

SINTESIS KOMPOSIT ZEOLIT X/OKSIDA PERAK DAN TEMBAGA MELALUI REAKSI TOLLENS SERTA APLIKASINYA SEBAGAI ADSORBEN

Synthesis Zeolite X/Silver and Copper Oxide Composite via Tollens Reactions and Its Application as Adsorbent

Hasanuddin Rizal¹⁾, Zaenal Abidin^{1)*}, Trivadila¹⁾, dan Nurul Hidayati²⁾

¹⁾ Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, IPB University

²⁾ Departemen Farmakologi, Fakultas Kedokteran, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta

ABSTRACT

Zeolite is a micro porous aluminosilicate mineral that has a wide specific surface area. Its wide surface area causes zeolite to be commonly used as an adsorbent. Zeolite X is included in the Faujasite structure and usually adsorbs sodium cations. Cations adsorbed to zeolites can be exchanged for other cations, such as transition metal cations. Transition metal cations such as $[Ag(NH_3)_2]^+$ are commonly used to detect aldehyde groups or commonly known as Tollens reagents. This study aims to synthesize composite adsorbent zeolite X / silver oxide and zeolite X / copper oxide through Tollens reaction. Composites characterized using scanning electron microscope showed that the composite surface was coarser than the surface of zeolite X. The material used as a model for adsorption was ammonia gas. The resulting composites are of three types based on the stages of zeolite addition in the synthesis process, namely after the addition of a precursor (composite 1), after addition of NH_4OH (composite 2), and after heating (composite 3). The resulting composite can increase the adsorption of ammonia by up to 2 times than zeolite X.

Keywords: adsorbent, composite, copper, silver, zeolite

ABSTRAK

Zeolit adalah mineral aluminosilika berpori mikro sehingga memiliki permukaan spesifik yang luas. Permukaannya yang luas menyebabkan zeolit umum digunakan sebagai adsorben. Zeolit X termasuk dalam struktur Faujasit dan biasa mengikat kation natrium. Kation yang terikat pada zeolit dapat ditukar dengan kation lainnya, seperti kation logam transisi. Kation logam transisi seperti $Ag(NH_3)_2^+$ biasa digunakan sebagai pendeteksi gugus aldehida atau biasa dikenal sebagai pereaksi Tollens. Penelitian ini bertujuan menyintesis komposit adsorben zeolit X/oksida perak dan zeolit X/oksida tembaga melalui reaksi Tollens. Komposit yang dikarakterisasi menggunakan *scanning electron microscope* menunjukkan permukaan yang lebih kasar dari pada permukaan zeolit X. Bahan yang digunakan sebagai model untuk adsorpsi ialah gas amonia. Komposit yang dihasilkan ada tiga jenis berdasarkan tahapan penambahan zeolit pada proses sintesis, yaitu setelah penambahan prekursor (komposit 1), setelah penambahan NH_4OH (komposit 2), dan setelah pemanasan (komposit 3). Komposit yang dihasilkan mampu meningkatkan adsorpsi amonia hingga 2 kali lipat daripada zeolit X.

Kata Kunci: adsorben, komposit, perak, tembaga, zeolite

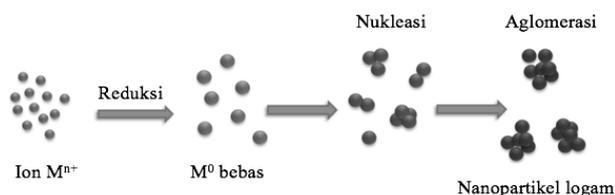
PENDAHULUAN

Nanopartikel mengacu pada ukuran partikel 1–100 nm. Ukurannya yang kecil meningkatkan sifat fisis, kimiawi, dan biologisnya (misalnya sifat mekanik, sifat biologis, aktivitas katalitik, konduktivitas termal dan listrik, serapan optik dan titik leleh) dan berpotensi mengurangi kuantitas yang digunakan (Irvani, 2011; Scott *et al.*, 2017). Sintesis nanopartikel dapat melalui 2 cara, yaitu cara *top-down* dan *bottom-up* (Ahmed *et al.*, 2015; Pacioni *et al.*, 2015). Sintesis nanopartikel *top-down* merupakan proses pemecahan kristal partikel besar menjadi potongan-potongan kecil (Gulsun *et al.*, 2009), sedangkan *bottom-up* merupakan cara merangkai atom atau molekul dan menggabungkannya melalui reaksi kimia untuk membentuk nanostruktur (Greiner, 2009). Namun, metode sintesis secara *bottom-up* lebih diminati karena memiliki beberapa kelebihan, antara lain lebih ekonomis, mudah, serta banyaknya variasi reduktor yang dapat

digunakan (Fouda, 2012). Nanopartikel menunjukkan ukuran dan bentuk yang bergantung pada sifatnya, menarik untuk aplikasi mulai dari *biosensing* dan katalis untuk optik, transistor komputer, elektrometer, sensor kimia, dan aktivitas antimikrob atau antibakteri (Irvani, 2011).

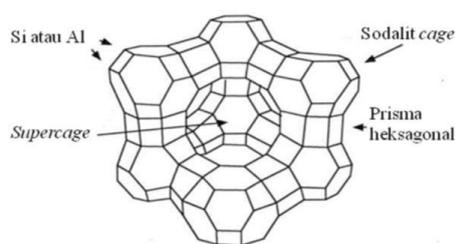
Nanopartikel oksida perak adalah material terkenal yang memiliki aplikasi luas di bidang katalisis oksidasi, sensor, dan sel bahan bakar (Hosseinpour-Mashkani dan Ramezani, 2014). Nanopartikel oksida tembaga banyak digunakan di bidang katalisis, superkonduktor, dan keramik sebagai jenis bahan anorganik yang penting (Singh *et al.*, 2016). Tembaga memiliki keunggulan seperti bioavailabilitasnya yang tinggi dan biaya yang lebih murah dibandingkan dengan perak. Nanopartikel oksida perak dan tembaga dapat disintesis melalui reaksi reduksi kimia, seperti reaksi Tollens. Prinsip sintesis nanopartikel melalui reduksi kimia ialah reduksi ion logam atau kompleks logam menjadi spesi M^0 yang memiliki ukuran pada rentang nano. Tahap

pembentukan nanopartikel secara umum terdiri atas tahap reduksi, nukleasi, serta aglomerasi (Gambar 1). Formaldehida dapat digunakan untuk mereduksi kompleks perak-amina (Demchenko dan Belkin, 2011) dan kompleks tembaga-amina (Jusys dan Vaskelis, 1992). Kompleks logam amina inilah yang akan dimanfaatkan untuk membentuk komposit zeolit X/oksida perak dan tembaga. Komposit ini diharapkan memiliki kemampuan adsorpsi lebih baik daripada zeolit X.



