



TESIS TK092305

**ANALISIS PEMBENTUKAN PARTIKEL MAKROPORI
PADA SPRAY PYROLYSIS**

FLAVIANA YOHANALA PRISTA TYASSENA
2312201203

DOSEN PEMBIMBING

Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M. Eng

Dr. Widiyastuti, ST, MT

PROGRAM MAGISTER

BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES

JURUSAN TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2015



THESIS TK092305

**ANALYSIS OF MACROPOROUS PARTICLE
FORMATION IN SPRAY PYROLYSIS**

FLAVIANA YOHANALA PRISTA TYASSENA

2312201203

SUPERVISOR

Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M. Eng

Dr. Widiyastuti, ST, MT

MASTER PROGRAM

PROCESS TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY

SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY

SURABAYA

2015

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Teknik (MT)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

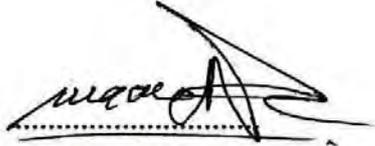
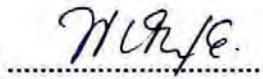
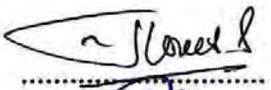
Flaviana Yohanala Prista Tyassena

NRP. 2312201203

Tanggal Ujian : 15 Januari 2015

Periode Wisuda : Maret 2015

Disetujui Oleh :

- | | | |
|---|----------------|---|
| 1. Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng NIP. 195209161980031002 | (Pembimbing 1) |  |
| 2. Dr. Widiyastuti, S.T., M.T. NIP. 197503062002122002 | (Pembimbing 2) |  |
| 3. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng NIP. 196702031991021001 | (Penguji) |  |
| 4. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng NIP. 196406081991021001 | (Penguji) |  |
| 5. Dr. Siti Machmudah, S.T., M.Eng NIP. 197305121999032001 | (Penguji) |  |


Direktor Program Pascasarjana,
Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, M.T.
NIP. 196404051990021001

ANALYSIS OF MACROPOROUS PARTICLE FORMATION IN SPRAY PYROLYSIS

Students Name : Flaviana Yohanala Prista Tyassena
NRP : 23122201203
Department : Chemical Engineering FTI – ITS
Advisors : Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng
Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

Abstract

Macroporous particles have been applied in various fields such as catalysts, separation and purification membrane, microelectronic, and fuel cell electrodes, to expand its surface. This study was aimed to produce macroporous particles which in particular will be applied in fuel cells or catalyst. Macroporous particles have the largest pores, so that the mass transfer inside the particles will be bigger and diffusivity barriers value will be less. Sacrificial template method was used in the synthesis of particles, with polystyrene as template and zirconia as the primary particles. It was chosen because it is easy and can control porosity, pores size distribution, and pores morphology. While polystyrene which would be used as a template prepared by conventional methods, by stirring with a magnetic stirrer. Polystyrene spheres had been synthesized using potassium persulphate (KPS) as initiators without using any surfactant or stabilizing agent. The influences of mixing time, ammount of styrene monomers, and ammount of initiators were studied in this research.

Spray pyrolysis method was selected for removing the template, because it is relatively easy, can control the particle size, and can be applied continuously. Ultrasonic nebulizer was used to generate droplets from precursor solution consisting of a mixture of colloidal polystyrene and $ZrCl_4$ solution with a certain concentration. These droplets would be carried by air to the reactor which was heated by tubular furnace. Macroporous particles would be formed inside the reactor, then captured by the electrostatic precipitator. $ZrCl_4$ by high temperature heating would react and produce crystalline ZrO_2 particles. $ZrCl_4$ solution was synthesized previously without any polystyrene by spray pyrolysis using some variations of the furnace temperature. The influences of carrier gas flow rate, pipe diameter, template size, and template concentration in precursor solution in the obtained particles morphology would be observed. Scanning Electron Microscope (SEM) was used to analyze particles morphology, while X-Ray Diffraction (XRD) was used to analyze crystal phase and crystal size.

Key words: *macroporous particle, spray pyrolysis, polystyrene template, zirconia*

ANALISIS PEMBENTUKAN PARTIKEL MAKROPORI PADA SPRAY PYROLYSIS

Nama Mahasiswa : Flaviana Yohanala Prista Tyassena
NRP : 23122201203
Jurusan : Teknik Kimia FTI – ITS
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng
Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

Abstrak

Partikel makropori telah diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti seperti katalis, membran pemisahan dan pemurnian, *microelectronic*, dan elektroda *fuel cell*, untuk memperluas permukaannya. Pada penelitian ini akan dibuat partikel makropori yang pada khususnya ingin diaplikasikan pada *fuel cell* atau katalis. Partikel makropori memiliki pori yang lebih besar dibandingkan dengan partikel mikropori atau mesopori, sehingga perpindahan massa di dalam partikel tersebut akan lebih mudah dan nilai hambatan difusivitasnya lebih kecil. Metode yang akan digunakan dalam sintesa partikel adalah metode *sacrificial template*, dengan *polystyrene* sebagai *template* dan zirkonia sebagai partikel utama. *Sacrificial template* dipilih karena mudah, dapat mengatur porositas, distribusi ukuran pori, dan morfologi pori dari partikel yang dihasilkan melalui pemilihan partikel templatnya. Sedangkan *polystyrene* yang nantinya akan digunakan sebagai *template* dibuat dengan metode konvensional, yakni melalui pengadukan dengan *magnetic stirrer*. Sintesa *polystyrene* ini dilakukan dengan menggunakan KPS (Kalium Persulfat) sebagai inisiator, tanpa menggunakan surfaktan. Pada pembuatan *polystyrene* ini akan dilihat pengaruh waktu pengadukan, jumlah penambahan *styrene*, dan jumlah inisiator.

Untuk penghilangan *template*, dipilih metode *spray pyrolysis* karena relatif mudah, ukuran partikel yang dihasilkan dapat dikontrol, dan dapat diaplikasikan secara kontinyu. *Ultrasonic nebulizer* digunakan untuk menghasilkan droplet dari larutan prekursor yang terdiri dari campuran koloid *polystyrene* dan larutan $ZrCl_4$ dengan konsentrasi tertentu. Droplet ini akan dibawa oleh udara menuju reaktor yang dipanaskan dengan *tubular furnace* sehingga akan terbentuk partikel makropori yang akan ditangkap oleh *electrostatic precipitator*. $ZrCl_4$ dengan pemanasan suhu tinggi akan bereaksi dan menghasilkan partikel ZrO_2 yang bersifat kristal. Untuk mencoba hal tersebut larutan $ZrCl_4$ tanpa *polystyrene* terlebih dahulu disintesa dengan *spray pyrolysis* menggunakan beberapa variasi suhu *furnace*. Beberapa parameter seperti laju alir, diameter pipa, ukuran *template*, dan konsentrasi *template* terhadap prekursor dicoba divariasikan untuk mengetahui dampaknya terhadap morfologi partikel yang dihasilkan. SEM (*Scanning Electron Microscope*) digunakan untuk menganalisa morfologi partikel sedangkan XRD (*X-ray Diffraction*) untuk menganalisa fase kristal dan diameter kristal yang dihasilkan.

Kata kunci : partikel makropori, spray pyrolysis, *template polystyrene*, zirkonia

KATA PENGANTAR

Puji syukur kami ucapkan kepada Tuhan YME, karena atas berkat rahmat dan karunia-Nya kami dapat menyelesaikan Laporan Tesis dengan judul :

ANALISIS PEMBENTUKAN PARTIKEL MAKROPORI PADA SPRAY PYROLYSIS

Laporan Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat untuk memperoleh gelar master di Program Studi Magister Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS.

Pada kesempatan ini, kami mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng. selaku Dosen Pembimbing dan juga Kepala Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran yang telah banyak memberikan semangat, arahan, dan dorongan sehingga kami dapat menyelesaikan laporan Tesis ini. Dr. Widiyastuti, ST., MT., sebagai Dosen Pembimbing yang telah dengan sabar membimbing, mengarahkan, memberikan banyak ide dan nasehat dalam penyusunan Tesis ini.

Terima kasih pula kepada Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng, Dr. Ir. Sumarno, M.Eng, dan Dr. Siti Machmudah, S.T., M.Eng sebagai Dosen Penguji yang telah banyak memberikan saran demi menyempurnakan Tesis ini. Serta tak lupa kepada Dr. Tantular Nurtono, ST., M.Eng yang senantiasa memberikan motivasi selama di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran.

Terima kasih kepada orang tua, kedua adik, kakek-nenek, semua keluarga, serta tunangan tercinta yang telah banyak memberikan bantuan, doa, dan dukungan demi kelancaran penyelesaian laporan Tesis ini.

Terima kasih kepada Bapak Farid Indra atas segala bantuannya di Laboratorium, serta seluruh keluarga saya di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran (Fyka dan Eka terutama, mbak Ifa, Tama, Qifni, mas Agung, Denny, Ayin, Latif, Yayang, Restu, mas Arif, Iman, dan Arsus, serta teman-teman lain yang telah lulus terlebih dahulu dan meninggalkan Lab Mixing) juga seluruh mahasiswa S1 di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran untuk semua

doa dan dukungan. Tak lupa juga kepada Nurul dan Eki yang telah setia mendampingi saya selama 6 tahun ini.

Terakhir kepada pascasarjana ITS yang telah memberikan beasiswa Fresh Graduate program Magister.

Dengan penuh kesadaran kami memahami bahwa penyusunan laporan ini belum mencapai kesempurnaan, oleh karena itu kritik dan masukan selalu kami harapkan untuk penyempurnaan selanjutnya. Semoga tesis penelitian dapat bermanfaat bagi kita semua, khususnya di bidang Teknik Kimia dan aplikasi Industri Kimia. Terima kasih.

Surabaya, 26 Januari 2015

Penulis

DAFTAR ISI

| | |
|--|-----|
| HALAMAN JUDUL | |
| LEMBAR PENGESAHAN | |
| KATA PENGANTAR | i |
| ABSTRAK | iii |
| DAFTAR ISI | v |
| DAFTAR GAMBAR | vii |
| DAFTAR TABEL | x |
| | |
| BAB 1 PENDAHULUAN | |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Rumusan Masalah..... | 3 |
| 1.3 Batasan Masalah | 3 |
| 1.4 Tujuan Penelitian | 3 |
| 1.5 Manfaat Penelitian | 3 |
| | |
| BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA | |
| 2.1 Partikel Berpori | 5 |
| 2.2 Zirkonium Oksida | 6 |
| 2.3 Metode Sintesis Partikel Berpori | 7 |
| 2.3.1 Metode Replika | 7 |
| 2.3.2 Metode <i>Direct Foaming</i> | 8 |
| 2.3.3 Metode <i>Sacrificial Template</i> | 8 |
| 2.4 Metode Penghilangan <i>Template</i> | 9 |
| 2.4.1 Metode <i>Flame Synthesis</i> | 10 |
| 2.4.2 Metode <i>Spray Pyrolysis</i> | 11 |
| 2.5 Mekanisme Pembentukan Partikel | 13 |
| 2.6 Karakterisasi Partikel..... | 15 |
| 2.6.1 <i>Scanning Electron Microscope (SEM)</i> | 15 |
| 2.6.2 <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i> | 17 |
| 2.7 Penelitian Terdahulu..... | 18 |
| | |
| BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN | |
| 3.1 Prosedur Percobaan | 23 |
| 3.1.1 Persiapan <i>Sacrificial Template Polystyrene (PS)</i> dengan metode konvensional menggunakan pengadukan <i>magnetic stirrer</i> | 23 |
| 3.1.2 Persiapan Larutan Prekursor..... | 24 |
| 3.1.3 Sintesa Partikel dengan Metode <i>Spray Pyrolysis</i> | 24 |
| 3.2 Analisa | 26 |
| 3.3 Peralatan yang Digunakan | 26 |
| 3.4 Lokasi Penelitian | 26 |
| | |
| BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN | |
| 4.1 Variasi pembuatan <i>template polystyrene</i> | 27 |
| 4.1.1 Pembuatan <i>polystyrene</i> dengan variasi waktu pengadukan .. | 27 |

| | | |
|-------------------------------|--|-----------|
| 4.1.2 | Pembuatan <i>polystyrene</i> dengan variasi persentase volume penambahan monomer <i>styrene</i> | 30 |
| 4.1.3 | Pembuatan <i>polystyrene</i> dengan variasi penambahan KPS | 32 |
| 4.2 | Mekanisme Pembentukan Partikel | 34 |
| 4.3 | Variasi pembuatan partikel zirkonia tanpa pori | 37 |
| 4.3.1 | Pembuatan partikel zirkonia dengan variasi suhu menggunakan 2 reaktor | 37 |
| 4.3.2 | Pembuatan partikel zirkonia dengan variasi suhu menggunakan 3 reaktor | 40 |
| 4.3.3 | Analisis Properti Thermal | 43 |
| 4.4 | Variasi pembuatan partikel makropori zirkonia | 44 |
| 4.4.1 | Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi laju alir <i>carrier gas</i> | 46 |
| 4.4.2 | Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi diameter pipa | 50 |
| 4.4.3 | Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi ukuran <i>template</i> | 53 |
| 4.4.4 | Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi Perbandingan volume <i>polystyrene</i> dan $ZrCl_4$ | 56 |
| 4.4.5 | Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi konsentrasi dengan perhitungan prediksi pori | 62 |
| BAB 5 KESIMPULAN | | 67 |
| DAFTAR PUSTAKA | | xi |
| LAMPIRAN | | |

DAFTAR TABEL

| | |
|--|----|
| Tabel 4.1 Tabel Volume Komponen pada Larutan Prekursor dan Prediksi Pori | 58 |
| Tabel 4.2 Perbandingan Volume Polystyrene dan $ZrCl_4$ pada Larutan Prekursor | 62 |
| Tabel 4.3 Perbandingan Volume Polystyrene dan $ZrCl_4$ pada Larutan Prekursor | 64 |

DAFTAR GAMBAR

| | |
|---|----|
| Gambar 2.1 Klasifikasi Bahan Berpori Berdasarkan Ukuran Diameter Pori... | 5 |
| Gambar 2.2 Struktur Kristal ZrO_2 | 7 |
| Gambar 2.3 Skema Metode Sintesis Partikel Berpori..... | 9 |
| Gambar 2.4 Skema Rangkaian Alat Proses Pembentukan Partikel dengan Metode <i>Flame Spray Pyrolysis</i> | 11 |
| Gambar 2.5 Skema Rangkaian Alat Proses Pembentukan Partikel dengan Metode <i>Spray Pyrolysis</i> | 13 |
| Gambar 2.6 Skema Alat <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM) | 16 |
| Gambar 2.7 Skema Peralatan XRD..... | 18 |
| Gambar 3.1 Skema Pembuatan PS dengan Menggunakan <i>Magnetic Stirrer</i> ... | 24 |
| Gambar 3.2 Skema Peralatan <i>Spray Pyrolysis</i> | 25 |
| Gambar 4.1 Hasil Analisa SEM <i>Polystyrene</i> dengan Variasi Waktu Pengadukan (a). 5 jam; (b).6 jam; (c). 7 jam; | 28 |
| Gambar 4.2 Distribusi Ukuran Partikel <i>Polystyrene</i> dengan Variasi Waktu Pengadukan (a). 5 jam; (b).6 jam; (c). 7 jam;..... | 29 |
| Gambar 4.3 Hasil Analisa SEM <i>Polystyrene</i> dengan Variasi Persentase Volume Monomer <i>Styrene</i> (a). 5%; (b).10%; (c). 14%;..... | 31 |
| Gambar 4.4 Distribusi Ukuran Partikel <i>Polystyrene</i> dengan Variasi Persentase Volume Monomer <i>Styrene</i> (a). 5%; (b).10%; (c). 14%;..... | 32 |
| Gambar 4.5 Hasil Analisa SEM <i>Polystyrene</i> dengan Variasi Penambahan KPS (a). 0,05 gr; (b).0,2 gr; | 33 |
| Gambar 4.6 Distribusi Ukuran Partikel <i>Polystyrene</i> dengan Variasi Penambahan KPS (a). 0,05 gr; (b).0,2 gr; | 34 |
| Gambar 4.7 Mekanisme Pembentukan Pori | 35 |
| Gambar 4.8 Hasil SEM Pembentukan Partikel Makropori | 37 |
| Gambar 4.9 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel dengan Variasi Suhu Reaktor (a).300° dan 900°C; (b). 600° dan 900°C; (c). 900° dan 900°C | 38 |

| | |
|--|----|
| Gambar 4.10 Hasil Analisa XRD ZrO ₂ tanpa Pori dengan Variasi Suhu Menggunakan 2 Zona Pemanas | 40 |
| Gambar 4.11 Hasil Analisa SEM ZrO ₂ dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel dengan Variasi Suhu Reaktor (a).300°, 300°, 300°C; dan (b). 300°, 600°, 900°C | 41 |
| Gambar 4.12 Hasil Analisa XRD ZrO ₂ tanpa Pori dengan Variasi Suhu Menggunakan 2 Zona Pemanas | 42 |
| Gambar 4.13 Grafik TG-DTA dari ZrCl ₄ | 43 |
| Gambar 4.14 Hasil Analisa Zeta Potensial <i>Polystyrene</i> | 45 |
| Gambar 4.15 Mekanisme Pembentukan Partikel | 46 |
| Gambar 4.16 Hasil Analisa SEM ZrO ₂ dengan Variasi Laju Alir <i>Carrier Gas</i> (a). 1 L/mnt; (b). 2 L/mnt; (c). 3,5 L/mnt | 48 |
| Gambar 4.17 Hasil Analisa XRD ZrO ₂ dengan Variasi Laju Alir <i>Carrier Gas</i> | 50 |
| Gambar 4.18 Hasil Analisa SEM ZrO ₂ dengan Variasi Diameter Pipa (a). konsentrasi 70%, diameter 1,74cm; (b). Konsentrasi 70%, diameter 2,24cm; (c). Konsentrasi 80%, diameter 1,74cm; (d). Konsentrasi 80%, diameter 2,24cm | 51 |
| Gambar 4.19 Grafik Distribusi Ukuran ZrO ₂ dengan Variasi Diameter Pipa (a). konsentrasi 70%, diameter 1,74cm; (b). Konsentrasi 70%, diameter 2,24cm; (c). Konsentrasi 80%, diameter 1,74cm; (d). Konsentrasi 80%, diameter 2,24cm | 52 |
| Gambar 4.20 Gambar Analisa XRD ZrO ₂ dengan Variasi Diameter Pipa untuk Konsentrasi 70% | 53 |
| Gambar 4.21 Hasil Analisa SEM dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel ZrO ₂ dengan Variasi Ukuran <i>Template</i> (a). 181 nm; (b). 223 nm; (c).316nm..... | 54 |
| Gambar 4.22 Hasil Analisa XRD ZrO ₂ dengan Variasi Ukuran <i>Template</i> | 56 |
| Gambar 4.23 Hasil Analisa SEM ZrO ₂ dengan Variasi Perbandingan Volume <i>Polystyrene</i> 223 nm dan ZrCl ₄ (a). 60%; (b).70%; (c).80%; (d).90% | 57 |

| | |
|--|----|
| Gambar 4.24 Grafik Distribusi Ukuran Partikel ZrO_2 dengan Variasi Perbandingan Volume <i>Polystyrene</i> 223 nm dan $ZrCl_4$ (a). 60%; (b).70%; (c).80%; (d).90% | 58 |
| Gambar 4.25 Mekanisme Pembentukan Partikel pada Variasi Konsentrasi ... | 59 |
| Gambar 4.26 Hasil Analisa XRD dengan Variasi Perbandingan Volume <i>Polystyrene</i> 223 nm dan $ZrCl_4$ | 59 |
| Gambar 4.27 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel dengan Variasi Perbandingan Volume <i>Polystyrene</i> dan $ZrCl_4$ (a). 60%; (b).70%; (c).80%; (d).90% | 61 |
| Gambar 4.28 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel dengan Variasi Perbandingan Volume <i>Polystyrene</i> dan $ZrCl_4$ 0,5 M dengan Perhitungan Prediksi Pori (a).50%; (b).60%; (c).70%; (d).80%; (e).90% | 64 |
| Gambar 4.29 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel dengan Variasi Perbandingan Volume <i>Polystyrene</i> dan $ZrCl_4$ 0,3 M dengan Perhitungan Prediksi Pori (a). 60%; (b).70%; (c).80%; (d).90%; (e).95% | 65 |

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Material makropori telah diaplikasikan dalam banyak bidang yang membutuhkan properti seperti luas permukaan yang besar, pengayakan molekul, dan teknologi filtrasi serta kontrol atau sifat optik. Contoh aplikasi makropori dalam industri antara lain sebagai katalis, membran pemisahan dan pemurnian, *microelectronic*, dan elektroda *fuel cell*. Partikel makropori memiliki pori yang lebih luas dibandingkan dengan partikel mikropori atau mesopori, sehingga perpindahan massa di dalam partikel tersebut akan lebih mudah dan nilai hambatan difusivitasnya lebih kecil (Lee et al., 2009). Partikel yang dapat digunakan haruslah tidak beracun, murah, relatif *monodisperse*, dan mudah dibuat (Iskandar et al., 2001).

Zirkonia (ZrO_2) merupakan salah satu bahan yang banyak digunakan dalam optik, katalis, adsorpsi, lapisan penghalang panas dan elektroda. ZrO_2 memiliki titik leleh yang tinggi, yaitu $1854^\circ C$, tidak beracun, tahan terhadap korosi, memiliki struktur yang kuat, dan daya hantar listrik yang baik. Penggunaan ZrO_2 dalam katalis logam juga menyebabkan stabilitas dalam jangka waktu yang panjang (Balgis et al., 2011). Sifat-sifat tersebut membuat ZrO_2 sering dimasukkan dalam sistem komposit, baik sebagai promotor atau pendukung. Komposit yang dihasilkan nantinya dapat digunakan untuk aplikasi yang melibatkan suhu tinggi atau sebagai perangkat elektroda dalam *fuel cell* dan katalis. Untuk meningkatkan daya guna dari partikel komposit ZrO_2 sebagai elektroda atau katalis, partikel harus memiliki porositas yang cukup untuk memungkinkan perpindahan fluida terjadi secara efisien dan untuk meningkatkan luas permukaan aktif untuk reaksi katalitik. Partikel dengan pori yang terlalu kecil akan mengurangi difusivitas reaktan dan menghasilkan struktur intra-partikel (Zhang et al., 2002).

Terdapat beberapa metode dalam proses sintesis partikel berpori, seperti replika, *sacrificial template*, dan *direct foaming*. *Sacrificial template* adalah metode yang dipilih karena mudah, banyaknya partikel *template* yang dapat digunakan

dengan berbagai bentuk dan ukuran, dapat diaplikasikan pada berbagai material yang dapat terdispersi pada suspensi yang encer, dan dapat mengatur porositas, distribusi ukuran pori, dan morfologi pori dari partikel yang dihasilkan melalui pemilihan partikel *sacrifical template* (Stuart et al., 2006). Pada penelitian ini, zirkonia akan digunakan sebagai material utama, sedangkan *template* yang digunakan adalah koloid *polystyrene* (PS). Sedangkan untuk metode penghilangan *template* akan digunakan metode *spray pyrolysis*. *Spray pyrolysis* adalah metode yang lebih efektif dibandingkan dengan yang lain, karena proses ini hanya membutuhkan waktu yang singkat, murah, dapat diaplikasikan secara kontinyu, dan mudah untuk di *scale-up* menjadi skala pabrik. Partikel yang dapat dihasilkan pada metode ini relatif banyak dan ukurannya homogen. *Spray pyrolysis* juga memungkinkan kita untuk mengontrol morfologi partikel, seperti ukuran partikel, ukuran dan distribusi pori, serta porositas partikel. Terdapat dua zona dalam proses *spray pyrolysis*, yaitu zona suhu rendah dan suhu tinggi. Pada zona suhu rendah *solvent* yang terkandung dalam droplet akan terevaporasi, sehingga terbentuk partikel komposit yang terdiri dari material utama dan *template*. Sedangkan pada suhu tinggi, material *template* akan dihilangkan sehingga hanya akan tertinggal material utama yang berpori (Lee et al., 2009).

Banyak parameter yang harus diperhatikan dalam proses *spray pyrolysis*, seperti ukuran droplet yang dihasilkan, konsentrasi prekursor, dan kondisi operasi. Parameter-parameter ini akan mempengaruhi laju evaporasi dan difusivitas larutan dalam droplet, yang kemudian akan mempengaruhi morfologi dari partikel yang dihasilkan. Pengaruh dari parameter-parameter tersebut merupakan fenomena yang menarik untuk dipelajari, baik secara eksperimen maupun numerik. Perhitungan perpindahan panas yang terjadi selama evaporasi dan perpindahan massa larutan dalam droplet secara difusi akan dapat memprediksi morfologi partikel yang dihasilkan. Morfologi partikel akan sangat berpengaruh terhadap performa partikel.

1.2 Rumusan Masalah

Dari uraian latar belakang tersebut, dapat diketahui bahwa metode *spray pyrolysis* merupakan salah satu metode yang paling banyak digunakan dalam sintesa partikel makropori karena berbagai keunggulan yang dimilikinya. Fenomena yang terjadi dan parameter-parameter yang berpengaruh dalam sintesa partikel sangat penting dipelajari untuk dapat memprediksi morfologi partikel yang dihasilkan, seperti distribusi ukuran partikel, porositas partikel, ukuran pori, dan tingkat kristalinitas.

1.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini batasan-batasan yang digunakan adalah :

1. Penggunaan metode *sacrificial template* dalam pembuatan partikel berpori, dengan *polystyrene* (PS) sebagai *template*.
2. Sintesa *polystyrene* menggunakan metode konvensional dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*.
3. Penggunaan larutan $ZrCl_4$ sebagai material utama larutan prekursor.
4. Penggunaan metode *spray pyrolysis* sebagai metode penghilangan *sacrificial template*.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan antara lain :

1. Menghasilkan partikel makropori ZrO_2 dengan metode *spray pyrolysis*.
2. Mempelajari fenomena yang terjadi dalam pembentukan partikel makropori ZrO_2 dengan metode *spray pyrolysis* dan mempelajari parameter-parameter yang berpengaruh terhadap morfologi partikel yang dihasilkan.
3. Mengevaluasi performa dari partikel makropori ZrO_2 yang dihasilkan.

1.5 Manfaat Penelitian

Dengan melakukan penelitian ini diharapkan dapat dihasilkan partikel makropori ZrO_2 dengan morfologi partikel yang dapat diprediksi dengan baik

melalui fenomena perpindahan panas dan massa yang terjadi selama proses serta parameter-parameter lain yang berpengaruh. Partikel makropori yang dihasilkan diharapkan dapat dimanfaatkan sebagai bahan elektroda pada *fuel cell* atau sebagai katalis.

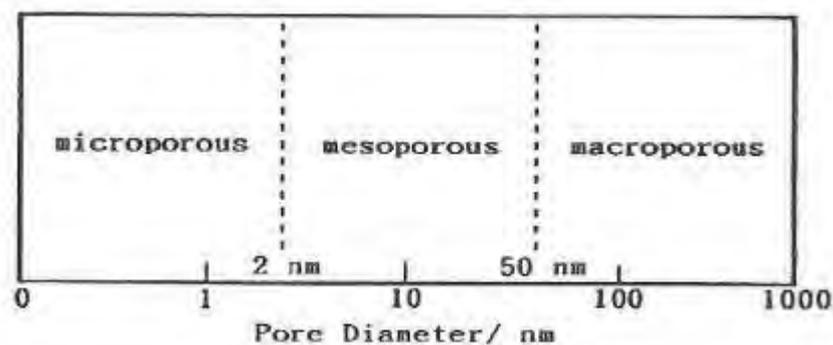
BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Partikel Berpori

Material berpori didefinisikan sebagai padatan yang mempunyai pori sehingga mempunyai luas permukaan besar. Suatu padatan dapat disebut sebagai material berpori apabila mempunyai porositas 0,2-0,95. Porositas merupakan fraksi volume pori terhadap volume total padatan. Material yang memiliki porositas memperlihatkan sifat-sifat khusus yang tidak dapat dicapai oleh material aslinya yang padat, seperti titik leleh yang tinggi, tahan korosi, dan tahan aus. Oleh karena itu material berpori lebih diminati untuk diaplikasikan sebagai katalis dan penunjang katalis pada berbagai industri kimia, adsorben pada penjernihan dan detoksifikasi air, elektroda pada sel elektrokimia, sensor, bahan isolator, dan sebagainya (Stuart et al., 2006).

Menurut IUPAC, material berpori dapat diklasifikasikan menurut ukuran porinya, yaitu material mikropori (diameter pori kurang dari 2 nm), mesopori (diameter pori 2-50 nm), dan makropori (diameter pori lebih dari 50 nm). Pori pada material berpori dapat berbentuk silindris terbuka (*open-ended cylindris*), celah antara dua bidang paralel (*slit-shape*), dan botol tinta (*ink-bottle*). Penentuan model atau bentuk pori merupakan salah satu langkah penting pada penentuan distribusi pori. Biasanya penentuan ini berdasarkan atas pertimbangan struktur geometri material.

