

SINTESIS HIBRIDA SILIKA-KARBON DENGAN METODE SOL-GEL UNTUK APLIKASI ADSORBENT

Rommi Prastikharisma, Insyiah Meida dan Heru Setyawan^{*)}

Jurusan Teknik Kimia, Fak. Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Abstrak

Penelitian ini bertujuan mengembangkan metode sintesa hibrida silika-karbon menggunakan metode sol-gel dari waterglass dengan gelatin dan PEG sebagai sumber karbon. Untuk gelatin, sol silika dibuat dari waterglass (silika 2,44% wt) dicampur kation resin H^+ hingga dihasilkan silicic acid ($pH=2$). Silicic acid kemudian ditambah larutan gelatin lalu diaduk dan setelah homogen, diteteskan ke dalam NH_4OH 1M hingga pH 8-9. Gel diaging 18 jam (suhu kamar), dikeringkan 24 jam ($90^\circ C$), dikalsinasi ($380^\circ C$, $450^\circ C$, $500^\circ C$) 4 jam. Untuk PEG, waterglass dicampur PEG yang dilarutkan dalam HCl 1N dan ditetesi NaOH 1N hingga $pH \pm 4$. Gel diaging 1 jam (suhu kamar), dikeringkan 24 jam ($90^\circ C$), dikalsinasi ($550^\circ C$) 4 jam. Hasil dikarakterisasi melalui analisa adsorpsi-desorpsi nitrogen. Pada konsentrasi rendah, semakin besar sumber karbon, surface area dan volume pori semakin besar, distribusi ukuran pori semakin lebar. Untuk konsentrasi gelatin yang lebih tinggi, memerlukan suhu karbonisasi lebih tinggi. Misalnya gelatin $0,0216 \text{ g/cm}^3$ dikalsinasi pada $380^\circ C$, surface area, volume pori, dan diameter pori sebesar $107,258 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,4908 \text{ cm}^3/\text{g}$, dan $13,58 \text{ nm}$. Setelah dikalsinasi pada $450^\circ C$ menjadi $396,151 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,5201 \text{ cm}^3/\text{g}$, dan $18,55 \text{ nm}$. Diameter pori termasuk tipe mesopori. Silika karbon hibrida lalu digunakan untuk menghilangkan warna methylene blue (adsorbat) sehingga diperoleh % removal untuk gelatin 95,22% dan PEG 98,75%.

Kata kunci: silika karbon hibrida, sol-gel, kalsinasi, adsorpsi-desorpsi nitrogen, methylene blue

1. Pendahuluan

Silika banyak sekali digunakan dalam industri baik sebagai produk akhir maupun sebagai bahan penunjang proses industri. Selama ini silika banyak diproduksi oleh industri dengan metode sol-gel karena lebih sederhana prosesnya dan lebih mudah pengontrolan kondisi operasinya. Luas permukaan spesifik silika dengan proses sol-gel berkisar antara $30 \text{ m}^2/\text{g}$ hingga $900 \text{ m}^2/\text{g}$. Luas permukaan silika dapat ditingkatkan dengan adanya pori-pori pada partikel silika dengan cara penambahan template dan karbonisasi. Material berpori banyak digunakan sebagai adsorbent, separator, pendukung katalis dan aplikasi lainnya.

Karbon secara luas digunakan sebagai adsorbent industri karena permukaannya yang hidrofobik, luas permukaannya yang besar dan stabilitas thermalnya bagus. Sifat permukaannya dapat dimodifikasi lebih lanjut dengan oksidasi parsial atau dispersi logam. Balgis (2009) meneliti bahwa kapasitas adsorpsi naik dengan adanya karbon yang menempel pada permukaan pori silika. Namun kondisi ini belum tampak jelas sehingga pada penelitian ini menggunakan metode yang lebih sistematis.

Silika-karbon hibrida sebagai adsorbent merupakan paduan antara silika yang bersifat polar inorganik dan karbon yang bersifat non-polar sehingga menghasilkan kemampuan adsorpsi yang sangat efektif (Zieba dkk, 2003).

