

SINTESIS DAN KARAKTERISASI TITANIUM SILIKA HEKSAGONAL MOLECULAR SIEVE

(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM SILICA HEXAGONAL MOLECULAR SIEVE)

Hens Saputra dan Ali Nurdin

Pusat Teknologi Industri Proses
Gedung Teknologi 2 Lt.3 Kawasan PUSPIPTEK
Tangerang Selatan, Banten

E-mail : henssaputra@yahoo.com

Received : 2 September 2015; revised : 10 September 2015; accepted : 15 September 2015

ABSTRAK

Molecular sieve titanium silika heksagonal dapat digunakan untuk memurnikan larutan yang bersifat azeotrop dan sulit dilakukan menggunakan metode lain. *Molecular sieve* titanium silika heksagonal ini dibuat dengan proses hidrotermal pada suhu 100 °C dengan menggunakan surfaktan kationik *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB) sebagai bahan *organic template*. CTAB ini pada konsentrasi tertentu akan membentuk pola *micelle* seperti batang di dalam air, yang dalam jumlah tertentu dapat membentuk heksagonal dan memanjang seperti pipa. Karakterisasi *molecular sieve* titanium silika heksagonal yang dihasilkan antara lain dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengidentifikasi strukturnya, pengamatan morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM), analisis luas permukaan spesifik *Brunauer, Emmet, dan Teller* (BET), volume pori, dan distribusi ukuran pori. Karakteristik penyerapan air pada *molecular sieve* titanium silika heksagonal yang dihasilkan dilakukan dengan uji adsorpsi-desorpsi uap air dengan menggunakan gas *inert* helium sebagai pembawa. Tekanan uap relatif diatur dari 0 sampai 1. Material yang dihasilkan memiliki luas permukaan spesifik BET yang tinggi, yaitu 1300 m²/g dan volume pori 1,09 cm³/g. Titanium silika heksagonal ini memiliki distribusi ukuran pori yang sempit dengan diameter rata-rata sekitar 2,6 nm. Berdasarkan hasil pengujian adsorpsi-desorpsi uap air, *molecular sieve* ini sangat berpotensi untuk diaplikasikan pada proses pemurnian larutan azeotrop, dehidrasi udara, dan lain-lain.

Kata kunci : Adsorpsi, Desorpsi, Heksagonal, *Molecular sieve*, Titanium silika

ABSTRACT

Titanium silica hexagonal molecular sieve was able to purify the azeotrop solutions which was difficult to be separated by other methods. The titanium silica hexagonal molecular sieve was synthesized by hydrothermal method at 100 °C by using cationic surfactant *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB) as organic template. The CTAB at certain concentration was forming a micelle in water then arranged the hexagonal array. Material characterization of obtained molecular sieve was conducted by *X-Ray Diffraction* (XRD) to identify the structure, morphology observation by *Scanning Electron Microscope* (SEM) and analysis the *Brunauer, Emmet, dan Teller* (BET) specific surface area, pore volume, and pore size distribution. Water adsorption at titanium silica hexagonal molecular sieve was characterized by adsorption-desorption of water vapor using helium inert gas as carrier. The relative vapor pressure was adjusted from 0 to 1. The obtained molecular sieve possesses high BET specific surface area 1300 m²/g and pore volume of 1,09 cm³/g respectively. The molecular sieve possesses narrow pore size distribution with average pore size about 2,6 nm. According to water vapor adsorption-desorption analysis, the molecular sieve have a good potential to be applied in azeotrop solution purification, air dehydration process, etc.

Keywords : Adsorption, Desorption, Hexagonal, *Molecular sieve*, Titanium Silica

PENDAHULUAN

Molecular sieve adalah suatu bahan yang berpori dengan ukuran sangat presisi dan seragam sehingga mampu memisahkan molekul berdasarkan ukuran, bentuk, dan sifatnya baik dalam fase gas maupun cair (Qu *et al.* 2014). *Molecular sieve* dapat juga digunakan untuk memisahkan isomer, campuran azeotrop atau bahan sensitif yang sulit dipisahkan dengan teknologi lain. Berdasarkan prinsip kerja dan kemampuan memisahkan molekul tersebut, maka bahan berpori ini disebut *molecular sieve* (Chang *et al.* 2015). Beberapa material yang sering digunakan sebagai *molecular sieve* antara lain zeolit, keramik, polimer, dan sebagainya. Bahan yang tergabung dalam kelompok M41S seperti MCM-41 juga dapat digunakan sebagai *molecular sieve* (Li *et al.* 2013; Yuan *et al.* 2014).

