

## Pembuatan Zeolit Nanopartikel dengan Metode *High Energy Milling* (*Zeolite Nanoparticle Fabrication using High Energy Milling Method*)

<sup>1</sup>Mohammad Muhriz, <sup>2</sup>Agus Subagio, <sup>1</sup>Pardoyo

<sup>1</sup>Laboratorium Kimia Anorganik, Kimia MIPA UNDIP

<sup>2</sup>Laboratorium Fisika Zat Padat, Fisika MIPA UNDIP

### ABSTRAK

Pembuatan nanopartikel menggunakan metode *high energy milling* belum banyak dilakukan di Indonesia. Tujuan dari penelitian ini adalah membuat zeolit nanopartikel dari zeolit alam dengan metode *high energy milling*. Zeolit alam Wonosari digerus dan diayak menggunakan ayakan 250 mesh dan kemudian digiling dengan *High Energy Milling-Ellipse 3D Motion* (HEM-E3D) selama 0, 2, 4, dan 6 jam dengan kecepatan 1000 rpm dan *ball to powder ratio* (BPR) sebesar 8:1. Bentuk fisis dari zeolit sebelum dan sesudah *milling* terlihat sama dan sulit dibedakan. Hasil karakterisasi SEM menunjukkan adanya penurunan ukuran partikel dari Z-0 menjadi Z-6. Zeolit dengan waktu *milling* Z-6 mempunyai ukuran partikel terkecil yaitu sebesar 70-280 nm. Karakterisasi dengan metode BET menunjukkan zeolit beraglomerasi yang ditandai dengan tidak adanya perubahan berarti pada luas permukaan spesifik, volume pori total, dan ukuran pori rata-rata semua sampel.

*Keywords: high energy milling, zeolit alam, ukuran partikel*

### PENDAHULUAN

Zeolit merupakan salah satu mineral yang terdapat melimpah di Indonesia. Sejak pertama kali ditemukan pada tahun 1980 di Bayah, Jawa Barat oleh PPTM (Pusat Penelitian Teknologi Mineral) Bandung, zeolit alam telah banyak ditemukan di 43 lokasi di Indonesia dan telah banyak digunakan untuk berbagai keperluan (Asy'ari dan Bisri, 1993).

Zeolit baik zeolit alam (*natural zeolite*) maupun zeolit sintesis (*synthesized zeolite*) banyak dimanfaatkan mengacu pada sifat-sifatnya khas dan unik, terutama untuk proses adsorpsi dan katalisis. Banyak penelitian telah dilakukan tentang aplikasi zeolit untuk adsorpsi seperti pada adsorpsi polutan udara (U.S EPA, 1998), adsorpsi asap penyebab kebakaran (Yuliusman dkk, 2009) dan adsorpsi mikroba penyebab diare (Erawati dkk, 2005). Sementara itu, penggunaan zeolit sebagai katalis banyak dimanfaatkan dalam reaksi-reaksi dan proses-proses kimiawi seperti pada katalisis reaksi hidrolisis senyawa nitril (Milic dkk, 2000) dan katalisis reaksi aminasi terbentuknya etanolamin (Hua dan Hu, 2004).

Salah satu teknik rekayasa material yang akhir-akhir ini dikembangkan di Indonesia adalah

nanoteknologi. Royal Society of London dalam Arryanto dkk (2007) mendefinisikan nanoteknologi sebagai desain, produksi karakterisasi dan aplikasi struktur, alat dan sistem dengan mengontrol bentuk dan ukuran pada skala nanometer. Lebih lanjut akademi ilmu dan teknologi Perancis pada tahun 2004 menjelaskan bahwa ilmu yang mendasari nanoteknologi adalah studi terhadap fenomena dan manipulasi material pada skala makromolekul, molekul dan atom yang memiliki perbedaan sifat-sifat signifikan dengan sifat material pada skala yang lebih luas. (Académie des Sciences & Académie des Technologies, 2004).

