

Sintesis dan karakterisasi material mesopori MCM-41 menggunakan TMAOH dan garam anorganik K_2SO_4

Soenandar M. T. Tengker^{*a}, Iip Izul Falah^b

^a Ilmu Kimia FMIPA, Universitas Negeri Manado, Tondano, 95619, Indonesia

^b Ilmu Kimia FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 55281, Indonesia

INFO ARTIKEL

Diterima 17 Mei 2017
Disetujui 21 Juni 2017

Key word:

Mesoporous material
Catalyst
MCM-41

Kata kunci:

Material mesopori
Katalis
MCM-41

ABSTRACT

The MCM-41 synthesis has been performed starting from the dissolution stage of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a pore mold, then added tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) and sodium sulfate salt (K_2SO_4) to improve the stability of the material. The crystallization process is carried out by adding sodium silicate and sodium aluminate dripwise into the solution. Decrease in pH of the solution was done by adding sulfuric acid (H_2SO_4 50%). The hydrothermal process is then carried out at 90°C for 36 hours, then washed, dried and calcined at 540°C. MCM-41 synthesis results were characterized using XRD, FTIR and TEM. The results showed that MCM-41 was successfully synthesized with a high degree of crystallography with 48 Å lattice parameter size and had a uniform hexagonal pore structure.

ABSTRAK

Sintesis MCM-41 telah dilakukan mulai dari tahap pelarutan cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) sebagai cetakan pori, kemudian ditambahkan tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) dan garam sodium sulfate (K_2SO_4) untuk meningkatkan stabilitas material. Proses kristalisasi dilakukan dengan menambahkan natrium silikat dan natrium aluminat tetes demi tetes ke dalam larutan. Penurunan pH larutan dilakukan dengan menambahkan larutan asam sulfat (H_2SO_4 50%). Selanjutnya dilakukan proses hidrotermal pada suhu 90°C selama 36 jam, kemudian dicuci, dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 540°C. MCM-41 hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR dan TEM. Hasil penelitian menunjukkan MCM-41 berhasil disintesis dengan tingkat kristanilitas yang tinggi dengan ukuran parameter kisi sebesar 48 Å dan memiliki struktur pori heksagonal yang seragam.

**e-mail:*

soenandarmilienttengker@unima.ac.id

**Telp:*

08525654641

Pendahuluan

Material mesopori MCM-41 (*Mobil Composition of Matter-41*) pertama kali disintesis oleh peneliti dari *Mobil Oil Corporation* pada tahun 1992 [1]. Material mesopori MCM-41 merupakan material dengan ukuran pori antara 2-50 nm, sedangkan zeolit memiliki ukuran pori di bawah 2 nm. Bahan material mesopori merupakan alternatif yang dilakukan oleh beberapa peneliti untuk menghasilkan produk *biogasoline* dengan prosentase yang lebih tinggi dibandingkan menggunakan bahan material

mikropori seperti zeolit. Produk biofuel seperti *biogasoline* dan *biodiesel* yang diperoleh melalui proses perengkahan menggunakan katalis zeolit dan aluminosilikat mesopori telah dilakukan [2-4]. Arwinsyah [5] melakukan sintesis material mesopori MCM-41 tanpa menggunakan TMA⁺ menghasilkan padatan dengan kristanilitas yang rendah. Penambahan garam anorganik seperti NaCl, KCl, CH_3COONa dan Na_4EDTA selama proses kristalisasi dapat meningkatkan stabilitas material mesopori MCM-41 [6].

Material mesopori MCM-41 hasil sintesis diharapkan mampu mengatasi keterbatasan zeolit dalam proses katalisis industri, adsorpsi, pertukaran ion, perengkahan dan proses lainnya.

Bahan dan Metode

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah cetiltrimetilamonium bromida (CTAB) sebagai surfaktan, tetrametilamonium hidroksida (TMAOH), kalium sulfat (K_2SO_4), larutan natrium silikat 25,5-28,5 % (Na_2SiO_3) sebagai sumber silika, natrium aluminat ($Na_2Al_2O_4$). Bahan-bahan yang tersebut di atas semua di produksi oleh Merck. Selain bahan kimia di atas, bahan lain yang digunakan adalah akuades.

