehingga akan diketahui konsentrasi zat dalam sampel secara kuantitatif (Khopkar, 2008).

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan selama bulan Desember 2021 – Juni 2022 di Laboratorium Kimia Anorganik/Fisik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung. Karakterisasi sampel menggunakan menggunakan *X-Ray Fluoresence* (XRF) dilakukan di Laboratorium Terpadu Instrumen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang, *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan di Laboratorium Teknik Material danMetalurgi Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dilakukan di Laboratorium Instrumen Universitas Negeri Padang, *Brunaeur-Emmet-Teller* (BET) dilakukan di Layanan Sains Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Serpong, dan Spektrofotometer *Ultra Violet-Visible* (UV-Vis) dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik/Fisik Universitas Lampung.

3.2. Bahan

Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain ampas tebu, larutan asam nitrat teknis (HNO_3 2,5 dan 10%), natrium hidroksida (NaOH) teknis, silika LUDOX, TPA-Br (Tetrapropilammonium bromida), larutan natrium hidroksida sintesis (NaOH 50 % (w/w)), pati komersil, aluminium hidroksida $Al(OH)_3$, ammonium nitrat (NH_4NO_3 99%), kulit singkong, NaClO, reagen DNS (asam 3,5-dinitrosalisilat, NaOH, Na_2SO_3, Na-K-tartarat, fenol, dan akuades), *oil bath*, kertas saring, dan akuades.

3.3. Alat

Adapun alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah neraca analitik, oven, gelas kimia, gelas ukur, spatula, termometer, corong kaca, loyang, *hotplate stirrer* suhu maksimal 400˚C, erlenmeyer, buret, statif dan klem, tanur, *spinbar* besar dan kecil, batang pengaduk, cawan penguap, labu ukur, botol polipropilen, seperangkat teflon autoklaf, cawan krus, kaca arloji, mortal dan alu, tabung reaksi, pipet tetes, saringan ukuran 250 µm, *blender*, pH meter,serta desikator.

3.4. Prosedur Penelitian

3.4.1. Ekstraksi Silika dari Ampas Tebu

Sebelum silika diekstraksi dari abu ampas tebu, maka ampas tebu yang telah diperoleh dari PTPN VII Distrik Bunga Mayang di Lampung Utara, Lampung dilakukan proses pencucian dan pembakaran untuk mendapatkan abu ampas tebu. Serat ampas tebu kering yang telah diayak dan telah terpisah dari pasir dilakukan proses pencucian dengan merendam 10 g ampas tebu dalam 250 mL larutan HNO_3 2,5% lalu dipanaskan menggunakan *hotplate* sambil diaduk hingga mendidih. Ampas tebu selanjutnya dibilas menggunakan akuades hingga pH netral. Ampas tebu yang telah dicuci lalu disaring dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 80˚C hingga kering dan selanjutnya ampas tebu ditanur pada suhu 600°C selama 5 menit hingga diperoleh abu ampas tebu (SCBA).

Kemudian abu ampas tebu diektraksi menggunakan NaOH dengan mencampurkan sebanyak 5 g abu ampas tebu (SCBA) dengan 125 mL larutan NaOH 2 M sambil dipanaskan menggunakan *hotplate* pada suhu 80˚C sambil diaduk hingga mendidih selama ±1 jam. Campuran dibiarkan pada suhu ruang selama 24 jam, kemudian disaring menggunakan kertas saring hingga diperoleh filtrat. Filtrat yang dihasilkan lalu ditambahkan larutan HNO_3 10% tetes demi tetes hingga terbentuk hidrogel silika pada pH 7. Hidrogel dibiarkan selama 48

jam untuk memaksimalkan pembentukan gel. Gel kemudian didekantasi menggunakan kertas saring lalu dicuci dengan akuades panas dan selanjutnya dikeringkan dengan oven pada suhu 80˚C selama 24 jam. Padatan yang diperoleh ialah silika yang selanjutnya dikarakterisasi dan dijadikan prekursor utama untuk sintesis ZSM-5 pori hirarki dengan metode hidrotermal.

3.4.2. Karakterisasi Silika Hasil Ekstraksi Abu Ampas Tebu

Karakterisasi silika menggunakan analisis *X-Ray Fluoresence* (XRF, PAN *analytical* Epsilon 3) untuk mengetahui komposisi senyawa pada silika SCBA hasil ekstraksi, analisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsi penyusun silika SCBA (gugus silanol Si-OH dan siloksan Si-O-Si), dan analisis *X-Ray Diffraction* (XRD, PAN analytical X'Pert PRO, Cu Kα, λ = 1,5406 Å) untuk mengetahui jenis fasa dan tingkat kristalinitas dari silika SCBA.

3.4.3. Sintesis Zeolit ZSM-5 Pori Hirarki

Pada penelitian ini dilakukan sintesis zeolit ZSM-5 pori hirarki dengan metode hidrotermal, dilakukan penambahan pati sebagai agen pengarah mesopori (mesoporogen), sehingga pada kristal zeolit akan tercetak porositas tambahan dengan ukuran meso. Selain itu, penambahan benih (*seed assisted*) bertujuan sebagai pemicu tumbuhnya kristal zeolit yang menggantikan fungsi cetakan organik (*template*) dalam proses pertumbuhan kristal zeolit. Sebagai pembanding terhadap sintesis ZSM-5 dari silika SCBA menggunakan bio-mesoporogen juga dilakukan sintesis ZSM-5 dari silika SCBA tanpa menggunakan bio-mesoporogen.

