

Pengaruh Metode Sintesis Silika Mesopori SBA-15 terhadap Analisis *Differential Scanning Calorimetry* dan Pengukuran *Low Angles X-Ray Diffraction*

Ridhawati^{1,a}, Abdul Wahid Wahab^{2,b}, Nursiah La Nafie^{2,b}, Indah Raya^{2,b}

¹ Teknik Kimia, Politeknik Negeri Ujung Pandang, Jl. Perintis Kemerdekaan Km. 10 Makassar, 90245 Indonesia

² Jurusan Kimia, Universitas Hasanuddin, Jl. Perintis Kemerdekaan Km. 10 Makassar, 90245 Indonesia

^a ridha331@poliupg.ac.id

^b wahidwhb@yahoo.com, nunugl@yahoo.com, indahraya@yahoo.com

Abstract—Abstract Mesoporous silica SBA-15 is an interesting material having highly ordered nanopores and large surface area, which is synthesized by sol gel and hydrothermal methods. In this study, mesoporous silica SBA-15 was synthesised with two different methods and the characteris was using X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). SBA-15 was prepared TEOS as precursor and Pluronic 123 as surfactant. Thermoporous mesoporous DSC thermogram results of the SBA-15A mesoporous silica is (T_g 79°C and T_c 158°C). This is relatively lower than SBA-15B (T_g 86°C and T_c 158°C). The measurement of low angle X-Ray Diffraction SBA-15A has a crystal size 9.46 nm and SBA-15B has a crystal size 9.96 nm. The synthesis of SBA-15 using the hydrothermal method needs to be studied further to obtain thermal characteristics and a more stable crystal structure

Keywords—hidrotermal, sol gel, mesoporous, SBA-15, Low Angle X-Ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry

Abstrak—Abstrak Silika mesopori SBA-15 merupakan material yang memiliki pori berukuran nano dan luas permukaan yang besar, dapat disintesis melalui metode sol gel dan hidrotermal. Pada penelitian ini, silika mesopori SBA-15 disintesis dengan dua metode berbeda dan dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) dan Differential Scanning Calorimetry (DSC). Hasil termogram DSC silika mesopori SBA-15A memiliki nilai (T_g adalah 79,87°C dan T_c adalah 158,15°C) relatif lebih rendah jika dibandingkan dengan SBA-15B (T_g adalah 85,79°C dan T_c adalah 158,23°C). Pengukuran Low Angle X-Ray Diffraction SBA-15A memiliki ukuran kristal 9,46 nm sedangkan SBA-15B memiliki ukuran kristal 9,96 nm. Sintesis SBA-15 menggunakan metode hidrotermal perlu dikaji lebih lanjut untuk memperoleh karakteristik termal dan struktur kristal yang lebih stabil.

Kata Kunci— hidrotermal, sol gel, mesopori, SBA-15, Low Angle X-Ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry

I. Pendahuluan

Nanoteknologi digunakan untuk mendeskripsikan kreasi dan rekayasa suatu material yang memiliki ukuran struktur di antara atom dan material ukuran besar berdimensi nanometer. Salah satu jenis produk nanoteknologi adalah material silika mesopori, seperti M-41S (MCM-41, MCM-48, MCM-50) dan SBA-15. Jika dibandingkan dengan material mesopori MCM-41, SBA-15 adalah material yang memiliki pori lebih besar dan seragam serta struktur lebih stabil karena dinding pori yang lebih tebal [1] dan ligan dapat diimmobilisasi ke dalam pori SBA-15. Selain itu SBA-15 juga memiliki luas permukaan lebih besar dan kestabilan kimia tinggi sehingga sangat baik digunakan sebagai sensor, katalis dan pengemban katalis (*supporting cell*), pembawa obat (*drug delivery*), dan aplikasi bio-medik.

Material silika mesopori Santa Barbara Amorf (SBA-15) dapat digunakan sebagai *supporting cell* berdasarkan sifat permukaan seperti luas permukaan pori, diameter pori, dan volume permukaan pori. SBA-15 yang digunakan sebagai *supporting cell* harus memiliki karakteristik pori yang baik dan stabilitas kimia, dan termal yang tinggi. Sifat karakteristik SBA-15 dipengaruhi oleh tingkat kristalinitas material silika mesopori tersebut. Berbagai metode dan modifikasi variabel proses telah dilakukan untuk merencanakan struktur material silika mesopori SBA-15.