Gambar 1 Tahap pembentukan nanopartikel melalui reduksi

Terdapat beberapa jenis dari zeolit, yaitu sintetik, alami, dan termodifikasi. Zeolit termodifikasi (komposit) dan sintetik memiliki kelebihan dalam hal kemurnian, ukuran pori yang seragam, dan kemampuan pertukaran ion yang lebih baik daripada zeolit alam (Fanta *et al.*, 2019). Zeolit X memiliki komposisi kimia yang khas, yaitu $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ (Sarbak *et al.*, 1993). Zeolit X biasanya disintesis dalam bentuk natrium dengan rasio Si / Al 1–1,5, sehingga sangat hidrofilik, dan ukuran pori-pori yang diperkirakan dari struktur kristalnya adalah 0.74 nm (Li *et al.*, 2012). Zeolit X termasuk dalam zeolit struktural Faujasit (Gambar 2). Zeolit biasa digunakan sebagai penukar ion (Yokoi, 2016), penjerap, dan katalis (Li *et al.*, 2012). Tren ke arah aplikasi yang lebih maju menciptakan kebutuhan untuk mengontrol sifat fisik dan kimia dari zeolit dengan cara modifikasi (Warzywoda *et al.*, 2000). Modifikasi zeolit sudah banyak dilakukan, salahsatunya dimodifikasi dengan logam transisi seperti perak atau tembaga untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi serta sebagai bakterisida (Krishnani *et al.*, 2012).



Gambar 2. Struktur Faujasit

Pada penelitian ini akan diuji kemampuan adsorpsi komposit zeolit dengan oksida logam. Bahan yang digunakan sebagai model untuk adsorpsi yaitu gas amonia. Amonia adalah zat yang tidak berwarna, berdifusi pada tekanan 760 mmHg, dengan bau yang tidak sedap serta berbahaya pada konsentrasi lebih dari 50 ppm. Gas ini digunakan secara luas di industri kimia. Penjerapan amonia melalui zeolit alam dan modifikasi telah menarik banyak perhatian dan minat (Asilian *et al.*, 2004). Penelitian ini melakukan modifikasi pada zeolit dengan cara menambahkan zeolit pada sintesis nanopartikel oksida perak dan tembaga melalui reaksi Tollens serta mengamati morfologi dari komposit yang dihasilkan. Kompleks logam

pada pereaksi Tollens akan menggantikan natrium pada zeolit kemudian akan direduksi oleh formaldehida sehingga membentuk nanopartikel oksida logam. Komposit zeolit X/oksida perak atau zeolit X/oksida tembaga diharapkan memiliki kemampuan mengadsorpsi gas amonia yang lebih baik dibandingkan zeolit X murninya. Penelitian ini bertujuan menyintesis nanopartikel oksida perak, oksida tembaga, serta komposit zeolit X/oksida perak dan zeolit X/oksida tembaga melalui reaksi Tollens, mengamati morfologi komposit yang terbentuk, serta menguji kemampuan adsorpsinya terhadap gas amonia.

BAHAN DAN METODE

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan yaitu seperangkat alat kaca laboratorium kimia, vial kaca (3.5, 10, dan 50 mL), neraca analitik (Precissa XT 220 A), mikropipet (Nichipet EX), hotplate (Torrey Pines Scientific), termometer inframerah (Meterk), sentrifuse (Hermle Labnet Z206A), oven (Mettler), detektor gas portabel (XP- 329m), gas sampling (Kitagawa Gastec), tabung pendeteksi gas amonia (Kitagawa Gastec) dan mikroskop pemayar elektron (SEM) (Jeol JSM-IT300). Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu zeolit X komersial, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BDH Chemical), dan AgNO_3 (Kanto Chemical). Bahan lain yang digunakan, yaitu akuades, etanol, NaOH, NH_4OH (BDH Chemical), dan formaldehida.

Prosedur Penelitian

Sintesis Nanopartikel Oksida Perak dan Oksida Tembaga melalui Reaksi Tollens

Prekursor berupa AgNO_3 10 mM dan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 mM disiapkan untuk mendapatkan nanopartikel perak oksida dan tembaga oksida. Larutan prekursor dibuat menjadi berbagai variasi konsentrasi, yaitu 0.05, 1.25, 2.50, 5.00, dan 10.00 mM sebanyak 2 mL dan kemudian masing-masing dimasukkan ke dalam tabung reaksi sesuai label. Selanjutnya dua tetes NaOH 0.4 M dan ± 10 tetes NH_4OH 10 mM ditambahkan ke dalam masing-masing tabung reaksi. Setelah itu, pada masing-masing tabung reaksi ditambahkan sebanyak dua tetes formaldehida : akuades (v/v) (1:24) lalu dipanaskan pada penangas air 100 °C selama 10 menit. Tabung sampel dipindahkan dari penangas air dan didiamkan hingga mencapai suhu ruang kemudian dibilas menggunakan etanol untuk menghilangkan nitrat. Campuran dipindahkan ke tabung sentrifuse, lalu disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 10 menit. Supernatannya dibuang dan dibilas dengan akuades dan disentrifugasi kembali dengan kecepatan 3000 rpm selama 10 menit. Pembilasan dengan akuades dilakukan hingga pH larutan netral. Supernatan dipisahkan dari endapan. Setelah itu endapan nanopartikel ditambahkan dengan sedikit air dan dipindahkan ke dalam cawan petri untuk dikeringkan pada oven dengan suhu 105°C.

Rendemen Nanopartikel Perak dan Tembaga

Untuk perhitungan rendemen nanopartikel oksida

perak dan oksida tembaga digunakan konsentrasi precursor dan reaktan lainnya 10 kali lipat dari konsentrasi pada prosedur sintesis nanopartikel oksida perak dan oksida tembaga. Perbandingan precursor : akuades (v/v) yang digunakan, yaitu 1:0 dan dilakukan sebanyak triplo. Tiga buah cawan petri kosong diberi label dan ditimbang massanya yang dicatat sebagai massa awal. Sampel hasil sintesis yang sudah dicuci dipindahkan ke cawan petri yang sudah dicatat massanya lalu dikeringkan dalam oven dengan suhu 105°C. Cawan petri berisi sampel kering ditimbang massanya dan dicatat sebagai massa akhir. Massa sampel percobaan (mp) dihitung menggunakan rumus:

$$Mp = \text{massa akhir} - \text{massa awal}$$

Keterangan : Mp = massa sampel hasil percobaan
 massa akhir = massa wadah dan sampel
 massa awal = massa wadah kosong