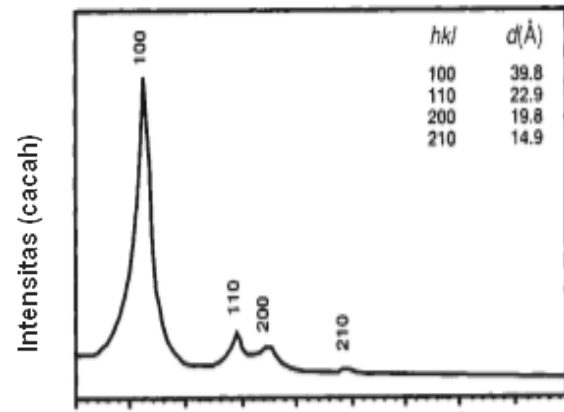
Metode

MCM-41 disintesis dengan melarutkan surfaktan CTAB sebanyak 5,79 g dalam 50 ml akuades yang sudah dipanaskan sampai suhu 40 °C dalam gelas piala berbahan PET sambil dilakukan pengadukan. Kemudian ditambahkan TMAOH sebanyak 2,85 g sampai larutan bercampur dan suhu tetap dijaga 40 °C. Larutan terus diaduk dan tambahkan 0,7325 g garam K_2SO_4 sampai terlarut. Setelah larutan homogen, larutan didinginkan sampai suhu ruangan (28 °C) selama 1 jam. Natrium silikat (Na_2SiO_3) sebanyak 5,63 g ditambahkan tetes demi tetes disertai dengan pengadukan, lalu tambahkan $Na_2Al_2O_4$ 0,076 g yang telah dilarutkan dalam 5 ml akuades tetes demi tetes dan diaduk sampai larutan homogen. Kondisi pH larutan diatur menjadi 10 dengan menambahkan H_2SO_4 50 % secara perlahan.

Larutan yang terbentuk dipindahkan ke dalam teflon autoklave dan dipanaskan dalam oven pada suhu 90 °C selama 36 jam. Larutan kemudian di saring menggunakan kertas saring dan dicuci dengan menggunakan akuades. Padatan yang dihasilkan kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 80 °C selama 24 jam lalu dikalsinasi pada suhu 540 °C selama 6 jam dengan kenaikan suhu konstan 1 °C/30 detik. Padatan yang dihasilkan sebelum dan sesudah kalsinasi dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR dan TEM.

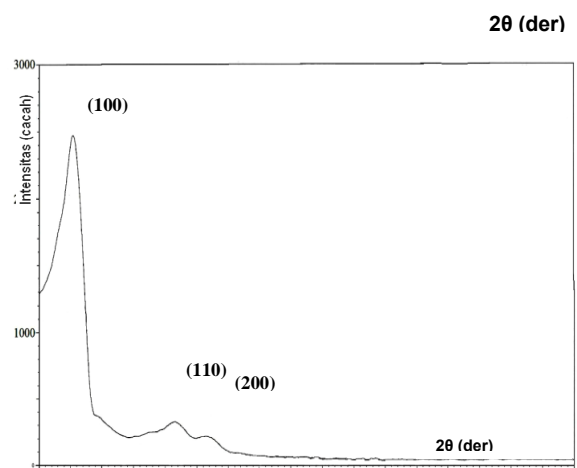
Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi Menggunakan XRD



Gambar 1. Difraktogram MCM-41 [7]

Metode ini dapat memberikan informasi mengenai kristanilitas suatu mineral tertentu yang mempunyai pola difraksi yang karakteristik. Melalui difraktogram dapat diperoleh data berupa sudut difraksi (2θ), jarak antar bidang (d) dan intensitas puncak. Pola difraksi sinar-X material MCM-41 memiliki karakteristik adanya tiga sampai lima puncak yang muncul pada sudut 2θ antara 2 - 5°. Puncak-puncak yang muncul pada difraktogram material MCM-41 yang disintesis oleh Kresge [7] diindekskan pada bidang (100), (110), (200) dan (210) menurut sistem kristal heksagonal Gambar 1.