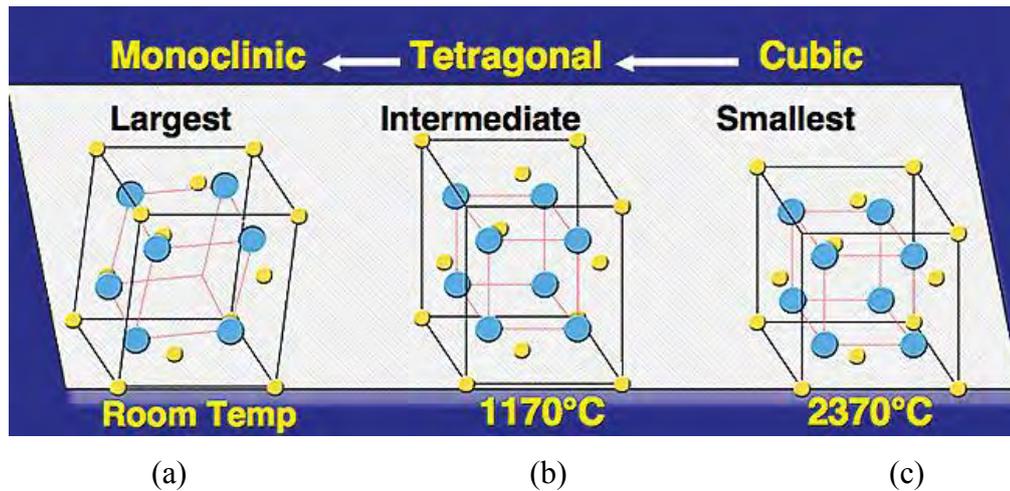


Gambar 2.1 Klasifikasi Bahan Berpori Berdasarkan Ukuran Diameter Pori
(Ishizaki et al., 1998)

2.2 Zirkonium Oksida

Zirkonium pertama kali diperkenalkan sebagai elemen oleh Martin Heinrich Klaproth pada tahun 1799 di Berlin. Zirkonium adalah logam yang kuat, lunak, elastis, dan berkilau. Di alam zirkonium tersedia dalam bentuk $ZrSiO_4$ dan harus dipisahkan dengan silika serta pengotor lain terlebih dahulu untuk mencapai kemurniannya. Oksidanya yang berbentuk ZrO_2 atau biasa disebut zirkonia memiliki warna putih. Zirkonia tahan terhadap suhu tinggi, dengan titik leleh sebesar $1854^\circ C$ dan titik didih sebesar $4406^\circ C$. Zirkonia merupakan bahan semikonduktor keramik yang tahan terhadap korosi dan sensitif terhadap oksigen. Zirkonia banyak diaplikasikan pada industri optik, katalis, elektroda, sensor oksigen, dan pelapis penahan suhu tinggi.

Zirkonia mempunyai tiga macam struktur kristal, yaitu monoklinik (Gambar 2.2 (a)), tetragonal (Gambar 2.2 (b)), dan kubik (Gambar 2.2 (c)). Pada suhu ruang, zirkonia memiliki struktur kristal monoklinik. Apabila mendapatkan perlakuan panas sampai suhu $1000-1170^\circ C$ maka struktur kristalnya berubah menjadi tetragonal. Namun bila didinginkan kembali ke suhu ruang, maka struktur kristalnya akan kembali menjadi monoklinik. Transformasi kembali menjadi monoklinik ini berlangsung cepat dan disertai dengan peningkatan volume sebesar 3 sampai 5 % yang menyebabkan retak pada struktur materialnya. Fenomena ini menyebabkan penurunan sifat mekanis pada komponen zirkonia selama pendinginan, sehingga dapat dikatakan pada suhu $1000-1170^\circ C$ zirkonia belum stabil. Struktur kubik zirkonia diperoleh dengan pemanasan yang tinggi hingga suhu $2370^\circ C$. Zirkonia dengan fase kubik memiliki daya hantar listrik dan ionik yang lebih baik daripada struktur kristal zirkonia yang lain. Namun sifat mekanik seperti kekerasan, ketangguhan, kekuatan tekan, atau patahan pada struktur kristal monoklinik dan tetragonal lebih baik dibandingkan pada fase kubik (Chiang, 1997).



Gambar 2.2 Struktur kristal ZrO₂

2.3 Metode Sintesis Partikel Berpori

Metode untuk mensintesis material berpori dikelompokkan menjadi 3, yaitu: replika, *sacrificial template*, dan *direct foaming*. (Studart et al., 2006).

2.3.1 Metode Replika

Metode replika didasarkan pada impregnasi dari struktur selular dengan suspensi keramik atau larutan prekursor sehingga memperlihatkan kesamaan morfologi seperti material berpori aslinya (Gambar 2.3 (a)). Banyak struktur selular sintesis (polimer) dan alami yang dapat digunakan sebagai template untuk membuat material berpori melalui teknik ini. Teknik replika polimer dapat menghasilkan pori mulai dari 200 μm -3 mm dengan tingkat porositas antara 40% dan 95%. Kelemahan dari metode ini adalah bahwa penyangga dari struktur ini dapat retak selama proses *pyrolysis* sehingga akan menurunkan kekuatan mekanis dari partikel berpori yang dihasilkan. Sedangkan teknik replika yang menggunakan kayu sebagai templatnya dapat menghasilkan pori mulai dari 10-300 mm dengan tingkat porositas antara 25% dan 95%. Dalam teknik ini, struktur pori akan mencapai kekuatan mekanis yang tinggi saat karbon berubah sempurna menjadi fase keramik. Langkah-langkah yang diperlukan untuk merubah struktur kayu ini akan menyebabkan peningkatan biaya operasi (Studart et al., 2006).

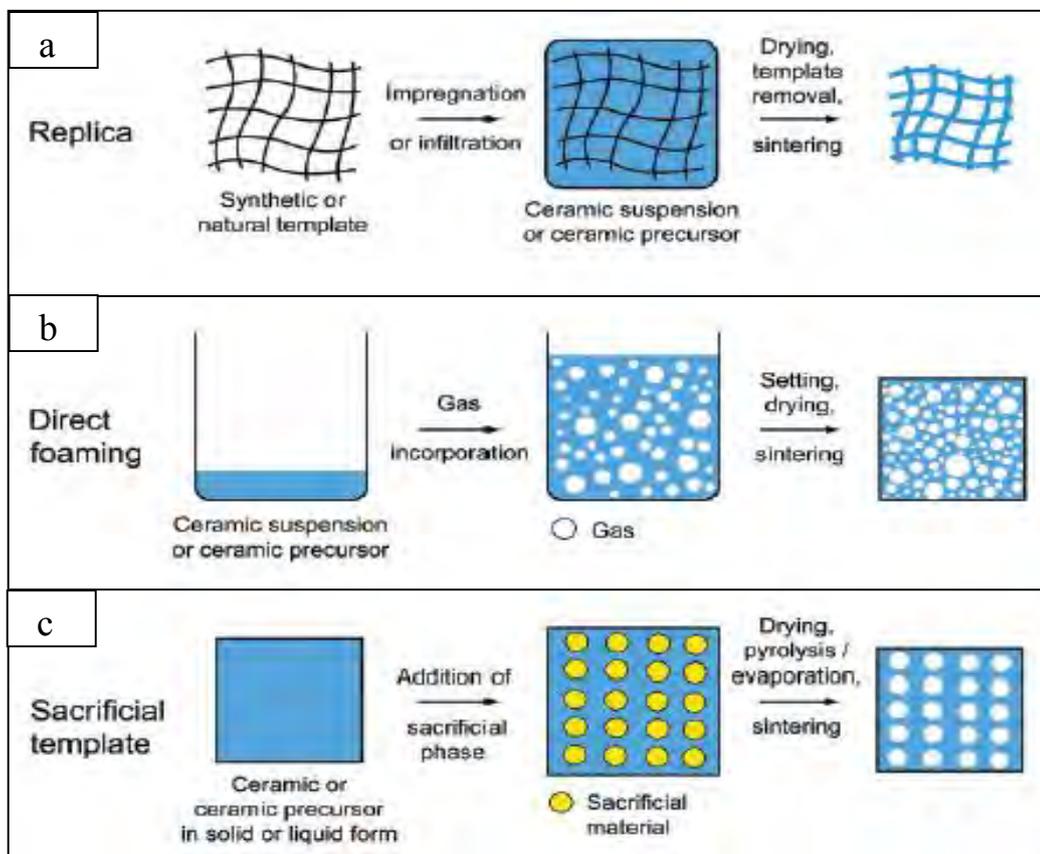
2.3.2 Metode *Direct Foaming*

Dalam metode *direct foaming*, material berpori dihasilkan dengan mengalirkan udara ke dalam suspensi atau media cairan, yang kemudian diatur untuk menjaga struktur gelembung udara yang dibuat (Gambar 2.3 (b)). Dalam kebanyakan kasus, busa yang tergabung kemudian dipanaskan pada suhu tinggi untuk mendapatkan keramik berpori berkekuatan tinggi. Porositas total dari keramik sebanding dengan jumlah gas yang dialirkan ke dalam suspensi atau media cairan selama proses *foaming*. Ukuran pori, di sisi lain ditentukan oleh stabilitas busa sebelum pengaturan terjadi. Metode *direct foaming* menawarkan cara mudah, murah, dan cepat untuk mempersiapkan keramik berpori dengan porositas antara 40% dan 97%. Pori yang dihasilkan dengan pendekatan ini dihasilkan dari pengaliran langsung udara ke dalam suspensi keramik, menghilangkan tahapan *pyrolysis* sebelum dipanaskan. Stabilisasi dan pengaturan busa adalah langkah yang menentukan dalam metode *direct foaming*. Busa distabilkan dengan surfaktan menghasilkan keramik berpori dengan ukuran pori rata-rata dari 35 mm sampai 1,2 mm (Studart et al., 2006).

2.3.3 Metode *Sacrificial Template*

Teknik *sacrificial template* biasanya terdiri dari persiapan komposit dua fase meliputi matriks kontinyu partikel/prekursor keramik dan fase terdispersi *sacrificial* yang awalnya terdistribusi secara homogen pada seluruh matriks dan pada akhirnya diekstraksi untuk menghasilkan pori dalam struktur mikro (Gambar 2.3 (c)). Berbagai macam bahan *sacrificial* telah digunakan sebagai pembentuk pori, termasuk senyawa organik dan sintesis, garam, cairan, logam, dan senyawa keramik. Keuntungan dari metode ini dibandingkan metode lainnya adalah kemungkinan menyesuaikan porositas, distribusi ukuran pori, dan morfologi pori dari komponen keramik akhir melalui pemilihan bahan *sacrificial* yang sesuai. Metode ini menghasilkan keramik berpori dengan porositas berkisar antara 20% dan 90% dan ukuran pori rata-rata dari 1-700 mm. Langkah yang paling penting dalam teknik ini adalah penghilangan fase *sacrificial* dengan *pyrolysis*, evaporasi, dan sublimasi. Proses-proses ini dapat melibatkan pelepasan sejumlah gas yang berlebihan dan harus dilakukan pada tingkat yang cukup lambat untuk menghindari

keretakan pada struktur selular. Penghilangan yang lambat dari fase *sacrificial* ini dapat meningkatkan waktu proses dalam kasus komponen besar dan merupakan kelemahan dari metode ini. Sedangkan keuntungan dari metode ini antara lain, mudah, banyaknya partikel *template* yang dapat digunakan dengan berbagai bentuk dan ukuran, dapat diaplikasikan pada berbagai material yang dapat terdispersi pada suspensi yang encer, dan dapat mengatur porositas, distribusi ukuran pori, dan morfologi pori dari partikel yang dihasilkan melalui pemilihan partikel *sacrificial template* (Stuart et al., 2006).



Gambar 2.3 Skema Metode Sintesis Partikel Berpori

2.4 Metode Penghilangan *Template*

Metode untuk menghilangkan *template* dan sintesa partikel dengan larutan prekursor yang berbentuk aerosol dapat dibedakan menjadi 2, yaitu *flame synthesis* dan *spray pyrolysis*.

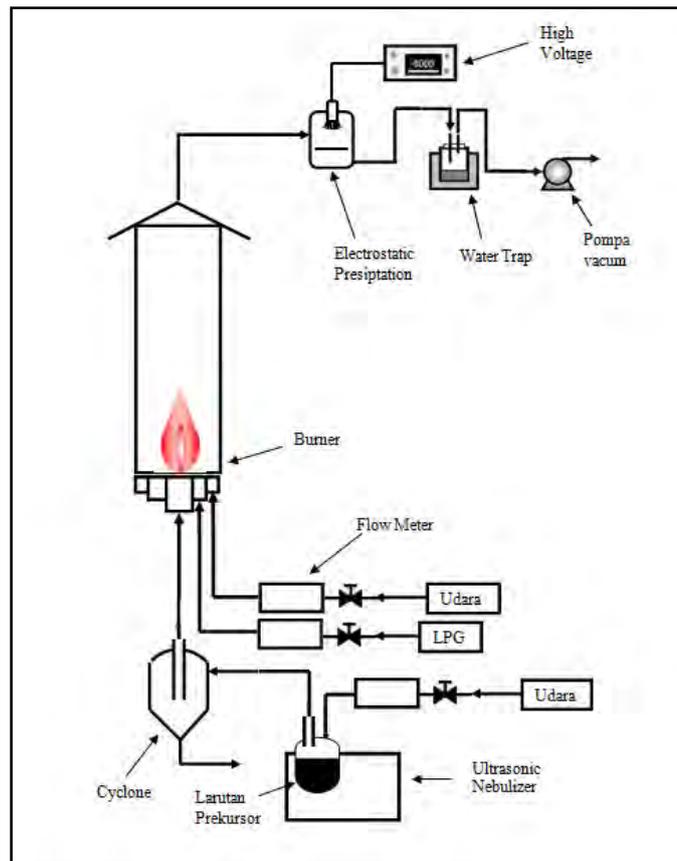
2.4.1 Metode *Flame Synthesis*

Metode *flame synthesis* merupakan salah satu metode sintesis partikel melalui proses aerosol. Aerosol adalah partikel kecil (solid atau liquid) yang tersuspensi di dalam gas. Di antara proses fase gas yang lain, sintesis material menggunakan *flame* tidak membutuhkan tambahan sumber energi untuk mengkonversi prekursor. Energi proses *flame* untuk membentuk partikel dihasilkan dari reaksi kimia. Kemudian energi yang dilepaskan dipindahkan dengan cepat melalui radiasi dan konveksi yang mana sangat untuk sintesis partikel nano (Strobel & Pratsinis, 2007).

Flame synthesis dapat digunakan untuk memproduksi beragam nanopartikel dengan kemurnian tinggi, mulai dari oksida logam tunggal seperti alumina hingga oksida campuran yang kompleks seperti katalis (Strobel et al, 2006).

Pada metode ini larutan prekursor logam dilarutkan dalam solvent dan di-*spray* dengan gas pengoksidasi menuju zona *flame*. Larutan yang di-*spray* kemudian dibakar dan prekursor diubah menjadi logam berukuran nano atau partikel logam oksida, tergantung dari jenis logam dan kondisi operasi. Teknik ini fleksibel dan dapat diaplikasikan pada berbagai macam prekursor, solvent, dan kondisi operasi, sehingga ukuran partikel dan komposisinya dapat dikontrol (Thièbaut, 2011).

Terdapat dua macam tipe reaktor *flame*, yaitu difusi dan premixed. Dalam *diffusion flame*, reaktan tidak berkontak satu dengan yang lain sampai keluar dari burner yang terletak di dalam reaktor. Difusi ini menghasilkan nyala pada daerah dimana fuel dan oksigen atau udara terkontak satu sama lain. Sedangkan dalam *premixed flame*, fuel dan sumber oksigen bercampur terlebih dahulu, kemudian keduanya terbakar setelah keluar dari burner. Tipe *flame* ini cukup berbahaya karena fuel dan sumber oksigen bersatu dalam satu line menuju burner.



Gambar 2.4 Skema Rangkaian Alat Proses Pembentukan Partikel dengan Metode *Flame Spray Pyrolysis* (Caprizia, 2011)

2.4.2 Metode *Spray Pyrolysis*

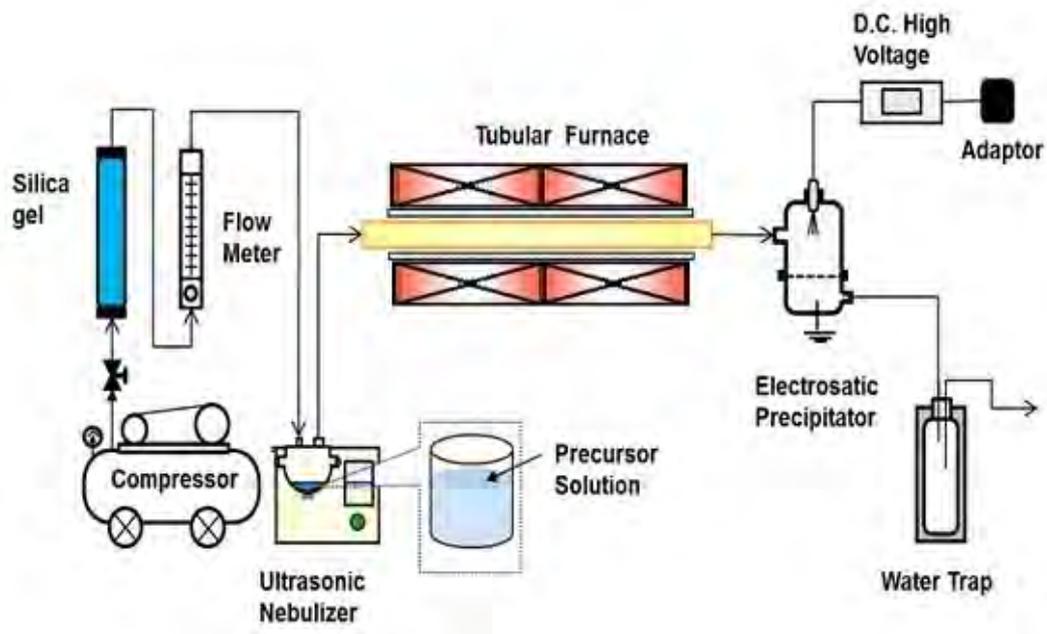
Spray adalah pembentukan droplet dari fase cair yang terdispersi dalam fase gas. Proses pembentukan *spray* dikenal sebagai proses atomisasi. Metode *spray* banyak digunakan untuk membuat material dalam bentuk partikel berukuran mikrometer dan submikrometer. *Spray* dilakukan untuk mendistribusikan bahan melalui suatu penampang reaktor. Sedangkan *pyrolysis* adalah proses dekomposisi dari bahan organik pada suhu tinggi tanpa melibatkan oksigen. Dalam prakteknya sangat sulit mencapai kondisi yang benar-benar bebas oksigen, karena masih terdapat sedikit oksigen yang terkandung menyebabkan masih terdapat proses oksidasi yang terjadi (Jones, 2011).

Spray pyrolysis adalah metode fisika yang relatif mudah, ukuran partikel yang dihasilkan dapat dikontrol, murah, dan dapat diaplikasikan secara kontinu untuk mensintesis partikel nano untuk senyawa oksida logam maupun campuran

oksida logam (Okuyama dan Lenggoro, 2003). Partikel yang dihasilkan dengan metode ini derajat kristalnya lebih tinggi, kemurniannya lebih tinggi, tidak teraglomerasi, dan luas permukaannya lebih tinggi dibandingkan dengan partikel dasarnya (Kodas dan Smith, 1999). Larutan prekursor yang digunakan untuk mensintesis nanopartikel dengan metode *spray pyrolysis* adalah larutan logam asetat, klorida, dan nitrat (Okuyama dan Lenggoro, 2003).

Peralatan *spray pyrolysis* terdiri dari tiga komponen utama, yaitu *fluid nebulizer* yang berfungsi untuk mengatomisasi larutan prekursor dan merubahnya menjadi droplet-droplet, reaktor tubular vertikal dengan panjang 1-1,3 m yang dilengkapi dengan pemanas *electric* sebagai sumber panas, dan *electrostatic precipitator* untuk mengumpulkan nanopartikel yang dihasilkan (Ghaffarian, et al, 2011).

Pada proses *spray pyrolysis*, pertama-tama larutan prekursor dengan konsentrasi tertentu dikontakkan dengan gas pembawa (*carrier gas*), yaitu udara yang dijaga laju alir dan tekanannya agar sama dengan atmosfer, dan kemudian diatomisasi menjadi droplet-droplet menggunakan *ultrasonic nebulizer*. Konsentrasi prekursor yang diumpankan ini akan berpengaruh terhadap diameter partikel yang dihasilkan (D_p). Seringkali *doping* ditambahkan pada larutan prekursor untuk semakin menstabilkan partikel yang dihasilkan. Udara dipilih sebagai *carrier gas* karena murah dan ketersediaan di alam yang tidak terbatas. *Carrier gas* akan membawa droplet menuju *tubular reactor*. Di dalam reaktor mula-mula terjadi evaporasi *solvent*, dimana ukuran partikel akan berkurang akibat hilangnya kandungan *solvent*. Setelah itu *solute* yang tersisa akan terendapkan dan akan terjadi reaksi intrapartikel serta penghilangan kandungan *template*, sehingga akan menghasilkan partikel berpori (Widiyastuti et al., 2010). Partikel berpori yang dihasilkan kemudian ditangkap dan dipisahkan dari pengotornya, seperti sisa *solvent* atau *by product*, dengan menggunakan *electrostatic precipitator*.



Gambar 2.5 Skema Rangkaian Alat Proses Pembentukan Partikel dengan Metode *Spray Pyrolysis*

2.5 Mekanisme Pembentukan Partikel

Mekanisme pembentukan partikel mengikuti konversi satu droplet menjadi satu partikel (Okuyama dan Lenggoro, 2003). Larutan prekursor diatomisasi untuk memproduksi droplet yang akan dibawa oleh carrier gas menuju reaktor *tubular furnace*. Di dalam *furnace*, *solvent* dalam droplet ter-evaporasi dan akan mengendap saat konsentrasi *solute* mencapai titik kritis supersaturasi. Saat mencapai suhu yang lebih tinggi, dekomposisi thermal terjadi dan akan menghasilkan partikel yang diinginkan. Pada proses dekomposisi thermal ini akan dihasilkan gas sebagai produk samping. Kriteria untuk menghubungkan morfologi partikel untuk partikel dengan komponen tunggal pada proses *spray pyrolysis* sebelum reaksi kimia terjadi digolongkan menjadi dua, yaitu partikel meleleh dan partikel tidak meleleh (Jain et al., 1997).

Morfologi partikel yang dihasilkan pada *spray pyrolysis* biasanya dikontrol dengan model pembentukan partikel yang dibatasi pada evaporasi droplet (Gurav et al., 1993). Parameter-parameter seperti distribusi ukuran droplet, konsentrasi droplet, konsentrasi prekursor, sifat kimia dan fisika droplet, dan kondisi operasi akan mempengaruhi laju evaporasi dan difusi *solute* pada droplet, kemudian pada

akhirnya akan mempengaruhi morfologi partikel yang terbentuk. Namun pada proses *spray pyrolysis*, penyusutan droplet menjadi partikel akhir tidak hanya disebabkan oleh evaporasi namun juga reaksi dekomposisi yang membedakannya dengan proses *spray drying* (Widiyastuti et al., 2007).

Untuk menyelesaikan proses evaporasi droplet aerosol *polydisperse*, distribusi *polydisperse* dibagi menjadi fraksi-fraksi *monodisperse*. Maka laju evaporasi *solvent* dapat ditentukan dari perubahan ukuran droplet dengan massa i (m_i) karena penurunan massa droplet hanya disebabkan oleh evaporasi *solvent*.

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{2\pi d_{di} D_v M}{N_A} (n_g - n_{sat,i}) \Phi \quad (1)$$

Untuk $d_d > \lambda$ dan $i = 1, 2, \dots, j$

Dimana D_v adalah koefisien diffusi dari uap *solvent* dengan *carrier-gas* (uap air dan udara), N_A adalah konstanta Avogadro, M adalah berat molekul air sebagai *solvent*, n_{sat} dan n_g masing-masing adalah konsentrasi uap pada permukaan droplet dan pada *carrier gas* di sekitarnya. Efek Kelvin dapat diabaikan saat diameter droplet (d_d) jauh lebih besar daripada pola bebas rata-rata molekul dalam gas (λ) atau lebih besar dari 100nm ($d_d \gg \lambda$ atau $d_d \gg 100\text{nm}$). Φ adalah faktor koreksi Fuchs atau faktor koreksi Knudsen untuk menghitung efek perpindahan yang tidak hanya dikontrol oleh diffusi, tapi juga oleh proses kinetik.

$$\Phi = \frac{2\lambda + d_d}{d_d + 5,33 \left(\frac{\lambda^2}{d_d} \right) + 3,42\lambda} \quad (2)$$

Konsentrasi uap pada permukaan droplet dapat dihitung dengan persamaan

$$n_{sat,i} = \frac{x_{w,i} p_{sat,i}}{k_B T_{sat,i}} \quad (3)$$

Dimana p_{sat} adalah tekanan uap pada permukaan droplet dan x_w adalah fraksi mol *solvent* pada permukaan droplet yang diasumsikan sebagai larutan ideal. Sifat-sifat fisik lainnya yang juga fungsi suhu, seperti kapasitas panas dan viskositas, didapatkan dari Poling et al.

Saat *solute* mulai mengendap pada permukaan droplet, konsentrasi *solute* mencapai keadaan saturasi, diffusi uap melalui *solute* yang terpresipitasi harus diikutsertakan dalam penentuan laju evaporasi pada tahap kedua ini. Laju evaporasi

kedua dari *solvent* yang tersisa dapat dinyatakan dalam perubahan massa droplet dengan ukuran i (m_i) seperti pada persamaan berikut.

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{\pi d_{di} D_v S h (n_g - n_{sat,i})}{1 + \frac{D_v S h}{2 D_c} \frac{\delta}{0,5 d_{di}^{-\delta}}} \phi \quad (4)$$

Dimana D_c adalah koefisien difusi kerak (permukaan droplet) dan δ adalah ketebalan kerak yang terbentuk. Nilai difusi uap yang melalui larutan zirkonia yang mengendap dapat dianggap sama dengan nilai difusi uap pada larutan sodium sulphate yang mengendap, diasumsikan mekanisme pengendapan dari kedua material tersebut sama. Saat mengendap kedua material tersebut menjadi tertutup rapat dan keras. Nilai koefisien difusi dari kerak adalah $1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ dengan asumsi tidak dipengaruhi suhu (Widiyastuti et al., 2007).

2.6 Karakterisasi Partikel

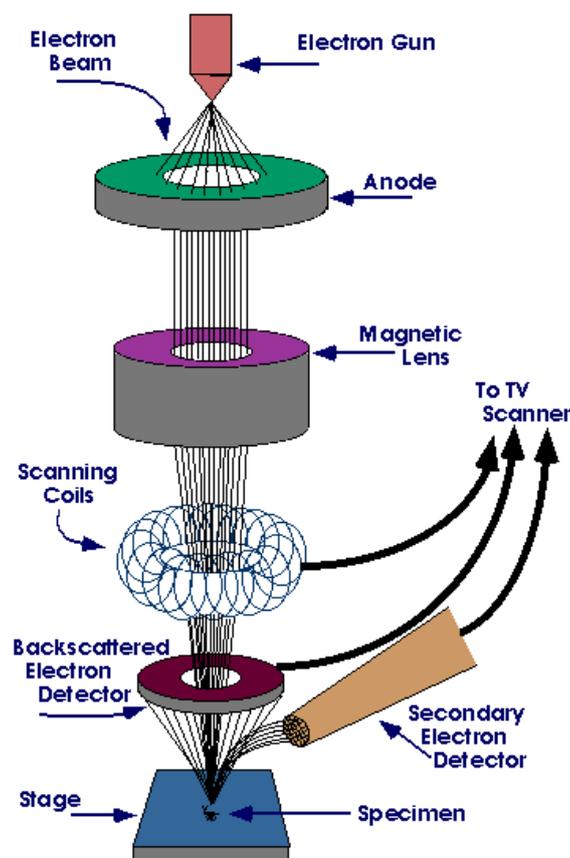
Karakterisasi partikel yang dilakukan diantaranya dengan metode SEM, XRD, dan BET, masing-masing untuk mengamati morfologi, kristalinitas, dan porositas partikel yang dihasilkan.

2.6.1 Scanning Electron Microscope (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) adalah jenis mikroskop elektron yang dapat menghasilkan gambar dari sampel dengan memindainya menggunakan pancaran elektron yang difokuskan. Elektron bereaksi dengan atom-atom pada sampel sehingga memproduksi sinyal yang beragam yang dapat terdeteksi dan menggambarkan topografi dan komposisi permukaan sampel. Pancaran elektron biasanya memindai dengan pola *raster*, bergeser dari kiri ke kanan. SEM dapat mencapai resolusi lebih dari 1 nanometer. Sampel dapat diamati pada kondisi vakum tinggi maupun vakum rendah.