Sintesis Komposit Zeolit X/Oksida Perak dan Zeolit X/Oksida Tembaga

Sintesis ini dilakukan dengan menggunakan perbandingan precursor : akuades 1:3 dan 1:19 atau 2.5 dan 0.05 mM prekursor logam. Tahapan sintesis hampir sama dengan sintesis nanopartikel oksida perak dan oksida tembaga melalui reaksi Tollens. Namun, pada tahapan sintesis diberikan perlakuan tambahan yaitu dengan menambahkan zeolit X sebanyak 50 mg pada tahap-tahap tertentu. Perlakuan tambahan yang dimaksud terdapat tiga macam pada tabung reaksi yang berbeda. Pertama, penambahan zeolit dilakukan setelah prekursor disiapkan dan dilanjutkan hingga proses pengeringan dengan menggunakan oven (komposit 1). Pada komposit 1 prekursor logam akan bereaksi dengan NaOH dan NH₄OH lalu direduksi dengan formaldehida sehingga nanopartikel akan terbentuk di dalam rongga maupun permukaan zeolit. Penambahan zeolit kedua dilakukan setelah prekursor direaksikan dengan NaOH dan NH₄OH dan dilanjutkan hingga proses pengeringan dengan menggunakan oven (komposit 2). Pada komposit 2 prekursor logam tetap akan membentuk nanopartikel sehingga keberadaan nanopartikel akan lebih banyak pada permukaan zeolit dibandingkan dengan di dalam rongga zeolit. Penambahan zeolit ketiga dilakukan setelah proses larutan campuran prekursor logam, NaOH, NH₄OH, dan formaldehida dipanaskan pada penangas air 100 °C lalu dibilas dan dikeringkan (komposit 3). Pada komposit 3 logam sudah mulai terbentuk nanopartikel oksidanya sebelum ditambahkan dengan zeolit sehingga nanopartikel akan terbentuk pada permukaan zeolit. Setiap penambahan zeolit, larutan dihomogenkan. Selain itu, waktu pemanasan pada penangas air 100 °C dijadikan 20 menit dan kehomogenan larutan dijaga dengan cara dikocok.

Karakterisasi Komposit

Komposit yang dikarakterisasi hanya komposit 1 dan 3 dengan perbandingan precursor : akuades (v/v) 1:19. Komposit dilapisi dengan emas sebelum dikarakterisasi menggunakan SEM pada pembesaran 10,000 kali untuk mengetahui morfologinya.

Uji Adsorpsi Gas Amonia

Komposit yang diperoleh dan zeolit X masing-masing ditimbang sebanyak 15 mg ke dalam vial kaca 3.5 mL. Kemudian vial kaca yang berisi komposit dan zeolit X masing-masing dimasukkan ke dalam vial kaca 50 mL, lalu mulut vial diolesi dengan vaselin dan ditutup dengan rapat. Sebanyak 5 µL NH₃ 3.57% diinjeksikan ke dalam vial kaca 50 mL kosong (blangko) serta yang berisi komposit dan zeolit X kemudian didiamkan selama 2 jam. Detektor gas portabel dinyalakan lalu ditunggu hingga stabil. Setelah 2 jam, tutup vial 50 mL dibuka kemudian ujung detektor dimasukkan ke dalam vial dan ditunggu hingga angka pada layar nilainya turun. Angka tertinggi sebelum nilainya turun dicatat sebagai tingkat gas NH₃ yang terdapat pada vial kaca 50 mL. Selanjutnya, kadar gas NH₃ (ppm) pada percobaan diukur menggunakan gas sampling dan tabung pendeteksi gas amonia. Persen adsorpsi dihitung menggunakan rumus:

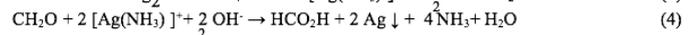
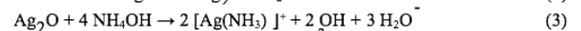
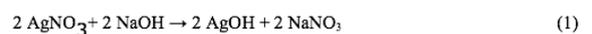
$$\% \text{Adsorpsi} = \left(\frac{A_0 - A_s}{A_0} \right) \times 100\%$$

Keterangan : A₀ = Gas NH₃ pada vial kaca 50 mL Kosong
 A_s = Gas NH₃ pada vial kaca 50 mL Komposit atau zeolit

HASIL DAN PEMBAHASAN

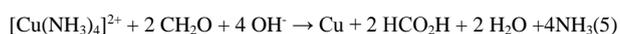
Sintesis Nanopartikel Oksida Perak dan Oksida Tembaga melalui Reaksi Tollens

Prekursor untuk sintesis nanopartikel oksida perak berupa AgNO₃ 10 mM (tidak berwarna) ketika ditambahkan dengan NaOH membentuk AgOH (1), namun AgOH kurang stabil sehingga AgOH berubah menjadi endapan Ag₂O yang berwarna coklat (2). Endapan coklat ini setelah ditambahkan NH₄OH membentuk kompleks perak diamina ditandai dengan larutan kembali menjadi tidak berwarna (3), kompleks inilah yang disebut sebagai pereaksi Tollens yang akan membentuk cermin perak ketika direaksikan dengan gugus aldehida, aldehida aromatik, dan α-hidroksil keton (Benet *et al.*, 2011). Formaldehida akan mereduksi pereaksi Tollens sehingga terbentuk endapan berupa cermin perak (4). Namun, ketika campuran diberikan pemanasan menggunakan penangas air dengan suhu sekitar 100 °C, endapan perak tidak terbentuk pada dinding wadah reaksi melainkan terbentuk menjadi koloid dengan pH 11. Reaksi yang terlibat adalah sebagaiberikut:

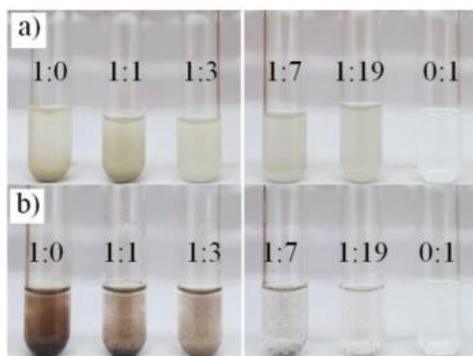


Sintesis nanopartikel oksida tembaga melalui reaksi Tollens yang dimaksud dalam sintesis ini, yaitu pembentukan nanopartikel tembaga melalui proses reaksi pembentukan pereaksi Tollens lalu direduksi dengan formaldehida. Prekursor yang digunakan dalam sintesis ini, yaitu Cu(NO₃)₂.3H₂O. Proses yang dilakukan sama dengan sintesis nanopartikel oksida perak melalui reaksi Tollens. Prekursor ditambahkan NaOH sehingga membentuk koloid berwarna biru seulas. Selanjutnya, koloid

ditambahkan dengan NH_4OH membentuk koloid berwarna biru yang sedikit lebih pekat. Hal ini berbeda dengan reaksi yang terjadi saat pembentukan kompleks perak amina yang koloidnya berubah dari kecoklatan menjadi tidak berwarna. Namun, hal ini sesuai dengan senyawa yang terbentuk, yaitu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ yang memiliki warna biru (El-Dien *et al.*, 2005). Selanjutnya kompleks yang terbentuk direduksi (5), sehingga terbentuk endapan berwarna coklat yang mengindikasikan terbentuknya nanopartikel tembaga (Yu *et al.*, 2009). Reaksi kompleks Cu dengan formaldehida menurut Jusys dan Vaskelis (1992), sebagai berikut:



