

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE MCM-48 AND MODIFIED NH₂

Sintesis Dan Karakterisasi MCM-48 Serta Termodifikasi Gugus -NH₂

Andi Yanti Puspita Sari *, Paulina Taba, Prastawa Budi

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Hasanuddin Jl. Perintis Kemerdekaan 90245,
Makassar-Indonesia

*Corresponding author, tel: +6285398831734, email: yhanti_chemist@yahoo.com

Received: Juni 2015 Published: July 2015

ABSTRACT

This research aims to synthesize and characterize MCM-48 modified with the group-NH₂. Synthesis of MCM-48 and its modification by NH₂ conducted by Ryoo methods where is the salt of Ludox HS40 solution mixed with NaOH solution then heated, followed by making mixture of CTAB and Triton X-100. The resulting gel mixture is heated at temperature of 100 °C for 24 hours. The reaction mixture added 30% acetic acid until pH 10. Then the mixture was heated at 100 °C for 24 hours then cooled at room temperature. MCM-48 mesoporous silica that has formed was filtered, washed with distilled water and dried at 120 °C. MCM-48 mesoporous silica characterized using XRD and FTIR. Modification of MCM-48-NH₂ was done by adding 3-APTES into mesoporous silica. XRD analysis results showed that the characteristic peaks at 2 theta 2.4° have Miller indices 211 and several peaks with low intensity. These peaks are typical peak for MCM-48. By FTIR showed the specific areas observed for organic molecules (surfactant) in MCM-48 synthesized; CH span (2800-3100 cm⁻¹) and CH bending (1400 to 1500 cm⁻¹). C-H bending vibration was observed in 1645; 1512 and 1481 cm⁻¹. The success of modified MCM-48-NH₂ was shown by the appearance of two absorption bands at wave numbers 3368 and 3424 cm⁻¹ which indicate the presence of a primary amine or an amino group (-NH₂) in the mesoporous channel

Keywords: Synthesis, MCM-48, -NH₂, FTIR, Ryoo Method

PENDAHULUAN

Silika mesopori MCM-48 adalah salah satu molekul yang pertama kali disintesis oleh Kresge dan rekan kerjanya (Kresge dkk., 1992). Silika mesopori MCM-48 merupakan material yang menarik yang telah banyak dimanfaatkan dalam bidang adsorpsi, sebagai katalis heterogen, dan sebagai membran untuk pemisahan gas sebab struktur kubik tiga dimensi yang dimiliki (Elias dkk., 2010). Saluran tiga dimensi yang dimiliki MCM-48 mempunyai kelebihan karena kemungkinan terjadinya pemblokiran pori oleh adsorbat relatif kecil dan proses difusi dapat berlangsung lebih cepat (Kim dkk., 2005).

Sintesis MCM-48 dengan teknik pemanasan hidrotermal dapat dilakukan dengan perbandingan komposisi campuran yaitu: 1,0 TEOS: 0,70 CTACl: 0,5 NaOH : 64,0 H₂O. Bahan disintesis pada tekanan yang rendah dalam botol polipropilen. Sintesis dilakukan dalam penangas air pada suhu 40-50 °C,

kemudian dipanaskan dalam botol tertutup pada suhu 90 °C selama 4 hari. Setelah itu, botol dikeluarkan dari oven dan hasil yang diperoleh dicuci dengan akuades dan dikeringkan dalam suhu ruangan selama 12 jam. Sampel kering dicuci kembali dengan campuran air, etanol, dan asam klorida lalu dikeringkan pada suhu kamar. Kristal diperoleh dari proses kalsinasi pada suhu 540 °C selama 5 hari untuk mengurai dan menghilangkan surfaktan organik (Bandyopadhyay, 2004).

Sintesis juga dapat dilakukan dengan menggunakan setiltrimetilammoniumbromida (CTAB) sebagai surfaktan (Liu dkk., 2010; Kim dkk., 2013). Prosedur dan kondisi sintesis sama seperti perlakuan sebelumnya. Selama proses sintesis, dilakukan penambahan CTAB (berbentuk bubuk) setelah penambahan larutan NaOH. Ryoo dkk. (1999) dan Taba (2001) menggunakan campuran surfaktan kationik (CTAB) dan surfaktan netral (Triton X-100) sebagai template untuk mensintesis MCM-48

dan menggunakan Ludox HS40 sebagai sumber silika.