MCM-41 adalah singkatan dari *Mobil Compound Material*, pertama kali dipopulerkan oleh Kresge *et al.* dari *Mobil Oil*, Amerika Serikat pada tahun 1992. Ciri khas strukturnya berbentuk heksagonal dengan luas permukaan yang tinggi mencapai lebih dari 1000 m²/g dan volume pori sekitar 1 cm³/g (Trindade *et al.* 2012). Adanya gugus silanol (Si-OH) pada permukaan struktur MCM-41 akibat proses pembuatan material tersebut secara alami mendukung bahan bersifat hidrofilik (Nedumaran *et al.* 2013). Molekul air menjadi sangat mudah diserap oleh material MCM-41 karena membentuk ikatan hidrogen dengan gugus silanol. Jumlah air yang lebih banyak berada di daerah permukaan dan pori *molecular sieve* MCM-41 akan berikatan dengan air yang sudah terserap sebelumnya, sehingga menjadikan gugus hidroksil berada di daerah pori (Yuan *et al.* 2014). Apabila dipanaskan, molekul air menguap dan meninggalkan sistem, terbentuk kembali gugus hidroksil pada permukaan *molecular sieve* (Tao *et al.* 2012). Peristiwa ini mendukung karakteristiknya pada proses adsorpsi dan desorpsi uap air (Ortiz *et al.* 2012; Ping *et al.* 2012). Pada awalnya ditemukan struktur MCM-41 ini terbuat dari silika dengan *template* surfaktan kationik, *cetyltrimethylammonium bromide*. Produk ini dikenal sangat stabil dan tahan terhadap suhu tinggi maupun pelarut organik, tetapi kurang stabil pada larutan ekstrim asam maupun dalam suasana alkalin (Wanna *et al.* 2014). *Zirconium* dan titanium merupakan bahan yang lebih tahan korosi baik dalam suasana asam maupun basa (Jiang *et al.* 2011; Saputra *et al.* 2011).

Pada penelitian ini dilakukan proses pembuatan *titanium-silica hexagonal molecular*

sieve dengan metode hidrotermal pada temperatur 100 °C dan karakterisasinya. Karakterisasi bahan meliputi identifikasi struktur menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*, pengamatan mikrostruktur menggunakan *Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)*, distribusi ukuran partikel menggunakan *laser particle size analyzer*. Sifat pori dianalisis menggunakan *physisorption* nitrogen pada temperatur 44 K sehingga dapat diketahui distribusi ukuran pori BJH, luas permukaan spesifik *BET*, dan volume pori. Mekanisme adsorpsi-desorpsi dipelajari menggunakan simulator pada berbagai tekanan uap relatif yang divariasikan dari 0 hingga 1. Uji stabilitas bahan dilakukan pada suasana asam dan basa.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan antara lain kationik surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)* sebagai *template* organik, *tetraethyl orthosilicate (TEOS)* sebagai sumber silika, akuades, dan NaOH sebagai katalisnya.

Alat yang digunakan antara lain *autoklaf, TG-DTA, XRD, FE-SEM, Autosorb 1-Quantachrome, US.*

Metode

Pembuatan *Titanium-Silica Hexagonal Molecular Sieve*

Titanium-silika heksagonal *molecular sieve* dibuat dengan metode hidrotermal pada suhu 100 °C. Bahan yang digunakan adalah kationik surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)* sebagai *template* organik, *tetraethyl orthosilicate (TEOS)* sebagai sumber silika, pelarut akuades, dan NaOH sebagai katalisnya. Semua bahan dicampur dan diaduk dalam satu tempat dengan kecepatan sekitar 250 rpm. Perbandingan molaritas bahan-bahan tersebut adalah *TEOS : TiPr : CTAB : H₂O : NaOH = 1 : 0,1 : 0,05 : 100 : 0,5*. *CTAB* dilarutkan dalam akuades dan diaduk hingga larut sempurna membentuk larutan bening yang homogen. *Titanium Iso-Propoxide* dicampur dengan *TEOS* juga merupakan larutan bening dengan densitas yang lebih besar dibandingkan dengan larutan *CTAB*. Selanjutnya kedua bahan tersebut dicampur dan diaduk dengan kecepatan sekitar 250 rpm selama 30 menit untuk memberi kesempatan larutan bercampur homogen. Reaksi pembentukan kristal heksagonal dilanjutkan di dalam autoklaf pada suhu 100 °C.

