

ANALISIS KUMPULAN HIDROKSIL PERMUKAAN DAN TAPAK ASID ZEOLIT BETA DARIPADA ABU SEKAM PADI DENGAN KAEDAH SPEKTROSKOPI FTIR

DIDIK PRASETYOKO¹, SALASIAH ENDUD² & ZAINAB RAMLI³

Abstrak. Analisis permukaan ke atas kumpulan hidroksil dan keasidan zeolit adalah penting dalam menentukan keberkesanan zeolit sebagai mangkin heterogen yang baik. Kajian jenis kumpulan hidroksil dan sifat keasidan telah dijalankan ke atas zeolit beta (BEA) yang disintesis daripada abu sekam padi berhablur secara terus pada nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ antara 20 – 90 bagi campuran gel pada suhu 150°C . Penentuan kumpulan hidroksil dan keasidan diamati dengan menggunakan kaedah spektroskopi FTIR dan penjerapan piridina sebagai molekul pengesan sifat asid. Keputusan menunjukkan hasil sintesis yang dikalsinkan pada suhu 400°C untuk penguraian templat organik menyebabkan pembentukan kumpulan hidroksil bagi silanol terminal dan tapak cacat (3740 cm^{-1}), aluminium luar kerangka (3689 cm^{-1}), dan aluminium kerangka (3608 cm^{-1}). Semakin tinggi nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sampel, semakin bertambah nisbah kumpulan silanol berbanding hidroksil aluminium kerangka. Regangan hidroksil yang terikat pada aluminium kerangka beranjak kepada frekuensi yang lebih rendah dengan pertambahan nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ gel. Semua sampel menunjukkan kehadiran kedua-dua tapak asid Brønsted dan Lewis, dengan jumlah asid Brønsted berkurang dengan pertambahan nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Kata kunci: zeolit β ; abu sekam padi; kumpulan hidroksil; keasidan; penjerapan piridina.

Abstract. Surface analysis on the hydroxyl groups and their acid characteristic is important in order to determine the effectiveness of zeolites as catalyst. Study on the types of hydroxyl groups and acidity was carried out on zeolite beta (BEA), synthesized directly from crystalline rice husk ash at gel $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio between 20 – 90 and 150°C . FTIR spectroscopy – pyridine adsorption combined was used in the determination of hydroxyl groups and their acidity. Synthesised product calcined at 400°C for organic template decomposition resulted in the creation of hydroxyl of the type terminal silanol and defect hydroxyl (3740 cm^{-1}), non-framework aluminium (3689 cm^{-1}), and framework aluminium (3608 cm^{-1}). As the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio increased, the ratio of silanol to framework aluminium increased. Hydroxyl stretching of the hydroxyl group attached to framework aluminium shifted to lower frequency with the increasing of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ gel. All samples exhibit both Brønsted and Lewis acidic sites with decreasing amount of Brønsted acid as the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio increases.

Key words: zeolite β ; rice husk ash; hydroxyl group; acidity; pyridine adsorption.

1.0 PENDAHULUAN

Zeolit beta (BEA) disintesis pertama kali oleh Wadlinger *et al.* pada tahun 1967 [1], dan berpotensi sebagai mangkin asid pada berbagai-bagai tindak balas organik seperti pengalkilan, pengasilan, pengepoksidaan dan tindak balas hidrokarbon lain [2-5]. Pada

^{1,2&3} Jabatan Kimia, Fakulti Sains, Universiti Teknologi Malaysia, 81310, Skudai, Johor, Malaysia.

tindak balas pengasilan sebatian aromatik, zeolit beta menunjukkan keaktifan mangkin yang lebih aktif berbanding dengan zeolit Y (FAU) dan ZSM-5 [3]. Ini kerana zeolit beta mempunyai struktur terusan tiga dimensi dengan saiz liang besar yang setara dengan zeolit Y, dan mempunyai kandungan silika tinggi ($\text{Si/Al} > 7$).

Aktiviti zeolit beta sebagai mangkin heterogen adalah berasaskan kepada kewujudan tapak asid dalam bentuk kumpulan hidroksil. Namun tidak semua kumpulan hidroksil merupakan tapak asid. Kumpulan hidroksil seperti kumpulan silanol (Si-OH) terminal dan tapak cacat, kumpulan hidroksil jambatan (Si-OH-Al) bagi aluminium kerangka, kumpulan hidroksil bagi aluminium luar kerangka (Al-OH), dan kumpulan hidroksil yang diakibatkan oleh ikatan hidrogen merupakan antara kumpulan hidroksil yang biasa terdapat pada permukaan hablur kerangka aluminosilikat [6–14]. Hanya kumpulan hidroksil jambatan berguna sebagai mangkin asid kerana bersifat sebagai asid Brønsted. Asid Lewis juga memberi sumbangan dalam keaktifan mangkin, wujud dalam zeolit pada aluminium luar kerangka [6] dan pada tapak akibat pemutusan ikatan Al-O daripada kerangka aluminosilikat [15].

Pelbagai kaedah telah digunakan untuk menentukan kewujudan kumpulan hidroksil dan jenis tapak asid yang terdapat dalam zeolit. Kaedah nyahjerapan suhu terprogram (TPD) [7] yang biasanya menggunakan ammonia sebagai molekul pengesan asid, kaedah NMR [8-9], dan analisis terma [14] hanya dapat menentukan jumlah keseluruhan keasidan dan kekuatan keasidan, tetapi tidak boleh membezakan antara asid Lewis dan asid Brønsted. Berbeza dengan kaedah FTIR [6–14]. Selain daripada dapat menentukan jenis kumpulan hidroksil yang wujud daripada regangan hidroksil yang dicerap dalam spektrum IR, sifat kekuatan keasidan daripada setiap jenis hidroksil tersebut boleh ditentukan dengan menggunakan molekul pengesan yang sesuai.

Kertas kerja ini meneruskan kajian zeolit beta yang dihasilkan secara terus daripada hablur abu sekam padi bagi penentuan keasidan dan jenis kumpulan hidroksil yang terdapat dalam zeolit. Kaedah FTIR telah digunakan dan molekul bes piridina digunakan sebagai molekul pengesan. Kajian meliputi pengaruh suhu pengkalsinan sampel zeolit beta dan pengaruh nisbah Si/Al daripada hidrogen zeolit beta (H-BEA), pada regangan hidroksil. Seterusnya, kaedah penjerapan piridina dilakukan untuk menentukan jenis dan jumlah tapak asid daripada sampel H-BEA pada berbagai-bagai nisbah Si/Al .

