

STUDI PROSES HIDROTERMAL PADA SINTESIS MATERIAL MESOPORI DAN KARAKTERISTIK STABILITAS ADSORPSI

Joice Manga¹⁾, Setyo Erna Widiyanti
Dosen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

ABSTRACT

This research deals with the synthesis of silica which can be used as an adsorbent or adsorbent. The focus of this research is the effect of the hydrothermal stage and surfactant removal on adsorption stability. The target characteristics of this adsorbent have a performance in increasing the quality / concentration of bioethanol so that it can be used as a high fuel grade. In addition, the characteristics of this adsorbent material are easy to apply and can be reused. In the preliminary experiment for batch adsorption applications tested at a composition of 1:40 for the ratio of silica to bioethanol. This composition is applied to 3 types of silica that have been synthesized, namely silica A (Hydrothermal and calcination), silica B (Non Hydrothermal and Calcined) and silica C (Non Hydrothermal and Calcined). The adsorption performance of Silica A and B was not too different, which was able to increase the concentration of bioethanol by 3.5% and 3.3%. This is due to the fact that the calcination steps carried out on silica A and B succeeded in removing the surfactants whose indications can be shown on the FTIR spectrum. Silica A as the best synthesis result in the adsorbent application in this study which has hydrothermal and calcination characteristics. This silica has a characteristic average pore size of 3.2864 nm or mesoporous. The best performance of silica at room temperature with a contact time of 15 minutes with the agitation method can increase the ethanol concentration from 70% to 76.62% as indicated by using the Gas Chromatography instrument.

Keywords: *adsorbent, ethanol, hydrothermal, calcination, sonication*

1. PENDAHULUAN

Material nano memiliki karakteristik (optik, mekanik dan elektrik) yang berbeda dengan bulk material. Pemahaman terhadap fundamental material nano dapat memberikan keuntungan untuk pemanfaatan material nano pada berbagai jenis aplikasi dan juga penemuan-penemuan baru: *clean energy*, peralatan medis, sensor, dan sebagainya. Material nano-pori berbahan dasar silika atau mesoporous silica/silica mesopori memiliki potensi yang besar untuk dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi. Potensi ini terkait dengan karakter silika mesopori yang memiliki luas permukaan yang besar, ukuran pori yang dapat dimodifikasi serta karakter kimia permukaan yang dapat dengan mudah dimodifikasi. Pesatnya penelitian terhadap silika mesopori, dimulai semenjak tahun 1992 ketika para peneliti dari Mobil Corporation laboratories berhasil membuat silika mesopori yang dinamakan *Mobil Crystalline Materials*. Bahan mesopori M41S mempunyai keunggulan penataan pori yang lebih seragam dibanding bahan mesopori hasil temuan sebelumnya [1]. Keseragaman penataan pori tersebut dikendalikan oleh interaksi antara bagian anorganik (silika/aluminosilikat) dengan senyawa organik pencetak (template agent) yang bersifat mengarahkan struktur pori.

Pemanfaatan material mesopori diharapkan dapat meningkatkan daya dan efektivitas adsorpsi jika difungsikan sebagai adsorben. Seperti yang diketahui material mesopori akan memiliki luas permukaan yang lebih besar dibandingkan dengan luas permukaan adsorben alam yang umumnya mikropori, sehingga kontak *binding site* pada adsorben dan adsorbat akan semakin luas. Penelitian ini difokuskan pada sintesis material mesopori jenis silika yang diharapkan memiliki aktivitas adsorpsi khususnya molekul air. Oleh karena itu silika mesopori yang disintesis dapat memenuhi karakteristik adsorben dengan pengamatan proses sintesis pada perlakuan hidrotermal dan tanpa hidrotermal. Selain itu karakterisasi spektum infra merah (FTIR) silika yang disintesis dibedakan berdasarkan hidrotermal dan tanpa hidrotermal. Silika yang telah disintesis dan terbaik sebagai adsorben dikarakterisasi ukuran pori rata-rata menggunakan metode BET. Aplikasi adsorpsinya, atau performa adsorben pada riset ini focus pada pemurnian atau peningkatan konsentrasi bioethanol.

2. METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat Penelitian

Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah Ludox HS40, setil trimetil amonium bromida (CTAB), Triton x-100 (Sigma-Aldrich), NaOH p.a (E.Merck), Aquades, asam asetat 30%, etanol p.a,

¹ Korespondensi penulis: Joice Manga, Telp 082344666788

dan alat-alat penelitian seperti termometer, neraca analitik, motor dan batang pengaduk, kertas saring, oven dan tanur dan sejumlah wadah dan gelas-gelas kimia.

Sintesis Silika

Sintesis material mesopori menggunakan metode Ryoo yang telah dimodifikasi [2] dan penghilangan surfaktan menggunakan proses kalsinasi seperti pada penelitian sebelumnya [3]. Mula-mula larutan silika dibuat dengan cara sebanyak 14,3 gram Ludox HS40 dicampur dengan 45,25 gram larutan NaOH 1 M pada suhu 80°C sambil diaduk selama 2 jam. Larutan silika yang dihasilkan kemudian didinginkan. Berikutnya, campuran surfaktan dibuat dengan melarutkan 6,12 gram CTAB dan 1,34 gram Triton x-100 secara bersamaan dalam 83,47 gram aquades sambil dipanaskan. Setelah itu kedua larutan tersebut dicampur dengan cepat dalam botol polipropilen. Botol dikocok dengan kuat selama 15 menit. Campuran gel yang dihasilkan, kemudian dipanaskan pada suhu 100 °C selama 24 jam. Untuk menghindari pemisahan pada tahap awal pemanasan, botol yang berisi campuran sekali-sekali dikocok.

Asam asetat 30% dalam ditambahkan ke dalam campuran untuk mengatur pH hingga 10. Setelah pH mencapai 10, untuk campuran dibagi dua :

- Tahap perlakuan hidrotermal, dipanaskan pada suhu 100 °C selama 24 jam
- Tanpa perlakuan hidrotermal, diaduk pada suhu ruang selama 24 jam.

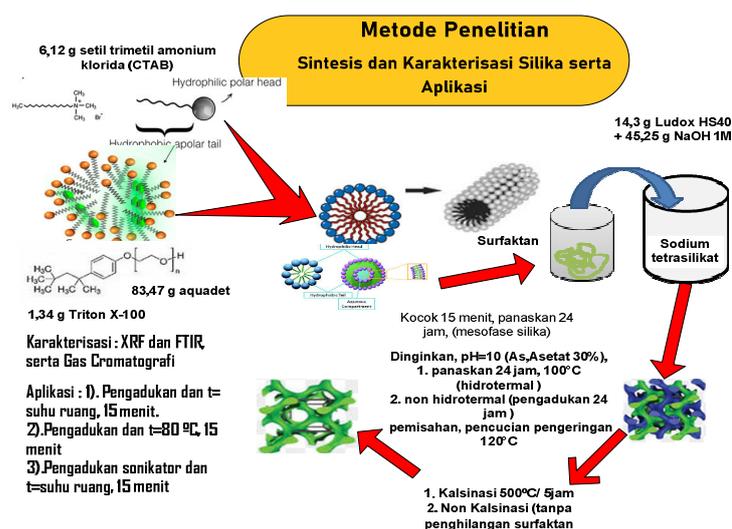
Setelah perlakuan hidrotermal, silika mesopori yang telah terbentuk disaring, dicuci dengan aquades kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C. Surfaktan dihilangkan dari produk berwarna putih dengan metode kalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam [4] [5].

Performa adsorpsi silika

Mula-mula disiapkan larutan bioetanol 70% dengan jumlah tertentu terhadap silika hasil sintesis (1:10; 1:20; 1:30; 1:40). Lalu disettling selama 24 jam dan diuji menggunakan refraktometer apakah mampu menjerap.

