

PENGARUH KEASAMAN MEDIUM DAN IMOBILISASI GUGUS ORGANIK PADA KARAKTER SILIKA GEL DARI ABU SEKAM PADI

Sriyanti, Taslimah^(*), Nuryono dan Narsito^(**)

(*) Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro, Semarang

(**) Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

ABSTRAK

Silika gel dikenal sebagai bahan yang mempunyai banyak kegunaan seperti adsorben, padatan pendukung katalis dan lain-lain. Oleh karena itu, telah dilakukan sintesis silika gel dari abu sekam padi dengan mempelajari pengaruh keasaman medium dan imobilisasi gugus organik pada silika gel yang dihasilkan. Pembuatan silika gel dilakukan dengan menambahkan larutan natrium silikat dari abu sekam padi ke dalam larutan asam klorida sampai pH: 3, 5 dan 7. Imobilisasi gugus tiol atau amino dilakukan dengan menambahkan 3-merkaptopropiltrimetoksisilan atau 3-aminopropiltrimetoksisilan dan asam klorida ke dalam larutan natrium silikat sampai pH: 7. Karakterisasi hasil dilakukan dengan defraktometer sinar-X dan spektrofometer FTIR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kenaikan keasaman medium (penurunan pH medium) menyebabkan kenaikan porositas silika gel yang dihasilkan. Imobilisasi gugus tiol atau amino menyebabkan penambahan gugus fungsional pada silika gel tetapi tidak merusak struktur utama silika gel.

Kata kunci: Silika gel, abu sekam padi, 3-merkaptopropiltrimetoksisilan, 3-aminopropiltrimetoksisilan.

THE EFFECT OF MEDIUM ACIDITY AND ORGANIC GROUP IMMOBILIZED FOR CHARACTERS OF SILICA GEL FROM RICE HULL ASH

ABSTRACT

Silica gel is well known as a material that may be used as adsorbent, host matrix for catalyst, etc. Hence, synthesis of silica gel from rice hull ash has been done by evaluation of the effect of medium acidity and organic group immobilized in the synthesis of silica gel. Synthesis of silica gel was done by adding sodium silicate solution from rice hull ash to hydrochloric acid until pH 3, 5 and 7. Immobilization of thiol group and amino group in silica was done by adding 3-mercaptopropyltrimethoxysilane or 3-aminopropyl-trimethoxysilane to sodium silicate solution and hydrochloride acid solution until pH: 7. The products were characterized by X-ray deffractometer and FTIR Spectroscopy. Results showed that porositas of silica increased with increasing medium acidity (decreasing pH medium). Immobilization thiol or amino group in silica added a functional group on silica but did not destroy primary structure of silica gel.

Key Words: Silica Gel, Rice Hull Ash, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 3-aminopropyl-trimethoxysilane.

PENDAHULUAN

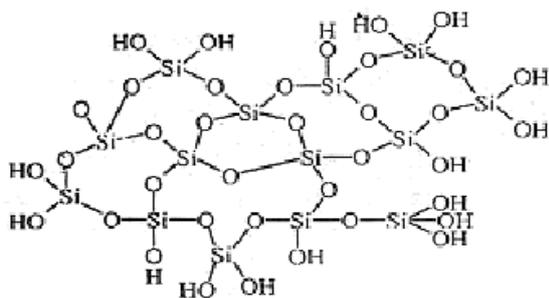
Silika gel merupakan salah satu bahan anorganik yang memiliki kelebihan sifat, yaitu memiliki kestabilan tinggi terhadap pengaruh mekanik, temperatur, dan kondisi keasaman. Kelebihan sifat silika gel ini menyebabkan silika gel banyak digunakan sebagai adsorben, material pendukung katalis, dan lain-lain.

Natrium silikat sebagai prekursor untuk produksi silika secara langsung kebanyakan dibuat dari peleburan pasir kuarsa dengan natrium karbonat pada temperatur 1300°C (Brinker dan Scherer,

1990). Abu sekam padi mempunyai kandungan silika yang cukup tinggi (lebih dari 60%) sehingga dengan mengekstraksi kandungan silikanya dengan natrium hidroksida akan menghasilkan larutan natrium silikat (Kalapathy dkk., 2000).

