

N₂-SPESIFIK LUAS MUKA HASIL SINTESA ZrO₂-MONTMORILONITE MK-10

Muzakky dan Imam Prayogo

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, Batan-Yogyakarta
Jl Babarsari Po box 6101 ykbb

ABSTRAK

N₂-SPESIFIK LUAS MUKA HASIL SINTESA ZrO₂-MONTMORILONITE MK-10. Telah dilakukan pengukuran N₂-spesifik luas muka hasil sintesa ZrO₂-montmorilonite MK-10. Tujuan dari penelitian ini melakukan pengamatan pengaruh suhu kalsinasi terhadap spesifik luas muka (SSA_{N₂}-BET) pada hasil sintesa ZrO₂-montmorilonite MK-10. Kalsinasi dilakukan pada suhu 200 °C; 400 °C dan 700°C. Sedangkan pengamatan dilakukan dengan surface area analyzer (SAA) dan transmission electron microscopy (TEM). Hasil pengukuran didapat bahwa SSA_{N₂}-BET ZrO₂-MK-10 didapat sebesar 214 m²g⁻¹ untuk sebelum kalsinasi dan 195 m²g⁻¹ kalsinasi pada 400 °C. Semakin tinggi suhu kalsinasi akan menyebabkan permukaan lebih ke arah sistem multilayer, dan distribusi pore volume menjadi lebih kecil. Kesan visualisasi permukaan ZrO₂-MK-10 yang dilakukan dengan alat TEM menunjukkan sebelum kalsinasi tampak lebih transparan dan mempunyai pore lebih banyak. Sedangkan kalsinasi pada 400 °C mempunyai kesan lebih gelap dan menjadi multilayer serta bervolume lebih besar. ZrO₂-MK 10 yang disintesa menggunakan prekursor etilen glikol ternyata mempunyai SSA_{N₂}-BET lebih tinggi dari pada menggunakan gliserol yaitu 195,33 m²g⁻¹ dan lebih berkesan permukaan padatan yang kompak dan teratur

Kata kunci : ZrO₂-montmorilonite MK-10, SSA_{N₂}-BET, SAA, TEM

ABSTRACT

N₂-SPECIFIC SURFACE AREA OF ZrO₂-MONTMORILLONITE MK-10 SYNTHESIS. A measurements of N₂-specific surface area of ZrO₂-montmorillonite MK-10 synthesis have been doon. The purpose of this study is to observed the effect of calcination on the a specific surface area (SSA_{N₂}-BET) of ZrO₂-montmorillonite MK-10 synthesis. Calcination were carried out at a 200 °C; 400 °C and 700 °C. While the observations were made with surface area analyzer (SAA) and transmission electron microscopy (TEM). The measurement results obtained that SSA_{N₂}-BET ZrO₂-MK-10 obtained at 214 m²g⁻¹ for before calcination and 195 m²g⁻¹ after calcination at 400 °C. The effected of calcination temperature will cause more towards of multilayer system surface, but the distribution of pore volume becomes smaller. Result of visualization of ZrO₂-MK-10 surface that by means of TEM showed before calcination are more transparent and has a pore more. While calcination at 400 °C has a darker impression and became multilayer and have a larger volume. Synthesized of ZrO₂-MK 10 that using the ethylene glycol precursor have SSA_{N₂}-BET higher than using glycerol is 195.33 m²g⁻¹ and more memorable surface of a solid compact and orderly

Keywords: ZrO₂-montmorillonite MK-10, SSA_{N₂}-BET, SAA, TEM

PENDAHULUAN

Montmorilonite merupakan material alamiah yang mengagumkan karena sifat unik mengembang mengerut (*swelling*). Mengembang merupakan sifat yang ditandai dengan terisinya semua ruang pori baik makro maupun mikro oleh molekul-molekul air sebagai pembawa spesies kimia kedalam layer [1]. Sedangkan sifat mengerut terjadi ketika keadaan kering yang ditandai dengan semakin mengecilnya pori-pori. Sifat unik ini merupakan dasar inovasi rekayasa material komposit yang banyak dipakai pada industri [2]. Produk komposit tersebut banyak dipakai pada indutri katalitik, adsorben, dan limbah radioaktif dengan aktifitas tinggi [1].