Pengujian berikutnya menggunakan 3 jenis silika yang berbeda berdasarkan perlakuan sintesisnya. Aplikasi adsorpsi dilakukan untuk bioetanol 70%. Metode aplikasi dicoba untuk waktu settling atau waktu kontak 15 menit. Masing-masing proses tersebut adalah: (a) pengadukan mekanik 250 rpm pada suhu ruang; (b) pengadukan mekanik 250 rpm dan refluks pada titik didih bioetanol sekitar 80 °C dan (c) pengadukan sonifikasi pada suhu ruang.

Optimalisasi proses ditetapkan pada penjerapan yang terbaik pada suhu ruang sekitar 30 °C dan kecepatan pengadukan mekanik 250 rpm serta pengamatan setiap 15 menit selama 2 jam. Perubahan konsentrasi diukur menggunakan kromatografi gas.



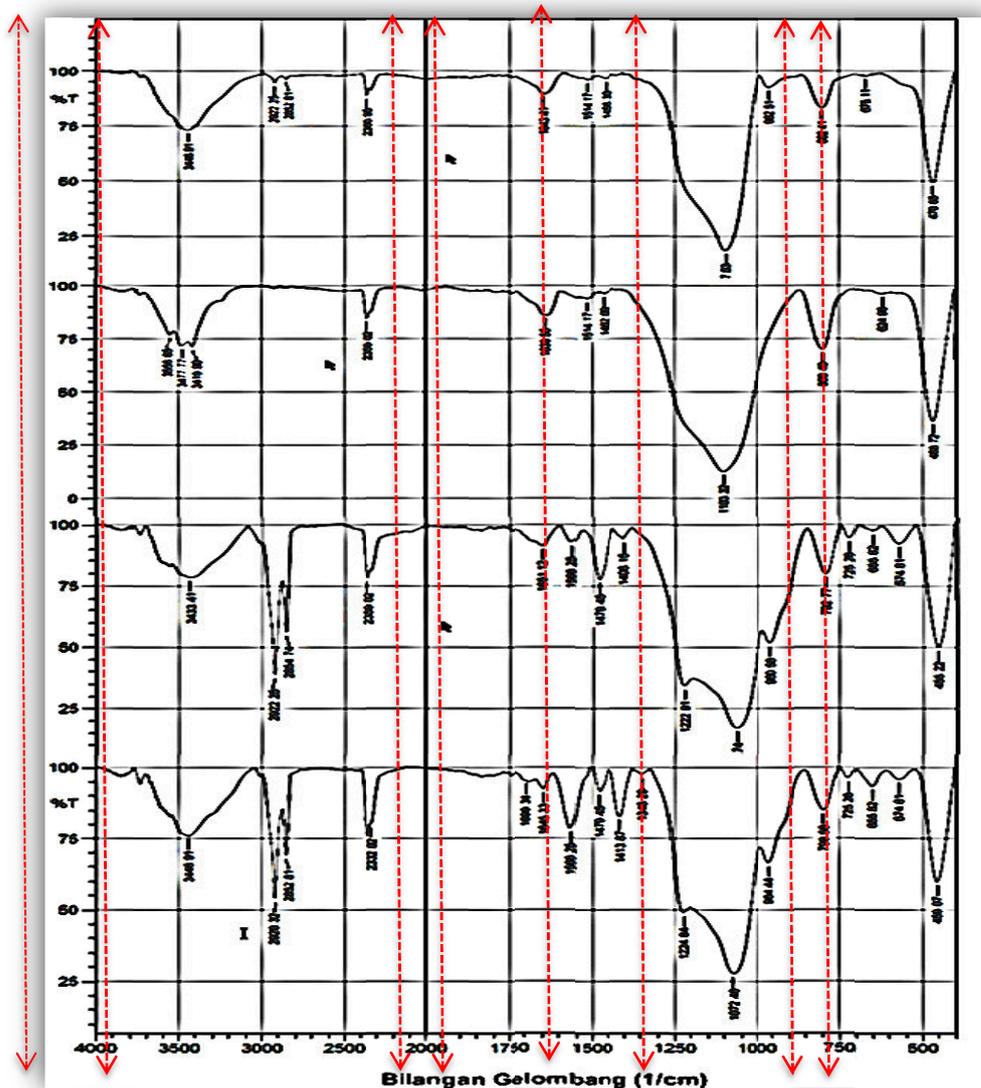
Gambar 1. Diagram alir yang menunjukkan sintesis silika, karakteristik dan aplikasi