Pada penelitian ini digunakan gelatin dan PEG sebagai sumber karbon. Menggabungkan silika dengan bahan organik seperti gelatin sulit sehingga perlu ditambahkan asam formiat. Asam formiat adalah cosolvent yang dapat meningkatkan kelarutan gelatin dalam air. Akan tetapi, dengan adanya penambahan asam formiat pekat untuk meningkatkan konsentrasi gelatin menyebabkan terbentuknya dua fase ketika konsentrasi gelatin yang ditambahkan lebih dari 2,5 gram. Konsentrasi asam formiat mungkin harus diturunkan untuk mencegah terjadinya *phase separation*. Jumlah gelatin yang lebih besar diharapkan dapat meningkatkan surface area partikel.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Bahan yang digunakan yaitu sodium silikat 26,84 % sebagai sumber silika, gelatin dan PEG 1000 sebagai sumber karbon, NH_4OH 25 %, HCl 37% dan NaOH sebagai pengontrol pH, gas nitrogen dan nitrogen cair

^{*)} Penulis dimana surat-menyurat dialamatkan. E-mail: sheru@chem-eng.its.ac.id

sebagai adsorbat pada analisa adsorpsi desorpsi gas nitrogen dan methylene blue sebagai adsorbat pada uji adsorpsi.

Pembuatan silika karbon hibrida dengan gelatin

Pertama, waterglass / sodium silikat diencerkan dengan aquadest yang telah dipanaskan hingga $\pm 60^\circ\text{C}$ dengan ratio $\text{H}_2\text{O} : \text{sodium silikat} = 10 : 1$ yang disertai dengan pengadukan, sehingga diperoleh konsentrasi $\text{SiO}_2 = 2,44\%$. Campuran kemudian didinginkan hingga mencapai suhu ruang. Waterglass encer lalu dicampur dengan kation resin H^+ sehingga diperoleh larutan *silicic acid* dengan $\text{pH} = 2$. Penambahan resin ini disertai dengan pengadukan kuat agar tidak terjadi *gelling* pada campuran. Larutan gelatin dibuat dengan melarutkan serbuk gelatin 0,25 - 8 g ke dalam asam formiat 3 % volume pada suhu kamar kemudian diaduk hingga homogen. Larutan gelatin ini kemudian dimasukkan ke dalam 50 ml *silicic acid* dan diaduk hingga homogen. Setelah homogen, larutan ini ditetaskan dengan *rate* konstan (2 mL/min) menggunakan *syringe pump* ke dalam 60 ml NH_4OH 1 M hingga mencapai $\text{pH} = \pm 9$. Gel yang terbentuk di aging selama 18 jam pada suhu kamar. Gel lalu dikeringkan selama 24 jam pada suhu 90°C dalam oven, kemudian dikarbonisasi dengan cara dikalsinasi menggunakan furnace pada suhu yang bervariasi yaitu 380°C , 450°C , dan 500°C selama 4 jam.

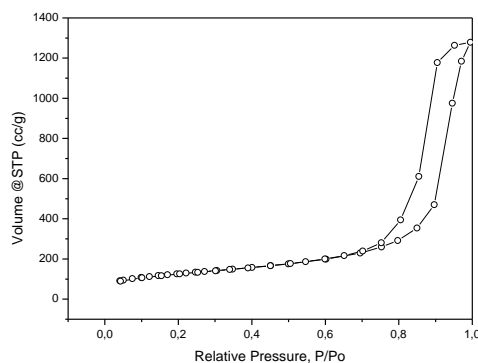
Pembuatan silika karbon hibrida dengan PEG

Pertama, waterglass / sodium silikat yang telah diencerkan dengan ratio $\text{H}_2\text{O} : \text{sodium silikat} = 10 : 1$ dicampur dengan larutan PEG, yaitu PEG 0,25 - 3 g yang dilarutkan dalam 15 ml aquadest dan 23 ml HCl 1 N pada suhu kamar. Larutan ini kemudian ditetesi NaOH 1 N dengan *rate* konstan (2mL/min) menggunakan *syringe pump* hingga tercapai $\text{pH} = \pm 4$. Gel yang terbentuk kemudian di aging selama 1 jam pada suhu kamar dan dikeringkan selama 24 jam pada suhu 90°C dalam oven lalu dikarbonisasi dengan cara kalsinasi pada suhu 550°C selama 4 jam.