Berdasarkan sifat mengembang dan

mengerutnya montmorilonite tersebut ternyata dapat dipakai untuk mengukur spesifik luas dengan maksud untuk memperdalam (i) model reaksi permukaan (ii) menentukan kepadatan situs aktif pada sistem permukaan dan ke (iii) menghitung spesifik luas muka pada sistem pembuangan limbah radioaktif [3]. Selanjutnya spesiik luas muka dapat diukur melalui metoda adsorpsi nitrogen yang dikombinasikan dengan persamaan BET (Brunauer, Emmett dan Teller) (SSAN₂BET). Keunggulan metoda SSAN₂-BET terutama pada reproduktifitasnya, tetapi sangat dipengaruhi oleh (i) *sample preatment* awal (*grinding*, suhu, dan sistem vakum) (ii) nilai tukar impuritas kation *interlayer*nya dan (iii) banyaknya mikroporositas *sample* [4].

Penelitian tentang spesifik luas muka telah banyak dilakukan terhadap berbagai jenis ZrO₂-

montmorillonite seperti Mnasri [5] yang mengukur zirconia-pillared bentonite dari bentonite (G) dari Gafsa, southwest of Tunisia dengan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dari E.Merck didapat $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Is Fatimah [6] mengukur hasil sintesa ZrO_2 -montmorillonite dari montmorillonite alam Boyolali Jawa Tengah dengan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dari E.Merck dan mendapatkan $69,86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Kemudian Is Fatimah [7] juga melakukan sintesa Ni-sulfated zirconia pillared montmorillonite (Ni-SZr/MMT) dari montmorillonite alam PT.Tunas Inti Makmur, Semarang Indonesia dengan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dan $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ dari E.Merck dan didapat spesifik luas muka $34,557 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Selanjutnya Utubira [8] melakukan sintesa Zirconia-Pillared Bentonite dari $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dari E.Merck dengan bentonite alam mendapatkan spesifik luas muka menggunakan alat gas N_2 sorption analyzer Quantachrome, NOVA 11000 sebesar $18,524 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Penelitian lanjutan oleh Is Fatimah [9] guna memperbesar spesifik luas muka melakukan sintesa ZrO_2/Al_2O_3 -montmorillonite dari montmorillonite PT. Tunas Inti Makmur, Semarang, Indonesia dengan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dari E.Merck ternyata naik menjadi $143,92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Selanjutnya Is Fatimah dkk [10] melakukan penelitian pengaruh sulfasi zirconia-pillared montmorillonite melalui sistem microwave ternyata hanya mendapatkan $97,50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Kemudian penelitian terkini dari Is Fatimah [11] mempelajari efek kalsinasi ZrO_2 -pillared saponite terhadap spesifik luas muka ternyata dari bahan saponite (SAP) dari Kunimine Industrial Co. Japan dan Zirconium isopropoxide dari Sigma-Aldrich. Pada sintesa ZrO_2 -Pillared Saponite ternyata didapat spesifik luas muka $262,39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sementara pada penelitian pendahuluan Muzakky dkk [2] telah mengukur spesifik luas muka Zirconia-Intercalated Bentonite dari bentonit gunung kidul dan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dari E.Merck mendapatkan paling besar $51,91 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Maka dengan tujuan menaikkan nilai spesifik luas muka, maka penelitian ini akan melakukan pengaruh suhu kalsinasi terhadap spesifik luas muka pada sintesa ZrO_2 -montmorillonite MK-10. Pada sintesa ini dipakai $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ lokal buatan PSTA Batan Yogyakarta dan montmorillonite MK-10 buatan Sigma-Aldrich.

TATA KERJA

Bahan

Montmorillonite MK-10 buatan Sigma-Aldrich (no. 281522) dan Zirconium oxide chloride ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) buatan PSTA-Batan dan N_2 cair buatan PT Samator Yogyakarta. Gliserol dan Etilen glikon teknis dan $AgNO_3$ pa buatan E Merck. Mineral zeolit dari gunung kidul yang sudah diproses oleh LIPI.