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada Gambar 2, karakteristik silika yang sintesis dianalisis menggunakan spektrofotometri infra red (FTIR). Spektrum hasil FTIR tersebut menunjukkan bahwa gugus silika telah diindikasikan pada bilangan

gelombang 3200-3600 cm⁻¹ sebagai vibrasi ulur -OH dari ≡Si-OH. Hal ini menjelaskan bahwa material seperti itu memiliki sifat yang sangat mudah mengabsorpsi air [6].

Selain itu vibrasi ulur ≡Si-O dari ≡Si-OH pita serapan sekitar 1630 cm⁻¹ dan vibrasi ulur asimetris Si-O dari ≡Si-O-Si≡ pada pita serapan sekitar 1088 cm⁻¹. Puncak-puncak ini tampak sangat jelas setelah penghilangan surfaktan secara kalsinasi. Indikasi ini menyimpulkan bahwa tahap kalsinasi sebaiknya sebagai pilihan untuk pemurnian silika dari surfaktan. Kehadiran surfaktan pada silika sintesis sangat mempengaruhi aktivitas adsorpsi pada percobaan dalam penelitian ini. Pada data hasil uji aplikasi untuk silika C yang disintesis melalui non hidrotermal dan non kalsinasi menunjukkan belum dapat berhasil baik untuk metode pengadukan mekanik dan sonikator.



Gambar 2. Spektrum FTIR Silika

Tabel 1. Aplikasi silika pada suhu 10⁰C dengan metode sonikasi

Sampel Silika	Konsentrasi Etanol	
	Sebelum Adsorpsi	Setelah Adsorpsi
A (Hid-Kal)	70%	73,49%
B (Non Hid-Kal)	70%	73,33%
C (Non Hid-Non Kal)	70%	67%

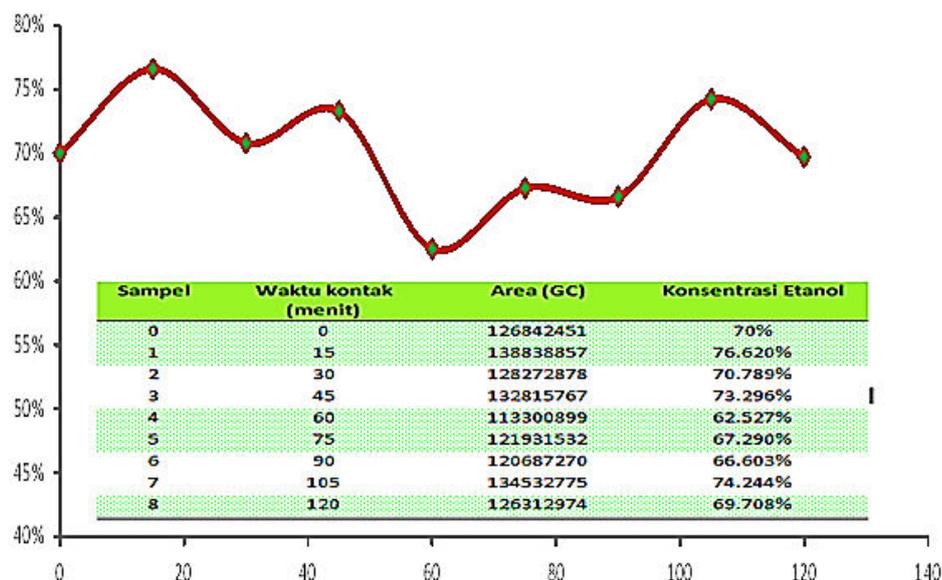
Aplikasi silika pada peningkatan kualitas bioetanol menggunakan metode sonikator mengindikasikan bahwa silika C belum memiliki performa penjerapan bahkan menurunkan kualitas dari bioethanol tersebut. Data pada

