

ANALISIS KARAKTERISTIK FUNGSI ZEOLIT ALAM AKTIF SEBAGAI KATALIS SETELAH DIIMPREGNASI LOGAM NIKEL

(Analysis of The Functional Characteristics of Active Natural Zeolite as a Catalyst after being Impregnated with Nickel Metal)

Rina Novia Yanti^{1*}, Erliza Hambali², Gustan Pari³, & Ani Suryani²

¹Fakultas Kehutanan, Universitas Lancang Kuning

Jl. Yos Sudarso Km. 8 Rumbai Pekanbaru, Telp. (0761) 54092

²Sekolah Pasca Sarjana, IPB

Gd. Fateta Lt. 2, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680, Telp. (0251) 86219743

³Pusat Standardisasi Instrumen Pengelolaan Hutan Berkelanjutan

Jl. Gunung Batu 5 Bogor, Telp: (0251) 8631238/8633378; Faks: (0251) 7520005/8633413

*E-mail: rina.fahutan@gmail.com

Diterima 21 Januari 2021, direvisi 29 Juni 2021, disetujui 12 Agustus 2021

ABSTRACT

Catalytic cracking is a conversion process by cutting the carbon chains of oil molecules into simple hydrocarbons. The process of breaking the hydrocarbon chain could be conducted by chemical means using a catalyst and hydrogen gas. The types of catalysts commonly used in the chemical industry are metals such as nickel (Ni), zinc (Zn), and cadmium (Cd). The metal can be used as a catalyst directly, but during the catalytic cracking process, the catalyst will thicken than it is impossible to re-use the catalyst. Therefore, the metal catalyst must be impregnated into a carrier material such as zeolite. The research is aiming for analyzing the characteristics of active natural zeolite catalyst with nickel-metal impregnation (ZAA/Ni), which consisted of surface area analysis, XRD, FTIR, and morphological analysis best catalyst. The zeolite used in this research is originated from Bayah Banten, which has been activated. The function of the catalyst can be improved by the presence of a carrier, namely nickel metal. The role of the carrier is as a place for the active nucleus to spread, which can increase the effectiveness of the catalyst so that the catalyst can be used repeatedly. Results show the highest Si/Al ratio is 6.66, an intermediate catalyst with a Si/Al ratio = 2–10. The widest surface area of the catalyst is at ZAA/Ni 3% of 974.44 m²/g; the crystallinity value the largest was 70.09%. Zeolite from Bayah Banten, impregnated with nickel-metal, can be used as a catalyst for upgrading bio-oil with a concentration of 3% ZAA/Ni and 2% AA/Ni.

Keywords: Catalyst, nickel, FTIR, XRD, ZAA/Ni, natural zeolite

ABSTRAK

Catalytic cracking adalah proses konversi dengan memotong rantai karbon molekul minyak menjadi hidrokarbon sederhana. Proses pemutusan rantai hidrokarbon bisa dilakukan dengan cara kimia menggunakan katalis dan gas hidrogen. Jenis katalis yang biasa digunakan dalam industri kimia adalah logam seperti Nikel (Ni), seng (Zn), dan kadmium (Cd). Logam tersebut dapat digunakan sebagai katalis secara langsung, tetapi pada saat proses *catalytic cracking* akan menyebabkan penggumpalan katalis, sehingga tidak bisa digunakan secara berulang. Oleh karena itu, katalis logam harus diimpregnasi ke dalam bahan pengemban seperti zeolit. Penelitian ini bertujuan mempelajari proses preparasi dan karakterisasi katalis zeolit alam aktif impregnasi logam nikel (ZAA/Ni) yang terdiri atas karakteristik luas permukaan, XRD, dan FTIR serta morfologi untuk mendapatkan katalis yang terbaik. Zeolit yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit dari Bayah Banten yang sudah diaktifasi. Fungsi katalis sebagai pemutus rantai karbon dapat ditingkatkan dengan adanya pengemban, yaitu logam nikel. Pengembang berperan sebagai tempat tersebarnya inti aktif yang dapat meningkatkan efektifitas katalis, sehingga katalis dapat dipergunakan secara berulang. Hasil penelitian menunjukkan ZAA/Ni, rasio Si/Al yang tertinggi adalah 6,66 yang termasuk katalis *intermediate* dengan rasio Si/Al = 2 – 10. Luas permukaan katalis terluas adalah pada ZAA/Ni 3 % sebesar 974,44 m²/g, nilai kristalinitas terbesar adalah 70,09%. Zeolit asal Bayah Banten yang sudah diimpregnasi logam nikel dapat digunakan sebagai katalis untuk meningkatkan kualitas (*upgrading*) bio oil menjadi bahan bakar dengan konsentrasi ZAA/Ni 3%.

Kata kunci: Katalis, FTIR, nikel, XRD, ZAA/Ni, zeolit alam

I. PENDAHULUAN

Kebijakan energi nasional Indonesia dituangkan dalam Undang-Undang Nomor 30 tahun 2007 tentang energi, yang berisikan arahan untuk mewujudkan keamanan pasokan energi dalam negeri dan diharapkan pada tahun 2025 peran energi baru dan terbarukan sedikitnya mencapai 23% dengan kontribusi bahan bakar nabati (*biofuel*) sebesar 4,7%. Salah satu jenis energi alternatif yang berpotensi untuk dikembangkan di Indonesia adalah energi dari sumber biomassa. Energi biomassa yang bisa diperoleh dengan cara pirolisis salah satunya adalah bio-oil (Mortensen, Grunwald, Jensen, Knudsen, & Jensen, 2011). Bio oil menghasilkan senyawa dominan fenol lebih dari 50%, asam, dan senyawa hidrokarbon rantai panjang seperti pentadekana, oktadekana, heksadekana, benzena (Yanti, Hambali, Pari, & Suryani, 2017), senyawa hidrokarbon yang terkandung dalam bio oil memungkinkan untuk dilakukan peningkatan kualitas (*upgrading*) menjadi produk minyak sebagai substitusi bahan bakar fosil.