2.0 EKSPERIMEN

2.1 Penyediaan sampel zeolit beta

Abu sekam padi (94%w/w SiO_2) diperoleh daripada kilang padi Bagan Serai, Perak digunakan secara terus sebagai sumber silika dalam mensintesis zeolit. Reagen lain adalah tetraetilammonium hidroksida (larutan 40%w/w TEAOH, Fluka Chimika), natrium aluminat (54% Al_2O_3 , 41% Na_2O , % jisim), natrium hidroksida (Merck) dan air.

Campuran tindak balas disediakan pada suhu bilik dengan menggunakan bahan-bahan yang diperlukan untuk mendapatkan jisim campuran sebanyak 50 g. Pertama, larutan natrium aluminat disediakan dengan mencampur natrium hidroksida, natrium aluminat dan air, dan dikacau sehingga larut. Ke dalam larutan ini ditambahkan larutan TEAOH dan abu sekam padi sambil dikacau dengan kuat menggunakan pengaduk magnet. Campuran yang disediakan ini mempunyai nisbah menurut mol oksida iaitu: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 - 90$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.25 - 0.70$; $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.2 - 0.7$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8.0 - 20.0$; dan $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.08 - 0.20$, (R adalah templat TEA^+). Seterusnya, campuran yang diperoleh dipindahkan ke autoklaf keluli, dan dipanaskan pada suhu 150°C , selama 6 hari. Setelah pemanasan hidroterma, pepejal yang terbentuk dituras dan dicuci dengan air sehingga pH neutral. Akhirnya, pepejal dikeringkan pada suhu 110°C semalam. Kemudian sampel dikalsinkan pada suhu 550°C selama 16 jam untuk menguraikan templat organik. Campuran tersebut dirujuk menurut nisbah mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sebagai sampel Si-20, Si-27, Si-45, dan Si-90. Pembentukan fasa zeolit beta dicirikan dengan menggunakan kaedah pembelauan sinar-X (XRD) dengan menggunakan model Diffractometer Siemens 5000 (sinaran Cu $K\alpha$ disediakan oleh monokromator grafit). Spektrum dirakam pada sudut 2θ antara 5° hingga 45° . Difraktogram sampel dibandingkan dengan pola puncak dari data piawai pembalauan sinar-X yang sedia ada.

Dalam penyediaan zeolit beta dalam bentuk proton (H-BEA), sampel yang telah dikalsin, dilakukan pertukaran ion dengan larutan amonium nitrat 1 M dengan nisbah zeolit kepada larutan 1:10 sambil dikacau pada suhu 80°C selama 4 jam. Penukarian ini diulangi sebanyak tiga kali, dan hasilnya dikeringkan pada suhu 110°C semalaman. Seterusnya sampel dalam bentuk NH_4 -BEA ini dikalsinkan pada suhu 550°C selama 4 jam pada kadar pemanasan 2°C per minut untuk menukarkannya kepada bentuk hidrogen, H. Sampel yang terhasil dirujuk sebagai sampel H-Si-20, H-Si-27, H-Si-45, dan H-Si-90.

2.2 Analisis kumpulan hidroksil dan sifat keasidan sampel

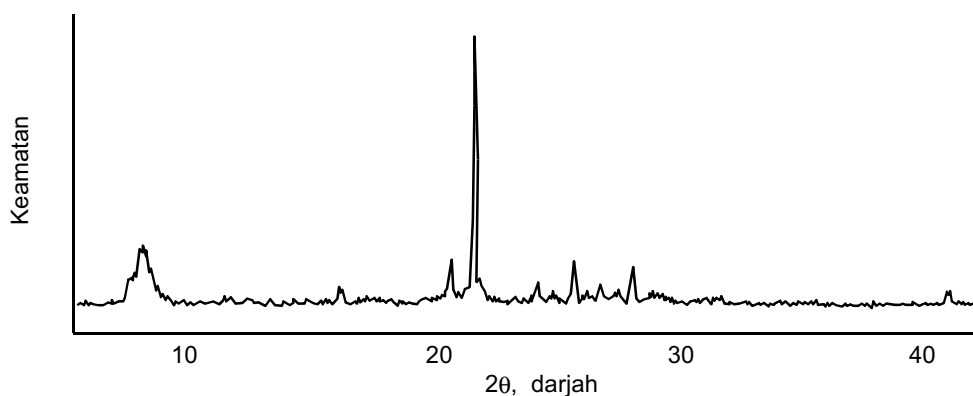
Spektrum inframerah untuk hidroksil dan penjerapan piridina daripada pepejal dirakam dengan spektro fotometer inframerah Fourier Transform Shimadzu model 8000, dengan resolusi 2 cm^{-1} , imbasan 10s pada suhu 20°C dalam julat nombor gelombang $4000-1300\text{ cm}^{-1}$. Sejumlah 10 mg sampel dihaluskan dengan menggunakan mortar dan dijadikan cakera tipis berdiameter 13 mm pada tekanan 5 tan selama 15 saat. Cakera diletakkan dalam pemegang sampel yang diperbuat daripada loyang, dan dimasukkan ke dalam sel daripada gelas kuarza yang lengkap dengan tingkap CaF_2 . Sel tersebut diletakkan ke dalam relau tiub dan dihubungkan dengan sistem vakum ($P = 1 \times 10^{-8}$ mbar). Bagi analisis kumpulan hidroksil permukaan, setiap sampel dipanaskan selama 5 jam pada suhu 100, 300 dan 400°C dalam vakum, dan spektrum inframerah dirakamkan bagi setiap peringkat suhu. Penjerapan piridina dilakukan pada suhu bilik kepada sampel yang telah dinyahhidratkan selama 6 jam pada suhu 400°C dalam

vakum. Seterusnya piridina dinyahjerap pada suhu 150, 350 dan 400°C selama 2 jam dalam vakum bagi setiap suhu. Spektrum inframerah dirakam bagi setiap suhu nyahjerapan piridina pada suhu bilik untuk menentukan ciri tapak asid Brønsted dan Lewis pada julat 1700–1400 cm^{-1} .