Pada SEM mula-mula berkas elektron disebarkan dari sebuah filamen. Sebuah anoda, yang bermuatan positif dipasang sedemikian rupa, sehingga membuat elektron memiliki gaya yang sangat kuat. Hal ini akan mengakibatkan elektron dipercepat menuju anoda. Sebagian elektron yang dipercepat menerobos lubang pada anoda sebagai pancaran elektron (*electron beam*). Berkas elektron,

yang memiliki energi antara 0,5 keV sampai 40 keV, difokuskan oleh satu atau dua lensa kondensor ke suatu titik dengan diameter sekitar 0,4 nm sampai 5 nm. Sinar melewati pasangan *scanning coils* atau pasangan *plat deflector* dalam kolom elektron, dan di lensa terakhir sinar dibelokkan di sumbu X dan Y sehingga berkas elektron menuju ke area permukaan sampel. Gambar dibuat berdasarkan deteksi elektron baru (elektron sekunder) atau elektron pantul yang muncul dari permukaan sampel ketika permukaan sampel tersebut dipindai dengan sinar elektron. Elektron sekunder atau elektron pantul yang terdeteksi selanjutnya diperkuat sinyalnya, kemudian besar amplitudonya ditampilkan dalam gradasi gelap-terang pada layar monitor CRT (*cathode ray tube*). Di layar CRT inilah gambar struktur obyek yang sudah diperbesar bisa dilihat. Pada proses operasinya, SEM tidak memerlukan sampel yang ditipiskan, sehingga bisa digunakan untuk melihat obyek dari sudut pandang tiga dimensi.



Gambar 2.6 Skema Alat *Scanning Electron Microscope* (SEM)

SEM memiliki resolusi yang lebih tinggi daripada mikroskop optik. Hal ini disebabkan oleh panjang gelombang de Broglie yang dimiliki elektron lebih pendek daripada gelombang optik. Makin kecil panjang gelombang yang digunakan maka makin tinggi resolusi mikroskop (Abdullah, 2009).

2.6.2 X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction adalah alat yang digunakan untuk menentukan struktur atom dan molekul dari suatu kristal, dimana atom-atom kristal tersebut menyebabkan pancaran difraksi sinar-X ke arah-arah yang spesifik. Dengan mengukur sudut dan intensitas dari difraksi ini, alat XRD dapat menghasilkan sebuah gambar tiga dimensi dari densitas elektron di dalam kristal. Dari densitas elektron ini, posisi atom-atom dalam kristal dapat ditentukan, begitu pula dengan ikatan kimia dan gangguan yang terjadi.

Sinar-X dapat terbentuk bilamana suatu logam sasaran ditembaki dengan berkas elektron berenergi tinggi. Dalam eksperimen digunakan sinar-x yang monokromatis. Kristal akan memberikan hamburan yang kuat jika arah bidang kristal terhadap berkas sinar-x (sudut θ) memenuhi persamaan Bragg, seperti ditunjukkan dalam persamaan berikut (Calister, 2003).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

dimana: d = jarak antar bidang dalam kristal

θ = sudut deviasi

n = orde (0,1,2,3,.....)

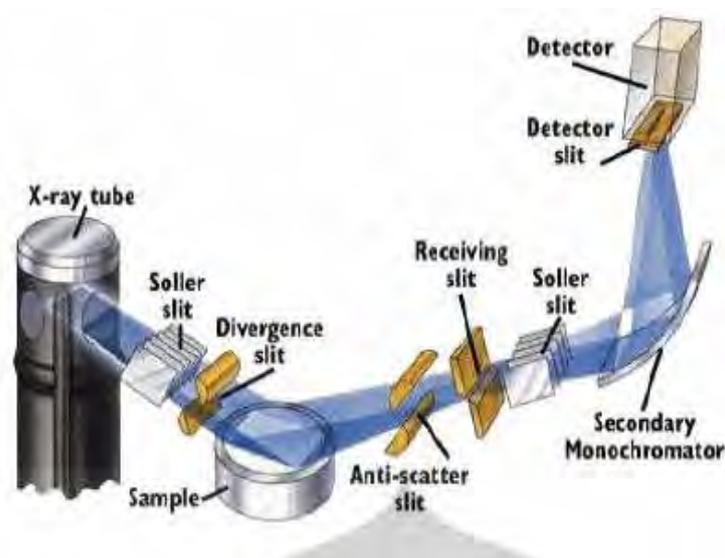
λ = panjang gelombang

Persamaan (1) berkaitan dengan panjang gelombang radiasi elektromagnetik untuk sudut difraksi kisi dan jarak dalam sampel kristal. Difraksi sinar-X terdeteksi, diproses, dan dihitung. Konversi puncak difraksi dengan jarak d memungkinkan identifikasi mineral karena mineral masing-masing memiliki satu set unik jarak d . Hal ini dicapai dengan perbandingan jarak d dengan pola referensi standar.

X-ray difraktometer terdiri dari tiga elemen dasar yaitu sebuah tabung sinar-X, pemegang sampel, dan detektor sinar-X. Sinar-X dihasilkan dalam tabung sinar katoda dengan memanaskan filamen untuk menghasilkan elektron, mempercepat elektron menuju target dengan menerapkan tegangan dan membombardir bahan

target dengan elektron. Ketika elektron memiliki energi yang cukup untuk mengeluarkan elektron dalam sampel, sinar-X karakteristik dihasilkan. Spektrum ini terdiri dari beberapa komponen $K\alpha$ yang paling umum dan $K\beta$. $K\alpha$ terdiri dari $K\alpha_1$ dan $K\alpha_2$. $K\alpha_1$ memiliki panjang gelombang lebih pendek dan dua kali intensitas sebagai $K\alpha_2$.

Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X di jatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan dan ditampilkan pada monitor sebagai sebuah puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material. Standar ini disebut JCPDS.



Gambar 2.7 Skema Peralatan XRD

2.7 Penelitian Terdahulu

Beberapa penelitian mengenai sintesa partikel berpori dengan metode *spray pyrolysis* untuk menghasilkan partikel yang seragam dalam ukuran submikrometer telah banyak dilakukan dan dikembangkan.

Astrini et al. (1997) melakukan penelitian tentang pembuatan Polistirena Lateks (PSL) secara polimerisasi dengan menggunakan aseton. Dalam penelitian ini diperoleh hasil *Scanning Electron Microscope* (SEM) menunjukkan bahwa produk partikel polistirena dalam aseton-air (40/60% v/v) berbentuk bulat mirip dengan standar lateks polistirena yang digunakan. Disamping itu ukuran partikel akan berkurang dengan bertambahnya konsentrasi aseton. Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan PSL dengan cara pengadukan biasa dengan kecepatan 180 rpm selama 8 jam.

Gaudon et al. (2004) melakukan penelitian mengenai parameter-parameter yang berpengaruh terhadap morfologi partikel *Yttria Stabilised Zirconia* (YSZ) yang dihasilkan dengan metode *spray pyrolysis* (meliputi ukuran partikel, distribusi ukuran partikel, dan porositas) serta ketahanannya terhadap suhu tinggi. Pada penelitian ini diketahui bahwa frekuensi atomisasi dan bentuk generator *ultrasonic* mempengaruhi distribusi ukuran partikel. Distribusi ukuran partikel yang lebih luas akan menghasilkan struktur keramik yang lebih padat. Namun pada penelitian ini distribusi ukuran partikel masih belum dapat dikontrol dengan sempurna. Partikel yang dihasilkan pada proses *spray pyrolysis* memiliki porositas internal yang bervariasi mulai 3 hingga 20% sesuai dengan suhu kalsinasi. Semakin tinggi suhu kalsinasi pada *spray pyrolysis*, partikel yang dihasilkan akan semakin padat.

Stuart et al. (2006) melakukan penelitian tentang bagaimana cara untuk menghasilkan partikel berpori dimana dijelaskan bahwa untuk membuat sebuah partikel berpori dengan ukuran mikroporous ($d < 2 \text{ nm}$); mesoporous ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) dan makroporous ($d > 50 \text{ nm}$) dapat dilakukan dengan 3 cara yaitu cara *replica*, *sacrificial template* dan *direct foaming*. Ketiga cara ini memiliki kelebihan dan kelemahan masing-masing. Untuk teknik *replica* cara pembuatannya mudah dan dapat diterapkan tetapi partikel yang dihasilkan memiliki kekuatan mekanik yang rendah. Sedangkan untuk cara *sacrificial template* cara pembuatannya juga mudah dan dapat menghasilkan partikel makroporous dengan pori 20% sampai 90%. Partikel yang dihasilkan memiliki kekuatan mekanik yang lebih baik daripada teknik *replica*. *Direct Foaming* merupakan cara yang mudah dan cepat untuk dilakukan. Ukuran pori yang dihasilkan antara 35 μm sampai 1,2 mm. Proses dengan *direct foaming* ini bekerja pada kondisi pemanasan dengan suhu tinggi.

Lee et al. (2009) melakukan penelitian mengenai kontrol morfologi dan distribusi ukuran partikel droplet pada pembuatan partikel makropori pada proses *spray drying*. Pada penelitian ini diketahui bahwa semakin tingginya konsentrasi PSL yang dicampurkan pada larutan prekursor (PSL digunakan sebagai *template*) maka distribusi ukuran partikel yang dihasilkan semakin meningkat. Sedangkan apabila konsentrasi bahan utama dinaikkan, pada penelitian ini digunakan koloid silika, maka distribusi ukuran partikel akan berkurang. Efek yang sama juga ditimbulkan apabila laju alir *carrier gas* dinaikkan. Untuk pengaruh waktu tinggal dalam reaktor diketahui bahwa distribusi ukuran partikel pada campuran koloid PSL-Silika sama dengan distribusi ukuran partikel pada silika murni, sehingga dapat diketahui bahwa pada waktu tinggal yang singkat dan laju *carrier gas* 3 L/menit partikel PSL belum berinteraksi dengan silika, sehingga tidak terbentuk partikel berpori.

Widiyastuti et al. (2010) melakukan pengamatan pada pengaruh suhu dan tekanan pada proses *spray pyrolysis* tekanan rendah secara eksperimen dan numerik. Pemodelan pada laju evaporasi droplet yang dihasilkan menunjukkan bahwa laju evaporasi meningkat secara *significant* dengan kenaikan temperatur dan turunnya tekanan. Perbedaan suhu antara permukaan droplet dan sekitarnya bertambah besar dengan penurunan tekanan. Pada perhitungan ini digunakan rezim aliran yang didasarkan pada bilangan Knudsen. Nanopartikel terbentuk pada suhu 1600°C dan tekanan 30 Torr. Suhu tinggi dan tekanan rendah akan menyebabkan droplet pecah dan langsung membentuk uap prekursor/monomer. Nanopartikel zirkonia dibentuk dari nukleasi monomer zirkonia, koagulasi *cluster*, dan kondensasi permukaan *cluster*-monomer.

Balgis et al. (2011) melakukan penelitian mengenai sintesa partikel mesopori NiO/ZrO₂ dengan metode *sacrificial template* dan PSL sebagai *templatnya*. Metode yang digunakan untuk menghilangkan *template* adalah *spray drying*. Paduan antara NiO dan ZrO₂ akan menghasilkan suatu partikel yang tahan terhadap suhu tinggi dan stabil. Partikel dengan pori berukuran 300 nm dibuat pada pH 3,7, dimana pada pH yang lebih tinggi banyak pori partikel yang rusak dan tertutup. Stabilitas partikel pada suhu tinggi ditunjukkan dengan proses kalsinasi yang dilakukan pada suhu 900°C dan 1200°C. Selama kalsinasi pada suhu 900°C terjadi

sintering sebesar 20% dari ukuran pori awal. Sedangkan pada kalsinasi dengan suhu 1200°C sintering yang terjadi sebesar 36%. Masih terdapatnya pori setelah kalsinasi pada suhu tinggi ini memungkinkan partikel NiO/ZrO₂ untuk diaplikasikan sebagai bahan elektroda dan katalis.

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB 3

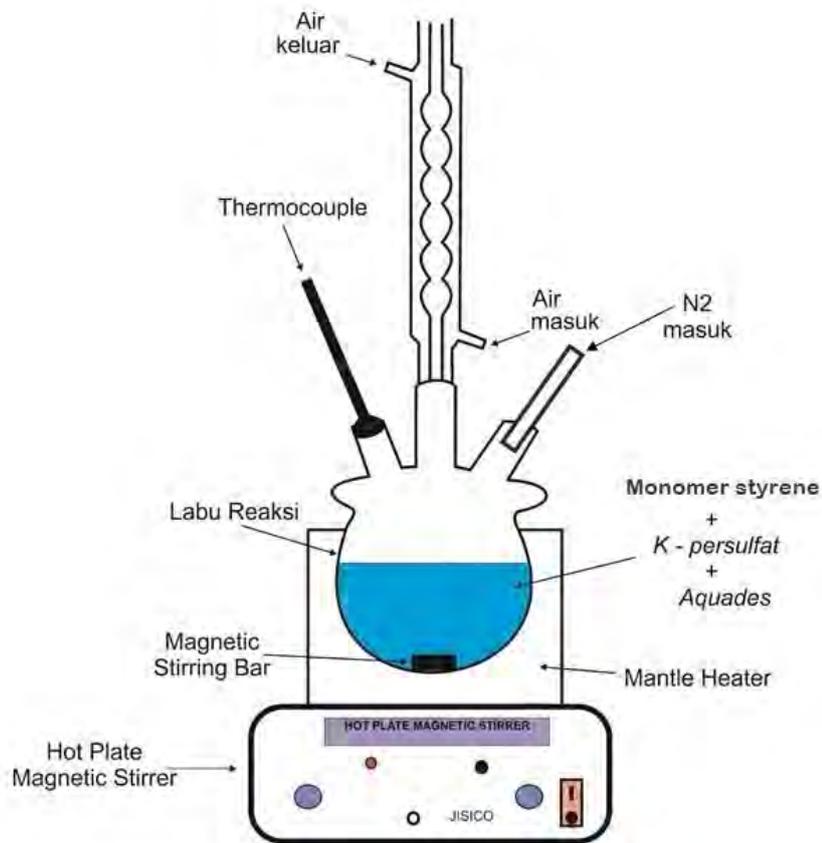
METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Prosedur Percobaan

Percobaan ini terbagi menjadi 3 tahap yaitu persiapan *template*, persiapan larutan prekursor, dan sintesa partikel. *Template* yang digunakan dalam penelitian ini adalah *polystyrene* (PS) yang dibuat menggunakan metode konvensional dengan *magnetic stirrer*. Sedangkan untuk metode sintesa partikel digunakan metode *spray pyrolysis*.

3.1.1 Persiapan *Template Polystyrene* (PS) dengan metode konvensional menggunakan pengadukan *magnetic stirrer*

Persiapan pembuatan PS dilakukan dalam dua tahap. Tahap pertama yaitu preparasi monomer yang dilakukan untuk menghilangkan inhibitor dari monomer stirena. Pemurnian ini dilakukan dengan cara pencucian menggunakan larutan NaOH 10% (volume monomer *styrene* : NaOH = 4:1) yang dibuat dengan NaOH pelet *pro analysis* (99% berat, Merck, Germany) kemudian dicuci dengan air. Tahapan selanjutnya yakni pembuatan *polystyrene*. Air dimasukkan ke dalam labu reaksi leher tiga, kemudian gas N₂ dialirkan ke dalam labu tersebut untuk menghilangkan udara dalam labu reaksi. Labu reaksi yang berisi air dipanaskan pada suhu 80° C dan diaduk dengan menggunakan *stirrer* berkecepatan 400 rpm. Setelah kurang lebih 30 menit dimasukkan sejumlah volume monomer *styrene* (99,6% volume, dengan *impurities* TBC sebesar 9ppm, PT. Chandra Asri) dan Kalium Persulfat (99% berat, Merck, Germany) sebagai inisiator. Volume monomer *styrene* yang ditambahkan ke dalam 180ml aquadest divariasi sebesar 10ml, 20ml, dan 30ml. Sedangkan jumlah Kalium Persulfat juga divariasi 0,05 gram dan 0,2 gram. Lama waktu pengadukan dalam pembuatan *polystyrene* ini divariasi selama 5 jam, 6 jam, dan 7 jam. Dari beberapa variasi ini diinginkan *polystyrene* yang berukuran 200 nm, 300 nm, dan 400 nm. Rangkaian alat disusun seperti pada gambar 3.1.



Gambar 3.1 Skema Pembuatan PS dengan Menggunakan *Magnetic Stirrer*

3.1.2 Persiapan Larutan Prekursor

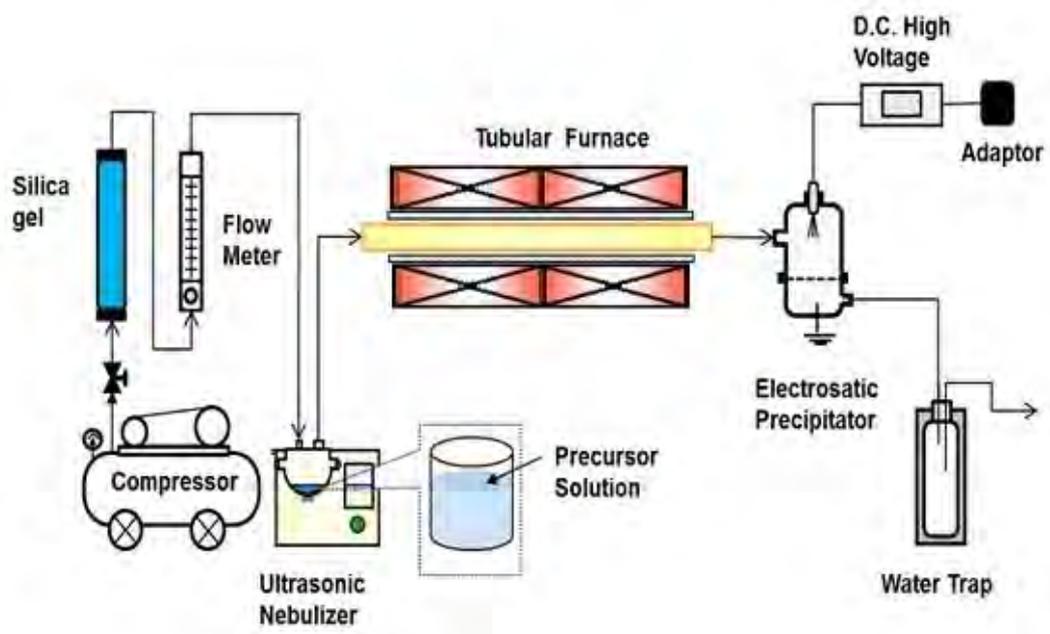
1. Membuat larutan prekursor dengan melarutkan kristal $ZrCl_4$ (98% berat, Merck Schuchardt CHG, Germany) dalam aquadest.
2. Larutan $ZrCl_4$ kemudian dicampur dengan masing-masing variasi template *polystyrene* dengan variasi perbandingan volume *polystyrene* 60%, 70%, 80%, dan 90% terhadap larutan total. Setiap larutan diaduk hingga homogen sebelum dinebulasi.

3.1.3 Sintesa Partikel dengan Metode *Spray Pyrolysis*

Eksperimen diawali dengan mengalirkan udara sebagai *carrier gas* dengan menggunakan kompresor untuk meningkatkan tekanan udara. Udara dari kompresor mengalir melewati pipa *stainless* yang berisi *silica gel* untuk mendapatkan udara yang benar-benar kering, bebas kandungan air sehingga tidak

lembab yang kemudian melewati *flowmeter*. Aliran udara diatur sebesar 1 – 3 liter/menit. Selanjutnya udara akan mengalir menuju *ultrasonic nebulizer* yang berfungsi sebagai penghasil droplet dari larutan prekursor yang akan dibawa menuju *furnace*. *Ultrasonic nebulizer* dioperasikan pada frekuensi 1,7 MHz.

Droplet yang dihasilkan kemudian dibawa oleh *carrier gas* menuju *tubular electrical furnace*. *Furnace* dilengkapi *thermocouple* dan *temperature controller* sebagai pengatur suhu. Dalam proses ini digunakan dua *furnace* yang mewakili dua zona, yaitu zona sintesa partikel pada suhu 600° C dan zona penghilangan template pada suhu 900° C. *Tubular electrical furnace*, *temperature controller*, serta *ultrasonic nebulizer* dihubungkan dengan trafo *step down* (OKI TDGC₂-2kVA) terlebih dahulu sebelum dihubungkan dengan tegangan sumber listrik. Partikel yang terbentuk di dalam *furnace* kemudian dialirkan menuju *electrostatic precipitator* dengan sumber energi *DC high voltage* agar partikel tertangkap dan terpisah dari udara, air, serta pengotor lain. Selanjutnya udara, kondensat, dan gas hasil pemanasan mengalir dan masuk dalam *water trap* sebelum dibuang ke udara luar. Partikel yang terkumpul pada *electrostatic precipitator* selanjutnya dianalisis.



Gambar 3.2 Skema Peralatan *Spray Pyrolysis*

3.2 Analisa

Partikel yang dihasilkan melalui *spray pyrolysis* dapat diamati menggunakan teknik SEM (*Scanning Electron Microscope*) untuk analisa morfologinya dan XRD (*X-ray Diffraction*) untuk analisa kemurnian dan derajat kristalinitasnya.

3.3 Peralatan yang Digunakan

- a. Kompresor udara (*Krisbow compressor 1HP 8L direct driven*) untuk menghasilkan udara sebagai *carrier gas*.
- b. *Flowmeter* (KOFLOC RK 1200, Jepang) berfungsi sebagai pengukur laju aliran *carrier gas*.
- c. *Ultrasonic nebulizer* (OMRON NE-U17, Jepang) berfungsi sebagai penghasil droplet yang akan dibawa *carrier gas* menuju *tubular electrical furnace*.
- d. *Tubular electrical furnace* (ASH, Jepang) berfungsi sebagai tempat terjadinya proses *pyrolysis* dengan panjang masing-masing 30cm.
- e. *Electrostatic presipitator* berfungsi menangkap partikel yang dihasilkan pada proses *spray pyrolysis*.
- f. *Water Trap* berfungsi untuk menampung kondensat dan menangkap partikel yang masih lolos dari EP.
- g. Pipa keramik dengan diameter dalam 1,79cm dan diameter luar 2,28cm dengan panjang yang terpanasi oleh *tubular furnace* sebesar 60cm.
- h. Pipa keramik dengan diameter dalam 1,23cm dan diameter luar 1,74cm dengan panjang yang terpanasi oleh *tubular furnace* sebesar 60cm.
- i. Pipa kaca kuarsa dengan diameter dalam 2,58cm dan diameter luar 3,01cm dengan panjang yang terpanasi oleh *tubular furnace* sebesar 90cm.

3.4 Lokasi Penelitian

Lokasi penelitian skripsi ini bertempat di laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran jurusan Teknik Kimia ITS. Untuk uji SEM dilaksanakan di laboratorium Energi LPPM ITS, uji XRD dilaksanakan di jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan partikel makropori ZrO_2 dengan morfologi dan ukuran partikel yang seragam serta dapat diprediksi dengan baik. Metode *sacrificial template* digunakan untuk membentuk pori, dengan *polystyrene* sebagai *templat*nya. Sedangkan metode *spray pyrolysis* digunakan untuk menghilangkan *template* pada partikel. Variabel pada penelitian ini meliputi waktu pengadukan dalam pembuatan *polystyrene*, persentase volume monomer *styrene* yang ditambahkan, jumlah penambahan Kalium Persulfat (KPS), serta laju alir *carrier gas* pada proses *spray pyrolysis*.

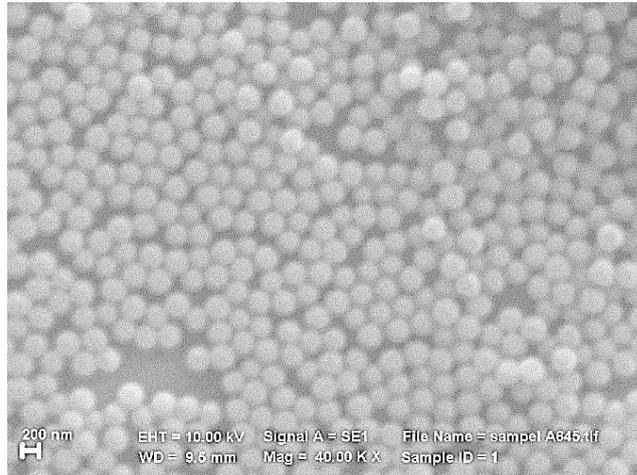
Berdasarkan variabel tersebut, maka pembahasan hasil penelitian sementara dapat dibagi menjadi beberapa poin, antara lain :

1. Variasi pembuatan *template polystyrene*
2. Variasi pembuatan partikel zirkonia tanpa pori
3. Variasi pembuatan partikel makropori zirkonia

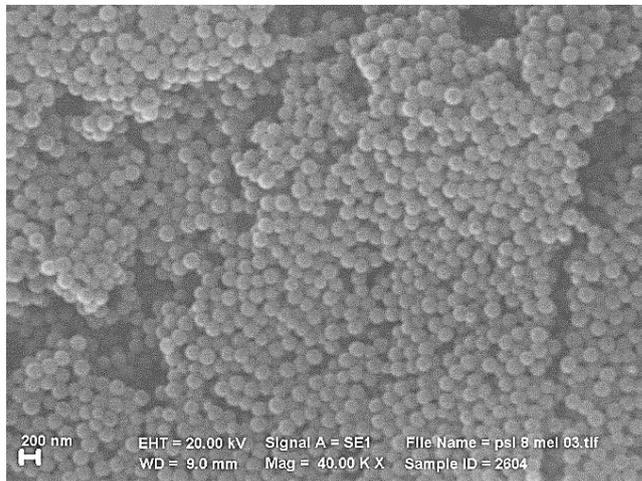
4.1 Variasi pembuatan *template polystyrene*

4.1.1 Pembuatan *polystyrene* dengan variasi waktu pengadukan

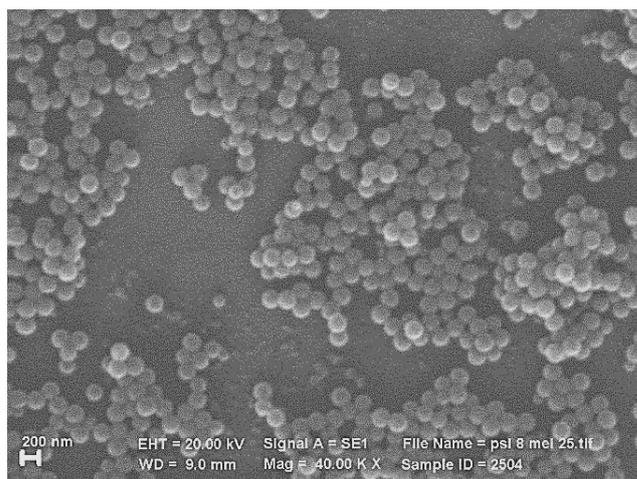
Pembuatan *polystyrene* pada penelitian ini dilakukan dengan metode konvensional, yaitu dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Pembuatan *polystyrene* dilakukan pada suhu $80^\circ C$ dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Variasi waktu pengadukan yang digunakan yaitu 5 jam, 6 jam, dan 7 jam. Dengan menggunakan analisa SEM, diketahui bahwa morfologi dari *polystyrene* yang dihasilkan berbentuk bulat dan tersebar merata. Hasil SEM untuk masing-masing variabel ditunjukkan pada Gambar 4.1 (a-c). Melalui perhitungan menggunakan ImageMIF diperoleh diameter rata-rata untuk waktu pengadukan 5 jam, 6 jam, dan 7 jam masing-masing yaitu 206 nm, 223 nm, dan 218 nm. Ukuran diameter rata-rata untuk semua variabel tersebut telah dapat tergolong dalam makropori, dimana ukurannya lebih dari 50 nm. Grafik distribusi ukuran partikel *polystyrene* ditunjukkan pada Gambar 4.2 (a-c).