Peningkatan kualitas bio oil melalui proses *catalytic cracking hydrodeoxygenation*, yaitu suatu proses menghilangkan oksigen dari suatu bahan dengan cara memutus fraksi hidrokarbon rantai panjang menjadi fraksi hidrokarbon rantai pendek pada suhu dan tekanan tinggi dengan bantuan katalis dan gas hidrogen (Cheng, Weia, Julsona, & Rabnawazb, 2017). *Catalytic cracking* adalah proses konversi dengan memotong rantai karbon molekul minyak menjadi hidrokarbon sederhana (Wang, Guo & Cai, 2012). Proses pemutusan rantai hidrokarbon bisa dilakukan dengan dua cara, yaitu secara kimia menggunakan katalis dengan gas hidrogen, dan secara fisika tanpa katalis menggunakan temperatur yang tinggi. Jenis katalis yang biasa digunakan dalam industri kimia adalah logam seperti nikel (Ni), seng (Zn), dan kadmium (Cd). Logam tersebut dapat digunakan sebagai katalis secara langsung, tetapi pada saat proses *catalytic cracking* berlangsung akan terjadi penggumpalan katalis, sehingga tidak bisa digunakan secara berulang. Oleh karena itu, katalis logam harus diimpregnasi ke dalam bahan pengemban seperti zeolit. Zeolit dipilih sebagai bahan pengemban, karena zeolit mempunyai pori-pori yang cukup besar dengan luas permukaan yang cukup tinggi (Mumpton, 1978).

Bahan pengemban yang digunakan berasal dari bahan alami, karena jika digunakan bahan pengemban sintesis membutuhkan biaya yang besar (Wang & Zhu 2006). Peran pengemban sebagai tempat tersebarnya inti aktif yang dapat meningkatkan efektivitas katalis, sehingga katalis dapat dipergunakan secara berulang (Widiyarti & Rahayu 2010). Tujuan penelitian ini

adalah mendapatkan data karakteristik katalis yang terdiri atas analisis luas permukaan, XRD, dan FTIR, serta analisis morfologi untuk mendapatkan katalis yang terbaik pada proses *upgrading* bio-oil. Penelitian ini menggunakan proses dengan penambahan gas hidrogen dan katalis.

II. BAHAN DAN METODE

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam berasal dari Banten yang sudah diaktifkan, HCL 3 M, NH_4Cl , nikel dalam larutan garam nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sebanyak 1%/bb, 2%/bb, dan 3%/bb pro analisis Merck, dan air suling. Peralatan yang digunakan adalah seperangkat alat gelas, saringan 100 mesh, aluminium foil, *magnetic stirrer*, penyaring Buchner, *hot plate stirrer*, termometer, neraca analitik, pemanas listrik, porselin, desikator, oven, *blower*, spektrofotometer FTIR Bruker, XRD merk Shimadzu XRD-700, dan seperangkat peralatan foto *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Katalis (zeolit dan arang aktif) yang sudah diimpregnasi dengan logam Ni dilakukan karakterisasi katalis, yaitu: analisis struktur dengan *X-ray Diffraction (XRD)* menggunakan XRD merk Shimadzu XRD-700. Analisis luas permukaan dengan menggunakan analisis *Brunauer Emmet Teller (BET)*. Analisis *Fourier Transform Infra Red (FT-IR)* menggunakan FT-IR merk Tensor 37 Bruker. Analisis spektroskopi infra merah dapat digunakan untuk menentukan struktur molekul dan menentukan gugus fungsi berdasarkan pita serapan. Analisis morfologi dan komposisi unsur yang terkandung pada katalis impregnasi logam nikel.