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X material mesopori MCM-41 hasil sintesis

Difraksi sinar-X material MCM-41 ditunjukkan pada Gambar 2. Pola difraksi sinar-X yang dihasilkan intensitas puncak yang tajam. Data yang ditunjukkan dari pola difraksi

material MCM-41 yang dihasilkan terlihat 3 puncak yang muncul pada sudut 2θ kecil antara $2-5^\circ$ berturut-turut dan dapat diindeks menurut sistem kristal heksagonal (Tabel 1) dengan bidang kristal (100), (110) dan (200). Puncak-puncak yang muncul pada sudut 2θ kecil dan dapat diindeks sebagai bidang kristal sistem heksagonal memberikan bukti bahwa padatan hasil sintesis merupakan material mesopori MCM-41 seperti yang ditunjukkan pada hasil penelitian Kresge [7] pada tahun 1992 (Gambar 1).

Data difraktogram yang ditunjukkan dalam Gambar 2, terlihat pola difraksi sinar-X yang memunculkan puncak utama pada daerah 2θ sekitar 2° dan puncak-puncak kecil pada daerah 2θ sekitar $3^\circ-5^\circ$ namun tidak memunculkan puncak pada sudut yang lebih besar dari 6° . Menurut Sutarno [8] munculnya puncak pada sudut-sudut kecil tersebut mengindikasikan bahwa hasil sintesis mempunyai jarak antar bidang yang besar. Nilai parameter kisi material mesopori MCM-41 hasil sintesis ditunjukkan dalam Tabel 1. Material mesopori MCM-41 memiliki nilai parameter kisi yang seragam yaitu 48 \AA .

Tabel 1. Parameter kisi MCM-41 hasil sintesis

MCM-41	Indeks Miller	a (\AA)
Material	100	48,09657
Mesopori	110	48,28796
	200	48,03230

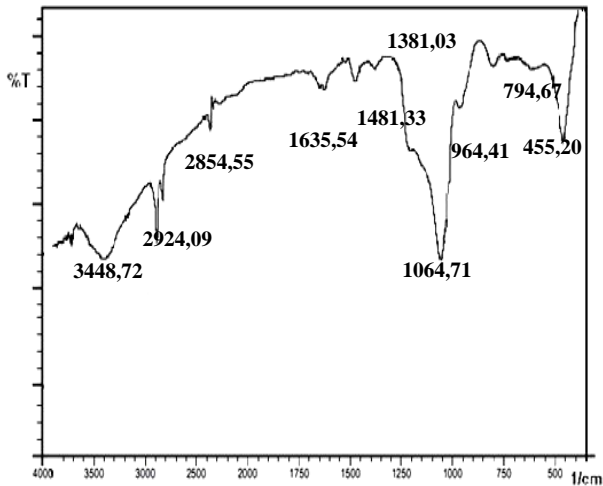
Dapat dilihat bahwa intensitas puncak difraktogram yang dihasilkan lebih tinggi dan lebih tajam karena menggunakan penambahan garam. Intensitas puncak difraktogram hasil karakterisasi dapat menunjukkan tingkat kristanilitas suatu material. Kristanilitas material mesopori MCM-41 mengalami peningkatan oleh karena adanya proses kalsinasi. Berdasarkan puncak difraktogram yang dihasilkan pada Gambar 1 dan Gambar 2 dapat dikatakan bahwa material mesopori MCM-41 hasil sintesis dengan menggunakan penambahan garam K_2SO_4 pada proses kristalisasi akan menghasilkan tingkat kristanilitas lebih tinggi jika dibandingkan dengan hasil yang diperoleh oleh Kresge [7].

Karakterisasi menggunakan FT-IR

Identifikasi material mesopori MCM-41 menggunakan spektroskopi inframerah dilakukan untuk melihat perubahan gugus fungsi material sebelum dan setelah proses kalsinasi. Surfaktan yang digunakan dalam penelitian ini adalah setiltrimetilamonium bromida (CTAB). Surfaktan $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ akan memberikan puncak-puncak spesifik pada daerah bilangan gelombang $3000-2700 \text{ cm}^{-1}$ [8]. Spektra inframerah material MCM-41 hasil sintesis ditunjukkan dalam Gambar 3.

