



PENGARUH WAKTU AGING TERHADAP SIFAT HIDROFOBISITAS SILIKA XEROGEL TERMOFIDIFIKASI TRIMETILKLOSILAN

(EFFECT OF AGING TIME ON THE HYDROPHOBICITY OF SYNTHESIZED TRIMETHYLCHLOROSILANE-MODIFIED SILICA XEROGEL)

Pendi Wahyudi¹, Andi Hairil Alimuddin¹, Anis Shofiyani^{1*}

¹ Jurusan Kimia, Fakultas MIPA-Universitas Tanjungpura, Jl. Prof. Hadari Nawawi Pontianak, Indonesia, 78124

*Corresponding author: anis.shofiyani@chemistry.untan.ac.id

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 April 2020

Accepted 29 April 2020

Available online 30 April 2020

Keywords:

Synthesis, TMCS-modified silica xerogel, aging time, hydrophobicity.

ABSTRACT

Silica xerogel is a multi-functional material that is useful in many industrial applications. In this research, we synthesized surface-modified silica xerogel and studied the effect of aging time, i.e., 0, 3, 6, 12, and 18 hours to the hydrophobicity of the synthesized material. The synthesis was conducted by the sol-gel method using sodium silicate precursors and a citric acid catalyst. Meanwhile, the surface modification was carried out through the silylation reaction using trimethylchlorosilane (TMCS) reagent. The resulting materials were characterized using infrared spectrophotometry (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) methods. Hydrophobicity was measured by the contact angle formed by the water droplet with the xerogel surface and the spreading time of the droplet to be dispersed entirely on the surface. The silica xerogel produced at all aging time variations has an amorphous phase, characterized by $2\theta = 22-26^\circ$ of the XRD pattern. Si-CH₃ and C-H vibrations at 848 cm⁻¹ and 2962 cm⁻¹ present in the FTIR spectrum confirm the success of surface modification. The increasing aging time enhances the contact angle and spreading time of water droplets on xerogels, viz., 130° to 135°, and 3h 10min to 3h 28 min, respectively. Thus, the xerogels produced by this research are hydrophobic.

© 2020 IJoPAC. All rights reserved

1. Pendahuluan

Silika gel adalah salah satu bentuk kimia dari senyawa silika (SiO₂), yaitu material berpori yang memiliki luas permukaan tinggi. Berdasarkan proses pembuatannya, silika gel dikategorikan kedalam bentuk hidrogel, xerogel, dan aerogel. Silika hidrogel adalah silika yang struktur porinya terisi oleh air, silika xerogel lebih dikenal sebagai silika gel kering, diperoleh dari pengeringan silika gel pada tekanan atmosfer, sedangkan silika aerogel diperoleh dari pengeringan fluida super kritis ^[1]. Pemanfaatan silika xerogel diantaranya sebagai pendukung katalis, insulator termal, adsorben, sensor, membran desalinasi, *drug delivery*, serta kegunaan-kegunaan lainnya ^[2-8].

Silika xerogel kaya akan gugus silanol yang membuatnya bersifat hidrofilik. Untuk aplikasi

tertentu, sifat ini memiliki beberapa keterbatasan. Modifikasi permukaan silika xerogel menjadi bersifat hidrofobik mampu menghasilkan senyawa yang bersifat lipofilik. Sifat ini sangat menjanjikan untuk aplikasi dengan tujuan khusus seperti absorpsi senyawa organik^[9,10], penyerapan minyak atau remediasi tumpahan minyak^[11,12].

Silika xerogel umumnya disintesis dengan metode sol-gel menggunakan prekursor natrium silikat, TEOS (tetraetilortosilikat) atau TMOS (tetrametilortosilikat). Natrium silikat lebih diminati karena mudah didapatkan dengan harga yang relatif terjangkau. Pembuatan silika gel dengan menggunakan metode sol-gel mampu menghasilkan produk dengan kemurnian silika yang lebih tinggi^[13].

Salah satu tahapan penting dalam sintesis silika xerogel adalah *aging*. Proses *aging* dilaporkan berpengaruh terhadap karakteristik luas permukaan, densitas, morfologi, ukuran dan volume pori dari silika hasil sintesis^[14,15]. Pada tahap *aging* terjadi penggabungan oligomer atau monomer pada jaringan gel melalui ikatan siloksan sehingga meningkatkan kekuatan dan kekakuan gel^[16]. *Aging* akan meningkatkan jejaring partikel gel yang membuatnya mampu menahan tekanan pada proses pengeringan. Hal tersebut mencegah penyusutan dan keruntuhan struktur pori xerogel^[15], sehingga luas permukaan dan morfologi pori material dapat dipertahankan.