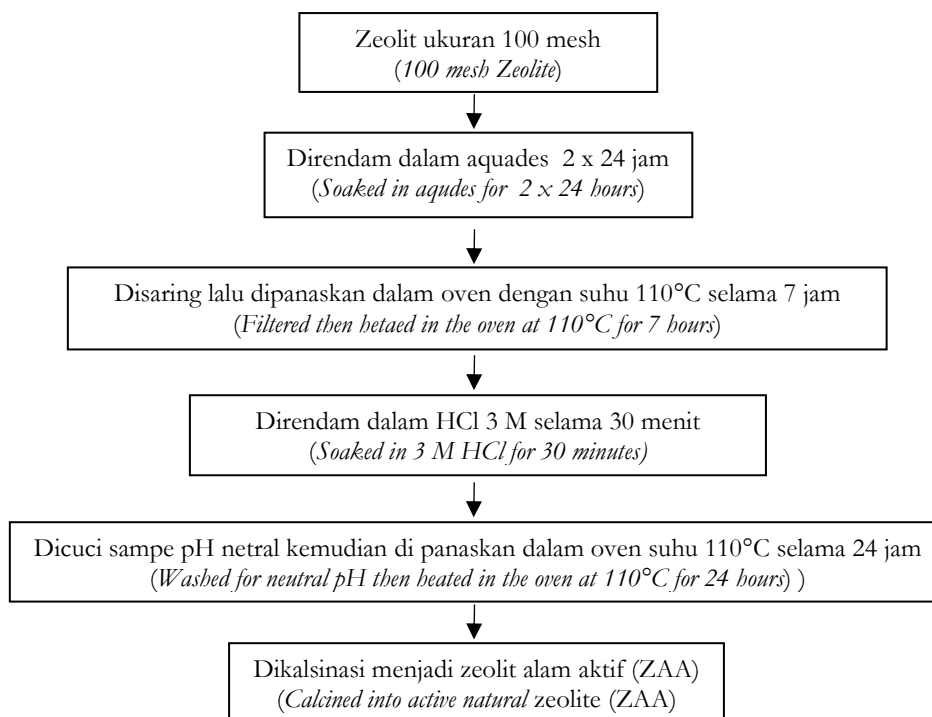
A. Prosedur Penelitian

1. Preparasi zeolit alam

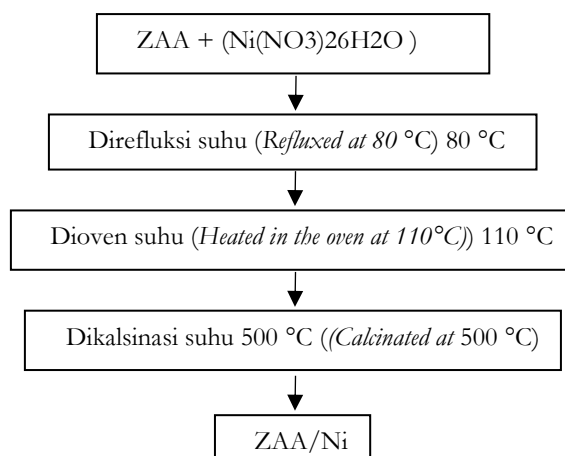
Zeolit dalam bentuk bongkahan digerus dan diayak dengan ayakan 100 mesh. Hasil ayakan diambil 100 g dimasukkan ke dalam 1 liter air suling dan didiamkan selama 3 x 24 jam sambil diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*, setelah itu disaring dengan penyaring Buchner. Residu dioven selama 7 jam pada suhu 110°C untuk mengurangi kandungan air dalam residu. Residu yang sudah kering digerus dan disaring dengan ayakan 100 mesh dan diambil 60 g untuk dimasukkan ke dalam 100 ml HCL 3 M sambil diaduk selama 30 menit menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 90°C. Hasil yang diperoleh dicuci dengan air suling sampai pH netral dan dikeringkan pada suhu 100–120°C selanjutnya dikalsinasi pada 500°C selama 60 menit. Zeolit siap untuk diimpregnasi dengan logam nikel.

2. Impregnasi Zeolit dengan Logam Nikel

Impregnasi logam Nikel (Ni) ke pengemban zeolit alam aktif (ZAA) dilakukan dengan menggunakan metode impregnasi basah. Logam Ni yang terdapat



Gambar 1. Proses kalsinasi zeolit
Figure 1. The zeolite calcination process



Gambar 2. Proses impregnasi nikel ke dalam ZAA
Figure 2. Nickel impregnation process ZAA

diimpregnasi dengan logam Ni dan akan diperoleh ZAA/Ni dikalsinasi kembali pada suhu 500°C selama 60 menit, tujuan kalsinasi adalah untuk mengubah kation nikel menjadi bentuk oksida (Chang, Kuo, Tsay & Hsieh, 2003; Koike et al. 2016). Proses impregnasi nikel ke dalam zeolit alam aktif disajikan pada Gambar 2.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakteristik Katalis Zeolit

1. Rasio Si/Al

Zeolit alam umumnya mempunyai ukuran pori yang tidak seragam dan banyak mengandung

pengotor, oleh karena itu perlu dilakukan aktivasi zeolit. Tujuan aktivasi zeolit adalah untuk menghilangkan pengotor yang terdapat di permukaan pori, juga bisa untuk memodifikasi sifat-sifat dari zeolit seperti luas permukaan dan keasaman dari material zeolit. Proses aktivasi menyebabkan nisbah Si/Al mencapai optimum, sehingga zeolit alam mengalami peningkatan luas permukaan dan tidak mengalami kerusakan struktural yang besar (Trisunaryanti, Shiba, Miura, Nisyyama & Matsukata, 1996). Tabel 1 menunjukkan hasil analisis dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA).

Tabel 1. Perbandingan Si/Al pada tiga kombinasi perlakuan impregnasi logam nikel (Ni)**Table 1. Si/Al ratio in three combinations of nickel (Ni) metal impregnation treatment**

Komponen (Component)	Zeolit Alam		ZAA	Si/Al	ZA/Ni 1%	Si/Al	ZA/Ni 2%	Si/Al	ZA/Ni 3%	Si/Al
	Kotor (Zeolite Natural Control)	Si/Al								
Si	46,15	3,84	48,11	4,36	73,53	6,15	73,09	6,16	74,09	6,66
Al	12,03	-	11,02	-	11,94	-	11,70	-	11,12	-
Fe	3,28	-	3,23	-	1,36	-	1,35	-	1,33	-
K	3,64	-	3,03	-	2,22	-	2,26	-	2,05	-
Na	0,14	-	0,08	-	0,34	-	0,36	-	0,30	-
Ca	4,28	-	2,15	-	1,57	-	1,64	-	1,56	-
Mg	1,35	-	1,02	-	0,60	-	0,66	-	0,62	-
Ni	-	-	-	-	0,72	-	1,05	-	1,43	-

Unsur penyusun zeolit hasil SSA terdiri atas Si, Al, Fe, K Na, Ca, Mg dan terdapat unsur Ni setelah diimpregnasi ke dalam zeolit sebagai pengemban. Persentase Ni yang diimpregnasikan adalah 1%, 2%, dan 3% dengan kondisi zeolit setelah aktivasi (ZA).