(a)



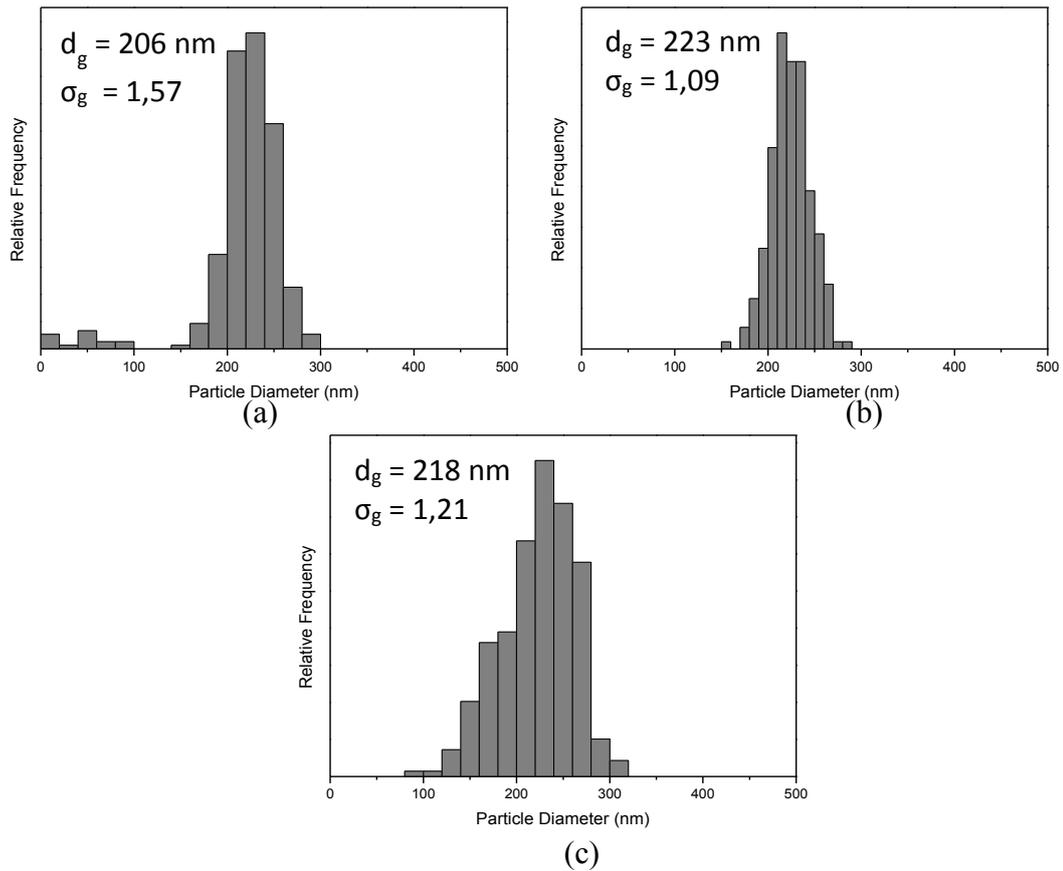
(b)



(c)

Gambar 4.1 Hasil Analisa SEM *Polystyrene* dengan Variasi Waktu Pengadukan

(a). 5 jam; (b).6 jam; (c). 7 jam;



Gambar 4.2 Distribusi Ukuran Partikel *Polystyrene* dengan Variasi Waktu Pengadukan (a). 5 jam; (b).6 jam; (c). 7 jam;

Diameter rata-rata dihitung dengan menggunakan *software* ImageMIF, dimana digunakan persamaan rata-rata geometrik sebagai berikut dalam perhitungannya.

$$d_g = \exp\left(\frac{\sum n_i \ln d_i}{N}\right) \quad (1)$$

n_i adalah jumlah partikel yang memiliki diameter d_i , N adalah jumlah data, sedangkan d_i sendiri adalah diameter partikel yang terukur dengan menggunakan pendekatan diameter Feret, dimana diameter partikel adalah jarak antara dua bidang paralel yang saling tegak lurus. Sedangkan untuk perhitungan deviasi standar digunakan persamaan deviasi standar geometrik dengan persamaan sebagai berikut (Hinds, 1999) :

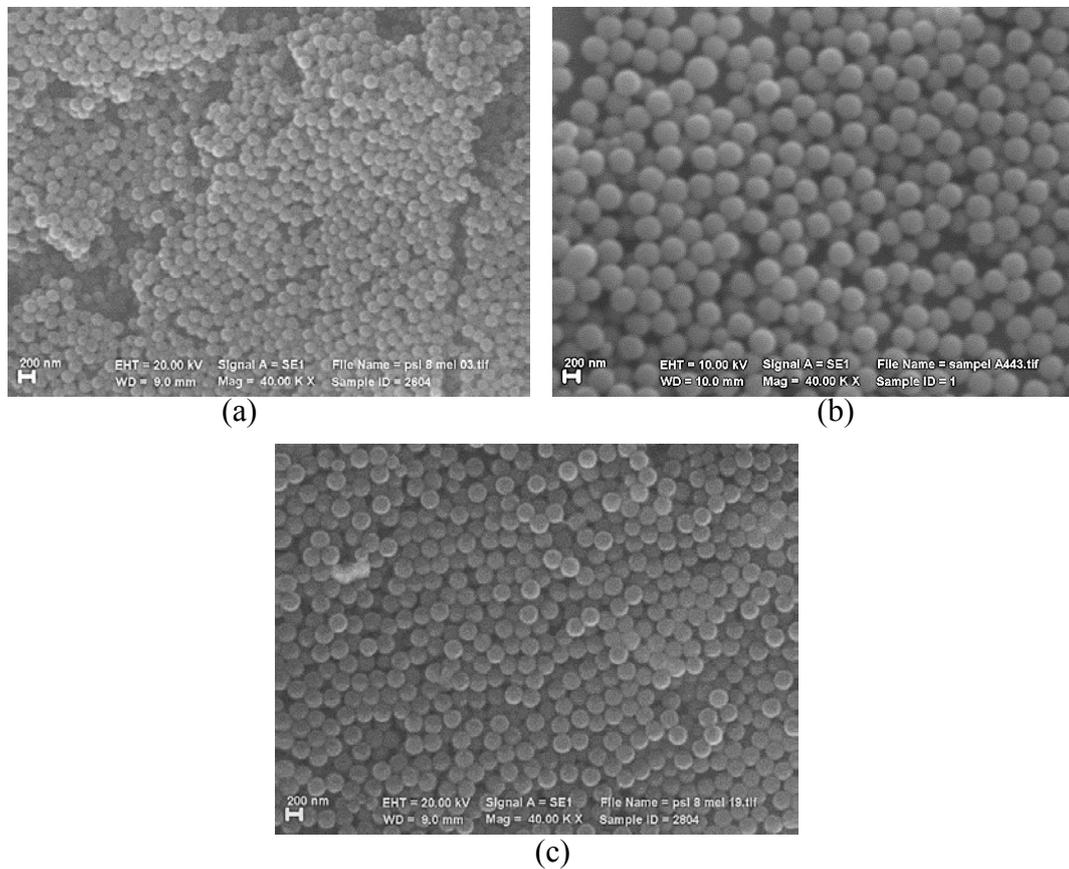
$$\sigma_g = \exp\left(\frac{\sum n_i (\ln d_i - \ln d_g)^2}{N - 1}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Dari grafik dan perhitungan diameter rata-rata didapatkan bahwa waktu optimum pengadukan *polystyrene* adalah 6 jam. Dimana pada waktu 6 jam, diameter rata-rata *polystyrene* yang dihasilkan memiliki ukuran terbesar. Selain itu ukuran partikel untuk waktu 6 jam cenderung lebih seragam dibandingkan variabel yang lain. Hal ini terlihat dari Gambar 4.2 (b) yang memiliki *range* data lebih sedikit dibandingkan kedua variabel lain. *Polystyrene* untuk variabel waktu 5 jam memiliki diameter rata-rata terkecil serta distribusi ukuran partikel yang paling tidak seragam diantara ketiga variabel. Menurut Kodas (1999) dengan nilai σ_g yang lebih dari 1,5 menunjukkan bahwa partikel tersebut termasuk *polydisperse*. Hal ini dapat terjadi karena reaksi yang terjadi belum sempurna. Sedangkan Gambar 4.1 (c) menunjukkan *polystyrene* pada variabel 7 jam tidak tersebar merata dan cenderung berkelompok. Ukuran yang tidak seragam ini dapat dipengaruhi oleh pengadukan yang tidak merata. Pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* akan membuat pencampuran menjadi tidak sempurna, sehingga partikel hanya akan tumbuh optimal di beberapa titik saja. Waktu pengadukan yang lebih lama membuat efek ketidakseragaman pengadukan tersebut semakin terlihat jelas. Oleh karena itu pada variasi selanjutnya waktu pengadukan 6 jam ditetapkan sebagai variabel tetap agar hasilnya lebih maksimal.

4.1.2 Pembuatan *polystyrene* dengan variasi persentase volume penambahan monomer *styrene*

Pada variasi selanjutnya dilakukan variasi terhadap persentase volume monomer *styrene* yang ditambahkan, yaitu sebesar 5%, 10%, dan 14%. Ketiga variabel tersebut dilakukan dengan waktu pengadukan selama 6 jam. Untuk variabel 5%, jumlah monomer *styrene* yang ditambahkan sebesar 10 mL dan aquadest sebanyak 190 mL. Untuk volume penambahan 10% digunakan *styrene* sebanyak 20 mL dan aquadest sebanyak 180 mL. Sedangkan untuk volume penambahan 14% digunakan *styrene* sebanyak 30 mL dan aquadest sebanyak 190 mL. Dari hasil analisa dan perhitungan diameter rata-rata untuk volume *styrene* 5% didapatkan diameter rata-rata sebesar 223 nm, untuk volume *styrene* 10% sebesar 249 nm, sedangkan pada volume *styrene* 14% sebesar 316 nm. Hasil SEM untuk masing-masing variabel ditunjukkan pada Gambar 4.3 (a-c). Ukuran diameter rata-

rata untuk masing-masing variabel telah memenuhi kriteria untuk digunakan sebagai *template* partikel makropori. Grafik distribusi ukuran partikel *polystyrene* ditunjukkan pada Gambar 4.4 (a-c).

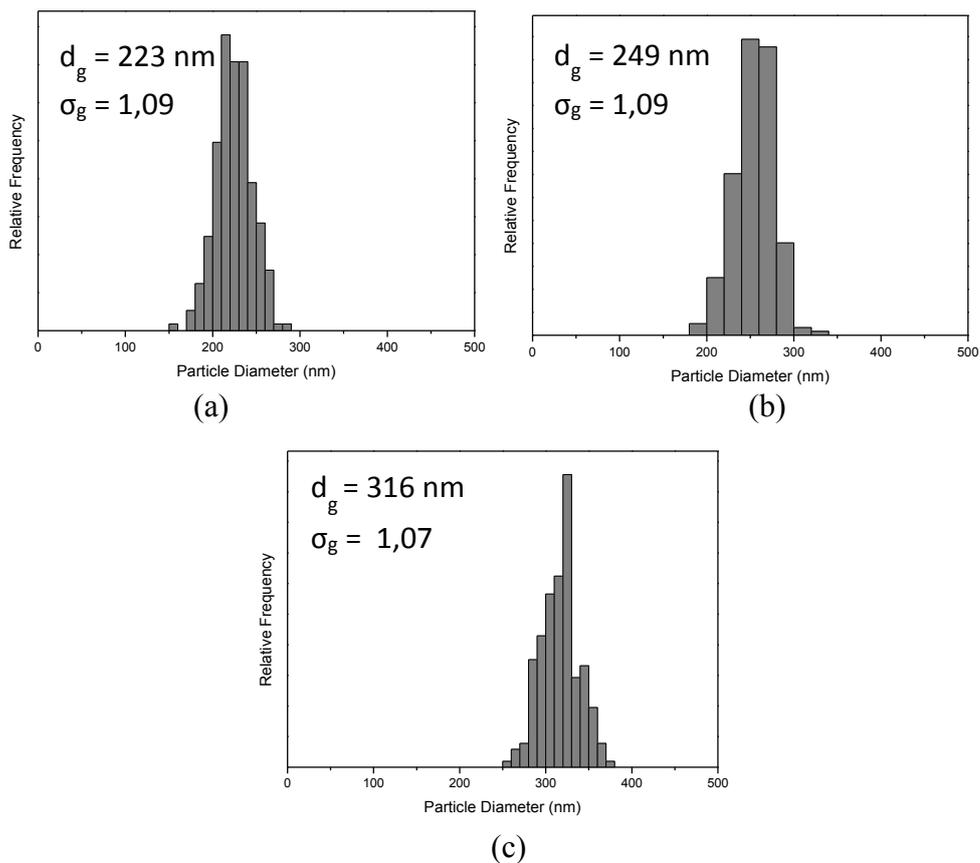


Gambar 4.3 Hasil Analisa SEM *Polystyrene* dengan Variasi Persentase Volume Monomer *Styrene* (a). 5%; (b).10%; (c). 14%;

Dari hasil SEM untuk ketiga variabel dapat terlihat morfologi yang sama, yaitu berbentuk bulat dan tersebar merata. Sedangkan dari grafik distribusi ukuran partikel terlihat bahwa variabel penambahan volume *styrene* 14% memiliki ukuran partikel yang paling seragam dan juga paling besar dibanding yang lain. Dari hasil analisa terlihat bahwa semakin besarnya persentase volume penambahan monomer *styrene* maka dihasilkan ukuran diameter rata-rata partikel *polystyrene* yang makin besar pula. Hal ini dapat disebabkan karena semakin banyaknya jumlah monomer *styrene* yang bereaksi sehingga partikel yang dihasilkan akan semakin besar.

Pada koloid dengan kondisi tanpa menggunakan zat aditif, jumlah dari monomer yang dapat terlarut adalah tetap, tidak bergantung dari berapa pun jumlah

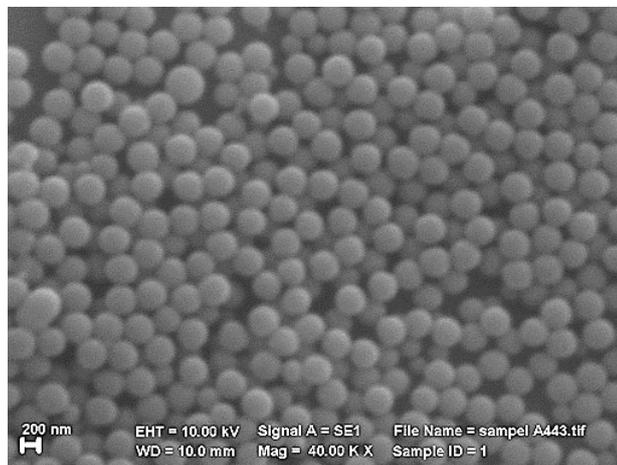
monomer awal yang ditambahkan. Monomer-monomer tersebut hanya dapat terlarut sebagian, membentuk droplet-droplet yang biasa disebut sebagai *oil-phase monomer*. Radikal yang dihasilkan oleh inisiator akan lebih mudah menyerang *aqueous-phase monomer*. Karena kecepatan konsumsi *aqueous-phase monomer* oleh radikal lebih cepat dibanding kecepatan difusi *oil-phase monomer* menjadi *aqueous-phase monomer*, maka jumlah monomer yang aktif sangat terbatas dan akan memperlambat proses nukleasi. Kecepatan gerak Brown nuklei yang lebih lambat dibanding komponen lain akan membuat monomer bebas dan radikal inisiator cenderung berinteraksi dan bergabung dengan nuklei untuk tumbuh menjadi lebih besar, dibanding membentuk nuklei baru. Sehingga pada konsentrasi monomer yang lebih besar akan terdapat lebih banyak monomer bebas untuk berkoalisi dan membentuk partikel yang lebih besar (Nandiyanto et al., 2010).



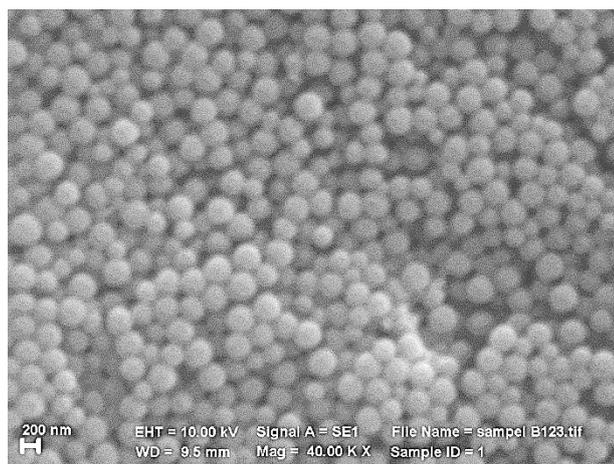
Gambar 4.4 Distribusi Ukuran Partikel *Polystyrene* dengan Variasi Persentase Volume Monomer *Styrene* (a). 5%; (b).10%; (c). 14%;

4.1.3 Pembuatan *polystyrene* dengan variasi penambahan KPS

Variasi berikutnya adalah variasi penambahan Kalium Persulfat (KPS). Fungsi KPS dalam reaksi polimerisasi *polystyrene* yaitu sebagai inisiator. Pada variabel-variabel sebelumnya digunakan KPS sebanyak 0,05 gram. Variasi KPS yang digunakan adalah sebesar 0,05 gram dan 0,2 gram dengan waktu pengadukan dibuat tetap selama 6 jam dan volume penambahan monomer *styrene* sebesar 10%. Hasil SEM untuk masing-masing variabel ditunjukkan pada Gambar 4.5 (a-b). Dari perhitungan ukuran diameter rata-rata didapatkan untuk penambahan KPS sebanyak 0,05 gram sebesar 249 nm, dan untuk penambahan 0,2 gram sebesar 181 nm. Grafik distribusi ukuran partikel ditunjukkan pada Gambar 4.6 (a-b).



(a)

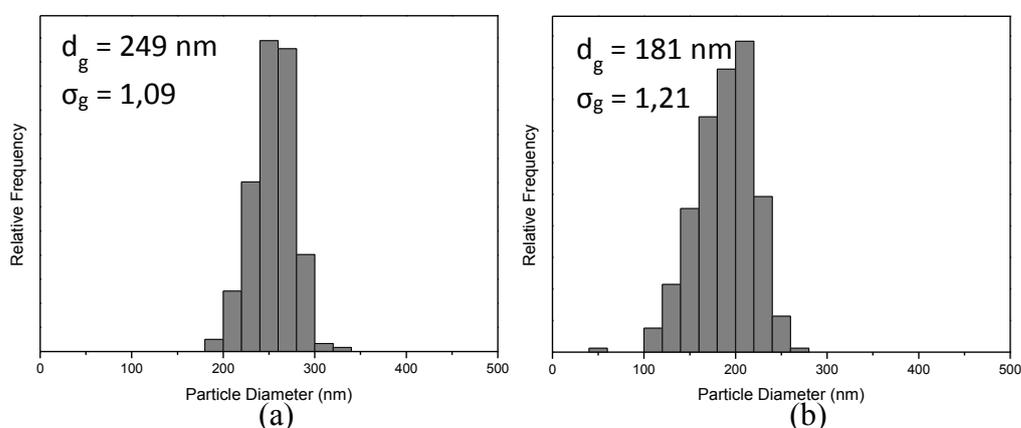


(b)

Gambar 4.5 Hasil Analisa SEM *Polystyrene* dengan Variasi Penambahan KPS

(a). 0,05 gr; (b).0,2 gr;

Dari hasil analisa SEM terlihat bahwa morfologi *polystyrene* yang didapatkan sama seperti variabel-variabel sebelumnya, yaitu bulat dan tersebar merata. Dari hasil perhitungan ukuran diameter rata-rata didapatkan bahwa semakin banyak penambahan KPS maka ukuran diameter yang dihasilkan akan semakin kecil. Hal ini dapat disebabkan karena KPS yang mudah larut dalam air dapat berdifusi dengan cepat ke dalam droplet monomer dimana polimerisasi terjadi. Saat jumlah KPS ditingkatkan, kecepatan proses polimerisasi menjadi lebih tinggi dan waktu nukleasi menjadi lebih pendek, sehingga ukuran partikel yang didapatkan menjadi lebih kecil (Gorsd et al., 2012).

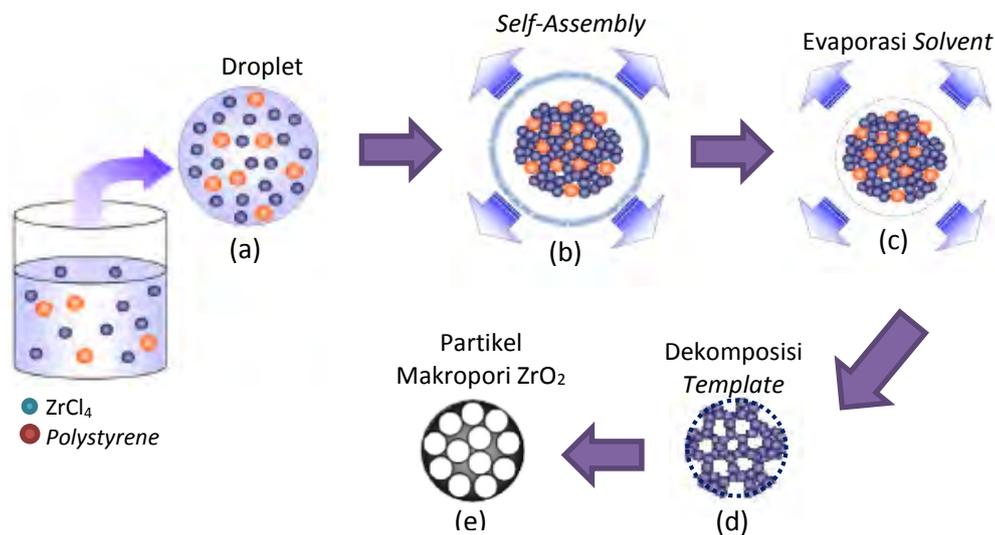


Gambar 4.6 Distribusi Ukuran Partikel *Polystyrene* dengan Variasi Penambahan KPS (a). 0,05 gr; (b).0,2 gr;

4.2 Mekanisme pembentukan partikel

Metode yang digunakan pada sintesa partikel makropori ini adalah *spray pyrolysis*. Pada *spray pyrolysis*, *ultrasonic nebulizer* digunakan untuk mengubah larutan prekursor menjadi droplet-droplet. Sebagai permulaan, dicoba digunakan larutan prekursor berupa larutan $ZrCl_4$ 0,5 M tanpa menggunakan *template*. Droplet yang dihasilkan memiliki diameter lebih kurang 4 mikrometer. Dalam setiap droplet tersebut akan terdapat banyak molekul $ZrCl_4$ dan air yang tersebar merata. Kemudian setelah memasuki reaktor, kandungan air pada droplet tersebut akan berkurang dan molekul-molekul $ZrCl_4$ akan berkumpul di tengah droplet hingga akhirnya pada konsentrasi tertentu akan mencapai titik supersaturasi dan terjadi presipitasi. Partikel $ZrCl_4$ akan terbentuk, hingga kemudian saat mencapai suhu $750^\circ C$ akan terjadi reaksi yang merubah $ZrCl_4$ menjadi ZrO_2 (Sulistyo et al., 2007).

Partikel ZrO_2 tanpa *template* yang dihasilkan berbentuk bulat, memiliki permukaan rata, dan memiliki ukuran sekitar 600 nm. Ukuran yang jauh lebih kecil daripada droplet ini dihasilkan akibat dari hilangnya kandungan air di dalam droplet.



Gambar 4.7 Mekanisme Pembentukan Pori

Kemudian dilakukan proses *spray pyrolysis* serupa untuk membuat partikel makropori dengan cara mencampurkan *template polystyrene* yang telah dibuat sebelumnya ke dalam larutan prekursor. *Polystyrene* yang dicampurkan ini berupa koloid dengan diameter molekul lebih kurang 200 hingga 300 nm. Ukuran molekul *polystyrene* ini jauh lebih kecil dibandingkan dengan molekul $ZrCl_4$. Mekanisme yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 4.7. Saat dicampurkan maka molekul *polystyrene* dan $ZrCl_4$ akan tersebar merata di dalam air melalui pengadukan. Kemudian ketika larutan prekursor ini dinebulasi maka akan terbentuk droplet-droplet yang berukuran sekitar 4 mikrometer. Dalam setiap droplet tersebut akan terdapat molekul $ZrCl_4$ dan *polystyrene* yang tersebar merata di dalam air (a). Droplet-droplet ini kemudian akan dibawa oleh *carrier gas* menuju ke reaktor. Reaktor dipanaskan dengan tubular furnace yang terdiri dari 2 zona pemanas. Suhu zona pemanas yang pertama diatur lebih rendah dibanding dengan suhu pemanas kedua, yaitu $600^\circ C$. Saat droplet memasuki zona pemanas yang pertama, droplet tersebut akan mengalami *self-assembly*, dimana akibat dari muatan yang sama, yaitu negatif, molekul *polystyrene* akan tolak-menolak dengan molekul $ZrCl_4$.

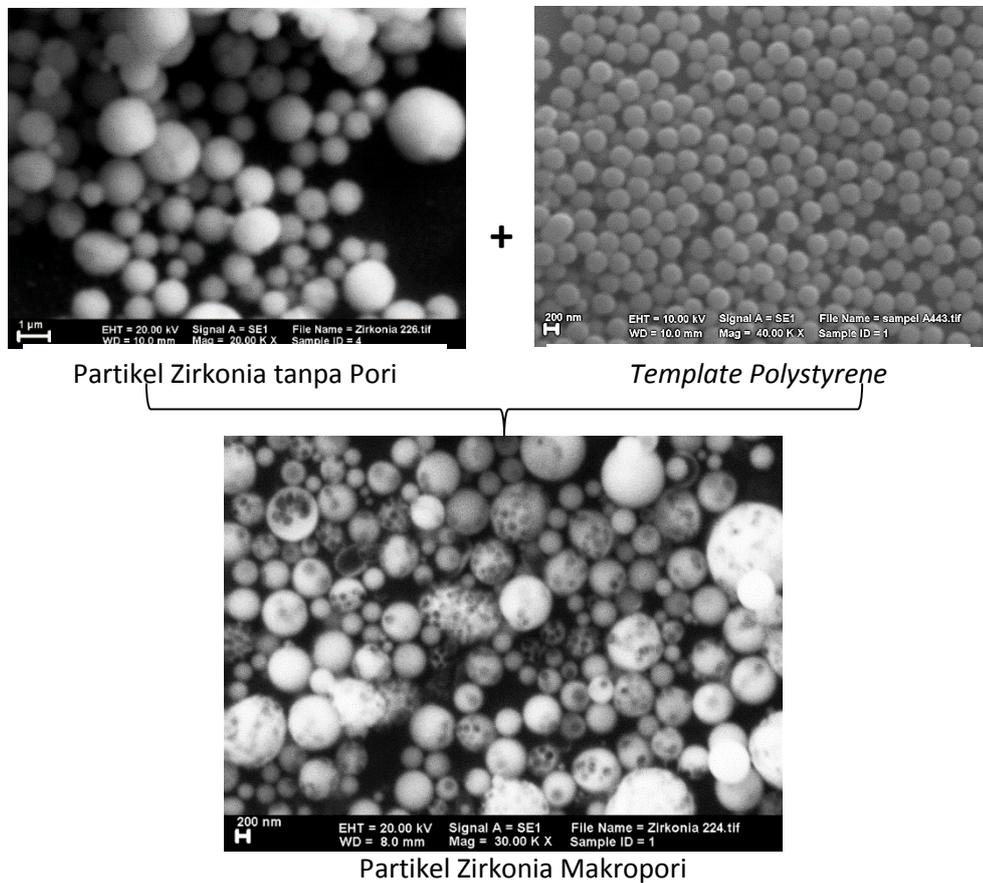
Kemudian molekul *polystyrene* akan terdorong ke permukaan droplet sementara molekul $ZrCl_4$ akan berkumpul di tengah droplet dan mengisi rongga antara molekul *polystyrene* (b). Pada proses *self-assembly* ini, *polystyrene* akan tersusun pada permukaan partikel terlebih dahulu. Setelah permukaan partikel penuh, maka *polystyrene* akan mengisi lapisan berikutnya di dalam partikel. Penambahan konsentrasi *template polystyrene* pada larutan prekursor akan menghasilkan partikel yang tidak hanya memiliki pori di permukaan saja, namun juga di dalam partikel (*highly ordered porous particles*). *Polystyrene* yang terdapat di dalam partikel akan saling terhubung dengan *polystyrene* di permukaan sehingga saat mengalami dekomposisi, gas yang dihasilkan akan keluar melalui pori pada permukaan (Nandiyanto et al. 2013).

Selain mengalami *self-assembly*, pada zona pemanas ini droplet juga akan mengalami proses evaporasi. Dimana kandungan air pada droplet perlahan-lahan akan hilang dan partikel kering yang memiliki ukuran lebih kecil akan terbentuk (c). Pemilihan suhu zona pemanas yang cukup tinggi, yaitu $600^\circ C$ juga memungkinkan terjadinya penyusutan ukuran *polystyrene* yang mengakibatkan pori yang terbentuk pada akhirnya memiliki ukuran yang lebih kecil daripada ukuran *template* yang digunakan.

Setelah itu partikel yang telah terbentuk menuju zona pemanas kedua dengan suhu lebih tinggi, yaitu $900^\circ C$. Pada zona pemanas kedua ini akan terjadi proses dekomposisi *polystyrene*. *Polystyrene* akan terdekomposisi menjadi gas dan meninggalkan ruang kosong pada permukaan partikel yang akan menjadi pori (d). Selain pembentukan pori, pada zona pemanas ini juga akan terjadi reaksi perubahan $ZrCl_4$ menjadi ZrO_2 dengan reaksi $ZrCl_4 + O_2 \rightarrow ZrO_2 + 2Cl_2$ yang menurut teori terjadi pada suhu $750^\circ C$, sehingga akan dihasilkan partikel makropori ZrO_2 (e). Menurut perhitungan stoikiometri akan terdapat penurunan massa kira-kira 52,88% pada reaksi pembentukan ZrO_2 ini. Penurunan massa ini dapat mengakibatkan pecahnya partikel yang telah terbentuk sebelumnya, seperti terlihat pada beberapa hasil gambar SEM.