Nanoteknologi menawarkan beberapa keuntungan yang dapat menjadi alasan dilakukannya rekayasa material. Dalam nanoteknologi, material dapat didesain sesuai dengan kebutuhan dan keinginan. Selain itu, efisiensi dan optimalisasi dari material tersebut juga meningkat saat berada pada ukuran nano. Hal ini terjadi seiring dengan adanya peningkatan sifat-sifat dan performa material yang direkayasa (Nuryadi, 2009). Pada skala nano ( $10^{-9}$  m), sifat-sifat mekanis, optis, biologis, serta sifat-sifat kimia dari material tersebut dapat mengalami perbedaan signifikan dengan sifat-sifat dari material berukuran mikrometer atau material ruah

(Bell, 2006). Adityawarman (2009) lebih jauh menjelaskan bahwa perubahan sifat yang sering diamati pada rekayasa material nano adalah meningkatnya luas permukaan, titik leleh, reaktivitas, konduktivitas, kekuatan mekanik serta emisi cahaya.

Rekayasa material dengan nanoteknologi secara garis besar dapat dilakukan dengan dua metode yaitu metode *top-down* dan metode *bottom-up*. Metode *top-down* adalah metode pembuatan material nano dengan cara memotong-motong atau menghancurkan material berukuran besar menjadi ukuran nanometer, sedangkan metode *bottom-up* merupakan teknik yang digunakan untuk menata dan mengendalikan atom dan molekul menjadi material berukuran nano (Arryanto dkk, 2007). Metode *top-down* dapat dilakukan dengan berbagai cara seperti *milling*, *ultrasound*, dan *laser ablation* sedangkan metode *bottom-up* meliputi *spray pyrolysis*, *chemical vapour decomposition* (CVD), *microemulsion* dan lain-lain (Adityawarman, 2009).

Sejauh ini, karena kesederhanaannya, rekayasa material dengan nanoteknologi sering menggunakan metode *bottom-up*. Nanokristalin zeolit Y (Muhammad dan Munawar, 2007), kitosan nanopartikel (Wu dkk, 2005), nanozeolit A (Kamali dkk, 2008) merupakan contoh material nano yang dibuat dengan metode *bottom-up*. Metode ini tidak menawarkan presisi yang tinggi karena pengendalian sepenuhnya tergantung dari kondisi reaksi (Arryanto dkk, 2007). Oleh karena itu, perlu dikembangkan pembuatan material nano dengan metode *top-down* untuk menghasilkan bentuk, ukuran, dan keseragaman yang lebih tinggi.

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan zeolit berskala nano dari zeolit alam dengan metode *top-down*. Sejauh ini, penelitian tentang sintesis zeolit nanopartikel belum banyak dilakukan, khususnya sintesis yang menggunakan metode *top-down*. Penelitian yang dilakukan Modhera dkk (2009), Hu dkk (2009) dan Balal dkk (2009) tentang sintesis zeolit nanopartikel semuanya menggunakan metode *bottom-up* dan menggunakan zeolit sintetik.

## METODE PENELITIAN

### Penggilingan zeolit alam

Zeolit Wonosari diayak dengan ayakan 250 mesh dan sebanyak 4,84 gram dimasukkan dalam

tabung (*jar*) *ball mill* HEM-E3D untuk digerus dengan variasi waktu penggerusan 2, 4, dan 6 jam pada kecepatan 1000 rpm. Tabung *ball mill* dan bola penghancur dicuci terlebih dahulu menggunakan etanol.

### Karakterisasi zeolit alam pra-milling dan zeolit alam pasca-milling

Zeolit lolos ayakan 250 mesh dan zeolit yang telah digiling dikarakterisasi menggunakan metode BET (Brunauer-Emmet-Teller) dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) untuk diketahui ukuran pori, volume pori total, luas permukaan, dan morfologi permukaannya.

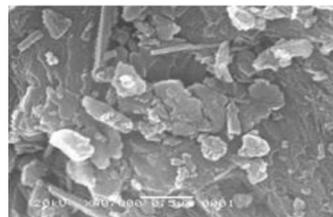
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengayakan zeolit alam Wonosari

Tujuan dari pengayakan zeolit alam Wonosari dengan ayakan 250 mesh adalah untuk mendapatkan ukuran zeolit yang homogen. Struktur dari lubang ayakan menyebabkan zeolit yang lolos ayakan tersebut mempunyai ukuran sama. Penggunaan ayakan 250 mesh dimaksudkan agar zeolit dapat memenuhi kondisi yang diperlukan untuk proses *milling* menggunakan *High Energy Milling-Ellipse 3D Motion* (HEM-3ED). Ukuran serbuk yang digunakan umumnya berkisar antara 1  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$ . Semakin kecil ukuran partikel serbuk yang digunakan, maka proses penggilingan menjadi semakin efektif dan efisien. Hasil dari pengayakan ini adalah serbuk zeolit berwarna kehijauan dengan ukuran lolos ayakan 250 mesh.