Hasil sintesis nanopartikel oksida perak pada beberapa pengenceran dengan akuades secara visual memiliki perbedaan yang kurang baik (Gambar 3a). Namun, hasil sintesis nanopartikel oksida tembaga yang diperoleh dari berbagai pengenceran memiliki perbedaan visual yang baik (Gambar 3b). Penggunaan prekursor yang semakin sedikit akan menurunkan endapan logam yang terbentuk. Hal ini dikarenakan prekursor merupakan sumber logam dari sintesis yang dilakukan, sehingga ketika sumber logam yang digunakan semakin sedikit maka partikel logam yang didapatkan juga akan menjadi lebih sedikit. Seharusnya perbandingan 1:0 pada nanopartikel perak memiliki warna yang lebih pekat karena menghasilkan nanopartikel yang lebih banyak dibandingkan dengan perbandingan yang lainnya. Namun, partikel yang diperoleh menggumpal ketika sudah mengendap sepenuhnya, sehingga sulit untuk dihomogenkan kembali.



Gambar 3. Koloid nanopartikel oksida perak (a) dan oksida tembaga (b)

Proses penggumpalan nanopartikel ini biasa disebut aglomerasi merupakan tahap ketika tiap inti dari nanopartikel yang telah terbentuk kemudian saling bertumpuk secara spontan membentuk agregat yang berukuran lebih besar. Ketika nanopartikel oksida perak beraglomerasi, rasio luas permukaan terhadap volume yang dimiliki nanopartikel oksida perak semakin kecil, sehingga dapat menurunkan sifat dan aktivitas dari nanopartikel oksida perak tersebut. Tahap ini perlu dihindari agar mendapatkan ukuran nanopartikel yang lebih kecil. Salah satu cara untuk menghindari proses aglomerasi ialah dengan penambahan agen penstabil seperti senyawa surfaktan. Salah satu senyawa surfaktan yang pernah digunakan pada sintesis nanopartikel perak melalui pereaksi Tollens adalah natrium di(2-etilheksil)

sulfosuksinat (AOT) (Kienskaya *et al.*, 2011). Pada sintesis yang dilakukan tidak digunakan agen penstabil sehingga nanopartikel yang dihasilkan mengalami aglomerasi. Selain mengalami aglomerasi, nanopartikel logam yang dihasilkan dapat mengalami oksidasi. Konsentrasi oksigen dalam air hanya 1%, sedangkan pada udara 21%. Ketika air dan udara berinteraksi, perbedaan konsentrasi oksigen yang signifikan menyebabkan sebagian molekul oksigen di udara larut ke dalam air (Mortimer 1981). Salah satu cara agar tidak terdapat oksigen terlarut dalam air ialah, dengan cara mengalirkan gas N_2 (Butler *et al.*, 1994). Namun, sintesis nanopartikel dilakukan tanpa penggunaan gas N_2 . Hal ini menyebabkan nanopartikel logam akan teroksidasi menjadi bentuk oksida logamnya.

Pemahaman tentang proses oksidasi logam merupakan kepentingan mendasar dan juga praktis karena stabilitas lingkungan mereka serta untuk pemrosesan lebih lanjut dari struktur nano berbasis oksida logam. Secara termodinamis, hampir semua logam memiliki kecenderungan teroksidasi. Hal ini terjadi karena proses oksidasi logam tergantung pada perubahan energi bebas Gibbs yang disebabkan oleh pembentukan oksida pada suhu tersebut. Secara umum, oksidasi termal adalah proses kimia yang kompleks, di mana oksida terbentuk di lingkungan beroksigen pada suhu tinggi. Bentuk paling sederhana dari oksidasi termal logam dapat terjadi bahkan pada suhu kamar, ketika logam terkena oksigen atau udara sekitar sehingga lapisan tipis oksida terbentuk. Setelah itu, pertumbuhan oksida melambat dan secara efektif berhenti dalam beberapa nanometer karena terlalu sedikit energi atom oksigen untuk berdifusi melalui lapisan oksida asli yang sudah terbentuk pada suhu kamar (Choudhary *et al.*, 2018). Perubahan energi bebas Gibbs pada perak dan tembaga menjadi bentuk oksidanya memiliki nilai yang negatif berturut-turut, yaitu sebesar -7.363 J (Nyk dan Onderka, 2012) dan -153.558 J (Korzhavyi dan Johansson, 2010). Hal inilah yang menjadi alasan terbentuknya oksida perak dan oksida tembaga dalam sintesis nanopartikel oksida perak dan tembaga melalui reaksi Tollens.

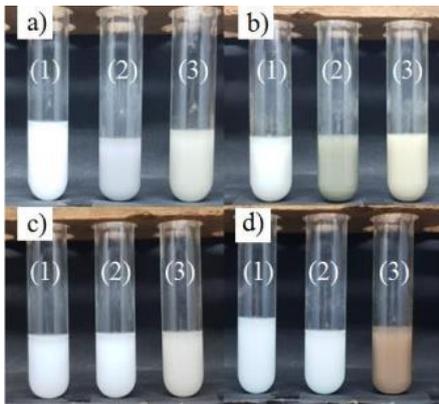
Rendemen Nanopartikel

Kimiawan membutuhkan pengukuran yang menunjukkan seberapa sukses suatu reaksi. Pengukuran ini disebut persentase hasil atau rendemen (Bewick *et al.*, 2019). Nanopartikel oksida perak dan tembaga yang dihasilkan memiliki rata-rata massa sebanyak 4.2 dan 6.9 mg. Massa teoritis untuk masing-masing nanopartikel berdasarkan stoikiometrinya sebanyak 10.8 dan 12.7 mg. Rendemen yang didapatkan masing-masing nanopartikel sebesar 33.87% dan 43.13%.

Komposit Zeolit X/Oksida Perak dan Zeolit X/Oksida Tembaga

Komposit zeolit X/oksida perak dan zeolit X/oksida tembaga dibuat dengan menambahkan zeolit pada proses sintesis nanopartikel logam. Penambahan zeolit dilakukan pada saat setelah prekursor ditambahkan (komposit 1), terbentuknya kompleks logam-amina (komposit 2), dan setelah pemanasan (komposit 3) ketika nanopartikel sudah terbentuk. Prekursor yang digunakan pada sintesis komposit, yaitu precursor : akuades (v/v) 1:3 dan 1:19.