Berbagai penelitian telah mempelajari pengaruh waktu dan temperatur *aging* terhadap karakteristik fisikokimia silika gel. Namun, kajian pengaruh waktu *aging* terhadap sifat hidrofobik silika xerogel termodifikasi permukaan relatif terbatas. Berdasarkan hal tersebut, pada penelitian ini dipelajari pengaruh waktu *aging* terhadap sifat hidrofobitas silika xerogel termodifikasi TMCS yang disintesis menggunakan prekursor natrium silikat. Reaksi sililasi dilakukan dalam pelarut petroleum benzin menggantikan pelarut n-heksan yang umum digunakan. Karakterisasi material dilakukan menggunakan metode spektrofotometri FTIR dan XRD, sedangkan sifat hidrofobik ditentukan melalui pengukuran sudut kontak dan waktu rembes (*spreading time*) tetesan air pada permukaan lapisan xerogel.

2. Metode

2.1. Sintesis Silika Xerogel Termodifikasi TMCS

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi natrium silikat (Merck) dengan berat jenis 1.35 g/mL, asam sitrat (Merck), TMCS (Sigma-Aldrich), metanol (Merck), dan petroleum benzin (Merck). Semua bahan yang digunakan mempunyai derajat kemurnian p.a.

Sintesis silika xerogel termodifikasi TMCS dilakukan mengacu pada penelitian Tanheitafino *et al.* [17]. Larutan natrium silikat dengan berat jenis 1,05 g/mL direaksikan dengan larutan asam sitrat 2 M (1:5 v/v) tetes demi tetes sambil diaduk selama 5 menit. Terhadap hidrogel yang terbentuk dilakukan *aging* pada variasi waktu 0, 3, 6, 12, dan 18 jam pada suhu ruang. Gel kemudian dicuci dengan akuades sebanyak 4 kali. Pembentukan alkogel dilakukan dengan merendam hidrogel dalam metanol selama 24 jam, selanjutnya dipisahkan dengan penyaringan. Modifikasi permukaan silika gel dilakukan melalui reaksi sililasi menggunakan reagen TMCS dalam pelarut petroleum benzin/metanol dengan rasio volume TMCS:petroleum benzin:metanol = 1:1:1. Reaksi dilakukan selama 24 jam. Silika gel tersililasi disaring, didiamkan selama 1x24 jam pada suhu ruangan kemudian dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 50°C hingga berat konstan.

2.2. Karakterisasi Silika Xerogel Termodifikasi TMCS Hasil Sintesis

Perubahan gugus fungsional silika xerogel sebagai hasil modifikasi dengan TMCS dikarakterisasi dengan spektrofotometri FTIR (FTIR 8201 PC Shimadzu). Puncak difraksi karakteristik dan fasa kristal dari silika xerogel ditentukan menggunakan XRD (Panalytical Type Expert Pro). Perubahan

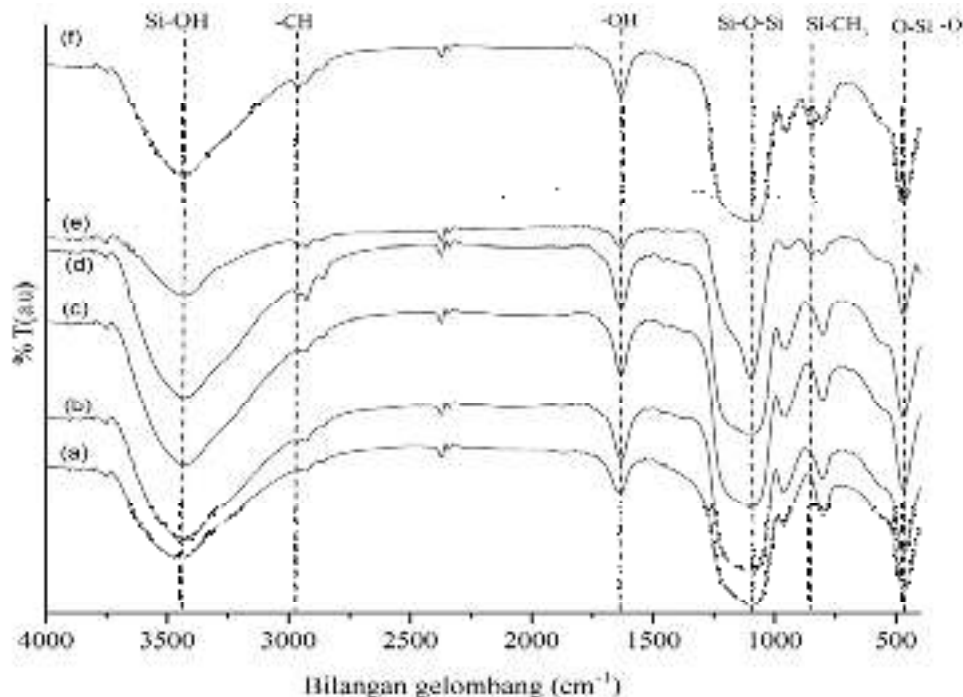
derajat hidrofobik material pada variasi waktu *aging* ditentukan dengan mengukur sudut kontak (θ) dan waktu rembes (*spreading time*) tetesan air pada permukaan material.