Rasio Si/Al merupakan salah satu penentu sifat dan struktur zeolit, keasaman, stabilitas termal, maupun aktivitas dalam reaksi katalitik. Dengan kenaikan rasio Si/Al memberikan pengaruh di antaranya: (1) meningkatkan stabilitas zeolit pada temperatur yang tinggi dan suasana asam, (2) menimbulkan perubahan medan elektrostatis pada zeolit yang mengakibatkan perubahan interaksi dengan molekul lain, (3) meningkatkan kekuatan asam dari situs asam bronstead, dan (4) menurunkan konsentrasi kation karena konsentrasi kation merupakan fungsi kandungan Al dalam zeolit (Chu et al., 2018). Klasifikasi zeolit berdasarkan perbandingan kandungan unsur Si/Al terkandung menurut Hornackova, Hornacek, Rakovsky, Hudec, dan Vei,

(2013) adalah zeolit dengan kadar silika rendah dengan rasio Si/Al = 1, *intermediate* dengan rasio Si/Al = 2–10 dan zeolit kadar silika tinggi Si/Al > 10.

Peningkatan rasio Si/Al dari katalis zeolit alam setelah diimpregnasi dengan logam Ni terjadi karena adanya proses dealuminasi melalui refluks HCl 3 M dan proses aktivasi setelah diimpregnasi. Nilai perbandingan Si/Al dalam hasil penelitian ini masih tergolong ke dalam kadar silika *intermediate*, tetapi sudah memenuhi persyaratan minimal yaitu 2–10. Pada umumnya semakin besar nisbah Si/Al besar dari suatu zeolit, kapasitas zeolit sebagai penyerap semakin besar begitu pula dengan luas permukaan kontakannya. Pada Tabel 2, zeolit alam aktif berdasarkan hasil foto SEM EDX mengandung 8 unsur kimia dan setelah diimpregnasi dengan logam nikel, sudah ada unsur nikel yang masuk ke dalam zeolit alam aktif. Dari ke tiga perbedaan impregnasi nikel, zeolit alam aktif, impregnasi nikel 3% menunjukkan persentase paling tinggi.

Tabel 2. Persentase kandungan unsur yang terdapat dalam zeolit alam aktif dan setelah diimpregnasi logam nikel**Table 2. Percentage of element content in active natural zeolite and nickel metal impregnated zeolite**

Nama unsur (Element Name)	Persentase (Percentage)			
	ZAA	ZAA/Ni 1%	ZAA/Ni 2%	ZAA/Ni 3%
O	29,14	28,89	29,83	25,07
Na	0,14	0,08	0,16	0,23
Mg	1,35	1,02	1,09	1,03
Al	12,03	11,02	11,22	10,80
Si	46,15	48,11	45,97	44,54
K	3,64	3,09	3,37	3,41
Ca	4,28	2,15	1,73	1,71
Fe	3,60	3,23	3,90	3,46
Ni	-	2,41	2,72	9,66

Tabel 3. Luas permukaan berdasarkan hasil pengujian metode BET
Table 3. Surface area measurement based on the BET test method

No.	Jenis katalis (Type of catalyst)	Luas permukaan BET (Surface area, m ² /g)	Total volume pori (Volume total, cc/g)	Radius pori rata-rata (Å) (Average pore (Å) radius)
1.	Kontrol (Control)	320,54	0,51	50,44
2.	ZA/Ni 1 %	315,24	0,41	51,83
3.	ZA/Ni 2 %	623,97	0,67	43,24
4.	ZA/Ni 3 %	974,44	0,99	40,79
5.	Zeolitsintetis* (Synthetic zeolite)	539	0,76	42

Sumber : * Miandad et al. (2017)

B. Luas Permukaan Katalis

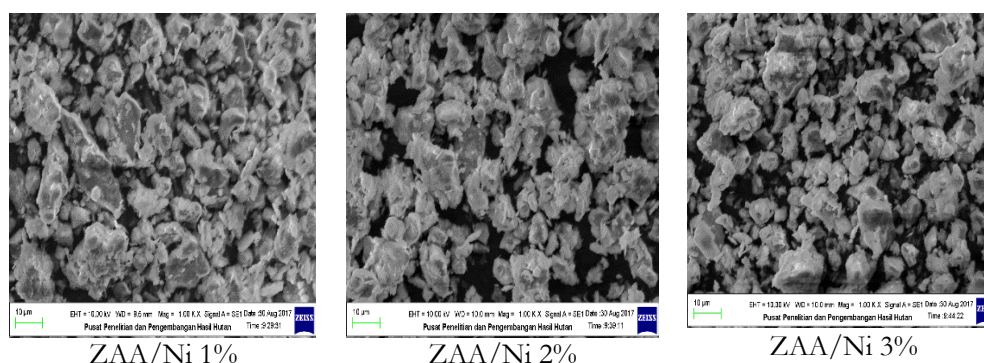
Untuk lebih menstabilkan struktur ikatan dan memperoleh kondisi modifikasi yang maksimal pada rongga-rongga zeolit, perlu ditambahkan kation yang dapat bertukar, dalam hal ini dilakukan impregnasi logam Ni, kemudian dipanaskan untuk menghilangkan pengotor yang masih ada, dengan demikian luas permukaan akan bertambah. Semakin besar luas permukaan katalis maka peluang terjadinya reaksi *cracking* semakin bertambah besar. Besarnya ukuran jari-jari pori memberikan peluang bagi katalis untuk masuk ke dalam pori. Dengan perlakuan awal untuk mendapatkan zeolit yang sudah teraktivasi maka diperoleh luas permukaan 74,54 m²/g, masih lebih tinggi dari hasil penelitian Wang dan Zhu (2006) dengan luas permukaan 16 m²/g.