Beberapa kondisi operasi seperti suhu zona pemanas, diameter pipa reaktor yang digunakan, dan laju alir gas pembawa akan berpengaruh terhadap laju evaporasi dari droplet, sehingga akan menghasilkan morfologi yang berbeda.

Sedangkan ukuran *template* dan konsentrasi *template* pada larutan prekursor yang berbeda akan berpengaruh terhadap banyak dan ukuran pori yang dihasilkan. Gambar SEM yang menunjukkan pembentukan pori ditunjukkan pada Gambar 4.8.



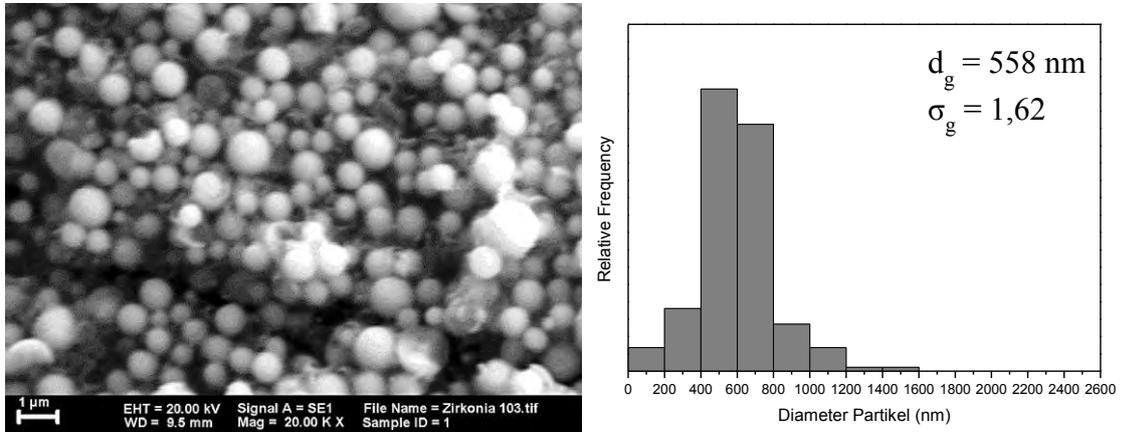
Gambar 4.8 Hasil SEM Pembentukan Partikel Makropori

4.3 Variasi pembuatan partikel zirkonia tanpa pori

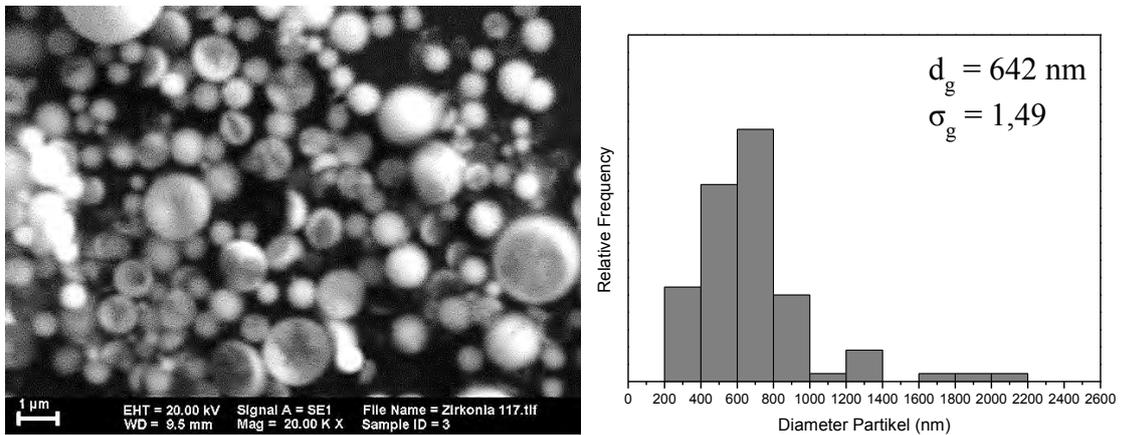
4.3.1 Pembuatan partikel zirkonia dengan variasi suhu menggunakan 2 zona pemanas (*furnace*)

Larutan yang digunakan sebagai material utama dari partikel adalah larutan $ZrCl_4$. Larutan $ZrCl_4$ ini nantinya akan bereaksi pada suhu yang tinggi sehingga akan menghasilkan partikel zirkonia, atau ZrO_2 . Reaksi terbentuknya ZrO_2 terjadi pada suhu $750^\circ C$ dengan mengikuti reaksi $ZrCl_4 + O_2 \rightarrow ZrO_2 + 2Cl_2$. Pada variasi ini akan dicoba beberapa macam suhu untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap morfologi partikel yang dihasilkan. Terdapat dua zona pemanasan pada reaktor sistem *spray pyrolysis* yang digunakan. Suhu yang diubah adalah suhu pada zona

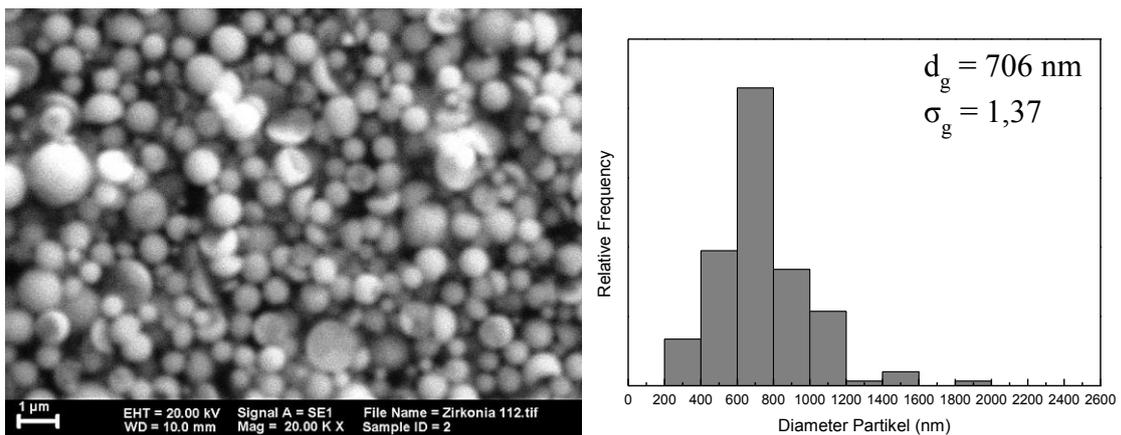
pemanasan pertama. Dimana suhu zona pemanasan pertama divariasasi sebesar 300°, 600°, dan 900° C. Sedangkan zona pemanasan kedua dibuat tetap sebesar 900° C.



(a)



(b)



(c)

Gambar 4.9 Hasil Analisa SEM dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel ZrO_2 tanpa Pori dengan Variasi Suhu Menggunakan 2 Zona Pemanas (a).300° dan 900°C; (b). 600° dan 900°C; (c). 900° dan 900°C

Hasil analisa SEM dan grafik distribusi ukuran partikel untuk ketiga variabel tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.9 dimana hasil analisa SEM menunjukkan bahwa partikel ZrO_2 yang dihasilkan berbentuk bulat meskipun terdapat banyak partikel yang tidak utuh. Sedangkan perhitungan partikel menggunakan *software* ImageMIF menunjukkan bahwa diameter rata-rata untuk suhu zona pemanasan yang makin besar akan semakin besar pula. Diameter rata-rata dan simpangan deviasi dihitung dengan menggunakan persamaan (1) dan (2).

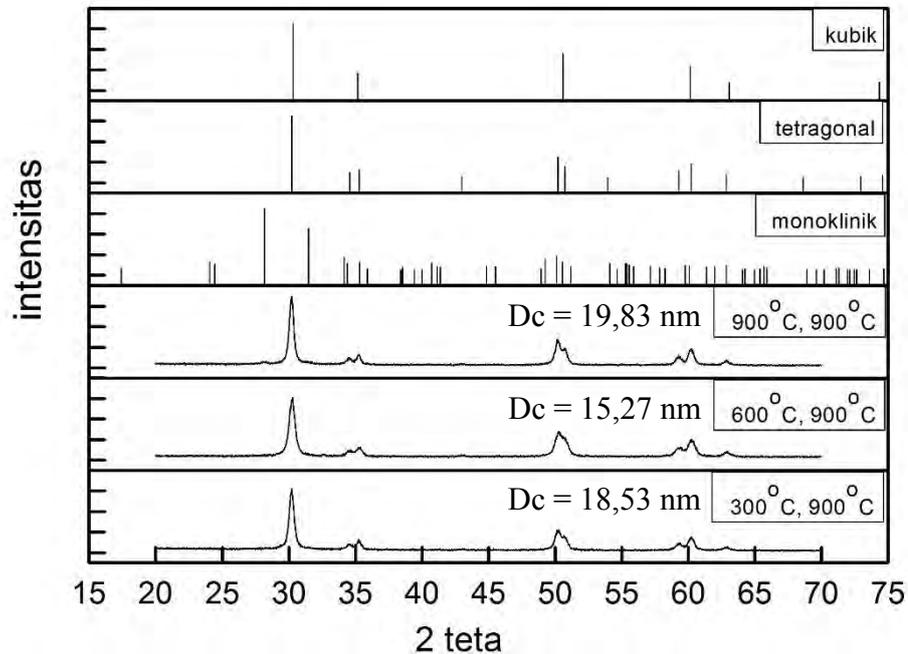
Semakin besarnya diameter partikel dapat diakibatkan karena suhu tinggi pada awal pemanasan akan menyebabkan evaporasi mendadak. Suhu yang tinggi akan menyebabkan permukaan droplet mengalami saturasi dan presipitasi, sementara *solvent* di dalam droplet belum terevaporasi sempurna. Karena presipitasi terjadi di permukaan luar partikel, maka partikel yang dihasilkan akan memiliki ukuran yang relatif lebih besar dibandingkan dengan partikel yang mengalami evaporasi secara perlahan-lahan seperti yang terjadi pada suhu zona pemanasan yang lebih rendah. Fenomena ini juga dapat ditunjukkan dengan morfologi partikel yang pecah pada variabel suhu zona pemanasan pertama 600° dan 900° C. Banyaknya partikel yang pecah pada suhu yang lebih tinggi disebabkan karena pada saat mengalami presipitasi pada permukaan luar, *solvent* di dalam partikel belum terevaporasi sempurna sehingga saat mendapatkan suhu yang lebih tinggi pada zona pemanasan berikutnya *solvent* tersebut akan menghasilkan tekanan tinggi pada partikel hingga menyebabkan partikel pecah.

Hasil analisa partikel dengan menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) ditunjukkan pada Gambar 4.10. Dari hasil analisa tersebut ditunjukkan bahwa untuk suhu zona pemanasan yang lebih tinggi akan meningkatkan derajat kristalinitas dari partikel yang ditunjukkan dengan meningkatnya intensitas *peak* untuk suhu zona pemanasan awal yang lebih tinggi. Diameter kristal yang terbentuk dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Scherer seperti berikut :

$$D_c = K \frac{\lambda}{B \cos \Theta_B} \quad (3)$$

dimana D_c adalah diameter kristal, K adalah konstanta dari material, λ adalah panjang gelombang sinar x yang digunakan, Θ_B sudut Bragg dari puncak tertinggi,

dan B adalah FWHM (*Full Width Half Maximum*) atau lebar dari setengah tinggi puncak tertinggi.



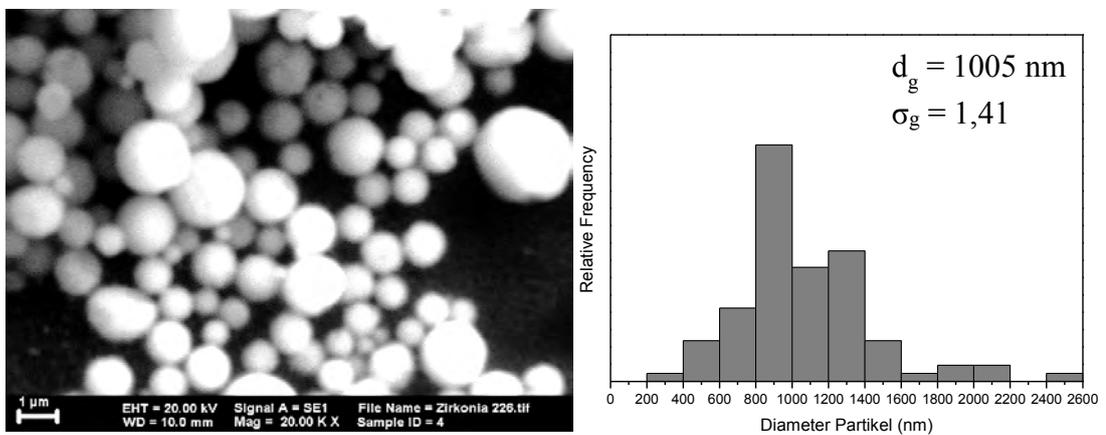
Gambar 4.10 Hasil Analisa XRD ZrO₂ tanpa Pori dengan Variasi Suhu Menggunakan 2 Zona Pemanas

Suhu zona pemanas yang lebih tinggi akan memberikan energi yang lebih banyak kepada partikel guna membantu pertumbuhan kristal. Suhu awal zona pemanas yang lebih tinggi juga dapat mempercepat terjadinya perubahan larutan prekursor ZrCl₄ menjadi kristal ZrO₂. Hasil analisa fase kristal menggunakan *software High Score Plus* menunjukkan bahwa untuk ketiga macam variasi suhu zona pemanas tersebut, fase kristal yang terbentuk adalah 100% tetragonal. Hal ini sesuai dengan teori bahwa apabila mendapat perlakuan panas hingga suhu yang mendekati 1000°C maka kristal ZrO₂ akan berubah fase menjadi tetragonal (Chiang, 1997).

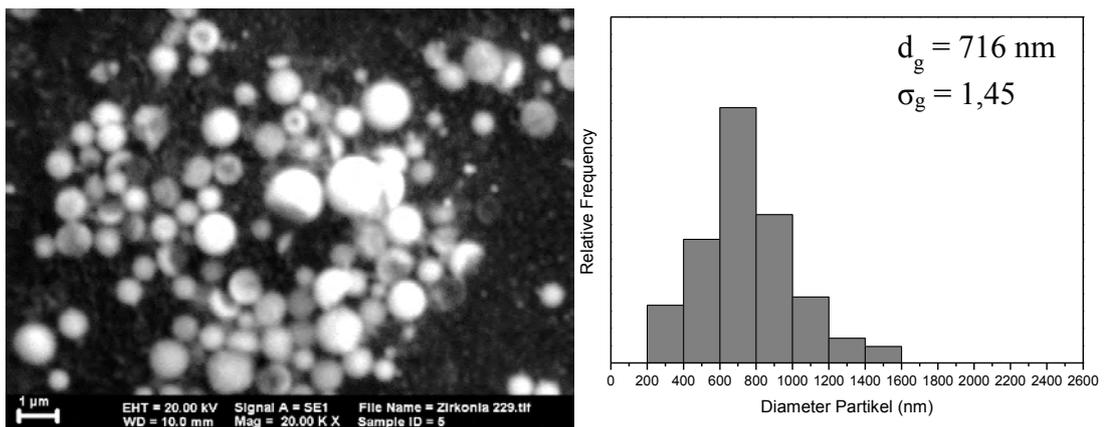
4.3.2 Pembuatan partikel zirkonia dengan variasi suhu menggunakan 3 zona pemanas (*furnace*)

Setelah melakukan variasi suhu pada dua zona pemanas, dicoba ditambahkan zona pemanasan atau *furnace* ketiga. Variasi suhu dilakukan untuk melihat pengaruhnya terhadap morfologi dari partikel yang dihasilkan. Zona

pemanasan ketiga yang ditambahkan berupa *tubular furnace* yang memiliki dimensi dan spesifikasi yang sama dengan kedua *tubular furnace* sebelumnya, sehingga total panjang zona pemanas adalah 90 cm. Sedangkan sebagai reaktor digunakan pipa dengan bahan kaca kuarsa yang memiliki panjang 1 meter dan diameter dalam 2,58 cm. Kaca kuarsa memiliki koefisien perpindahan panas yang lebih besar dibandingkan dengan pipa berbahan keramik yang digunakan sebelumnya. Suhu pada ketiga zona pemanasan divariasikan sebesar 300°, 300°, 300° C dan 300°, 600°, 900° C. Hasil analisa SEM dan grafik distribusi ukuran partikel ditunjukkan pada Gambar 4.11.



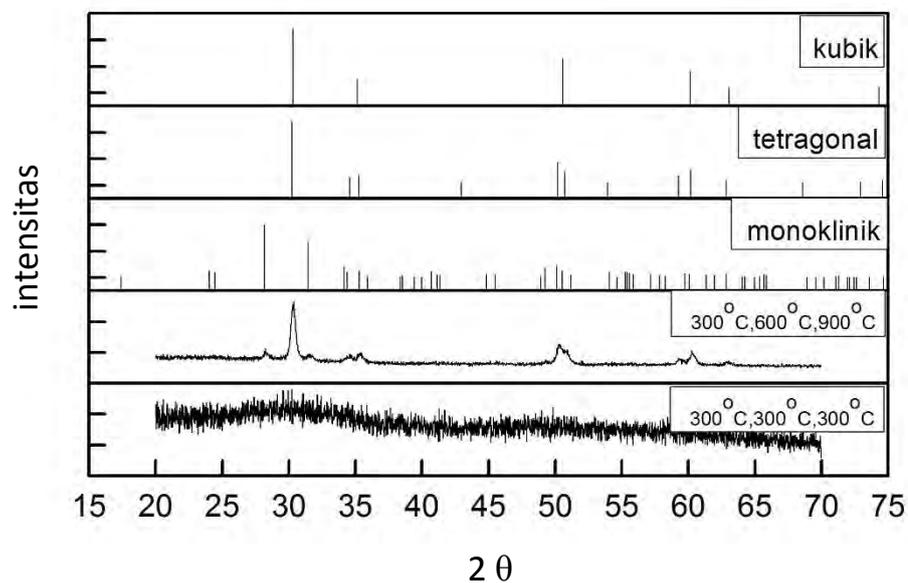
(a)



(b)

Gambar 4.11 Hasil Analisa SEM dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel ZrO_2 tanpa Pori dengan Variasi Suhu Menggunakan 3 Zona Pemanas (a). 300°, 300°, 300°C; dan (b). 300°, 600°, 900°C

Hasil analisa SEM dan perhitungan diameter rata-rata menggunakan *software* ImageMIF menunjukkan bahwa variabel dengan ketiga suhu zona pemanas yang divariasi sebesar 300°, 600°, dan 900°C memiliki diameter rata-rata yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan partikel yang dihasilkan dengan ketiga macam zona pemanas yang dibuat tetap 300° C. Pemanasan yang bertahap akan membuat evaporasi berjalan perlahan dan membuat ukuran partikel semakin kecil. Selain itu suhu pemanas yang cukup tinggi, yaitu 900° C dapat menyebabkan partikel mengalami sintering. Pada proses sintering ini, rongga antar atom pada partikel akan menjadi lebih kecil hingga akhirnya menghilang sehingga akan terjadi pemadatan dan mengakibatkan ukuran partikel menjadi lebih kecil. Suhu yang terlampau tinggi ini juga dapat memicu partikel untuk pecah, seperti terlihat pada analisa hasil SEM. Namun begitu, pemanasan dengan suhu bertahap ini sangat diperlukan dalam pembentukan pori partikel, karena suhu tinggi akan diperlukan pada proses penghilangan *template*.



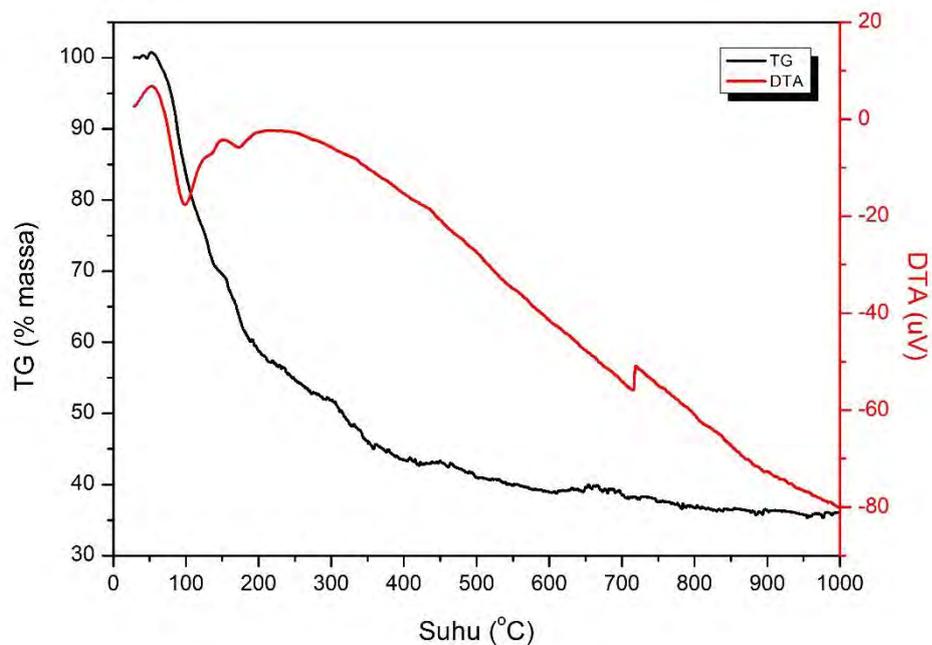
Gambar 4.12 Hasil Analisa XRD ZrO₂ tanpa Pori dengan Variasi Suhu Menggunakan 3 Zona Pemanas

Gambar 4.12 menunjukkan hasil analisa menggunakan XRD, dimana dapat terlihat bahwa untuk variasi suhu 300°, 300°, 300°C diperoleh partikel yang masih

dalam bentuk amorf. Berbeda dengan variabel suhu 300°, 600°, 900°C yang menunjukkan adanya *peak-peak* yang sesuai dengan fase kristal tetragonal dan monoklinik dengan persentase masing-masing 58% dan 42%, pada partikel amorf tidak tampak adanya *peak*. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu 300°C ZrCl₄ belum bereaksi dan berubah menjadi kristal ZrO₂. Teori yang dikemukakan oleh Sulisty, dkk (2007) menyatakan bahwa ZrCl₄ dapat bereaksi membentuk ZrO₂ dengan reaksi $ZrCl_4 + O_2 \rightarrow ZrO_2 + 2Cl_2$ pada suhu 750°C.

4.3.3 Analisis properti thermal

Untuk mengetahui kinetika reaksi dari ZrCl₄ maka dilakukan analisis menggunakan TG-DTA. Analisis TG-DTA dapat mengetahui perubahan massa material selama proses pemanasan sehingga dapat diketahui pada temperatur berapa reaksi terjadi. Untuk mengetahui suhu terjadinya reaksi ZrCl₄ berubah menjadi ZrO₂, maka analisa TG-DTA dilakukan pada senyawa ZrCl₄ 98% dengan menggunakan gas oksigen. Oksigen dipilih karena untuk membentuk ZrO₂ partikel ZrCl₄ harus bereaksi dengan gas O₂. Hasil analisa tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.13.



Gambar 4.13 Grafik TG-DTA dari ZrCl₄

Pada Gambar 4.13 grafik TG menunjukkan adanya penurunan yang signifikan pada suhu 50°C hingga suhu 100°C. Pada rentang suhu ini terjadi penguapan air pada ZrCl₄. Penguapan air ini juga ditunjukkan dengan adanya *peak* endotermik pada grafik DTA yang menunjukkan adanya penyerapan panas. Pada suhu 100°C berat sampel sekitar 83,58% dari berat awal. Kemudian pada suhu sekitar 170°C kembali terlihat adanya *peak* endotermik dan penurunan massa sebesar 18% dari berat sebelumnya. Penurunan massa ini kemungkinan disebabkan oleh adanya pelepasan molekul air yang terikat pada molekul ZrCl₄. Kandungan air di dalam molekul ini diakibatkan karena ZrCl₄ merupakan senyawa higroskopis. Kemudian pada suhu selanjutnya terjadi penurunan massa hingga mencapai suhu sekitar 710°C. Penurunan massa ini diakibatkan karena pelepasan molekul Cl₂ oleh ZrCl₄ hingga akhirnya berubah seluruhnya menjadi ZrO₂. Pada suhu ini kembali terlihat adanya *peak* endotermik pada grafik DTA yang menandai adanya suatu reaksi endotermik sebagai berikut :

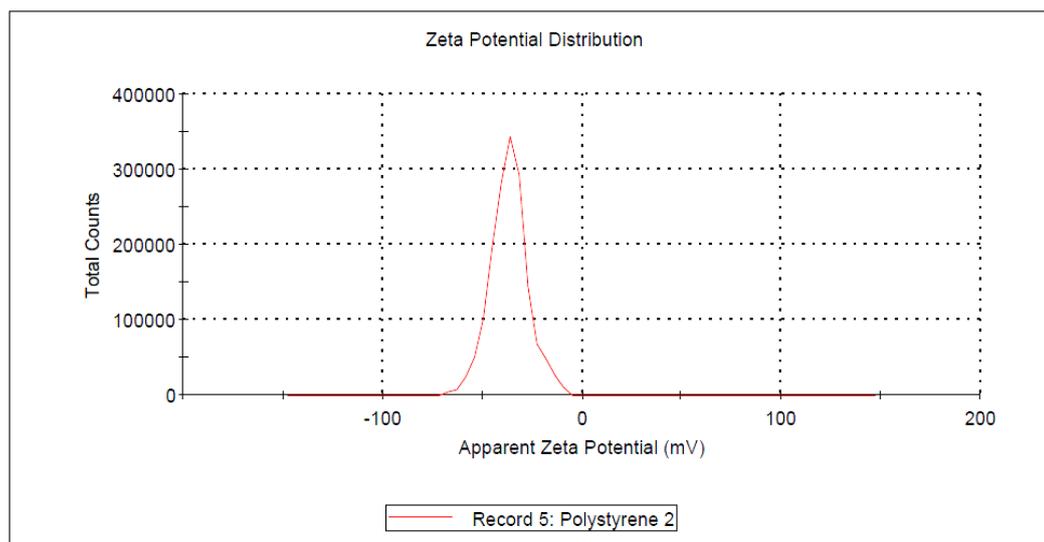


reaksi perubahan ZrCl₄ menjadi ZrO₂ tersebut menyebabkan penurunan massa sebesar 26,7%. Hasil ini mendekati hasil perhitungan stokiometri yang menunjukkan adanya penurunan massa sebesar 30% pada reaksi tersebut. Suhu reaksi yang didapatkan juga mendekati teori yang dikemukakan oleh Sulisty, et al (2007) yang menyatakan bahwa reaksi perubahan ZrCl₄ menjadi ZrO₂ terjadi pada suhu 750°C. Selanjutnya massa relatif konstan hingga suhu 1000°C, hanya terdapat penurunan kurang lebih 1,8%.

4.4 Variasi pembuatan partikel makropori zirkonia

Larutan prekursor yang digunakan pada percobaan ini didapat dengan mencampurkan bahan penyusun partikel yang utama, larutan ZrCl₄, dengan *templatenya*, koloid *polystyrene*. Terdapat 2 macam mekanisme pembentukan partikel yang dapat terjadi, bergantung dari muatan *templatenya*. Sedangkan muatan dari bahan utama sendiri untuk logam oksida adalah negatif. Perbedaan atau kesamaan muatan antara bahan utama dan *template* akan mempengaruhi fenomena daya tarik-menarik dan tolak-menolak, sehingga dapat menghasilkan partikel yang

berbeda. Untuk memastikan mekanisme mana yang akan terjadi, maka *polystyrene* dianalisa menggunakan pengukuran zeta potensial. Grafik yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 4.14. Hasil analisa dengan zeta potensial menunjukkan bahwa *polystyrene* yang telah disintesa sebelumnya memiliki muatan negatif, yaitu -36,7 mV.