Waktu optimum yang diperlukan adalah sekitar 5 jam. Selanjutnya endapan partikel *molecular sieve* yang dihasilkan dipisahkan dari larutannya dengan menggunakan *filter* dan dicuci menggunakan akuades untuk membersihkan sisa surfaktan dan NaOH yang masih banyak menempel pada produk, kemudian dikeringkan pada suhu 100 °C selama 12 jam. Selanjutnya dilakukan proses kalsinasi untuk membersihkan *template* organik CTAB. Berdasarkan analisis menggunakan TG-DTA diketahui bahwa awal terjadinya proses dekomposisi bahan organik CTAB dimulai pada suhu 250 °C, sehingga proses kalsinasi ini perlu ditingkatkan sampai dua kali lipat dari titik awal dekomposisi tersebut, yaitu pada 500 °C. Apabila sampel yang akan dikalsinasi cukup banyak (tebal) maka diperlukan waktu kalsinasi yang cukup. Pada penelitian ini proses kalsinasi dilakukan selama 5 jam. Pengaturan profil suhu pada proses kalsinasi MCM-41 ini adalah seperti ditampilkan pada Gambar 1 proses kalsinasi dilakukan secara bertahap, untuk menjaga bahan agar tidak rusak yaitu terjadinya *pinhole* atau *cracking* akibat penguapan dan dekomposisi bahan organik secara tiba-tiba. Pada suhu 100 °C terjadi penguapan air yang banyak, perlu dipertahankan waktu yang cukup untuk memberi kesempatan air menguap semua secara bertahap. Penguapan tiba-tiba dapat mempengaruhi struktur, yaitu terjadi pengecilan ukuran atau strukturnya retak atau runtuh.

Pada suhu 250 °C merupakan awal terjadinya dekomposisi bahan organik, diperlukan waktu yang cukup untuk penyesuaian kondisi bahan agar lebih homogen dan dimulainya proses dekomposisi bertahap untuk menghindari kerusakan. Selanjutnya dipanaskan lagi hingga suhu 500 °C agar semua surfaktan

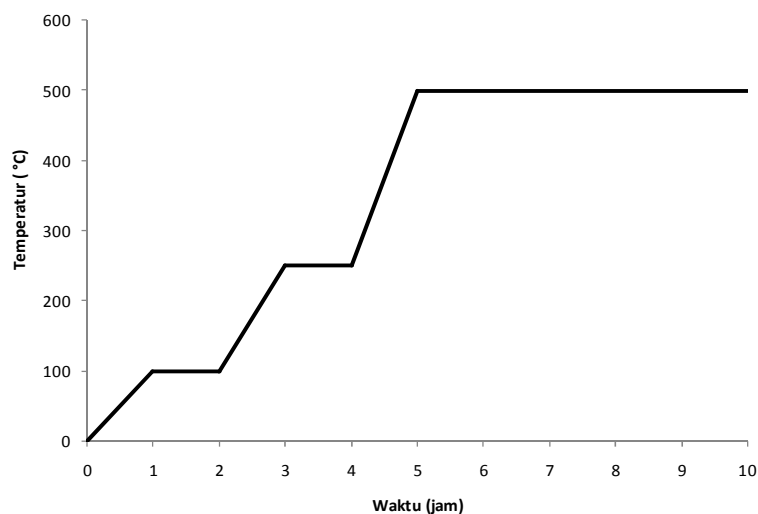
dapat terdekomposisi semuanya menghasilkan pori.