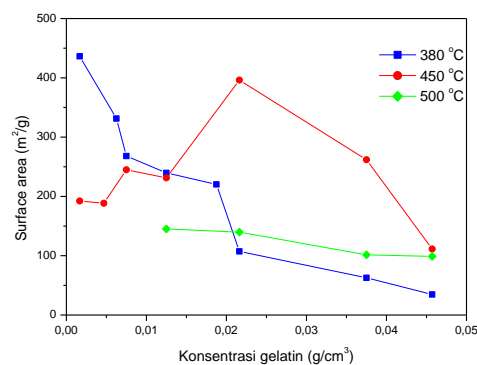
Silika Karbon Hibrida yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan metode adsorpsi/desorpsi gas nitrogen pada 77 K lalu dilakukan uji adsorpsi methylene blue.

3. Hasil dan Pembahasan

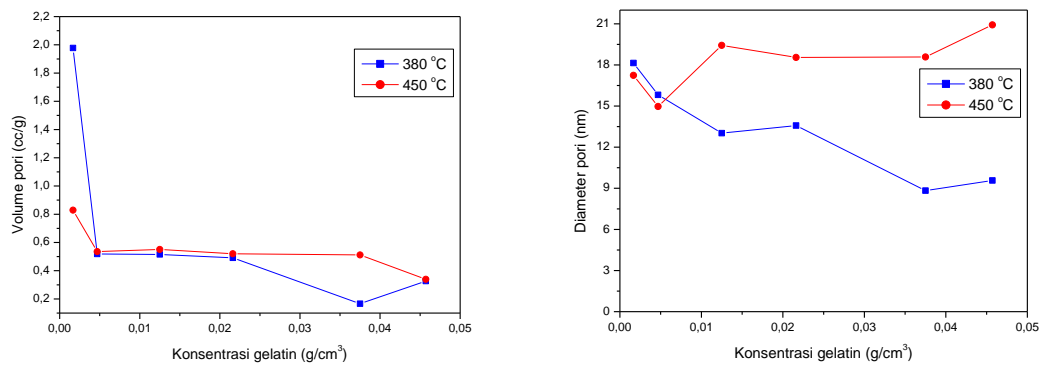
Karakteristik Silika Karbon Hibrida dengan Gelatin



(a)



(b)



(c)

(d)

Gambar 1 Kurva karakteristik Silika Karbon Hibrida dengan Gelatin (a) Kurva adsorpsi/desorpsi nitrogen (b) Surface area terhadap konsentrasi (c) Volume pori terhadap konsentrasi (d) Diameter pori terhadap konsentrasi

Gambar (a) menunjukkan kurva adsorpsi/desorpsi silika karbon hibrida dengan gelatin dimana kurva yang dihasilkan merupakan kurva adsorpsi isotherm mirip tipe IV. Tipe ini terjadi pada adsorbent berpori dengan radius pori 1,5 – 100 nm. Tipe IV merupakan tipe adsorpsi isothermis dengan *hysteresis*. *Hysteresis* menunjukkan bahwa jumlah gas yang diadsorpsi berbeda dengan jumlah gas yang dilepaskan (didesorpsi). *Hysteresis* muncul ketika saat adsorpsi, terjadi kondensasi kapiler oleh adsorbat dalam mesopori.

Pada gambar (b) terlihat bahwa pada suhu kalsinasi 380°C, kecenderungannya menurun dengan bertambahnya konsentrasi. Ketika suhu kalsinasi dinaikkan menjadi 450°C, pada gelatin konsentrasi rendah diperoleh surface area yang lebih kecil. Akan tetapi terlihat untuk konsentrasi gelatin yang tinggi mengalami peningkatan surface area daripada ketika dikalsinasi pada 380°C. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat suhu kalsinasi tertentu untuk tiap konsentrasi gelatin agar dapat mengalami karbonisasi gelatin dengan baik.