Sifat hidrofobitas silika xerogel hasil sintesis pada berbagai variasi waktu *aging* ditentukan dengan mengukur sudut kontak dan waktu rembes (*spreading time*). Pengukuran sudut kontak dilakukan menggunakan goniometer sederhana yang dilengkapi kaca pembesar^[17]. Terlebih dahulu, silika xerogel diayak, ditimbang dan diletakkan merata pada plat berukuran 1x1 cm dengan ketebalan tertentu yang diukur menggunakan mikrometer sekrup. Setetes air diteteskan pada permukaan silika xerogel menggunakan jarum kecil. Ketika tetesan air mengenai permukaan silika, diambil gambar dengan kamera canon 1200D. Penentuan sudut kontak dilakukan dengan bantuan *software image J*. Waktu rembes dihitung mulai dari tetesan air mengenai permukaan hingga terserap habis oleh material. Pengukuran dilakukan secara triplo.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakteristik Silika Xerogel Termodifikasi TMCS

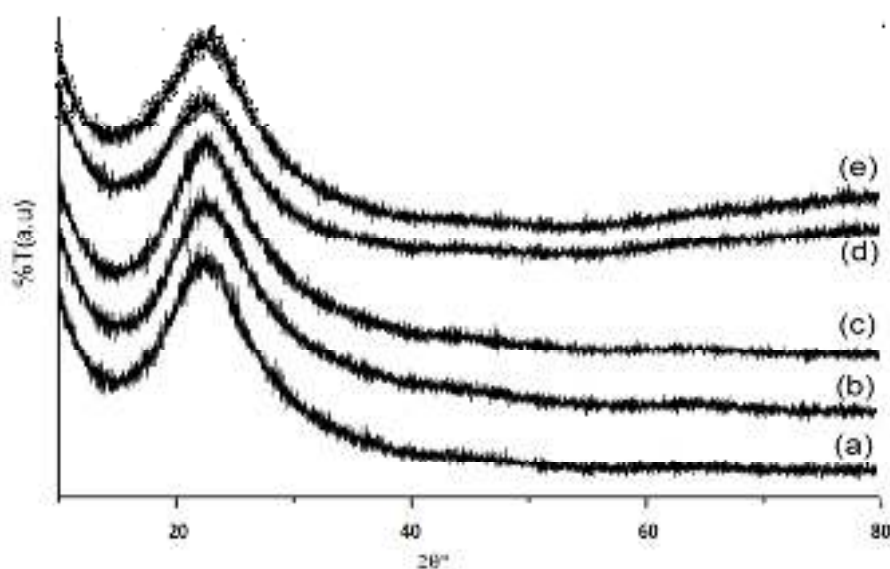
Sintesis silika xerogel termodifikasi TMCS pada penelitian ini dilakukan menggunakan metode sol-gel dengan mempelajari waktu *aging* terhadap sifat hidrofobik material yang dihasilkan. Metode sol-gel dalam sintesis silika xerogel melibatkan reaksi hidrolisis dan kondensasi dalam perubahan fasa sol menjadi gel. Proses *aging* silika gel bertujuan untuk memperkuat jejaring polimer sehingga mengurangi pengerutan dan patahan pori saat pengeringan^[12]. Gel yang telah di-*aging* diubah menjadi alkogel pada pelarut metanol sebelum dilakukan reaksi modifikasi permukaan gel. Alkogel yang terbentuk selanjutnya direaksikan dengan TMCS dalam pelarut petroleum benzin. Pada proses ini terjadi reaksi sililasi, dimana gugus -OH pada silika gel digantikan oleh -CH₃ yang menjadikannya bersifat hidrofobik^[13]. Gel selanjutnya dikeringkan pada 50°C untuk menguapkan pelarut dari struktur pori dan mendapatkan bentuk silika xerogel termodifikasi TMCS. Perubahan gugus fungsi sebagai hasil modifikasi permukaan xerogel pada variasi waktu *aging* dikarakterisasi menggunakan spektrofotometri FTIR seperti ditunjukkan melalui Gambar 1.