### Penggilingan dengan HEM-E3D

Penggilingan (*milling*) merupakan salah satu metode *top-down* sintesis nanopartikel. Penggerusan material dari tingkat ruah (*bulk material*) menjadi dimensi yang lebih kecil menyebabkan ukuran partikel material tersebut mengalami penurunan. Penggunaan HEM-E3D sebagai alat *milling* dalam penelitian ini bertujuan untuk memperoleh serbuk zeolit yang lebih kecil.

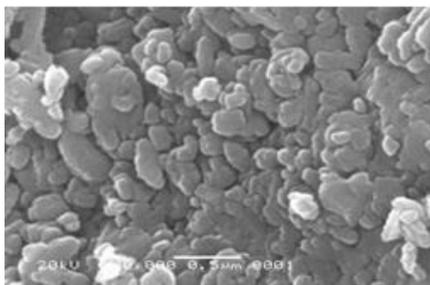


(a)

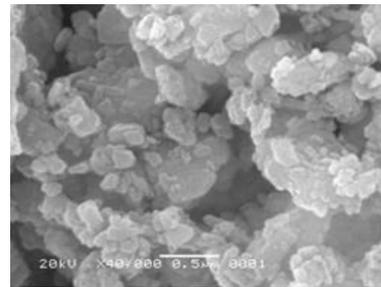
*High Energy Milling* merupakan cara penggilingan baru yang mempunyai beberapa keunggulan bila dibandingkan dengan alat *milling* konvensional. *High Energy Milling* mampu menghasilkan partikel yang lebih kecil dalam waktu *milling* yang lebih singkat (Rochman, 2009). Alat *milling* konvensional umumnya belum mampu menghasilkan partikel berukuran nanometer.

Serbuk zeolit lolos ayakan 250 mesh beserta bola-bola penghancur dimasukkan ke dalam wadah (*jar*) HEM-E3D yang sebelumnya telah dicuci dengan etanol. Pencucian ini bertujuan untuk membersihkan kotoran yang menempel pada dinding *jar* dan bola penghancur HEM-E3D. Etanol digunakan karena bersifat volatil (mudah menguap) sehingga meminimalkan kontaminasi yang mungkin terjadi selama *milling*. Senyawa lain yang juga dapat digunakan sebagai pencuci adalah metanol dan aseton.

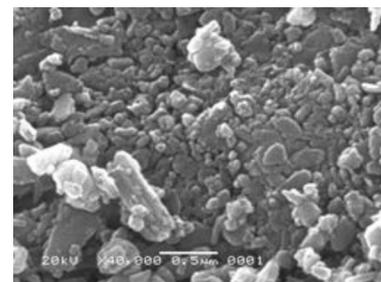
Bola-bola penghancur dan *jar* yang digunakan dalam penelitian ini terbuat dari bahan *stainless steel* yang memiliki tingkat kekerasan lebih tinggi daripada kekerasan serbuk (zeolit) yang tersusun atas alumina-silika. Proses penggilingan tidak akan efektif dan efisien bila material *jar* dan bola mempunyai kekerasan yang sama dengan material serbuk. Penggunaan bahan *stainless steel* dengan kekerasan tinggi juga dimaksudkan agar tidak terjadi kontaminasi saat terjadi benturan dan gesekan antara serbuk zeolit, bola, dan *jar* penggilingan. Penggunaan bola penghancur maupun *jar* yang terbuat dari bahan sama juga untuk alasan serupa.



(b)



(c)



(d)

**Gambar 1.** Mikrograf SEM zeolit alam Wonosari sebelum dan sesudah *milling*. Searah jarum jam (a) Z-0, (b) Z-2, (c) Z-4, (d) Z-6

Rasio massa bola terhadap serbuk (*ball to powder ratio*) yang digunakan pada penelitian ini adalah 8:1. Rasio ini mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap waktu yang dibutuhkan untuk mendapatkan fasa tertentu selama penggilingan. Rasio yang kecil dapat memperlambat benturan antara bola dan serbuk, namun rasio yang terlalu besar akan mempersempit gerak bola dan serbuk di dalam *jar*. Penggunaan rasio 8:1 disesuaikan dengan kapasitas *jar* HEM-E3D yang bervolume 100 mL. Rasio ini cocok untuk kondisi pengisian serbuk dan bola penghancur ke dalam *jar* yang tidak boleh melebihi 2/3 volume *jar*. Hal ini bertujuan untuk menyediakan ruang yang cukup bagi bola penghancur dan serbuk zeolit dapat bergerak bebas dalam *jar* sehingga penggilingan berjalan efektif.