Wang dkk melakukan sintesis material silika mesopori SBA-15 yang memiliki dinding pori tebal dan kestabilan termal yang tinggi dengan menambahkan secara langsung bubuk polivinil alkohol (PVA) sebelum larutan menjadi jernih. Karakterisasi material menunjukkan ketebalan dinding pori 5.3 nm dengan diameter pori 5.6 nm. Jumlah PVA yang ditambahkan tidak mengubah struktur dan morfologi SBA-15 tetapi lebih spesifik mengubah volume pori [1].

Nguyen dkk memodifikasi proses sintesis SBA-15 dengan melakukan variasi penambahan 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) sebagai *swelling agent*. Hasil yang diperoleh menunjukkan peningkatan ukuran pori 3,99 cm³/g dan luas permukaan 1104 m²/g [3]. Karakteristik SBA-15 juga dipengaruhi oleh temperatur dan waktu reaksi. Pada suhu reaksi 100°C dan waktu reaksi 48 jam diperoleh luas permukaan dan volume pori SBA-15 adalah 912 m²/g dan 1,16 cm³/g, sedangkan pada suhu reaksi 120°C dan waktu reaksi 72 jam diperoleh luas permukaan dan volume pori SBA-15 adalah 570 m²/g dan 2,28 cm³/g [4].

Perbedaan metode sintesis juga mempengaruhi karakteristik SBA-15. Metode sintesis *one-step post grafting* aminopropyl/SBA-15 memiliki karakteristik luas permukaan 524 m²/g, volume pori 0,6 cm³/g, dan diameter pori SBA-15 adalah 6,5 nm. Pada metode sintesis *two-step post grafting* imidazole-SBA-15 memiliki karakteristik luas permukaan 362 m²/g, volume pori 0,57 cm³/g, dan diameter pori SBA-15 adalah 5,6 nm [5].

Dari uraian tersebut di atas telah dilakukan penelitian sintesis silika mesopori SBA-15 dengan merekayasa metode sintesis untuk memperoleh karakteristik SBA-15 melalui analisis suhu kristalisasi (T_c), dan suhu transisi gelas (T_g) melalui analisis *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) dan karakteristik struktur kristal melalui analisis *Low Angle X-Ray Diffraction* (XRD)

II. Metode Penelitian

A. Bahan dan alat penelitian

Bahan yang digunakan untuk mensintesis SBA-15 adalah Tetraethoxy orthosilicate, Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), Mw = 5800, polivinil alkohol, Sodium

Hydroxide, Ethanol, HCl 35% distilled water, asam acetat, NH₄F, dan n-heptane. Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah: seperangkat alat gelas pyrex, oven, furnace, neraca analitik, hotplate, desikator, sonikator, termometer, X-RD Diffraction (XRD)-Bruker, dan DSC Shimadzu. Penelitian dilakukan selama kurang lebih 8 bulan (Maret-Oktober) di Laboratorium Teknologi Proses dan di Laboratorium Kimia Analitik/Instrument pada Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang.

B. Prosedur penelitian

Sintesis SBA-15 metode hidrotermal (SBA-15A) dibuat berdasarkan modifikasi yang telah dilakukan oleh [6] dan [7]. Preparasi sampel silika mesopori SBA-15 dibuat dengan menggunakan 2,4 gram Pluronic 123, 0,027 gram NH₄F dan 84 ml HCl 1,3 M. Selanjutnya larutan diaduk pada suhu 30°C selama 24 jam. Larutan dipindahkan ke water bath untuk mengkondisikan suhu 15°C selama 1 jam. TEOS 3,7 ml dan 1,2 ml n-heptane ditambahkan ke dalam larutan lalu diaduk pada keadaan terbuka selama 24 jam. Larutan dipindahkan ke dalam teflon tertutup dan dipanaskan pada suhu 100°C selama 2 hari. Produk disaring, dicuci dengan air deionisasi hingga pH = 7 dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 5 jam. Produk SBA-15 tersebut lalu dikarakterisasi dengan menggunakan alat XRD dan DSC

