

## **STABILITAS ZIRCONIUM-SILIKA MOLECULAR SIEVE DALAM LARUTAN BASA**

### **STABILITY OF ZIRCONIUM-SILICA MOLECULAR SIEVE IN ALKALINE SOLUTION**

Anwar Mustafa, Hens Saputra  
Pusat Teknologi Industri Proses - BPPT  
Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi  
Gedung Teknologi 2, Kawasan PUSPIPTEK, Setu, Tangerang Selatan  
email : awestafa@yahoo.com  
henssaputra@yahoo.com

#### **Abstrak**

Telah dilakukan penelitian pengaruh zirconium dalam perbaikan stabilitas silika molecular sieve dalam larutan basa. Struktur molecular sieve yang dibuat adalah hexagonal MCM-41 yang memiliki luas permukaan 1200 m<sup>2</sup>/g. Pembuatan bahan silika MCM-41 dilakukan menggunakan campuran larutan cethyltrimetilammonium bromida (CTAB), tetraethylorthosilikat (TEOS), natrium hidroksida (NaOH) dan aquades (H<sub>2</sub>O) dengan perbandingan molar 0,05 : 1,0 : 0,5 : 100. Adapun penambahan zirconium isopropoksida (ZrPr) sejumlah 3% berat terhadap tetraethylorthosilikat. Penambahan zirconium pada MCM-41 tidak merubah karakteristik distribusi ukuran pori, diameter pori rata-rata sekitar 2 nm dengan luas permukaan mencapai 1200 m<sup>2</sup>/g. Dengan penambahan 3% berat ZrPr dapat meningkatkan stabilitas silika molecular sieve pada larutan basa. Pengamatan struktur dilakukan dengan X-ray diffraction. Karakteristik pori dianalisis dengan metode physisorption menggunakan nitrogen pada 44 K.

Kata Kunci : Zirconium, Molecular Sieve, diameter pori

#### **Abstract**

*Has conducted research on the effect of zirconium silica molecular sieve improved stability in alkaline solution . Molecular sieve structure is made of hexagonal MCM - 41 which has a surface area of 1200 m<sup>2</sup> / g . Preparation of MCM - 41 silica materials was conducted using a mixed solution of cethyltrimetilammonium bromide ( CTAB ) , tetraethylorthosilikat ( TEOS ) , sodium hydroxide ( NaOH ) and distilled water ( H<sub>2</sub>O ) with a molar ratio of 0.05 : 1.0 : 0.5 : 100 . As for the addition of zirconium isopropoxide ( ZrPr ) a 3 % by weight of the tetraethylorthosilikat . The addition of zirconium in the MCM - 41 does not alter the characteristics of the pore size distribution , average pore diameter of about 2 nm with a surface area to 1200 m<sup>2</sup> / g . With the addition of 3 wt% silica ZrPr can increase the stability of molecular sieve in an alkaline solution . Observation of the structure is done with X - ray diffraction . Pore characteristics were analyzed by the method using nitrogen physisorption at 44 K.*

*Keywords : Zirconium , Molecular Sieve , pore diameter*

Diterima (received) : 3 Februari 2013, Direvisi (reviewed) : 7 Februari 2014,  
Disetujui (accepted) : 27 Februari 2014

## PENDAHULUAN

Molecular sieve adalah suatu bahan berpori yang memiliki ukuran pori tertentu, seragam dan ukuran presisi sedemikian rupa sehingga hanya dapat dilalui oleh suatu molekul kecil yang dikehendaki saja, sedangkan ukuran yang lebih besar akan tertahan. Kemampuan memisahkan suatu campuran hingga ukuran molekul baik berupa gas maupun cair untuk mendapatkan kemurnian yang tinggi, maka bahan ini disebut *molecular sieve* atau penapis molekul<sup>1)</sup>. Contoh aplikasinya adalah untuk proses dehidrasi etanol, yaitu memurnikan etanol hingga kemurnian lebih dari 95%. Sedangkan proses distilasi biasa hanya mampu memurnikan sampai 95% karena sifat larutan azeotrope, sulit dipisahkan antara air dan etanol<sup>2)</sup>.