Karakterisasi

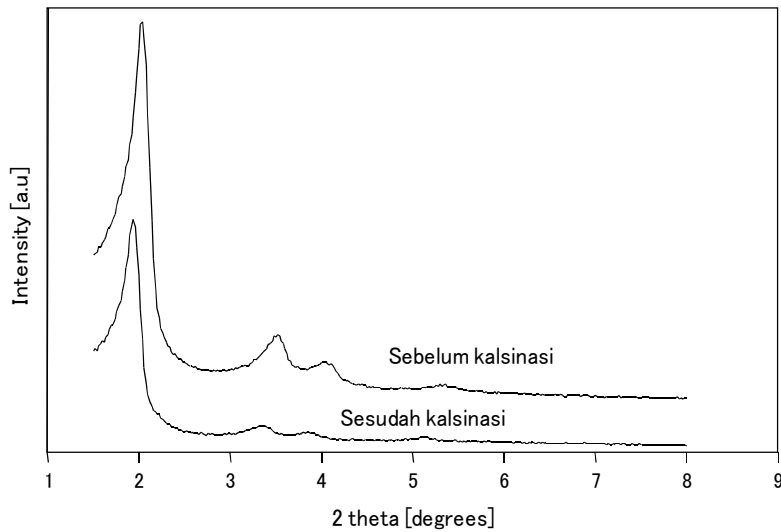
Sampel produk *molecular sieve* MCM-41 yang dihasilkan dilakukan karakterisasi antara lain identifikasi struktur menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*, pengamatan mikro struktur menggunakan *Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM)*, dan analisis distribusi ukuran partikel menggunakan *laser particle size analyzer*. Luas permukaan spesifik *BET* dan volume pori dianalisis menggunakan prinsip *physisorption* menggunakan *Autosorb 1-Quantachrome, US*. Mekanisme adsorpsi-desorpsi uap air pada berbagai kelembaban dipelajari menggunakan *humidity simulator*. Tekanan uap relatif divariasikan dari 0 hingga 1, kemudian diukur berat air yang teradsorpsi oleh *molecular sieve*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

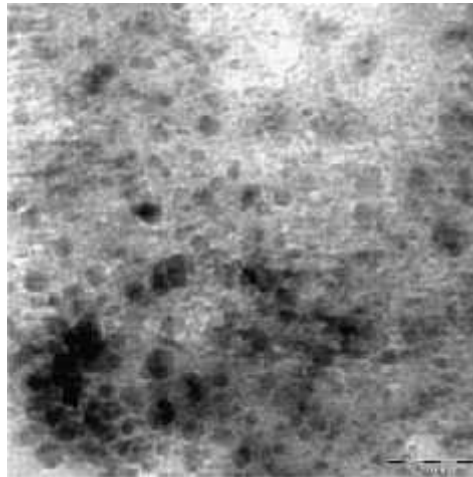
Molecular sieve yang dihasilkan dianalisis strukturnya menggunakan *XRD*, hasilnya dapat dilihat pada Gambar 2. Berdasarkan grafik *XRD* pada Gambar 2 dapat diketahui bahwa adanya struktur heksagonal pada sampel *molecular sieve* yang dihasilkan sebelum dan sesudah kalsinasi pada suhu 500 °C. Ciri-ciri struktur tersebut adalah adanya puncak (100) yang paling tinggi dan diikuti oleh tiga puncak yang lebih kecil yaitu (110), (200), dan (210). Walaupun puncak masing-masing grafik tersebut menurun setelah kalsinasi, tetapi struktur heksagonal masih dapat terlihat dengan jelas. Observasi bentuk pori dilakukan menggunakan *Transmission Electron Microscopy (TEM)*, dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 1. Profil suhu kalsinasi *molecular sieve* yang dihasilkan



Gambar 2. Grafik XRD sebelum dan sesudah proses kalsinasi



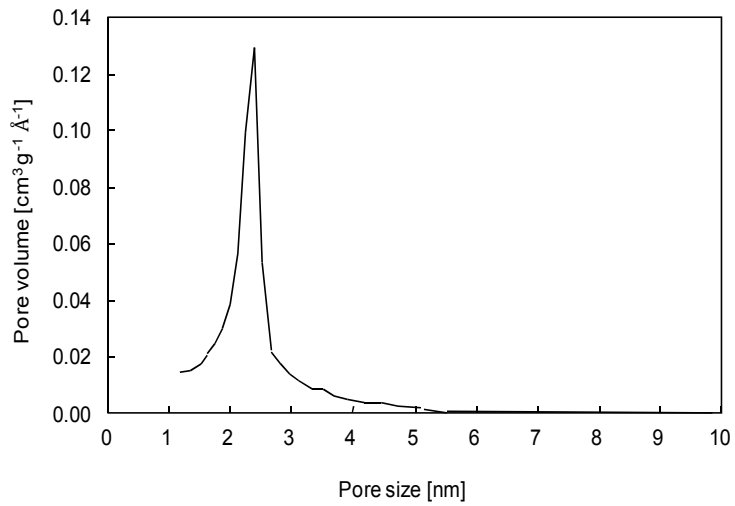
Gambar 3. Foto TEM Ti-Si heksagonal *molecular sieve*