Tabel 1 terlihat proses penjerapan terjadi pada silika A dan silika B yang telah mengalami kalsinasi. Hal ini menunjukkan bahwa adanya surfaktan pada silika menyebabkan terganggunya kinerja material ini baik sebagai adsorben maupun sebagai support pada katalis. Pada riset ini, data untuk silika A dan silika B yang disintesis melalui metode hidrotermal dan tanpa hidrotermal tidak menunjukkan pengaruh yang besar pada aktivitasnya sebagai penjerap.

Tabel 2. Aplikasi silika pada suhu 30 °C dengan metode sonikasi

Sampel Silika	Area (GC)		Konsentrasi Etanol	
	Sebelum Adsorpsi	Setelah Adsorpsi	Sebelum Adsorpsi	Setelah Adsorpsi
A (Hid-Kal)	28034181	26999783	70%	67,42%
B(Non Hid-Kal)	28034181	26478446	70%	66,12%
C (Non Hid-Non Kal)	28034181	26226818	70%	65,49%

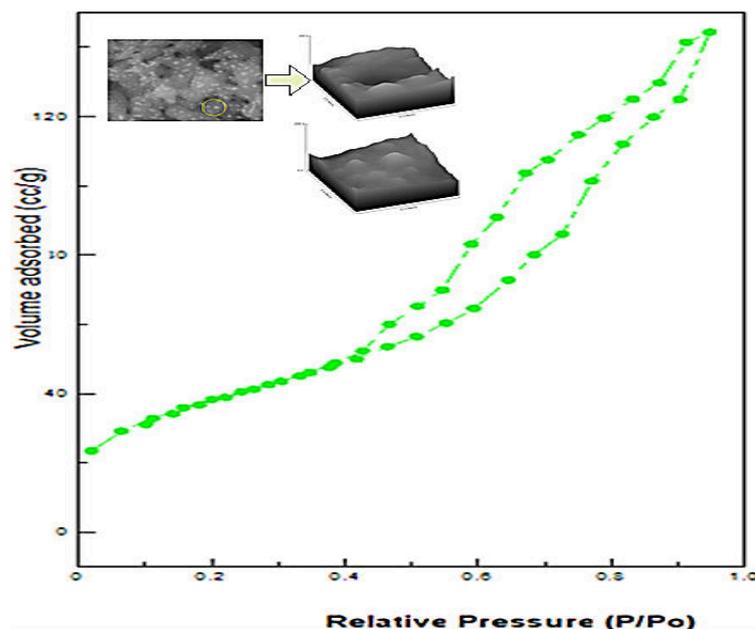
Data pengamatan pada Tabel 2, memperlihatkan indikasi bahwa ketiga silika (A, B, C) belum menunjukkan kinerja pada proses ini. Hal ini disebabkan karena karakter dari alat sonikator sebagai pengaduk melalui getaran suara juga menimbulkan peningkatan temperature sehingga saat melakukan separate/penyaringan sangat mudah terjadi penguapan yang menyebabkan penurunan konsentrasi/kualitas sampel.



Gambar 3. Aplikasi silika A pada suhu 30 °C dengan metode agitasi

Hasil percobaan yang ditunjukkan pada Gambar 3, menginformasikan bahwa aplikasi silika A dapat efisien dan sederhana menggunakan metode agitasi pada suhu ruang atau sekitar 30 °C dengan waktu kontak 15 menit. Performa adsorben ini mampu meningkatkan konsentrasi etanol sekitar 6,62%.