Sintesis SBA-15 metode sol gel (SBA-15B) dibuat berdasarkan modifikasi yang telah dilakukan oleh [1] untuk menghasilkan SBA-15 yang memiliki dinding pori yang tebal dan stabilitas hydrothermal yang tinggi. Sampel mesopori SBA-15 dibuat dengan menggunakan 2 gram Pluronic 123, 15 ml air deionisasi dan 60 ml HCl 2M, selanjutnya diaduk pada suhu 35°C. Penambahan PVA 2 g dilakukan sebelum larutan menjadi jernih, lalu ditambahkan TEOS 4,3 gram dan campuran diaduk secara kontinu pada suhu 35°C selama 20 jam. Selanjutnya dilakukan proses pengeringan selama 24 jam pada suhu 100°C. Produk disaring lalu dicuci dengan air deionisasi hingga pH 7 dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 5 jam. Produk SBA-15 tersebut lalu dikarakterisasi dengan menggunakan alat XRD dan DSC.

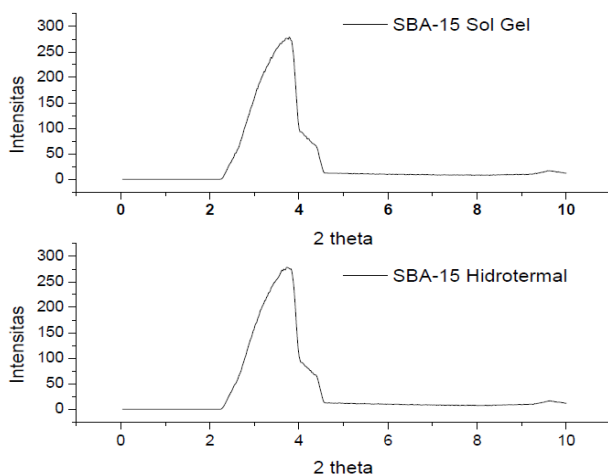
Karakterisasi SBA-15 dilakukan dengan menggunakan alat XRD *Brand Bruker D2 Phaser*

Diffractometer System pada rentang 2θ adalah $0,04-10^\circ$; resolusi $0,02^\circ$ dan slit $0,1$. Analisis termal menggunakan alat DSC Shimadzu pada rentang suhu $50-200^\circ\text{C}$ selama 20 menit

III. Hasil dan Pembahasan

Berbagai metode telah dilakukan untuk memodifikasi material SBA-15 untuk memperoleh produk yang memiliki karakteristik dinding pori yang tebal, kestabilan termal yang tinggi dan tingkat kristalinitas yang teratur. Modifikasi sintesis silika mesopori SBA-15 dibuat berdasarkan hasil penelitian [7], [6], dan [1].

Penelitian ini mengkaji penggunaan metode sintesis yang berbeda yaitu sol gel dan hidrotermal. Sol gel merupakan metode yang paling banyak digunakan dalam preparasi material oksida logam berukuran nano. Dalam proses tersebut terjadi perubahan fase dari suspensi koloid (sol) membentuk fase cair kontinu (gel). Metode hidrotermal merupakan proses pertumbuhan ukuran kristal yang disebabkan oleh pemanasan material oleh uap air. Pertumbuhan kristal terjadi pada baja bertekanan tinggi yang disebut autoclave. Analisis perbandingan dari metode yang berbeda dikaji berdasarkan hasil karakteristik analisis termal menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) dan karakteristik struktur kristal menggunakan *Low Angle X-Ray Diffraction* (XRD).