Modifikasi silika mesopori MCM-48 dapat dilakukan dengan penambahan senyawa organik maupun senyawa anorganik. Permukaan mesopori MCM-48 dipadukan dengan ligan multifungsi yaitu 1-benzoil-3-propiltiourea melalui modifikasi *post-synthesis* dua tahap. Metode *grafting* anorganik pada mesopori MCM-48 menghasilkan material dengan luas permukaan sebesar 505 m²/g, ukuran pori 2,8 nm, dan cakupan ligan 1,55 mmol/g. Beberapa peneliti lainnya telah melakukan modifikasi silika mesopori MCM-48 dengan senyawa yang mengandung gugus amino. Modifikasi silika MCM-48 dengan larutan 3-kloropropilamina (CPA) dalam air yang dinetralkan dengan kalium hidroksida telah dilakukan oleh Bhagiyalakshmi dkk. (2010). Proses *grafting* dianalisis dengan menggunakan FTIR. Kim dkk. (2005) telah mempelajari struktur pori dari silika MCM-48 yang dimodifikasi dengan empat senyawa berbeda yang mengandung gugus amino.. Walcarius dkk. (2003) telah melakukan pula berbagai macam modifikasi senyawa mesopori dengan gugus -NH₂ dan -SH. Modifikasi silika dengan 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS) melalui proses sol gel juga telah dilakukan (Buhani dkk., 2009; Buhani dan Suharso, 2010). Pada penelitian ini, prekursor yang digunakan adalah tetraetilortosilikat (TEOS).

Berdasarkan latar belakang di atas telah dilakukan sintesis dan karakterisasi MCM-48 dan MCM-48 yang termodifikasi dengan gugus -NH₂.

METODOLOGI

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah setil Ludox HS40, Triton X-100, trimetil amonium bromida (CTAB), HCl p.a, NaOH p.a, 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS), asam asetat (CH₃COOH), toluena p.a, etanol p.a, kloroform p.a, akuades dan akuabides.

Alat

Alat-alat yang digunakan adalah gelas kimia, botol polipropilen, magnetik stirer, hotplate stirer, termometer, neraca analitik (Ohaus), pompa vakum, oven, penyaring Buchner, pH-meter, dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR),

X-Ray Diffraction (XRD)-7000 Maxima (Shimadzu).

Prosedur Kerja

A. Sintesis Silika Mesopori MCM-48

Sintesis silika mesopori MCM-48 dilakukan menggunakan metode Ryoo yang dimodifikasi oleh Taba (2001) sebagai berikut : 45,25 g larutan NaOH 1 M dicampur dengan 14,3 g larutan Ludox HS40. Kemudian campuran dipanaskan sambil diaduk selama 2 jam pada suhu 80 °C selama 2 jam. Campuran surfaktan dibuat dengan melarutkan 1,34 g Triton X-100 dan 6,12 gram CTAB secara bersamaan dalam 83,47 g akuades sambil dipanaskan. Larutan sodium tetrasilikat dan larutan surfaktan didinginkan, kemudian kedua larutan dicampurkan dengan cepat dalam botol polipropilen. Botol langsung ditutup dan dikocok dengan kuat selama 15 menit. Campuran gel yang dihasilkan dipanaskan selama 24 jam pada suhu 100 °C. Untuk menghindari pemisahan dari mesofase pada tahap awal pemanasan, botol yang berisi campuran sekali-sekali dikocok. Campuran reaksi didinginkan pada suhu kamar lalu asam asetat 30% ditambahkan ke dalam campuran untuk mengatur pH hingga 10. Setelah pH mencapai 10, campuran dipanaskan lagi selama 24 jam pada suhu 100 °C, kemudian didinginkan pada suhu kamar. Silika mesopori MCM-48 yang telah terbentuk disaring, dicuci dengan akuades kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C. Surfaktan dihilangkan dari produk berwarna putih melalui pencucian dengan campuran HCl-etanol. Satu gram MCM-48 dicuci dengan 25 mL HCl 0,1 M dalam larutan etanol 50% sambil diaduk selama 30 menit pada suhu kamar. Pencucian dilakukan sebanyak empat kali kemudian campuran disaring, endapan dicuci dengan air suling dan dikeringkan pada suhu 105 °C. Selanjutnya silika mesopori MCM-48 dikarakterisasi menggunakan FTIR dan *X-Ray Diffraction* (XRD)-7000 Maxima (Shimadzu).