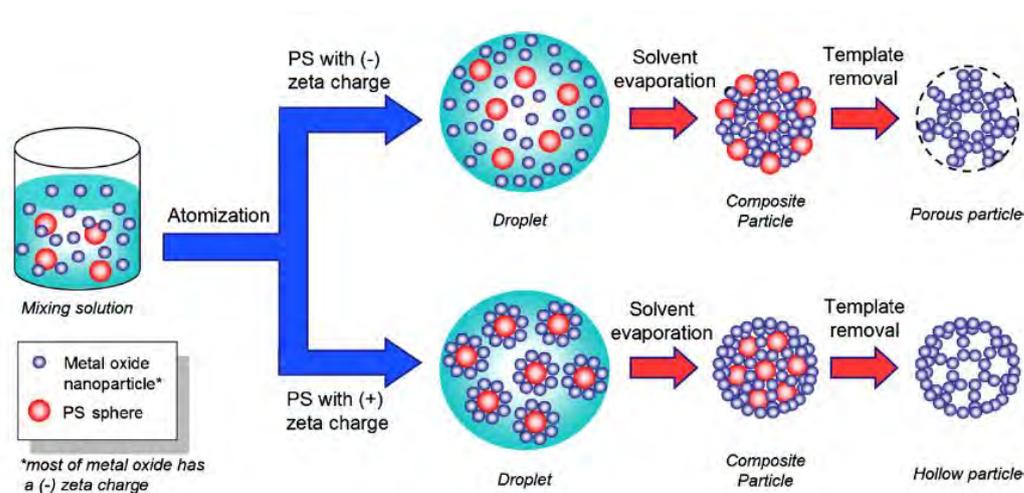


Gambar 4.14 Hasil Analisa Zeta Potensial *Polystyrene*

Pada mekanisme yang pertama, apabila *polystyrene* memiliki muatan negatif, maka akan dihasilkan partikel berpori. Hal ini disebabkan karena bahan utama dan *template* memiliki muatan yang sama, sehingga terjadi tolak menolak antara kedua partikel tersebut saat dicampurkan dalam larutan prekursor. Saat nebulizer mengubah larutan prekursor tersebut menjadi droplet-droplet yang dibawa menuju reaktor, maka terjadi *self-assembly* antara partikel-partikel *polystyrene* dan $ZrCl_4$ di dalam droplet. Akibat daya tolak-menolak antara kedua partikel tersebut, maka partikel larutan utama akan berkumpul di tengah, sedangkan *template* berada di permukaannya. Saat mencapai zona pemanasan yang lebih tinggi dan *template* terdegradasi, maka akan terbentuk pori pada permukaan partikel.

Sedangkan pada mekanisme kedua, *polystyrene* memiliki muatan positif dan akan membentuk partikel dengan pori di dalam. Perbedaan muatan antara kedua macam partikel tersebut akan menyebabkan gaya tarik-menarik antara

keduanya, dan membuat partikel $ZrCl_4$ akan teragregasi pada permukaan partikel *polystyrene*. Saat diubah menjadi droplet, maka agregat partikel $ZrCl_4$ dan *polystyrene* tersebut akan tersusun di dalam droplet membentuk komposit. Saat mencapai zona pemanasan yang lebih tinggi dan *polystyrene* terdegradasi akan terbentuk partikel berpori, namun pori akan terbentuk di dalam partikel, bukan di permukaan (Nandiyanto et al., 2012).



(Nandiyanto et al., 2012)

Gambar 4.15 Mekanisme Pembentukan Partikel

Hasil analisa zeta potensial menunjukkan nilai negatif, sehingga akan terjadi mekanisme tolak-menolak seperti mekanisme pertama. Hasil yang akan didapatkan nantinya adalah partikel berpori dengan pori tersebar di permukaan sesuai dengan hasil yang diharapkan pada penelitian ini.

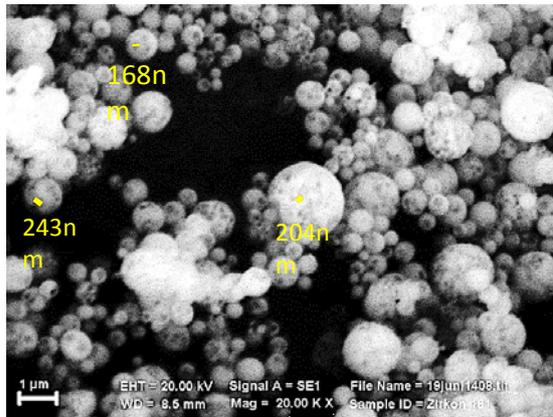
4.4.1 Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi laju alir *carrier gas*

Pada penelitian ini, partikel makropori ZrO_2 dibuat dengan metode *spray pyrolysis*. Larutan prekursor yang akan diproses merupakan campuran antara larutan $ZrCl_4$ 0,5 M dan *polystyrene* dengan variasi perbandingan kedua larutan tersebut. Pada metode ini, terlebih dahulu larutan prekursor akan dibentuk menjadi droplet-droplet oleh *nebulizer*, lalu droplet tersebut akan dibawa oleh *carrier gas*

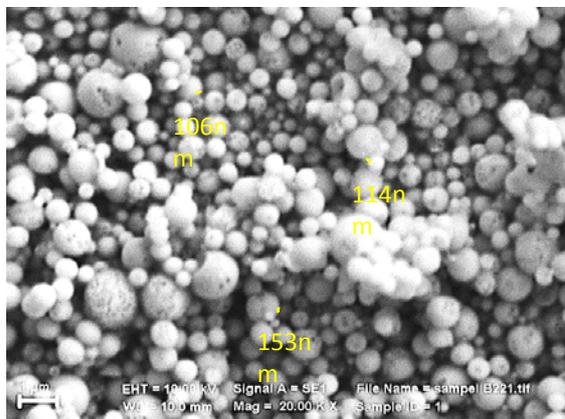
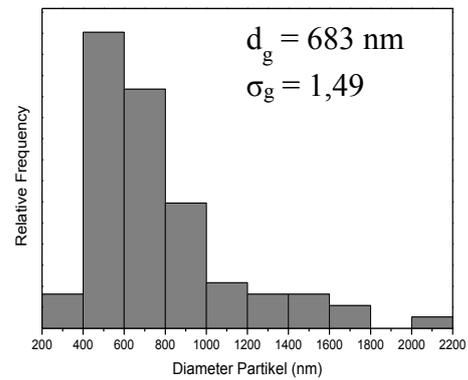
menuju dua zona *tubular furnace*. Pada zona pertama kandungan air pada droplet akan ter-evaporasi sehingga droplet berubah menjadi partikel padat. Kemudian pada zona kedua *polystyrene* yang terdapat pada partikel akan terdekomposisi sehingga akan terbentuk pori pada partikel. Zona pertama diatur pada suhu 600° C, sedangkan zona kedua diatur pada suhu 900° C. Suhu ini dipilih karena hasil analisa TG-DTA pada penelitian sebelumnya menunjukkan *polystyrene* akan terdekomposisi pada suhu 300° – 400° C (Balgis, 2011).

Pada variasi awal ini dilakukan variasi terhadap laju alir *carrier gas*, dimana digunakan udara sebagai *carrier gas*. Laju *carrier gas* yang digunakan yaitu 1 L/mnt, 2 L/mnt dan 3,5 L/mnt. Prekursor yang digunakan merupakan campuran larutan $ZrCl_4$ dengan konsentrasi 0,5 M dan *polystyrene* dengan ukuran partikel 168-181 nm dengan perbandingan volume 70%, dimana volume *polystyrene* 35 ml dan larutan $ZrCl_4$ sebanyak 15 ml. Hasil analisa SEM untuk ketiga variabel tersebut dapat terlihat pada Gambar 4.16 (a-c).

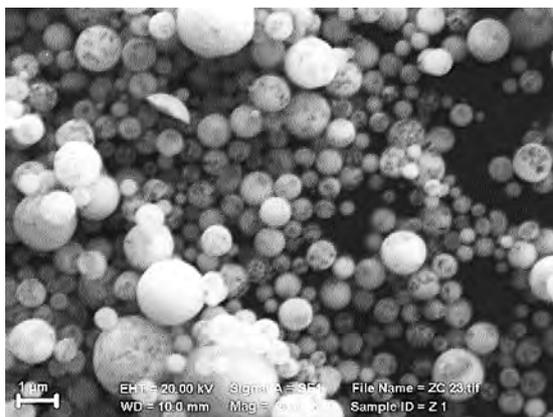
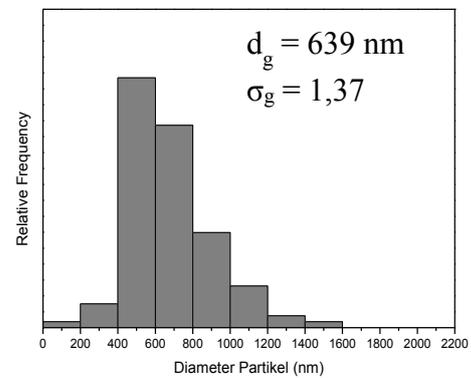
Dari analisa SEM diketahui bahwa morfologi partikel yang terbentuk adalah bulat, tidak teraglomerasi, dan halus. Melalui analisa SEM juga ditunjukkan bahwa telah terbentuk partikel berpori pada ketiga variabel tersebut. Gambar analisa SEM dan perhitungan distribusi ukuran partikel menunjukkan bahwa ukuran partikel yang semakin besar didapatkan pada laju alir yang lebih besar. Hal ini dapat disebabkan karena laju yang semakin besar membuat waktu tinggal partikel di dalam reaktor semakin cepat, sehingga waktu yang digunakan pada proses evaporasi lebih sedikit dan jumlah kandungan air yang berkurang akan lebih kecil. Selain itu ukuran partikel yang semakin kecil pada laju alir yang lebih kecil dapat disebabkan karena partikel mengalami penyusutan (*sintering*) akibat menerima panas pada suhu yang sangat tinggi dengan waktu yang cukup lama.



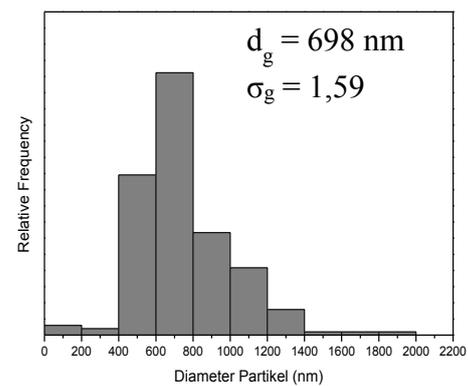
(a)



(b)



(c)



Gambar 4.16 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dengan Variasi Laju Alir *Carrier Gas*

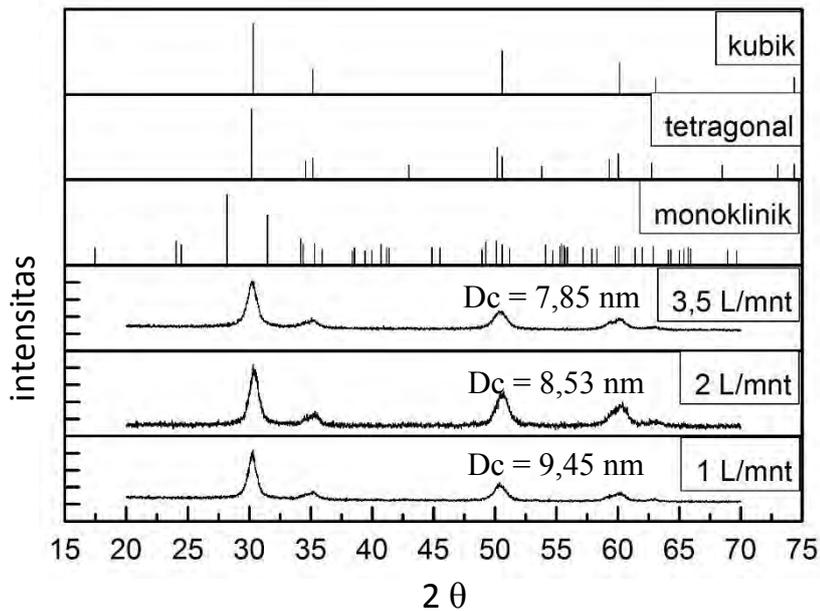
(a). 1 L/mnt; (b). 2 L/mnt; (c). 3,5 L/mnt

Terdapat pori yang lebih banyak terbentuk pada variabel dengan laju alir yang semakin kecil. Hal ini dapat terjadi karena pada waktu tinggal yang semakin

lama, waktu yang tersedia untuk partikel zirkon dan *polystyrene* pada droplet untuk menyusun diri akan lebih lama. Selain itu waktu tinggal yang lebih lama akan membuat proses dekomposisi *polystyrene* semakin sempurna sehingga pori pada partikel zirkonia pada variabel laju alir 1 L/mnt terlihat lebih banyak dan jelas. Sedangkan untuk variabel laju alir 3,5 L/mnt terlihat adanya *polystyrene* yang masih tertinggal pada partikel yang ditunjukkan dengan partikel bulat kecil yang menempel di permukaan partikel dan berwarna hampir transparan.

Ketidakteraturan ukuran partikel yang dihasilkan dapat disebabkan karena berkurangnya volume larutan prekursor di nebulizer selama proses *spray pyrolysis* berlangsung. Volume yang berkurang ini menyebabkan droplet yang dihasilkan oleh nebulizer menjadi semakin kecil, sehingga partikel yang dihasilkan pun akan berukuran lebih kecil. Selain ukuran partikel yang bervariasi, terlihat pula terdapat beberapa partikel yang mengalami dekomposisi atau pecah. Dekomposisi ini dapat disebabkan karena struktur gabungan partikel ZrO_2 (*self-assembly*) yang kurang kuat, sehingga saat *polystyrene* terdekomposisi struktur partikel menjadi pecah (Nandiyanto et al., 2013). Selain itu laju alir *carrier gas* yang terlalu tinggi dan diameter pipa yang kecil akan membentuk suatu aliran *turbulent* yang dapat memecah struktur partikel yang terbentuk. Namun laju alir *carrier gas* yang lebih tinggi dapat membantu membuat partikel tidak teraglomerasi. Dari Gambar 4.16 terlihat bahwa partikel pada laju alir 1 L/mnt cenderung teraglomerasi satu sama lain, dibandingkan dengan variabel laju alir yang lebih besar.

Diameter partikel rata-rata dan simpangan deviasi dihitung dengan menggunakan persamaan geometrik seperti pada persamaan (1) dan (2). Diameter kristal juga dihitung berdasarkan intensitas puncak tertinggi menggunakan persamaan Scherer seperti pada persamaan (3). Dari hasil perhitungan diameter kristal diperoleh bahwa laju alir yang besar akan mengakibatkan diameter kristal yang semakin kecil, walaupun perbedaannya tidak terlalu signifikan. Laju alir yang besar akan membuat waktu tinggal partikel dalam reaktor kecil, sehingga waktu bertumbuhnya kristal juga terbatas yang pada akhirnya menyebabkan derajat kristalinitas dan diameter kristal kecil.

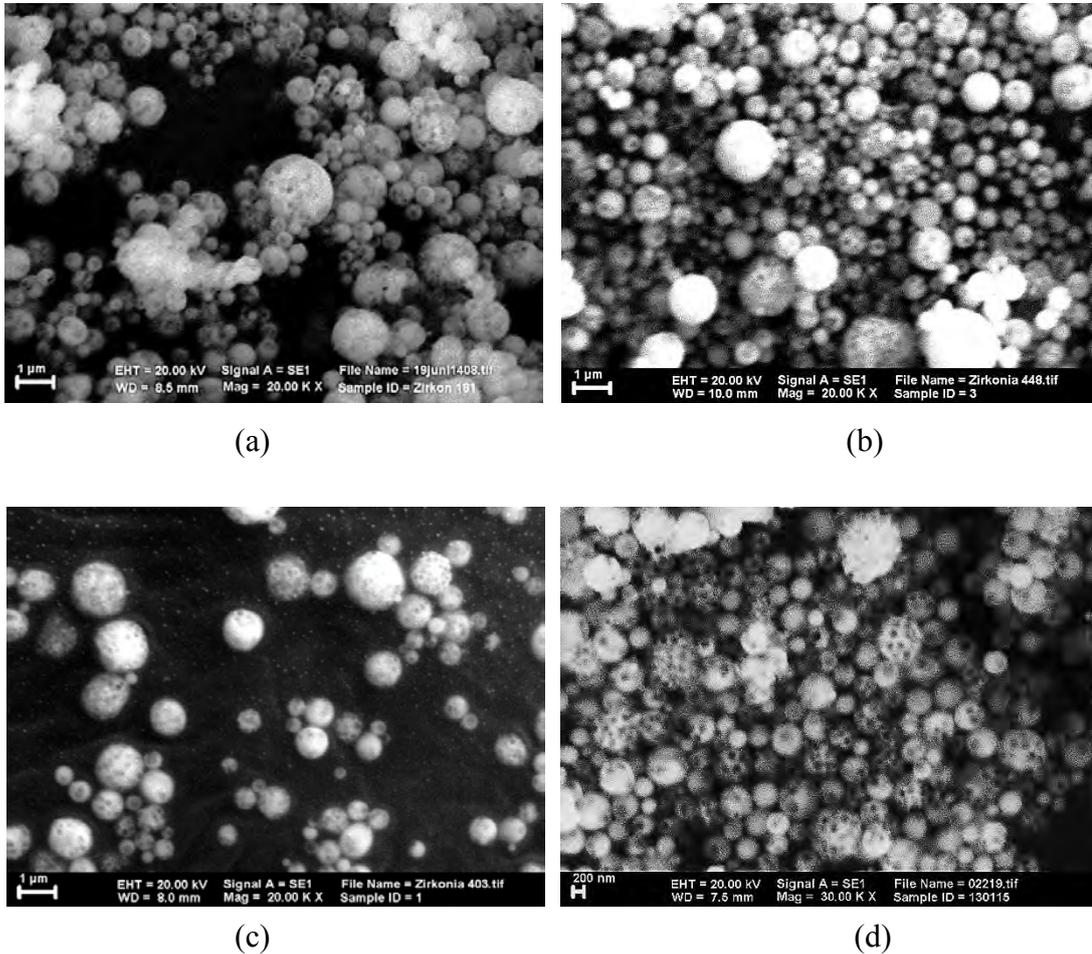


Gambar 4.17 Hasil Analisa XRD ZrO_2 dengan Variasi Laju Alir *Carrier Gas*

Hasil analisa XRD untuk sampel partikel ZrO_2 dengan variasi laju alir ditunjukkan pada Gambar 4.17. Hasil analisa XRD menunjukkan bahwa telah terbentuk partikel ZrO_2 . Partikel ZrO_2 terbentuk dari reaksi $ZrCl_4$ dengan O_2 pada suhu tinggi sehingga akan menghasilkan ZrO_2 dan gas Cl_2 . Fase kristal yang terbentuk untuk ketiga variabel tersebut adalah tetragonal dimana derajat kristalinitas partikel menurun seiring dengan meningkatnya laju alir yang ditunjukkan dengan menurunnya nilai intensitas pada *peak* yang terbentuk.

4.4.2 Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi diameter pipa

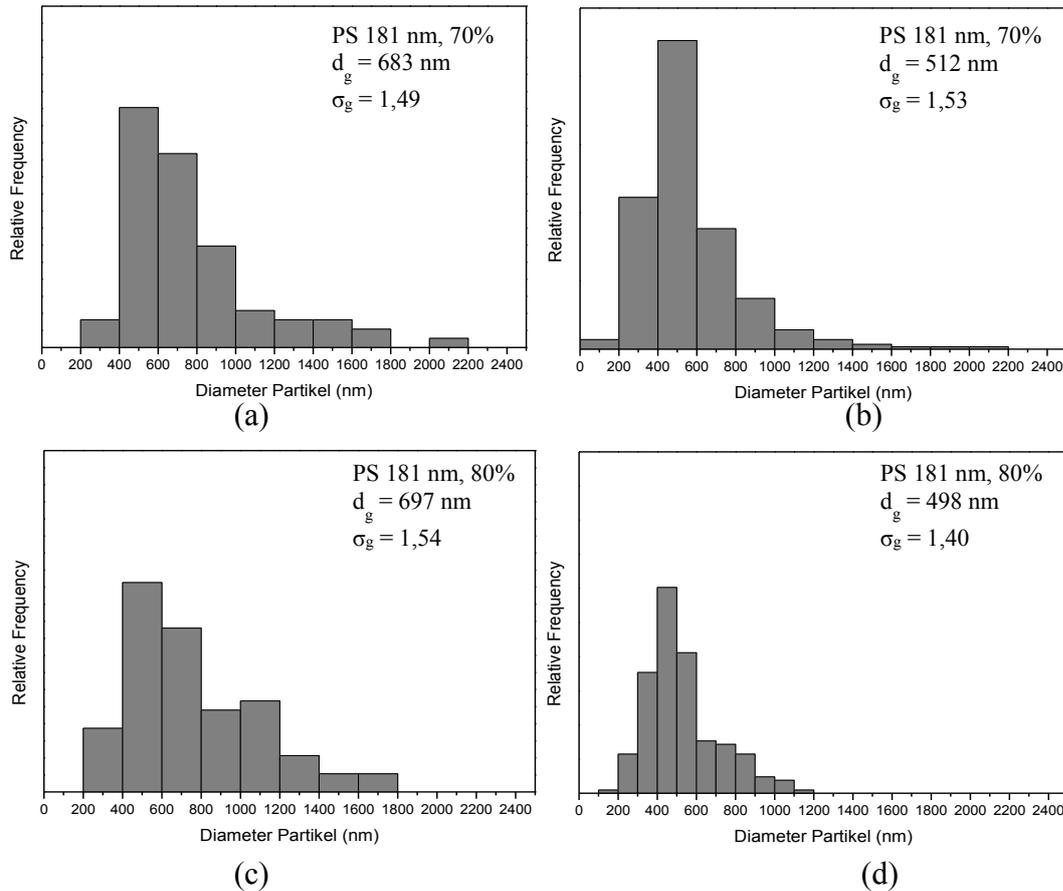
Selain memvariasi laju alir, waktu tinggal partikel di dalam reaktor juga divariasi dengan merubah diameter pipa. Pipa yang dimaksud adalah pipa yang menjadi reaktor tempat berlalunya partikel dari *nebulizer* menuju ke elektrostatis presipitator. Pipa reaktor ini adalah tempat berlangsungnya mekanisme pembentukan partikel. Pipa tersebut diletakkan di dalam *furnace* dengan 2 zona yang berbeda. Diameter pipa yang lebih besar dengan laju alir yang dibuat tetap akan menambah waktu tinggal partikel di dalam reaktor. Selain itu diameter pipa akan berpengaruh terhadap energi panas yang diterima oleh partikel.



Gambar 4.18 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dengan Variasi Diameter Pipa

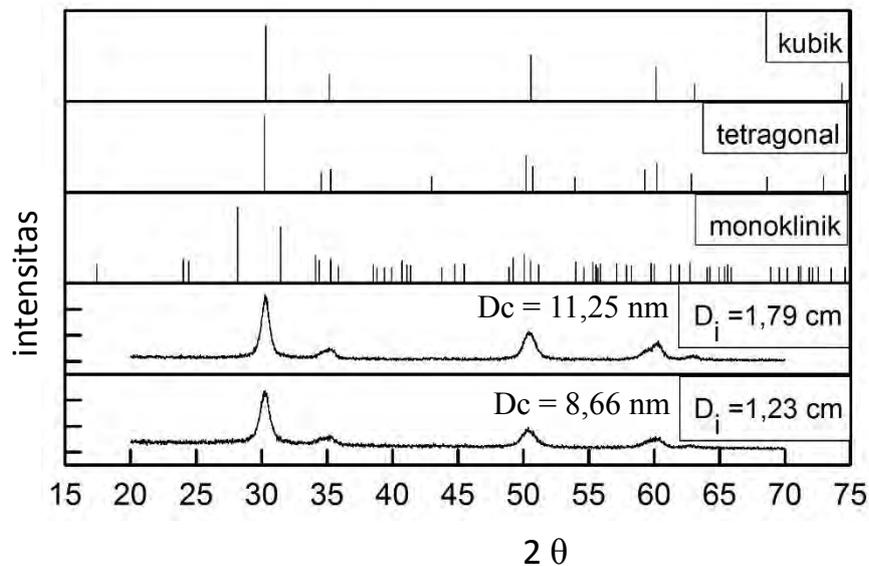
(a). konsentrasi 70%, diameter 1,23cm; (b). Konsentrasi 70%, diameter 1,79cm;
 (c). Konsentrasi 80%, diameter 1,23cm; (d). Konsentrasi 80%, diameter 1,79cm

Gambar 4.18 menunjukkan analisa SEM untuk partikel zirkonia dengan ukuran *template polystyrene* 181nm, dengan perbandingan volume *polystyrene* terhadap larutan prekursor sebesar 70% dan 80%. Laju alir volumetrik carrier gas yang digunakan yaitu 1 L/mnt dengan suhu zona pemanas yaitu 600 dan 900°C. Ukuran *template polystyrene* yang digunakan juga dibuat sama. Grafik distribusi ukuran partikel ditunjukkan oleh Gambar 4.15. Seperti pada variabel lain, diameter rata-rata dan simpangan deviasi dihitung dengan menggunakan persamaan (1) dan (2).



Gambar 4.19 Grafik Distribusi Ukuran ZrO₂ dengan Variasi Diameter Pipa
 (a). Konsentrasi 70%, diameter 1,23cm; (b). Konsentrasi 70%, diameter 1,79cm;
 (c). Konsentrasi 80%, diameter 1,23cm; (d). Konsentrasi 80%, diameter 1,79cm

Dari grafik tersebut dapat terlihat bahwa partikel pada diameter pipa yang lebih besar memiliki diameter rata-rata yang lebih kecil. Pada diameter pipa yang lebih besar dengan laju alir volumetrik yang sama, maka kecepatan gas menjadi semakin lambat dan waktu tinggal partikel di dalam reaktor menjadi semakin lama sehingga partikel memiliki cukup waktu untuk mengalami evaporasi *solvent* secara perlahan-lahan. Evaporasi perlahan ini akan membuat partikel menyusut hingga memiliki ukuran partikel yang lebih kecil. Oleh karena itu, pada diameter pipa yang lebih besar, dihasilkan partikel dengan diameter rata-rata yang lebih besar karena kandungan air di partikel belum terevaporasi sempurna.

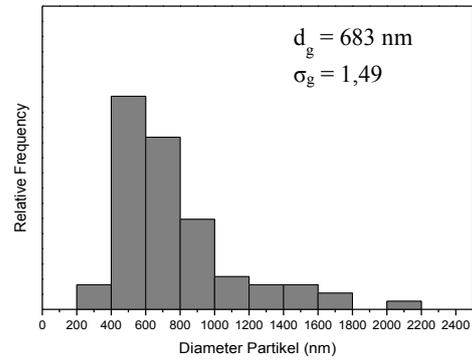
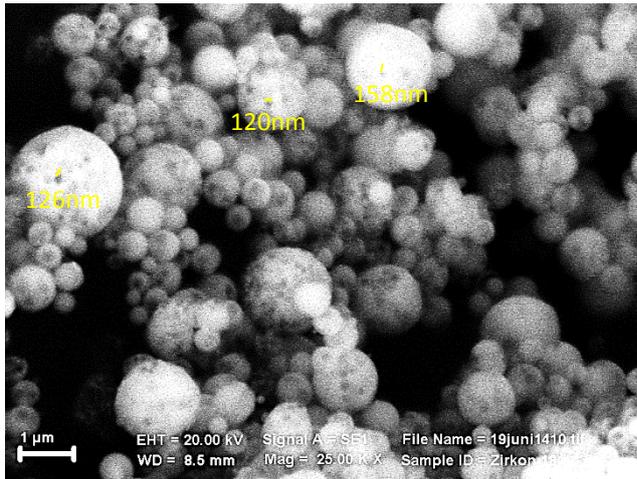


Gambar 4.20 Gambar Analisa XRD ZrO_2 dengan Variasi Diameter Pipa untuk Konsentrasi 70%

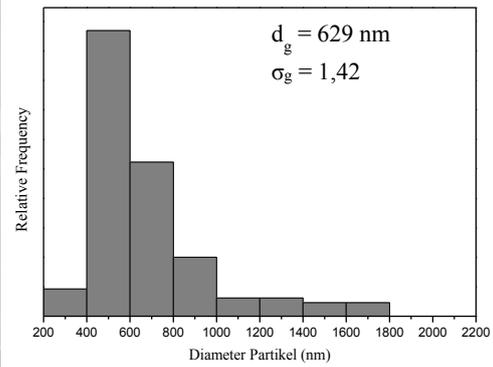
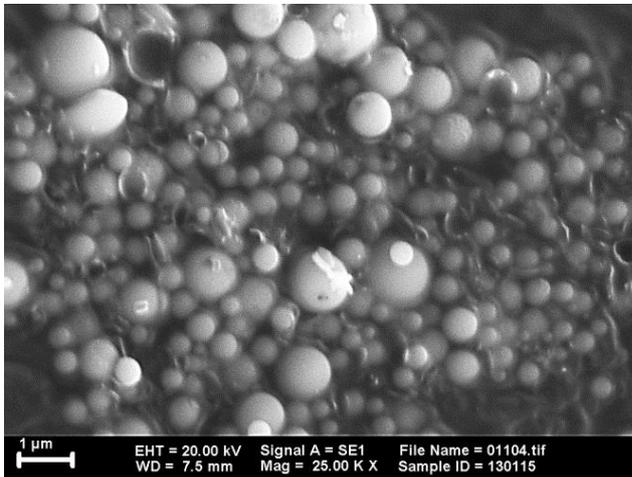
Hasil analisa XRD menunjukkan bahwa derajat kristalinitas dan diameter kristal meningkat dengan meningkatnya diameter pipa, walaupun tidak terlalu signifikan. Diameter kristal dihitung dengan menggunakan persamaan (3). Seperti yang telah disebutkan sebelumnya, semakin besarnya diameter pipa dengan laju alir volumetrik yang sama akan meningkatkan kecepatan dan waktu tinggal partikel di dalam reaktor. Waktu tinggal yang lebih lama ini akan memperlama waktu tumbuh kristal hingga didapatkan diameter kristal yang lebih besar.