Luas permukaan zeolit alam (kontrol) masih lebih rendah bila dibandingkan dengan luas permukaan zeolit sintetis. Luas permukaan yang besar memungkinkan kinerja katalis sebagai reaktan menjadi lebih maksimal dan efektif. Sesuai dengan tujuan penelitian ini, impregnasi logam Ni akan meningkatkan luas permukaan zeolit dan

meningkatkan kinerja zeolit jika digunakan sebagai katalis. Tabel 3 menunjukkan bahwa impregnasi logam Ni sebanyak 1%, 2%, dan 3% dari berat kering zeolit alam menghasilkan luas permukaan yang meningkat bahkan lebih luas dari luas permukaan zeolit sintetis. Hasil luas permukaan katalis zeolit impregnasi Ni meningkat seiring dengan meningkatnya persentase Ni yang masuk dalam zeolit. Semakin luas permukaan katalis maka semakin baik produk yang dihasilkan apabila katalis dijadikan reaktan dalam suatu proses (Suharto, Gustian, & Sundaryono, 2007).

C. Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Morfologi permukaan padatan zeolit dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui tipologi dari zeolit modifikasi, meliputi tekstur dan dispersi dari logam yang dimodifikasikan pada zeolit alam Bayah. Hasil analisis zeolit alam Bayah aktivasi dan hasil impregnasi zeolit alam Bayah dengan Nikel menggunakan SEM ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil foto zeolit alam impregnasi nikel menggunakan SEM
Figure 3. Photos of nickel impregnated natural zeolite using SEM

Berdasarkan hasil SEM pada Gambar 3, dapat dilihat perbedaan penampakan antara zeolit aktivasi impregnasi nikel terdapat indikasi terbentuk daerah kristal berupa gumpalan putih yang terdispersi dan tampak adanya penempelan nikel pada permukaan zeolit. Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan impregnasi nikel telah berjalan dengan baik (Trisunaryanti *et al* 1996).. Terdispersinya nikel yang merata tersebut, diharapkan terdapat pertambahan luas permukaan. Dari hasil penelitian diperoleh luas permukaan yang paling besar adalah pada ZAA/Ni 3% yaitu 974,44 m²/g. Hal ini terjadi karena semakin terbukanya pori zeolit alam aktif, sehingga jumlah nikel yang diimpregnasi semakin mudah masuk ke dalam zeolit (Rianto, Amalia & Khalifa, 2012).

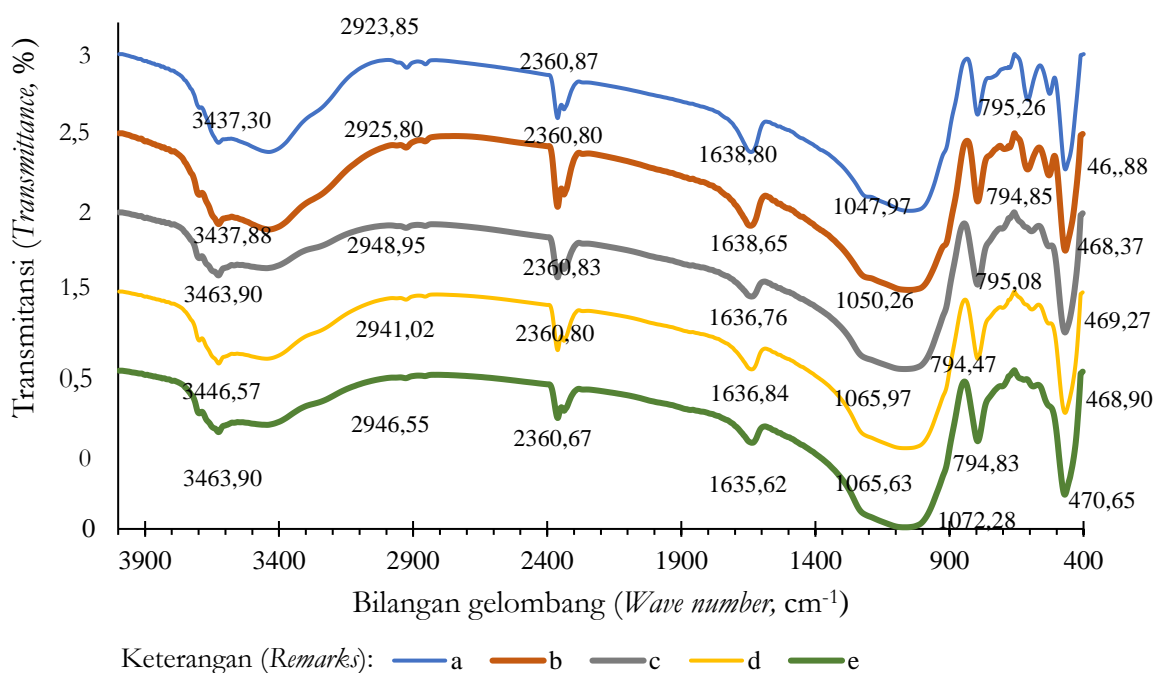
D. Analisis Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Pada penelitian ini spektroskopi inframerah (FTIR) digunakan untuk karakterisasi struktur zeolit karena dapat memberikan informasi tentang keberadaan unit pembangun tetrahedral kerangka zeolit (Efianti, 2010). Perlakuan zeolit alam dengan perendaman HCl 3 M menyebabkan terjadinya dealuminasi, yaitu proses perusakan struktur kerangka zeolit dengan pemutusan Al dalam kerangka menjadi Al di luar kerangka. Rasio Si/Al akan meningkat, sehingga menjadi lebih stabil jika

digunakan sebagai *catalytic cracking* pada suhu >450°C dan tekanan >100 bar (Wang et al., 2012).