Data spektra inframerah yang ditunjukkan dalam Gambar 3, MCM-41 menunjukkan serapan karakteristik metilena ($-\text{CH}_2$) yang muncul pada daerah bilangan gelombang $2924,09 \text{ cm}^{-1}$ dan pada daerah bilangan gelombang $2854,65 \text{ cm}^{-1}$ dengan jenis vibrasi masing-masing yaitu vibrasi ulur asimetris dan vibrasi ulur simetris untuk ikatan C-H. Ikatan C-H yang dikarakterisasi sebagai ikatan metilena ($-\text{CH}_2$) pada serapan inframerah Gambar 3 diperkirakan berasal dari surfaktan CTAB yang komponen utamanya tersusun atas rantai karbon panjang, dimana setil merupakan hidrokarbon C_{16} yang kaya akan ikatan $-\text{CH}_2$. Hal ini didukung dengan munculnya serapan pada daerah bilangan gelombang $1481,33 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi tekuk asimetri untuk ikatan C-H pada metilena ($-\text{CH}_2$).

Spektra inframerah pada Gambar 3 juga dapat memberikan informasi mengenai karakter ikatan penyusun material mesopori MCM-41 yang merupakan ikatan T-O dimana T = Si atau Al. Menurut Sutarno [8], ikatan T-O di dalam polimer tersebut memberikan spektra khas pada daerah inframerah tengah yaitu pada $1250-300 \text{ cm}^{-1}$. Pada daerah bilangan gelombang $1064,71 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur asimetris ikatan T-O-T (T=Si/Al). Pada bilangan gelombang $964,41 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur simetri untuk ikatan T-O-R dimana T = Si dan R = Al/H. Vibrasi T-O di dalam tetrahedral TO_4 disebut vibrasi internal dan vibrasi pada ikatan T-O antar tetrahedral disebut vibrasi eksternal. Serapan inframerah yang muncul pada bilangan gelombang $794,67 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur asimetris untuk ikatan T-O tetrahedral eksternal sedangkan pada bilangan gelombang $455,20 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk simetri untuk ikatan T-O tetrahedral internal material hasil sintesis.

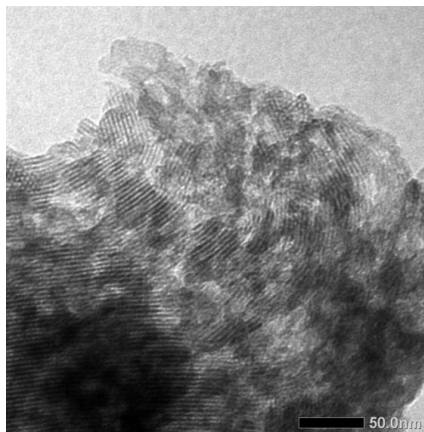


Gambar 3 . Spektra Inframerah MCM-41 hasil sintesis

Karakteristik vibrasi molekul untuk ikatan -OH juga ditemukan pada spektra inframerah material hasil sintesis. Pada daerah bilangan gelombang 1635,64 cm^{-1} muncul serapan vibrasi ikatan -OH yang diperkirakan berasal dari ikatan Si-OH pada material hasil sintesis. Hal ini juga didukung dengan munculnya vibrasi ikatan -OH pada daerah bilangan gelombang 3448,72 cm^{-1} yang berasal dari molekul air.

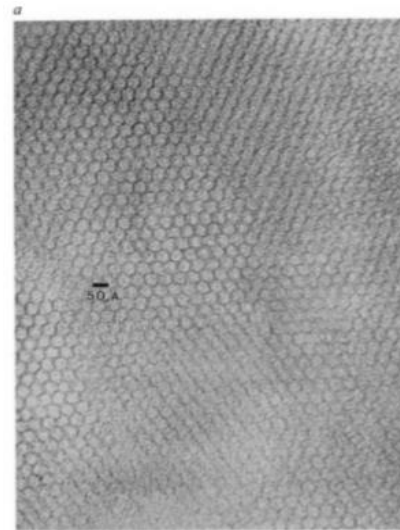
Karakterisasi menggunakan metode TEM

Karakterisasi material menggunakan mikroskop transmisi elektron (TEM) dilakukan untuk mengetahui bentuk morfologi dari material yang disintesis. Material mesopori MCM-41 memiliki karakteristik bentuk pori heksagonal [1].