Dalam larutan sol, pada gelatin konsentrasi rendah, gelatin teradsorpsi menutupi sebagian kecil permukaan silika dan ketika saling bergabung akan menyebabkan masing-masing silika terhubung dan mengurung gelatin di dalamnya. Setelah dikalsinasi pada suhu 380°C, terbentuk pori silika dan gelatin yang terperangkap terkarbonisasi membentuk karbon yang menempel pada dinding silika-silika tadi. Pada kondisi ini, pori yang terbentuk tidak hanya pori silika tetapi juga ditambah dengan pori terdapat pada karbon. Kondisi inilah yang diharapkan mampu menghasilkan surface area yang besar. Ketika dikalsinasi pada suhu yang lebih tinggi, gelatin yang terkarbonisasi, kemungkinan sebagian menjadi karbon sementara sebagian lagi habis terbakar sehingga pori karbon yang menempel pada dinding silika juga menjadi lebih sedikit. Oleh karena itu surface area yang diperoleh juga menurun.

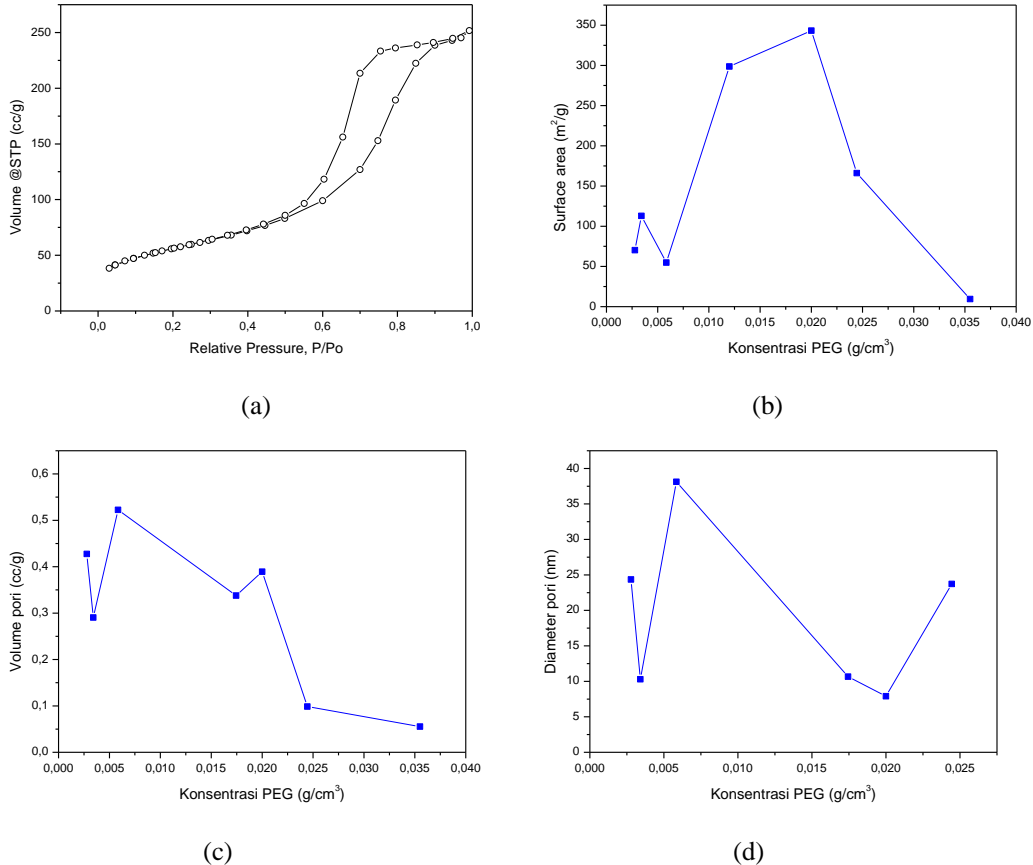
Pada gelatin konsentrasi tinggi, gelatin teradsorpsi menutupi seluruh permukaan silika, sehingga ketika saling bergabung, yang saling terhubung bukan silika tetapi gelatinnya. Akibatnya, silika terkurung dalam gelatin. Setelah dikalsinasi pada suhu 380°C, surface area yang didapat sangat kecil. Kemungkinan hal ini terjadi karena ketika sebagian gelatin terkarbonisasi menjadi karbon, sebagian lain masih belum terkarbonisasi sempurna. Akibatnya, pori karbon yang terbentuk sangat sedikit sementara silika yang ada tidak membentuk pori, yang ada adalah pori antar silika yang sebelumnya ditempati gelatin. Ketika dikalsinasi pada suhu lebih tinggi, yaitu 450°C, diperoleh peningkatan surface area. Kemungkinan hal ini terjadi karena gelatin yang terkarbonisasi membentuk karbon yang jumlahnya jauh lebih banyak. Karbon yang lebih banyak mengindikasikan lebih banyak pori pada karbon dan pori antar silika yang terbentuk lebih lebar sehingga surface area yang diperoleh lebih besar. Namun ketika dikalsinasi pada suhu yang lebih tinggi lagi yaitu 500°C diperoleh penurunan surface area lagi. Kemungkinan hal ini terjadi karena gelatin yang ada sudah terbakar habis dan menghilang. Hilangnya gelatin akan merusak struktur awal karena pada konsentrasi tinggi, gelatin ini awalnya berperan menghubungkan silika. Surface area tertinggi silika-gelatin yang berhasil dicapai pada penelitian ini yang terjadi pada konsentrasi gelatin 0,002 g/cm³ sebesar 436,3 m²/g.