Proses *milling* yang dilakukan pada penelitian ini menggunakan 4 variasi waktu, yakni 0 jam (kemudian disebut Z-0), 2 jam (Z-2), 4 jam (Z-4), dan 6 jam (Z-6). Dari mikrograf SEM perbesaran 40.000 kali (gambar 1), partikel zeolit terlihat lebih kecil dengan meningkatnya waktu *milling*. Hal ini sesuai dengan penelitian Rajkovic dkk (2007) dan Hariyadi (2010) yang menghasilkan partikel lebih kecil dengan semakin meningkatnya waktu *milling* yang digunakan.

Mikrograf SEM Z-2 (gambar 1) menunjukkan butiran-butiran zeolit yang lebih kecil, bila dibandingkan dengan Z-0, yang menandakan terjadinya penurunan ukuran partikel zeolit sebelum dan sesudah *milling*, seperti yang terangkum pada tabel 1. Zeolit hasil *milling* selama 2 jam (Z-2) mempunyai ukuran yang lebih kecil (130-510 nm) daripada zeolit tanpa *milling* (580-730 nm). Penggilingan selama 6 jam menghasilkan partikel zeolit yang paling kecil yaitu sebesar 70-280 nm. Hal ini menunjukkan penggilingan yang lebih lama menghasilkan partikel zeolit yang lebih kecil.

**Tabel 1.** Ukuran partikel zeolit sebelum dan sesudah *milling*

Sampel	Ukuran partikel (nm)
Z-0	580-730
Z-2	130-510
Z-4	70-450
Z-6	70-280

Tabel 1 menunjukkan bahwa penurunan ukuran partikel zeolit sebelum dan sesudah *milling* kurang signifikan dan homogenitas ukuran yang diperoleh juga masih kurang baik. Hal ini dapat disebabkan oleh beberapa hal, antara lain:

1. Kontaminasi serbuk zeolit alam

Penelitian ini menggunakan zeolit alam yang diambil langsung dari bebatuan di Pegunungan Wonosari, Gunung Kidul, Daerah Istimewa Yogyakarta. Umumnya, zeolit alam yang tidak dimodifikasi masih mengandung beberapa senyawa lain yang menempel pada bongkahan zeolit alam, seperti besi oksida. Adanya senyawa lain ini menyebabkan *milling* tidak maksimal karena dapat menghalangi proses penghancuran partikel menjadi ukuran yang lebih kecil. Serbuk yang digiling seharusnya memiliki tingkat kemurnian yang sangat tinggi.

**Tabel 2.** Karakterisasi metode BET sampel Z-0, Z-2, Z-4, dan Z-6

Sampel	Luas permukaan spesifik (m <sup>2</sup> /g)	Volume pori total (cm <sup>3</sup> /g)	Ukuran pori rata-rata (Angstrom)
Z-0	48,4318	34,787 . 10 <sup>-3</sup>	13,662
Z-2	40,7413	28,838 . 10 <sup>-3</sup>	13,660
Z-4	43,8931	30,142 . 10 <sup>-3</sup>	13,251
Z-6	44,2570	31,176 . 10 <sup>-3</sup>	13,634

Hal di atas sebenarnya dapat dihindari apabila modifikasi zeolit dilakukan. Namun, proses modifikasi itu sendiri akan memakan waktu yang sangat lama dan tentunya bertentangan dengan prinsip sintesis nanopartikel metode *top-down* dengan *high energy milling* yang memprioritaskan efisiensi waktu.

2. Kontaminasi serbuk zeolit dengan material bola penghancur dan *jar*

Meskipun memiliki kekerasan yang sangat tinggi, *stainless steel* pada bola penghancur dan *jar* tetap akan memberikan kontaminasi pada serbuk zeolit yang digiling. Kecepatan penggilingan tinggi dan waktu penggilingan lama menyebabkan kontaminasi material pembentuk bola penghancur dan *jar* bisa dikatakan nyaris tidak dapat dihindari.