Alat

Furnace Nabertherm tipe B170, Surface area analyzer Nova 1000 dan Transmission Electron Microscopy (TEM).

Tata kerja

Tata kerja dari penelitian berdasarkan metoda pilarisasi sesuai dengan penelitian terdahulu [2], dimana sejumlah 100 g Montmorillonite MK-10 ditambahkan larutan 0,012 M Zr dengan cara melarutkan ZOC produk PSTA. Kemudian dilakukan refluks pada suhu 110°C yang sebelumnya ditambahkan 10 ml gliserol atau etilen glikol sebagai prekursor. Selanjutnya hasil interkalsi setelah bebas ion klorida melalui proses pencucian dengan air, selanjutnya didapat dilakukan proses kalsinasi dengan variasi suhu. Kemudian ditimbang masing-masing sebanyak 1 g hasil kalsinasi untuk dianalisis spesifik luas muka dengan alat Spesifik Surface Analyzer dan visualisasi permukaan dengan alat TEM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran spesifik luas muka akan ditandai dengan meningkatnya tekanan gas N_2 , sehingga gas N_2 akan teradsorpsi ke dalam fase padat dan dimulai pada permukaan pori monolayer. Selanjutnya permukaan pori monolayer akan dipenuhi oleh N_2 dan dengan terus naiknya tekanan, adsorpsi akan masuk ke dalam pori multilayer. Selanjutnya pengisian gas N_2 akan mengisi seluruh pori baik mikro, meso maupun makro pori. Kemudian spesifik luas permukaan dalam per sampel gram dapat dihitung dengan metode BET (Brunauer, Emmett dan Teller) sebagai berikut [2]:

$$\frac{1}{[W(p/p_0)-1]} = \frac{1}{W_m} \times c + \frac{(c-1)}{W_m \times c} \times (p/p_0) \quad (1)$$

Persamaan merupakan garis lurus dengan plot $1/[W(p/p_0)-1]$ dengan p/p_0 dengan slope (S) dan intersep(I),

$$S = \frac{c-1}{W_m} \times c \quad (2)$$

$$I = \frac{1}{W_m} \times c \quad (3)$$

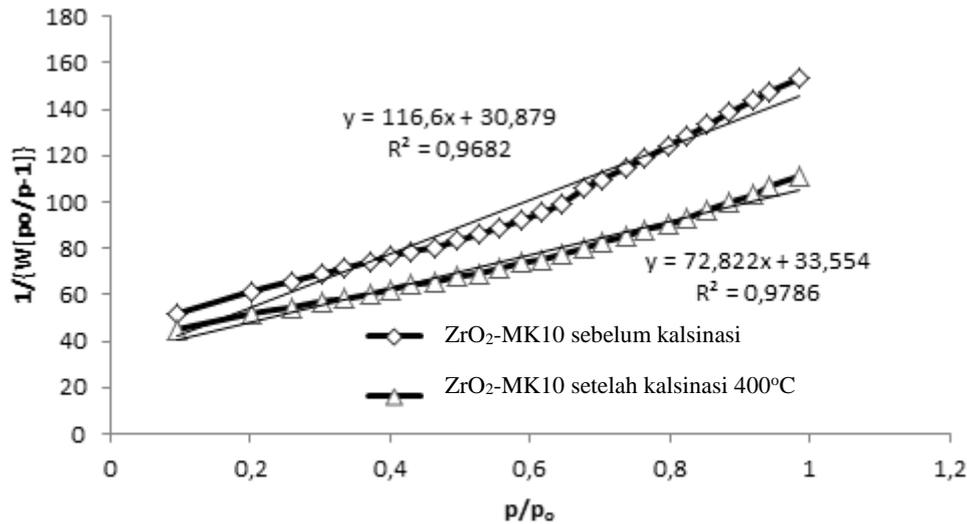
Sehingga spesifik luas permukaan (St) dapat dihitung,