3.0 HASIL DAN PERBINCANGAN

3.1 Penentuan pembentukan fasa zeolit beta

Zeolit beta daripada abu sekam padi disintesis dengan menggunakan berbagai-bagai nisbah campuran tindak balas. Hasil pepejal putih yang didapati setelah dicuci dan dikeringkan dicirikan dengan kaedah pembelauan sinar-X untuk menentukan kandungan hablur daripada pepejal. Rajah 1 menunjukkan pola difraktogram XRD daripada sampel Si-20, yang menunjukkan puncak pada sudut 2θ , iaitu sekitar 7.8° , 16.5° , 21.4° , 22.5° , 25.3° , 26.9° , 28.8° , 29.5° , dan 43.5° , yang menunjukkan fasa hablur zeolit beta. Keputusan yang didapati bersesuaian dengan hasil daripada Perez-Periente, *et al.* [16]. Difraktogram yang sama didapati bagi sampel Si-27 dan Si-45 yang merupakan zeolit beta tulen (100%), manakala pada sampel Si-90 masih terdapat hablur daripada abu sekam padi yang mempunyai keamatan kecil (13% secara relatif). Menurut Higgins, *et al.* [17] zeolit beta diketahui mengandungi tapak cacat yang tinggi, yang nampak pada pelebaran puncak pada sudut rendah $2\theta = 7^\circ - 8^\circ$. Oleh kerana difraktogram sampel yang terhasil tidak kelihatan adanya “bonggol” pada sudut 2θ antara $15^\circ - 30^\circ$ menunjukkan sampel tidak mengandungi fasa amorfous [12]. Sampel dengan fasa zeolit beta selepas ini dirujuk sebagai BEA.

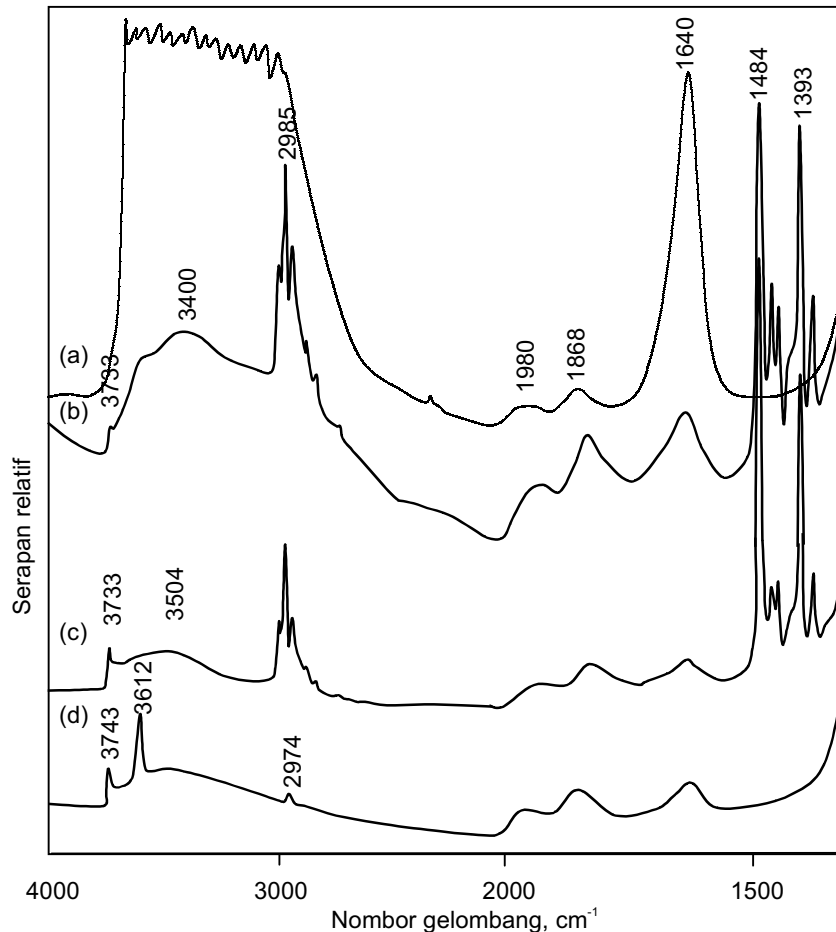


Rajah 1 Pola XRD daripada pepejal sampel Si-20.

3.2. Pencirian kumpulan hidroksil

Pengaruh suhu pengkalsinan

Pengaruh suhu penyahhidratan atau pengkalsinan sampel BEA selepas sintesis, terhadap jenis regangan hidroksil, dikaji dengan menggunakan kaedah spektroskopi FTIR pada nombor gelombang antara $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ dengan menggunakan sampel Si-20 (sampel zeolit beta sebelum dikalsin). Rajah 2 menunjukkan spektrum FTIR daripada sampel Si-20 pada pelbagai suhu penyahhidratan, manakala Jadual 1 menyenaraikan getaran jalur inframerah dan penetapan jalur daripada Rajah 2. Sebelum dipanaskan (Rajah 2a), sampel menunjukkan puncak lebar yang sangat kuat terpusat pada sekitar 3400 cm^{-1} dan puncak kuat pada 1640 cm^{-1} , yang masing-masing



Rajah 2 Spektrum FTIR daripada sampel Si-20 pada berbagai suhu pemanasan [(a) suhu bilik, (b) 100°C, (c) 300°C, dan (d) 400°C]

Jadual 1 Jalur inframerah sampel Si-20 pada pelbagai suhu pengkalsinan

Suhu, °C	Kumpulan hidroksil		(O-H) Air	Kerangka TO ₄ (T = Si, Al)	Templat C-H
	Si-(O-H) Terminal silanol	Si-(O-H)-Al Hidroksil jambatan			
25	-	-	3400 sk, lbr 640 sk, lbr	1980 l, lbr 1868 l, lbr	- -
100	3733 l	-	3400 s, lbr	1980 l, lbr 1868 l, lbr 1640 l, lbr	3015-2850 1500-1350 k, tjm
300	3733 l	-	-	1980 l, lbr 1868 l, lbr 1640 l, lbr	3015-2850 1500-1350 k, tjm
400	3733 s tjm	3613 s, tjm	-	1980 l, lbr 1868 l, lbr 1640 l, lbr	-

Keamatan relatif jalur: sk = sangat kuat, k = kuat, s = sederhana, l = lemah, tjm = tajam, lbr = lebar.

merupakan getaran regangan dan bengkokan kumpulan hidroksil molekul air yang terjepap. Puncak lebar dan lemah pada sekitar 1980 dan 1868 cm^{-1} pula disebabkan oleh puncak overton atau gabungan daripada regangan kerangka zeolit [7]. Manakala puncak pada 1640 cm^{-1} yang lebar dan kuat merupakan gabungan puncak daripada molekul air yang terjepap dan puncak overton atau gabungan daripada regangan kerangka zeolit [7].