B. Modifikasi Silika Mesopori MCM-48 dengan 3-APTMS

Modifikasi silika mesopori dengan 3-APTMS menggunakan prosedur sebagai berikut : 1 g MCM-48 ditambahkan dengan 50 mL toluena dan diaduk dengan stirer selama 1 jam, kemudian ditambahkan dengan 1,3 g senyawa 3-APTMS dan direfluks selama 2 jam. Produk

yang dihasilkan kemudian dicuci dengan 100 mL toluena, dan selanjutnya 100 mL kloroform, kemudian dikeringkan pada suhu ruangan. Bubuk putih yang dihasilkan diberi nama MCM-48-NH₂. Selanjutnya MCM-48-NH₂ ini dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR.

C. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui apakah MCM-48 yang telah disintesis memiliki keteraturan pori yang sama dengan MCM-48 yang telah disintesis oleh peneliti sebelumnya. Pola XRD ditentukan melalui Difraktometer Shimadzu 6100 yang menggunakan Cu ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) sebagai sumber radiasi dan dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA, dianalisis pada 2 theta mulai 1,5-10. Kecepatan scan sebesar 5⁰ menit⁻¹, *divergent slit* sebesar 1⁰ dan receiving slit sebesar 0,3 mm.

D. Analisis FTIR dan SEM

Silika mesopori MCM-48 dan yang telah termodifikasi gugus -NH₂ dicampur dengan KBr (1:10) dan dibuat pellet, kemudian dianalisis pada rentang bilangan gelombang 4500-350 cm⁻¹, resolusi 4 cm⁻¹, dan jumlah scan sama dengan 300 pada FTIR. Selanjutnya analisis morfologi MCM-48 termodifikasi NH₂ dianalisis dengan SEM

HASIL DAN PEMBAHASAN

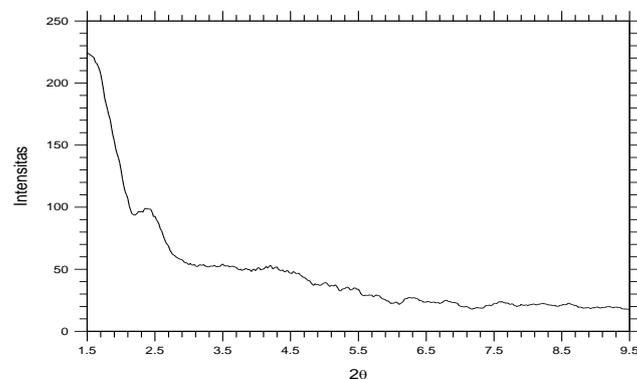
A. Sintesis, Modifikasi, Karakterisasi Silika Mesopori MCM-48

Metode yang digunakan untuk mengkarakterisasi silika mesopori MCM-48 pada penelitian ini adalah metode difraksi sinar-X (XRD) untuk menentukan apakah material yang disintesis adalah benar MCM-48. Karakterisasi juga dilakukan dengan menggunakan FTIR untuk melihat gugus-gugus fungsi yang ada pada MCM-48 sebelum dan setelah pencucian dengan HCl-etanol, serta sebelum dan setelah modifikasi dengan 3-APTMS.

B. Karakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X (XRD)

Pola difraksi sinar-X dari silika mesopori MCM-48 dapat dilihat pada Gambar 1. Pola difraksi sinar-X MCM-48 menunjukkan adanya puncak 2 theta yang khas pada 2,4⁰ dengan indeks Miller 211 dan beberapa puncak dengan

intensitas rendah. Puncak-puncak ini merupakan puncak yang khas untuk MCM-48 sebagaimana yang telah diperoleh oleh peneliti sebelumnya (Ortiz dkk., 2014, Pongsendana, 2013; Taba, 2001). Pola difraksi sinar-X yang diperoleh pada Gambar 1 tidak maksimal. Hal ini disebabkan oleh tidak tersedianya fasilitas tambahan untuk pengukuran sudut 2 theta yang kecil (di bawah 10⁰), sehingga ada beberapa puncak yang tidak

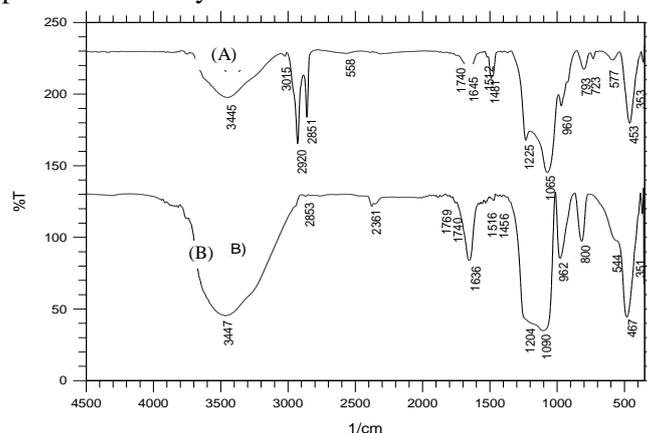


terlihat dan intensitas rendah.

Gambar 1. Pola difraksi sinar-X silika mesopori MCM-48

C. Karakterisasi menggunakan FTIR

Gambar 2 menunjukkan spektra silika mesopori MCM-48 sebelum dan setelah pencucian sebanyak 4 kali.

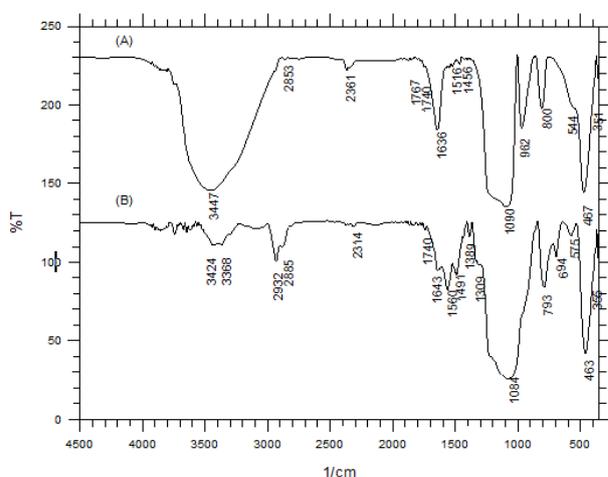


Gambar 2. Spektrum FTIR (A) MCM-48 sebelum pencucian, (B) MCM-48 setelah 4x pencucian HCl-etanol

Dua daerah spesifik diamati untuk molekul organik (surfaktan) dalam MCM-48 yang disintesis; C-H rentang (2800-3100 cm⁻¹) dan C-H tekuk (1400-1500 cm⁻¹). Rentangan C-H terdiri atas simetri -CH₂ pada 2851 cm⁻¹ dan asimetri -CH₂ pada 2920 cm⁻¹. Vibrasi C-H tekuk diamati pada 1645; 1512 dan 1481 cm⁻¹.

Data yang diperoleh mirip dengan data yang diperoleh oleh Taba (2001). Setelah pencucian dengan HCl-etanol, vibrasi C-H rentang dan tekuk hampir tidak teramati yang menunjukkan bahwa hampir semua surfaktan (*template*) telah hilang. Pita serapan yang kuat diamati pada bilangan gelombang 1225 dan 1065 cm^{-1} dan serapan lemah pada 960 dan 793 cm^{-1} diamati yang merupakan vibrasi -Si-O regang simetri dan asimetri dari kisi silikat. Setelah pencucian dengan HCl-etanol, puncak tersebut bergeser ke 1204 cm^{-1} dan 1090 cm^{-1} yang menunjukkan adanya kontraksi kisi selama penghilangan *template* seperti yang dilaporkan oleh Taba (2001).