$$St = W_m \times N \times Acs \quad (4)$$

Notasi W merupakan berat gas yang teradsorpsi pada fase padat (g), p/p_0 tekanan gas (mmHg), W_m merupakan kapasitas adsorbate monolayer (mol/g), c konstante BET, St spesifik luas muka (m^2g^{-1}), Acs luas tampang lintang nitrogen ($16,2 \text{ \AA}$) ($\text{m}^2/\text{molekul}$) dan N adalah bilangan Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ molekul/mole). Pada Gambar 1 dapat diperlihatkan bahwa pengaruh kalsinasi terhadap kurva BET, semakin tinggi tekanan (p/p_0) akan linier dengan $1/[W(p/p_0)-1]$. Pada Gambar 1 terlihat bahwa kurva

BET kalsinasi 400 °C lebih rendah dari pada sebelum kalsinasi. Hal ini kemungkinan sebelum kalsinasi mempunyai porous pada keadaan *monolayer* lebih banyak dari pada setelah kalsinasi. Fenomena ini terlihat bahwa adsorpsi gas nitrogen setelah kalsinasi yang lebih rendah disetiap perubahan tekanan (p/p_0). Bila dilihat dari kurva p/p_0 dengan $1/[W(P/P_0)-1]$ ternyata kurva setelah

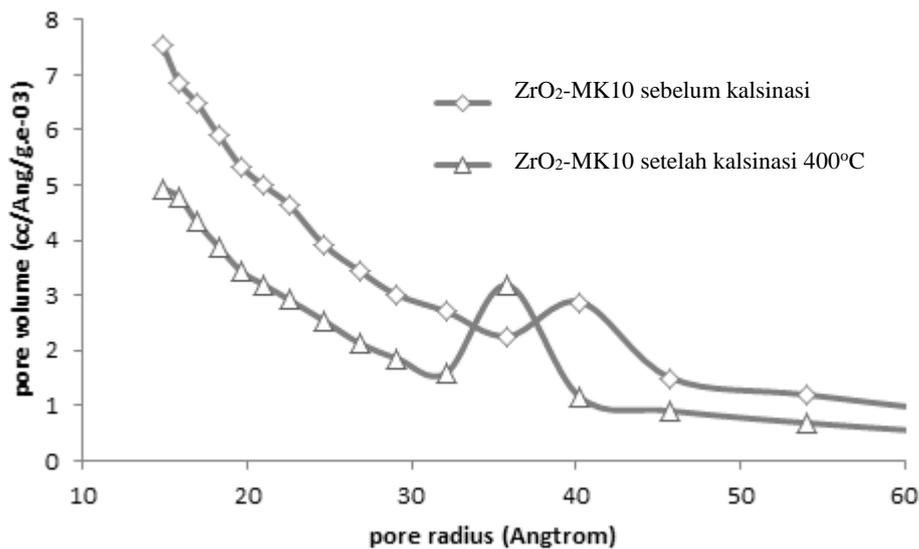
kalsinasi lebih linier dan mempunyai koefisien korelasi 0,978 dibandingkan sebelum kalsinasi. Penomena ini ternyata SSA_{N_2} -BET ZrO_2 -MK-10 sebesar $214 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ untuk sebelum kalsinasi dan $195 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ untuk setelah kalsinasi pada 400°C dan ini menunjukkan permukaan yang lebih kompak dan teratur.