4.4.3 Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi ukuran *template*

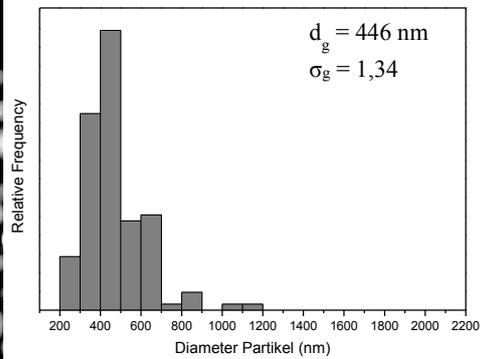
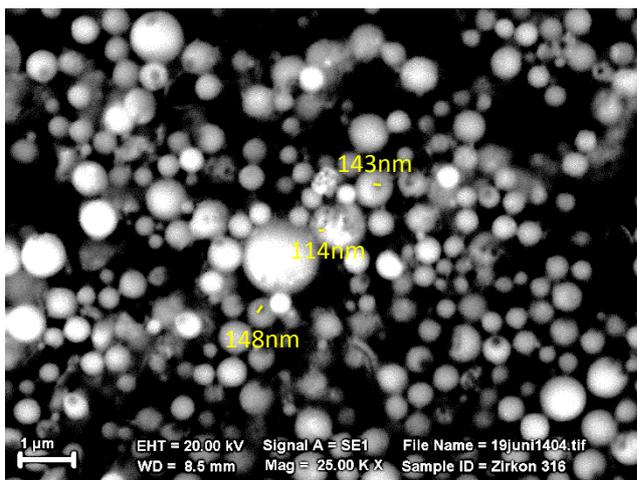
Pada proses sebelumnya, telah dibuat *template polystyrene* dengan berbagai ukuran partikel yang berbeda. Pada variabel ini akan dicoba pengaruh variasi ukuran *template* terhadap partikel yang dihasilkan. Ukuran *template* yang digunakan sebagai variabel adalah 181, 223, dan 316 nm. Sedangkan perbandingan volume antara larutan *polystyrene* dan $ZrCl_4$ dibuat tetap, yaitu 70%. Suhu operasi dibuat sama dengan variabel sebelumnya, yaitu 600° dan 900°C, dengan laju alir *carrier gas* dibuat sesuai dengan laju alir optimal yang didapatkan pada variabel sebelumnya, yaitu 1 L/mnt. Hasil analisa SEM dari partikel yang dihasilkan, ditunjukkan pada Gambar 4.21 (a-c).



(a)



(b)



(c)

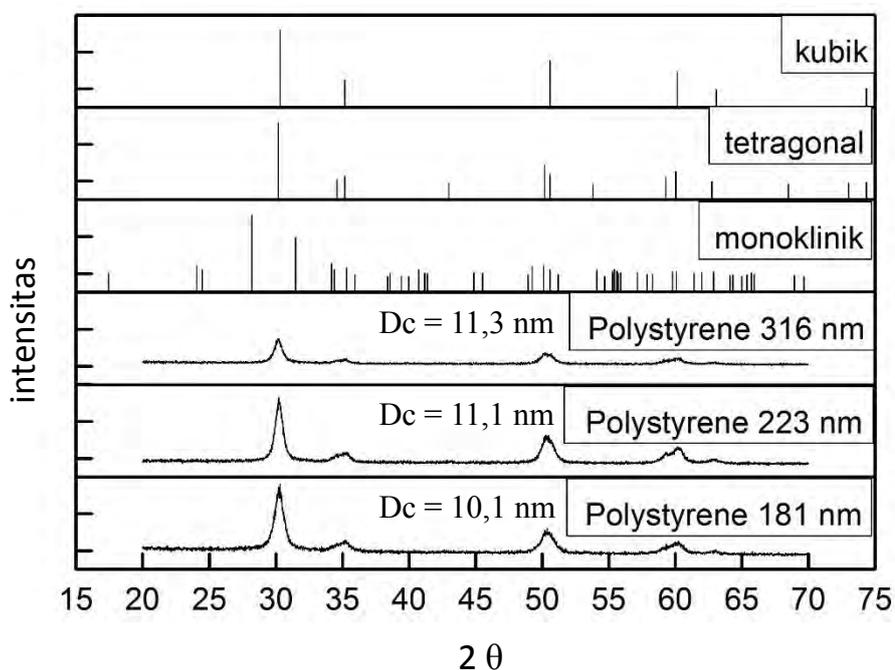
Gambar 4.21 Hasil Analisa SEM dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel ZrO_2 dengan Variasi Ukuran *Template* (a). 181 nm; (b). 223 nm; (c). 316 nm

Hasil analisa SEM menunjukkan bahwa pori yang terbentuk ternyata jauh lebih kecil dibandingkan dengan ukuran *template* yang digunakan. Hal ini dapat dikarenakan pemanasan dengan suhu yang terlampau tinggi. Suhu yang tinggi tersebut akan mengurangi ukuran *polystyrene* bahkan dapat mendekomposisi *polystyrene* sebelum dapat membentuk pori pada partikel ZrO_2 . Namun dapat pula berkurangnya ukuran pori dari partikel tersebut karena partikel mengalami proses sintering pada zona reaktor kedua dengan suhu $900^\circ C$. Pada proses sintering ini atom-atom pada kristal akan terdifusi melampaui batas butirnya dan akan bergabung dengan kristal lainnya sehingga akan membentuk sebuah partikel yang lebih padat. Hal ini akan mengurangi ukuran dari pori yang dihasilkan sebelumnya.

Dengan menggunakan persamaan (1) maka didapatkan distribusi ukuran partikel rata-rata yang menunjukkan bahwa ukuran partikel ZrO_2 akan semakin kecil dengan meningkatnya ukuran *template polystyrene* yang digunakan. Hal ini dapat disebabkan karena ukuran *template* yang lebih besar akan menempati volume yang lebih besar pula dalam doplet, sehingga jumlah zirkon yang terbawa dalam droplet akan semakin kecil. Saat mengalami pengeringan dan dekomposisi *polystyrene*, maka hanya partikel ZrO_2 yang tertinggal dalam partikel sehingga ukuran akan menjadi kecil. Pada variabel ukuran *template* yang lebih besar terlihat bahwa partikel cenderung lebih banyak yang pecah dibandingkan pada variabel ukuran *template* 181 nm. Pada variabel dengan ukuran *template* yang lebih besar, partikel ZrO_2 akan menjadi semakin sedikit dan dapat dimungkinkan ikatan antarpartikel yang dihasilkan menjadi semakin lemah. Sehingga partikel tersebut akan pecah saat mengalami proses dekomposisi *template*.

Semakin sedikitnya jumlah kristal ZrO_2 pada partikel dengan ukuran *template* yang lebih besar dapat ditunjukkan pada hasil analisa XRD di Gambar 4.22. Pada hasil analisa tersebut dapat terlihat bahwa intensitas *peak* untuk ukuran *template* yang lebih besar akan berkurang. Penurunan intensitas dari variabel ukuran *template* 181 nm ke 223 nm tidak terlalu signifikan, namun untuk variabel ukuran *template* 316 nm penurunannya sangat signifikan. Hal tersebut sesuai dengan hasil diameter rata-rata partikel yang menunjukkan penurunan yang drastis untuk variabel 316 nm. Berkurangnya jumlah ZrO_2 pada partikel dengan ukuran

template yang besar akan membatasi pertumbuhan kristal sehingga derajat kristalinitas dan diameter kristal yang didapat menjadi kecil.

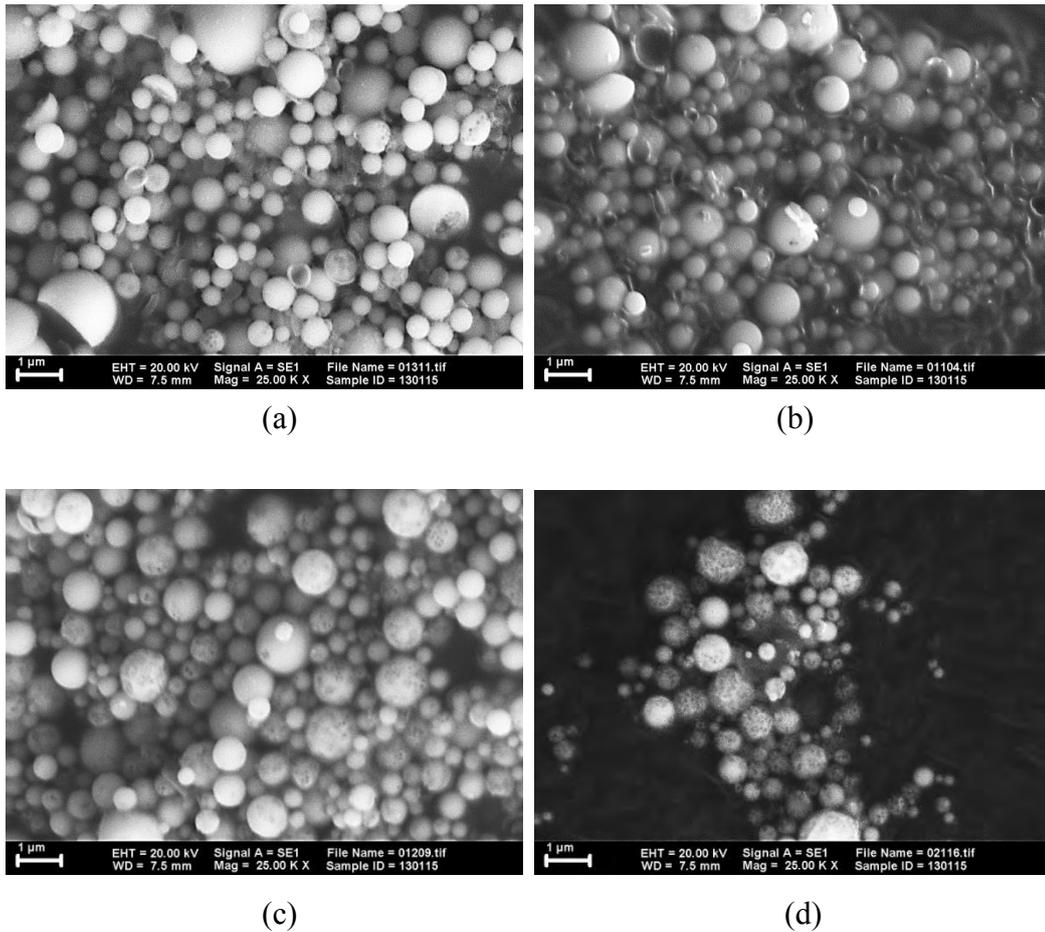


Gambar 4.22 Hasil Analisa XRD ZrO₂ dengan Variasi Ukuran *Template*

4.4.4 Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi perbandingan volume *polystyrene* dan ZrCl₄

Gambar hasil analisa SEM dari partikel yang dibuat dengan memvariasi perbandingan volume antara polstyrene dan ZrCl₄ ditunjukkan oleh Gambar 4.23. Partikel berbentuk bulat dihasilkan pada setiap variabel, meskipun terdapat beberapa yang pecah. Ukuran *template polystyrene* yang sama digunakan untuk setiap variabel, dimana pada variasi ini digunakan *polystyrene* dengan diameter rata-rata 223nm. Sedangkan konsentrasi larutan ZrCl₄ yang digunakan adalah 0,5 M. Kondisi operasi yang digunakan pada variabel ini adalah sama, yaitu laju alir carrier gas sebesar 1 L/mnt, suhu zona pemanas 600° dan 900°C, dan diameter dalam pipa reaktor 1,23 cm. Perbandingan volume yang dimaksudkan disini adalah perbandingan volume *polystyrene* yang ditambahkan terhadap volume total prekursor. Sebagai contoh, variabel 60% berarti jumlah *polystyrene* yang ditambahkan adalah 30 mL di dalam 50 mL larutan prekursor.

Penambahan *polystyrene* ke dalam $ZrCl_4$ akan membuat partikel menjadi berpori. Bentuk dari pori yang dihasilkan adalah sama dengan bentuk *polystyrene*, yaitu bulat. Sedangkan jumlah dari pori yang dihasilkan sebanding dengan jumlah *polystyrene* yang ditambahkan. Dimana jumlah pori terlihat semakin bertambah dengan penambahan volume *polystyrene* dalam larutan prekursor.

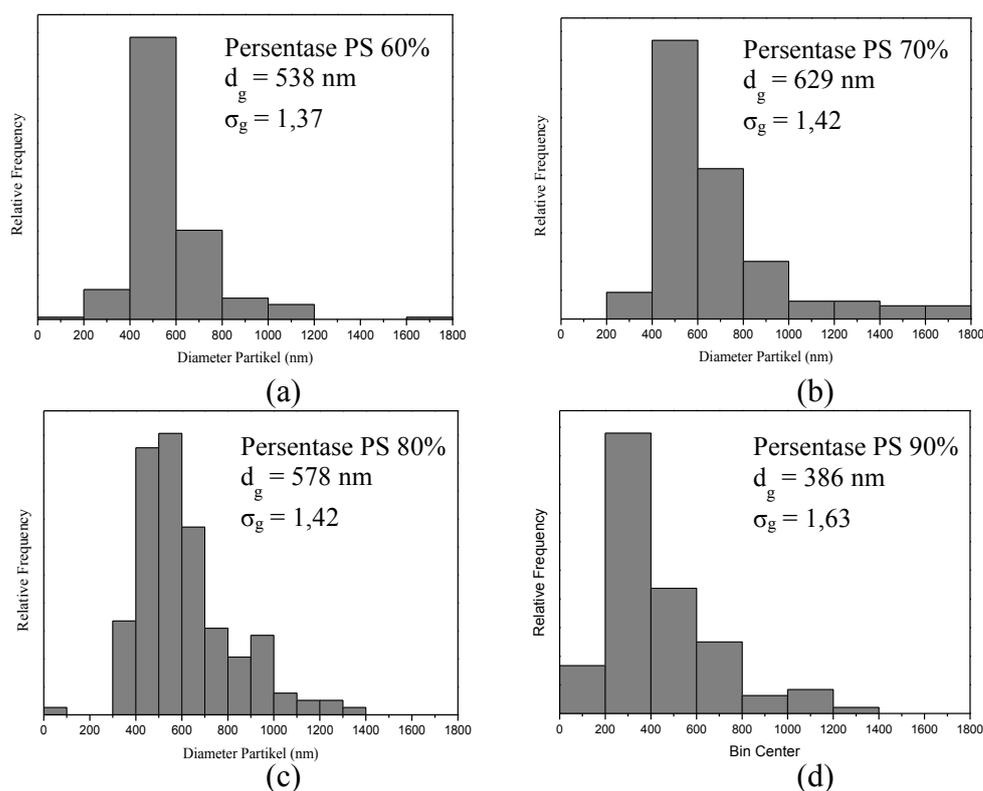


Gambar 4.23 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dengan Variasi Perbandingan Volume *Polystyrene* 223 nm dan $ZrCl_4$ (a). 60%; (b).70%; (c).80%; (d).90%

Tabel 4.1 Tabel Volume Komponen pada Larutan Prekursor dan Prediksi Pori

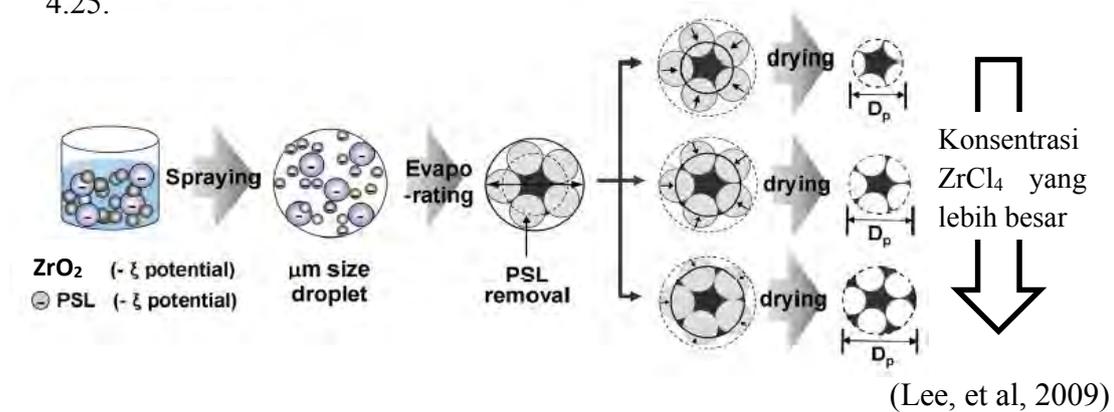
| Rasio volume Koloid PS/Prekursor | Prekursor | | V ZrO ₂ (ml) | V PS (ml) | Prediksi % Pori |
|----------------------------------|---------------------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------------|
| | V ZrCl ₄ 0,5 M | V Koloid PS | | | |
| 60% | 12 ml | 18 ml | 0,146 | 0,551 | 79,05 |
| 70% | 9 ml | 21 ml | 0,110 | 0,643 | 85,44 |
| 80% | 6 ml | 24 ml | 0,073 | 0,735 | 90,96 |
| 90% | 3 ml | 27 ml | 0,037 | 0,827 | 95,77 |

Tabel 4.1 menunjukkan volume larutan ZrCl₄ 0,5 M dan koloid *polystyrene* yang ditambahkan ke dalam prekursor bersama dengan volume ZrO₂ dan *polystyrene* murni yang terkandung di dalam prekursor. Prediksi pori yang dihasilkan merupakan hasil perhitungan yang akan dijelaskan pada Lampiran.

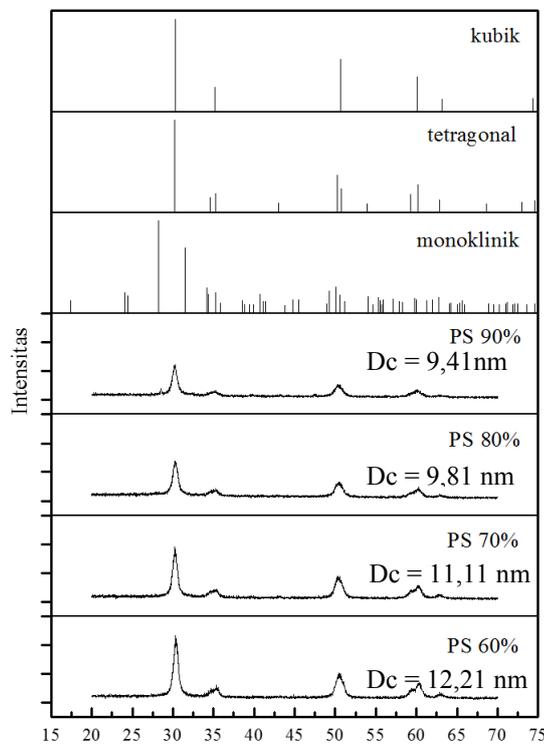


Gambar 4.24 Grafik Distribusi Ukuran Partikel ZrO₂ dengan Variasi Perbandingan Volume *Polystyrene* 223 nm dan ZrCl₄
 (a). 60%; (b).70%; (c).80%; (d).90%

Dari hasil perhitungan diameter dengan bantuan *software* ImageMIF maka didapatkan diameter rata-rata dan grafik distribusi ukuran partikel seperti pada Gambar 4.24. Dari hasil tersebut terlihat bahwa pada variabel 70% hingga 90%, diameter rata-rata partikel akan turun seiring dengan berkurangnya konsentrasi larutan $ZrCl_4$. Pengurangan diameter partikel tersebut dikarenakan berkurangnya jumlah partikel $ZrCl_4$ akan membuat partikel $ZrCl_4$ hanya dapat mengisi titik tengah droplet. Ilustrasi pengaruh konsentrasi $ZrCl_4$ tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.25.



Gambar 4.25 Mekanisme Pembentukan Partikel pada Variasi Konsentrasi

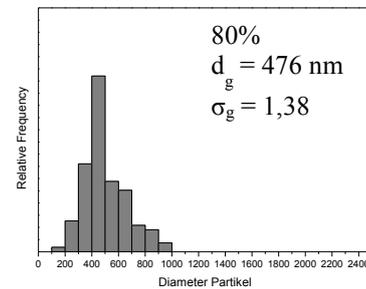
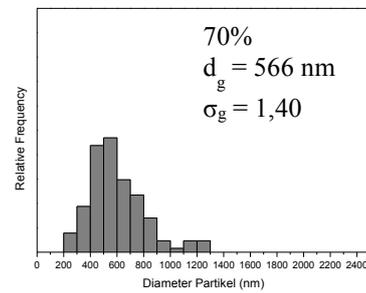
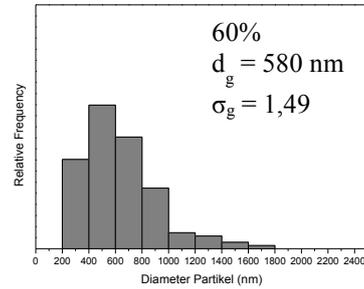
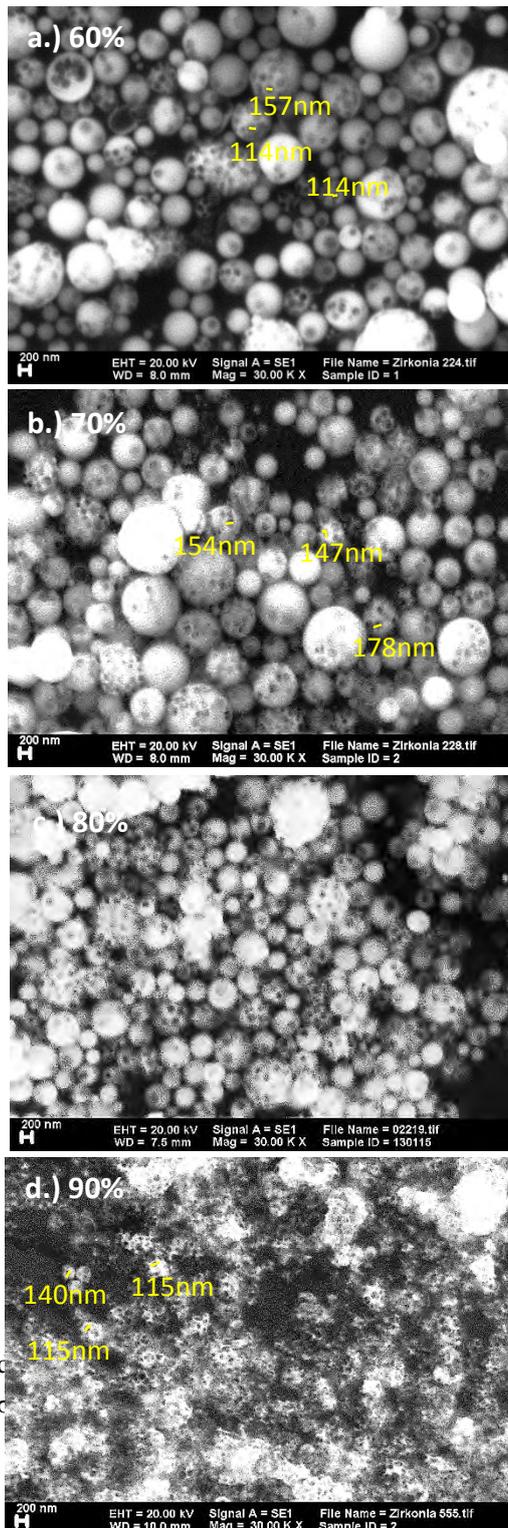


Gambar 4.26 Hasil Analisa XRD dengan Variasi Perbandingan Volume *Polystyrene* 223 nm dan $ZrCl_4$

Sedangkan untuk melihat fase kristal dari partikel tersebut digunakan analisa XRD. Hasil analisa XRD ditunjukkan pada Gambar 4.26. Dari grafik yang didapatkan dari analisa XRD terlihat bahwa derajat kristalinitas partikel semakin menurun seiring dengan meningkatnya volume template yang ditambahkan ke dalam prekursor. Berkurangnya derajat kristalinitas terlihat dari menurunnya intensitas pada *peak*. Dengan menggunakan persamaan Scherer, diameter kristal dapat dihitung. Dari hasil perhitungan tersebut, dapat diketahui bahwa diameter kristal akan menurun seiring dengan bertambahnya konsentrasi *polystyrene* di dalam prekursor. Hal ini disebabkan karena pada penambahan *polystyrene* yang lebih banyak, volume larutan $ZrCl_4$ yang akan bereaksi membentuk kristal ZrO_2 akan berkurang. Sedikitnya jumlah larutan $ZrCl_4$ akan membatasi pertumbuhan kristal, sehingga derajat kristalinitas dan diameter kristal yang dihasilkan menurun.

Pori yang terbentuk pada variasi konsentrasi di atas sangat tidak sesuai dengan hasil prediksi, karena hanya terdapat sedikit pori yang terbentuk dan tidak merata. Hal ini dapat disebabkan karena banyak *polystyrene* tidak terbawa ke dalam reaktor saat proses nebulasi. Selain itu partikel juga cenderung pecah dan juga terdapat partikel yang berbentuk tidak beraturan. Oleh karena itu kembali dicoba variasi perbandingan konsentrasi *polystyrene* dengan menggunakan ukuran *template* yang lebih kecil, yaitu 181nm. Hasil analisa SEM ditunjukkan pada Gambar 4.27.

Hasil SEM tersebut menunjukkan bahwa untuk variasi konsentrasi dengan menggunakan ukuran *template polystyrene* 181nm, pori yang terbentuk cenderung lebih banyak dan tersebar merata. Saat koloid *polystyrene* yang ditambahkan rendah maka akan terbentuk partikel dengan pori yang tidak sempurna seperti yang terlihat pada konsentrasi 60%. Sedangkan bila penambahan koloid *polystyrene* dibuat lebih banyak, yaitu 70% dan 80% akan menghasilkan partikel dengan pori yang lebih merata pada permukaan partikel. Sedangkan bila penambahan koloid *polystyrene* lebih tinggi lagi, maka *polystyrene* akan mengisi lapisan yang lebih dalam karena permukaan luar telah penuh terisi. Semakin tinggi penambahannya akan menyebabkan struktur ZrO_2 menjadi terlalu tipis, sehingga menjadi tidak stabil dan tidak dapat mempertahankan struktur partikel. Akibatnya partikel akan pecah dan terbentuk partikel yang tidak beraturan, seperti pada variabel 90%.



Gambar 4.27 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel dengan Variasi Perbandingan Volume Koloid *Polystyrene* dan Larutan Prekursor (a). 60%; (b).70%; (c).80%; (d).90%

4.4.5 Pembuatan partikel makropori zirkonia dengan variasi konsentrasi dengan perhitungan prediksi pori

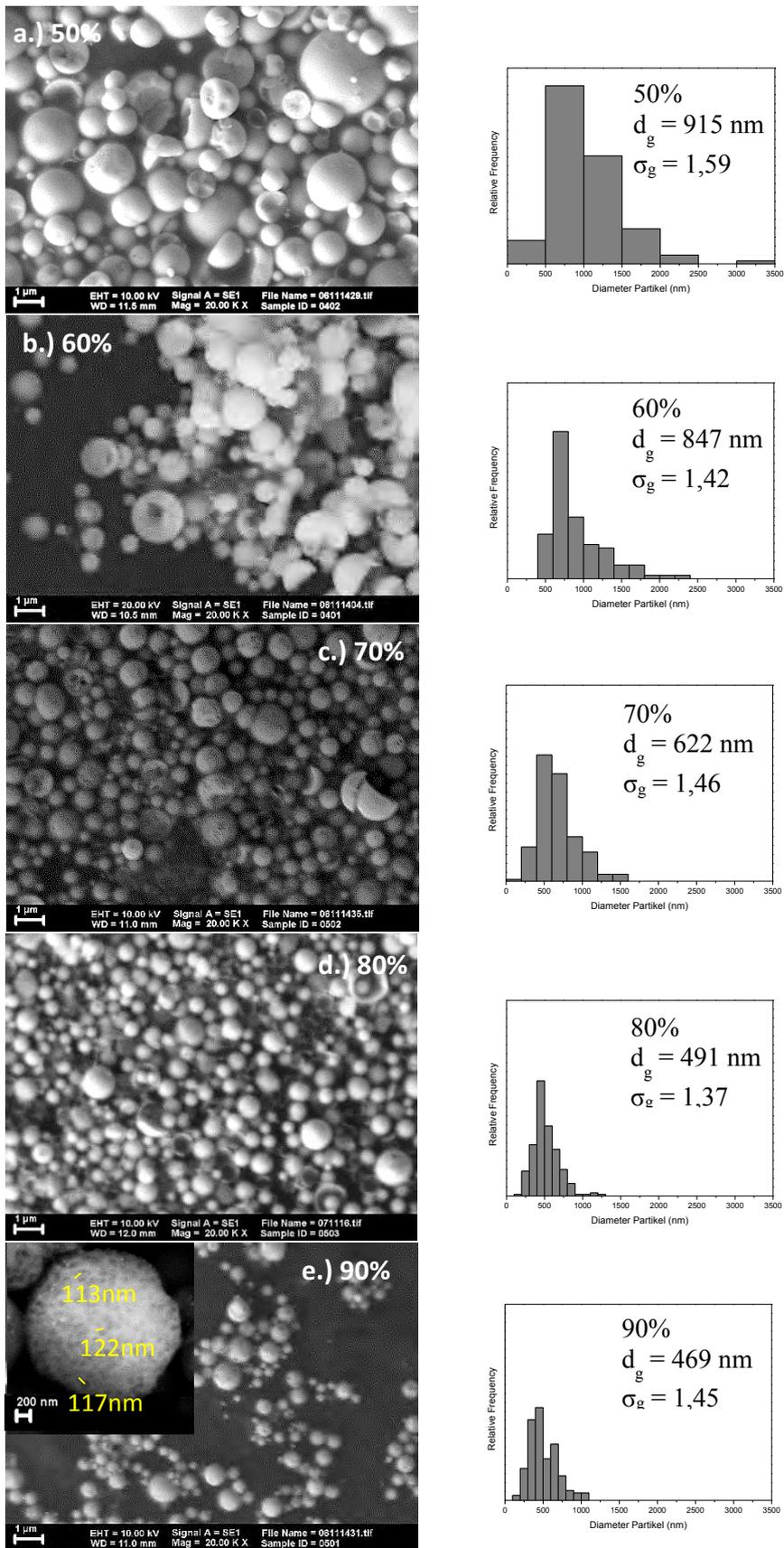
Gambar hasil analisa SEM dari partikel yang dibuat dengan memvariasi perbandingan volume antara polystyrene dan $ZrCl_4$ ditunjukkan oleh Gambar 4.28. Perbandingan volume yang dilakukan pada variabel ini menggunakan perhitungan jumlah mol masing-masing *polystyrene* dan $ZrCl_4$ di dalam partikel untuk memprediksi jumlah pori pada partikel. Alur perhitungan dijelaskan pada Lampiran, sedangkan volume koloid *polystyrene* dan larutan $ZrCl_4$ yang terdapat pada larutan prekursor ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Perbandingan Volume *Polystyrene* dan $ZrCl_4$ pada Larutan Prekursor

| Volume Koloid <i>Polystyrene</i> (ml) | Volume Larutan $ZrCl_4$ 0,5 M (ml) | Volume Prekursor (ml) | Prediksi Pori yang Diinginkan |
|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 17,56 | 32,44 | 50 | 50% |
| 22,40 | 27,60 | 50 | 60% |
| 27,90 | 22,10 | 50 | 70% |
| 34,20 | 15,80 | 50 | 80% |
| 41,48 | 8,52 | 50 | 90% |

Keadaan operasi yang digunakan pada variasi ini sama dengan pada variasi sebelumnya, yaitu laju alir gas pembawa sebesar 1 L/mnt dan suhu zona pemanas 1 dan 2 berturut-turut adalah 600 dan 900°C. Diameter dalam pipa reaktor yang digunakan adalah 1,23 cm. Sedangkan diameter rata-rata *polystyrene* yang digunakan adalah sebesar 218 nm dan konsentrasi larutan $ZrCl_4$ adalah 0,5 M.