Modifikasi silika mesopori MCM-48 dilakukan dengan menambahkan senyawa 3-APTMS pada MCM-48 yang telah dicuci dengan HCl-etanol. Gambar 3 menunjukkan spektrum MCM-48 sebelum dan setelah dimodifikasi (MCM-48-NH₂).



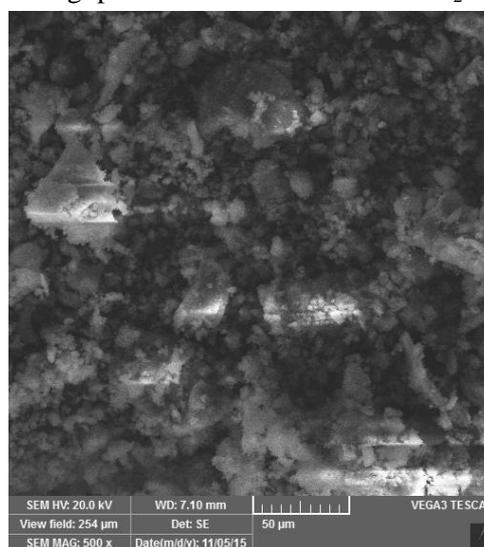
Gambar 3. Spektrum FTIR (A) MCM-48, (B) MCM-48-NH₂

Keberhasilan modifikasi MCM-48-NH₂ ditunjukkan oleh munculnya dua pita serapan pada bilangan gelombang 3368 dan 3424 cm^{-1} yang menunjukkan adanya amina primer atau gugus amino (-NH₂) di dalam saluran mesopori (Buhani dkk., 2010). Modifikasi MCM-48 dengan 3-APTMS juga ditunjukkan dengan munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 2932 dan 2885 cm^{-1} yang merupakan rentangan asimetris dan simetris dari vibrasi C-H pada propil dari APTMS. Pita serapan baru muncul pada bilangan gelombang 1491 cm^{-1} yang merupakan vibrasi C-H dari gugus metilen yang masuk. Pita serapan yang cukup lebar pada bilangan gelombang 3447 cm^{-1} pada MCM-48

menjadi berkurang intensitasnya setelah dimodifikasi. Pita serapan pada bilangan gelombang 962 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur Si-O dari Si-OH setelah modifikasi menghilang. Hal ini menunjukkan terjadinya interaksi antara gugus Si-OH dengan 3-APTMS. Pita serapan pada bilangan gelombang 1560 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk N-H dari amina primer (Yokoi dkk., 2004). Vibrasi rentangan C-N muncul pada daerah bilangan gelombang 1389 cm^{-1} . Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 694 cm^{-1} merupakan vibrasi dari Si-CH₂-R.

D. Analisis SEM

Morfologi dan struktur molekul dari MCM-48-NH₂ dianalisis dengan menggunakan mikroskop elektron yaitu *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Gambar 4 menunjukkan morfologi permukaan dari MCM-48-NH₂



Gambar 4. Morfologi MCM-48-NH₂,

Gambar 4 menunjukkan bahwa MCM-48 yang telah dimodifikasi dengan 3-APTMS secara signifikan tidak mengubah morfologi mesopori dari MCM-48.

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan adanya puncak 2 theta yang khas pada 2,4° dengan indeks Miller 211 dan beberapa puncak dengan intensitas rendah. Puncak-puncak ini merupakan puncak yang khas untuk MCM-48. Dengan menggunakan FTIR menunjukkan daerah spesifik diamati untuk molekul organik

(surfaktan) dalam MCM-48 yang disintesis; C-H rentang ($2800-3100\text{ cm}^{-1}$) dan C-H tekuk ($1400-1500\text{ cm}^{-1}$). Rentangan C-H terdiri atas simetri -CH₂ pada 2851 cm^{-1} dan asimetri -CH₂ pada 2920 cm^{-1} . Vibrasi C-H tekuk diamati pada 1645; 1512 dan 1481 cm^{-1} . Keberhasilan modifikasi MCM-48-NH₂ ditunjukkan oleh munculnya dua pita serapan pada bilangan gelombang 3368 dan 3424 cm^{-1} yang menunjukkan adanya amina primer atau gugus amino (-NH₂) di dalam saluran mesopori.