Pemanasan sampel pada suhu 100°C (Rajah 2b) selama 5 jam mengakibatkan berkurangnya keamatan kedua-dua puncak daripada molekul air (3400 dan 1640 cm^{-1}) manakala pemanasan yang dilakukan lebih lama (10 jam), memperlihatkan puncak pada 1640 cm^{-1} masih tetap wujud dengan pengurangan keamatan sedangkan puncak regangan bagi air pada 3400 cm^{-1} telah hilang. Wujudnya puncak pada 1640 cm^{-1} ini adalah mewakili puncak overton atau gabungan daripada regangan kerangka zeolit sahaja. Penyahjerap air ini mengakibatkan wujudnya puncak baru, iaitu puncak lemah pada sekitar 3733 cm^{-1} yang merupakan regangan hidroksil daripada silanol, dan puncak kuat dan lemah pada julat 3015 – 2850 cm^{-1} dan 1500 – 1350 cm^{-1} yang merupakan getaran regangan dan bengkokan daripada kumpulan etil templat TEA [10,18]. Puncak daripada silanol wujud pada frekuensi yang lebih rendah (3733 cm^{-1}) dengan keamatan yang lemah berbanding silanol bebas (~ 3740 cm^{-1}). Analisis terma menunjukkan yang kebanyakan kumpulan silanol pada suhu ini masih berikatan dengan kation templat TEA⁺, yang hanya akan terurai pada kawasan suhu 150 – 375°C [11]. Ini menyebabkan regangan OH silanol lebih lemah berbanding OH pada silanol

bebas. Manakala sampel pada suhu 300°C, dimana sebahagian templat sudah terurai, puncak pada 3733 cm⁻¹ menunjukkan pertambahan keamatan yang jelas.

Seterusnya pada suhu 300°C (Rajah 2c), menunjukkan adanya tambahan puncak lebar (3700 – 3300 cm⁻¹) yang terpusat pada 3505 cm⁻¹, yang merupakan regangan hidroksil yang diakibatkan oleh adanya ikatan hidrogen dengan jiran atom oksigen kerangka [7,10]. Manakala puncak getaran regangan dan bengkokan daripada templat mengalami pengurangan keamatan, yang disebabkan oleh penguraian sebahagian daripada templat. Ini disokong oleh data analisis terma yang menunjukkan pengurangan berat pada dua kawasan suhu iaitu 150 – 375°C dan 375 – 500°C adalah disebabkan oleh penguraian templat dan mendapati pemanasan pada suhu 300°C hanya dapat menguraikan templat sebanyak maksimum 30% sahaja [11].

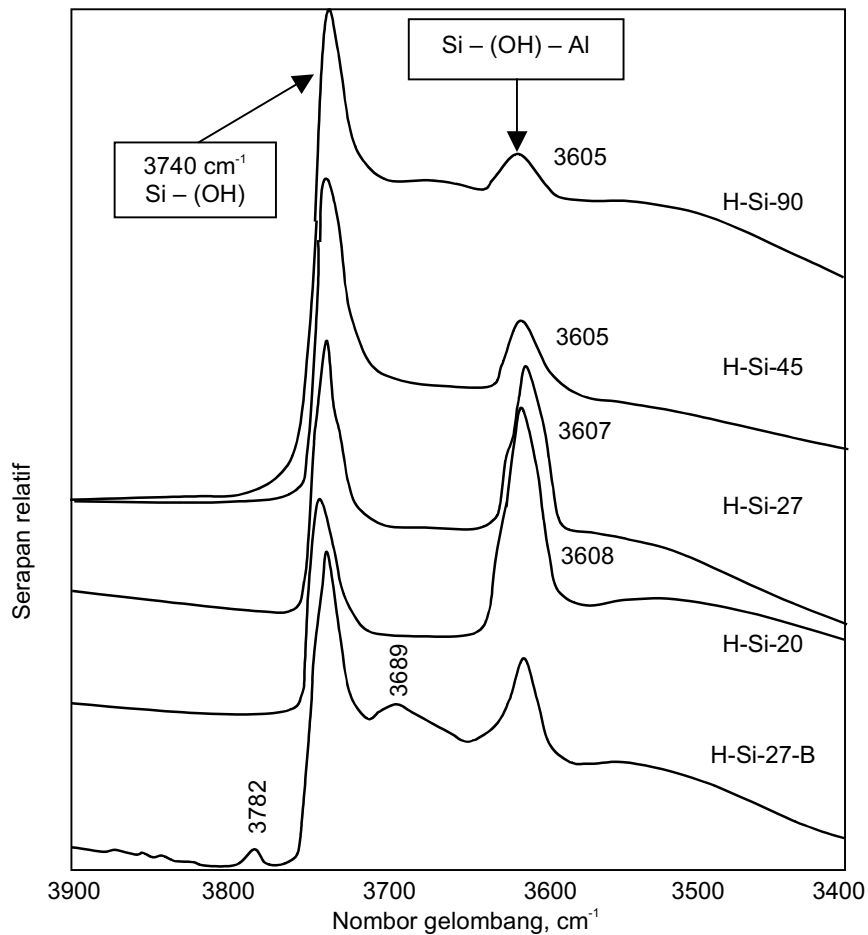
Penambahan suhu pemanasan dari 300°C kepada 400°C (Rajah 2d), mengakibatkan anjakan puncak regangan hidroksil silanol (Si-OH) terminal dan tapak cacat [6,9,10], dari 3733 cm⁻¹ kepada 3743 cm⁻¹ dengan pertambahan keamatan. Ini menunjukkan silanol telah bebas daripada berikatan dengan kation templat TEA⁺. Pemanasan pada suhu 400°C telah mengakibatkan penguraian templat yang seterusnya menghasilkan puncak baru pada 3613 cm⁻¹. Puncak ini merupakan regangan hidroksil daripada jambatan asid (Si-OH-Al) yang berpunca daripada tapak aluminium kerangka [10]. Dalam hal ini templat TEA⁺ berfungsi sebagai kation pengimbang kepada tapak negatif hidroksil jambatan aluminium kerangka. Puncak lemah pada 2974 cm⁻¹ pula, merupakan regangan C-H daripada sebatian karbon hasil daripada pembakaran templat yang tidak lengkap. Pemanasan pada 550°C selama 12 jam mendapati puncak pada 2974 cm⁻¹ masih wujud, sementara puncak sekitar 3743 dan 3613 cm⁻¹ juga mengalami pengurangan keamatan yang diakibatkan oleh kondensasi kumpulan hidroksil daripada silanol dan hidroksil jambatan [10].