Terjadinya dealuminasi mengakibatkan lepasnya alumina dari struktur kerangka tetrahedral zeolit, sehingga penentuan dealuminasi secara kualitatif dapat dilakukan dengan mengamati pergeseran bilangan gelombang spektra IR akibat vibrasi rentangan asimetri gugus TO₄ (T=Si dan Al) pada bilangan gelombang 1000–110 cm⁻¹. Jumlah fraksi atom Al pada kerangka struktur tetrahedral zeolit berbanding lurus dengan frekuensi rentangan asimetris utama, sehingga jika terjadi pengurangan atom Al pada kerangka struktur tetrahedral zeolit akan menimbulkan frekuensi vibrasi rentangan asimetris gugus TO₄ ke arah frekuensi yang lebih besar.

Gambar spektra zeolit alam murni sebelum mendapat perlakuan dan sesudah perlakuan dengan menggunakan HCl 3 M menunjukkan pola yang berbeda (Gambar 4). Vibrasi tekuk dari SiO dengan daerah antara 420–500 cm⁻¹ menunjukkan pori terbuka dari struktur zeolit. Hasil penelitian vibrasi tekuk SiO muncul pada daerah bilangan gelombang 467,88 cm⁻¹ untuk zeolit sebelum perlakuan dan daerah bilangan gelombang 468,37 cm⁻¹ untuk zeolit dengan perlakuan HCl 3 M.



Gambar 4. Spektra FTIR pada zeolit alam murni (a), zeolit alam aktif (b), zeolit impregnasi Ni 1 % (c), 2% (d), dan 3 % (e)

Figure 4. FTIR spectra of pure natural zeolite (a), active natural zeolite (b), Ni impregnated zeolite 1% (c), 2% (d), and 3% (e)

Serapan pada daerah 3000–4000 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur -OH hidroksil pada struktur zeolit. Vibrasi ulur O-H hidroksi pada struktur alumino-silikat dalam penelitian ini berada pada daerah 3437,80 cm^{-1} untuk zeolit alam. Vibrasi ulur O – H dari molekul air teradsorpsi pada Gambar 4 spektra a (garis biru) ditunjukkan di daerah 3437,30 cm^{-1} untuk zeolit perlakuan HCl 3 M. Pergeseran puncak pada 1000–1100 cm^{-1} menunjukkan daerah serapan akibat vibrasi rentangan asimetris TO_4 ke arah bilangan yang lebih besar. Pada spektra zeolit Gambar 4 daerah rentangan asimetris TO_4 ditunjukkan pada puncak 1047,97 cm^{-1} sedangkan pada vibrasi yang diberi perlakuan HCl 3 M mengalami pergeseran bilangan gelombang 1050,26 cm^{-1} .

Data yang terlihat pada Gambar 4 dapat dijadikan salah satu referensi untuk mengetahui proses dealuminasi yang terjadi, sehingga terlihat bahwa zeolit yang mengalami proses aktivasi dengan HCl 3 M pada daerah frekuensi rentangan asimetris 1000–1100 cm^{-1} dari data inframerah cenderung memiliki frekuensi yang lebih tinggi dibandingkan dengan zeolit murni tanpa perlakuan. Pergeseran ini disebabkan oleh berkurangnya atom-atom Al dalam kerangka akibat proses dealuminasi, sehingga jarak Al akan semakin jauh, akibatnya interaksi Al akan berkurang dan memudahkannya untuk bergerak pada ikatannya. Dapat dikemukakan bahwa dealuminasi terjadi ketika zeolit alam murni diberikan perlakuan dengan rendaman HCl 3 M. Hal yang sama juga terjadi pada

hasil analisis FTIR zeolit impregnasi logam Ni 1%, 2%, dan 3%.

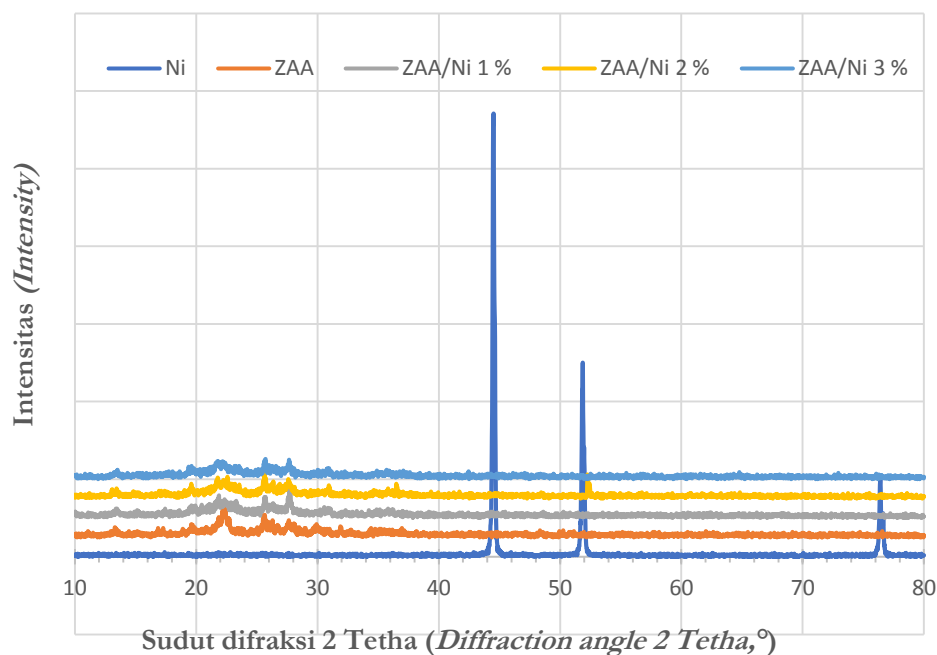
E. Analisis Struktur dengan X-ray Diffraction (XRD) ZAA/Ni

