

## RINGKASAN EKSEKUTIF

### The Effects of Improved Alkaline Treatment and Its Combination on Morphology and Catalytic Activity of Mordenite



Mordenite, salah satu tipe mineral zeolite, memiliki struktur pori satu dimensi yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan penyerap (*adsorben*), misalnya dalam pemurnian air. Mineral ini juga memiliki *active sites* oleh karena keberadaan  $Al^{3+}$  dalam struktur tetrahedral  $AlO_3^-$  menyebabkan material mengikat kation ( $H^+$ ) untuk mengimbangi muatan negatifnya. Mengingat sifat-sifat tersebut, mineral ini banyak digunakan sebagai katalis dalam industri petrokimia, saringan molekul, dan lain lain. Karena strukturnya yang satu dimensi, *pore blockage* (tersumbatnya pori-pori) sering kali dijumpai dalam proses pemanfaatan mordenite yang menyebabkan keterbatasan difusi sehingga menurunkan kemampuan aktivitas dan selektivitas material. Salah satu cara untuk mengurangi *pore blocking* adalah melalui pembentukan mesopori (pori berukuran 2-50 nm). Beberapa studi terdahulu telah melaporkan bahwa perlakuan basa (*desilication*) menggunakan larutan soda api ataupun ammonia sangat efektif dalam pembentukan mesopori dalam material ini. Namun dalam prosesnya, struktur kristalinitas mordenite harus tetap dipertahankan agar situs aktif yang terdapat di dalam frame kristal penyusun mordenite tidak terlepas (*leaching*). Untuk meningkatkan *active sites*, perlakuan asam (*dealumination*) dapat dilakukan dan dalam proses inipun mesopori juga terbentuk. Studi ini bertujuan untuk melakukan optimisasi perlakuan basa dan penilaian kelayakan kombinasi *dealumination* dan *desilication* untuk memperbaiki sifat-sifat mordenite terutama dalam hal tingginya mesopori dan tingginya rasio Si/Al. Mordenite yang mengalami perlakuan basa dan kombinasinya diuji sifat katalisisnya melalui alkilasi benzene. Hasil menunjukkan bahwa kombinasi *dealumination* dan *desilication* dapat diterapkan untuk mendapatkan mesopori dan rasio Si/Al yang tinggi, namun lebih baik *dealumination* diterapkan terlebih dahulu diikuti dengan *desilication* dengan sifat kebasaaan ringan. Hasil studi juga menunjukkan struktur kristalinitas mineral ini dapat dipertahankan. Dari uji aktivitas katalisis diperoleh material dengan selektivitas yang bagus terhadap cumene (*intermediate chemical* untuk pembuatan fenol) dan diisopropyl benzene.

Kata kunci: perlakuan basa, perlakuan asam, mordenite, mesopori, aktivitas katalisis

## Pembahasan Ringkas Kerangka Pemikiran

Mordenite merupakan mineral zeolit dengan kandungan silica (Si) tinggi yang memiliki formula  $(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$  membentuk struktur kristal berpori dengan channel cincin 12

sisi yang dihubungkan oleh cincin 8 sisi. Karena ukuran cincin 8 sisi yang cukup kecil maka mineral ini dikategorikan sebagai material berpori satu dimensi. Di alam mineral ini terbentuk dari proses alterasi sedimen piroklastik, batuan sedimen dan aliran lava. Mineral ini juga ditemukan di dalam sedimen laut. Strukturnya yang berpori dengan ukuran antara 0.5-2.0 nm (disebut *micropore*) menyebabkan mineral ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan penyerap ataupun saringan molekul. Keberadaan *micropore* ini berperan dalam menentukan selektivitas bentuk dan ukuran substansi dalam proses reaksi/katalis. Selain itu, keberadaan  $Al^{3+}$  dalam struktur tetrahedral memberikan muatan negatif sehingga membutuhkan ion  $H^+$  sebagai counter cation untuk mengimbangi karakter muatan tersebut yang juga disebut sebagai *active sites*. Sifat mordenit ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan penukar ion. Oleh karena itu, mineral ini banyak dimanfaatkan dalam proses industri.