Pengaruh nisbah SiO₂/Al₂O₃ kepada regangan hidroksil

Pengaruh nisbah SiO₂/Al₂O₃ daripada sampel H-BEA (H-Si-20, H-Si-27, H-Si-45 dan H-Si-90) terhadap regangan hidroksil dikaji dengan menggunakan spektroskopi FTIR pada julat nombor gelombang 3900–3400 cm⁻¹. Rajah 3 menunjukkan spektrum FTIR daripada sampel H-BEA dengan nisbah SiO₂/Al₂O₃ berbeza, yang dirakam selepas pemanasan pada suhu 400°C selama 6 jam dalam vakum. Jadual 2 menunjukkan jalur inframerah dan penetapan jalur dari Rajah 3. Semua sampel (H-BEA) menunjukkan pola puncak yang sama, iaitu pada sekitar 3740 cm⁻¹ (kumpulan silanol (Si-OH)), dan sekitar 3608 cm⁻¹ (hidroksil jambatan asid (Si-OH-Al)). Hasil ini mirip dengan sampel Si-20 yang dipanaskan pada suhu 400°C (Rajah 2d). Manakala sampel H-Si-27 dengan penambahan waktu pertukaran ion selama 24 jam (sampel H-Si-27B) memberikan puncak tambahan pada sekitar 3782 cm⁻¹. Puncak ini diperuntukkan kepada kumpulan hidroksil yang terikat secara koordinat dengan kation aluminium tetrahedron atau oktahedron [8,9], dengan aluminium masih berikatan dengan satu atau dua kerangka Si-O [13]. Ion hidroksil bersifat asid kerana puncak hilang selepas

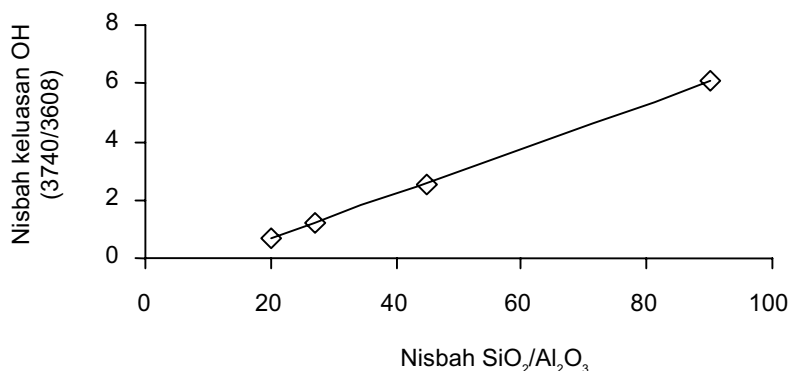
Jadual 2 Jalur inframerah sampel dengan pelbagai nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Sampel	Regangan kumpulan hidoksil		
	Si-(O-H) Terminal silanol	=Al-(O-H) Aluminium luar kerangka	Si-(O-H)-Al Hidroksil jambatan
H-Si-20	3740 s	-	3608, s
H-Si-27	3740 s	-	3607, s
H-Si-45	3740 s	-	3605, l
H-Si-90	3740 s	-	3605, l
H-Si-27B	3740 s	3689 l	3607, l

**Rajah 3** Spektrum FTIR daripada sampel H-BEA setelah pemanasan pada suhu 400°C

jerapan dan penyahjerapan piridina pada suhu dilakukan 150°C. Puncak pada 3689 cm^{-1} , diperuntukkan kepada kumpulan hidroksil yang berikatan dengan kation aluminium luar kerangka, yang tidak bersifat asid [10,12]. Puncak hidroksil yang sama juga didapati pada sampel yang dikalsin dalam udara.