Kebutuhan molecular sieve dalam negeri cukup besar terutama pada peralatan kontrol di industri minyak dan gas yang sampai sekarang 100% masih impor, sehingga peluang molecular sieve untuk diproduksi baik untuk dehidrasi etanol sebagai energi terbarukan maupun untuk pemurnian udara kontrol di dalam negeri secara masal dapat menghemat penggunaan devisa negara.

Silika merupakan bahan yang banyak digunakan untuk membuat produk *molecular sieve*. Silika ini memiliki stabilitas yang sangat baik terhadap temperatur tinggi, tetapi masih terdapat kendala dalam aplikasinya yaitu daya tahan yang kurang baik pada larutan yang bersifat asam maupun basa. Silika juga memiliki kelarutan yang cukup tinggi pada air<sup>3)</sup> yaitu sekitar 100 ppm. Karakteristik ini mengakibatkan terbatasnya aplikasinya dihindari kontak langsung dengan larutan asam atau basa bahkan terhadap aliran air<sup>4)</sup>.

Ada beberapa bahan memiliki sifat anti korosi yang sangat baik antara lain titanium<sup>5)</sup> dan zirconium<sup>6-11)</sup>. Pada penelitian ini dilakukan penambahan sejumlah zirconium pada mesoporus molecular sieve MCM-41, dimana konstruksinya 100% terbuat dari bahan silika. Kemudian dikaji mekanisme reaksi yang terjadi dan

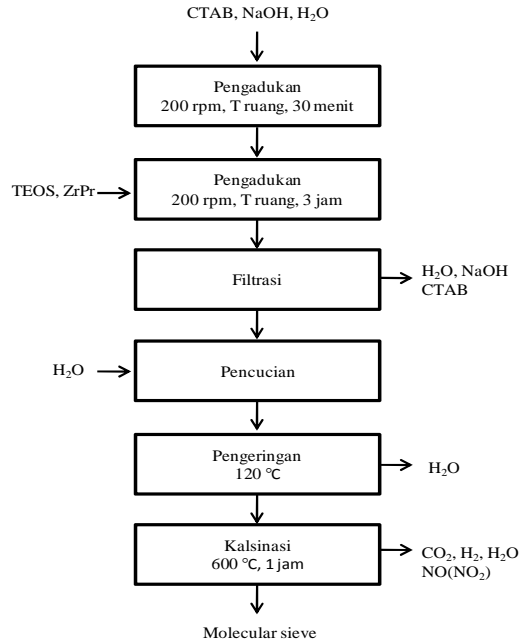
stabilitasnya pada uji hidrothermal serta dalam larutan basa. Karakterisasi pori sebelum dan sesudah dimodifikasi dengan penambahan zirconium dipelajari menggunakan metode *physisorption*.

## METODE PENELITIAN

### Pembuatan Mesoporous Molecular Sieve

Pembuatan mesoporous molecular sieve terdiri dari MCM-41 molecular sieve dan MCM-41 yang ditambah zirconium. Larutan induk yang digunakan untuk pembuatan molecular sieve ini adalah campuran dari surfaktan kationik cetyltrimetil ammonium bromide (CTAB) yang berfungsi sebagai template organik, tetraethyl ortosilicate (TEOS) sebagai sumber silika, katalis NaOH dan pelarut aquades dengan perbandingan molar 0,05 : 1,0 : 0,5 : 100. Adapun untuk molecular sieve yang dimodifikasi dengan zirconium ditambahkan 3% berat zirconium isopropoxide<sup>7)</sup>. Urutan kerja pembuatan mesoporous molecular sieve tersebut adalah sebagaimana terlihat pada Gambar 1.

