

PENGARUH WAKTU HIDROTERMAL DAN TMAOH DALAM SINTESIS LANGSUNG MCM-41

EFFECT OF HYDROTHERMAL TIME AND TMAOH AT DIRECT SYNTHESIS OF MCM-41

Mustofa Ahda¹, Sutarno², Eko Sri Kunarti²

¹Fakultas Farmasi Universitas Ahmad Dahlan

Jln. Prof. Dr. Soepomo, Janturan, Yogyakarta Telp. (0274) 379418

²Fakultas MIPA, Kimia, Universitas Gadjah Mada

Jln. Kaliurang km 5,5 Yogyakarta, Telp. (0274) 513339

Email: mustofa_ahda@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan proses sintesis MCM-41 (*Mobil Crystalline Material no. 41*) dengan variasi waktu hidrotermal dan penambahan TMAOH dalam proses sintesis langsung. Sintesis MCM-41 ini dilakukan dengan menggunakan agen pengarah cetiltrimetilammonium bromida (CTAB). Optimasi sintesis MCM-41 ini bertujuan untuk menghasilkan karakteristik material yang lebih baik. Variasi waktu hidrotermal yang dilakukan dalam sintesis MCM-41 yaitu selama 18 jam, 24 jam, 48 jam dan 88 jam. Sedangkan dalam mempelajari pengaruh penambahan TMAOH digunakan rasio CTAB/TMAOH berturut-turut: 1 dan 1,25. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu hidrotermal 24 jam mampu menghasilkan kristalinitas yang paling baik dengan kristalinitas relative 100%. Akan tetapi stabilitas material MCM-41 terbaik disintesis pada waktu hidrotermal 48 jam. Kemudian penambahan TMAOH dalam sintesis MCM-41 dapat menurunkan kristalinitas MCM-41.

Kata kunci: MCM-41, TMAOH, kristalinitas

ABSTRACT

The MCM-41 processing synthesis with variation time hydrothermal and TMAOH at direct synthesis process has been done. The synthesis of MCM-41 was used templating agents with cetiltrimetilammonium bromide (CTAB). The optimization of synthesis of MCM-41 was carried out to produce good material characteristics. Hydrothermal time variation performed in the synthesis of MCM-41 for 18 hours, 24 hours, 48 hours and 88 hours has been done. So the study of effect TMAOH was used CTAB/ TMAOH ratio: 1 and 1.25. The results showed that the 24- hour time hydrothermal was able to produce the good crystallinity with 100% relative crystallinity. However, the best stability of MCM-41 materials synthesized in hydrothermal time during the 48 hours. So the effect of TMAOH additions in the synthesis MCM-41 can be decreased crystallinity of MCM-41 .

Keywords: MCM-41, TMAOH, crystallinity

PENDAHULUAN

Pengembangan dan penelitian tentang MCM-41 telah banyak dilakukan. Pengembangan MCM-41 dikarenakan material-

material seperti zeolit, lempung, silika gel dan karbon aktif memiliki kelemahan masing-masing. Zeolit memiliki kelemahan pada diameter pori kisaran mikropori (<2 nm) sehingga memiliki keterbatasan apabila digunakan untuk aplikasi

terhadap molekul-molekul yang berukuran besar. Material seperti silika gel dan karbon aktif yang memiliki diameter pori kisaran mesopori, akan tetapi distribusi ukuran porinya lebar. Sintesis MCM-41 dapat dilakukan dengan zat pengarah struktur cetiltrimetilammonium bromida (CTAB) dalam kondisi basa dengan metode hidrotermal. MCM-41 memiliki keunggulan pada struktur heksagonal yang teratur, distribusi ukuran pori yang sempit dan luas area permukaan yang besar.