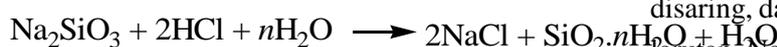
Silika gel merupakan silika amorf yang terdiri dari globula-globula SiO₄ tetrahedral yang tersusun secara tidak teratur dan beragregasi membentuk kerangka tiga dimensi yang lebih besar (sekitar 1-25µm). Rumus kimia silika gel secara umum adalah SiO₂.xH₂O. Menurut Oscik

(1982), struktur satuan mineral silika pada dasarnya mengandung kation Si^{4+} yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion O^{2-} , namun susunan SiO_4 pada silika gel tidak beraturan (Gambar 1). Susunan ini terbentuk karena kondensasi asam ortosilikat atau asam monosilikat (silika yang larut dan umumnya ditulis sebagai H_4SiO_4 , $\text{Si}(\text{OH})_4$, atau $\text{SiO}_2 \cdot (\text{OH})_2$)



Gambar 1. Penataan SiO_4 Tetrahedral Silika Gel (Kaim dan Schwederski, 1994)

Silika gel komersial adalah penyerap yang bersifat mesopori, dengan pori rata-rata lebih besar dari 2 nm. Silika gel dapat dibuat dalam dua route: (1) polimerisasi asam silikat dan (2) agregasi partikel koloid dari silika (Yang, 2003). Asam silikat, $\text{Si}(\text{OH})_4$ mempunyai kecenderungan yang kuat untuk berpolimerisasi membentuk jaringan siloksan (Si-O-Si), meninggalkan sejumlah minimum gugus Si-OH yang tidak terkondensasi. Menurut Iller, (1979) dalam Yang (2003), harga pH sangat penting dalam proses polimerisasi. Route kedua melibatkan koagulasi sol silika dengan ukuran yang agak seragam. Partikel-partikel submikrometer dapat terkoagulasi oleh gaya van der Waals atau jembatan kation sebagai koagulan. Secara komersial, silika dibuat melalui route pertama dengan mencampur larutan natrium silikat dengan suatu asam mineral, seperti asam sulfat atau klorida. Reaksi ini menghasilkan suatu dispersi pekat yang akhirnya memisahkan partikel dari SiO_2 terhidrat, yang dikenal sebagai silika hidrosol atau asam silikat (Yang, 2003):



Dalam penelitian ini dikaji:

1. Pengaruh proses reaksi terhadap karakter silika gel yang dihasilkan.
2. Pengaruh keasaman medium terhadap karakter silika gel yang dihasilkan, dan
3. Pengaruh gugus organik yang diimobilisasikan dalam silika terhadap karakter silika gel yang dihasilkan.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: sekam padi dari daerah Sragen, Jawa Tengah, NaOH pelet, HCl, dari Merck, 3-merkaptopropiltrimetoksisilan dan 3-aminopropiltrimetoksisilan dari Sigma. Peralatan utama yang digunakan adalah tungku pemanas (furnace), oven, hot plate, lumpang porselen dan ayakan 200 mesh, spektrofotometer Shimadzu FTIR-8201 PC (lab. Kimia Organik FMIPA UGM), Defraktometer sinar-x Shimadzu X-2000 dan Spektrofotometer serapan atom model Hitachi Z-8000 (Lab. Kimia Analitik FMIPA UGM).

Preparasi abu sekam padi

Sekam padi dari daerah Sragen, Jawa Tengah, dikeringkan di bawah matahari dan dibersihkan dari kotoran-kotoran pengikut seperti daun-daun padi, pasir dan kerikil. Selanjutnya dipanaskan di atas kompor hingga membentuk arang yang berwarna hitam. Arang dimasukkan ke dalam cawan porselen untuk selanjutnya dipanaskan dalam tungku pemanas (furnace) selama 4 jam dengan temperatur 700°C . Abu yang dihasilkan digerus kemudian diayak hingga lolos ayakan 200 mesh.

Pembuatan larutan natrium silikat

Dibuat larutan NaOH 1,5 N dari NaOH pelet yang ada. Enampuluh mililiter larutan NaOH 1,5 N ditambahkan ke dalam abu sekam, kemudian dididihkan sambil diaduk. Setelah dingin disaring, dan residu ditambah lagi dengan 60 mL larutan NaOH 1,5 N dan kembali dididihkan

setelah dingin, disaring dan filtratnya disatukan dengan filtrat pertama sebagai larutan natrium silikat dan disimpan dalam botol plastik.

Pembuatan silika gel dan imobilisasi gugus organik ke dalam silika.