Gambar 1. Spektra FTIR dari (a) silika xerogel, dan silika xerogel termodifikasi TMCS pada waktu *aging*: (b) 0, (c) 3, (d) 6, (e) 12, dan (f) 18 jam.

Serapan karakteristik dari silika xerogel ditunjukkan melalui bilangan gelombang 3400 cm^{-1} yang menandai vibrasi ulur -OH dari gugus silanol (Si-OH) dan H_2O , yang didukung vibrasi tekuk pada 1600 cm^{-1} . Puncak $1150\text{-}1087\text{ cm}^{-1}$ menandai vibrasi ulur asimetris dari gugus siloksan (Si-O-Si) yang merupakan kekhasan dari polimer silika. Keberhasilan proses modifikasi permukaan silika xerogel ditunjukkan melalui keberadaan gugus Si-CH_3 pada bilangan gelombang 848 cm^{-1} dan vibrasi ulur C-H pada bilangan gelombang 2962 cm^{-1} yang mengkonfirmasi penggantian gugus silanol oleh gugus metil ^[9,18,19]. Dari Gambar 1 terlihat bahwa intensitas gugus Si-OH menurun dengan peningkatan waktu *aging*, dan sebaliknya intensitas gugus Si-CH_3 meningkat dengan kenaikan waktu *aging*. Hal tersebut mengindikasikan peningkatan sifat hidrofobisitas material, yang lebih lanjut akan dikonfirmasi melalui data sudut kontak.

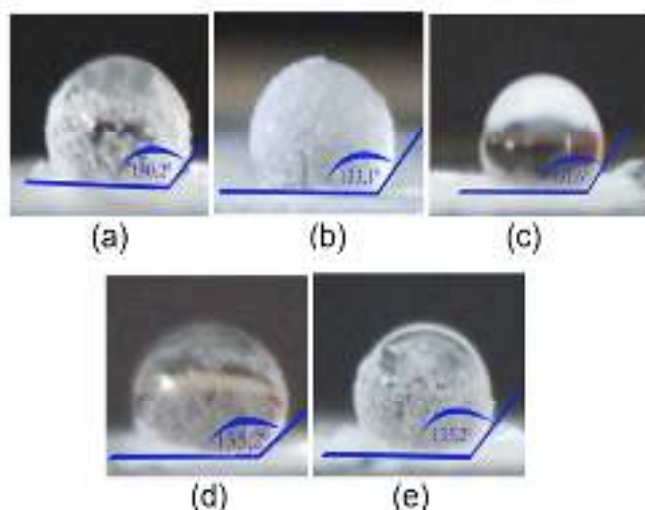
Gambar 2 memperlihatkan pola difraksi dari silika xerogel hasil sintesis. Seluruh difraktogram menunjukkan puncak melebar pada $2\theta = 22\text{-}23^\circ$ dari bidang hkl ^[101]. Puncak tersebut menandai karakteristik dari padatan SiO_2 yang dihasilkan melalui metode sol-gel. Puncak melebar pada 2θ sekitar 22° merupakan karakteristik dari material silika dengan fasa amorf ^[20].



Gambar 2. Difraktogram silika xerogel termodifikasi TMCS pada waktu *aging*: (a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 12, dan (e) 18 jam.

3.2 Sifat Hidrofobisitas Silika Xerogel Termodifikasi TMCS Pada Variasi Waktu Aging

Sifat hidrofobisitas silika xerogel dapat ditentukan berdasarkan nilai sudut kontak (θ) yang dibentuk antara tetesan air dengan permukaan xerogel ^[13,21], dan waktu rembes tetesan air tersebut hingga tuntas. Secara teoritis, material digolongkan bersifat hidrofilik atau hidrofobik pada nilai batas $\theta = 90^\circ$. Jika sudut kontak $\theta < 90^\circ$, material digolongkan hidrofilik, dan sebaiknya jika $\theta > 90^\circ$, material digolongkan sebagai hidrofobik ^[22]. Semakin besar sudut kontak yang dibentuk, semakin tinggi sifat hidrofobisitas dari material. Sudut kontak dan waktu rembes yang dihasilkan oleh silika xerogel termodifikasi TMCS pada berbagai waktu *aging* disajikan melalui Gambar 3 dan Tabel 1.



Gambar 3. Sudut kontak silika xerogel termodifikasi TMCS pada waktu *aging*: (a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 12, dan (e) 18 jam.

Tabel 1. Sudut kontak dan waktu rembes silika xerogel termodifikasi TMCS pada variasi waktu *aging*

Silika xerogel termodifikasi TMCS yang disintesis pada waktu <i>aging</i> :	Sudut kontak (θ)	Waktu rembes
0 jam	130,2	3 jam 10 menit
3 jam	133,1	3 jam 20 menit
6 jam	131,6	3 jam 20 menit
12 jam	135,2	3 jam 27 menit
18 jam	135,2	3 jam 28 menit

Berdasarkan hasil pengukuran terlihat bahwa sudut kontak yang terbentuk antara tetesan air dengan permukaan xerogel termodifikasi TMCS mempunyai nilai $> 90^\circ$ atau dapat dinyatakan sebagai material hidrofobik. Semakin lama waktu *aging*, semakin besar nilai sudut kontak yang dihasilkan, atau semakin tinggi sifat hidrofobitasnya. Nilai sudut kontak ini juga berbanding lurus dengan waktu rembes, dimana semakin besar sudut kontak, semakin lama waktu rembes yang dihasilkan. Hal ini mengkonfirmasi data spektra FTIR yang memperlihatkan peningkatan intensitas gugus Si-CH₃ pada peningkatan waktu *aging*. Peningkatan intensitas gugus Si-CH₃ pada kenaikan waktu *aging* tersebut berkontribusi positif terhadap peningkatan sifat hidrofobitas material.

Di sisi lain, penelitian yang dilakukan oleh Tanheitafino *et al.* [17] memperlihatkan bahwa pada silika xerogel yang tidak dimodifikasi menggunakan TMCS dengan waktu *aging* 3 jam menghasilkan nilai sudut kontak sebesar $32,81^\circ$ dan waktu rembes selama 30 detik. Hal ini mengindikasikan bahwa, meskipun secara umum waktu *aging* mampu meningkatkan sifat hidrofobitas xerogel, namun kontribusi terbesar sifat hidrofobitas disumbangkan oleh hasil reaksi sililasi yang berhasil mengubah sebagian besar gugus silanol (Si-OH) yang bersifat hidrofilik menjadi gugus trimetil silil (Si-(CH₃)₃) yang bersifat hidrofobik.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa perlakuan *aging* berpengaruh terhadap karakteristik silika xerogel termodifikasi TMCS. Kenaikan waktu *aging* meningkatkan sifat hidrofobitas silika xerogel, yang ditandai dengan peningkatan nilai sudut kontak dan waktu rembes air pada permukaan material.

Daftar Pustaka

- [1] Perdigoto M.N.L., *et al.* (2012). Application of hydrophobic silica-based aerogels and xerogels for removal of toxic organic compounds from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 380(1):134–140. doi: 10.1016/j.jcis.2012.04.062.
- [2] Moussa N., Ghorbel A., and Grange P. (2005). Vanadia-silica catalysts prepared by sol-gel method: Application for epoxidation reaction. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 33(1):127–132. doi: 10.1007/s10971-005-6713-z.
- [3] Rezaei E., and Moghaddas J. (2016). Thermal conductivities of silica aerogel composite insulating material. *Adv. Mater. Lett.*, Vol. 7(4):296–301. doi: 10.5185/amlett.2016.6178.
- [4] Rovani S., Santos J.J., Corio P., and Fungaro D.A. (2018). Highly pure silica nanoparticles with high adsorption capacity obtained from sugarcane waste ash. *ACS Omega.* Vol. 3(3): 2618–2627. doi: 10.1021/acsomega.8b00092.
- [5] Kristianingrum S., Siswani E.D., and Suyanta S. (2017). Modification of Kelud volcanic ash as selective adsorbent material for copper(II) metal ion. *J. Sains Dasar*, Vol. 5(1):11-16. doi: 10.21831/jsd.v5i1.12659.
- [6] Li D., *et al.* (2016). Sol-gel synthesis of carbon xerogel-ZnO composite for detection of catechol, " *Materials (Basel)*., Vol. 9(4):1–11. doi: 10.3390/ma9040282.
- [7] Ladewig B.P., Tan Y.H., Lin C.X.C., Ladewig K., Diniz da Costa J.C., and Smart S. (2011). Preparation, characterization, and performance of templated silica membranes in non-osmotic desalination. *Materials (Basel)*. Vol. 4(5):845–856. doi:10.3390/ma4040845.
- [8] Czarnobaj K. (2008). Preparation and characterization of silica xerogels as carriers for drugs. *Drug Deliv.* Vol. 15(8):485–492. doi: 10.1080/10717540802321495.
- [9] Shi H.X., Cui J.T., Shen H.M., and Wu H.K. (2014). Preparation of silica aerogel and its adsorption performance to organic molecule. *Adv. Mater. Sci. Eng.* Vol. 2014:27-38. doi: 10.1155/2014/850420.
- [10] Tasca A.L., Ghajeri F., and Fletcher A.J. (2018). Novel hydrophilic and hydrophobic amorphous silica: Characterization and adsorption of aqueous phase organic compounds. *Adsorpt. Sci. Technol.* Vol. 36(1-2): 327–342. doi: 10.1177/0263617417692339.
- [11] He S., Cheng X., Li Z., Shi X., Yang H., and Zhang H. (2016). Green and facile synthesis of sponge-reinforced silica aerogel and its pumping application for oil absorption. *J. Mater. Sci.* Vol. 51(3):1292–1301. doi: 10.1007/s10853-015-9427-9.
- [12] Olalekan A.P., Dada A.O., and Adesina O.A. (2014). Review: Silica aerogel as a viable absorbent for oil spill remediation. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.*, Vol. 04(4):122–131. doi: 10.4236/jeas.2014.44013.
- [13] Bangi U.K.H., Rao A.V., and Rao A.P. (2008). A new route for preparation of sodium-silicate-based hydrophobic silica aerogels via ambient-pressure drying. *Sci. Technol. Adv. Mater.* Vol. 9(3):20-30. doi: 10.1088/1468-6996/9/3/035006.
- [14] Letaief N., *et al.* (2014). Effect of aging temperature on the structure, pore morphology, and bioactivity of new sol-gel synthesized bioglass. *J. Non. Cryst. Solids*.

- Vol. 402:194–199. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.06.005.
- [15] Iswar S., Malfait S.J., Balog S., Winnefeld F., Lattuada M., and Koebel M.M. (2017). Effect of aging on silica aerogel properties. *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 241: 293–302. doi: 10.1016/j.micromeso.2016.11.037.
- [16] Einarsrud M.A., Kirkedelen M.B., Nilsen E., Mortensen K., and Samseth J. (1998). Structural development of silica gels aged in TEOS. *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 231(1-2): 10–16. doi: 10.1016/S0022-3093(98)00405-0.
- [17] Tanheitafino S., Shofiyani A., Sasri A., and Rudiyansyah. (2020). Synthesis and characterization of trimethylchlorosilane-modified silica xerogel. *J. Kim. Sains dan Apl.*, Vol. 23(7):249–254. doi: 10.14710/jksa.23.7.249-254.
- [18] Akhinov A.F., Hati D.P., and Setyawan, H. (2010). Sintesis silika aerogel berbasis abu bagasse dengan pengeringan pada tekanan ambient, *Prosiding Semin. Rekayasa Kim. Dan Proses*, pp. 1–7.
- [19] Zaemi H., Tjahjanto R.T., and Darjito. (2013). Sintesis aerogel silika dari lumpur lapindo. *Kim. Student J.* Vol. 1(2):208–214.
- [20] Musić S., Filipović-Vinceković N., and Sekovanić L. (2011). Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian J. Chem. Eng.* Vol. 28(1): 89–94. doi: 10.1590/S0104-66322011000100011.
- [21] Anderson A.M., and Carroll M.K. (2011). *Hydrophobic Silica Aerogels: Review of Synthesis, Properties, and Applications in Aerogel Handbook*. Eds. New York: Springer.
- [22] Li G., Yue J., Guo C., and Ji Y. (2018). Influences of modified nanoparticles on the hydrophobicity of concrete with organic film coating. *Constr. Build. Mater.* Vol. 169:1–7. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.191.