Perbandingan 1:3 dipilih karena nanopartikel yang dihasilkan cukup banyak sedangkan perbandingan 1:19 dipilih karena menghasilkan nanopartikel yang paling sedikit, sehingga hasil komposit yang diperoleh dapat dibandingkan antara jumlah nanopartikel logam dalam komposit terhadap kemampuannya dalam mengadsorpsi gas amonia. Zeolit X murni memiliki wujud serbuk berwarna putih sehingga ketika dilarutkan dalam air membentuk koloid berwarna putih. Komposit-komposit yang dihasilkan dalam bentuk koloid memiliki warna yang berbeda-beda (Gambar 4).



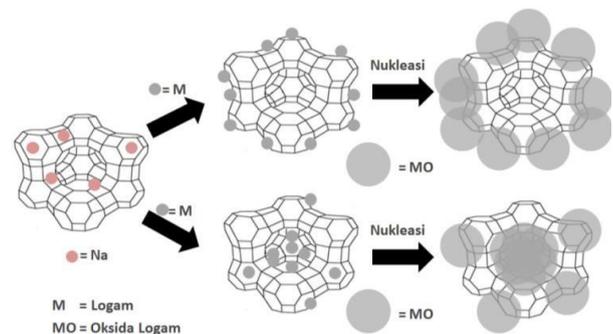
Gambar 4. Koloid komposit Ag 1:19 (a), Ag 1:3 (b), Cu 1:19 (c), dan Cu 1:3 (d). Penambahan zeolit X setelah precursor (1), NH₄OH (2), dan pemanasan (3)

Koloid komposit 1 memiliki warna putih yang sama dengan warna koloid zeolit X murni. Setelah dikeringkan, warna komposit tetap berwarna putih yang menunjukkan tidak terbentuknya oksida perak atau tembaga di bagian luar zeolit namun di dalam rongga zeolit. Pada komposit 1, penambahan zeolit saat sintesis dilakukan setelah prekursor. Pada tahap ini, perak dan tembaga masih berukuran atomik, sehingga dapat memasuki rongga-rongga pada zeolit melalui reaksi pertukaran kation. Prekursor yang sudah berada dalam rongga, ketika ditambahkan dengan NaOH dan NH₄OH dan dihomogenkan akan terbentuk kompleks logam-amina di dalam rongga-rongga zeolit. Logam prekursor dalam bentuk ion yang berada dalam rongga-rongga zeolit akan menggantikan kation natrium yang sudah terikat dalam zeolit. Selanjutnya kation logam prekursor akan bereaksi dengan NaOH dan NH₄OH membentuk kompleks logam yang terikat dalam rongga-rongga zeolit. Kompleks yang terikat dalam zeolit kemudian direduksi oleh formaldehida sehingga membentuk nanopartikel oksida perak dan oksida tembaga di dalam zeolit (Gambar 5).

Koloid komposit 2 oksida perak memiliki warna agak keabu-abuan (Gambar 4a.2) sedangkan pada koloid komposit 2 oksida tembaga memiliki warna putih (Gambar 4c.2). Perbedaan pada komposit 1 dengan komposit 2, yaitu pada proses penambahan zeolit, dimana pada komposit 2, penambahan zeolit dilakukan setelah prekursor menjadi kompleks logam-amina. Prekursor dan kompleks logam-amina memiliki memiliki kesamaan, di mana prekursor dan kompleks logam-amina memiliki muatan positif. Pada komposit 2, saat penambahan zeolit pada larutan kompleks logam-amina, kation natrium pada zeolit akan langsung digantikan oleh kompleks logam-amina, menyebabkan

nanopartikel dapat terbentuk baik di dalam rongga ataupun di luar permukaan zeolit. Pada komposit 2 oksida perak dan tembaga memiliki warna yang berbeda dikarenakan perak dan tembaga berada dalam satu golongan, namun perak terletak dibawah tembaga pada tabel periodik, sehingga perak memiliki ukuran atom yang lebih besar dibandingkan tembaga. Karena ukuran atom perak yang lebih besar, ketika perak membentuk kompleks dengan amina maka ukurannya akan lebih besar dibandingkan tembaga. Pada oksida perak, terdapat nanopartikel yang terbentuk pada permukaan luar zeolit karena pada rongga-rongga zeolit pada komposit 2 oksida perak lebih cepat terisi penuh dibandingkan dengan komposit 2 oksida tembaga. Nanopartikel oksida perak pada permukaan zeolit ini yang menyebabkan warna koloid menjadi abu-abu pada komposit 2 oksida perak.

Koloid komposit 3 oksida perak memiliki warna abu-abu (Gambar 4a.3) dan krem (Gambar 4b.3) sedangkan pada koloid komposit 3 oksida tembaga memiliki warna putih kecoklatan (Gambar 4c.3) dan coklat (Gambar 4d.3). Perbedaan warna pada sesama logam ini dikarenakan perbedaan konsentrasi yang digunakan. Ketika konsentrasi semakin tinggi maka warna yang dihasilkan akan semakin pekat. Warna-warna ini terbentuk karena pada komposit 3, penambahan zeolit dilakukan setelah proses pemanasan, di mana nanopartikel logam sudah terbentuk dalam koloid. Ketiga jenis komposit ini dikeringkan pada oven bersuhu 105 °C. Zeolit X sendiri memiliki komposisi kimia yang khas, yaitu Na₈₆(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆·264H₂O (Sarbak *et al.*, 1993), sehingga padatan komposit yang diperoleh memiliki tekstur agak liat karena terdapat air (H₂O) pada zeolitX.

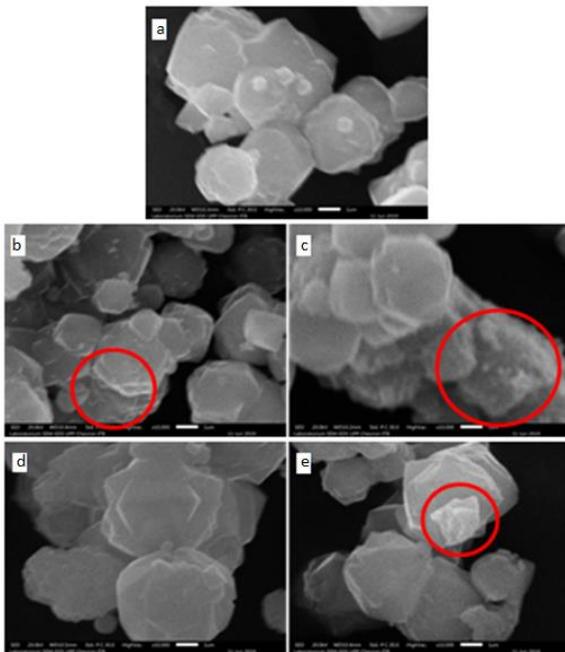


Gambar 5 Mekanisme pembentukan komposit zeolit X/oksida logam

Karakterisasi pada Zeolit X dan Komposit Zeolit X/Oksida Perak dan Zeolit X/Oksida Tembaga

Bentuk dari zeolit X yang digunakan adalah oktahedral (Chen *et al.*, 2012) dengan keseragaman ukuran yang cukup baik. Komposit yang memiliki kemampuan adsorpsi terbaik, yaitu perbandingan precursor : akuades 1:19. Karakterisasi dengan SEM dilakukan pada komposit 1 dan 3. Komposit 2 tidak dilakukan karakterisasi karena tahapan penambahan zeolit mirip dengan komposit 1, yaitu zeolit ditambahkan sebelum nanopartikel oksida logam terbentuk. Hasil dari SEM dengan perbesaran 10000 kali menunjukkan terdapatnya perbedaan pada permukaan zeolit pada sampel yang tidak terlalu signifikan (Gambar 6). Namun, bila diperhatikan dengan seksama permukaan komposit lebih kasar dibandingkan dengan zeolit X murni.