Berdasarkan foto TEM menunjukkan adanya porositas yang tinggi dan terlihat pori yang berbentuk heksagonal. Data ini diperkuat oleh hasil analisis luas permukaan spesifik (*BET*) dan volume pori yaitu $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $1,09 \text{ cm}^3/\text{g}$. Distribusi ukuran pori yang sempit seperti ditunjukkan pada Gambar 4 menggambarkan ukuran pori yang seragam. Ukuran rata-rata pori adalah sekitar 2,2 nm.

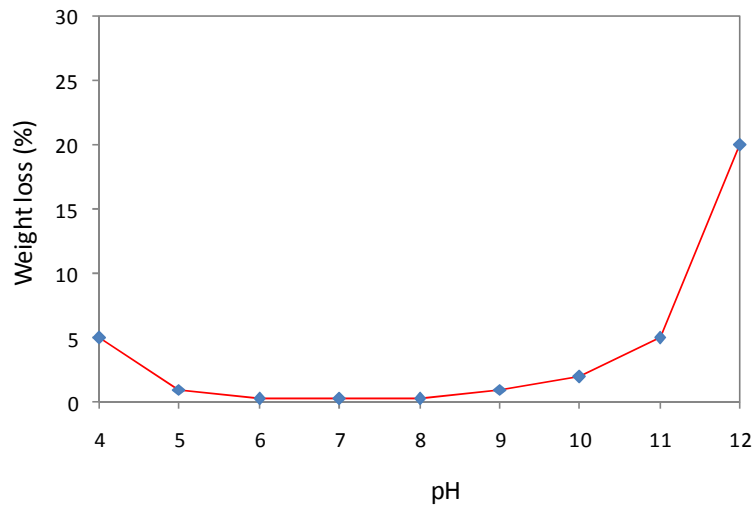
Pengujian daya tahan terhadap larutan asam dan basa dilakukan pada beberapa pH seperti ditampilkan pada Gambar 5.

Berdasarkan Gambar 5 dapat diketahui bahwa Ti-Si *molecular sieve* yang dihasilkan stabil pada pH 6 hingga pH 8, tetapi terjadi korosi pada pH 4 yaitu dengan *weight loss* sekitar 5% dan yang tertinggi yaitu *weight loss* 20% pada pH 12.

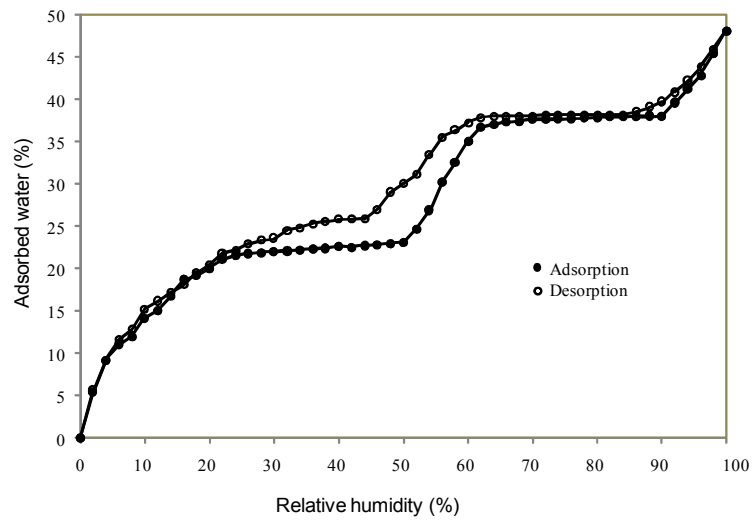
Hasil pengujian adsorpsi dan desorpsi uap air pada berbagai kelembaban relatif adalah seperti yang terlihat pada Gambar 6. Uap air yang teradsorpsi meningkat dengan bertambahnya kelembaban relatif. Pada waktu udara kering maka tidak ada uap air yang teradsorpsi, tetapi waktu udara jenuh maka air yang teradsorpsi mendekati 50%. Terlihat adanya histeresis pada daerah sekitar kelembaban relatif 30% sampai dengan 60%. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh ukuran pori yang tidak seragam pada bagian *inlet* dan *outlet* dengan bagian dalamnya, sehingga waktu akan melepaskan kembali uap air (desorpsi) membutuhkan waktu yang lebih lama dibandingkan dengan proses adsorpsi.