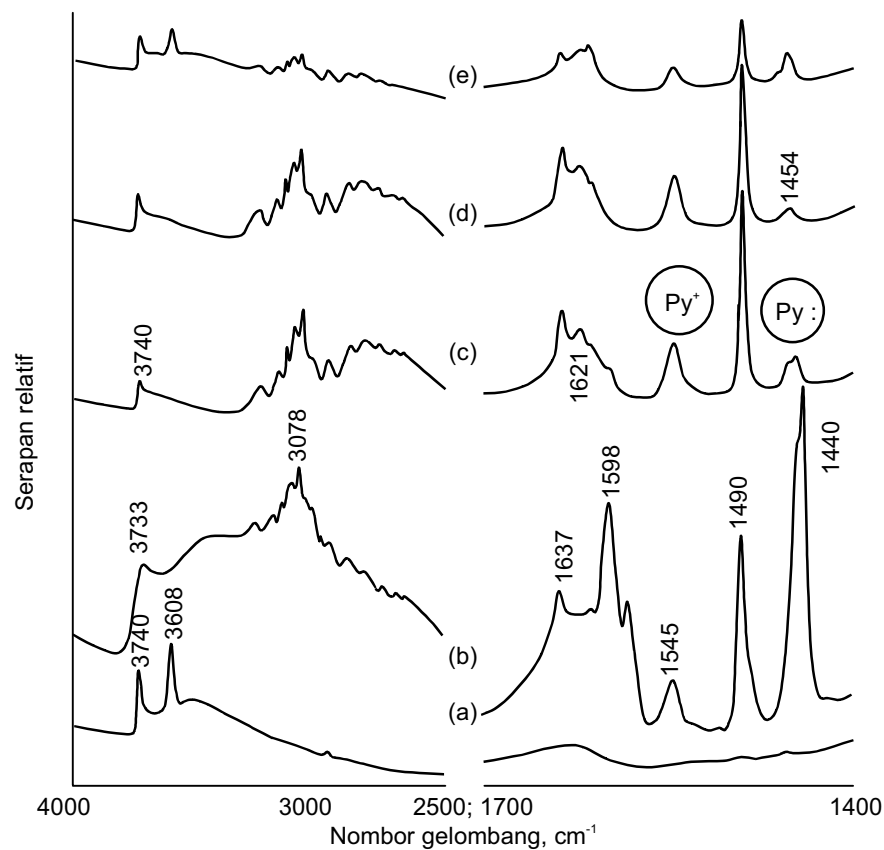
Keamatan puncak silanol pada 3740 cm^{-1} semakin kuat dengan pertambahan nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sampel. Ini menunjukkan bahawa sampel pada nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang tinggi mempunyai lebih banyak kumpulan silanol terminal atau tapak cacat. Keamatan pada puncak hidroksil jambatan pada 3608 cm^{-1} semakin berkurang dan teranjak ke frekuensi yang lebih rendah (3605 cm^{-1}) dengan pertambahan nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pengurangan keamatan yang terjadi pada sampel dengan nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tinggi disebabkan oleh berkurangnya jumlah aluminium kerangka ($\text{Al}(\text{OSi})_4^-$) yang menyumbang cas negatif kerangka. Ini akan mengurangkan jumlah regangan O-H jambatan yang bersifat asid (hidrogen proton) yang mengimbangkan cas negatif tersebut. Menurut Chu, *et al.* [19], anjakan puncak menuju frekuensi yang lebih rendah menunjukkan adanya pertambahan kekuatan asid. Semakin tinggi nisbah Si/Al, semakin bertambah kekuatan tapak asid meski pun jumlah tapak asid semakin berkurang. Seterusnya, semua sampel kecuali H-Si-27B tidak menunjukkan puncak pada 3782 dan 3689 cm^{-1} bagi kewujudan aluminium yang terkoordinat dan aluminium luar kerangka. Ini bererti bahawa pertukaran ion ammonium sebanyak tiga kali selama empat jam tidak mengakibatkan berlakunya proses penyahaluminiuman kerangka zeolit. Penambahan waktu pertukaran ion ammonium selama 24 jam pula akan mengakibatkan terjadinya nyahaluminium, yang mengakibatkan pengurangan keamatan pada puncak 3607 cm^{-1} bagi regangan hidroksil jambatan Si-OH-Al. Nisbah keluasan puncak regangan kumpulan hidroksil daripada silanol (3740 cm^{-1}) berbanding dengan jambatan hidrogen (3608 cm^{-1}) diperlihatkan dalam Rajah 4. Semakin bertambah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ semakin bertambah nisbah silanol terhadap hidroksil jambatan. Ini menunjukkan kecenderungan pembentukan silanol atau silanol tapak cacat apabila jumlah aluminium yang terdapat dalam kerangka berkurang.



Rajah 4 Graf nisbah keluasan hidroksil (Si-OH/Si-OH-Al) kepada nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, daripada Rajah 3

3.3 Penentuan keasidan hidroksil melalui penjerapan piridina

Jenis dan jumlah tapak asid dalam sampel H-BEA dicirikan dengan menggunakan kaedah penjerapan piridina pada suhu bilik dan penyahjerapan dengan pemanasan pada suhu 150, 350 dan 400°C. Pengamatan dilakukan dengan menggunakan kaedah spektroskopi FTIR pada julat nombor gelombang 4000 – 2500 cm^{-1} (regangan OH dan piridina) dan 1700 – 1400 cm^{-1} (regangan piridina). Rajah 5 menunjukkan spektrum FTIR daripada sampel H-Si-20, sebelum dan selepas penjerapan dan penyahjerapan piridina. Rajah 5a menunjukkan spektrum FTIR daripada sampel selepas pemanasan dalam vakum pada suhu 400°C yang hanya menunjukkan dua puncak kuat, iaitu pada 3740 cm^{-1} dan 3608 cm^{-1} yang merupakan regangan OH silanol dan jambatan hidrogen, manakala kawasan 1700–1400 cm^{-1} tidak menunjukkan sebarang puncak. Selepas penjerapan piridina pada suhu bilik (Rajah 5b), kedua-dua



Rajah 5 Spektrum FTIR daripada sampel H-Si-20 [(a) pemanasan 400°C dalam vakuum, (b) penjerapan piridina suhu bilik, (c) penyahjerap suhu 150°C, (d) penyahjerap suhu 350°C, dan (e) penyahjerap suhu 400°C

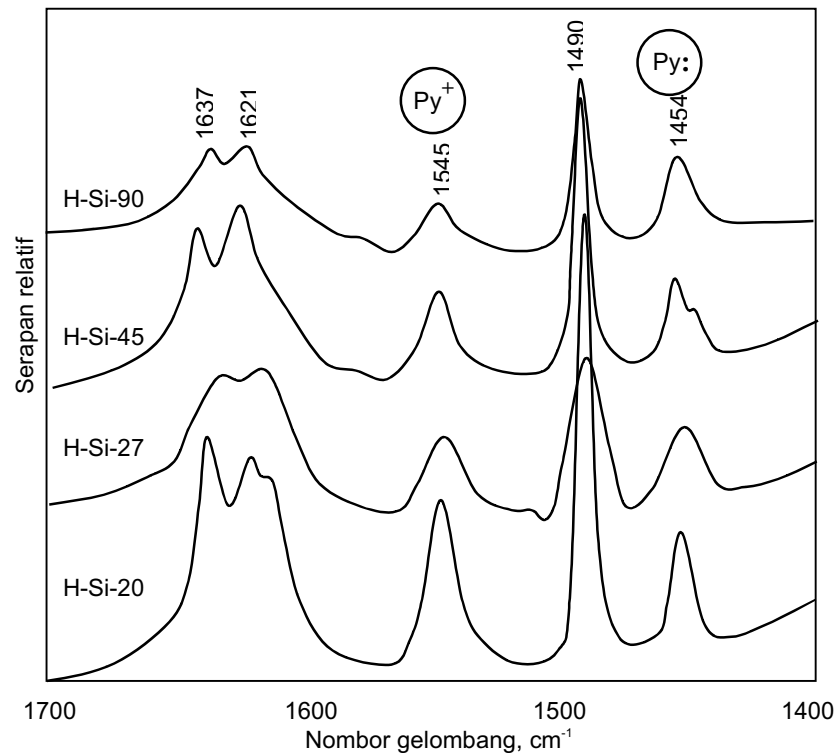


puncak kuat pada 3740 dan 3608 cm^{-1} hilang, dan muncul puncak baru dengan keamatan kecil pada 3733 cm^{-1} . Puncak ini diperuntukkan kepada kumpulan hidroksil silanol telah berinteraksi dengan piridina yang menyebabkan regangan beranjak ke frekuensi yang lebih rendah. Manakala puncak pada 3608 cm^{-1} tidak kelihatan menunjukkan kumpulan hidroksil bersifat asid. Puncak kuat pada julat 3200-3000 cm^{-1} muncul, yang merupakan regangan C-H daripada piridina [10].