Permukaan pada komposit 3 oksida perak cenderung lebih kasar dibandingkan dengan komposit 1 oksida perak. Pada komposit 1 oksida tembaga tidak terlihat perbedaan dengan zeolit X murni padapermukaannya, sedangkan pada komposit 3 oksida tembaga permukaannya lebih kasar dibandingkan dengan zeolit X murni. Komposit 1 oksida perak dan tembaga memiliki permukaan yang lebih halus dibandingkan dengan komposit 3. Hal ini dikarenakan pada komposit 1, nukleasi terjadi dalam rongga zeolit sehingga nanopartikel terbentuk di dalam rongga zeolit. Namun, pada komposit 3 nanopartikel oksida logam sudah terbentuk sebelum ditambahkan zeolit, sehingga oksida logam akan terikat pada permukaan luar zeolit saja karena nanopartikel oksida logam memiliki ukuran yang lebih besar dibandingkan dengan rongga-rongga zeolite.



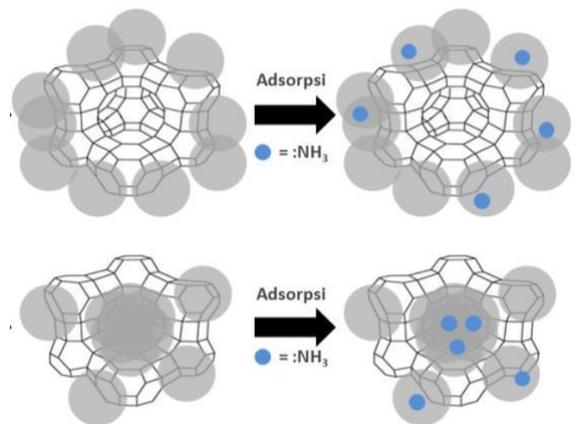
Gambar 6. Foto SEM perbesaran 10000 kali pada zeolit X (a), komposit 1 Ag (b), komposit 3 Ag (c), komposit 1 Cu (d), dan komposit 3 Cu (e)

Adsorpsi Gas Amonia pada Zeolit X dan Komposit Zeolit X/Oksida Perak dan Zeolit X/Oksida Tembaga

Amonia banyak digunakan dalam industri kimia sebagai bahan baku untuk sintesis berbagai bahan kimia. Pemisahan gas amonia dengan cara adsorpsi dan pemulihan untuk digunakan kembali sudah diketahui, tetapi prosesnya belum diterapkan secara luas. Masalah dengan pemisahan gas amonia terkait dengan selektivitas, kapasitas, dan pemulihan adsorben. Khususnya pemulihan yang merupakan properti penting untuk aplikasi industri apa pun, karena amonia diadsorpsi sangat kuat pada banyak adsorben. Sebagian besar aplikasi terkait dengan pemisahan amonia dari aliran gas dalam proses pembuatan amonia, dimana zeolit, alumina, silika gel, dan karbon aktif dapat digunakan sebagai adsorben (Helminen *et al.*, 2000).

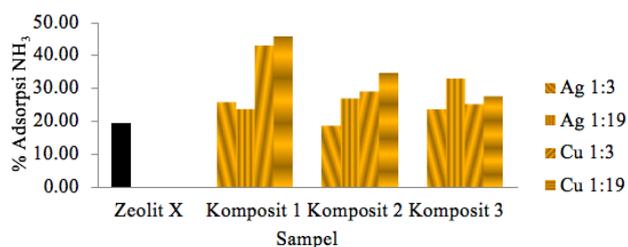
Zeolit merupakan senyawa berpori yang dapat digunakan sebagai adsorben. Pori-pori yang dimiliki oleh zeolit menyebabkan luas permukaan yang dimiliki zeolit besar. Proses adsorpsi gas didasarkan pada keseimbangan senyawa gas pada permukaan adsorben (Helminen *et al.*,

2001). Zeolit X memiliki kandungan natrium yang tinggi (Franus, 2012). Natrium dalam zeolit digantikan oleh oksida perak dan oksida tembaga yang dihasilkan melalui reaksi Tollens. Ikatan antara oksida logam dengan zeolit membuat zeolit bersifat sebagai asam lewis, yaitu akseptor pasangan elektron bebas. Amonia termasuk dalam klasifikasi VSEPR AX₃E memiliki satu pasangan elektron bebas sehingga berbentuk segitiga piramida dan bersifat sebagai basa lewis, yaitu sebagai donor pasangan elektron bebas. Ketika gas amonia teradsorpsi oleh komposit, pasang elektron bebas milik gas amonia akan berikatan secara koordinasi dengan oksida logam pada komposit atau bahkan dapat berikatan dengan Si atau Al pada zeolit itu sendiri. Namun, ketika jumlah nanopartikel berlebih, permukaan zeolit akan tertutupi oleh nanopartikel oksida logam, sehingga amonia terikat pada oksida logam dan tidak terikat pada Si dan Al pada zeolit (Gambar 7).