Analisis difraksi sinar X bertujuan untuk memberikan informasi perubahan struktur mikro yang terjadi pada zeolit aktivasi dan zeolit aktivasi yang diimpregnasi logam Ni. Pengamatan terjadinya perubahan struktur bisa dilihat dari sudut 2θ yang terbentuk serta ketajaman puncak grafik seperti tertera pada Tabel 4 dan Gambar 5. Hasil analisis XRD dari difraktogram dapat diketahui jenis mineral berdasarkan data standar yang terkandung dalam zeolit yang dapat dilihat dari sudut 2θ dan intensitasnya. Zeolit alam sebagai bahan penelitian ini mengandung dua unsur mineral, yaitu jenis klinoptilolit dan modernit. Jenis klinoptilolit muncul pada sudut $2\theta = 22,35^\circ; 22,73^\circ; 29,49^\circ; 29,95^\circ; 26,2^\circ$, dan $28,05^\circ$. Jenis mineral modernit muncul pada sudut $2\theta = 25,66^\circ; 22,99^\circ; 27,66^\circ; 21,73^\circ; 13,42^\circ$, dan $27,67^\circ$. Sementara itu zeolit yang sudah diimpregnasi dengan Ni jenis mineral klinoptilolit muncul pada sudut $2\theta = 25,70^\circ; 22,37^\circ$; dan $26,01^\circ$; dan jenis mineral modernit muncul pada sudut $2\theta = 25,67^\circ; 13,51^\circ; 26,04^\circ$; dan $26,01^\circ$. Persentase zeolit yang diimpregnasi ke ZAA juga mempengaruhi intensitas. Zeolit jenis mineral modernit yang memiliki rasio Si/Al yang tinggi (4–10) akan membuat zeolit mempunyai stabilitas yang baik dan tidak merusak struktur jika dipanaskan pada suhu tinggi 800°C (Supandi, Purwanto, & Bambang, 1999).

Tabel 4. Sepuluh puncak utama difraktogram zeolit aktif impregnasi nikel (Ni)

Table 4. Ten main peaks of nickel (Ni) impregnated active zeolite diffractogram

No.	ZAK		ZAA		Ni/ZAA (1%)		Ni/ZAA (2%)		Ni/ZAA (3%)	
	20	I	20	I	20	I	20	I	20	I
1.	22,356	50	22,331	43	27,729	33	52,307	38	25,697	20
2.	22,730	21	25,637	26	25,707	24	25,679	29	27,702	16
3.	25,661	21	21,912	21	21,884	18	27,602	16	21,712	12
4.	22,992	20	21,661	21	22,371	12	22,251	15	22,291	11
5.	29,949	16	27,662	15	22,590	12	22,590	14	13,518	9
6.	27,669	14	19,691	12	26,324	10	21,752	14	19,693	9
7.	31,927	11	29,954	12	13,484	9	19,620	13	21,932	8
8.	21,732	11	28,041	11	19,656	9	21,872	13	30,808	8
9.	13,424	9	26,204	10	19,956	8	22,371	13	26,304	7
10.	28,053	9	26,743	9	26,004	8	13,525	10	26,014	6



Gambar 5. Hasil analisis XRD pada zeolit yang diimpregnasi dengan logam nikel (Ni), ZA, ZAA, ZAA/Ni 1%, ZAA/Ni 2%, dan ZAA/Ni 3%

Figure 5. XRD analysis results of zeolites pretreated with nickel (Ni), ZA, ZAA, ZAA/Ni 1%, ZAA/Ni 2%, and ZAA/Ni 3%

Perubahan nilai difraksi sinar X pada zeolit aktivasi dan setelah diimpregnasi dengan logam Ni ditunjukkan dengan adanya puncak baru yang menggambarkan kristalinitas dari struktur ZAA/Ni. Daerah kristalinitas digambarkan seperti adanya tangkapan puncak yang menyempit dan tajam sedangkan daerah dengan puncak yang melebar merupakan daerah amorf. Zeolit dengan impregnasi Ni 1%, 2%, dan 3% memperlihatkan adanya penurunan intensitas puncak difraksi, hal ini menandakan bahwa Ni tidak hanya menempel pada permukaan zeolit, tetapi Ni sudah masuk ke dalam struktur zeolit, sehingga terjadi penurunan intensitas

kristalin dan dominan daerah amorf yang muncul. Perubahan intensitas dan puncak daerah kristalinitas karena zeolit yang sebelumnya berbentuk pori yang diisi oleh kation-kation digantikan oleh unsur nikel. Penggantian ini menyebabkan terjadinya perubahan yang signifikan terhadap sudut-sudut datang dari suatu sinar X yang berubah dengan adanya Ni yang teradsorpsi dan menggantikan kation yang ada di zeolit awal. Perubahan ini akan mempengaruhi sudut penghamburan kristal, sehingga intensitas dan puncak akan semakin turun atau mengalami perubahan (Chang, Kuo, Tsay, & Hsieh, 2003).

Tabel 5. Indeks kristalinitas zeolit impregnasi nikel (Ni)

Table 5. Crystallinity index of nickel (Ni) impregnated zeolites

No.	Perlakuan (Treatment)	Indeks kristalinitas (Crystallinity indeks, %)
1.	ZAK	49,52
2.	ZAA	58,88
3.	ZAA/Ni 1 %	65,80
4.	ZAA/Ni 2 %	70,09
5.	ZAA/Ni 3 %	53,80

IV. KESIMPULAN

Preparasi zeolit dengan metode kimia dan fisika dapat meningkatkan luas permukaan dari 74,54 m²/g menjadi 320,54 m²/g, meningkatkan perbandingan Si/Al dari 3,84 menjadi 4,35, dan meningkatkan nilai kristalinitas dari 49,52% menjadi 58,88%. Permukaan terluas pada katalis ZAA/Ni adalah 974,437 m²/g pada impregnasi nikel 3%. Nilai kristalinitas katalis ZAA/Ni yang paling besar adalah 70,09 pada impregnasi nikel 2%. Dari analisis foto SEM tampak adanya logam nikel yang masuk ke dalam katalis ZAA. Katalis yang direkomendasikan untuk bahan katalis *upgrading* bio oil adalah ZAA/Ni 3% dan AA/Ni 2%.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Fakultas Kehutanan Universitas Lancang Kuning dan Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan Bogor atas penggunaan fasilitas laboratorium untuk kegiatan penelitian.

KONTRIBUSI PENULIS

Ide, desain, dan rancangan percobaan dilakukan oleh RNY dan GP; percobaan dan perlakuan pengujian dilakukan oleh RNY; pengumpulan data dan analisis data dilakukan oleh RNY, EH, GP dan AA; penulisan manuskrip oleh RNY; perbaikan dan finalisasi manuskrip dilakukan oleh RNY, EH, GP, dan AA.

DAFTAR PUSTAKA

- Chang, F.W., Kuo, M.S., Tsay, M.T., & Hsieh, M.C. (2003). Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation. *Applied Catalysis A: General*, 247(2) 309–320. doi:10.1016/S0926-860X(03)00181-9.
- Cheng, S., Weia, L., Julson, J., & Rabnawazb, M. (2017). Upgrading pyrolysis bio-oil through hydrodeoxygenation (HDO) using non-sulfided Fe-Co/SiO₂ catalyst. *Energy Conversion and Management* 150, 331–342. doi: 10.1016/j.enconman. 2017.08.024.
- Chu, S., Yang, L., Guo, X., Dong, L., Chen, X., Li, Y., & Mu, X. (2018). The influence of pore structure and Si/Al ratio of HZSM-5 zeolites on the product distributions of A-cellulose hydrolysis. *Molecular Catalysis*, 445, 240–247. doi: 10.1016/j.mcat.2017.11.032.
- Hornackova M, Hornacek M, Rakovsky J, Hudec P, & Veis P. (2013). Determination of Si/Al molar ratios in microporous zeolites using calibration-free laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, 88, 69–74. doi:10.1016/j.sab.2013.03.006.
- Koike, N., Hosokai, S., Takagaki, A., Nishimura, S., Kikuchi, R., Ebitani, K., Suzuki, Y., & Oyama, S.T. (2016). Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts. *Journal of Catalysis*, 333 115–126. doi: 10.1016/j.jcat.2015.10.022.
- Miandad R., Barakat M.A., Rehan M., Aburiazaiza A.S., Ismail I.M.I., & Nizami A.S. (2017). Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. *Waste Management*, 69, 66–78. doi:10.1016/j.wasman.2017.08.032.
- Mortensen, P.M., Grunwald, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., & Jensen, A.D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407(1–2) 1–19. doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.046.
- Mumton, F.A. (1978). *Natural zeolite, occurrence properties*. Academic Press.
- Rianto, B.L., Amalia, S., & Khalifa, N.S. (2012). Pengaruh impregnasi logam titanium pada zeolit alam malang terhadap luas permukaan zeolit. *Alchemy*, 2(1), 58–67.
- Suharto, T.E., Gustian, I., & Sundaryono, A. (2007). Pembuatan dan karakterisasi katalis bifungsional dari zeolit alam. *Jurnal Gradien*, 3(2), 138–146.
- Supandi, A., Purwanto, & Bambang, H.P. (1999). Analisis struktur kristal klinoptilolit dan mordenit alam. *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah P3TM-BATAN; Yogyakarta* 14–15 Juli 1999, 37–41.
- Trisunaryanti, W., Shiba, R., Miura, M., Nisuiyama, M., & Matsukata, M. (1996). Characterization and modification of Indonesia natural zeolites and their properties for hydrocracking of poarafin, *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, 39, 20–25.
- Wang, S., & Zhu, Z.H. (2006). Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3) 946–952. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.038.
- Wang, S., Guo, Z., & Cai, Q. G. L. (2012). Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. *Biomass and bioenergy* 45, 138–143. doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.05.023.
- Wennerstrum, S., Kendrick, T., Tomaka, J., & Cain, J. (2002). Size reduction solutions for hard to reduce materials. *Powder and Bulk Engin* 1, 1–5.

- Widiyarti, G., & Rahayu, W.,S. (2010). Pengaruh metode preparasi dan kandungan logam aktif terhadap aktivitas katalis Ni. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 11(2), 1-5.
- Windarti T. & Suseno A. (2004). Preparasi katalis zeolit alam asam sebagai katalis dalam proses pirolisis katalitik polietilena. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 7(3), 77-82.
- Yanti, R.,N., Hambali, E., Pari, G., & Suryani, A. (2017). The characteristics of palm oil plantation solid biomass wastes as raw material for bio oil. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 141 012038.