Gambar 4. Transmisi mikroskop elektron material mesopori MCM-41 hasil Sintesis

Gambar 4 menunjukkan morfologi dari material mesopori MCM-41 hasil sintesis. Bidang material yang dipotret menggunakan TEM menunjukkan bentuk pori heksagonal seperti sarang lebah yang tersusun beraturan dan bentuk yang seragam. Hal ini menandakan bahwa, surfaktan CTAB sebagai bahan pengarah struktur telah berhasil membentuk struktur pori fasa heksagonal untuk material MCM-41 hasil sintesis.



Gambar 5. Transmisi mikroskop elektron material mesopori MCM-41 [7].

Jika dibandingkan dengan hasil mikroskop elektron yang dihasilkan oleh Kresge [7] pada gambar 5, maka dapat dilihat bahwa material mesopori MCM-41 hasil sintesis identik dengan MCM-41 pada penelitian terdahulu. Selain itu, pada gambar 5 dapat juga dilihat bahwa parameter kisi untuk material material mesopori MCM-41 memiliki nilai 50 Å tidak berbeda jauh dari material mesopori MCM-41 hasil sintesis yang memiliki nilai parameter kisi sebesar 48 Å. Pada Gambar 4 dapat dilihat bentuk morfologi material MCM-41 yang ditunjukkan dengan adanya saluran-saluran yang lurus berbentuk seperti lorong/ruang dengan penataan yang teratur. Saluran-saluran tersebut diperkirakan merupakan saluran yang terbentuk dari surfaktan CTAB yang membentuk misel silindris pada proses pembentukan kristal material MCM-41. Saluran-saluran tersebut yang diperkirakan sebagai ruang/tempat terjadinya proses perengkahan minyak sawit

dengan kandungan hidrokarbon yang tinggi (asam lemak) menjadi fraksi dengan hidrokarbon yang lebih pendek (fraksi *biofuel*).

Ucapan terimakasih

Terima kasih kepada Prof. Dr. Iip Izul Falah yang banyak membantu saya sehingga penelitian ini dapat dilaksanakan dan menghasilkan produk penelitian yang baik dalam pengembangan pembuatan katalis material mesopori MCM-41.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil dan pembahasan penelitian yang telah dijelaskan, maka dapat diambil kesimpulan bahwa MCM-41 yang dibuat dengan menambahkan TMA⁺, garam K₂SO₄ dan aluminat pada proses kristalisasi, dapat meningkatkan tingkat kristanilitas material mesopori MCM-41; Material mesopori MCM-41 hasil sintesis memiliki nilai parameter kisi yang seragam yaitu 48 Å; Karakterisasi material mesopori MCM-41 hasil sintesis yang dilakukan menggunakan alat spektroskopi XRD, FT-IR dan TEM, identik dengan MCM-41 hasil sintesis para peneliti dari Mobile Corporation Material; Saluran-saluran yang ditunjukkan melalui gambar yang dihasilkan menggunakan karakterisasi TEM, diperkirakan merupakan ruang tempat terjadinya proses perengkahan jika diaplikasikan sebagai katalis dalam proses perengkahan minyak nabati menjadi *biofuel*.

Daftar Pustaka

1. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
2. Twaiq, F. A.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64*, 95–107.
3. Ooi, Y.-S.; Zakaria, R.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. *Biomass Bioenergy* **2004**, *27*, 477–484.
4. Ooi, Y.; Zakaria, R.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S. Catalytic Conversion Of Fatty Acid Mixture To Liquid Fuels Over Mesoporous Material. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2005**, *84*, 295–302.
5. Arwingsyah, D. Preparasi MCM-41, H-MCM-41 dan Ni/MCM-41 untuk Perengkahan Minyak Jagung Menjadi Fraksi Biogasoline. Skripsi, Universitas Gadjah Mada: Yogyakarta, Indonesia, 2010.
6. Ryoo, R.; Jun, S. Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salt effects during the crystallization process. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 317–320.
7. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; others Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature* **1992**, *359*, 710–712.
8. Sutarno, S.; Arryanto, Y.; Wigati, S. The influence of Si/Al mole ratio of precursor solution on the structural properties of MCM-41 from fly ash. *Indones. J. Chem.* **2010**, *3*, 126–134.