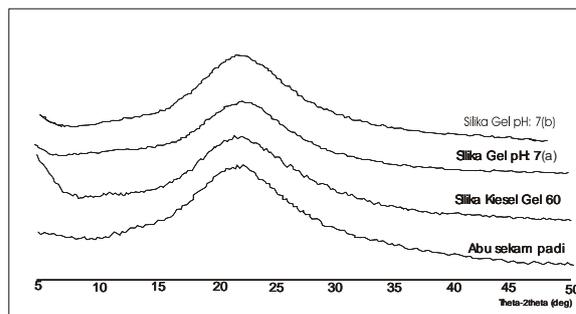
1. Silika gel dibuat melalui 2 cara: a) Enampuluh mililiter larutan natrium silikat ditambah dengan HCl 6 M bertetes-tetes sampai pH: 7, dan b). Duapuluh lima mililiter HCl 6M ditambah dengan larutan natrium silikat bertetes-tetes sampai pH: 3, 5 dan 7.
2. Imobilisasi gugus organik dilakukan seperti cara a), di mana sebelum penambahan asam ditambahkan terlebih dahulu 1,2 mL 3-merkaptopropiltrimetoksisilan atau 1 mL 3-aminopropiltrimetoksisilan.

Selanjutnya gel yang terbentuk ditambah aquades, kemudian dipanaskan 80°C selama 18 jam. Setelah dingin dicuci dengan air dan dikeringkan 80°C selama 9 jam, selanjutnya digerus dan diayak hingga lolos ayakan 200 mesh. Produk yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR dan defraktometer sinar-x. Dilakukan pula analisa kandungan Na total dalam silika gel menggunakan AAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

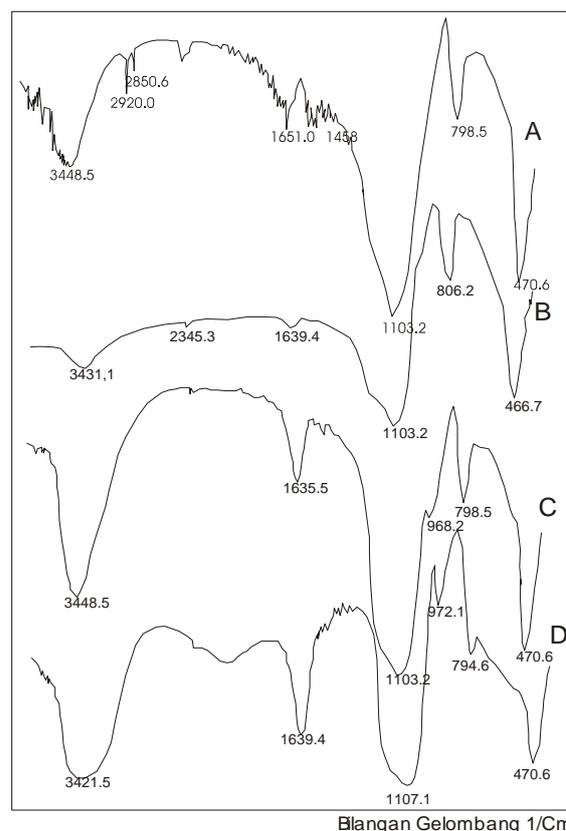
Pengaruh proses reaksi terhadap karakter silika gel yang dihasilkan

Pengaruh proses reaksi terhadap karakter silika gel yang dihasilkan diamati melalui silika gel yang dibuat pada medium dengan pH: 7 melalui cara a). penambahan asam terhadap larutan natrium silikat dan cara sebaliknya yaitu b). penambahan larutan natrium silikat terhadap asam klorida. Karakterisasi produk dilakukan dengan XRD dan FTIR. Difraktogram produk disajikan dalam gambar 2.



Gambar 2. Difraktogram silika gel produk dibandingkan dengan abu sekam padi dan silika Kiesel Gel dari Merck sebagai standar

Dari gambar 2 dapat dilihat bahwa keempat difraktogram tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Keempatnya menunjukkan peak melebar dengan $2\theta = 21-23^\circ$ yang mengindikasikan bahwa keempat material bersifat amorf (Kalapathy dkk., 2000). Selanjutnya karakterisasi dengan FTIR diberikan pada gambar 3.