Pada bahagian regangan piridina, puncak kuat pada 1637 dan 1545 cm^{-1} yang merupakan ciri regangan bagi ion piridinium [7], di mana piridina berikatan dengan proton H^+ daripada hidroksil jambatan daripada kerangka $\text{Al}(\text{OSi})_4^-$. Kehadiran puncak regangan piridinium ini membuktikan kehadiran kumpulan hidroksil yang bersifat asid Brønsted dalam sampel. Puncak sangat kuat pada 1598 dan 1440 cm^{-1} merupakan ciri piridina yang terjerap secara fizikal kerana kedua puncak hilang selepas nyahjerapan piridina pada 150°C. Sebaliknya wujud puncak pada 1454 cm^{-1} yang diperuntukkan kepada regangan piridina yang berkoordinat dengan aluminium luar kerangka dan dikenali sebagai tapak asid Lewis [6]. Dalam hal ini piridina menggunakan pasangan elektron bebas untuk berikatan dengan orbital kosong daripada kerangka zeolit, yang merupakan tapak asid Lewis. Manakala puncak pada 1621 dan 1491 cm^{-1} merupakan piridina yang berikatan pada tapak asid Lewis dan campuran Lewis dan Brønsted. Menurut Kuehl dan Tinken [20], asid Lewis berpunca daripada simetri oktahedron aluminium luar kerangka, yang mungkin dihasilkan akibat isi padu liang zeolit beta yang besar, sehingga memungkinkan ruang untuk terjadi koordinasi aluminium dengan tiga molekul air.

Penyahjerapan piridina dilakukan pada tiga tahap suhu, seperti ditunjukkan pada Rajah 5c-e, diperhatikan terutama pada puncak 1545 dan 1454 cm^{-1} . Keamatan puncak piridina bagi tapak asid Brønsted (1545 cm^{-1}) berkurang dengan peningkatan suhu penyahjerapan piridina. Pengurangan keamatan pada puncak 1545 cm^{-1} diikuti dengan kemunculan semula puncak pada kawasan regangan hidroksil pada 3608 cm^{-1} , yang mempunyai keamatan puncak selari dengan pengurangan keamatan puncak ini. Ini bererti bahawa piridina berikatan dengan proton hidrogen (H^+) yang wujud pada hidroksil jambatan pada $\text{Al}(\text{OSi})_4^-$ kerangka zeolit. Piridina tetap wujud selepas penyahjerap pada suhu 400°C menunjukkan bahawa sampel ini mempunyai tapak asid Brønsted yang kuat [7,12]. Puncak bagi tapak asid Lewis (1454 cm^{-1}) wujud sehingga suhu penyahjerapan 350°C dengan pengurangan keamatan. Sebaliknya pada suhu 400°C keamatan didapati bertambah, mungkin disebabkan telah terjadi penyerapan balik piridina yang telah ternyahjerap daripada tapak asid Brønsted, di mana pada suhu 400°C, puncak bagi asid Brønsted mengalami pengurangan keamatan.

Rajah 6 menunjukkan spektrum FTIR sampel pada berbagai-bagai $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ selepas penyahjerapan piridina pada suhu 150°C yang memberikan puncak yang sama, tetapi dengan perbezaan keamatan. Telah diketahui bahawa satu molekul piridina akan berikatan dengan satu tapak hidroksil asid Brønsted atau Lewis, selepas penyahjerapan piridina pada suhu 150°C. Dengan menggunakan puncak tapak asid



Rajah 6 Spektrum FTIR daripada sampel selepas penyahjerap piridina pada suhu 150°C

Brønsted dan Lewis, keasidan sampel dapat ditentukan daripada jumlah piridina yang terjerap per berat sampel (mmol/g) dengan menggunakan persamaan di bawah [21].

$$\text{Jumlah piridina (mmol/g)} = \frac{B \times L}{k \times g} \times 100$$

dengan:

B = Luas puncak, ditentukan daripada program komputer FTIR (cm^{-1}).

L = Luas permukaan sampel (0.7857 cm^2).

k = Pekali penyerapan piridina ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$), Brønsted = 3.03; Lewis = 3.80.

g = Berat sampel ($5.92 \times 10^{-3} \text{ g}$).

Jadual 3 menunjukkan jumlah mol tapak asid Brønsted dan Lewis yang terdapat dalam sampel pada pelbagai nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang menunjukkan semakin tinggi nisbah Si/Al, semakin rendah jumlah tapak asid Brønsted. Keputusan ini yang bersesuaian dengan pengurangan keamatan puncak regangan hidroksil jambatan (Si-OH-Al). Manakala keamatan tapak asid Lewis secara relatifnya malar yang

Jadual 3 Keasidan asid Brønsted dan Lewis (mmol/g) berazaskan regangan piridina

Sampel	Keasidan, mmol/g		Nisbah B/L
	Brønsted (B), (1545 cm ⁻¹) ion piridinium	Lewis (L), (1454 cm ⁻¹) koordinat Piridina	
H-Si-20	0.290	0.171	1.689
H-Si-27	0.134	0.116	1.156
H-Si-45	0.127	0.134	0.953
H-Si-90	0.087	0.122	0.712

menunjukkan yang tapak asid Lewis bukan berpunca daripada spesies aluminium luar kerangka sahaja tetapi juga berkemungkinan daripada silanol tapak cacat. Nisbah tapak asid Brønsted kepada asid Lewis pula bertambah dengan pertambahan nisbah Si/Al.