Mula-mula surfaktan dilarutkan dalam aquades dan ditambahkan NaOH kemudian diaduk pada temperatur ruang dengan kecepatan 200 rpm selama 30 menit sampai homogen, yaitu diperoleh larutan yang bening. Kemudian dimasukkan support bersama larutan TEOS pada campuran larutan surfaktan tersebut. Untuk modifikasi penambahan ZrPr dilakukan bersamaan dengan TEOS. Pengadukan dilanjutkan selama 5 jam untuk memberi kesempatan silika bereaksi membentuk lapisan pada surfaktan. Adanya reaksi ditandai dengan perubahan warna larutan menjadi putih dan akhirnya akan terbentuk partikel silika MCM-41. Setelah proses reaksi selesai, partikel (endapan) yang dihasilkan dipisahkan terhadap cairannya menggunakan kertas saring dan dicuci menggunakan aquades, kemudian dikeringkan pada 120°C. Setelah kering molecular sieve powder dikalsinasi pada temperatur 600°C selama 1 untuk membersihkan surfaktan.



Gambar 1.  
Diagram proses pembuatan MCM-41 molecular sieve

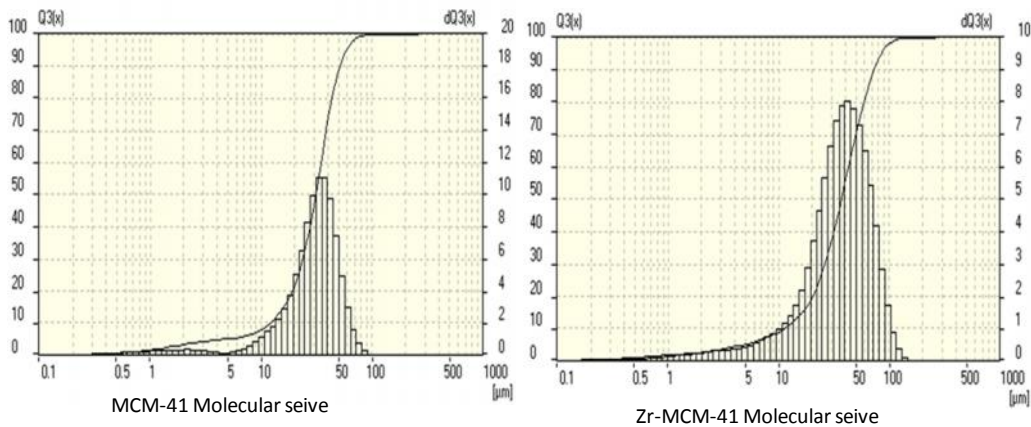
### Karakterisasi dan Uji Stabilitas

Identifikasi struktur molecular sieve yang dihasilkan dilakukan dengan menggunakan X-ray diffraction (XRD). Karakteristik pori, seperti distribusi ukuran pori, luas permukaan dan volume pori dipelajari melalui adsorpsi-desorpsi isothermal menggunakan nitrogen pada 44 K. Tekanan uap relatif divariasikan dari 0 hingga 1 dengan increment 0.001. Adapun uji stabilitas dilakukan dengan memasukkan 1 gram sampel ke dalam 100 ml larutan asam dan basa dengan berbagai pH, diaduk dengan kecepatan 200 rpm selama 3 jam. Powder yang tersisa dipisahkan menggunakan kertas saring dan

dikeringkan untuk dianalisis berat dan strukturnya.