Gambar 3. Spektra FTIR dari A. Abu sekam padi, B. Silika Gel 60 dari Merck, C. Silika gel yang dibuat dengan metode a) dan D. silika gel yang dibuat dengan metode b).

Dari gambar 3 dapat dilihat bahwa silika gel hasil sintesis mempunyai serapan-serapan yang karakteristik untuk silika seperti yang dimiliki oleh silika gel 60 dari Merck sebagai standar. Interpretasi selengkapnya diberikan pada tabel 1.

Tabel 1 Interpretasi spektra FTIR dari abu sekam padi dan silika gel hasil sintesis

Interpretasi spektra FTIR					
Bilangan gelombang (cm ⁻¹)				Interpretasi	Referensi
A	B	C	D		
470,6	466,7	470,6	470,6	Vibrasi tekuk Si-O-Si	Hamdan, 1992
798,5	806,2	798,5	794,6	Vibrasi ulur simetri Si-O dari Si-O-Si	Silverstein, 1991
-	-	968,2	972,1	Vibrasi ulur Si-O dari Si-OH	Silverstein, 1991
1103,2	1103,2	1103,2	1107,1	Vibrasi ulur asimetri Si-O dari Si-O-Si	Silverstein, 1991
1651,0	1639,4	1635,5	1639,4	Vibrasi tekuk OH dari molekul air	Silverstein, 1991
3448,5	3429,2	3448,5	3421,5	Vibrasi -OH dari Si-OH atau air	Silverstein, 1991

Ket.: A: Abu sekam padi, B: Silika Gel 60 dari Merck, C: Silika gel hasil sintesis dengan metode a) dan D: Silika gel hasil sintesis dengan metode b).

Dilihat dari serapan pada bilangan gelombang 1630-an cm⁻¹, terlihat bahwa silika gel 60 dari Merck yang digunakan sebagai standar mempunyai kandungan air relatif rendah. Selain itu kemungkinan besar silika gel dari Merck lebih didominasi oleh gugus siloksan (Si-O-Si), dibandingkan dengan gugus silanol (Si-OH). Hal tersebut ditunjukkan dengan tidak adanya serapan pada 900-an dan rendahnya intensitas serapan lebar dari gugus -OH di 3429 cm⁻¹.

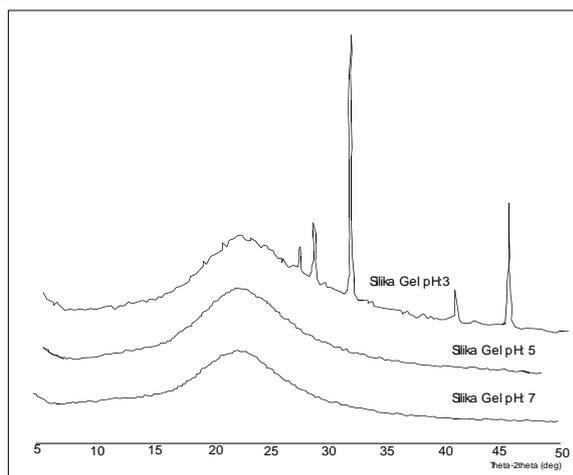
Silika gel yang dibuat melalui metode a), yaitu dengan menambahkan HCl ke dalam natrium silikat, gel terbentuk sangat cepat, sehingga pada pH: 7, di mana penambahan asam dihentikan, semua campuran telah membentuk gel. Sebaliknya, melalui metode b), di mana natrium

silikat ditambahkan ke dalam HCl, pada pH: 7 belum semua campuran membentuk gel. Setelah didiamkan semalam, baru semua campuran berbentuk gel.

Dari gambar 3 tersebut dapat dilihat bahwa silika gel hasil sintesis kemungkinan masih mengandung air, yang ditunjukkan dengan munculnya pita serapan pada 1630-an cm⁻¹ dengan intensitas cukup tinggi. Selain itu didukung dengan tingginya intensitas serapan pada pita lebar pada 3448 cm⁻¹, yang menunjukkan kemungkinan gabungan serapan -OH dari silanol dan -OH dari molekul air di samping serapan di 900-an cm⁻¹. Gambar 3D menunjukkan bahwa serapan lebar -OH pada 3400-an cm⁻¹ menjadi semakin lebar, demikian juga intensitas serapan pada 1600-an dan 900-an semakin tinggi. Hal ini kemungkinan mengindikasikan bahwa silika gel yang dibuat dari pH asam menuju basa mengandung air lebih tinggi dan gugus silanolnya relatif lebih tinggi dibanding metode dari basa menuju asam (metode a). Selain itu kemungkinan hal tersebut juga menunjukkan bahwa silika gel yang dibuat melalui metode b) lebih porous dibandingkan dengan silika gel hasil metode a). hal ini didukung dengan hasil analisa AAS, di mana silika gel b) mengandung pengotor Na total lebih besar dibanding silika gel hasil a), yaitu masing-masing 8,817% dan 5,629%.