4.0 KESIMPULAN

Jenis kumpulan hidroksil permukaan dan sifat keasidan daripada zeolit beta dapat ditentukan dengan kaedah spektroskopi FTIR. Lima jenis kumpulan hidroksil, iaitu kumpulan hidroksil bagi silanol terminal dan tapak cacat (3740 cm⁻¹), aluminium luar kerangka (3689 cm⁻¹), aluminium kerangka (3608 cm⁻¹), dan kumpulan hidroksil akibat adanya ikatan hidrogen (3505 cm⁻¹) telah dikenalpasti terdapat dalam kesemua sampel H-BEA pada berbagai SiO₂/Al₂O₃, manakala puncak hidroksil pada 3782 cm⁻¹ bagi aluminium oksida luar kerangka dikesan pada sampel yang mengalami kadar penukaran yang tinggi. Kehadiran aluminium luar kerangka membayangkan yang semua sampel mengalami penyahaluminiuman terma kerangka sama ada melalui proses penguraian templat atau ion NH₄⁺. Kumpulan hidroksil silanol bertambah dengan pertambahan nisbah Si/Al, manakala hidroksil aluminium kerangka berkurang. Jumlah asid Brønsted yang ditentukan dengan penjerapan piridina selari dengan jumlah aluminium kerangka, yang berkurang dengan pertambahan nisbah Si/Al.

PENGHARGAAN

Penulis ingin mengungkapkan penghargaan kepada Kementerian Sains Teknologi dan Alam Sekitar dan Universiti Teknologi Malaysia yang telah membiayai penyelidikan ini di bawah IRPA Vot 72117.

RUJUKAN

- [1] Wadlinger, R. L., G. T. Kerr, and E. J. Rosinski. 1967. "Synthesis of zeolite beta", US Patent 3,308,069.
- [2] Halgeri, A. B. and J. Das. 1999. "Novel catalytic aspects of beta zeolite for alkyl aromatics transformation". *Applied Catalysis A: General*. 181: 347-354.
- [3] Freese, U., F. Heinrich, and F. Roessner. 1999. "Acylation of Aromatic Compounds on H-Beta Zeolites", *Catalysis Today*. 49: 237-244.
- [4] Wall, J. C., M. S. Rigutto, and H. van Bekkum. 1998. "Zeolite Titanium Beta as a Selective Catalyst in the Epoxidation of Bulky Alkenes". *Applied Catalysis A, General*. 167: 331-342.
- [5] Jansen, J. C., E. J. Creighton, S. L. Njo, H. Koningsveid, and H. van Bekkum. 1997. "On the Remarkable Behaviour of Zeolite Beta in Acid Catalysis". *Catalysis Today*. 38: 205-212.
- [6] Janin, A., M. Maache, J. C. Lavalley, J. F. Joly, F. Raatz, and N. Szydowski. 1991. "FTIR Study of the Silanol groups in Dealuminated HY Zeolites: Nature of the Extraframework Debris". *Zeolites*. 11: 391-396.
- [7] Hedge, S. G., R. Kumar, R. N. Bhat, and P. Ratnasamy. 1989. "Characterization of the Acidity of Zeolite Beta by FTIR Spectroscopy and TPD of NH₃". *Zeolites*. 9: 231-237.
- [8] Bourgeat-Lami, E., P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, and F. Fajula. 1991. "Study of the State of Aluminium in Zeolite β ". *Applied Catalysis*. 72: 139-152.
- [9] Kiricsi, I., C. Flego, G. Pazzuconi, W.O. Parker Jr., R. Millini, C. Perego, and G. Bellussi. 1994. "Progress Toward Understanding Zeolite β Acidity: An IR and ²⁷Al NMR Spectroscopy Study". *J. Physical Chemistry*. 98: 4627-4634.
- [10] Jia, D., P. Massiani, and D. Barthomeuf. 1993. "Characterization by Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies of Calcined Beta Zeolite". *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. 89: 3659-3665.
- [11] Prasetyoko, D. dan Z. Ramli. 2000. "Transformasi abu sekam padi kepada zeolit beta: Kaedah alternatif penentuan kehabluran menggunakan analisis terma (TGA-DTG)". *Jurnal Teknologi C: Sains dan Matematik, UTM*. 33:1-12.
- [12] Borade, R. B., and A. Clearfield. 1992. "Characterization of Acid Sites in Beta and ZSM-20 Zeolites". *J. Physical Chemistry*. 96: 6729-6737.
- [13] Yang, C., and Q. Xu. 1997. "States of Aluminium in Zeolite β and Influence of Acidic or Basic Medium". *Zeolites*. 19: 404-410.
- [14] Su, B. L., and V. Nornberg. 1997. "Characterization of the Bronsted Acid Properties of H(Na)-Beta Zeolite by Infrared Spectroscopy and Thermal Analysis". *Zeolites*. 19: 65-74.
- [15] Medin, A. S., V. Y. Borokov, V. B. Kazansky, A. G. Pelmentschikov, and G.M. Zhidomirov. 1990. "On the Unusual Mechanism of Lewis Acidity Manifestation in HZSM-5 Zeolites". *Zeolites*. 10: 668-673.
- [16] Perez-Pariente, J., J. A. Martens, and P. A. Jacobs. 1987. "Crystallization Mechanism of Zeolite Beta from TEA₂O, Na₂O, and K₂O Containing Silicate Gels". *Applied Catalysis*. 31: 35-64.
- [17] Higgins, J. B., R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, and W.J. Rohrbaugh. 1988. "The Framework Topology of Zeolite Beta". *Zeolites*. 8: 446-452.
- [18] Bourgeat-Lami, E., F. Di Renzo, F. Fajula, P. H. Mutin, and T. Des Courieres. 1992. "Mechanism of the Thermal Decomposition of Tetraethylammonium in Zeolite β ". *J. Physical Chemistry*. 96: 3807-3811.
- [19] Chu, C. T. W., and C. D. Chang, (1985), "Isomorphous Substitution in Zeolite Framework. 1. Acidity of Surface hydroxyl in [B]-, [Fe]-, [Ga]-, and [Al]-ZSM-5". *J. Physical Chemistry*. 89: 1569.
- [20] Kuehl, G. H. and H. K.C. Timken. 2000. "Acid Sites in Zeolite Beta: Effects of Ammonium Exchange and Steaming". *Microporous and Mesoporous Materials*. 35-36: 521-532.
- [21] Zainab Ramli, (1995), "Rhenium-impregnated zeolites: synthesis, characterization and modification as catalysts in the metathesis of alkenes", thesis of PhD, UTM, Malaysia.