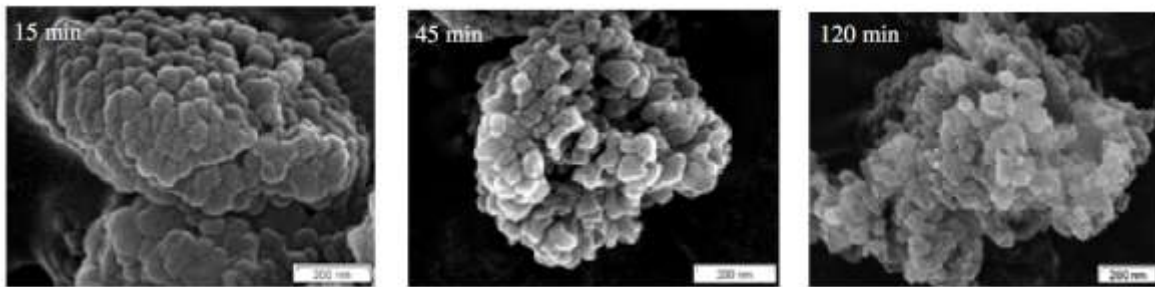
Akan tetapi, karena strukturnya yang satu dimensi, keterbatasan difusi/transfer massa seringkali terjadi yang dapat menyebabkan menurunnya laju reaksi dan menurunkan umur material ini sebagai katalis. Cara untuk memperbaiki transpor massa dalam mordenit adalah dengan cara memperpendek panjang jalur menuju mikropori, yaitu dengan mengecilkan ukuran kristal atau dengan membentuk mesopori (pori dengan ukuran 2-50 nm). Pembentukan mesopori adalah topik utama dalam penelitian ini. Mesopori dapat dibentuk dengan melepaskan Al dari matriks mordenit (dikenal sebagai dealumination) maupun dengan mengekstrak Si dari kerangka mordenit (*desilication*). Proses dealumination dapat dilakukan melalui perlakuan asam, sementara desilication melalui perlakuan basa.

Berbagai hasil penelitian menunjukkan bahwa desilication lebih efektif dalam membentuk mesopori dibandingkan dealumination. Hanya saja, perlakuan ini memberikan mesopori lebih efektif pada material dengan kadar Si tinggi dan berukuran besar. Selain itu, perlakuan ini juga menyebabkan penurunan rasio Si/Al yang menunjukkan berkurangnya *active/acid sites* di dalam micropori. Umumnya, proses ini dilakukan pada mordenit dalam bentuk aktifnya (H-mor). Jika perlakuan basa dilakukan dalam larutan NaOH, tidak hanya mesopori yang terbentuk selama proses tetapi pertukaran ion ke dalam bentuk Na (Na-mor). Untuk mendapatkan material katalis yang aktif, pertukaran ion kembali ke dalam bentuk H diperlukan. Sebaliknya, di lain pihak, selain terbentuknya mesopori, dealumination juga dapat meningkatkan rasio Si/Al. Kedua proses tersebut melibatkan pelepasan molekul-molekul penyusun matriks/kerangka mordenit, untuk itu, struktur kristalinitas mordenit harus tetap diperhatikan. Jika tidak, maka mordenit akan menjadi material yang tidak berbentuk (amorf) dan kehilangan sifat-sifat fisikakimianya sebagai katalis/adsorben. Studi ini akan lebih fokus mempelajari desilication pada mordenit komersial dengan kadar Al tinggi (rasio Si/Al rendah) dan dilakukan langsung pada bentuk Na-mor untuk mendapatkan kondisi optimum dan mempersingkat rute perlakuan. Disamping itu, studi terhadap kombinasi perlakuan basa dan perlakuan asam juga dilakukan untuk mendapatkan material mordenite dengan mesopori tinggi dan rasio Si/Al yang tinggi. Aktivitas katalitik mordenite setelah perlakuan akan diuji dalam proses alkilasi benzene.

## Pembahasan Hasil Penelitian

Empat mordenit komersial dalam bentuk sodium (Na-mor) dengan rasio Si/Al berkisar 6-9 at/at telah dicobakan dalam perlakuan basa menggunakan larutan soda api (NaOH 1 M). Hasil menunjukkan bahwa perlakuan basa dapat diterapkan langsung pada Na-mor menghasilkan mesopori, dan waktu kontak terbaik diperoleh selama 15 min. Apabila waktu kontak Na-mor terhadap NaOH diperpanjang, maka pori-pori berukuran besar  $\geq 50$  nm akan cenderung terbentuk dan volume micropori juga drop akibat *pore blocking* yang kemungkinan disebabkan oleh keberadaan Si yang terlarut dari kerangka mordenit. Perlakuan yang terlalu lama dapat menyebabkan material tidak berbentuk dan kristal-kristal penyusun mordenite semakin renggang

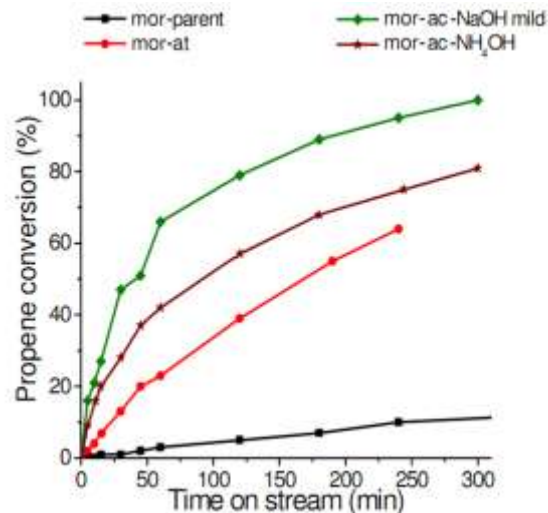
(Gambar 1). Karena ukuran partikel material semakin kecil maka aplikasi penggunaan centrifugasi dan proses pencucian dalam media panas diperlukan untuk mencegah *particle loss*.



Gambar 1. Transmission Electron Micrograph (TEM) dari salah satu mordenit komersial (LZM-5) direaksikan dalam larutan basa pada waktu perlakuan yang berbeda  
Desilication melalui perlakuan basa dapat menghasilkan baik intra dan inter-crystalline mesopori pada mordenite, tergantung pada rasio Si/Al dan tipe mordenite.

Sedangkan hasil penelitian kombinasi perlakuan asam dan basa disajikan sebagai berikut. Ada dua rute yang diaplikasikan pada studi ini: perlakuan asam terlebih dahulu diikuti oleh perlakuan basa (ac+at) dan perlakuan basa terlebih dahulu diikuti perlakuan asam (at+ac). Hasil penelitian menunjukkan bahwa perlakuan ac+at lebih menjanjikan dan efektif dalam memberikan volume mesopori yang tinggi dan keasaman yang cukup. Sementara itu, struktur kristalinitas framework mordenite dapat dipertahankan. Akan tetapi, yang perlu diperhatikan pada kombinasi perlakuan ini, perlakuan basa harus diterapkan pada kondisi/sifat larutan basa yang rendah/lemah agar memastikan luas permukaan mordenite tinggi dan volume mesopori tinggi tanpa adanya micropore blocking yang significant. Jenis larutan basa lain dengan sifat kebasahan lemah juga dicobakan pada subpenelitian ini, salah satunya adalah amoniak ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Perlakuan basa dengan amonia pada mordenite yang telah diasamkan sebelumnya sangat menguntungkan karena micropori dapat seluruhnya dijaga. Selain itu, pemanfaatan amonia dalam perlakuan kombinasi ini memudahkan rute mendapatkan material katalis aktif, sebab hanya diperlukan tahap kalsinasi untuk memperoleh bentuk aktif mordenit (H-mor). Kombinasi perlakuan asam diikuti basa menghasilkan mordenite dengan volume mesopori dan rasio Si/Al lebih tinggi dengan peningkatan luas permukaan yang signifikan dibandingkan mordenite dengan perlakuan basa saja maupun mordenite tanpa perlakuan.

Uji aktivitas katalitik melalui alkilasi benzene terhadap propene dilakukan pada material mordenite tanpa perlakuan (*mor-parent*), mordenite dengan perlakuan basa (*mor-at*), mordenite dengan perlakuan basa, mordenite dengan kombinasi perlakuan (*mor-ac-NaOH mild* dan *mor-ac-NH<sub>4</sub>OH*,) dan perlakuan basa diikuti perlakuan asam (*mor-at-ac*). Aktivitasnya ditunjukkan dari konversi propenya. Hasil konversi propene (Gambar 2) menunjukkan bahwa mordenite hasil kombinasi perlakuan asam dan basa lemah lebih aktif dan memiliki konversi ~80–100% selama 5 jam reaksi dibandingkan dengan *mor-parent* dan *mor-at*.



Gambar 2. Konversi katalisis propene pada sampel mordenite ( $T=150^{\circ}\text{C}$ , benzene/propene=4)

Hal ini dikarenakan keberadaan intra crystalline mesopori yang menyebabkan proses difusi reaktan-reaktan dalam kristal mordenite lebih cepat. Sementara, *mor-ac* dan *mor-at-ac* tidak menunjukkan aktivitas apapun. Dapat disimpulkan bahwa kombinasi perlakuan asam dan basa lemah pada mordenit akan menghasilkan katalis yang sangat aktif dengan mesopori dan rasio Si/Al yang tinggi.

## Rekomendasi

Untuk mendapatkan pemahaman yang lebih baik akan proses perlakuan basa dan kombinasinya, uji karakterisasi tambahan seperti  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  dan spektroskopi FTIR perlu dilakukan untuk menentukan pengaruh perlakuan tersebut terhadap jumlah asam Bronsted dan sifat *acidity* mordenite. Studi kombinasi perlakuan menggunakan amoniak ataupun basa lemah lainnya sebaiknya dilakukan lebih mendalam. Karena struktur pori dan sifatnya yang unik, perlu dilakukan penelitian lanjutan mengenai pemanfaatan mineral ini dalam aplikasi lain, seperti untuk penjernihan air media ataupun air limbah.

## Penulis

<b>Nama</b>	<b>Sophia L. Sagala</b> (BSc dari UGM Yogyakarta, MSc dari Utrecht University, the Netherlands)
<b>Tempat dan Tanggal lahir</b>	P. Siantar, 16 Juli
<b>Alamat Kantor</b>	Pusat Penelitian dan Pengembangan Sumber Daya Laut dan Pesisir Kompleks Bina Samudera Jl. Pasir Putih I Lantai 3, Ancol Timur,

	Jakarta Utara 14430
Kontak HP / email	HP email: <a href="mailto:sophia.sagala@kkp.go.id">sophia.sagala@kkp.go.id</a>
Peneliti dengan kepakaran	Oseanografi
Pengalaman Penelitian	<p>3 tahun terakhir</p> <p>2012: Studi karakteristik lingkungan perairan dan kesesuaian lahan pengembangan budidaya abalon di perairan Situbondo, Jawa Timur</p> <p>2011:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- . Aplikasi <i>Decision Support System</i> untuk Pengembangan budidaya abalon di perairan selatan Pulau Bali</li> <li>- . Karakteristik lingkungan perairan dan kesesuaian lahan budidaya ikan nila dengan keramba jaring apung di Danau Batur, Kabupaten Bangli, Provinsi Bali</li> </ul> <p>2010: Aplikasi <i>Decision Support System</i> pada Kawasan Pengembangan Budidaya Laut</p>
Publikasi	<p>3 tahun terakhir</p> <p><b>Vertical-Horizontal Water Quality Profiles Of Batur Lake, Bangli District, Bali Supporting Sustainable Lake Management</b> Sagala, S.L and I N. Radiarta, Indonesian Aquaculture Journal (2012), Vol. No. pp. ....In press</p> <p><b>Promoters of Supported Iron Catalysts</b> Sagala, S.L. Buku, publisher: VDM Verlag Dr. Muller GmbH &amp; Co. KG (2011). ISBN: 978-3-639-33344-2</p> <p><b>Effects of Improved Alkaline Treatment and Its Combination on Mordenites: Effects on Morphology and Catalytic Activity of Mordenite</b> Sagala, S.L. Buku, publisher: VDM Verlag Dr. Muller GmbH &amp; Co. KG (2010). ISBN: 978-3-639-31976-7</p> <p><b>Mesoporous mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments-Catalysts for cumene production with enhanced accessibility</b> van Laak, A.N.C, S.L. Sagala, J. Zecevic, H. Friedrich, P.E de Jongh, and K.P. de Jong, Journal of Catalysis (2010), 276, no. 1, pp 170-180.</p> <p><b>Alkaline treatment on commercially available aluminum rich mordenite</b> van Laak, A.N.C, R.W. Gosselink, S.L. Sagala, J.D. Meeldijk, P.E. de Jongh, and K.P. de Jong, Applied Catalysis A: General</p>

(2010), 382, no. 1, pp 65-72

**The Effect of Vitamin C (L-ascorbyl monophosphate-Mg) on the Deformity Performance of Humpback Grouper (*C. altivelis*) Larvae**

Sagala, S.L., S. Ismi, and N.A. Giri, Indonesian Aquaculture Journal (2010), 5, no. 1, pp 29-36