3. Ukuran bola penghancur

Bola-bola penghancur yang digunakan pada penelitian ini mempunyai diameter sama (kecil). Penggunaan bola dengan diameter berbeda (kecil dan besar) ternyata dapat memberikan efek penggilingan lebih maksimal (Suryanarayana, 2003).

4. Pengaruh bentuk *jar*

Desain pinggir bawah *jar* HEM-E3D yang berbentuk kurva dapat menyebabkan berkurangnya intensitas *milling* karena bola tidak menumbuk dinding, tetapi hanya berputar saja. Hal ini menyebabkan terbentuknya *dead zone* yang merupakan daerah dimana serbuk tidak tergiling karena media penggiling (bola) tidak dapat mencapainya saat *milling* berlangsung (Kuswanto, 2008). Hal ini terlihat pada mikrograf SEM yang menunjukkan ukuran partikel zeolit setelah *milling* masih kurang homogen.

Hasil karakterisasi dengan metode BET menunjukkan bahwa luas permukaan spesifik dari zeolit sesudah *milling* justru mengalami penurunan bila dibandingkan dengan zeolit sebelum *milling*. Z-2 mempunyai luas permukaan spesifik lebih rendah daripada Z-4 dan Z-6, namun ketiga sampel sesudah *milling* ini mempunyai nilai yang lebih rendah daripada Z-0. Fenomena yang sama juga terlihat pada besar volume pori total zeolit, sedangkan untuk ukuran pori rata-rata, tidak terjadi perubahan yang signifikan pada sampel Z-0, Z-2, Z-4, dan Z-6. Hasil karakterisasi metode BET dapat dilihat pada tabel 2.

Hasil di atas dapat terjadi diduga karena terbentuknya aglomerasi (gumpalan) zeolit sehingga memberikan kesalahan analisa dengan metode BET. Aglomerasi merupakan proses bergabungnya partikel-partikel kecil menjadi struktur yang lebih besar melalui mekanisme pengikatan fisis. Adanya aglomerasi menyebabkan adsorpsi gas pada uji BET melibatkan aglomerat zeolit, bukan partikel zeolit tunggal. Timbulnya aglomerasi ini dapat menyebabkan terjadinya kesalahan interpretasi terhadap luas permukaan spesifik suatu material. Semakin mengecilnya ukuran partikel seharusnya menyebabkan semakin besarnya luas permukaan suatu zat.

Penggunaan metode *high energy milling* memberikan prospek yang cukup cerah terhadap pembentukan nanopartikel. Walaupun belum signifikan, ukuran zeolit yang telah digiling dengan HEM-E3D terlihat menurun. Hal ini juga sesuai dengan penelitian Hariyadi (2010) yang juga menggunakan HEM-E3D untuk memperkecil ukuran  $\text{TiO}_2$ , serta hasil riset Kuswantoro (2008) yang melakukan pepaduan mekanik Fe dan Al dengan HEM-E3D.

#### SIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa metode *High Energy Milling* dapat digunakan untuk membuat zeolit dengan ukuran partikel yang lebih kecil. Proses *milling* selama 6 jam menghasilkan ukuran partikel zeolit terkecil yaitu sebesar 70-280 nm. Luas permukaan spesifik, volume total pori, dan ukuran pori rata-rata zeolit sebelum dan sesudah *milling* tidak mengalami perubahan yang berarti.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis hendak berterima kasih kepada Bapak Pardoyo, M.Si dan Bapak Dr. Agus Subagio, M.Si selaku pembimbing tugas riset atas segala dukungan dan diskusinya. Penulis juga hendak berterima kasih kepada Jurusan Kimia FMIPA UNDIP atas segala dukungannya. Serta penulis berterima kasih kepada segala pihak yang membantu dalam penulisan jurnal ini.