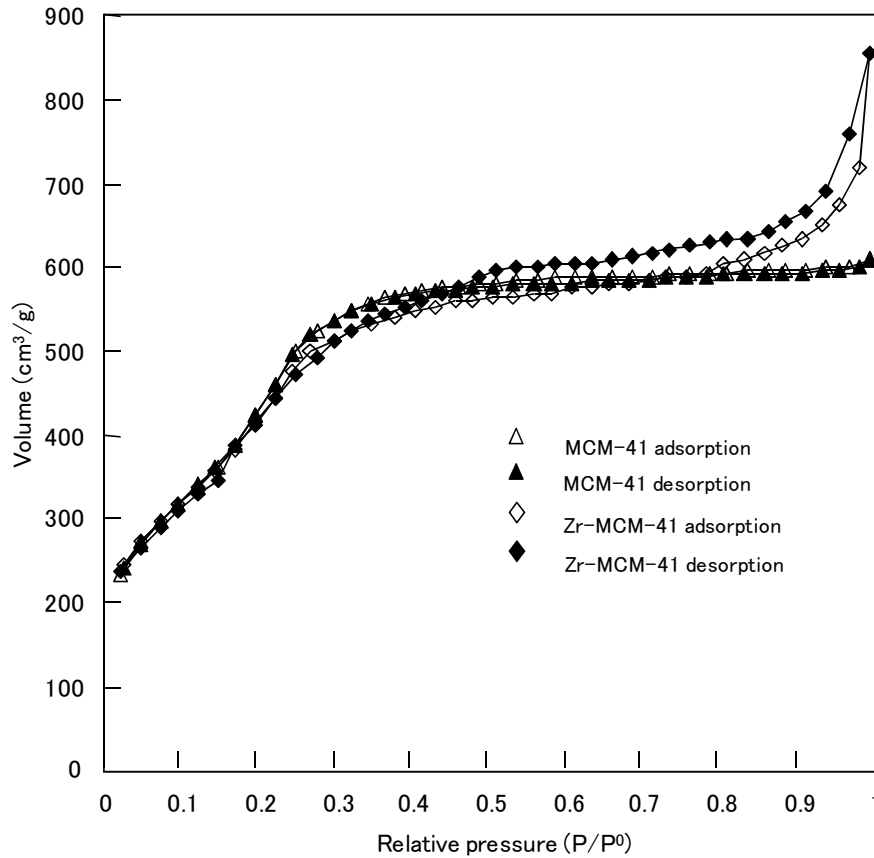
### HASIL DAN PEMBAHASAN

Diperoleh molecular sieve powder dengan distribusi ukuran partikel seperti terlihat pada gambar 2. Berdasarkan gambar 2 dapat diketahui bahwa distribusi ukuran partikel antara silika MCM-41 dan Zr-MCM-41 molecular sieve memiliki interval yang serupa, yaitu 0,5 – 100  $\mu\text{m}$ . Diameter rata-rata silika MCM-41 adalah 32  $\mu\text{m}$ , sedangkan Zr-MCM-41 adalah sekitar 40  $\mu\text{m}$ .



Gambar 2.  
Distribusi ukuran partikel silika MCM-41 dan Zr-MCM-41 molecular sieve

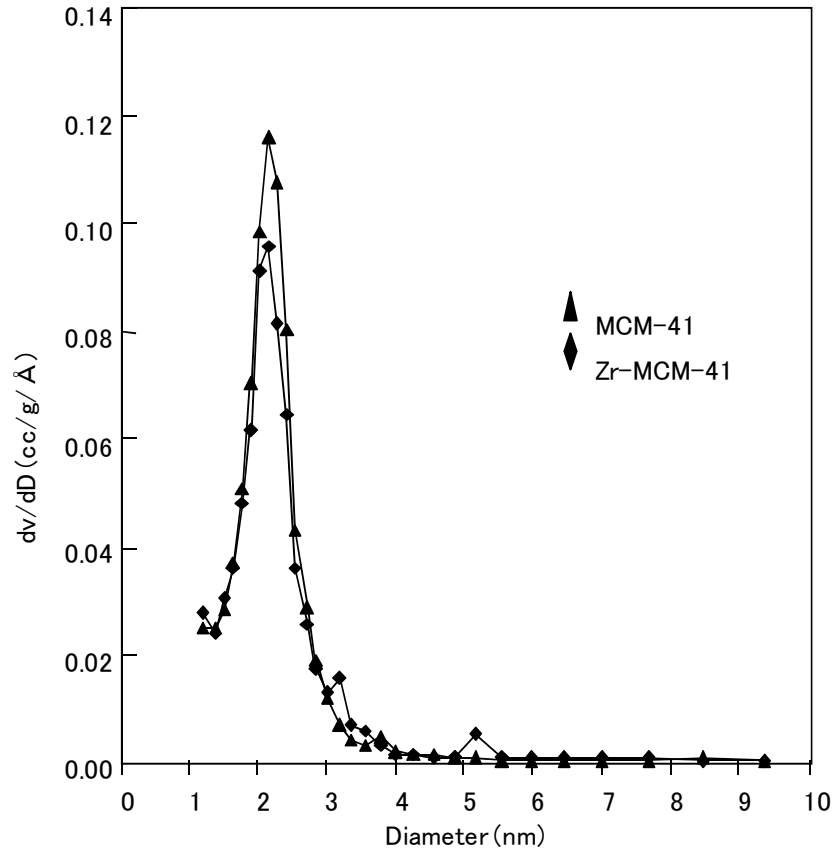
Adsorpsi-desorpsi isothermal sampel silika MCM-41 molecular sieve sebelum dan setelah modifikasi menggunakan zirconium dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3.  
Adsorpsi-desorpsi isothermal silika MCM-41 sebelum dan sesudah modifikasi