Hasil analisa SEM menunjukkan bahwa semakin besar volume koloid *polystyrene* yang ditambahkan, partikel yang dihasilkan memiliki diameter yang semakin kecil. Hal ini sesuai dengan trend yang telah didapatkan sebelumnya. Sedangkan pori yang terbentuk tidak sesuai dengan prediksi pori yang diharapkan, meskipun jumlah pori terlihat makin banyak dengan bertambahnya koloid *polystyrene* yang ditambahkan. Sedikitnya pori yang terbentuk dapat terjadi karena berbagai alasan, seperti suhu zona pemanasan awal yang tinggi dapat menyebabkan *polystyrene* terdekomposisi sebelum membentuk *self-assembly* dengan partikel zirkonia.



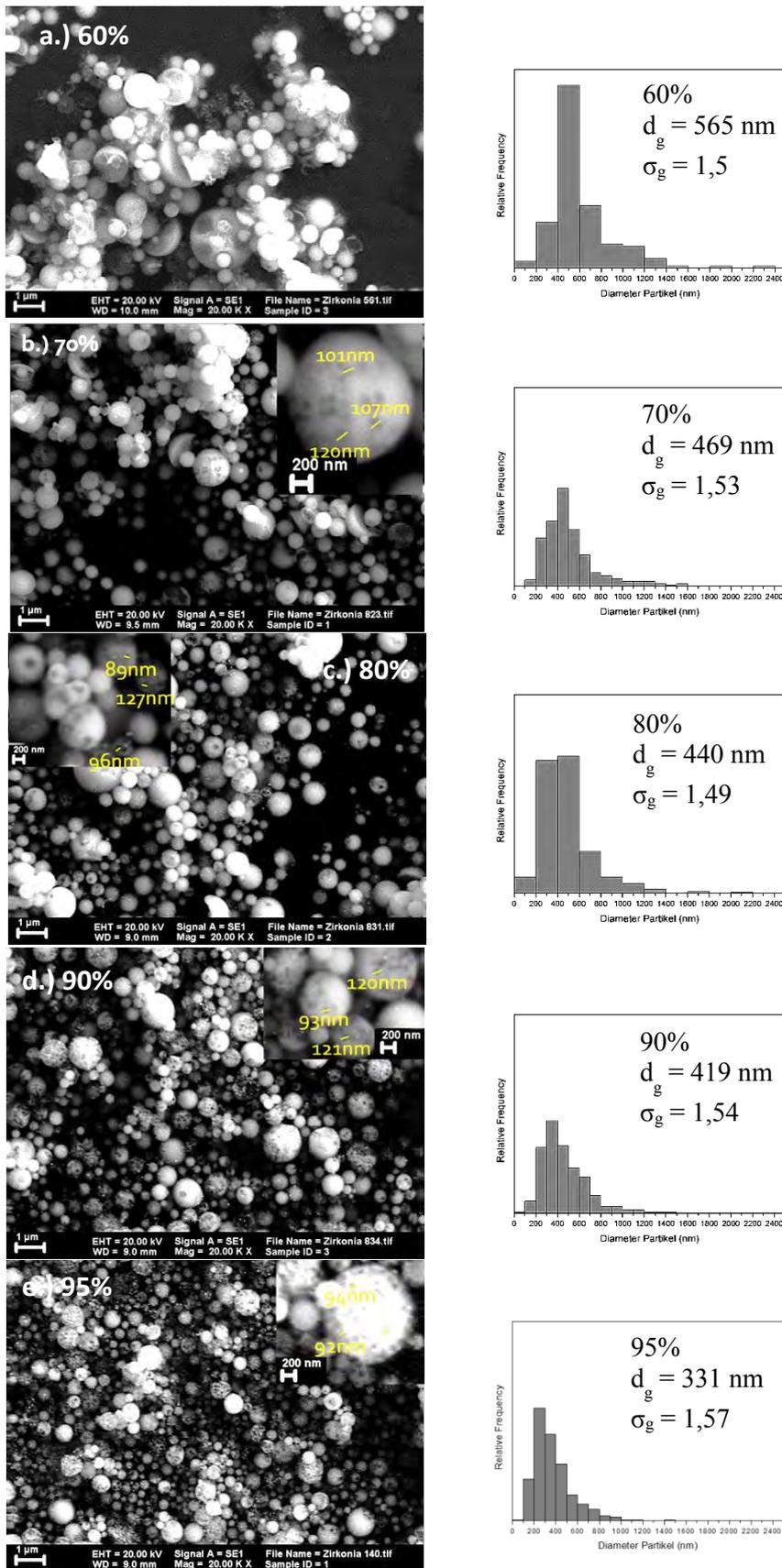
Gambar 4.28 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel dengan Variasi Perbandingan Volume *Polystyrene* dan $ZrCl_4$ 0,5 M dengan Perhitungan Prediksi Pori (a).50%; (b).60%; (c).70%; (d).80%; (e).90%

Sedikitnya pori yang terbentuk juga dapat dimungkinkan karena larutan prekursor terlalu pekat, maka nebulizer tidak mampu membawa seluruh partikel *polystyrene*. Oleh karena itu kemudian dicoba menggunakan larutan prekursor yang lebih encer, yaitu dengan mengubah konsentrasi larutan $ZrCl_4$ menjadi 0,3 M. Volume koloid *polystyrene* dan larutan $ZrCl_4$ yang terdapat pada larutan prekursor ditunjukkan pada Tabel 4.3. Perhitungan dari prediksi pori yang diinginkan ini dijelaskan pada Lampiran.

Tabel 4.3. Perbandingan Volume *Polystyrene* dan $ZrCl_4$ pada Larutan Prekursor

| Volume Koloid <i>Polystyrene</i> (ml) | Volume Larutan $ZrCl_4$ 0,3 M (ml) | Volume Prekursor (ml) | Prediksi Pori yang Diinginkan |
|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 16,38 | 33,62 | 50 | 60% |
| 21,55 | 28,45 | 50 | 70% |
| 28,25 | 21,75 | 50 | 80% |
| 37,25 | 12,75 | 50 | 90% |
| 43,03 | 6,97 | 50 | 95% |

Hasil analisa SEM ditunjukkan pada Gambar 4.29. Dari hasil analisa tersebut terlihat bahwa pada konsentrasi $ZrCl_4$ yang lebih rendah ini, pori yang terbentuk lebih banyak dan merata. Namun karena kandungan zirkon yang lebih sedikit, maka diameter rata-rata partikel yang dihasilkan lebih kecil dibandingkan dengan variabel sebelumnya.



Gambar 4.29 Hasil Analisa SEM ZrO_2 dan Grafik Distribusi Ukuran Partikel dengan Variasi Perbandingan Volume *Polystyrene* dan $ZrCl_4$ 0,3 M dengan Perhitungan Prediksi Pori (a). 60%; (b).70%; (c).80%; (d).90%; (e).95%

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB 5

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil kesimpulan sementara sebagai berikut :

1. Waktu pengadukan dalam pembuatan *polystyrene* yang paling optimal adalah 6 jam, dimana didapatkan ukuran partikel paling besar dan seragam.
2. Semakin tinggi volume monomer *styrene* yang ditambahkan maka akan dihasilkan diameter partikel *polystyrene* yang semakin besar pula karena terdapat lebih banyak monomer bebas untuk berkoalisi dan membentuk partikel yang lebih besar.
3. Semakin banyak jumlah KPS yang ditambahkan maka akan dihasilkan diameter partikel *polystyrene* yang semakin kecil karena waktu nukleasi menjadi lebih pendek.
4. Suhu zona pemanas sangat berpengaruh terhadap ukuran partikel yang dihasilkan. Dimana untuk suhu zona pemanas awal yang lebih tinggi akan didapatkan ukuran partikel yang lebih besar, sedangkan untuk suhu zona pemanas akhir yang lebih tinggi akan menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil.
5. Suhu zona pemanas sebesar 300°C belum dapat menghasilkan kristal ZrO₂, dimana analisa TG-DTA menunjukkan reaksi perubahan ZrCl₄ menjadi ZrO₂ terjadi pada suhu 710°C.
6. Partikel makropori ZrO₂ telah dapat dihasilkan dengan metode *spray pyrolysis* namun belum dapat menghasilkan ukuran yang seragam dan pori yang tersebar rata.
7. Laju alir *carrier gas* sebesar 2 L/mnt menghasilkan ukuran partikel yang paling kecil, dimana laju alir sebesar 3,5 L/mnt menghasilkan partikel yang belum mengalami dekomposisi *polystyrene* yang sempurna. Sedangkan hasil perhitungan diameter kristal menunjukkan laju alir yang semakin kecil akan membuat waktu tumbuh kristal semakin lama dan menghasilkan diameter kristal yang lebih besar.

8. Diameter pipa reaktor yang lebih besar akan menghasilkan diameter partikel ZrO_2 yang semakin kecil dan pori yang lebih banyak karena mengalami evaporasi dan dekomposisi yang semakin lama, juga waktu pertumbuhan kristal semakin panjang sehingga terbentuk diameter kristal yang lebih besar pula.
9. Ukuran *template polystyrene* yang lebih besar akan menghasilkan diameter partikel ZrO_2 yang semakin kecil dan pori yang semakin sedikit karena volume yang ditempati polystyrene dalam droplet semakin besar sehingga zirkon hanya membentuk partikel yang kecil. Sedangkan diameter kristal tidak terlalu terpengaruh dan menghasilkan nilai yang hampir sama.
10. Konsentrasi *polystyrene* yang semakin tinggi dalam larutan prekursor akan menghasilkan diameter partikel ZrO_2 yang semakin kecil dan pori yang semakin banyak karena jumlah zirkon di dalam droplet akan semakin sedikit. Jumlah zirkon yang semakin sedikit juga akan membatasi pertumbuhan kristal sehingga diameter kristal akan semakin kecil untuk konsentrasi polystyrene yang semakin besar.

APPENDIKS

A. Perhitungan Diameter Kristal dari Analisa XRD

Persamaan Scherer

$$D = K \frac{\lambda}{B \cos \Theta_B}$$

Keterangan:

D : Diameter Kristal (nm)

λ : Panjang gelombang sinar x yang digunakan

Θ_B : Sudut Bragg

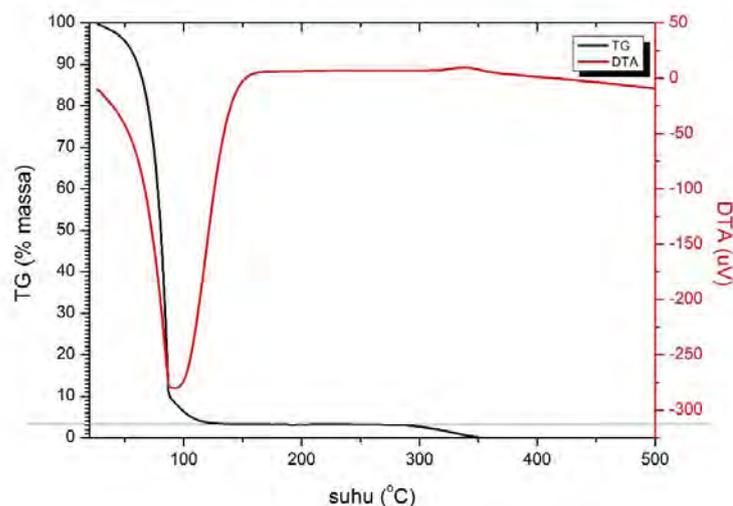
B : FWHM (Full Width Half Maximum) satu puncak tertinggi

K : Konstanta material (0,9)

Tabel A.1 Perhitungan diameter kristal

| Ukuran PSL (nm) | Rasio PSL/Prekursor | K | λ (nm) | Θ_B (rad) | B (FWHM) (rad) | $\cos \Theta_B$ | D(nm) |
|-----------------|---------------------|-----|----------------|------------------|----------------|-----------------|-------|
| 223 | 60% | 0,9 | 0,15406 | 0,2647 | 0,0118 | 0,9652 | 12,21 |
| | 70% | 0,9 | 0,15406 | 0,2636 | 0,0129 | 0,9655 | 11,11 |
| | 80% | 0,9 | 0,15406 | 0,2637 | 0,0146 | 0,9654 | 9,81 |
| | 90% | 0,9 | 0,15406 | 0,2642 | 0,0153 | 0,9653 | 9,41 |

B. Penentuan Fraksi Polystyrene dalam Koloid



Dari hasil analisa menggunakan TG-DTA didapatkan fraksi polystyrene di dalam koloid sebesar 3,2%.

C. Perhitungan Prediksi Porositas dan Diameter Partikel

Perhitungan untuk PSL 223 nm konsentrasi 60%

$$\begin{aligned} \text{Kadar ZrCl}_4 &= 98\% \\ \text{BM ZrCl}_4 &= 233,03 \text{ g/mol} \\ \text{M ZrCl}_4 &= 0,5 \text{ M} \\ \text{V ZrCl}_4 &= 100 \text{ ml} \\ \text{Massa ZrCl}_4 &= \frac{\text{M ZrCl}_4 \times \text{BM ZrCl}_4 \times \text{V ZrCl}_4}{1000} = 11,6515 \text{ gram} \\ \text{M ZrO}_2 &= 0,5 \text{ M} \\ \text{Densitas } (\rho) \text{ ZrO}_2 &= 5,06 \text{ g/ml} \\ \text{Densitas } (\rho) \text{ koloid polystyrene} &= 1,0051 \text{ g/ml} = 1005,1 \text{ g/l} \\ \text{BM ZrO}_2 &= 123,2228 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Larutan Prekursor

Persentase V koloid polystyrene/V prekursor = 60%

$$\begin{aligned} \text{V prekursor} &= 30 \text{ ml} \\ \text{V koloid polystyrene} &= 60\% \times 30 \text{ ml} = 18 \text{ ml} \\ \text{V ZrO}_2 &= \text{V prekursor} - \text{V koloid polystyrene} = 30 \text{ ml} - 18 \\ &\text{ml} = 12 \text{ ml} \\ \text{Massa koloid polystyrene} &= \rho \times V = 1,0051 \text{ g/ml} \times 18 \text{ ml} = 18,0909 \text{ gram} \\ \text{Massa polystyrene} &= \text{Massa koloid polystyrene} \times \text{Fraksi polystyrene} \\ &= 18,0909 \times 0,032 = 0,5789 \text{ gram} \\ \text{V molekul polystyrene} &= \frac{\text{Massa polystyrene}}{\text{Densitas } (\rho) \text{ polystyrene beads}} = \frac{0,5789}{1,05} = 0,5513 \text{ ml} \\ \text{Mol ZrO}_2 &= \frac{\text{V ZrO}_2 \times \text{M ZrO}_2}{1000} = \frac{12 \times 0,5}{1000} = 0,006 \text{ mol} \\ \text{V molekul ZrO}_2 &= \frac{\text{mol ZrO}_2 \times \text{BM ZrO}_2}{\text{Densitas } (\rho) \text{ ZrO}_2} = \frac{0,006 \times 123,2228}{5,06} = 0,1461 \text{ ml} \\ \text{M ZrO}_2 \text{ dalam prekursor} &= \frac{\rho \text{ ZrO}_2}{\text{M ZrO}_2} = \frac{5,06 \text{ g/ml}}{123,2228 \text{ g/mol}} = 0,041 \text{ M} \end{aligned}$$

Droplet

$$\begin{aligned} \text{Ukuran droplet} &= 4 \text{ } \mu\text{m} \\ \text{V ZrO}_2 \text{ dalam droplet} &= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D \times 1000}{2} \right)^3 \times \text{M ZrO}_2 \times \frac{\text{BM ZrO}_2 \times 1000}{\rho \text{ ZrO}_2} \\ &= 19872829,603 \text{ nm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{Persentase porositas} = \frac{V \text{ molekul polystyrene}}{V \text{ molekul ZrO}_2} = 79,05 \%$$

$$\text{Rasio volume polystyrene/ZrO}_2 \text{ dalam droplet} = \frac{79,05\%}{100\% - 79,05\%} = 3,77 / 1$$

$$\begin{aligned} V \text{ polystyrene dalam droplet} &= 3,77 \times 19872829,603 \text{ nm}^3 \\ &= 74987681,32 \text{ nm}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V \text{ total dalam droplet} &= 19872829,603 \text{ nm}^3 + 74987681,32 \text{ nm}^3 \\ &= 94860510,92 \text{ nm}^3 \end{aligned}$$

$$D \text{ partikel} = \sqrt[3]{\frac{6 \times V \text{ total}}{\pi}} = 565,8426 \text{ nm}$$

Tabel C.2. Prediksi Persentase Porositas dan Diameter Partikel

| Ukuran PSL (nm) | Konsentrasi ZrCl ₄ | Prekursor | | Prekursor | | Prediksi Pori dalam Partikel (%) | Prediksi Diameter Partikel (nm) |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | | V Larutan ZrCl ₄ (ml) | V Koloid PSL (ml) | V Molekul ZrO ₂ (ml) | V Molekul PSL (ml) | | |
| 223 | 0,5 M | 12 | 18 | 0,037 | 0,551 | 79,050 | 565,843 |
| | | 9 | 21 | 0,110 | 0,643 | 85,443 | 638,851 |
| | | 6 | 24 | 0,073 | 0,735 | 90,960 | 748,806 |
| | | 3 | 27 | 0,037 | 0,827 | 95,770 | 964,505 |
| 218 | 0,5 M | 32,44 | 17,56 | 0,395 | 0,538 | 57 | 447,537 |
| | | 27,60 | 22,40 | 0,336 | 0,686 | 67 | 486,918 |
| | | 22,10 | 27,90 | 0,269 | 0,855 | 76 | 541,169 |
| | | 15,80 | 34,20 | 0,192 | 1,048 | 84 | 625,409 |
| | | 8,52 | 41,48 | 0,104 | 1,271 | 92 | 795,174 |
| 209 | 0,3 M | 33,62 | 16,38 | 0,246 | 0,502 | 67 | 486,975 |
| | | 28,45 | 21,55 | 0,208 | 0,660 | 76 | 541,170 |
| | | 21,75 | 28,25 | 0,159 | 0,865 | 84 | 625,425 |
| | | 12,75 | 37,25 | 0,093 | 1,141 | 92 | 795,211 |
| | | 6,97 | 43,03 | 0,051 | 1,318 | 96 | 1006,739 |

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M. dan Khairurrijal. (2009), "Review: Karakterisasi Nanomaterial", *J. Nanosains dan Nanoteknologi*, Vol.2, No.1, ISSN 1979-0880.
- Astrini, N. dan Tahid, Roestamsjah. (1997), "Pembuatan Lateks Polistirena Secara Polimerisasi Emulsi Stirena Tanpa Emulgator dengan Menggunakan Aseton", *J. IPT*, Vol 3, No.2, ISSN 0854-4700.
- Balgis, R., Iskandar, F., Ogi, T., Purwanto, A., Okuyama, K. (2011), "Synthesis of Uniformly Porous NiO/ZrO₂ Particles", *Materials Research Bulletin*, Vol. 46, hal. 708-715.
- Caprizia, D.O. dan Santoso, T.B. (2011), *Pengaruh Doping Prekursor Terhadap Karakteristik ZnO:Al dengan Metode Spray Pyrolysis*, Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Chiang, Yet Ming, (1997), *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York.
- Fairchild, Harold, (1949), *The Properties of Zirconium and Its Possibilities for Thermal Reactors*, Oak Ridge National Laboratory.
- Gaudon, M., Djurado, E., Menzler, N.H. (2004), "Morphology and Sintering Behaviour of Ytria Stabilised Zirconia (8-YSZ) Powders Synthesised by Spray Pyrolysis", *Ceramics International*, Vol. 30, hal. 2295-2303.
- Ghaffarian, H.R., Saiedi, M., Sayyadnejad, M.A., Rashidi, A.M. (2011), "Synthesis of ZnO Nanoparticles by Spray Pyrolysis Method", *Iran J. Chem. Chem. Eng.*, Vol. 30, No. 1.
- Gorsd, M.N., Blanco, M.N., Pizzio, L.R. (2012), "Synthesis of Polystyrene Microspheres to be Used as Template in the Preparation of Hollow Spherical Materials: Study of the Operative Variables", *Procedia Materials Science*, Vol. 1, hal. 432-438.
- Gurav, A., Kodas, T.T., Pluym, T., Xiong, Y. (1993), "Aerosol Processing of Materials", *Aerosol Science and Technology*, Vol. 19, hal. 411-452.
- Hinds, William C. (1999), *Aerosol Technology; Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particle*, John Wiley and Sons, New York.

- Ishizaki, K., Komarneni, S., Nanko, M., (1998), *Porous Materials Process Technology and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Iskandar, F., Lenggoro, I.W., Kim, T.O., Nakao, N., Shimada, M., Okuyama, K. (2001), "Fabrication and Characterization of SiO₂ Particles Generated by Spray Method for Standards Aerosol", *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 34, hal. 1285-1292.
- Jain, S., Skamser, D.J., Kodas, T.T. (1997), "Morphology of Single-Component Particles Produced by Spray Pyrolysis", *Aerosol Science and Technology*, Vol. 27, hal. 575-590.
- Jones, Jim. (2011), *Mechanisms of Pyrolysis*, New Zealand Biochar Research Centre: Massey University, New Zealand.
- Kodas, T.T. dan Smith, M.J.H., (1999), *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH, Canada.
- Lee, S.Y., Widiyastuti, W., Iskandar, F., Okuyama, K., Gradon, L. (2009), "Morphology and Particle Size Distribution Controls of Droplets-to-Macroporous/Hollow Particles Formation in Spray Drying Process of Colloidal Mixtures Precursor", *Aerosol Science and Technology*, Vol. 43, hal. 1184-1191.
- Nandiyanto, A.B.D, Hagura, N., Iskandar, F., Okuyama, K. (2010), "Design of a Highly Ordered and Uniform Porous Structure with Multisized Pores in Film and Particle Forms using a Template-Driven Self-Assembly Technique", *Acta Mater*, Vol. 58, hal. 282-289.
- Nandiyanto, A.B.D, Suhendi, A., Ogi, T., Iwaki, T., Okuyama, K. (2012), "Synthesis of Additive-Free Cationic Polystyrene Particles with Controllable Size for Hollow Template Applications", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 396, hal. 96-105.
- Nandiyanto, A.B.D, Suhendi, A., Arutanti, O., Ogi, T., Okuyama, K. (2013), "Influences of Surface Charge, Size, and Concentration of Colloidal Nanoparticles on Fabrication of Self-Organized Porous Silica in Film and Particle Forms", *Langmuir*, Vol. 29, hal. 6262-6270.

- Nandiyanto, A.B.D., Arutanti, O., Ogi, T., Iskandar, F., Kim, T.O., Okuyama, K. (2013), "Synthesis of Spherical Macroporous WO₃ Particles and their High Photocatalytic Performance", *Chemical Engineering Science*, Vol. 101, hal. 523-532.
- Okuyama, K. dan Lenggoro, I.W. (2003), "Preparation of Nanoparticles via Spray Route", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, hal. 537-547.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., (2001), *The Properties of Gases and Liquids*, 5th edition, Mc Graw-Hill, Inc., New York.
- Strobel, R., Baiker, A., dan Pratsinis, S.E. (2006), "Aerosol flame synthesis of catalysts: a Review", *Adv. Powder Technol.*, Vol. 17, hal. 457-480.
- Strobel, R. dan Pratsinis, S.E. (2007), "Flame Aerosol Synthesis of Smart Nanostructured Materials", *Journal of Materials Chemistry*, Vol.17, hal. 4743-4756.
- Strobel, R. dan Pratsinis, S.E. (2009), "Flame Synthesis of Supported Platinum Group Metals for Catalysis and Sensors", *Platinum Met. Rev.*, Vol. 53, hal.11-20.
- Studart, A.R., Gonzenbach, U.T., Tervoort, E., Gauckler, L.J. (2006), "Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89, hal. 1771-1789.
- Sulistyo, B., Sunardjo, Pristi, H., Sunardi. (2007), "Penyiapan Umpan ZrCl₄ dari Hasil Proses Klorinasi untuk Pemisahan Zr-Hf", *Prosiding PPI-PDIPTN*, ISSN 0216-3128, hal. 25-28.
- Thièbaut, B. (2011), "Flame Spray Pyrolysis: A Unique Facility for the Production of Nanopowders", *Platinum Metals Rev.*, Vol. 55, hal. 149-151.
- Widiyastuti, W., Balgis, R., Iskandar, F., Okuyama, K. (2010), "Nanoparticle Formation in Spray Pyrolysis under Low-Pressure Conditions", *Chemical Engineering Science*, Vol. 65, hal. 1846-1854.
- Zhang, Y., Yoneyama, Y., Tsubaki N. (2002), "Simultaneous Introduction of Chemical and Spatial Effects via a New Bimodal Catalyst Support Preparation Method", *Chem. Commun.*, Vol. 11, hal. 1216-1217.

Halaman ini sengaja dikosongkan

Biodata Penulis



Flaviana Yohanala Prista Tyassena lahir di Surakarta pada tanggal 11 September 1990. Penulis mulai menempuh pendidikan formal di SD Pangudi Luhur II Surakarta pada tahun 1996, kemudian melanjutkan di SMP Pangudi Luhur Bintang Laut Surakarta pada tahun 2002. Selanjutnya melanjutkan di SMA Negeri 1 Surakarta pada tahun 2005 hingga lulus tahun 2008. Penulis kemudian memilih melanjutkan ke jenjang D4 jurusan Teknokimia Nuklir di Sekolah Tinggi Teknologi Nuklir-BATAN Yogyakarta dan menyelesaikan tugas akhir di bidang pemurnian zirkonium di Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan-BATAN pada tahun 2012.

Setelah lulus penulis sempat magang selama beberapa bulan di tempat menyelesaikan tugas akhir tersebut, sebelum akhirnya memutuskan untuk melanjutkan ke jenjang S2 di jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya pada awal tahun 2013. Karena kecintaannya pada zirkonium, penulis memilih menyelesaikan tesis di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran jurusan Teknik Kimia ITS dengan mendalami pembuatan partikel makropori zirkonia menggunakan metode *spray pyrolysis* di bawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng dan Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

Nama : Flaviana Yohanala Prista Tyassena
Alamat : Jl. Srigunting VI No.3, Gremet, Manahan, Surakarta
No. Telepon : 085647030627
Email : fla.yohanala@gmail.com