#### REFERENSI

- [1] Asy'ari, M dan Bisri, U., 1993, *Bahan Galian Industri Zeolit*, 1-14, Laporan PPTM, Bandung
- [2] U.S Environmental Protection Agency, 1998, *Zeolite: A Versatile Pollutant Air Adsorber*, *Tech. Bulletin*, 1-18
- [3] Yuliusman, Purwanto, W. W., Nugraha, Y. S., dan Prihatana, Y., 2009, *Studi Awal Pemanfaatan Zeolit Alam Untuk Penjernihan Asap Kebakaran*, Prosiding SNTKI, Bandung
- [4] Erawati, T., Rosita, N., Mogiehardjo dan Sulistyowati, B., 2005, *Daya Adsorpsi Zeolit terhadap Mikroba Penyebab Diare (1): Daya Adsorpsi Zeolit Alam Malang Selatan dan Atpulgit terhadap *Vibrio cholerae* Galur WHO (Upaya pemanfaatan zeolit sebagai bahan baku obat diare)*, *Maj. Farm. Airlangga*, Vol. 5 No. 1
- [5] Milic, D. R., Opsenica, D. M., Adnadevic, B., dan Solaja, B. A., 2000, *NaY Zeolite: A Useful Catalyst for Nitrile Hydrolysis*, *Molecules*, 5, 118-126
- [6] Hua, Y. dan Hu, W., 2004, *Rapid Synthesis of ZSM-5 Zeolite Catalyst for Amination of Ethanolamine*, *J. Zhejiang Univ*, 5, 705-708
- [7] Arryanto, Y., Amini, S., dan Rosyid, M. F., 2007, *IPTEK Nano di Indonesia: Terobosan, Peluang, dan Strategi*, edisi 1, 12-35, Diglossia, Yogyakarta
- [8] Académie des Sciences & Académie des Technologies, 2004, *Nanoscience, Nanotechnologies*, RST No.18, <http://www/academie-sciences.fr/publications/rapports/rapportsht/ml/RST18.htm>, diakses tanggal 22 Desember 2009
- [9] Adityawarman, D., 2009, *Peranan Nanoteknologi Dalam Menunjang*

- Ketahanan Pangan*, Artikel Seminar Nanoteknologi, Semarang
- [10] Bell, T. E., 2006, *Understanding Risk Assessment of Nanotechnology*, Artikel, National Nanotechnology Coordination Office, USA
- [11] Nuryadi, R., 2009, *Nanoteknologi Untuk Solusi Krisis Energi*, Artikel Seminar Nanoteknologi, Semarang
- [12] Muhammad, S. dan Munawar, E., 2007, Nanocrystalline Zeolite Y: Synthesis and Heavy Metal Removal, *J. Rek. K. Lingk.*, Vol 2, 55-62
- [13] Wu, Y., Yang, W., Wang, C., Hu, J., dan Fu, S., 2005, Chitosan Nanoparticles As A Novel Delivery System for Ammonium Glycyrrizhinate, *Intl. J. Pharm.*, 295, 235-245
- [14] Kamali, M., Vaezifar, S., Kolahduzar, H., Malepour, A., Abdi, M. R., 2008, Synthesis of Nanozeolite A from Natural Clinoptilolite and Aluminium Sulfate; Optimization of the Method, *J.Elsevier*,
- [15] Modhera, B., Chakraborty, M., Parikh, P. A., dan Jasraz, R. V., 2009, Synthesis of Nanocrystalline Zeolite Beta: Effects of Crystallization Parameters, *Cryst. Res. Technol.*, 44 No. 4, 379-385
- [16] Balal, K., Mohammad, H., Bahareh, B., Ali, B., Maryam, H., dan Mozhgan, Z., 2009, Zeolite Nanoparticle Modified Carbon Paste Electrode as A Biosensor for Simultaneous Determination of Dopamine and Tryptophan, *J. Chi. Chem.* 56, 789-796
- [17] Rochman, N. T., 2009, *Alat Pembuat Nanopartikel Made in Indonesia*, Artikel, Jakarta
- [18] Tim Peneliti LIPI, 2009, *High Energy Milling-Ellipse 3D Motion (HEM-E3D) v.01 User Manual*. LIPI, Jakarta
- [19] Rajkovic, V., Bozic, D., Devecerski, A., 2007, The Properties of High Energy Milled Pre-alloyed Copper Powders Containing 1 wt% Al, *J. Serb. Chem. Soc.*, 72(1), 45-53
- [20] Hariyadi, H., 2010, *Pengaruh Ukuran Partikel TiO<sub>2</sub> terhadap Efisiensi Solar Sel Jenis DSSC*, Skripsi Fakultas MIPA, Universitas Diponegoro, Semarang
- [21] Kuswanto, E., 2008, *Pengaruh Pelapisan pada Pemaduan Mekanik Fe dan Al*, Skripsi
- Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Jakarta