Peningkatan tekanan uap relatif menyebabkan terjadinya peningkatan volume nitrogen yang diadsorpsi untuk MCM-41 sebelum dan sesudah modifikasi menggunakan zirconium. Peningkatan yang tinggi terjadi pada daerah tekanan uap relatif antara 0,2 sampai 0,3 menunjukkan adanya mesoporous. Sedangkan peningkatan grafik

pada  $P/P^0$  kurang dari 0,1 mengindikasikan adanya mikroporus. Kemudian terjadi lagi sedikit peningkatan jumlah nitrogen yang teradsorpsi pada tekanan uap relatif antara 0,9 sampai 1 mengindikasikan adanya makroporus dalam jumlah sedikit. Profil distribusi ukuran pori Barret Joyner Halenda (BJH) dapat dilihat pada Gambar 4.

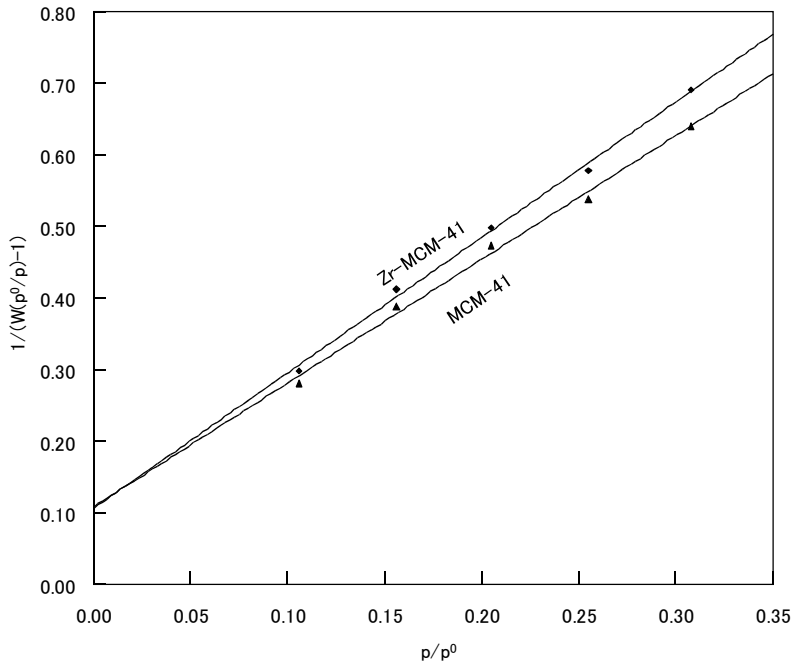


Gambar 4. BJH Pore size distribution sampel MCM-41 molecular sieve

Hasil analisis multi point Brunauer Emmett Teller (BET) surface area dan pore volume yang merupakan karakteristik pori lebih detail ditunjukkan pada Gambar 5 dan dirangkum pada Tabel 1.