Gambar 7 Mekanisme adsorpsi gas amonia pada komposit zeolit X/oksida logam

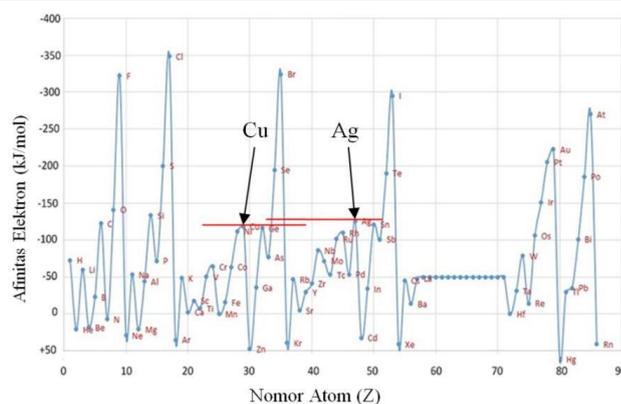
Pengujian kemampuan adsorpsi gas amonia zeolit X dan komposit zeolit X/oksida logam, amonia 3.57% diinjeksikan pada vial kaca 50 mL dan didiamkan selama 2 jam agar terjadi perubahan fase air menjadi gas sehingga dapat diukur menggunakan detektor gas portabel. Tingkat amonia pada vial blangko dan sampel berturut-turut adalah 280 dan 225. Kadar amonia sebelumnya telah diukur menggunakan gas sampling dan tabung pendeteksi gas amonia, didapatkan kadar amonia sebesar 500 ppm. Zeolit X murni dapat mengadsorpsi amonia sebanyak 19,64%. Komposit yang dihasilkan memiliki kemampuan mengadsorpsi gas amonia lebih baik dibandingkan zeolit murninya. Komposit zeolit X/oksida perak memiliki kecenderungan mengadsorpsi gas amonia yang meningkat seiring penambahan zeolit setelah prekursor (komposit 1) hingga penambahan zeolit setelah pemanasan (komposit 3) sedangkan komposit zeolit X/oksida tembaga memiliki kecenderungan mengadsorpsi gas amonia yang menurun seiring penambahan zeolit setelah prekursor hingga penambahan zeolit setelah pemanasan. Komposit zeolit X/oksida perak dan tembaga dengan kemampuan adsorpsi gas amonia terbaik dimiliki oleh perbandingan precursor : akuades (v/v) 1:19 (Gambar 8).



Gambar 8 Grafik persentase adsorpsi NH₃ setelah 2 jam pada zeolit X murni dan komposit. Penambahan zeolit X setelah prekursor (komposit 1), NH₄OH (komposit 2), dan pemanasan (komposit 3)

Adsorpsi gas amonia terbaik pada komposit 1 dan 2 dimiliki oleh komposit zeolit X/oksida tembaga. Komposit 1 dan 2, zeolit ditambahkan setelah prekursor dan setelah terbentuknya kompleks, sehingga nanopartikel terbentuk di dalam rongga-rongga zeolit. Ukuran oksida perak lebih besar dibandingkan dengan oksida tembaga, sehingga pada komposit 1 dan 2 zeolit X/oksida perak rongga-rongga zeolit tertutupi oleh nanopartikel oksida perak yang terbentuk dan menyebabkan sisi aktif untuk mengadsorpsi gas amonia berkurang karena luas permukaan zeolit menjadi lebih kecil. Namun, pada komposit 1 dan 2 zeolit X/oksida tembaga ukuran dari nanopartikel oksida tembaga lebih kecil dibandingkan oksida perak, sehingga rongga-rongga zeolit tidak tertutupi sepenuhnya. Hal ini menyebabkan sisi aktif untuk mengadsorpsi gas amonia lebih banyak pada komposit 1 dan 2 zeolit X/oksida tembaga, sehingga masing-masing kemampuan adsorpsinya meningkat sebanyak 2.33 dan 1.76 kali dari zeolit X murni.

Adsorpsi gas amonia terbaik pada komposit 3 dimiliki oleh komposit zeolit X/oksida perak. Komposit 3, zeolit ditambahkan setelah terbentuknya nanopartikel oksida logam, sehingga oksida logam akan terikat pada permukaan luar zeolit. Kemampuan adsorpsi pada komposit 3 dapat dikaitkan dengan afinitas elektron. Afinitas elektron sendiri merupakan energi yang dilepaskan ketika elektron ditambahkan ke atom gas untuk membentuk anionnya. Afinitas elektron yang semakin besar, akan semakin mudah untuk menerima elektron, sehingga afinitas elektron bisa mencerminkan kemampuan atom untuk mendapatkan elektron (Chang 2000). Afinitas elektron pada satu golongan meningkat dari atas ke bawah, sedangkan pada satu periode meningkat dari kiri ke kanan. Perak dan tembaga berada dalam satu golongan, di mana perak berada di bawah tembaga sehingga afinitas elektron perak sedikit lebih besar dibandingkan dengan tembaga (Gambar 9). Oleh sebab itu, komposit 3 zeolit X/oksida perak memiliki kemampuan mengadsorpsi gas amonia yang paling tinggi. Kemampuan adsorpsi gas amonia pada komposit 3 zeolit X/oksida perak lebih tinggi 1.67 kali dibandingkan zeolit X murni.



Gambar 2 Grafik hubungan antara afinitas electron dengan nomor atom (Bassi et al., 2019)

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Sintesis komposit zeolit X/oksida perak dan tembaga melalui reaksi Tollens telah berhasil dilakukan. Rendemen nanopartikel oksida perak sebesar 33.87% sedangkan rendemen nanopartikel oksida tembaga sebesar 43.13%. Kemampuan adsorpsi amonia pada komposit dengan penambahan zeolit setelah prekursor (komposit 1) dan setelah terbentuk kompleks (komposit 2) paling baik dimiliki oleh komposit zeolit X/oksida tembaga, sedangkan kemampuan adsorpsi amonia pada komposit dengan penambahan zeolit setelah pemanasan (komposit 3) dimiliki oleh komposit zeolit X/oksida perak. Kemampuan komposit dalam mengadsorpsi gas amonia bergantung pada banyaknya oksida logam yang terkandung dalam zeolit. Komposit mampu meningkatkan adsorpsi amonia hingga 2 kali lipat dari zeolit murninya. Komposit memiliki permukaan yang lebih kasar dibandingkan dengan zeolit murni.

Saran

Optimasi pada waktu pemanasan menggunakan penangas air serta penggunaan agen penstabil saat sintesis. Karakterisasi bentuk dan ukuran komposit dengan instrument lain seperti transmission electron microscope (TEM) disarankan agar didapatkan data pertumbuhan nanopartikel oksida perak dan oksida tembaga dalam rongga-rongga zeolit X, serta disarankan juga untuk membuat system adsorpsinya.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmed, S., M. Ahmad, B.L. Swami and S. Ikwam. 2015. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *Journal of Advance Research*, 7(1): 1–12.
- Asilian, H., S.B. Mortazavi, H. Kazemian, S. Phaghiehzadeh, S. Shahtaheri and M. Salem. 2004. Removal of ammonia from air, using three iranian natural. *Iranian Journal Public Health*, 33(1): 44 - 51.