Keunggulan MCM-41 ini menyebabkan dapat digunakan dalam berbagai aplikasi seperti katalis, adsorben dan padatan pendukung. Walaupun demikian MCM-41 juga memiliki kelemahan seperti yang dilaporkan oleh Das dkk. (1999) yang menyatakan bahwa kelemahan MCM-41 yaitu rendahnya stabilitas termal dan hidrotermalnya. Stabilitas termal dan hidrotermal menjadi hal yang penting dalam aplikasi seperti untuk katalis dan padatan pendukung. Secara umum stabilitas MCM-41 dapat ditingkatkan dengan mempertebal dinding porinya. Ketebalan dinding pori dapat ditingkatkan yaitu dengan mengatur waktu hidrotermal sintesis dan konsentrasi surfaktannya. Xu dkk. (1998) dan Mokaya (2001) menyatakan bahwa morfologi MCM-41 sangat dipengaruhi oleh waktu hidrotermal. Pengaruh waktu hidrotermal selama 7 hari dengan temperatur 165°C mampu meningkatkan ketebalan dinding pori MCM-41 sampai dengan 3,6 Å (Cheng dkk., 2007). Hal yang sama juga dilaporkan Corma dkk. (1997) bahwa waktu kristalisasi mampu meningkatkan unit sel MCM-41 sehingga ketebalan dinding pori meningkat. Pengaruh konsentrasi surfaktan terhadap ketebalan dinding pori dilaporkan oleh Lelong dkk. (2008) bahwa semakin kecil konsentrasi surfaktan akan menyebabkan peningkatan unit sel MCM-41 sehingga menyebabkan peningkatan pada ketebalan dinding porinya.

Stabilitas MCM-41 juga sangat dipengaruhi oleh komposisi penyusun kerangkanya (Xia dan Mokaya, 2004). Pembentukan oligomer silika pada dinding pori akan sangat mempengaruhi stabilitas termal dan hidrotermal MCM-41. Pembentukan oligomer silika dipengaruhi oleh pengaturan pH (Lin dkk., 1996) dan penambahan TMAOH

(Firouzi dkk., 1997). Selain itu, peningkatan stabilitas termal dan hidrotermal MCM-41 dapat ditingkatkan dengan menambahkan garam seperti NaCl, Na₄EDTA (Ryoo dan Jun, 1997; Kim dkk., 1999) atau penambahan logam seperti Al (Mokaya, 2000; Baijun dan Hui, 2008). Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan stabilitas termal dan hidrotermal material MCM-41 dengan penambahan TMAOH dalam sintesis MCM-41. Peningkatan ini diharapkan dapat menjadikan aplikasi MCM-41 yang lebih luas.

METODE PENELITIAN

Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: natrium silikat Na₂SiO₃·9H₂O (27% SiO₂, Merck), Cetiltrimetilammonium bromida (CTAB, Merck), CH₃COOH (Merck), akuades, tetrametilammonium hidroksida (TMAOH 25% dalam larutan air, Merck).

Jalannya Penelitian

1. Sistesis Si-MCM-41 dengan variasi waktu hidrotermal

MCM-41 disintesis dengan komposisi molar campuran 1 SiO₂ : 0,25 CTAB : 0,29 Na₂O : 50 H₂O. Sebanyak 2,277 g CTAB dilarutkan dalam 18,882 g akuades selama 30 menit pada temperatur 60°C dan didinginkan. Setelah itu ditambahkan 7,512 g Na₂SiO₃ tetes demi tetes dan dilakukan pemanasan pada temperatur 60°C selama 1 jam dengan diaduk sampai homogen dan didinginkan kembali. Kemudian pH campuran diatur pada pH 10 dengan menambahkan asam asetat 1 M dan dilakukan pengadukan selama 2 jam. Campuran dimasukkan dalam autoklaf dan dipanaskan pada temperatur 100°C, dengan variasi waktu hidrotermalnya selama 12, 24, 48 dan 88 jam. pH akhir campuran menunjukkan kenaikan sampai pH 11. Campuran disaring dan dicuci dengan akuades sampai netral kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C semalam. Kemudian MCM-41 dikalsinasi pada temperatur 550°C selama

5 jam. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X.