3.4.3.1. Sintesis Benih ZSM-5

Pada penelitian ini sintesis benih ZSM-5 dilakukan dengan metode konvensional menggunakan silika komersil yaitu LUDOX dengan penambahan sumber alumina $Al(OH)_3$. Benih ZSM-5 disintesis dengan perbandingan molar pereaksi 1 SiO_2:0,248 $Al(OH)_3$:0,229 NaOH:0,240 TPA-Br: 30,000 H_2O (Putri, 2021). Semua prekursor yang digunakan dibuat dalam bentuk gel dan dikonversi menjadi zeolit melalui proses hidrotermal. Sintesis benih ZSM-5 ini dilakukan pada suhu 170 °C selama 120 jam. Secara rinci komposisi molar dari masing-masing pereaksi dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7. Komposisi molar pereaksi benih ZSM-5

Komposisi	SiO_2	NaOH	H_2O	$Al(OH)_3$	TPA-Br
Molar	1	0,229	30,000	0,248	0,240
MW (g/mol)	60	40	18	78	266,260
ρ (g/mL)	-	-	-	-	-
W (g)	60	9,173	540	19,344	63,90

**massa yang dihitung merupakan massa untuk 1 teflon ukuran 25 ml.*

Tabel 8. Perhitungan komposisi campuran sintesis benih ZSM-5

Bahan	ρ (g/mL)	Kemurnian (%)	MW (g/mol)	Massa (g)	Massa untuk 1 autoklaf (g)*
SiO_2	-	100	60,08	150,00	7,6560
$Al(OH)_3$	-	100	78	9,672	0,4937
NaOH 50%	1,515	50	40	18,347	0,9364
TPA-Br	-	100	266,60	63,902	3,2616
H_2O dari NaOH	-	-	18	9,173	-
H_2O yang ditambahkan	-	-	18	530,83	27,0932

**massa yang dihitung merupakan massa untuk 1 teflon ukuran 25 ml.*

Pada penelitian sebelumya yang dilakukan oleh Putri (2021) komposisi campuran pada Tabel 8 diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 1 jam agar campuran homogen dan membentuk gel, kemudian dipindahkan ke dalam teflon-autoklaf untuk disintesis secara hidrotermal dengan suhu 170 °C selama 120 jam. Selanjutmya *crude* produk disaring dan dicuci dengan akuades. Padatan hasil sintesis dikeringkan dengan oven pada suhu 60˚C. Untuk menghilangkan sisa cetakan organik (*template*) dan membuka pori yang terdapat pada benih ZSM-5 tersebut maka seperti yang dilakukan oleh Lestari (2018) dilakukan kalsinasi dengan cara dipanaskan dalam tanur pada suhu 550°C selama 6 jam.

3.4.3.2. Sintesis ZSM-5 Pori Hirarki Menggunakan Silika Abu Ampas Tebu (SCBA) dengan Bio-Mesoporogen

Pada penelitian ini ZSM-5 pori hirarki menggunakan silika yang diekstraksi dari abu ampas tebu (SCBA) dengan penambahan pati sebagai bio-mesoporogen disintesis secara hidrotermal dengan komposisi molar sebagai berikut:
1 SiO_2: 0,250 NaOH: 0,067 $Al(OH)_3$: 30,000 H_2O (Che *et al*., 2019; Salis, 2022).

Sintesis dilakukan dengan metode preparasi gel menurut penelitian yang dilakukan oleh Salis (2022) dan Wang *et al*.(2009). Secara rinci komposisi molar dari masing-masing pereaksi dapat dilihat pada Tabel 9 dan Tabel 10.

Tabel 9. Komposisi molar pereaksi ZSM-5 dari silika SCBA menggunakan bio-mesoporogen

Komposisi	SiO_2	NaOH	H_2O	Al_2O_3
Molar	1	0,250	30,000	0,067
MW (g/mol)	60	40	18	102
ρ (g/mL)	1,3	1,515	-	-
W (g)	60	10	540	6,80

Tabel 10. Perhitungan komposisi campuran sintesis ZSM-5 dari silika SCBA menggunakan bio-mesoporogen

Bahan	p (g/mL)	Kemurnian (%)	MW (g/mol)	Massa (g)	Massa untuk 1 autoklaf (g)*
SiO_2 dari SCBA	-	76,005	60	-	-
Al_2O_3 dari SCBA		21,260	102	78,94	2,232
NaOH 50% (w/v)	1,515	50	40	20	0,565
H_2O dari NaOH	-	-	18	10,00	-
H_2O ditambahkan	-	-	18	530,00	14,985

**massa yang dihitung merupakan massa untuk 1 teflon ukuran 25 mL.*

Pertama, NaOH 50% (w/w) ditimbang dan dimasukkan ke dalam botol polipropilen, kemudian ditambahkan silika SCBA dan akuades (H_2O) diaduk hingga homogen menggunakan *magnetic stirrer* selama ±30 menit. Selanjutnya, botol polipropilen dipindahkan ke *oilbath* dan diaduk selama 1 jam pada suhu 80˚C menggunakan *hotplate stirrer*. Campuran berbentuk gel kemudian didinginkan hingga suhu ruang sambil tetap diaduk untuk persiapan ke tahap berikutnya. Setelah gel berada pada suhu ruang, gel ditambahkan benih ZSM-5 15% dan pati sebagai bio-mesoporogen sebanyak 10% dari jumlah silika yang digunakan. Kemudian, campuran dihomogenkan pada suhu ruang selama 24 jam. Gel berwarna putih keabu-abuan yang dihasilkan dipindahkan ke dalam teflon autoklaf untuk disintesis secara hidrotermal.

Sintesis ZSM-5 dari silika SCBA dengan bio-mesoporogen dilakukan sesuai kondisi optimum yang diperoleh Salis (2022) setelah dilakukan optimasi metode preparasi gel prekursor, waktu, dan variasi jumlah mesoporogen sehingga kondisi optimum yang diperoleh yaitu metode B selama 144 jam menggunakan pati sebagai bio-mesoporogen 10%. Selanjutnya *crude* produk disaring dan dicuci dengan akuades. Padatan hasil sintesis dikeringkan dengan oven pada suhu 90 °C selama 2 jam.

3.4.3.3. Sintesis ZSM-5 Pori Hirarki Menggunakan Silika Abu Ampas Tebu (SCBA) tanpa Bio-Mesoporogen

Pada penelitian ini ZSM-5 pori hirarki disintesis menggunakan silika dari abu ampas tebu (SCBA) tetapi tanpa penambahan pati sebagai bio-mesoporogen sebagai pembanding terhadap ZSM-5 pori hirarki yang disintesis. Perbandingan molar pereaksi yang digunakan sebagai berikut:
1 SiO_2: 0,250 NaOH: 0,067 $Al(OH)_3$: 30,000 H_2O (Che *et al*., 2019 ; Salis, 2022).