Tabel 1.  
Karakteristik pori silika MCM-41

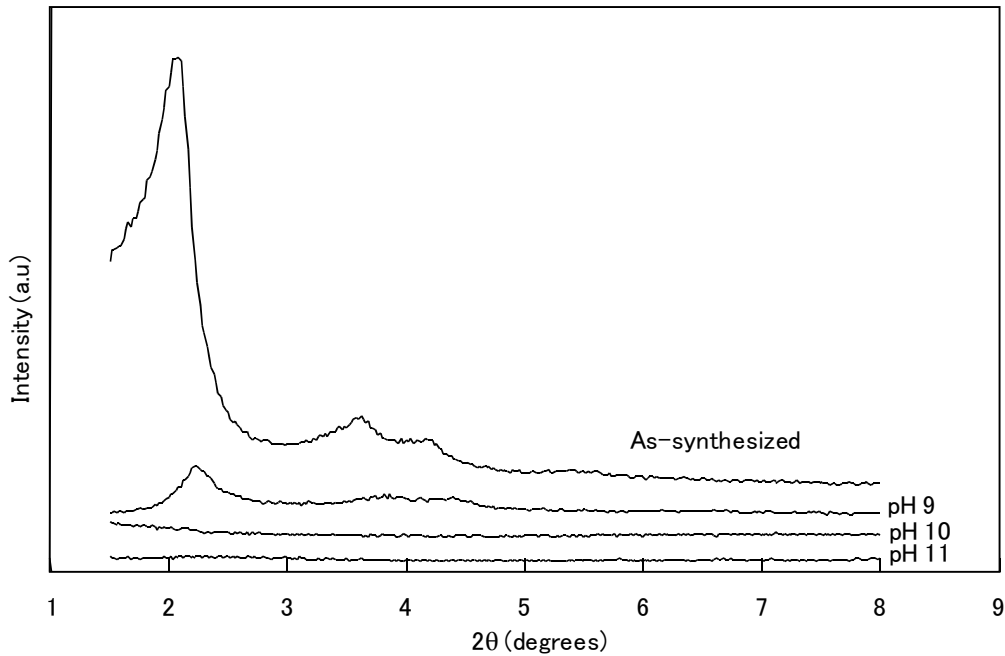
Sampel	Diameter rata-rata pori (nm)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
SiO <sub>2</sub>	2,3	45	0,24
ZrO <sub>2</sub>	1,8	72	0,30
Si-MCM-41	2,1	1280	1,08
Zr-MCM-41	2,2	1260	1,13