Gambar 4 menunjukkan karakteristik isoterm tipe IV atau tipe loop histerisis sesuai standar IUPAC. *Trend loop histerisis* dapat dilihat pada kurva silika yang semakin vertikal pada tekanan yang relatif (P/P_0) mendekati nilai 1,0. Selain itu *loop histerisis* hanya dapat terjadi jika karakteristik material tersebut berstruktur mesopori dengan ukuran pori 3,2864 nm. [8], [9]. Kenyataan lain menjelaskan bahwa terbentuknya loop histerisis menandakan bahwa adsorbat/gas telah mengalami kondensasi dalam sistim pori dan kapiler material [10].



Gambar 4. Isotermal adsorpsi-desorpsi gas N₂ untuk silika A (Hidrotermal-Kalsinasi) dan karakteristik material (SEM)

4. KESIMPULAN

Silika dapat disintesis dengan perlakuan hidrotermal dan non hidrotermal dalam fungsinya sebagai adsorben. Pelepasan atau penghilangan surfaktan sebagai template silika saat di sintesis sangat penting dan perlu dilakukan dengan metode kalsinasi yang merupakan salah satu tahapan utama apabila silika akan difungsikan. Silika yang mampu sebagai adsorben terbaik pada penelitian ini adalah yang disintesis melalui tahapan hidrotermal dan kalsinasi. Silika ini efisien dan sederhana dalam aplikasinya sebagai adsorben dan mampu meningkatkan kualitas konsentrasi etanol 6,62%.

5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Z. A. ALothman, "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials," *Materials*, vol. 5, no. 12, pp. 2874–2902, Dec. 2012, doi: 10.3390/ma5122874.
- [2] P. Taba, "Adsorption Of Water And Benzene Vapour In Mesoporous Materials," *Makara J. Sains*, vol. 12, no. 2, pp. 120–125, November 2008.
- [3] J. Manga, A. Ahmad, P. Taba, and Firdaus, "Optimization Synthesis Fatty Acid Ethyl Ester As Biodiesel From Palm Fatty Acid Distillate Using $\text{So}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Catalyst Supported By Mesoporous Silica," *Rasayan J. Chem.*, vol. 13, no. 01, pp. 621–627, 2020, doi: 10.31788/RJC.2020.1315494.
- [4] J. Manga, A. Ahmad, P. Taba, and Firdaus, "Synthesis and modification of mesoporous silica with sulfated titanium dioxide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from palm fatty acid distillate," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1341, p. 032014, Oct. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1341/3/032014.
- [5] D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, and K. K. Unger, "MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 187–188, pp. 109–116, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0927-7757(01)00638-0.
- [6] K. Schumacher, P. I. Ravikovitch, A. Du Chesne, A. V. Neimark, and K. K. Unger, "Characterization of MCM-48 Materials," *Langmuir*, vol. 16, no. 10, pp. 4648–4654, May 2000, doi: 10.1021/la991595i.
- [7] K. Schumacher, P. I. Ravikovitch, A. Du Chesne, A. V. Neimark, and K. K. Unger, "Characterization of MCM-48 Materials," *Langmuir*, vol. 16, no. 10, pp. 4648–4654, May 2000, doi: 10.1021/la991595i.
- [8] R. E. Morsi and R. S. Mohamed, "Nanostructured mesoporous silica: influence of the preparation conditions on the physical-surface properties for efficient organic dye uptake," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, no. 3, p. 172021, Mar. 2018, doi: 10.1098/rsos.172021.
- [9] Bandyopadhyay, W. Schmidt, and A. Birkner, "Synthesis and Characterization of Mesoporous MCM-48 Containing TiO_2 Nanoparticles," *Chem Mater*, vol. 17, no. 15, pp. 3820–3829, Apr. 2005, doi: 10.1021/cm0484854.