Gambar 4. Distribusi ukuran pori Ti-Si heksagonal *molecular sieve*



Gambar 5. Grafik uji daya tahan Ti-Si *molecular sieve* pada berbagai pH



Gambar 6. Grafik adsorpsi-desorpsi air pada *molecular sieve*

KESIMPULAN

Molecular sieve titanium-silika heksagonal yang tahan pada suhu tinggi dapat dibuat menggunakan *template CTAB*. Karakteristik ini memudahkan proses regenerasi dengan cara pemanasan. Material ini sangat stabil pada implementasi pH 6 hingga pH 8 dan terjadi sedikit korosi pada pH 4 serta *weight loss* sekitar 20% pada pH 12. Luas permukaan spesifik *BET* dan volume porinya adalah 1300 m²/g dan 1,09 cm³/g dapat digunakan untuk proses pemurnian (dehidrasi) maupun mengendalikan kelembaban udara proses dengan kemampuan adsorpsi-desorpsi hingga mencapai mendekati 50% berat. Pada kondisi kelembaban udara rata-rata lingkungan di Indonesia adalah sekitar 60% sampai dengan 90%, mampu menyerap uap air sekitar 40%.

DAFTAR PUSTAKA

- Chang, S.C., S.Y. Chien, C.L. Chen, and C.K. Chen. 2015. Analyzing adsorption characteristics of CO₂, N₂, and H₂O in MCM-41 silica by molecular simulation. *Applied surface science* 331: 225-233.
- Jiang, T., D. Wu, J. Song, X. Zhou, Q. Zhao, M. Ji, and H. Yin. 2011. Synthesis and characterization of mesoporous ZrMCM-48 molecular sieves with good thermal and hydrothermal stability. *Powder technology* 207(1-3) : 422-427.
- Li, H., S. He, K. Ma, Q. Wu, Q. Jiao, and K. Sun. 2013. Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5. *Applied catalysis A: General* 450 : 152-159.
- Nedumaran, D. and A. Pandurangan. 2013. Enhanced surface acidity of Si-Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieve by sulfation and its catalytic activity in cyclic acetalization and functional group protection by pyranilation. *Microporous and mesoporous materials* 169 : 25-34.
- Ortiz, H. I. M., L. A. García-Cerda, Y. Olivares-Maldonado, G. Castruita, J. A. Mercado-Silva, and Y. A. Perera-Mercado. 2012. Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature: Influence of the synthesis conditions in the structural properties. *Ceramics international* 38 (8) : 6353-6358.
- Qu, Q., G. Zhou, Y. Ding, S. Feng, and Z. Gu. 2014. Adjustment of the morphology of MCM-41 silica in basic solution. *Journal of non-crystalline solids* 405 : 104-115.
- Saputra, H., E. G. E. Sutjipto, R. Muhida and R. Othman. 2011. MCM-41 as a new separator material for electrochemical cell: Application in zinc-air system. *Journal of membrane science* 367: 152-157
- Tao, P., B. Liao, and Y. Tan. 2012. A primary study on the water absorbing/releasing performance of molecular sieve desiccant. *Procedia engineering* 27 : 781-786.
- Trindade, F.J., J.R.Q. Rey, and S. Brochsztain. 2012. Modification of molecular sieves MCM-41 and SBA-15 with covalently grafted pyromellitimide and 1,4,5,8-naphthalenediimide. *Journal of colloid and interface science* 368(1) : 34-40
- Wanna, N., T. Kraithong, T. Khamnaen, P. Phiriyawirut, S. Charoenchaidet, and J. Tantirungrotechai. 2014. Aluminum and calcium-incorporated MCM-41-type silica as supports for the immobilization of titanium(IV) isopropoxide in ring-opening polymerization of l-lactide and ε-caprolactone. *Catalysis communications* 45 : 118-123.
- Yuan, P., J. Liu, Y. Li, Y. Fan, G. Shi, H. Liu, and X. Bao. 2014. Effect of pore diameter and structure of mesoporous sieve supported catalysts on hydrodesulfurization performance. *Chemical engineering science* 111 : 381-389.