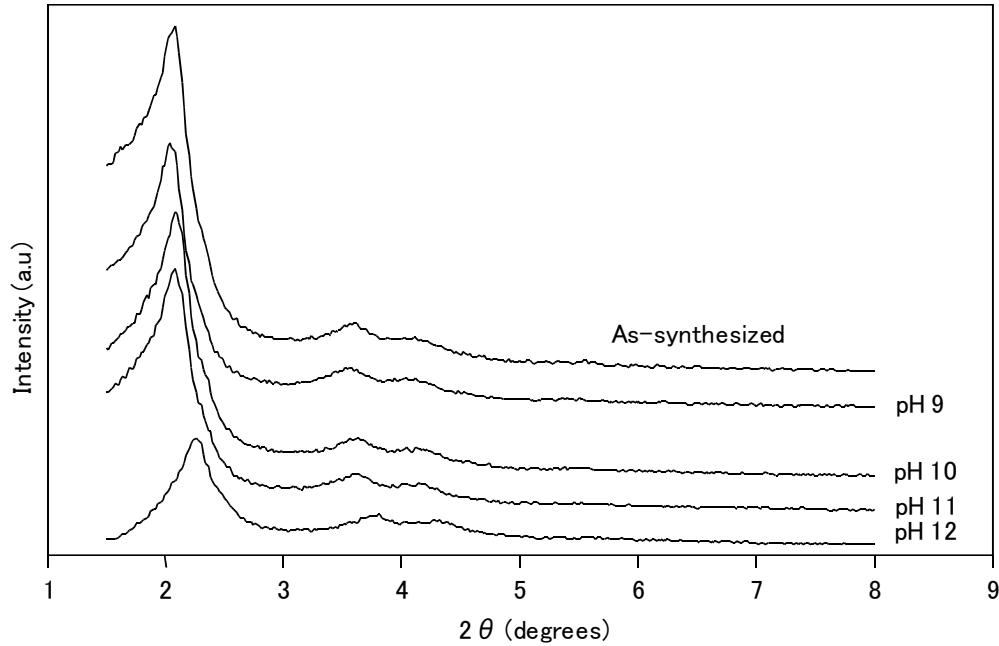
Gambar 5.  
BET *multi point* analisis

Gambar 6 dan 7 adalah grafik XRD hasil analisis struktur silika MCM-41 dan Zr-MCM-41 sebelum dan sesudah diuji dalam larutan basa. Hasil perubahan berat (*weigh loss*)

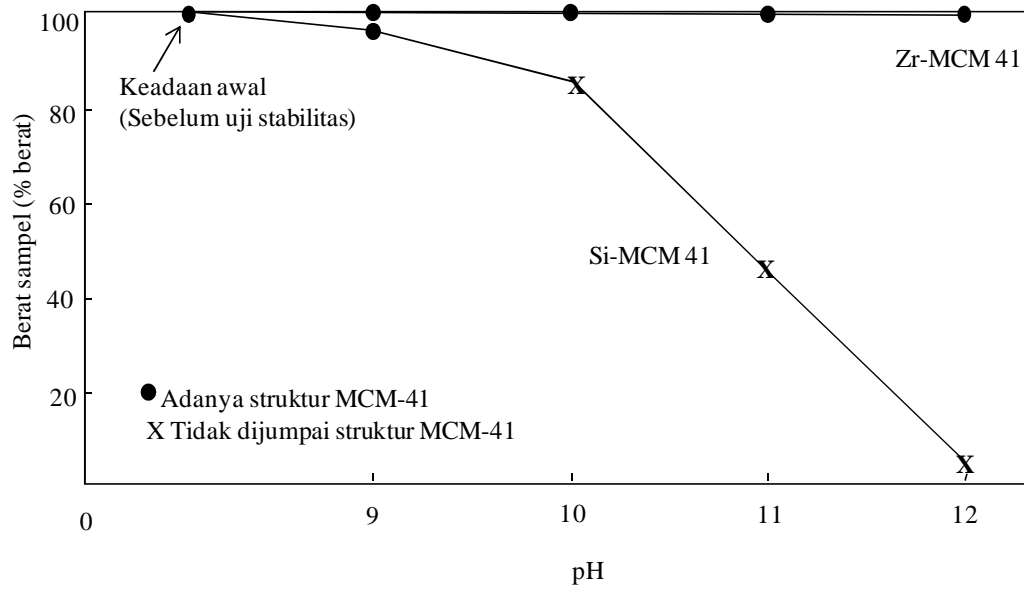
molecular sieve tersebut ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 6.  
Grafik XRD sampel silika MCM-41  
sebelum dan sesudah uji stabilitas pada larutan basa



Gambar 7.  
Grafik XRD sampel Zr-MCM-41  
sebelum dan sesudah uji stabilitas pada larutan basa



Gambar 8.  
Hasil uji stabilitas struktur MCM-41  
dalam larutan basa dan pengamatan berat sampel

Silika MCM-41 molecular sieve strukturnya masih terdeteksi sampai pH 9 tetapi telah terjadi kerusakan yang ditunjukkan adanya *weigh loss* mendekati 10% (gambar 8) dan grafik XRD yang kecil (Gambar 6). Apabila pH larutan basa

ditingkatkan lagi maka kecepatan korosi semakin tinggi sehingga pada pH 10 dan yang lebih tinggi sudah tidak terdeteksi lagi struktur heksagonalnya, kondisi ini ditandai dengan tidak adanya peak XRD (Gambar 6). Penambahan zirconium dapat meningkatkan

stabilitas silika MCM-41 pada larutan basa. Struktur heksagonal MCM-41 masih tetap terdeteksi dengan intensitas yang tinggi walaupun molecular sieve diuji pada larutan basa sampai pH 12. Sedangkan MCM-41 molecular sieve tanpa Zr telah hancur 100% pada pH 12.

## SIMPULAN

Modifikasi silika molecular sieve dengan struktur heksagonal MCM-41 dengan penambahan 2% berat zirconium tidak merubah karakteristik distribusi ukuran pori yang sempit. Diameter pori rata-rata adalah sekitar 2 nm, luas permukaan BET yang tinggi, yaitu sekitar 1200 m<sup>2</sup>/g, volume pori 1 cm<sup>3</sup>/g. Distribusi ukuran partikel berkisar pada 0-100 µm dengan ukuran rata-rata sekitar 30 µm untuk silika MCM-41 dan naik menjadi 40 µm setelah dimodifikasi dengan zirconium.

Penambahan 3% berat zirconium pada MCM-41 dapat meningkatkan daya tahan korosi terhadap larutan basa, uji korosi pada pH 12 pada MCM-41 yang ditambah zirconium masih tetap utuh strukturnya dan terjadi weigh loss kurang dari 1%. Sedangkan silika MCM-41 tanpa zirconium telah hancur dengan weigh loss 100%. Kerusakan struktur silika telah dimulai sejak pH 9 dan sudah tidak terdeteksi lagi pada pH 10.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kami sampaikan kepada BTMP-BPPT dan IIUM (International Islamic University Malaysia) atas dukungan dan bantuan penggunaan laboratorium untuk penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. A. Dyer., *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Willey and Sons, Chichester, 1988
2. Abdul Ghofar and Takao Kokugan, *The pervaporation mechanism of dilute ethanol solution by hydrophobic porous membranes*, *Biochemical Engineering Journal*, 18 (2004) 235-238.
3. Tsuru T., S. Wada, S. Izumi and M. Asaeda, *Silica-zirconia membranes for nanofiltration*, *J. Membr. Sci.*, 149 (1998), 127-135.
4. Chang C.-H., R. Gopalan, Y.S. Lin, *A comparative study on thermal and hydrothermal stability of alumina, titania and zirconia membranes*, *J. Membr. Sci.*, 91 (1994), 27-45.
5. Kim J., Y.S., Lin, *Sol-gel synthesis and characterization of yttria stabilized zirconia membranes*, *J. Membr. Sci.*, 139 (1998), 75-83.
6. N. Nishiyama, H. Saputra, D.H. Park, Y. Egashira, K. Ueyama, *Zirconium-containing mesoporous silica Zr-MCM-48 for alkali resistant filtration membranes*, *Journal of Membrane Science* 218, Elsevier, (2003) 165-171
7. H. Saputra and M. Rosjidi, *An influence of adding zirconium on the stability of MCM silica membrane synthesized by using dip-coating method*, *International Seminar*, Yogyakarta, 2006
8. Jianan Zhang, Zhen Ma, Jian Jiao, Hongfeng Yin, Wenfu Yan, Edward W. Hagaman, Jihong Yu, Sheng Dai, *Surface functionalization of mesoporous silica SBA-15 by liquid-phase grafting of zirconium phosphate*, *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, 129, 1-2 (2010) 200-209
9. Yufang Zhu, Yufeng Zhang, Chengtie Wu, Ying Fang, Junhe Yang, Shulin Wang, *The effect of zirconium incorporation on the physicochemical and biological properties of mesoporous bioactive glasses scaffolds*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 143, 2-3 (2011) 311-319.
10. Apurba Sinhamahapatra, Narottam Sutradhar, Biplab Roy, Provas Pal, Hari C. Bajaj, Asit Baran Panda, *Microwave assisted synthesis of fine chemicals in solvent-free conditions over mesoporous zirconium phosphate*, *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, 103, 3-4 (2011) 378-387.
11. Vishwanath G. Deshmane, Yusuf G. Adewuyi, *Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>): Effects of different process parameters*, *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, 148, 1 (2012) 88-100.