- Balkus Jr, K.J. and T.L. Kieu. 1991. The preparation and characterization of an x-type zeolite. *Protocole 901*, 68(10): 875–877.
- Bassi, H., N. Shas, S. Chu and J. Clark. 2019. Electron Affinity. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Electron_Affinity](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Electron_Affinity). Diakses pada 16 Juni 2019.
- Benet, W.E., G.S. Lewis, L.Z. Yang and D.E.P. Hughes. 2011. The mechanism of the reaction of the Tollens reagent. *Journal of Chemical Research*, 35(12): 675–677.
- Bewick, S., R. Parsons, T. Forsythe, S. Robinson and J. Dupon. 2019. 12.9: Theoretical Yield and Percent Yield. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_\(CK-12\)/12%3A_Stoichiometry/12.9%3A_Theoretical_Yield_and_Percent_Yield](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_(CK-12)/12%3A_Stoichiometry/12.9%3A_Theoretical_Yield_and_Percent_Yield). Diakses pada 15 Juni 2019.
- Butler, I.B., M.A.A. Schoonen and D.T. Rickard. 1994. Removal of dissolved oxygen from water: a comparison of four common techniques. *Pergamon*, 41(2): 221–215.
- Chang, R. 2000. *Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences*. University Science Books. California (US).
- Chen, D., X. Hu, L. Shi, Q. Cui, H. Wang and H. Yao. 2012. Synthesis and characterization of zeolite x from lithium slag. *Applied Clay Science*, 59-60(2017): 148–151.
- Choudhary, S., J.V.N. Sarma, S. Pande, S. Ababou-Girard, P. Turban, B. Lepine and S. Gangopadhyay. 2018. Oxidation mechanism of thin Cu films: a gateway towards the formation of single oxide phase. *AIP Advances*, 8(5): 1–16.
- Demchenko, O.A. and D.I. Belkin. 2011. Kinetics and mechanisms of the catalytic reactions of formaldehyde with copper oxides and a copper ion complex in aqueous alkali. *Kinetics and Catalysis*, 52(1): 26–33. ISSN: 0023–1584.
- El-Dien, F.A.N., M.A. Zayed, G.G. Mohamed and R.G. El-Nahas. 2005. Two spectrophotometric assays for dopamine derivatives in pharmaceutical products and in biological samples of schizophrenic patients using copper tetramine complex and triiodide reagent. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2005(1): 1–9.
- Fanta, F.T., A.A. Dubale, D.F. Bebizuh and M. Atlabachew. 2019. Copper doped zeolite composite for antimicrobial activity and heavy metal removal from waste water. *BMC Chemistry* 13, 44(2019): 1–12.
- Fouda, M.M.G. 2012. Antibacterial modification of textiles using nanotechnology, dalam Bobbarala V. A *Search For Antibacterial Agents Chapter 4*. InTechOpen [diunduh 2018 14 02].
- Franus, W. 2012. Characterization of x-type zeolite prepared from coal ash. *Polish Journal of Environmental Studies*, 21(2): 337–343.
- Greiner, R. 2009. Current and projected of nanotechnology in the food sector. *Journal of Brazilian Society of Food and Nutrition*, 34(1): 243–260. ISSN: 1519–8928.
- Gulsun, T., R.N. Gursoy and L. Oner. 2009. Nanocrystal technology for oral delivery of poorly water-soluble drug. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 34(1): 55–65. doi:10.2745/dd.30.92.
- Helminen, J., J. Helenius and E. Paatero. 2000. Comparison of sorbents and isotherm models for NH₃-gas separation by adsorption. *Alche Journal*, 46(8): 1541–1555.
- Helminen, J., J. Helenius and E. Paatero. 2001. Adsorption equilibria of ammonia gas on inorganic and organic sorbent at 298.15 K. *Journal Chemistry Engineering*, 46(2): 391–399.
- Hosseinpour-Mashkani, S.M. and M. Ramezani. 2014. Silver and silver oxide nanoparticles: synthesis and characterization by thermal decomposition. *Materials Letters*, 130(2014): 259–262.
- Irvani, S. 2011. Green synthesis of metal nanoparticles using plant. *Green Chemistry*, 13(1): 2638–2650.
- Jusys, Z. and A. Vaskelis. 1992. Mechanism of copper(II) reduction by formaldehyde studied by on-line mass spectrometry. *Langmuir*, 8(4): 1230–1231.
- Kienskaya, K.I., K.Y. Sigal, E.V. Il'yushenko, A.A. Kuzovkova, O.V. Yarovaya and V.V. Nazarov. 2011. Synthesis of silver metal nanodispersions using tollens reagent. *Colloid Journal*, 73(2): 294–295. doi: 10.1134/S1061933X11020049.
- Korzavyi, P.A. and B. Johansson. 2010. Thermodynamic properties of copper compounds with oxygen and hydrogen from first principles. *International Nuclear Information System*, 41(1): 1–28.
- Krishnani, K.K., Y. Zhang, L. Xiong, Y. Yan, R. Boopathy and A. Mulchandani. 2012. Bactericidal and ammonia removal activity of silver ion-exchanged zeolite. *Bioresource Technology*, 117(2012): 86–91. doi:10.1016/j.biotech.2012.04.044.
- Li, S., V.A. Tuan, J.L. Falconer and R.D. Noble. 2002. X-type zeolite membranes: preparation, characterization, and pervaporation performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 53(1): 59–70.
- Mortimer, C.H. 1981. The oxygen content of air-saturated fresh waters over ranges of temperature and atmospheric pressure of limnological interest. *Mitteilungen*, 22(1): 1–23.
- Nyk, J. and B. Onderka. 2012. Thermodynamics of oxygen

- in dilute liquid silver–tellurium alloys. *Monatshefte fuer Chemie*, 143(2012): 1219–1224.
- Pacioni, N.P., C.D. Borsarelli, V. Rey and A.V. Veglia. 2015. Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles. *Silver Nanoparticles Application*, 2015: 13–46.
- Sarbak, Z. 1993. Structural and thermal characterization of zeolite type x modified by successive ion exchange with cobalt and manganese cations. *Crystal Research Technology*, 28(7): 979–987.
- Scott, A., K.P. Vadalasetty, A. Chwalibog and E. Sawosz. 2017. Copper nanoparticles as an alternative feed additives in poultry diet: a review. *Nanotechnology Review 'Just Accepted' Papers*, 1(1): 1–50.
- Singh, J., G. Kaur and M. Rawat. 2016. A brief review on synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and its applications. *Journal of Bioelectronics and Nanotechnology*, 1(1): 1 – 9.
- Warzywoda, J., V. Maria, A.R. George, B. Nurcan, J. Raymond, L.S. Steven and S. Albert. 2000. Characterization of zeolites A and X grown in low earth orbit. *Journal of Crystal Growth*, 220(1): 150–160.
- Yokoi, T. 2016. Characterization of zeolites by advanced sem/stem techniques. *Scientific Instrument News*, 7(2016): 17–23.
- Yu, W., H. Xie, L. Chen, Y. Li Y and C. Zhang. 2009. Synthesis and characterization of monodispersed copper colloids in polar solvents. *Nanoscale Researh Letter*, 4(2009): 465–470.
- Zheng, Y., M.R. Mullen, J. Wang and P.K. Dutta. 2014. Interaction of ammonia with intrazeolitic silver ions: development of an ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193(2014): 542–551.
-