DAFTAR PUSTAKA

- Bandyopadhyay, M. 2004. *Synthesis of Mesoporous MCM-48 with Nanodispersed Metal and Metal Oxide Particles Inside the Pore System*. Dissertation. Ruhr-Universitat Bochum, Bochum.
- Bhagiyalakshmi, M., Yun, L. J., Anuradha, R., and Jang, H. T. 2010. Synthesis of Chloropropylamine Grafted Mesoporous MCM-41, MCM-48, and SBA-15 from Rice Husk Ash : Their Application to CO₂ Chemisorption. *J. Porous. Mater.* 17: 475-484.
- Buhani, Narsito, Nuryono, and Kunarti E. S. 2009. Hibrida Amino-Silika dan Merkaptosilika sebagai Adsorben untuk Adsorpsi Ion Cd(II) dalam larutan. *Indo. J. Chem.* 9(2): 170-176.
- Buhani dan Suharso. 2010. Modifikasi Silika dengan 3-Aminopropiltrimetoksisilan Melalui Proses Sol Gel untuk Adsorpsi Ion Cd(II) dari Larutan. *J. Sains MIPA* 16(3): 177-183.
- Elias, V. R., Oliva, M. I., Vaschetto, E. G., Urreta, S. E., Eimer, G. A., and Silveti, S. P. 2010. Magnetic Properties of Iron Loaded MCM-48 Molecular Sieves. *J. Magn. Magn. Mater.* 322: 3438-3442.
- Kim, S., Ida, J., Guliants, V. V., and Lin, J. Y. S. 2005. Tailoring Pore Properties of MCM-48 Silica for Selective Adsorption of CO₂. *J. Phys. Chem. B* 109: 6287-6293.
- Kim, H. J., Jang, K. S., Galebach, P., Gilbert, C., Tompsett, G., Conner, W. C., Jones, C. W., and Nair, S. 2013. Seeded Growth, Silylation, and Organic/Water Separation Properties of MCM-48 Membranes. *J. Membr. Sci.* 427: 293-302.
- Kresge, C. T., Leonowics, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., and Beck J. S. 1992. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by A Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* 359: 710-712.
- Liu, C., Wang, S., Rong, Z., Wang, X., Gu, G., and Sun, W. 2010. Synthesis of Structurally Stable MCM-48 Using Mixed Surfactants as Co-Template and Adsorption of Vitamin B12 on The Mesoporous MCM-48. *J. Non-Cryst. Solids* 356: 1246-1251.
- Ortiz, H. I. M., Mercado, Y. P., Silva, J. A. M., Maldonado, Y. O., Castruita, G., and Cerda, L. A. G. 2014. Functionalization with Amine-Containing Organosilane of Mesoporous Silica MCM-41 and MCM-48 Obtained at Room Temperature. *Ceram. Int.* 40: 9701-9707.
- Pongsendana, M. 2013. *Modifikasi Silika Mesopori MCM-48 dengan Gugus Tiol untuk Adsorpsi Ion Logam Ag(I)*. Skripsi tidak Diterbitkan. Universitas Hasanuddin, Makassar.
- Ryoo, R., Joo, S. H., and Kim, J. M. 1999. Energetically Favored Formation of MCM-48 from Cationic-Neutral Surfactant Mixtures. *J. Phys. Chem. B* 103: 7435-7440.
- Taba, P. 2001. *Mesoporous Solids as Adsorbent*. PhD Thesis. The University of New South Wales, Australia.
- Yokoi, T., Yoshitake, H., and Tatsumi, T. 2004. Synthesis of Amino-Functionalized MCM-41 Via Direct Co-Condensation and Post-Synthesis Grafting Methods Using Mono-, Di-, and Tri-Amino-Organosiloxanes. *J. Mater. Chem.* 14: 951-957.
- Walcarious, A., Ettene, M., and Lebeau, B. 2003. Rate of Access to The Binding Sites in Organically Modified Silicates. Ordered Mesoporous Silicas Grafted with Amine or Thiol Groups. *Chem. Mater.* 15: 2161-2173.