2. Sintesis MCM-41 dengan penambahan TMAOH

MCM-41 rasio mol CTA/TMA= 1,25 disintesis dengan komposisi molar campuran 1 SiO₂ : 0,2 TMAOH : 0,25 CTAB : 0,29 Na₂O : 50 H₂O. Sebanyak 2,275 g CTAB dilarutkan dalam 10 g aquades selama 30 menit pada temperatur 60°C dan didinginkan (larutan A). Setelah itu, dibuat larutan dengan melarutkan 1,858 g TMAOH dalam 7,5 g akuades kemudian ditambahkan sebanyak 7,512 g Na₂SiO₃ (Larutan B). Larutan B kemudian dimasukkan tetes demi tetes dalam larutan A dan dilakukan pemanasan pada temperatur 60°C selama 1 jam dengan diaduk sampai homogen dan didinginkan kembali. Kemudian pH campuran diatur sekitar pH 10 dengan menambahkan asam asetat 1 M dan diaduk selama 2 jam. Campuran dimasukkan dalam autoklaf dan dipanaskan pada temperatur 100°C selama 24 jam. pH akhir campuran menunjukkan kenaikan sampai pH 11. Campuran disaring dan dicuci dengan akuades sampai netral dan kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C semalam. Kemudian MCM-41 dikalsinasi pada temperatur 550°C selama 5 jam. MCM-41 dengan komposisi komposisi molar campuran 1 SiO₂ : 0,2 TMAOH : 0,2 CTAB : 0,25 Na₂O : 50 H₂O (rasio mol CTA/TMA= 1) disintesis dengan metode yang sama. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X dan spektrometer inframerah.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Pengaruh waktu hidrotermal terhadap stabilitas MCM-41

Pengaruh waktu hidrotermal terhadap karakter MCM-41 dapat disimpulkan bahwa semakin lama waktu hidrotermal sintesisnya akan menyebabkan peningkatan parameter unit selnya (Tabel I). Meningkatnya parameter unit

sel tersebut mampu mempengaruhi ukuran pori dan ketebalan dinding pori MCM-41. Hal ini didukung penelitian Mokaya (2001) yang telah mensintesis MCM-41 dengan variasi waktu kristalisasi 48; 96; 120; 144 dan 168 jam pada temperatur 150°C dimana hasil MCM-41 memiliki ukuran pori berturut-turut 38,7; 46,6; 40,4; 42,2; dan 44,2 Å sedangkan ketebalan dinding pori yang dihasilkan berturut-turut 10,7; 22,7; 24,3; 24,9; 26,5 Å. Hal serupa dilaporkan oleh Cheng dkk. (2007) bahwa meningkatnya waktu kristalisasi pada temperatur 165°C dari 1 sampai 7 hari menghasilkan peningkatan ketebalan dinding pori 23,3 sampai 36,1 Å, dan peningkatan ketebalan dinding pori merupakan hasil dari meningkatnya parameter unit sel (a_0) dan turunnya ukuran pori secara bertahap.

Perubahan dinding sel pada MCM-41 mampu mempengaruhi sifat stabilitas termal dan hidrotermal dari MCM-41. Pengujian stabilitas termal dan hidrotermal terhadap MCM-41 dilakukan dengan cara melihat kristalinitas puncak utama MCM-41 pada bidang [100]. Semakin tinggi puncak utama pada bidang [100] setelah pengujian termal dan hidrotermal menandakan MCM-41 memiliki stabilitas material yang baik, sedangkan jika puncak utama pada bidang [100] pada MCM-41 semakin rendah atau bahkan hilang maka menandakan bahwa MCM-41 tersebut memiliki stabilitas sangat buruk. Puncak-puncak lain pada bidang [110], dan [200] menunjukkan tentang keteraturan material. Hal ini juga dapat dikatakan bahwa jika MCM-41 tersebut masih muncul puncak pada bidang [110] dan [200] setelah pengujian menandakan MCM-41 tersebut masih memiliki keteraturan pada pori-pori heksagonalnya. Pengujian stabilitas termal dan hidrotermal mampu menyebabkan pergeseran harga 2θ ke arah yang lebih besar yang menandakan bahwa harga d (*basal spacing*) semakin kecil setelah pengujian. Perubahan harga d menjadi lebih kecil karena adanya proses desakan antar pori (*sintering*) sehingga terjadi penyusutan unit selnya (Tabel I).