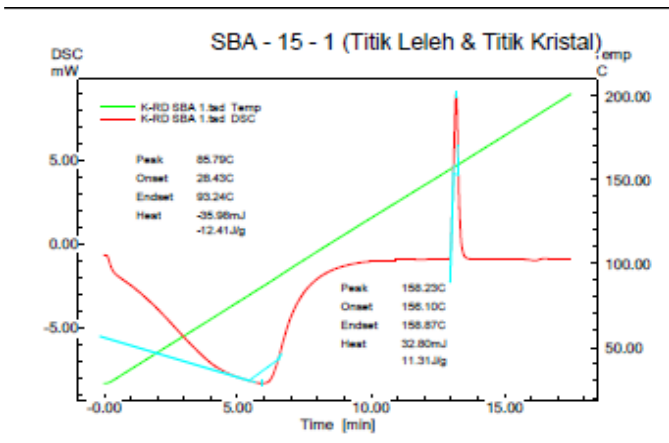
Gambar 1. Pola difraksi SBA-15 metode sol gel dan hidrotermal

Pengukuran XRD dilakukan untuk mengetahui struktur kristalit melalui pola difraksi XRD dan rata-rata ukuran kristal dapat diketahui dengan menggunakan persamaan Scherrer. Hasil analisis *Low Angle X-Ray Diffraction* (XRD) menunjukkan karakteristik SBA-15 memiliki pori yang cukup teratur. Hal ini dapat ditunjukkan dari difraktogram XRD (gambar 1a dan 1b) yang memiliki intensitas cukup tajam dan peak yang tidak terlalu lebar.

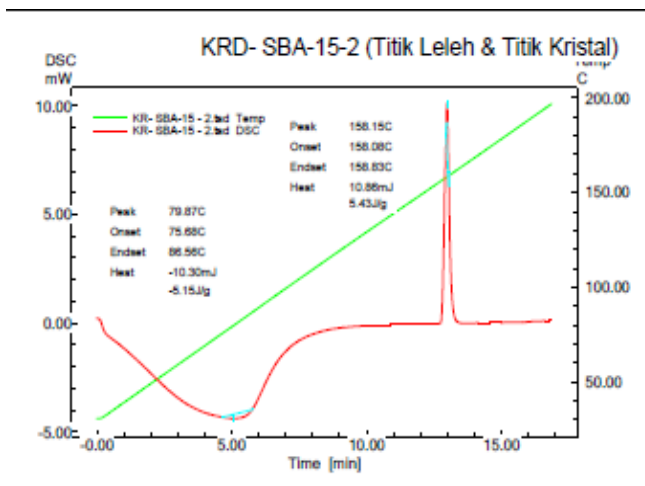
Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah harga intensitas dan lebar celah pada sudut 2θ yang digunakan untuk mengestimasi ukuran kristalit SBA-15 melalui analisis *broadening* atau pelebaran beberapa titik puncak dengan menggunakan perangkat lunak *peakfit* sehingga diperoleh nilai FWHM (*full width a half maximum*) dan besar nilai 2θ pada tiap puncak. Dari hasil perhitungan, SBA-15A memiliki ukuran kristal $9,46$ nm sedangkan SBA-15B memiliki ukuran kristal $9,96$ nm. Ukuran kristal SBA-15 metode hidrotermal lebih kecil jika dibandingkan dengan metode sol gel, hal ini disebabkan karena pada proses hidrotermal penguapan surfaktan pada sistem pemanasan tertutup lebih sempurna sehingga diperoleh pertumbuhan kristal secara mikroskopik [8].

Penentuan karakteristik termal merupakan pengukuran sifat-sifat fisik dan kimia material sebagai fungsi suhu dan waktu. Analisis termal digunakan untuk mengkarakterisasi suhu kristalisasi (T_c), suhu transisi gelas (T_g), dan entalpi melalui analisis *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) yang ditunjukkan pada gambar 2.

Analisis termal merupakan studi dekomposisi termal dan transisi fase. Kebanyakan padatan bersifat 'aktif secara termal' dan sifat ini menjadi dasar analisa zat padat menggunakan analisis termal. Termogram DSC dapat digunakan untuk menentukan suhu transisi gelas (T_g , transformasi padatan yang rigid menjadi supercooled), titik kristal dan panas yang harus diserap atau dilepas untuk mengubah fase dari sampel SBA-15. Transisi gelas dapat terjadi karena suhu padatan amorf meningkat.