Pengaruh keasaman medium terhadap karakter silika gel yang dihasilkan.

Pengaturan keasaman medium dilakukan dengan metode b) yaitu dengan menambahkan larutan natrium silikat ke dalam HCl, dan penambahan dihentikan pada pH: 3, 5 dan 7. Karakterisasi dilakukan dengan XRD dan spektrofotometer FTIR. Defraktogram XRD diberikan pada gambar 4.



Gambar 4. Difraktogram silika gel pada variasi pH medium.

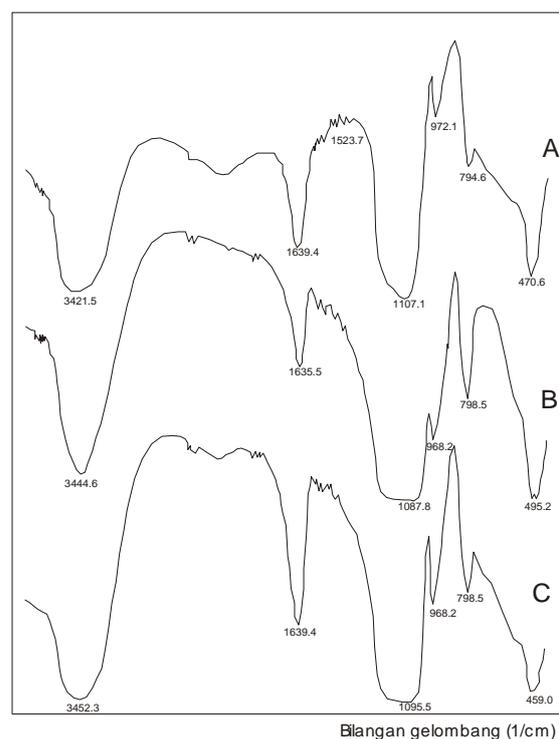
Silika gel yang dibuat pada pH medium 3, 5 dan 7 menunjukkan pita melebar dengan puncak 2 θ : 21-23 $^{\circ}$, atau mengindikasikan sifat amorf dari silika gel yang dihasilkan (Kalapathy dkk., 2000). Difraktogram untuk silika gel dengan pH medium 3 menunjukkan perbedaan yang menarik, di mana selain pita melebar, juga muncul pita-pita tajam dengan intensitas cukup tinggi. Mengingat pada kondisi asam, gel tidak langsung terbentuk, kemungkinan tidak semua larutan natrium silikat membentuk gel, sehingga dapat diduga munculnya pita-pita tajam selain pita melebar disebabkan oleh sisa natrium silikat. Hal ini didukung oleh data analisa AAS bahwa silika gel pH 3 mempunyai kandungan Na total tertinggi yaitu 33,373%, sedangkan untuk silika gel pH 5 dan 7 masing-masing 13,957% dan 8,817%.

Untuk mengetahui hubungan pH medium dengan gugus fungsi yang dimiliki oleh silika gel yang dihasilkan dapat dilihat dari spektra IR yang disajikan pada gambar 5. dari gambar 5 tersebut dapat dilihat bahwa dengan perubahan pH medium, spektra IR masih menunjukkan pola yang sama dengan silika gel 60 sebagai standar maupun silika gel yang dibuat melalui metode a).

Perbedaan yang mencolok adalah intensitas serapan di bilangan gelombang 1630-an cm^{-1} yang mengindikasikan serapan dari vibrasi tekuk -OH dari molekul air. Semakin rendah pH

medium (medium semakin asam) intensitas pita ini semakin tinggi. Diduga hal ini berhubungan dengan porositas silika gel, di mana semakin rendah pH medium silika gel yang dihasilkan semakin porous, karena kandungan airnya juga relatif tinggi. Hal ini sejalan dengan data AAS di atas, bahwa logam pengotor Na yang berukuran relatif kecil, terjebak paling banyak pada silika gel yang terbentuk pada pH medium rendah.