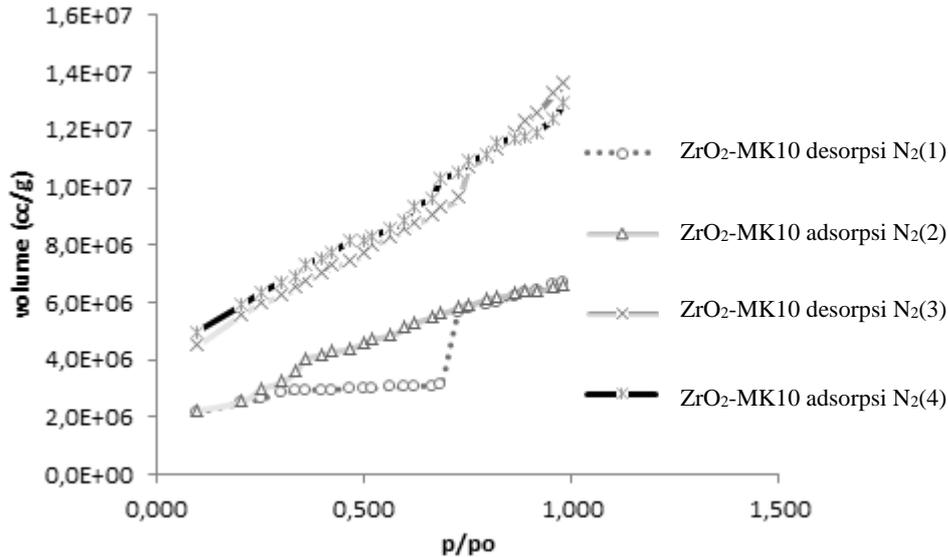
Gambar 1. Kurva BET sebelum dan setelah kalsinasi 400 °C pada ZrO_2 -MK-10

Untuk mendukung pernyataan ini dapat kita lihat pada Gambar 2 ternyata distribusi pore volume pada pore radius dari $15 \text{ \AA} - 60 \text{ \AA}$ menunjukkan penurunan dari sebelum dan setelah kalsinasi. Hal ini menunjukkan adanya sistim monolayer pada sebelum kalsinasi dan lebih porous, secara

spesifik volume lebih besar dengan harga SSA_{N_2} -BET lebih tinggi. Ternyata dari penomena ini peneliti setuju dengan penelitian Kaufhold [3] bahwa kalsinasi akan mengakibatkan penurunan SSA_{N_2} -BET dan pore antar layer menjadi menjadi kompak serta teratur.



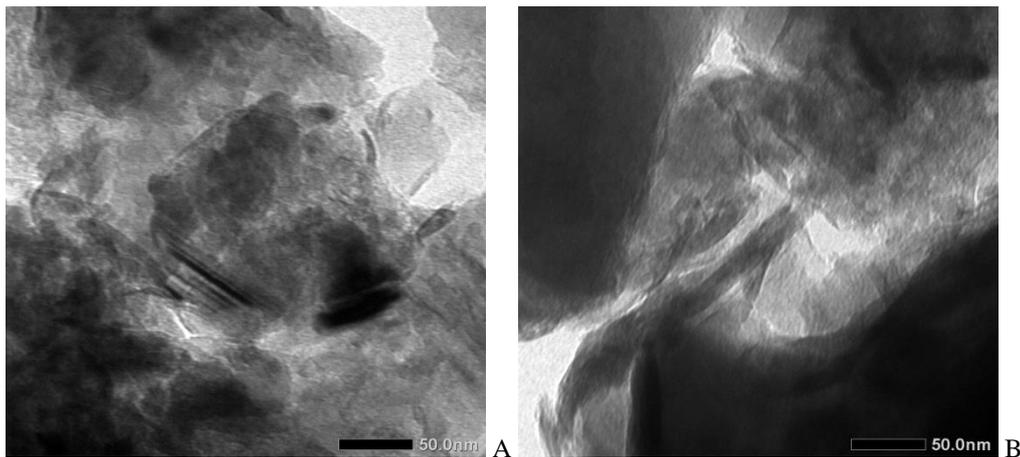
Gambar 2. Distribusi volume dan radius pore pada Zr-MK 10 sebelum dan setelah kalsinasi



Gambar 3. Sistem Adsorpsi-desorpsi N_2 pada ZrO_2 -MK 10 setelah kalsinasi $400^\circ C$ (1 dan 2) dan sebelum (3 dan 4)

Pada Gambar 3, merupakan fenomena adsorpsi-desorpsi N_2 pada sistem gas-padat, terlihat bahwa ZrO_2 -MK10 sebelum kalsinasi $400^\circ C$ Gambar 3 (3 dan 4) jarak dua kurva antara adsorpsi-desorpsi mempunyai ruang (histeritik) yang tidak begitu signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa poros pada ZrO_2 -MK10 sebelum kalsinasi terjadi pada permukaan *monolayer*. Sebaliknya pada ZrO_2 -MK10 yang terkalsinasi Gambar 3(1 dan 2) terlihat bahwa

histeristik cukup signifikan. Hal ini poros ZrO_2 -MK10 setelah kalsinasi lebih bersifat multilayer. Dengan demikian hal ini akan mendukung pernyataan (Gambar 1) bahwa SSA_{N_2} -BET ZrO_2 -MK-10 sebelum kalsinasi mempunyai harga yang lebih tinggi. Pada fenomena ini peneliti setuju dengan penelitian Is Fatimah [11] yang mengatakan bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi akan menurunkan spesifik luas muka.



Gambar 4. Kesan visualisasi permukaan monolayer dan multilayer dengan alat TEM pada ZrO_2 -MK-10 sebelum (A) dan sesudah kalsinasi (B)

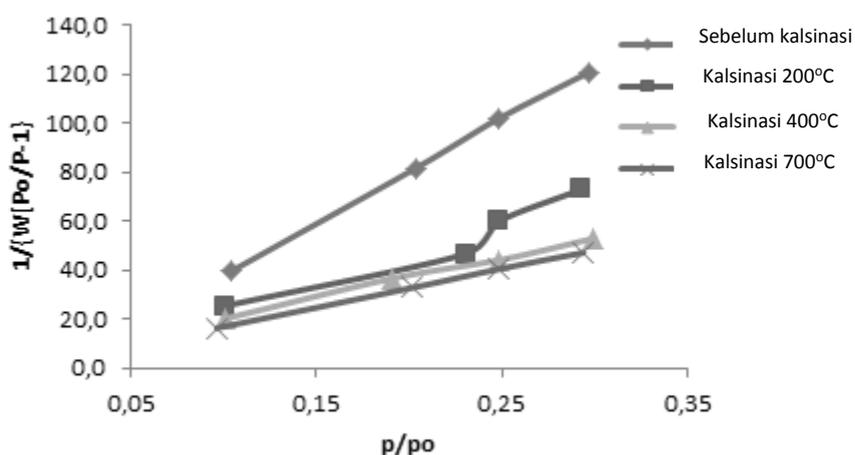
Gambar 4, menunjukkan bahwa visualisasi permukaan *monolayer* ZrO_2 -MK-10 yang dilakukan dengan alat TEM dengan ukuran 50,0 nm sebelum dan sesudah kalsinasi. Ternyata bahwa visualisasi permukaan *monolayer* ZrO_2 -MK-10 sebelum

kalsinasi (4A) tampak lebih transparan dan mempunyai pore lebih banyak. Hal ini mendukung pernyataan pada Gambar 1, bahwa sebelum kalsinasi mempunyai SSA_{N_2} -BET lebih tinggi. Sementara pada Gambar (4B) pada ukuran yang sama, tampak

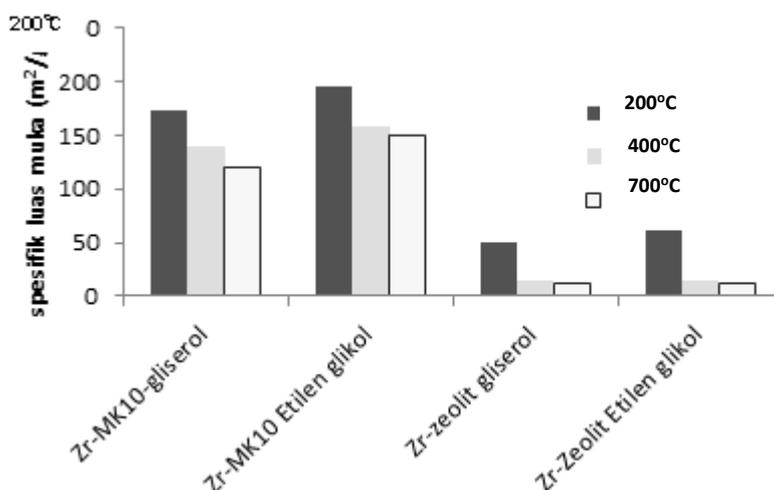
permukaan monolayer ZrO_2 -MK-10 yang telah mengalami kalsinasi pada $400^\circ C$ mempunyai kesan gelap tetapi mempunyai pore yang lebih dalam menjadi multilayer dan bervolum lebih besar. Kesan ini ternyata mendukung pernyataan pada Gambar 2, bahwa walaupun kalsinasi akan mengakibatkan penurunan SSA_{N_2} -BET tetapi pore antar layer menjadi multilayer, lebih kompak dan teratur. Sifat yang lebih poros secara multilayer tersebut akan sesuai dengan yang dikehendaki secara komposit dan dapat kearah sifat katalitik [12].

Selanjutnya dari Gambar 5 yang merupakan kurva p/p_0 dengan $1/[W(P/P_0)-1]$ sebagai fungsi

suhu kalsinasi. Ternyata tinggi suhu kalsinasi akan menurunkan kurva BET, sehingga SSA_{N_2} -BET juga mengalami penurunan. Sebagaimana telah di uraikan diatas penurunan ini akan menyebabkan permukaan menjadi lebih porous dengan tingkat multilayer yang tinggi. Pada suhu tinggi tersebut akan lebih membuka jenis porous yang terjebak diantara layer padatan (porous mati), dan sehingga memperbanyak permukaan yang bersifat mikro dan mesoporous. Hal ini peneliti setuju dengan Ostafiychuk [13] yang menyatakan bahwa sistim termal akan memperbesar sifat volume mikropori dan mesoporo pada material karbon aktif.



Gambar 5. Kurva BET sebelum dan setelah kalsinasi $200^\circ C$ - $700^\circ C$ pada ZrO_2 -MK-10



Gambar 6. Pengaruh suhu kalsinasi ZrO_2 -MK-10 dan ZrO_2 -Ze dengan perbedaan prekursor

Dari Gambar 6 dapat diperlihatkan bahwa kalsinasi pada suhu $200^\circ C$ - $700^\circ C$ ternyata akan mengakibatkan penurunan SSA_{N_2} -BET (spesifik luas muka) ZrO_2 -MK 10 dan ZrO_2 -Ze dengan perbedaan prekursor. Pada Gambar 6, tampak bahwa ZrO_2 -MK 10 yang disintesa menggunakan

prekursor etilen glikol ternyata mempunyai SSA_{N_2} -BET lebih tinggi dari pada menggunakan gliserol. Selanjutnya sebagai perbandingan ZrO_2 -Ze yang disintesa juga dengan etilen glikol tampak mempunyai nilai SSA_{N_2} -BET.

KESIMPULAN

Hasil pengukuran SSA_{N_2} -BET ZrO_2 -MK-10 didapat sebesar $214 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ untuk sebelum kalsinasi dan $195 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ kalsinasi pada 400°C . Semakin tinggi suhu kalsinasi akan menyebabkan permukaan lebih kearah sistim multilayer, dan distribusi pore volume menjadi lebih kecil. Kesan visualisasi permukaan ZrO_2 -MK-10 yang dilakukan dengan alat TEM menunjukkan sebelum kalsinasi tampak lebih transparan dan mempunyai pore lebih banyak. Sedangkan kalsinasi pada 400°C mempunyai kesan lebih gelap dan menjadi multilayer serta bervolume lebih besar. ZrO_2 -MK 10 yang disintesa menggunakan prekursor etilen glikol ternyata mempunyai SSA_{N_2} -BET lebih tinggi dari pada menggunakan gliserol yaitu $195,33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dan lebih berkesan permukaan padatan yang kompak dan teratur.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan selesainya pembuatan makalah ini penulis mengucapkan terimakasih kepada Dr Ir, Widi Setiawan selaku peneliti utama dan penanggung jawab pada Insentif Riset Sinas-2013-2014 dengan kontrak no 07/SEK/INSINAS/PPK/I/2013 14 January, 2013. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada Bapak Bambang Irianto dan Muljono yang telah banyak membantu pekerjaan di laboratorium sehingga paper ini terselesaikan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Tao, L., Xiao-Feng, T., Yu, Z. & Tao, G., *Swelling of K^+ , Na^+ and Ca^{2+} - Montmorillonites and Hydration of Interlayer Cations: a Molecular Dynamics Simulation*, Chinese Phys. B 19, 109101, 2010.
2. Muzakky, Wijaya, K. & Prayogo, I., *Zirconia-intercalated Bentonite as Catalyst Candidate I: Preparation and Characterization of $[Zr_4(OH)_{14}(H_2O)_{10}]^{2+}$ intercalated bentonite*, Int. J. Appl. Chem. 9, 243–252, 2013.
3. Kaufhold, S., Dohrmann, R., Klinkenberg, M., Siegesmund, S. & Ufer, K., *N_2 -BET Specific Surface Area of Bentonites*, J. Colloid Interface Sci. 349, 275–282, 2010.
4. Zhang, Z. and Yang, Z., *Theoretical and Practical Discussion of Measurement Accuracy for Physisorption with Micro- and Mesoporous Materials*, Chinese J. Catal. 34, 1797–1810, 2013.
5. Mnasri, S., Frini-Srasra, N., F., *Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Zirconia-pillared Bentonite for I, 3-*

dioxalane synthesis, Электронная обработка материалов 49, 73–84, 2013.

6. Fatimah, I., Wijaya, K. & Setyawan, K. H., *Synthesis ZrO_2 -Montmorillonite and Application as Catalyst in Catalytic Cracking of Heavy Fraction of Crude Oil*, Bull. Chem. React. Eng. Catal. 3, 9–13, 2010.
7. Fatimah, I. et al. *Ni Dispersed on Sulfated Zirconia-pillared Montmorillonite as Bifunctional Catalyst in eco-friendly citronellal conversion*, Eng. J. 19, 43–53, 2015.
8. Utubira, Y., Wijaya, K. & Kunarti, E. S., *Microwave Assisted Preparation of Zirconia-Pillared Bentonite*. 9, 475–482, 2016.
9. Fatimah, I., *Preparation of ZrO_2/Al_2O_3 -Montmorillonite Composite as Catalyst for Phenol hydroxylation*. J. Adv. Res. 5, 663–670, 2014.
10. Fatimah, I., Rubiyanto, D. & Huda, T., *Effect of Sulfation on Zirconia-pillared Montmorillonite to the Catalytic Activity in Microwave-assisted Citronellal Conversion*. Int. J. Chem. Eng. 2014, 2014.
11. Fatimah, I., Rubiyanto, D. & Kartika, N. C., *Effect of Calcination Temperature on the Synthesis of ZrO_2 -Pillared Saponite to Catalytic Activity in Menthol Esterification*. 16, 8–13, 2016.
12. Bachir, C., *The Influence of Calcination Temperature on Structure and Magnetic Properties of Pillared Clays*, Diss. dotors der naturwissenschaften, Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der Univ. Fridericiana zu Karlsruhe, 2009.
13. Ostafiyichuk, B. K., Budzulyak, I. M., Ivanichok, N. Y., Rachiy, B. I. & Lisovsky, R. P., *the Effect of Thermal Modification on the Development of Carbon Material Microporous Structure*, J. Vasyi Stefanyk Precarpathian Natl. Univ. 1, 41–53, 2014.

TANYA JAWAB

Agus Taftazani

- Penggunaan prekursor etilenglikol dan gliserol tujuannya apa?
- Dalam kesimpulan nomer 1 dan 2 sudah menjawab tujuan penelitian, mohon konfirmasi?

Muzakky

- Di gunakan untuk memperbesar hasil sintesa ZrO_2 -MK-10 dengan metode pilarisasi.

– Sudah Pak, kesimpulan nomer 1 dan 2 sesuai ruang lingkup penelitian. Sebagai interpretasi data SSA_{N_2} -BET.

MV. Purwani

– ZrO_2 yang dipakai dari murni (contoh Merck) atau ZrO_2 hasil olah (PSTA) dari konsentrat Zr?

– Bagaimana karakternya berbeda atau sama?

Muzakky

– Pada penelitian di pakai ZOC dari PSTA

– Karakter sama tetapi yang dari Merck lebih murni dari produksi PSTA saja.