Gambar (c) menunjukkan pengaruh konsentrasi gelatin terhadap volume pori. Dari gambar terlihat bahwa pada gelatin konsentrasi rendah, ketika suhu kalsinasi dinaikkan terjadi penurunan volume pori secara signifikan, sementara pada gelatin konsentrasi tinggi, terjadi peningkatan volume pori silika karbon ketika suhu kalsinasi dinaikkan menjadi 450°C.

Dari gambar (d) tampak bahwa pada konsentrasi tinggi diameter pori meningkat ketika dikalsinasi pada suhu yang lebih tinggi. Diameter pori yang dihasilkan berkisar antara 9,573 – 20,92 nm. Berdasarkan tipe pori

yang didefinisikan oleh IUPAC, maka dapat disimpulkan bahwa partikel silika karbon hibrida yang dihasilkan dalam penelitian ini termasuk tipe mesoporous.

Karakteristik Silika Karbon Hibrida dengan PEG



Gambar 2 Kurva karakteristik Silika Karbon Hibrida dengan PEG (a) Kurva adsorpsi/desorpsi nitrogen (b) Surface area terhadap konsentrasi (c) Volume pori terhadap konsentrasi (d) Diameter pori terhadap konsentrasi

Gambar (a) menunjukkan kurva adsorpsi/desorpsi silika karbon hibrida dengan PEG dimana kurva yang dihasilkan Silika karbon hibrida dengan PEG menghasilkan kurva adsorpsi isotherm yang memiliki kecenderungan yang sama dengan silika-gelatin yaitu tipe IV.

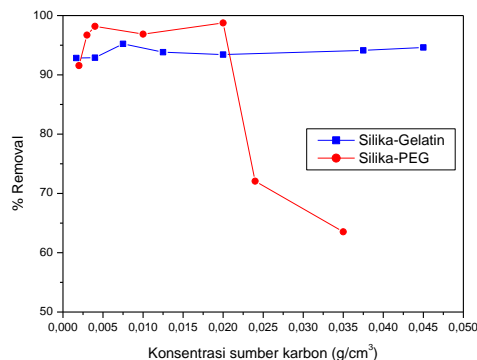
Pada gambar (b) terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi PEG, surface area yang diperoleh cenderung meningkat. Namun pada konsentrasi yang lebih tinggi lagi terjadi penurunan surface area. Pengaruh PEG dalam polimerisasi silika pada silika-PEG dapat dipertimbangkan dari dua sudut pandang yaitu pembentukan *aggregate* dari silika ditentukan oleh PEG atau pembentukan formasi dari PEG ditentukan oleh silika itu sendiri. Hal ini disebabkan polimer silika sangat fleksibel sehingga silika dapat membentuk lapisan mengelilingi PEG atau silika justru terperangkap oleh PEG. Pada PEG konsentrasi tinggi, PEG teradsorpsi menutupi seluruh permukaan silika sehingga ketika terjadi flokulasi, yang saling bergabung membentuk gel network adalah PEG dengan PEG. Inilah yang menyebabkan silika terperangkap dalam PEG. Pada kondisi ini, ketika dilakukan kalsinasi pada suhu 550°C, PEG yang ada terbakar habis dan menghilang. Hilangnya PEG akan merusak struktur awal karena PEG berperan menghubungkan silika. Sedangkan pada PEG konsentrasi rendah, PEG yang teradsorpsi ke permukaan silika jumlahnya tidak seperti pada PEG konsentrasi tinggi, sehingga seluruh permukaan silika tidak tertutupi. Ketika terjadi flokulasi, PEG yang saling bergabung akan menyebabkan silika saling berhimpit membentuk lapisan yang mengelilingi dan mengurung PEG yang terflokulasi tadi. Pada kondisi ini, ketika dikalsinasi pada suhu 550°C, PEG yang terbakar habis dan menghilang akan membentuk pori pada silika. Struktur seperti inilah yang diharapkan mampu memberikan hasil yang baik dimana surface area tertinggi silika-PEG yang berhasil dicapai pada penelitian ini yang terjadi pada konsentrasi PEG 0,02 g/cm³ sebesar 343,227 m²/g.

