

Pengaruh Penambahan Surfaktan pada Sintesis Zeolit Y Menggunakan *Tetraethyl Orthosilicate* (TEOS) sebagai Sumber Silika

Alfi Nurlaela^a, Sriatun^{a*}, Pardoyo^a

^a Inorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: sriatun@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:

Zeolite Y, Surfactant, Tetraethyl orthosilicate, Cetyltrimethylammonium bromide, Trimethylammonium chloride

Kata kunci:

Zeolit Y, Surfaktan, CTAB, TMACl, TEOS

Abstract

Natural zeolites have varying pore sizes between 3 Å to 8 Å, hence they are not effective for adsorbing large compounds. Synthetic zeolite (zeolite Y) was developed to overcome the drawbacks of natural zeolites. Zeolite Y can be synthesized by Tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a silica source and surfactant as pore molding. Surfactants can direct the structure of the zeolite into a larger pore. The aim of this study was to obtain synthetic zeolite-Y and to study the effect of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Trimethylammonium Chloride (TMACl) surfactant on crystallinity and pore size of zeolite Y. Synthesis of zeolite Y was conducted by mixing sodium aluminate, surfactant and TEOS. The mole ratio of mole of sodium aluminate: TEOS was 1: 1 while the concentration of surfactant was 1 M. The structure and crystallinity of zeolite Y are analyzed using FTIR (Fourier Transform Infra Red) and XRD (X-Ray Diffraction). While the zeolite pore morphology was analyzed using N₂ gas adsorption with BET equation. The results of XRD and FTIR characterization showed that MC samples (without addition of surfactant) were zeolite Y, while MA samples (addition of CTAB surfactant) and MB (addition of TMACl surfactant) were mixed of HS and NAS zeolites. The MC sample had the highest crystallinity while the MB sample was the lowest. The average pore radius of MA, MB and MC samples were 13.770 Å; 14.029 Å and 12.962 Å. Hence it was concluded that the addition of surfactant had no significant effect on pore size.

Abstrak

Zeolit alam mempunyai ukuran pori yang beragam antara 3 Å hingga 8 Å, sehingga tidak efektif untuk mengadsorpsi senyawa yang berukuran besar. Zeolit sintetis (zeolit Y) dikembangkan untuk mengatasi kelemahan dari zeolit alam. Zeolit Y dapat disintesis dengan *Tetraethyl orthosilicate* (TEOS) sebagai sumber silika dan surfaktan sebagai pencetak pori. Surfaktan dapat mengarahkan struktur zeolit menjadi pori yang lebih besar. Penelitian ini bertujuan memperoleh zeolit Y sintetis dan mengkaji pengaruh surfaktan *Cetyltrimethylammonium Bromide* (CTAB) dan *Trimethylammonium Chloride* (TMACl) terhadap kristalinitas dan ukuran pori zeolit Y. Sintesis zeolit Y dilakukan dengan mencampurkan natrium aluminat, surfaktan dan TEOS. Perbandingan mol natrium aluminat:TEOS adalah 1:1 sedangkan konsentrasi surfaktan 1 M. Struktur dan kristalinitas zeolit Y dianalisis menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) dan XRD (*X-Ray Diffraction*). Sedangkan morfologi pori zeolit Y dianalisis menggunakan adsorpsi gas N₂ dengan persamaan BET. Hasil karakterisasi XRD dan FTIR menunjukkan sampel MC (tanpa penambahan surfaktan) merupakan zeolit Y, sedangkan sampel MA (penambahan surfaktan CTAB) dan MB (penambahan surfaktan TMACl) merupakan campuran zeolit HS dan NAS. Sampel MC memiliki kristalinitas tertinggi sedangkan sampel MB paling rendah. Radius pori rata-rata sampel MA, MB dan MC berturut-turut adalah 13,770 Å; 14,029 Å dan 12,962 Å. Sehingga disimpulkan bahwa penambahan surfaktan tidak berpengaruh signifikan terhadap ukuran pori.

1. Pendahuluan

Zeolit merupakan material alumino silikat berpori yang mempunyai struktur tiga dimensi. Sampai saat ini, telah ditemukan 50 tipe zeolit alam dan telah disintesis 600 tipe zeolit sintetik. Zeolit alam memiliki beberapa keterbatasan antara lain komposisi mineral penyusun, ukuran kristal dan ukuran pori-pori yang bervariasi. Umumnya zeolit alam seperti *modernite*, memiliki pori-pori 3-8 Å. Di pihak lain, zeolit sintetik dikembangkan untuk mengatasi kelemahan dari zeolit alam.