Tabel I. Pengaruh waktu hidrotermal terhadap stabilitas termal dan hidrotermal MCM-41

Waktu Hidrotermal (Jam)	Kalsinasi 550 °C		Termal 800 °C		Kristalinitas (%)	Hidrotermal 100 °C		Kristalinitas (%)
	Intensitas	a ₀ (Å)	Intensitas	a ₀ (Å)		Intensitas	a ₀ (Å)	
18	1455	42,2	Td	td	td	td	td	td
24	4226	45,8	1184	43,8	28,0	td	td	td
48	2596	46,1	3649	42,9	140,5	211	43,1	8,1
88	1871	47,6	1796	45,9	96	td	td	td

td = tidak dianalisis

$$\text{Kristalinitas} = \frac{\text{Intensitas setelah pengujian}}{\text{Intensitas sebelum pengujian}} \times 100\%$$

MCM-41 yang disintesis selama 24 jam memiliki stabilitas termalnya sangat rendah. Kristalinitas MCM-41 setelah pengujian termal 800°C selama 4 jam mengalami kerusakan dan sisa kristalinitas ternyata sebesar 28%, hal ini menandakan bahwa pori-pori MCM-41 (24 jam) tersebut mengalami kerusakan (runtuh) sebesar 72%. Hal ini sangat berbeda dengan MCM-41 (48 jam) mengalami kenaikan kristalinitasnya setelah pengujian stabilitas termal yang menandakan struktur pori-pori heksagonal MCM-41 tidak sampai runtuh dan hanya mengalami penyusutan unit sel karena proses desakan antar pori (*sintering*) yang disebabkan oleh panas. Kenaikan kristalinitas tersebut diakibatkan proses desakan antar pori heksagonal tersebut menjadikan keteraturannya meningkat.

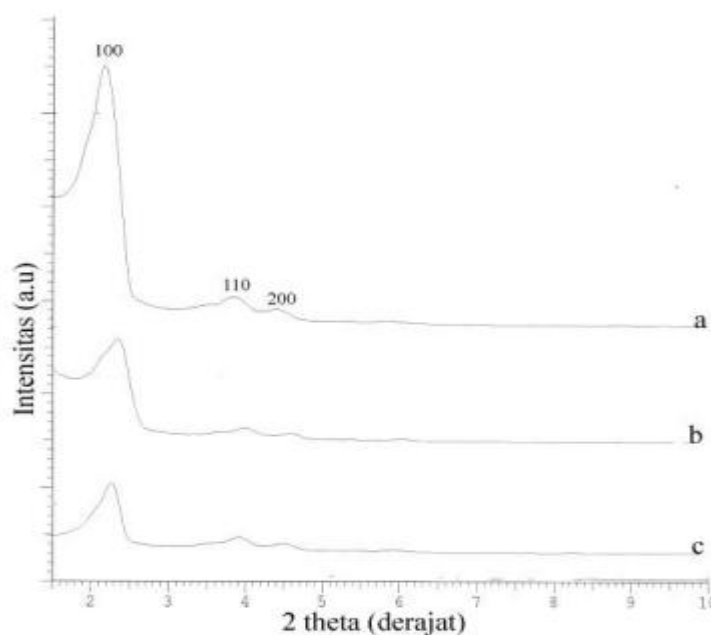
Penelitian ini juga menunjukkan bahwa bahwa semakin lama waktu kristalisasi ternyata menyebabkan stabilitas MCM-41 menurun. Hal ini teramati oleh meningkatnya kerusakan MCM-41 (88 jam) setelah pengujian stabilitas termalnya. Peristiwa ini dimungkinkan karena telah terjadi transformasi ke material lain seperti yang telah dilaporkan Xu dkk.(1998) dan Mokaya (2001). Proses transformasi tersebut dapat menyebabkan material tersebut memiliki campuran material, sehingga menyebabkan penurunan terhadap sifat stabilitas material tersebut. MCM-41 (48 jam) yang memiliki stabilitas termal yang baik akan tetapi hasil stabilitas hidrotermalnya setelah pengujian dalam uap air selama 24 jam