Pita serapan pada bilangan gelombang 3400-an cm^{-1} juga mengalami perubahan yang cukup signifikan. Dari pH 3 yang semula bentuk pita melebar menjadi semakin runcing. Hal ini kemungkinan disebabkan menurunnya jumlah gugus silanol karena berubah menjadi gugus siloksan. Hal tersebut didukung oleh menurunnya intensitas pita serapan pada bilangan gelombang 900-an cm^{-1} .



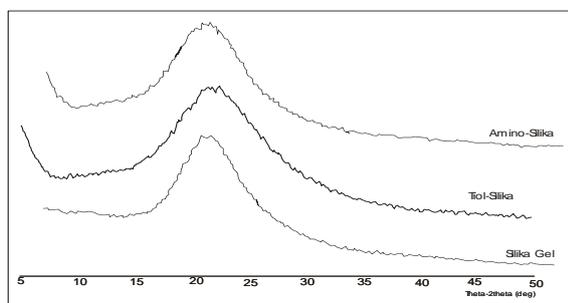
Gambar 5. Spektra FTIR dari A. silika gel pada pH gelas 7, B. Silika gel pada pH gelas 5 dan C. silika gel pada pH gelas 3.

Pengaruh gugus organik yang diimobilisasikan dalam silika terhadap karakter silika gel yang dihasilkan.

Untuk meningkatkan kegunaan silika gel biasanya dilakukan modifikasi terhadap

permukaannya. Salah satu metode yang biasa digunakan yaitu mengimobilisasikan gugus organik aktif yang dikehendaki. Dalam penelitian ini dilakukan imobilisasi gugus -SH (tiol) dari 3-merkaptopropiltrimetoksisilan dan gugus -NH₂ (amin) dari 3-aminopropiltrimetoksisilan. Karakterisasi hasil dilakukan dengan XRD dan spektrofotometer FTIR.

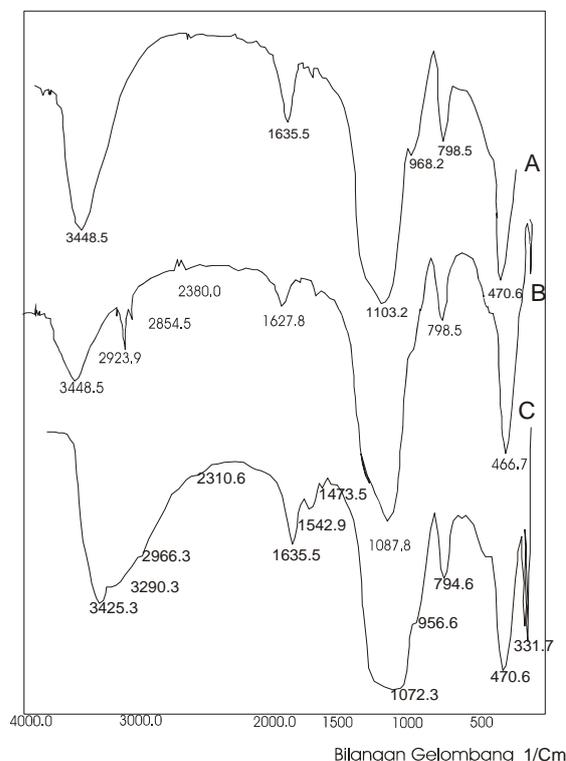
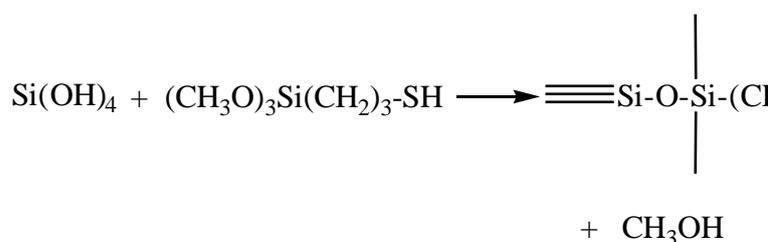
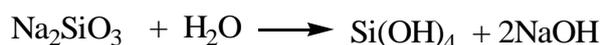
Difraktogram hasil disajikan pada gambar 6. dari gambar 6 dapat dilihat bahwa masuknya gugus organik ke dalam matriks gel tidak merubah sifat kekristalan dari silika gel. Spektra FTIR disajikan dalam gambar 7.