Zeolit yang disintesis dalam penelitian ini adalah zeolit tipe Y, yaitu zeolit yang memiliki rasio Si/Al = 1-3 [1]. Zeolit Y mempunyai stabilitas dan selektivitas adsorpsi yang tinggi terhadap air dan molekul-molekul polar. Sintesis zeolit Y yang telah dilakukan adalah sintesis dan karakterisasi zeolit Y dengan surfaktan non ionik menghasilkan zeolit Y dengan luas permukaan yang tinggi yaitu 646,85 m²/g [2]. Faghihian dan Godazandeha [3] berhasil menghasilkan zeolit Y berbahan dasar *bentonite* dengan luas permukaan 486,1 m²/g. Modifikasi ukuran pori yang lebih besar telah berhasil dilakukan oleh Chen *dkk.* [4] yaitu sintesis material mesopori kristalin sebagai katalis *cracking* 1,3,5-triisopropilbenzen (1,3,5-TiPB) dengan menggunakan CTAB sebagai pencetak pori menghasilkan material dengan diameter pori 16-30 Å dan Wang *dkk.* [5] menggunakan surfaktan *Cetyltrimethylammonium Chloride* (CTACl) menghasilkan material mesopori kristalin dengan diameter pori 35,24 Å.

Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) dapat dijadikan sebagai sumber silika pembentuk zeolit Y. *Tetraethyl Orthosilicate* mudah terhidrolisis menjadi SiO₂ dan etanol. *Tetraethyl Orthosilicate* memiliki tingkat kemurnian yang tinggi sehingga sesuai untuk bahan sintesis zeolit. Faktor yang mempengaruhi sintesis zeolit antara lain: jenis material bahan dasar, jenis reaktan, volume reaktan, waktu penyimpanan, temperatur reaksi, surfaktan dan pelarut organik yang digunakan [1]. Surfaktan digunakan sebagai pencetak pori yang dapat membentuk radius pori yang lebih besar. Surfaktan yang dapat digunakan adalah *Cetyltrimethylammonium Bromide* (CTAB) dan *Trimethylammonium Chloride* (TMACl). Surfaktan CTAB dan TMACl termasuk surfaktan kationik, interaksi surfaktan kationik dengan silikat dan aluminat yang bermuatan negatif menyebabkan terjadinya pembentukan pori yang lebih besar pada zeolit.

2. Metodologi

Sintesis Zeolit Y

Sintesis zeolit Y dengan pencampuran surfaktan, natrium aluminat dan TEOS sampai homogen. Larutan campuran tersebut dikondisikan sampai pH 12 dengan menggunakan asam asetat encer dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam pada suhu kamar. Selanjutnya ditempatkan dalam wadah teflon tertutup dan dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 100 °C selama 96 jam. Rasio mol TEOS dan natrium aluminat yang digunakan adalah 1:1 dengan konsentrasi surfaktan 1M. Penelitian dilakukan menggunakan variasi surfaktan

yaitu menggunakan *Cetyltrimethylammonium Bromide* (CTAB) berkode sampel MA, *Trimethylammonium Chloride* (TMACl) berkode sampel MB dan tanpa surfaktan berkode sampel MC. Endapan yang terbentuk dидiamkan sampai dingin. selanjutnya endapan disaring dan dicuci dengan akuades dan dikeringkan. Endapan tersebut dikalsinasi pada suhu 550°C selama 5,5 jam.

Analisis

Analisis struktur dan kristalinitas zeolit Y sintetik dilakukan dengan metode analisis XRD, untuk mengetahui gugus fungsi dilakukan metode analisis FTIR dan ukuran pori hasil dapat diketahui menggunakan metode adsorpsi gas N₂ melalui persamaan BET.

3. Hasil dan Pembahasan

Tahap pertama sintesis zeolit Y yaitu pencampuran natrium aluminat, surfaktan 1M dan TEOS dengan pengadukan dan pH 12. Larutan campuran ini membentuk gel yang selanjutnya ditempatkan pada teflon untuk proses hidrotermal dengan suhu 100 °C selama 96 Jam. Fase gel tersebut merupakan awal dari pembentukan inti kristal yang merupakan hal penting dalam proses sintesis zeolit Y. Gel ini memperlihatkan adanya interaksi antara silikat dan aluminat yaitu terjadi reaksi polimerisasi kondensasi. Monomer-monomer dari silikat dan aluminat bereaksi secara kondensasi membentuk rantai polimer T-O-T (T adalah Si atau Al) dengan melepaskan molekul H₂O. Polimer tersebut kemudian berinteraksi dengan misel-misel surfaktan untuk membentuk inti Kristal [6].

Sintesis pada penelitian ini dilakukan pada pH basa dengan pH 12. Pada pH tersebut akan terjadi polimerisasi ion-ion [SiO₄]⁴⁻ dan [AlO₄]⁵⁻ membentuk kerangka zeolit Y. Kerangka zeolit Y dipengaruhi oleh keberadaan anion dari silikat dan aluminat, pH karena pada pH basa > 7 akan terbentuk ion [SiO₄]⁴⁻ dan [AlO₄]⁵⁻ yang merupakan ion utama pembentuk kerangka zeolit Y.

Surfaktan CTAB dan TMACl merupakan surfaktan kationik yang dapat bereaksi dengan anion kerangka zeolit. Surfaktan yang berupa kation CTA⁺ dan TMA⁺ akan menetralkan kerangka yang anionik [SiO₄]⁴⁻ dan [AlO₄]⁵⁻. Interaksi ionik tersebut yang menghasilkan embrio kristal dari zeolit. Penggunaan surfaktan kationik pada konsentrasi tinggi dapat memperbesar pori dan luas permukaan zeolit yang dihasilkan [7]. Semakin tinggi konsentrasi surfaktan (jauh melampaui CMC CTAB yaitu 8x10⁻⁴ M dan TMACl yaitu 2x10⁻⁴ M), maka semakin banyak misel-misel yang terbentuk. Misel dengan jumlah banyak akan membentuk kerangka kristal yang lebih kuat karena lebih banyak unit bangunan primer [SiO₄]⁴⁻ dan [AlO₄]⁵⁻ yang berinteraksi dengan misel surfaktan. Kerangka kristal yang kuat membuat pori-pori kristal tidak menyusut saat molekul surfaktan terdekomposisi pada proses kalsinasi. Namun pada penelitian ini, kemungkinan anion dari [SiO₄]⁴⁻ dan [AlO₄]⁵⁻ yang terbentuk sedikit, sehingga tidak dapat mengimbangi banyaknya surfaktan yang ditambahkan. Hal ini akan membentuk kerangka kristal yang lemah dan dapat memperendah kristalinitas. Anion yang terbentuk sedikit ditunjukkan pada hasil serapan lemah gugus Si-O

atau Al-O pada gambar 1. Kerangka kristal yang lemah ini juga membuat tidak sempurnanya pembentukan pori yang besar. Kerangka kristal yang lemah membuat pori-pori kristal menyusut saat molekul surfaktan terdekomposisi pada proses kalsinasi.

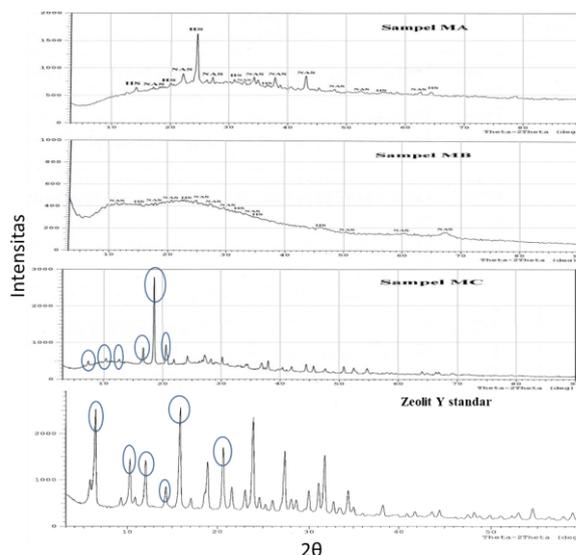
Proses kristalisasi terjadi pada proses hidrotermal selama 96 jam (4 hari) dengan suhu 100 °C. Proses kristalisasi terjadi secara kontinyu diawali dengan reaksi kondensasi dan diikuti oleh polimerisasi, secara spontan gabungan pencetak pori dengan molekul anorganik akan membentuk suatu struktur yang kemudian dilanjutkan dengan pemadatan struktur dengan perlakuan pemanasan. Tahap selanjutnya setelah proses hidrotermal adalah kalsinasi. Kalsinasi bertujuan untuk mendekomposisi surfaktan yang tertinggal pada pori.

Analisis XRD (X-Ray Diffraction)

Gambar 1 menunjukkan pola difraktogram sampel MA memiliki kemiripan dengan zeolit Y standar, sedangkan sampel MA tidak memiliki kemiripan dengan zeolit Y standar. Sampel MB memiliki pola difraktogram yang berbeda dengan sampel MA. Sampel MB memperlihatkan pola difraktogram dengan intensitas dan pemisahan puncak yang rendah. Difraktogram sampel MC menyerupai difraktogram zeolit Y standar, terlihat pada pergeseran sudut 2θ 7°, 11°, 13°, 16°, 18° dan 20° sampel MC menyerupai sudut 2θ 6°, 10°, 12°, 14°, 16° dan 20° zeolit Y standar (puncak yang diberi tanda lingkaran biru pada gambar 1).

Difraktogram sampel MA menunjukkan pergeseran difraktogram dan penurunan intensitas yang signifikan terhadap difraktogram zeolit Y standar. Hal ini disebabkan adanya penggunaan pencetak pori. Pergeseran difraktogram dan menurunnya intensitas yang tidak sesuai dengan intensitas zeolit Y standar tersebut menandakan kristal dalam sampel MA terbentuk kurang bagus. Dengan demikian tingkat kemurnian dari sampel MA masih kurang baik. Tingkat kemurnian yang kurang baik tersebut juga terlihat oleh hasil analisis FTIR.

Dibandingkan dengan sampel MA dan MC, Sampel MB tidak menunjukkan kiralinitas yang lebih baik karena menunjukkan pola difraktogram dengan pemisahan puncak dan intensitas yang rendah. Sampel MB menunjukkan semi kristalin karena tidak terjadi pemisahan dan intensitas yang tinggi. Difraktogram sampel MA menunjukkan kristanilitas yang lebih baik dibandingkan sampel MB. Sampel MA mempunyai pemisahan puncak dan intensitas yang tinggi, walaupun tidak sebaik difraktogram yang ditunjukkan sampel MC.



Gambar 1. Difraktogram Sinar-X Sampel MA (menggunakan surfaktan CTAB), MB (menggunakan surfaktan TMACl), MC (tanpa menggunakan surfaktan) dan Zeolit Y standar

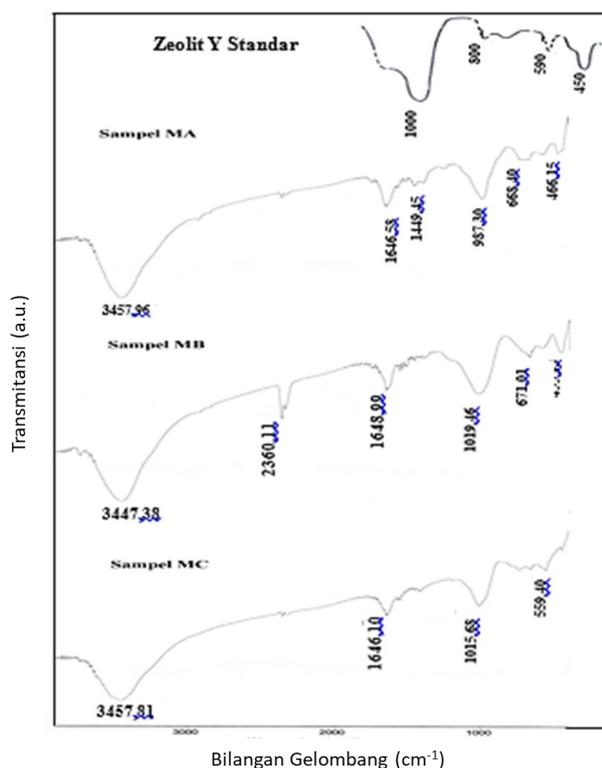
Tabel 1: (a) Kemiripan Sampel MA dan MB dengan zeolit Hydroxy-sodalite (HS), (b) zeolit Natrium Aluminat Silikat Hidrat (NAS)

| Zeolit NAS ID 43-0577 | | MA | | MB | |
|--------------------------|-----|------------------|----|------------------|-----|
| d-spacing (Å) | I | d-spacing (Å) | I | d-spacing (Å) | I |
| 9,46 | 100 | 9,46 | 3 | 9,24 | 100 |
| 8,57 | 20 | 8,66 | 3 | 8,68 | 86 |
| 6,68 | 12 | 6,61 | 3 | 6,65 | 41 |
| 5,48 | 27 | - | - | 5,49 | 30 |
| 5,26 | 5 | - | - | - | - |
| 5,02 | 4 | - | - | 5,03 | 24 |
| 4,72 | 7 | - | - | 4,68 | 35 |
| 4,04 | 10 | - | - | - | - |
| 3,86 | 25 | 3,88 | 4 | 3,85 | 43 |
| 3,68 | 10 | - | - | 3,61 | 68 |
| 3,53 | 17 | 3,55 | 7 | - | - |
| 3,45 | 10 | 3,45 | 4 | - | - |
| 3,33 | 6 | - | - | - | - |
| 3,29 | 17 | 3,28 | 13 | - | - |
| 3,24 | 12 | - | - | - | - |
| 3,07 | 17 | 3,05 | 4 | - | - |
| 2,96 | 15 | 2,96 | 4 | 2,97 | 22 |
| 2,85 | 29 | 2,86 | 4 | 2,85 | 30 |
| 2,82 | 18 | - | - | 2,81 | 30 |
| 2,70 | 12 | - | - | 2,70 | 24 |
| 2,60 | 7 | - | - | 2,60 | 19 |

Persamaan nilai d-spacing antara sampel zeolit sintesis dengan nilai d-spacing pada zeolit HS dan NAS standar pada tabel 1 membuktikan bahwa pola difraktogram pada sampel zeolit sintesis mirip dengan pola difraktogram zeolit HS dan NAS. Persamaan nilai d-spacing zeolit HS dan NAS ditemukan pada sampel MA dan MB, sedangkan sampel MC mempunyai kecenderungan besar membentuk zeolit Y. Terbentuknya struktur zeolit Y pada sampel MC diperkuat oleh data FTIR yang menunjukkan adanya serapan khas struktur zeolit Y yaitu Double ring.

Analisis FTIR (Fourier Transform Infra-Red)

Semua spektra FTIR hasil sintesis menunjukkan gugus silanol yaitu berupa vibrasi ulur -OH dari Si-OH yang ditunjukkan dengan munculnya pita serapan pada daerah 3600-3200 cm⁻¹ dan vibrasi tekuk -OH dari Si-OH pada daerah 1645-1650 cm⁻¹. Gugus Al-O-Si dan Si-O-Si dapat terlihat dengan munculnya pita serapan pada daerah 1250-950 cm⁻¹ berupa vibrasi ulur asimetri T-O, daerah 820-650 cm⁻¹ berupa vibrasi ulur simetri T-O dan pada daerah sekitar 500-420 cm⁻¹ berupa vibrasi tekuk T-O dari Si-O-Si dan Al-O-Si. Bilangan gelombang 820-650 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur simetri T-O dari Si-O-Si dan Al-O-Si, tetapi pada sampel MC hanya dapat terlihat gugus Al-O-Si dan Si-O-Si dengan munculnya pita serapan pada daerah 1250-950 cm⁻¹. Gugus OH diharapkan terdekomposisi menjadi H₂O pada saat proses hidrotermal sehingga gugus Si diharapkan berikatan dengan gugus O pada kerangka zeolit yang terbentuk. Berdasarkan gambar 2 puncak spektra serapan gugus -OH lebih tinggi dibandingkan spektra serapan gugus Al-O-Si dan Si-O-Si, artinya pada sintesis zeolit ini didapatkan kerangka zeolit dengan gugus silanol yang tinggi. Hal ini dikarenakan proses sintesis yang kurang sempurna.



Gambar 2. Spektra Inframerah Sampel MA (menganakan surfaktan CTAB), MB (menganakan surfaktan TMACl), MC (tanpa menggunakan surfaktan) dan Zeolit Y standar

Double ring merupakan karakter yang spesifik yang ditunjukkan dengan munculnya serapan pada daerah 650-500 cm⁻¹. *Double ring* ini merupakan jalinan eksternal antara lapisan yang satu dengan lainnya. Serapan pada daerah ini hanya ditunjukkan pada sampel MC. Dapat disimpulkan struktur tiga dimensi hanya ditunjukkan pada sampel MC. Sesuai dengan data XRD

sampel MC mempunyai struktur zeolit Y standar yang mempunyai struktur tiga dimensi (polihedral), sedangkan sampel MA dan MB lebih mengarah ke campuran zeolit HS dan NAS yang mempunyai struktur yang lebih sederhana dibandingkan dengan struktur zeolit Y.