menunjukkan bahwa stabilitas hidrotermalnya masih sangat rendah. Hasil menunjukkan MCM-41 (48 jam) mengalami kerusakan diatas 90% setelah pengujian hidrotermal (Tabel I).

2. Pengaruh penambahan TMAOH pada karakter MCM-41

Penambahan TMAOH dalam proses sintesis MCM-41 menyebabkan terjadinya penurunan kristalinitas MCM-41 yang ditandai dengan turunnya intensitas pada bidang [100]. Penambahan TMAOH tidak secara signifikan mempengaruhi keteraturan struktur heksagonal MCM-41, hal ini ditandai dengan munculnya puncak-puncak lain selain puncak pada bidang d100 yaitu puncak pada bidang [110] dan [200] (Gambar 1).

Penurunan kristalinitas MCM-41 oleh adanya penambahan TMAOH dikarenakan bahwa kation TMA⁺ dimungkinkan hanya mempercepat terjadinya kondensasi akan tetapi proses penataan strukturnya membutuhkan waktu yang lebih lama. Besarnya penurunan kristalinitas relatif terhadap MCM-41 dengan penambahan kation TMA⁺ dengan rasio CTA/TMA= 1,25 menyebabkan penurunan kristalinitas relatif material sebesar 66%. Bahkan penambahan TMAOH dengan rasio CTA/TMA= 1 menghasilkan menghasilkan kristalinitas relatif sebesar 29,4% atau mengalami penurunan kristalinitas relatif sebesar 70,6%. Hasil kristalinitas relatif karena pengaruh penambahan TMAOH dalam proses sintesis seperti Tabel II.



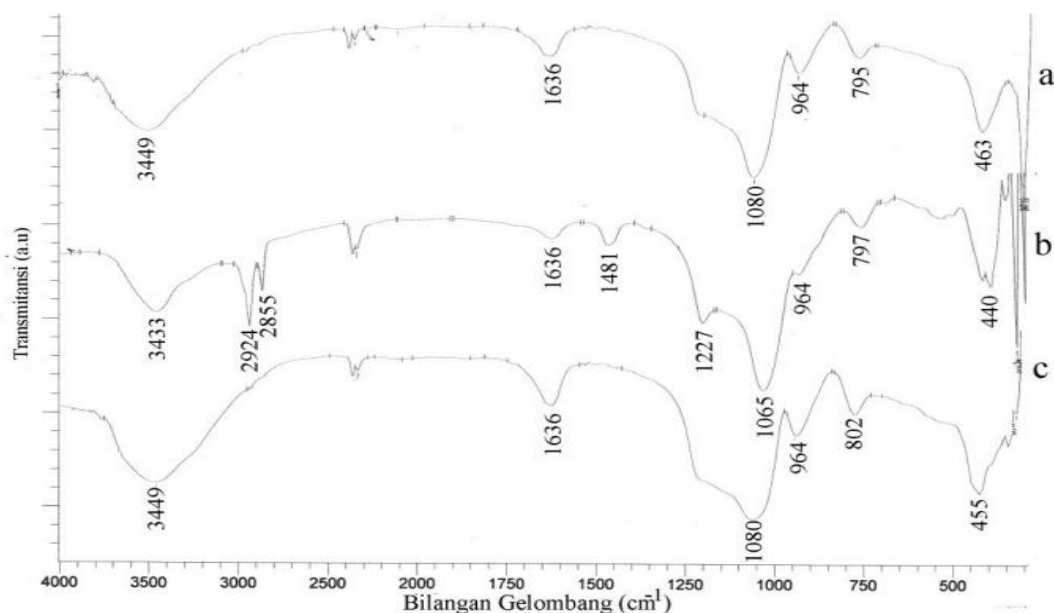
Gambar 1. Pola difraksi sinar-X pada MCM-41: a) MCM-41, b) MCM-41 dengan penambahan TMAOH (CTA/TMA= 1,25), c) MCM-41 dengan penambahan TMAOH (CTA/TMA= 1)

Tabel II. Pengaruh TMAOH terhadap karakter difraksi sinar-X MCM-41

Rasio mol CTA/TMA	Parameter	
	Kristalinitas Relatif (%)	Unit Sel, a_0 (Å)
~	100	45,8
1,25	34	43,7
1	29,4	43,9

Penambahan TMAOH dalam proses sintesis mampu menyebabkan penyusutan unit sel (a_0) pada struktur heksagonal MCM-41. Penyusutan unit sel ini diperkirakan karena adanya proses desakan karena pengaruh kondensasi dan penataan silika yang berbentuk double four ring (D4R). Penambahan TMAOH dalam proses sintesis mampu mempengaruhi karakter MCM-41 yaitu menyebabkan penurunan kristalinitas dan unit sel MCM-41. Penambahan TMAOH bertujuan untuk meningkatkan stabilitas materialnya seperti yang dilaporkan Das dkk. (1999). Hasil spektra inframerah memperlihatkan bahwa penambahan TMAOH dalam sintesis MCM-41 tidak menyebabkan perubahan bilangan gelombang pada hasil spektra inframerah. Serapan lebar yang muncul pada daerah sekitar

3400-3500 cm^{-1} yang menandakan vibrasi gugus hidroksi (-OH) yang mungkin berasal dari vibrasi gugus silanol dan serapan pada daerah sekitar 1636 cm^{-1} berasal dari vibrasi molekul air. Serapan pada bilangan gelombang 1227 cm^{-1} dan 1080 cm^{-1} merupakan vibrasi asimetris Si-O-Si dan serapan sekitar 900 cm^{-1} tidak mengalami pergeseran dimana bilangan gelombang sekitar 900 cm^{-1} merupakan ciri khas dari vibrasi tarikan Si-O-R. Araújo dkk. (2007) telah menyatakan bahwa serapan antara 1050 dan 1250 cm^{-1} merupakan serapan tarikan asimetris Si-O-Si dan adanya serapan lemah antara 960-970 cm^{-1} merupakan vibrasi tarikan Si-O-R, dimana R merupakan H^+ , Ti^{4+} , atau Al^{3+} . Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa penambahan TMAOH dalam sintesis MCM-41 tidak mempengaruhi vibrasi molekul atom-atom penyusun kerangka MCM-41.



Gambar 2. Spektra inframerah: a) MCM-41 terkalsinasi, b) MCM-41 dengan penambahan TMAOH sebelum kalsinasi, c) MCM-41 dengan penambahan TMAOH terkalsinasi

Serapan pada 2854-2924 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur C-H yang berasal surfaktan dan didukung dengan muncul serapan pada bilangan gelombang 1489 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk C-H gugus metilen ($-\text{CH}_2-$) (Gambar 2b). Hilangnya pita vibrasi pada daerah 2854-2924 cm^{-1} dan 1489 cm^{-1} setelah kalsinasi menyatakan bahwa proses kalsinasi pada 550°C selama 5 jam telah mampu menghilangkan molekul organik yang digunakan sebagai cetakan yaitu molekul CTAB pada kerangka MCM-41. Hilangnya serapan sekitar bilangan gelombang 1227 cm^{-1} setelah proses kalsinasi diperkirakan karena adanya penataan ulang struktur amorfus silika. Proses ini menyebabkan serapan pada bilangan gelombang 1065 cm^{-1} menjadi melebar. Hasil spektra inframerah juga tidak memperlihatkan munculnya pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1700 cm^{-1} , yang menunjukkan serapan gugus karbonil ($-\text{C}=\text{O}$). Dengan demikian bahwa penggunaan asam asetat dalam pengaturan pH tidak menyebabkan terjadinya serapan pada bilangan gelombang sekitar 1700 cm^{-1} . Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa penggunaan asam asetat hanya berfungsi sebagai transfer proton H^+ untuk mengatur pH saat sintesis dan terlarut secara sempurna saat pencucian penetralan.

KESIMPULAN

Proses sintesis MCM-41 salah satunya ialah waktu hidrotermal. Hasil menunjukkan waktu hidrotermal 24 jam mampu menghasilkan kristalinitas yang paling baik dengan kristalinitas relative 100%. Akan tetapi stabilitas material MCM-41 terbaik disintesis pada waktu hidrotermal 48 jam, sedangkan penambahan TMAOH dalam sintesis MCM-41 mempengaruhi kristalinitas MCM-41 dengan mengalami penurunan kristalinitas MCM-41.

DAFTAR PUSTAKA

- Araujo, R.S., Costa, F.S., Maia, D.A.S., Sant'Ana, H.B., and Cavalcante Jr, C.L., 2007, Synthesis and Characterization of Al-MCM-41 and Ti-MCM-41 Materials: Application to Oxidation of Anthracene, *Braz. J. Chem. Eng.*, 24 (01), 135 – 141.
- Baijun, L., and Hui, W., 2008, Synthesis of Al-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves with High Stability, *Pet. Sci.* 5:163-166.
- Cheng, C.F., Chou, S.H., Cheng, P.W., Cheng, H.H., and Yak, H.K., 2007, Control of Wall Thickness and Extraordinarily High Hydrothermal

- Stability of Nanoporous MCM-41 Silica, *JCCS*, 54, 35-40.
- Corma, A., Kan, Q., Navarro, M.T., Pariente, J.P., and Rey, F., 1997, Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics, *Chem. Mater.*, 9, 2123-2126.
- Das, D., Tsai, C.M., and Cheng, S., 1999, Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 mesoporous molecular sieve, *Chem. Commun*, 473-474.
- Firouzi, A., Atef, F., Oertli, A.G., Stucky, G.D., and Chmelka, 1997, Alkaline Lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3596-3610.
- Kim, J.M., Jun, S., and Ryoo, R., 1999, Improvement of Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica Using Salt: Reinvestigation for Time-Dependent Effects, *J. Phys. Chem. B*, 103, 6200-6205.
- Lelong, G., Bhattacharyya, S., Kline, S., Cacciaguerra, Gonzalez, M.A., and Saboungi, M.L., 2008, Effect of Surfactant Concentration on the Morphology and Texture of MCM-41 Materials, *J. Phys. Chem. C*, 112, 10674-10680.
- Lin, H.P., Cheng, S., and Mou, C.Y., 1996, Synthesis of Thermally Stable MCM-41 at Ambient Temperature, *J.Chin.Chem. Soc.*, 43(3), 375-378.
- Mokaya, R., 2001, Hydrothermally-induced Morphological Transformation of Mesoporous MCM-41 Silica, *Micropor.Mesopor.Mater.*, 44-45, 119-127.
- Ryoo, R., and Jun, S., 1997, Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41 using Salt Effects during the Crystallization Process, *J. Phys. Chem. B*, 101, 317-320.
- Xia, Y., and Mokaya, R., 2004, Aluminosilicate MCM-48 materials with enhanced stability via simple post-synthesis treatment in water, *Micropor.Mesopor.Mater.*, 68, 1-10.
- Xu, J., Luan, Z., He, H., Zhou, W., and Kevan, L., 1998, A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM 48 Molecular Sieve, *Chem. Mater.*, 10, 3690- 3698