Gambar 2a. Termogram DSC SBA-15 metode sol gel



Gambar 2b. Termogram DSC SBA-15 metode hidrotermal

Gambar 2a merupakan termogram SBA-15A memiliki nilai T_g dan T_c relatif lebih rendah jika dibandingkan dengan SBA-15B. Nilai T_g merupakan titik awal sampel mengalami perubahan kapasitas panas tetapi belum terjadi perubahan fase (entalpi SBA-15B = -12,41 J/g; T_g SBA-15B = 85,79°C dan entalpi SBA-15A = -5,15 J/g; T_g SBA-15A = 79,87°C). Dengan naiknya suhu, padatan amorf akan menjadi kurang kental sehingga molekul-molekul memperoleh kebebasan bergerak yang cukup. Selanjutnya secara spontan mengatur diri menjadi bentuk kristal pada suhu kristalisasi (T_c). Transisi dari amorf padat ke kristal padat ini adalah proses eksotermik (entalpi bernilai negatif) ditunjukkan adanya puncak pada sinyal termogram DSC.

Suhu kristal (T_c) dari sampel SBA-15A = 158,15°C memerlukan panas sebesar 5,43 J/g dan sampel SBA-15B = 158,25°C memerlukan panas sebesar 11,31 J/g. Sampel SBA-15A memiliki nilai T_c lebih rendah dari SBA-15B. Hal ini menunjukkan bahwa metode hidrotermal memiliki capaian titik kristal lebih rendah dan membutuhkan panas yang lebih sedikit. Keunggulan ini dapat dijelaskan bahwa pada proses hidrotermal preparasi pembentukan titik kristal dari SBA-15 terjadi pada tekanan tinggi dalam autoclave sehingga tingkat kemurniannya lebih tinggi.

Jika pemanasan dilanjutkan maka suhu akan meningkat dan sampel akan meleleh (T_m). Proses peleburan menghasilkan puncak endotermik pada termogram DSC. Untuk sampel SBA-15 belum menunjukkan puncak nilai T_m. Termogram DSC menunjukkan sampel SBA-15 berada pada fase padat hingga suhu 200°C.

IV. Kesimpulan

1. Material silika mesopori SBA-15 dapat disintesis melalui metode sol gel dan hidrotermal menggunakan Pluronic 123 sebagai surfaktan dan TEOS sebagai prekursor
2. Hasil termogram DSC SBA-15A memiliki nilai T_g adalah 79,87°C dan T_c adalah 158,15°C relatif lebih rendah jika dibandingkan dengan SBA-15B dengan nilai T_g adalah 85,79°C dan T_c adalah 158,23°C.
3. Analisis *Low Angle X-Ray Diffraction* menunjukkan SBA-15A memiliki ukuran kristal 9,46 nm dan SBA-15B memiliki ukuran kristal 9,96 nm

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih diberikan kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi atas hibah Penelitian Disertasi Doktor tahun 2018

Daftar Pustaka

[1] J. Wang, H. Ge, and W. Bao, "Synthesis and characteristics of SBA-15 with thick pore wall and high hydrothermal stability," *Mater. Lett.*, vol. 145, pp. 312–315, Apr. 2015.

[2] B. Lei *et al.*, "Luminescent carbon dots assembled SBA-15 and its oxygen sensing properties," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 230, pp. 101–108, Jul. 2016.

- [3] T. P. B. Nguyen, J.-W. Lee, W. G. Shim, and H. Moon, "Synthesis of functionalized SBA-15 with ordered large pore size and its adsorption properties of BSA," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, no. 2–3, pp. 560–569, Apr. 2008.
- [4] A. Katiyar, L. Ji, P. Smirniotis, and N. G. Pinto, "Protein adsorption on the mesoporous molecular sieve silicate SBA-15: effects of pH and pore size," *J. Chromatogr. A*, vol. 1069, no. 1, pp. 119–126, 2005.
- [5] N. Rahmat, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, "A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production," *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 1579–1586, Dec. 2010.
- [6] E. M. Johansson, J. M. Córdoba, and M. Odén, "Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 24–25, pp. 2129–2131, 2009.
- [7] L. Cao and M. Kruk, "Synthesis of large-pore SBA-15 silica from tetramethyl orthosilicate using triisopropylbenzene as micelle expander," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 357, no. 1–3, pp. 91–96, Mar. 2010.
- [8] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, and R. Ryoo, "Characterization of the Porous Structure of SBA-15," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 1961–1968, Jul. 2000.