Bilangan gelombang 1475-1300 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi tekuk C-H pada senyawa organik masih terlihat pada sampel MA. Senyawa organik juga ditemukan pada sampel MB berupa vibrasi ulur C≡N pada bilangan gelombang 2200-2400 cm⁻¹. Senyawa organik ini diperkirakan berasal dari senyawa surfaktan yang tertinggal.

Analisis BET (Brunauer-Emmet-Teller)

Nilai radius pori rata-rata pada semua sampel pada tabel III.2 menunjukkan perbedaan yang tidak signifikan. Penelitian yang dilakukan oleh Wang dkk. [5] pemanfaatan surfaktan kationik dalam sintesis material kristalin menghasilkan diameter pori 35,24 Å, sehingga penambahan surfaktan dalam sintesis zeolit Y ini belum memberikan peran dalam pembentukan pori yang lebih besar pada zeolit Y sintetik. Sampel zeolit dengan penambahan surfaktan (sampel MA dan MB) belum terbentuk pori yang lebih besar disebabkan belum terbentuknya zeolit Y melainkan campuran zeolit HS dan NAS yang mempunyai jalinan bangun unit sekunder yang beragam.

Berdasarkan tabel 2 volume total pori pada sampel MA menunjukkan penurunan yang besar sampai 84 % terhadap sampel MB dan 67 % terhadap sampel MC. Sampel MA mengalami penurunan volume total pori yang signifikan sejalan dengan penurunan luas permukaan. Hal ini disebabkan oleh lemahnya kerangka zeolit yang terbentuk, sehingga terjadi penyusutan pori-pori kristal setelah proses kalsinasi. Penyusutan pori-pori kristal ini menyebabkan kecilnya volume pori yang terbentuk sehingga zat yang teradsorpsi pada permukaan semakin kecil.

Tabel 2. Hasil nilai radius pori rata-rata, luas permukaan spesifik dan volume total pori sampel MA, MB dan MC

| Sampel | Radius Pori Rata-Rata (Angstrom) | Luas Permukaan Spesifik (m ² /g) | Volume Total Pori (cm ³ /g) |
|--------|----------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|
| MA | 13,770 | 5,4824 | 2,4436 |
| MB | 14,029 | 34,0127 | 15,4452 |
| MC | 12,962 | 17,4859 | 7,3369 |

4. Kesimpulan

Sintesis zeolit dari TEOS tanpa surfaktan menghasilkan zeolit Y, sedangkan dengan penambahan surfaktan CTAB dan TMACl menghasilkan zeolit campuran antara zeolit HS dan NAS. Sampel tanpa surfaktan menghasilkan kristalinitas paling baik dan kristalinitas paling rendah dihasilkan pada sampel dengan penambahan surfaktan TMACl. Pengaruh penambahan surfaktan terhadap ukuran pori tidak

menunjukkan perbedaan yang signifikan, yaitu 13,770 Å sampel MA (penambahan surfaktan CTAB); 14,029 Å sampel MB (penambahan surfaktan TMACl) dan 12,962 Å pada sampel MC (tanpa surfaktan).

5. Daftar Pustaka

- [1] Jens Weitkamp, Lothar Puppe, *Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1999.
- [2] Ying Zhang, Chao Jin, Yuguo Shen, Ying Cao, Wei Gao, Lishan Cui, Nonionic emulsion-mediated synthesis and characterization of Zeolite Y, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54, 2, (2010) 212-219 <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-010-2185-x>
- [3] H Faghihian, N Godazandeha, Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite, *Journal of Porous Materials*, 16, 3, (2009) 331-335 <https://doi.org/10.1007/s10934-008-9204-0>
- [4] Yang Sian Chen, Jing Nang Lee, Sheng You Tsai, Chen Ching Ting, Manufacture of dye-sensitized nano solar cells and their IV curve measurements, *Materials Science Forum*, (2008).
- [5] Yuhong Wang, Son-Ki Ihm, Guanzhong Lu, The studies of hydrodesulfurization activity over molybdenum catalysts supported on Al-MCM-41 modified by lanthanum, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 92, 1, (2007) 165-173 <https://doi.org/10.1007/s11144-007-5061-0>
- [6] George G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3 ed., Wiley-Interscience publication, 1991.
- [7] Milton J Rosen, Joy T Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons, 2012.