Gambar (c) menunjukkan pengaruh konsentrasi PEG terhadap volume pori dimana volume pori meningkat lalu terus menurun pada PEG konsentrasi tinggi. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, hal ini

terkait dengan sifat penggabungan silika-PEG dimana pada PEG konsentrasi rendah, PEG diperangkap dalam silika, ketika dikalsinasi pada 550°C, PEG yang terbakar habis dan menghilang akan membentuk pori pada silika. Struktur seperti inilah yang diharapkan mampu memberikan hasil yang baik untuk volume pori yang diperoleh. Sementara pada PEG konsentrasi tinggi, silika lah yang terkurung diantara PEG, sehingga ketika dikalsinasi pada 550°C, menyebabkan PEG yang ada terbakar habis dan menghilang sehingga meruntuhkan struktur awal.

Gambar (d) menunjukkan pengaruh konsentrasi PEG terhadap diameter pori. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, hal ini terkait dengan sifat penggabungan silika-PEG sehingga pada konsentrasi rendah dapat dicapai diameter pori yang paling besar. Dari gambar tampak bahwa diameter pori berkisar antara 7,896 – 38,13 nm. Berdasarkan tipe pori yang didefinisikan oleh IUPAC, maka dapat disimpulkan bahwa partikel silika karbon hibrida yang dihasilkan dalam penelitian ini termasuk tipe mesoporous.

Uji Adsorpsi Methylene Blue



Gambar 3 % Removal silika karbon hibrida terhadap konsentrasi sumber karbon

Gambar 3 menunjukkan bahwa pada silika-gelatin, % removal yang dicapai cukup tinggi dan relatif stabil. Pada silika-PEG, % removalnya cenderung menurun pada PEG konsentrasi tinggi. Namun pada PEG ini juga dicapai % removal yang lebih tinggi daripada gelatin yaitu 98,75%. Hal ini menunjukkan bahwa silika karbon hibrida memiliki kemampuan untuk melakukan adsorpsi terhadap adsorbat, dalam hal ini *methylene blue*, dengan cukup baik.

3. Kesimpulan

Silika karbon hibrida dari waterglass dapat disintesis dengan metode sol-gel dengan sumber karbon berupa gelatin dan PEG dimana konsentrasinya yang digunakan akan mempengaruhi sifat penggabungannya dengan silika. Silika karbon hibrida yang dihasilkan memiliki *surface area* paling besar dengan volume pori untuk gelatin yaitu 436,3 m²/g dan 1,978 cm³/g, serta untuk PEG 343,227 m²/g dan 0,3892 cm³/g sehingga berpotensi dikembangkan sebagai adsorbent.

Ucapan Terimakasih

Terima kasih kami ucapkan kepada Ditjen DIKTI Depdiknas dengan proyek penelitian Strategis Nasional yang telah mendanai penelitian ini.

Daftar Notasi

P = Tekanan equilibrium adsorbat, atm
P₀ = Tekanan uap jenuh equilibrium adsorbat, atm

Daftar Pustaka

Balgis, R., (2009), "Synthesis of Porous Silica from Water Glass by Dual Templating System".
Setyawan, H., (2010), "Silica and Silica-Based Advanced Materials Derived from Sodium Silicate".
Zieba, J. Skubiszewska, R. Leboda, O. Seledets, V.M. Gun'ko, (2003), "Effect of preparation conditions of carbon-silica adsorbents based on mesoporous silica gel Si-100 and carbonized glucose on their pore structure *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **231** : 39-49.