Sintesis dilakukan dengan metode preparasi gel menurut penelitian yang dilakukan oleh Salis (2022) dan Wang *et al*.(2009). Secara rinci komposisi molar dari masing-masing pereaksi dapat dilihat pada Tabel 11 dan Tabel 12.

Tabel 11. Komposisi molar pereaksi ZSM-5 dari silika SCBA tanpa penambahan bio-mesoporogen

Komposisi	SiO_2	NaOH	H_2O	Al_2O_3
Molar	1	0,250	30,000	0,067
MW (g/mol)	60	40	18	102
ρ (g/mL)	1,3	1,515	-	-
W (g)	60	10	540	6,80

Komposisi campuran pada Tabel 12 diaduk menggunakan stirrer pada suhu ruang terlebih dahulu. Pertama, NaOH 50% (w/w) ditimbang dan dimasukkan ke dalam botol polipropilen, kemudian ditambahkan silika SCBA dan akuades (H_2O) diaduk hingga homogen menggunakan *magnetic stirrer* selama ±30 menit. Selanjutnya, botol polipropilen dipindahkan ke *oilbath* dan diaduk selama 1 jam pada suhu 80˚C menggunakan *hotplate stirrer*. Campuran berbentuk gel kemudian didinginkan hingga suhu ruang sambil tetap diaduk untuk persiapan ke tahap berikutnya. Setelah gel berada pada suhu ruang, gel ditambahkan benih ZSM-5 15% dari jumlah silika yang digunakan. Kemudian, campuran dihomogenkan pada suhu ruang selama 1 jam. Gel berwarna putih keabu-abuan yang dihasilkan dipindahkan ke dalam teflon autoklaf untuk disintesis secara hidrotermal.

Sintesis ZSM-5 dari silika SCBA tanpa penambahan pati sebagai bio-mesoporogen dilakukan sesuai kondisi optimum yang diperoleh Salis (2022) Kondisi optimum yang diperoleh yaitu metode B selama 144 jam akan tetapi pati tidak ditambahkan sebagai perbandingan dengan sintesis ZSM-5 pori hirarki yang menggunakan pati (bio-mesoporogen). Selanjutnya *crude* produk disaring dan dicuci dengan akuades. Padatan hasil sintesis dikeringkan dengan oven pada suhu 90 °C selama 2 jam.

Tabel 12. Perhitungan komposisi campuran sintesis ZSM-5 dari silika SCBA tanpa penambahan bio-mesoporogen

Bahan	p (g/mL)	Kemurnian (%)	MW (g/mol)	Massa (g)	Massa untuk 1 autoklaf (g)*
SiO_2 dari SCBA	-	71,039	60	-	-
Al_2O_3 dari SCBA		24,964	102	84,46	2,367
NaOH 50% (w/v)	1,515	50	40	20	0,560
H_2O dari NaOH	-	-	18	10,00	-
H_2O ditambahkan	-	-	18	530,00	14,853

**massa yang dihitung merupakan massa untuk 1 teflon ukuran 25 mL.*

3.4.4. Karakterisasi ZSM-5 Pori Hirarki

Hasil sintesis ZSM-5 pori hirarki dari silika SCBA menggunakan bio-mesoporogen dan tanpa bio-mesoporogen yang telah diperoleh selanjutnya dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD, PAN analytical X'Pert PRO, Cu Kα, λ = 1,5406 Å) untuk mengetahui jenis fasa dan kristalinitas zeolit yang dihasilkan dari proses sintesis. Analisis *X-Ray Fluoresence* (XRF) untuk mengetahui komposisi senyawa yang dihasilkan dari proses sintesis zeolit dan *Brunaeur Emmet Teller* (BET) *surface area analyzer* digunakan untukanalisis luas permukaan dan ukuran pori zeolit hasil sintesis.

3.4.5. Persiapan Katalis

3.4.5.1. Persiapan Katalis H-ZSM-5

ZSM-5 pori hirarki dari silika SCBA menggunakan bio-mesoporogen dan tanpa mesoporogen yang dihasilkan selanjutnya diubah menjadi katalis H-ZSM-5. Metode yang digunakan ialah metode pertukaran ion (*ion exchange*) yang telah dilakukan oleh Veses *et al*. (2016) dengan menambahkan larutan NH_4NO_3 1 M. Sebanyak 1 g ZSM-5 menggunakan bio-mesoporogen dan tanpa mesoporogen hasil sintesis dicampurkan dengan 12 mL larutan NH_4NO_3 1 M sambil diaduk dan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 24 jam. Setelah itu, campuran yang didapat kemudian disaring dan dicuci akuades sampai netral, lalu dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105 °C selama 13 jam dan dikalsinasi dengan cara dipanaskan pada tanur pada suhu 450 °C selama 6 jam.

3.4.6. Uji Aktivitas Katalitik

3.4.6.1. Preparasi Kulit Singkong

Sebelum uji aktivitas katalitik pada reaksi hidrolisis dilakukan, kulit singkong sebagai sumber selulosa pada penelitian ini yang diperoleh dari Sentra Oleh-Oleh di Jalan PU Bandar Lampung dipisahkan dari kulit terluarnya dan dicuci terlebih dahulu sampai bersih. Selanjutnya, dihancurkan dengan di-*blender* hingga menjadi bubur dan dikeringkan dengan sinar matahari sampai diperoleh berat konstan. Bubur kulit singkong kering yang diperoleh kemudian ditumbuk dengan mortar agar diperoleh serbuk yang lebih halus. Selanjutnya serbuk kulit singkong yang telah kering dan halus diberi perlakuan secara alkali untuk memurnikan selulosa dengan menghilangkan lignin dan hemiselulosa dalam dalam serat kulit singkong.

Sebanyak 10 g kulit singkong dimasukkan dalam 200 mL larutan NaOH 4% dan diaduk menggunakan *hotplate stirrer* pada suhu 90 °C sambil diaduk konstan

selama 2 jam. Kemudian, kulit singkong dibilas dengan akuades berulang sampai pH netral. Residu yang diperoleh selanjutnya melalui proses *bleaching* dengan ditambahkan larutan NaOCl 4% sebanyak 100 mL sambil diaduk konstan menggunakan *hotplate stirrer* pada suhu 80 °C selama 1 jam. Residu yang diperoleh dibilas menggunakan akuades sampai pH netral dan dikeringkan dengan metode *freeze drying* selama 24 jam untuk pengeringan maksimal. Selanjutnya, padatan yang diperoleh berupa serbuk selulosa disimpan dalam desikator untuk mencegah penyerapan air dari udara (Widiarto *et al.*, 2017).

3.4.6.2. Hidrolisis Selulosa

Uji aktivitas katalitik yang dilakukan pada penelitian ini ialah reaksi hidrolisis yang diujikan pada katalis H-ZSM-5 yaitu hasil sintesis ZSM-5 pori hirarki dari silika SCBA menggunakan bio-mesoporogen dan tanpa mesoporogen. Sebelumnya, katalis H-ZSM-5 hasil sintesis masing-masing dicampurkan dengan 0,05 g tepung selulosa kulit singkong yang telah diperoleh. Campuran ditumbuk dengan metode mix-milling seperti yang telah dilakukan oleh Intaramas *et al.* (2018) menggunakan mortar dan alu selama 24 jam. Selanjutnya, ke dalam teflon-autoklaf berukuran 50 mL ditambahkan 5 mL akuades yang diikuti dengan penambahan hasil campuran yang telah ditumbuk dan dimasukkan ke dalam oven.

Reaksi hidrolisis dilakukan selama beberapa waktu yang ditentukan. Kemudian setelah proses hidrolisis selesai, larutan tersebut didinginkan dan dipisahkan dari endapannya menggunakan kertas saring. Filtrat yang didapat kemudian digunakan untuk analisis gula pereduksi. Suhu hidrolisis optimum, waktu optimum hidrolisis yang dibutuhkan dan jumlah katalis optimum yang digunakan diperoleh setelah dilakukan variasi berikut.

a. Optimasi Suhu Reaksi Hidrolisis

Suhu optimum merupakan suhu dengan persen konversi glukosa tertinggi yang digunakan untuk penentuan waktu dan jumlah katalis optimum.Pengujian aktivitas katalitik zeolit H-ZSM-5 pori hirarki dengan mesoporogen pada reaksi

hidrolisis kulit singkong menjadi glukosa menggunakan metode reaksi hidrolisis pada penelitian yang dilakukan oleh Intaramas *et al*. (2018). Variasi suhu yang digunakan ialah 120, 140, dan 160 °C.

b. Optimasi Waktu Reaksi Hidrolisis

Waktu reaksi hidrolisis merupakan salah satu faktor penting yang menentukan laju reaksi hidrolisis. Setelah kondisi optimum yang diperoleh dari variasi variabel suhu maka dapat digunakan untuk menetukan waktu reaksi optimum. Variasi waktu yang digunakan adalah 3, 4, dan 5 jam sesuai dengan yang dilakukan oleh Intaramas *et al*. (2018). Kondisi optimum yang didapat dari waktu reaksi digunakan untuk menentukan jumlah katalis optimum.

c. Optimasi Jumlah Katalis Reaksi

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Intaramas *et al.* (2018), variasi jumlah katalis zeolit H-ZSM-5 pori hirarki dengan mesoporogen yang digunakan ialah 0,03; 0,05; dan 0,1 g.

3.4.7. Analisis Gula Pereduksi

Pembuatan kurva standar glukosa dilakukan sebelum gula pereduksi dianalisis. Pada sampel filtrat yang akan dianalisis gula pereduksinya, filtrat hasil hidrolisis diuji dengan metode DNS untuk menentukan kadar gula pereduksi dalam sampel. Sebanyak 1 mL sampel dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan 2 mL akuades dan 1 mL reagen DNS, dan dihomogenkan. Tabung reaksi ditutup dengan alumunium foil dan dipanaskan dalam *waterbath* selama 10 menit. Sampel kemudian didinginkan hingga suhu ruang. Selanjutnya, sampel dianalisis dengan spektrofotometer *UV-Vis* untuk mendapatkan absorbansi pada panjang gelombang 540 nm (Miller, 1959). Kadar gula reduksi dalam sampel dihitung menggunakan persamaan garis yang didapatkan dari kurva standar, yaitu $y = a + bx$, dimana y adalah absorbansi sampel (nm), x konsentrasi sampel (mg/L), a merupakan intersep, dan b adalah slope.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh kesimpulan sebagai berikut.

1. Silika dari abu ampas tebu (*Sugarcanne Bagasse Ash*/SCBA) telah berhasil diekstraksi melalui metode alkali dengan rendemen 3,19% teridentifikasi berfasa dominan *amorf* serta memiliki gugus fungsi khas seperti silanol dan siloksan dengan rasio Si/Al sebesar 1,8 .
2. ZSM-5 SCBA dengan bio-mesoporogen dan ZSM-5 SCBA tanpa bio-mesoporogen berhasil disintesis menggunakan metode preparasi gel prekursor secara hidrotermal dengan bantuan benih , ditandai dengan kemiripan pola difraksi sesuai dengan standar ZSM-5 dan memiliki %kristalinitas masing-masing 80,09% dan 82,40% serta rasio Si/Al 5,41 dan 6,27.
3. ZSM-5 SCBA berhasil disintesis membentuk zeolit pori hirarki dengan luas permukaan mesopori paling tinggi diperoleh sebesar 27, 25 m^2/g pada sampel yang menggunakan bio-mesoporogen dan diameter pori teratur ukuran 3,60 nm serta ukuran pori rata-rata sebesar 3,32 nm.
4. Diperoleh kondisi optimum reaksi hidrolisis selulosa kulit singkong menggunakan katalis H-ZSM-5 SCBA pori hirarki menggunakan bio-mesoporogen pada suhu 140˚C selama 4 jam dengan perbandingan jumlah (katalis : selulosa) ialah 1:1.
5. H-ZSM-5 SCBA pori hirarki memiliki aktivitas katalitik yang baik dengan konversi selulosa paling tinggi sebesar 88,2% sehingga dapat digunakan

sebagai salah satu katalis asam padat unggul dalam mengonversi selulosa menjadi glukosa melalui reaksi hidrolisis.

5.2. Saran

Berdasarkan penelitian yang dilakukan dan hasil yang diperoleh, maka disarankan untuk meningkatkan aktivitas katalitik ZSM-5 SCBA pori hirarki dengan bio-mesoporogen hasil sintesis melalui metode modifikasi zeolit lanjutan. Kemudian, selulosa dari limbah biomassa yaitu kulit singkong perlu dilakukan uji kadar kemurnian selulosa tahap awal agar dapat dipastikan kemurniannya untuk menghasilkan konversi reaksi hidrolisis yang lebih baik. Produk hidrolisis berupa glukosa pun perlu diuji kemurniannya secara kuantitatif.

DAFTAR PUSTAKA

Abidin, Z., Saraswati, E., and Naid, T. 2014. Bioethanol Production from Waste of the Cassava Peel (Manihot esculenta) by Acid Hydrolysis and Fermentation Process. *International Journal of PharmTech* Research. 6 (4) : 974-4304.

Adebisi, J. A., Agunsoye, J. O., Bello, S. A., Kolawole, F. O., Ramakokovhu, M. M., Daramola, M. O., and Hassan, S. B. 2019. Extraction of Silica from Sugarcane Bagasse, Cassava Periderm and Maize Stalk: Proximate Analysis and Physico-Chemical Properties of Wastes. *Waste and Biomass Valorization*. 10(3) : 617–629.

Adeks, P., Razzaq, A. R., dan Prismawiryanti. 2016. Hidrolisis Selulosa Dari Sekam Padi (Oryza Sativa) Menjadi Glukosa Dengan Katalis Arang Tersulfonasi. *Jurnal Riset Kimia*. 2(3) : 61–66.

Adney, J., and Baker, J. 1996. *Measurement of Cellulase Activities Laboratory Analytical Procedure (LAP).* Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. DE-AC36-99-GO10337.

Affandi, S., Setyawan, H., Winardi, S., Purwanto, A., and Balgis, R. 2009. A Facile Method for Production of High-Purity Silica Xerogels from Bagasse Ash. *Advanced Powder Technology*. 20 (5) : 468–472.

Andriadi, M. T., Prasmatiwi, E.F.,Riantini, M. 2021. Analisis Pendapatan dan Tingkat Kesejahteraan Rumah Tangga Petani Tebu Rakyat di Kecamatan Bunga Mayang Kabupaten Lampung Utara. *Journal Agribusiness Science*. 9 (1) : 122-129.

Aspromonte, S. G., Romero, A., Boix, A. V, and Alonso, E. 2019. Hydrolysis of cellulose to glucose by supercritical water and silver mesoporous zeolite catalysts. *Cellulose*. 5 : 1-4.

Bai, R., Song, Y., Li, Y., and Yu, J. 2019. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. *Trends in Chemistry*. 1 (6) : 601–611.

Batool, F., Masood, A., Ali, M. 2020. Characterization of Sugarcane Bagasse Ash as Pozzolan and Influence on Concrete Properties.*Arabian Journal for Science and Engineering*. 1: 1-10.

BPS. 2018. *Produksi Ubi Kayu Menurut Provinsi, 2014 – 2018*. Kementrian Pertanian. Jakarta.

BPS.2019. *Produktivitas Tebu Menurut Provinsi di Indonesia (2016-2020)*. Kementrian Pertanian. Jakarta.

Cejka, J., Bekkum, H.V., Corma, A., and Schuth, F. 2007. Introduction to Zeolite Science and Practice 3rd Revised Edition. Studies in Surface Science and Catalysis. 168 : 39-103.

Channoy, C., Maneewan, S., Punlek, C., and Chirarattananon, S. 2018. Preparation and Characterization of Silica Gel from Bagasse Ash. *Advanced Materials Research*. 1145: 44–48.

Chandra, A., Miryanti, Y.I.P.A., Widjaja, L.B., Pramudita, A. 2016. Isolasi dan Karakterisasi Silika dari Sekam Padi. *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*. (200).

Che, Q., Yang, M., Wang, X., Yang, Q., Chen, Y., Chen, X., Chen, W., Hu, J., Zeng, K., Yang, H., and Chen, H. 2019. Preparation of Mesoporous ZSM-5 Catalysts Using Green Templates and Their Performance in Biomass Catalytic Pyrolysis. *Bioresource Technology*. 289 : 121729.

Chen, H., Shi, X., Liu, J., Jie, K., Zhang, Z., Hu, X., Zhu, Y., Lu, X., Fu, J., Huang, H., and Dai, S. 2018. Controlled Synthesis of Hierarchical ZSM-5 for Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose to Aromatics. *Journal of Materials Chemistry A*. 6 (42) : 21178–21185.

Chen, Y.H., Han, D. M., Cui, H.X., and Zhang, Q. 2019. Synthesis of ZSM-5 via Organotemplate-Free and Dry Gel Conversion Method: Investigating The Effects of Experimental Parameters. *Journal of Solid State Chemistry*. 297(7) : 120-969.

Chindaprasirt, P., and Rattanasak, U. 2020. Eco-production of silica from sugarcane bagasse ash for use as a photochromic pigment filler. *Scientific Reports*. 10(1) : 1–8.

Cornejo, Y. I., Martínez-Cruz, O., Del Toro-Sánchez, C. L., Wong-Corral, F. J., Borboa-Flores, J., dan Cinco-Moroyoqui, F. J. 2018. The Structural Characteristics of Starches and Their Functional Properties. *Journal of Food*. 16 (1): 1003–1017.

Cundy, C. S., and Cox, P. A. 2005. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*. 82: 1–78.

Dai, G., Shurong, W., Shuqiong, H., Qun, Z. 2018. Enhancement of aromatics production from catalytic pyrolysis of biomass over HZSM-5 modified

by chemical liquid deposition. *Journal of Analytical and Applied Catalysis* . 1(10).

Faidah, U. N. 2021. Sintesis Zeolit H-Mordenit (H-MOR) Berbasis Silika Abu Ampas Tebu dan Komersil sebagai Katalis Reaksi Hidrolisis Selulosa Kulit Singkong untuk Produksi Glukosa. *Skripsi*. Universitas Lampung. Lampung.

Fu, S., Fang, Q., Li, A., Li, Z., Han, J., Dang, X., & Han, W. 2021. Accurate Characterization of Full Pore Size Distribution of Tight Sandstones by Low-Temperature Nitrogen Gas Adsorption and High-Pressure Mercury Intrusion Combination Method. *Energy Science & Engineering*. 9(1), 80-100.

Hamidzadeh, M., et al. 2018. Seed-induced synthesis of ZSM-5 aggregates using the Silicate-1 as a seed:Characterization and effect of the Silicate-1 composition. *Microporous dan Mesoporous Material*. 18(3): 1-39.

Hartati, Widiati, A. A., dan Lutfiah, K. 2019. Sintesis Zeolit ZSM-5 dari Metakaolin Terdealuminasi Tanpa Cetakan Organik dengan Metode Desilikasi. *Akta Kimia Indonesia*. 4(1): 63-74.

He, X., Ge, T., Hua, Z., Zhou, J., Lv, J., Zhou, J., Liu, Z., dan Shi, J. 2016. Mesoporogen-Free Synthesis of Hierarchically Structured Zeolites with Variable Si/Al Ratios via a Steam-Assisted Crystallization Process. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 8 (11): 7118–7124.

He, S., Zuur, K., Santosa, D.S., Heeres, A., Liu, C., Pidko, E., and Heeres, H.J. 2021. Catalytic Conversion of Pure Glycerol Over an Un-modified H-ZSM-5 Zeolite to Bio-based Aromatics. *Applied Catalysis B : Environmental*. 281: 1-14.

Hu, L., Lin, L., Zhen, W., Shouyong, Z., and Shijie, L. 2015. Chemocatalytic Hidrolysis of Cellulosa into Glucose Over Solid Acid Catalyst. Review. Applied Catalysis B : *Environmental*. 174 : 225-243.

Hu, T., Gao, W., Liu, X., Zhang, Y., and Meng, C. 2017. Synthesis of Zeolites Na-A and Na-X from Tablet Compressed and Calcinated Coal Fly Ash.*Royal Society Open Science*. 4 (2017) : 1-11.

Intaramas, K., Jonglertjunya, W., Laosiripojana, N., and Sakdaronnarong, C. 2018. Selective Conversion of Cassava Mash to Glucose Using Solid Acid Catalysts by Sequential Solid State Mix-milling Reaction and Thermo-Hydrolysis. *Energy*. 149 : 837-847.

Javdani, A., Ahmadpour, J., and Yaripour, F. 2019. Microporous and Mesoporous Materials Nano-Sized ZSM-5 Zeolite Synthesized Via Seeding Technique for Methanol Conversions : A Review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 284: 443–458.

Jenkin, R., Gould, R.W., and Dale, G. 1995. *Quantitative X-Ray Spectometry Second Edition*. John Wiley and Sons Inc. New York, 42-48 pp.

Jha, B., and Singh, D.N. 2012. Zeolitization Characteristics of a Fly Ash from Wet and Dry Disposal System. *Acta Geotechnica Slovenica*. 2 (2012) : 63-71.

Jia, X., Khan, W., Wu, Z., Choi, J., and Yip, A. C. K. 2019. Modern Synthesis Strategies for Hierarchical Zeolites: Bottom-Up Versus Top-Down Strategies. *Advanced Powder Technology*. 30 (3): 467–484.

Kadja, Grandprix T.M, Rilyanti, M., Mukti, Rino R., Marsih, Nyoman, I. 2013. Strategi Sintesis Zeolit Hirarkis : Kajian Metode Cetak Lunak dan Cetak Keras Synthesis Strategy of Hierachical Zeolites : Soft-and Hard-Templating method. *Jurnal Matematika dan Sains*. 18 (3) : 103–114.

Keenan,C.W., Kleinfelter,D.C., dan Wood,J.H. 1992. *Ilmu Kimia Untuk Universitas.* Edisi keenam. Jilid 2. Jakarta: Penerbit Erlangga.

Kerstens, D., Smeyers, B., Van W., J., Zhang, Q., Yu, J., and Sels, B. F. 2020. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Advanced Materials*. 32 (44):47.

Khopkar. 2008. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Universitas Indonesia. Jakarta. 91-108 pp.

Krisentiana, M.S. 2022. Sintesis, Karakterisasi dan Uji Katalitik ZSM-5 Pori Hirarki Berbasis Silika Ampas Tebu Termodifikasi Logam Ni pada Reaksi Hidrolisis Selulosa. *Skripsi*. Universitas Lampung. Lampung.

Król, M. 2020. Natural vs. Synthetic zeolites. *Crystals*. 10 (7): 1–8.

Kusomorini, A., Sukmaningrasa, S., dan Octavini, R. 2014. Studi Karakteristik Silika Gel Hasil Sintesis dari Abu Ampas Tebu dengan Variasi Konsentrasi Asam Klorida. *UIN SGD Bandung*. 8(1): 159-181.

Lestari, D. Y. 2010. Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari Berbagai Negara. *Prosiding Seminar Nasional Kimia Dan Pendidikan Kimia*. 1: 5-6.

Li, W., Li, F., Wang, H., Liao, M., Li, P., Zheng, J., and Li, R. 2020.

Hierarchical mesoporous ZSM-5 supported nickel catalyst for the catalytic hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane. *Molecular Catalysis*. 480, 110642.

Lima, R. B., Neto, M. M., Oliveira, D. S., Santos, A. G., Souza, L. D., & Caldeira, V. P. 2021. Obtainment of Hierarchical ZSM-5 Zeolites by Alkaline Treatment for The Polyethylene Catalytic Cracking. *Advanced Powder Technology*. 32(2), 515-523.

Ma, T., Zhang, L., Song, Y., Shang, Y.,Zhai, Y., and Gong, Y. 2018. A Comparative Synthesis of ZSM-5 with Etanol or TPABr template : Distinction of BrØnsted/Lewis Acidity Ratio and Its Impact On : N-Hexane Cracking. *Catalysis Science and Technology*. 8(7) : 1923-1935.

Maghfirah, A., Ilmi, M. M., Fajar, A. T. N., dan Kadja, G. T. M. 2020. A Review on the Green Synthesis of Hierarchically Porous Zeolite. *Materials Today Chemistry*. 17: 100-348.

Masruroh, *et al*. 2013. Penentuan Ukuran Kristal Lapisan Tipis PZT dengan Metode XRD melalui Pendekatan Persamaan Debye Scherrer. *Journal*. 14: 24–29.

Megawati, Fardhyanti, D. S., Artanti, R. D., Fianti, O., Simalango, A. F., and Akhir, A. E. 2018. Synthesis of Silica Powder from Sugar Cane Bagasse Ash and Its Application as Adsorbent in Adsorptive-distillation of Ethanol-Water Solution. *MATEC Web of Conferences*. 237: 1–6.

Mgbemere, H. E., Ekpa, I. C., dan Lawal, G. I. 2017. Zeolite Synthesis, Characterisation and Application Areas: A Review. *International Research Journal of Environmental Sciences*. 6 (10): 45–59.

Miller, G.L. 1959. Use the Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. Analytical Journal Chemistry. 5 : 12-20.

Mohd, N. K., Wee, N. N. A. N., dan Azmi, A. A. 2017. Green Synthesis of Silica Nanoparticles using Sugarcane Bagasse. *AIP Conference Proceedings*. 1885.

Nada, M. H., and Larsen, S. C. 2016. Insight Into Seed-Assisted Template Free Synthesis of ZSM-5 Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 80: 444–452.

Nana, A., Epey, N., Rodrique, K.C., Deutou, J.G.N., Djobo, J.N.Y., Tome, S., Alomayri, T.S., Ngoune, J., Kamseu, E., and Leonelli, C. 2021. Mechanical Strenth and Microstructure of Metakaolin/Volcanic ash Base Geopolymer Composites Reinforced With Reactive Silica From Rice Husk

Ash (RHA). *Materialia*. 16:1-13.

Nayak, A., Pulidindi, I.N., and Rao, C.S. 2020. Novel Strategies for Glucose Production from Biomass Using Heteropoly Acid Catalyst. *Renewable Energy*. 159(215-220): 1-6.

Nishu, Liu, R., Rahman, M. M., Sarker, M., Chai, M., Li, C., dan Cai, J. 2020. Areview on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. *Fuel Processing Technology*. 199(20):106-301.

Nousuraya, S., Fazlena, H., and Norhasyimi, R. 2016. Sugarcane Bagasse as a Renewable Source of Silica to Synthesize Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15). *Procedia Engineering*. 148 (2016) : 839-846.

Nugrahini, P., Sitompul, H., dan Putra, D.R. 2016. Pengaruh Waktu dan Konsentrasi Enzim Selulase pada Proses Hidrolisis Tandan Kosong Kelapa Sawit Menjadi Glukosa. *Journal Analytical and Environmental Chemistry*. 1(1): 1-9.

Oscik, J. 1982. *Adsorption*. John Willey & Sons Inc. New York. 89-99.

Pan, T., Wu, Z., dan Yip, A. C. K. 2019. Advances in the Green Synthesis of Microporous and Hierarchical Zeolites: A Short Review. *Journal Catalysts*. 9 (3) : 1–18.

Paramitha, T., Saputra, T.R., Aliah, A.N., Tarigan, A. V., dan Ghozali, M. 2019. Karakterisasi Silika dari Abu Ampas Tebu. *Jurnal Riset Kimia*. 5(3): 290-298.

Perez-Ramirez, J., Verboekend, D., Bonilla, A., and Sonia, A. 2009. Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators. *Advanced Functional Materials*. 19 : 3972-3979.

Purnawan, C., Martini, T., dan Ima P. 2018. Sintesis dan Karakterisasi Silika Abu Ampas Tebu Termodifikasi Arginin sebagai Adsorben Ion Logam Cu(II). *Jurnal Penelitian Kimia*. Universitas Sebelas Maret. Surakarta

Putri, M. T.Y. 2021.Sintesis HZSM-5 dari Silika Abu Ampas Tebu (*Bagasse*) menggunakan Metode Hidrotermal dan Uji Katalitik Pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa menjadi Biodesel. *Skripsi*. Universitas Lampung. Bandar Lampung.

Qian, M., Lei, H., Villota, E., Zhao, Y., Huo, E., and Wang, C. 2020. Nanocrystalline Cellulose Templating For Conversion Of Lignocellulosic Biomass To Aromatic Hydrocarbons. *Written for presentation at the 2020 ASABE*. 21134: 2–10.

Rajnish, K. N., Samuel, M. S., Datta, S., Chandrasekar, N., Balaji, R., Jose, S., and Selvarajan, E. 2021. Immobilization Of Cellulase Enzymes On Nano And Micro-Materials For Breakdown Of Cellulose For Biofuel Production-A Narrative Review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 182 : 1793-1802.

Rilyanti, M., Ella G. S., Buhani, Kamisah D. P., dan Ni Luh G. R. S. 2020. Sintesis dan Karakterisasi Zeolit Mordenit (MOR) Berbasis Silika Abu Ampas Tebu Menggunakan Metode Solid-State Crystallization (SSC). *Analytical and Environmental Chemistry*. 8 (5): 55.

Sabarish, R., and Unnikrishnan, G. 2019. Synthesis, Characterization and Evaluations of Micro/Mesoporous ZSM-5 Zeolite Using Starch as Bio Template. *Applied Sciences*. 1 (9): 2-8.

Salakhum, T. Yutthalekha, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, C., and Wattanakit. 2017. Synthesis of Hierarchical Faujasite Nanosheets from Corn Cob Ash-Derived Nanosilica as Efficient Catalysts for Hydrogenation of Lignin-Derived Alkylphenols. *Microporous and Mesoporous Materials.*

Salis, N. 2022. Sintesis dan Karakterisasi *Zeolite Socony Mobile-5* (ZSM-5) Pori Hirarki Berbasis Silika Abu Ampas Tebu menggunakan Pati sebagai Bio-Mesoporogen. *Skripsi.* Universitas Lampung. Lampung.

Satterfield, C. N. 1991. *Heterogenous Catalys in Industrial Practice*. McGraw-Hill Book Inc. New York. 87-129.

Scarlett, N. V. Y., and Madsen, I. C. 2018. Effect of microabsorption on the determination of amorphous content via powder X-ray diffraction. *Powder Diffraction*. 33(1). 26–37.

Sing, K. S., Everett, D. H., Haul, R. A., Moscou, R. A., Pierotti, J., Rouquerol, and Siemieniewska. 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Applied Chemistry*. 57 (1): 603–619.

Sivamani, S. and Baskar, R. 2018. Process design and optimization of bioethanol production from cassava bagasse using statistical design and genetic algorithm. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*. 1:1–8.

Song, G., Chen, W., Dang, P., Yang, S., Zhang, Y., Wang, Y., Xiao, R., Ma, R., and Li, F. 2018. Synthesis and Characterization of Hierarchical ZSM-5 Zeolites with Outstanding Mesoporosity and Excellent Catalytic Properties. *Nanoscale Research Letters*. 13: 1-13.

Steven , S., Restiawaty , E., Bindar., Y. 2021. Routes for Energy and Bio-Silica

Production from Rice Husk: A Comprehensive Review and Emerging Prospect. *Renewable and Sustainable Reviews*. 11:1-18.

Teh, K.C., Foo, M.L., Ooi, C.W., and Chew, I.M.L. 2021. Sustainable and Cost-Effective Approach for The Synthesis of Lignin-Containing Cellulose Nanocrystal from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Chemosphere*. 267: 1-10.

Velaga, B., Doley, R., & Peela, N. R. 2021. Rapid Synthesis Of Hierarchical ZSM-5 Zeolites For The Reactions Involving Larger Reactant Molecules. *Advanced Powder Technology*. 32(4), 1033-1046.

Veses, A., Puértolas, B., López, J. M., Callén, M. S., Solsona, B., dan García, T. 2016. Promoting Deoxygenation of Bio-Oil by Metal-Loaded Hierarchical ZSM - 5 Zeolites. *ACS Sustainable Chemical and Engineering.* 1:1-8.

Wang, L., Yin, C., Shan, Z., Sen Liu, S., Du, Y., Shou Xiao. 2009. Bread-Template Synthesis of Hierarchical Mesoporous ZSM-5 Zeolite with Hydrothermally Stable Mesoporosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 340(1-3) : 126-130.

Weitkamp, J., and Puppe, L. 1999. *Catalysis and Zeolites* : *Fundamentals and Applications*. Springer. Germany.

Widiarto, S., Yuwono, S.D., Rochliadi, A., and Arcana, M. 2017. Preparation and Characterization of Cellulose and Nanocellulose from Agro-Industrial Waste-Cassava Peel. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 176 (2017) 012052.

Widayat, W., and Annisa, A. N. 2017. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperat ures. *Material Science and Engineering*.214 (2017) : 012-032.

Widodo, L. U., Soedjono, G. A., dan Pratiwi, L. P. 2017. Rasio Abu Bagasse dengan Naoh Terhadap Proses Pengambilan Silika. *Jurnal Teknik Kimia*. 11 (2): 42–45.

Wu, T., Li, N., Pan, X., and Chen, S. 2020. Homogenous Hydrolisis pf Cellulose to Glucoe in an Inorganic Liquid Catalyzed by Zeolites. *Cellulose*. 2:1-15.

Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., and Chen, J. 2007. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials : Synthesis and Structure*. John Wiley and Sons (Asia) Pte Ltd. Singapore.

Xu, Q., Ji, T., Gao, S. J., Yang, Z., and Wu, N. 2018. Characteristics and Applications of Sugarcane Bagasse Ash Waste in Cementitious Materials. *Materials*. 12 (1): 1–19.

Yang, G., and Yu, J. 2019. Amino Acid-Assisted Construction of Single-Crystalline Hierarchical Nanozeolites via Oriented-Aggregation and Intraparticle Ripening. *Chemistry*. 141: 3772-3776.

Yu, H., Li, F., He, W., Song, C., Zhang, Y., and Ling, H. 2020. Synthesis of micro-mesoporouys ZSM-5 Zeolite with Microcrystalline Cellulose as co-template and catalytic Cracking of Polyolefin Plastics. *RSC.* 10:2216.

Yue, Y., Kang, Y., Bai, Y., Gu, L., Liu, H., Bao, J., Wang, T., Yuan, P., Zhu, H., Bai, Z., and Bao, X. 2018. Seed-Assisted, Template-Free Synthesis of ZSM-5 Zeolite From Natural Aluminosilicate Minerals. *Applied Clay Science.* 158: 177–185.

Zang, Y., Dong, X., Ping, D., Geng, J., and Dang, H. 2018. Green Routes for the Synthesis of Hierarchical HZSM-5 Zeolites with Low SiO_2/Al_2O_3 Ratios for Enhanced Catalytic Performance. *Catalysis Communications*. 113: 51–54.

Zeng, M., and Pan, X. 2020. Insights into solid acid catalysts for efficient cellulose hydrolysis to glucose : progress , challenges , and future opportunities. *Catalysis Reviews*. 1–46.

Zhelin, W., Xuewei, J., Mao, P., and Yongmin, S. 2020. Nano-Scale Pore Structure and Its Multi-Fractal Characteristics of Tight Sandstone by N2 Adsorption/Desoprtion Analyses. *Minerals*. 10 : 377-398.

Zhu, H., Liu, Z., Wang, Y., Kong, D., and Yuan, X. 2008. Nanosized $CaCO_3$ as Hard Template for Creation of Intracrystal Pores within Silicalite-1 Crystal. *Chemistry mater.* 20 (3) : 1134–1139.

Zoubida, L., and Hichem, B. 2018. The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM-5.*Nanocrystals and Nanostructures*. 1 : 5-7.