Gambar 6. Difraktogram silika gel, tiol-silika dan amino-silika.

Spektra FTIR pada gambar 7 menunjukkan perubahan gugus fungsi pada silika gel yang diakibatkan oleh imobilisasi gugus organik. Masuknya 3-merkaptopropil-trimetoksisilan teramati dengan munculnya pita serapan pada 2923,9 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya vibrasi ulur asimetrik dari-CH₂ dan vibrasi ulur simetrik dari -CH₂ pada 2854,5 cm⁻¹ (Silverstein dkk., 1991). Pita serapan lemah pada 2500-an cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya gugus tiol tidak muncul. Berkurangnya intensitas serapan pada 3400-an, 1600-an dan 900-an cm⁻¹, kemungkinan mengindikasikan berkurangnya molekul air atau gugus silanol karena masuknya senyawa organik tersebut.

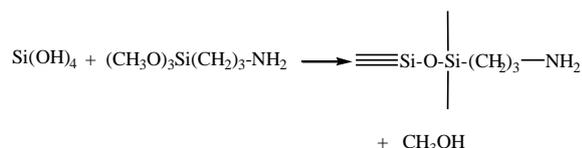
Mengacu pada reaksi antara TEOS dengan EPTS (Cestari dkk., 2000), maka reaksi antara natrium silikat dengan 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTS) diusulkan sebagai berikut:



Gambar 7. Spektra FTIR dari silika gel, tiol-silika dan amino-silika.

Keberhasilan imobilisasi gugus amin ditandai dengan munculnya pita-pita serapan baru, di antaranya 3290,3 cm⁻¹ yang kemungkinan menunjukkan adanya vibrasi ulur dari gugus -NH yang berasosiasi dengan gugus -OH, serapan di 2966,3 cm⁻¹ kemungkinan menunjukkan adanya vibrasi ulur dari ikatan -C-H yang berasosiasi dengan gugus -N-H, sedangkan vibrasi tekuk dari -CH₂-kemungkinan ditunjukkan dengan munculnya serapan di 1542,9 dan 1473,5 cm⁻¹ (Silverstein dkk., 1991).

Seperti halnya imobilisasi gugus tiol, maka reaksi yang terjadi pada imobilisasi gugus amin diperkirakan sebagai berikut:



KESIMPULAN

1. Silika gel yang dibuat dengan cara menambahkan larutan natrium silikat ke dalam HCl kemungkinan lebih porous dan mengandung gugus silanol lebih tinggi dibandingkan dengan silika gel yang dibuat melalui metode sebaliknya (menambahkan HCl ke dalam larutan natrium silikat).
2. Dalam rentang pH medium yang diamati (3-7), semakin tinggi pH medium yang digunakan pada pembuatan silika gel, porositas dan kandungan gugus silanol semakin menurun.
3. Imobilisasi gugus organik dalam silika gel kemungkinan tidak merubah struktur utama silika gel, tetapi menambahkan gugus fungsional ke dalam silika gel yang dihasilkan.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Dirjen Dikti melalui Program Hibah Pekerti Angkatan II/2 tahun 2005 yang telah membantu dalam pendanaan penelitian dan kepada saudari Agnes Retno Iswari yang telah membantu dalam pengumpulan data.

DAFTAR PUSTAKA

- Brinker, C.J., dan W.J. Scherer, 1990, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego
- Cestari, A.R., E.F.S. Vieira, J.A. Simoni, C. Aioldi, 2000, Thermopchemical Investigation on the Adsorption of Some Divalent Cations on Modified Silicas Obtained from Sol-gel Process, *Thermochimica Acta*, 348, 25 – 31.
- Hamdan, H., 1992, "Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization and Modification," Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur.
- Kaim, W., and Schwederski, B., 1994, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Element in the Chemistry of Life An Introduction and Guide*, John Wiley & Sons Inc, Chichester.
- Kalpathy, U., A. Proctor and J. Shultz, 2000, *A Simple Method For Production of Pure Silica From Rice Hull Ash*, *Bioresource Technology* 73, 257-262
- Oscik, J., 1982, *Adsorption*, Ellis Horwood Limited, Chichester
- Silverstein, R. M., G. C. Bassler and T. C. Morrill, 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compound*, 5th ed, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Yang, R.T., 2003, *Adsorbents: Fundamentals And Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey