

SINTESIS SILIKA MESOPORI TERSULFONASI DARI ABU SEKAM PADI (*Oryza sativa L.*)

SYNTHESIS OF SULPHONATED MESOPOROUS SILICA FROM RICE HUSK ASH (Oryza sativa L.)

Ajeng Chandra Maylina, R.R. Dirgarini Julia Nurlianti Subagyo^{*}, Daniel

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman
Jalan Barong Tongkok, Kampus Unmul Gunung Kelua No.4 Samarinda 75123 Kalimantan Timur, Indonesia

*E-mail: dirgarini_julia@yahoo.co.id

Received: 20 December 2017, Accepted: 01 August 2018

ABSTRACT

A study on the synthesis of sulphonated mesoporous silica from rice husk ash (*Oryza sativa L.*) been conducted. The preparation of sulphonated MSU-H was conducted by several steps namely, extraction of silica from rice husk ash, synthesis of mesoporous silica, synthesis of sulphonated mesoporous silica with post-grafting method. The N₂ adsorption-desorption characterization results show the surface area of mesoporous silica 134 m²/g, pore volume 0.81 cm³/g and pore size 24.13 nm. The FT-IR characterization results of sulphonated mesoporous silica indicate the presence of Si-O-Si, Si-O, O-H and C-H alkane clusters.

Keywords: Rice husk ash, Mesoporous Silica, Sulphonated, Post-Grafting Method

PENDAHULUAN

Material silika mesopori biasanya digunakan sebagai adsorben, katalis dan pengemban katalis. Untuk membuat material ini biasanya digunakan bahan kimia seperti TEOS (Tetraetil ortosilikat), namun bahan kimia ini bersifat toksik, mudah terbakar, berbahaya untuk inhalasi dan dapat merusak mata jika terjadi kontak langsung.

Sekam padi merupakan salah satu limbah biomassa yang dapat digunakan sebagai pengganti senyawa kimia TEOS. Sekam padi digunakan karena memiliki kandungan silika yang banyak dan tidak memiliki sifat yang berbahaya seperti TEOS. Penggunaan sekam padi sebagai pengganti TEOS juga akan meningkatkan nilai guna dari sekam padi karena sekam padi yang dihasilkan dari limbah pertanian belum dimanfaatkan secara optimal oleh masyarakat [1].

Sekam padi (bagian terluar atau kulit keras yang melindungi bulir / biji beras) yang merupakan hasil samping proses penggilingan padi. Hasil pembakaran sekam padi akan menghasilkan abu sekam yang kurang lebih 15% dari berat sekam [2]. Pada proses kalsinasi sekam padi pada suhu 500-800 °C, dihasilkan senyawa-senyawa yang dapat dimanfaatkan untuk beberapa aplikasi, seperti adsorpsi dan katalisis [3]. Secara khusus, abu sekam padi dapat di manfaatkan sebagai bahan baku alternatif pada sintesis silika mesopori karena kandungan SiO₂ yang tinggi.

Untuk itu dilakukan penelitian sintesis silika mesopori tersulfonasi dari abu sekam padi dengan menggunakan metode *post-grafting* [4].

METODOLOGI PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan adalah *beaker glass*, gelas ukur, pipet volume, pipet tetes, cawan penguap, batang pengaduk, pH Universal, *hot plate*, 100 mL *teflon lined autoclave*, oven, *muffle furnace*, magnetik *stirrer*, corong pisah, tiang statif, klem dan alat refluks.

Bahan

Bahan yang digunakan adalah limbah sekam padi yang diperoleh dari daerah Lempake, Samarinda Utara, Kota Samarinda. Bahan kimia yang digunakan adalah natrium hidroksida (NaOH), surfaktan kopolimer blok non-ionik EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ Pluronic P123, *poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide)*, HCl, 32%, HCl 1 M, Asam Asetat, hidrogen peroksida (H₂O₂ 30%), toluen, 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane (MPTMS), kertas saring Whatman, akuades dan metanol.

Prosedur Penelitian

Ekstraksi silika dari abu sekam padi

Sekam padi dicuci dengan akuades dan dikeringanginkan. Kemudian sekam padi direndam

dengan larutan HCl 1 M selama 1 jam dan dicuci kembali dengan akuades hingga pH netral serta dikeringkan. Kemudian sekam padi yang sudah kering dimasukan ke dalam *furnace* dan dipanaskan pada suhu 600 °C selama 5 jam. Abu yang diperoleh dilarutkan dalam NaOH 1 M dan diaduk selama 3 jam. Campuran ini kemudian disaring untuk memisahkan larutan natrium silikat (Na_2SiO_3) dengan residu abu. Larutan Na_2SiO_3 disimpan sebagai bahan baku pembuatan silika mesopori.

Sintesis silika mesopori

Pluronic P123 46,4 gram dilarutkan dalam 10,5 gram asam asetat pekat dan 1300 gram akuades sampai larut sempurna pada suhu kamar. Kemudian larutan Na_2SiO_3 ditambahkan tetes per tetes (pastikan pH campuran adalah 6,5). Setelah 1 jam campuran diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 20 jam pada suhu 60°C. setelah itu campuran dimasukkan ke dalam *autoclave* dan dipanaskan selama 20 jam pada suhu 100°C. setelah dipanaskan, campuran didiamkan untuk pendinginan. Kemudian campuran disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH netral, residu yang didapat kemudian dikeringkan. Setelah kering, residu dikalsinasi selama 4 jam pada suhu 600°C.

Sintesis silika mesopori tersulfonasi

Silika Mesopori disintesis dengan metode *post grafting* (Pirez *et al.*, 2014). Sebanyak 3 g Silika Mesopori dan 2,5 mL MPTMS ditambahkan ke dalam 90 mL toluen. Campuran kemudian direfluks dan diaduk pada suhu 130 °C selama 24 jam. Selanjutnya padatan yang dihasilkan disaring, dicuci tiga kali dengan metanol dan dikeringkan pada temperatur kamar. Gugus tiol dirubah menjadi $-\text{SO}_3\text{H}$ dengan oksidasi menggunakan 90 mL H_2O_2 (30%) dengan pengadukan selama 24 jam pada temperatur kamar. Padatan tersulfonasi disaring, dicuci tiga kali dengan metanol dan dikeringkan pada temperatur kamar.

Karakterisasi silika mesopori

Silika mesopori tersulfonasi dari abu sekam padi akan dikarakterisasi dengan *Fourier transform infrared* (FTIR), *nitrogen adsorption/desorption* dan *Small-Angle X-Ray Scattering* (SAXS) dan Uji Keasaman dengan *Hammet Indicator*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi Silika dari Abu Sekam Padi

Ekstraksi silika dilakukan dari abu sekam padi (berwarna putih) yang diperoleh dari proses pengabuan selama 5 jam pada suhu 600°C dengan nilai kadar abu sekam padi 83,5%. Hasil ekstraksi berupa larutan berwarna kuning kecoklatan dengan %*Rendemen* 94% dari total berat abu yang digunakan. Dalam proses ekstraksi silika ini digunakan pereaksi alkali berupa larutan NaOH karena silika memiliki kelarutan yang rendah pada pH 2-9 yaitu 100-140 mg/L dan kelarutan yang tinggi pada pH 9 [5]. Adapun mekanisme reaksi pembentukan Na_2SiO_3 ditunjukkan oleh gambar 1.

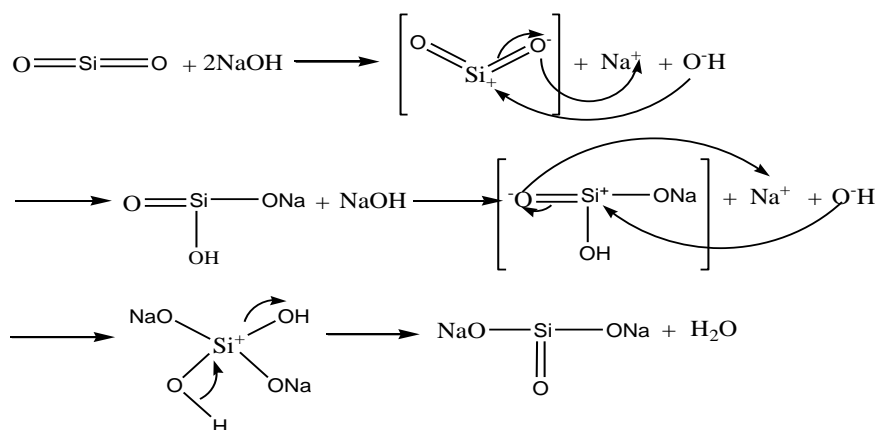
Sintesis Silika Mesopori Tersulfonasi

Pada pembuatan silika mesopori tersulfonasi pertama dilakukan pembuatan silika mesopori dari abu sekam padi. Pada pembuatan silika mesopori abu sekam padi, hasil yang didapat berupa padatan putih dengan total % *Rendemen* adalah 74,27% dari total berat abu sekam padi yang digunakan.

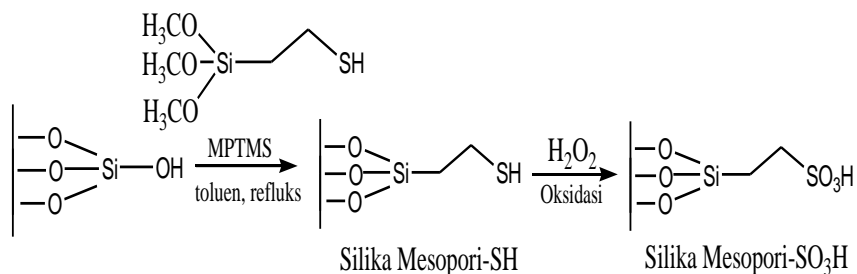
Pada pembentukan silika mesopori abu sekam padi, larutan natrium silikat, H_2O dan surfaktan P123 membentuk gel berwarna putih. Terbentuknya gel ini menunjukkan adanya interaksi antara silikat, air dan surfaktan pada pembentukan inti dan pertumbuhan kristal MSU-H abu sekam padi. Kristalisasi pada pembentukan silika mesopori abu sekam padi dihasilkan dari fase larutan menjadi fase gel kemudian menjadi fase padatan. Proses ini terjadi secara *continue* yang diawali dengan reaksi kondensasi dan diikuti oleh polimerisasi larutan jenuh membentuk ikatan Si-O-H [6].

Pembentukan inti kristal silika mesopori abu sekam padi terjadi pada saat kalsinasi (*aging*) yang dilakukan selama 24 jam. Pada tahap pembentukan kristal, gel amorf akan mengalami penataan ulang pada strukturnya sehingga menjadi kristal dalam keadaan stabil. Pada pembuatan MSU-H abu sekam padi dilakukan pada pH basa karena pada pH basa di dalam larutan akan terjadi polimerisasi ion-ion pembentuk silika mesopori silika mesopori abu sekam padi [7].

Pada pembuatan silika mesopori tersulfonasi larutan MPTMS digunakan sebagai prekursor yang mengandung gugus tiol dan penyedia gugus sulfonat (SO_3H) sedangkan toluen digunakan untuk melarutkan MPTMS. Dimana proses oksidasi gugus tiol menjadi gugus sulfonat (SO_3H) pada silika mesopori dilakukan dengan penambahan H_2O_2 . Adapun reaksi pembentukan silika mesopori tersulfonasi ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 1. Mekanisme reaksi pembentukan Na₂SiO₃



Gambar 2. Mekanisme reaksi pembentukan silika mesopori tersulfonasi

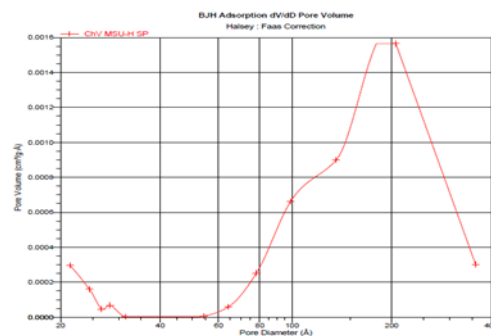
Karakterisasi Silika Mesopori

N₂ adsorpsi-desorpsi

Karakterisasi dengan N₂ Adsorpsi-desorpsi pada material MSU-H dilakukan dengan menggunakan metode Brunauer Emmett-Teller (BET) untuk mengetahui luas permukaan sedangkan metode Barrett-Joyner-Halenda digunakan untuk menentukan distribusi ukuran pori dan volume pori [8] (tabel 1).

Tabel 1. Data porositas silika mesopori dari isotherm adsorpsi N₂

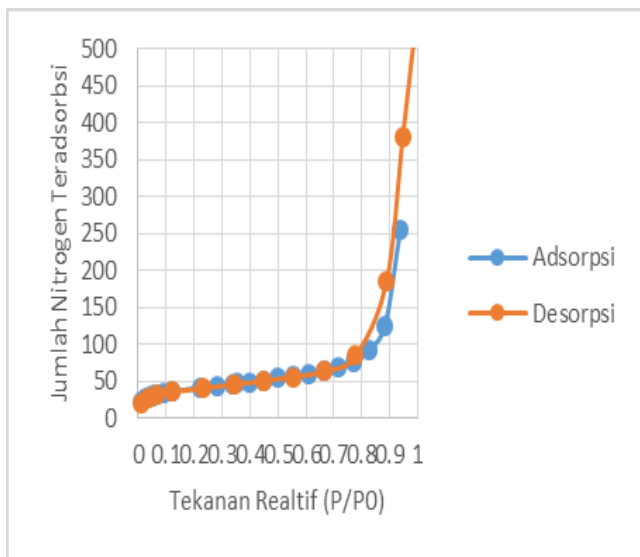
Sampel	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cm ³ /g)	Ukuran Pori (nm)
Silika Mesopori Abu Sekam Padi	134	0,81	24,13
Silika Mesopori TEOS (Bae et al., 2010)	422	1,02	9,56



Gambar 3. Grafik distribusi pori silika mesopori abu sekam padi

Dari hasil analisa, luas permukaan silika mesopori abu sekam padi adalah 134 m²/g, volume pori silika mesopori adalah 0,81 cm³/g dan ukuran pori adalah 24,13 nm. Sedangkan pada penelitian sebelumnya (Bae et al., 2010) material yang dibuat dari TEOS luas permukaan 422 m²/g, volume pori 1,02 cm³/g dan ukuran pori 9,56 nm. Perbedaan porositas ini karena sumber silika yang digunakan berbeda dan kemungkinan proses pembentukan silika mesopori tidak berjalan dengan sempurna. Gambar 4 menunjukkan kurva isotherm adsorpsi-desorpsi N₂ untuk silika mesopori abu sekam padi. Gambar

tersebut merupakan grafik jumlah N_2 yang teradsorpsi terhadap tekanan relatif P/P_0 . Dari gambar tersebut dapat dilihat jumlah N_2 meningkat secara perlahan pada tekanan relatif P/P_0 rendah, kemudian naik secara drastis pada tekanan relatif P/P_0 mendekati 1. Kenaikan pertama terjadi karena molekul gas N_2 yang teradsorpsi berinteraksi dengan daerah yang berenergi pada permukaan padatan sampel. Kemudian pada daerah P/P_0 yang lebih tinggi, penambahan molekul gas terjadi pada permukaan yang telah terbentuk lapisan tunggal [9].



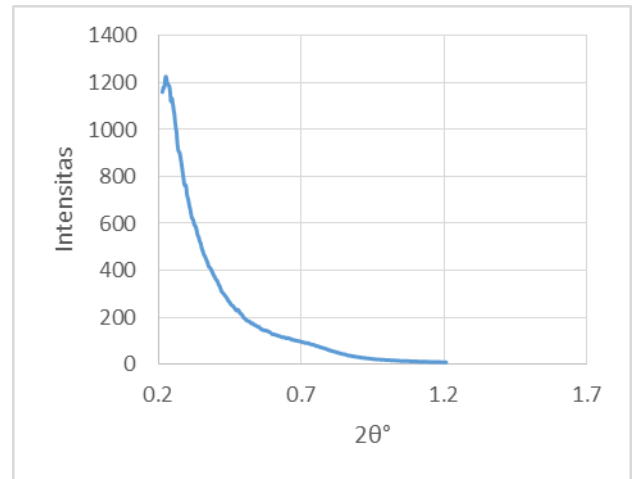
Gambar 4. Grafik adsorpsi-desorpsi dari silika mesopori abu sekam padi

Pada grafik isoterm ini terdapat adanya histerisis pada daerah P/P_0 mendekati 1. Histerisis merupakan kurva antara adsorpsi dan desorpsi terpisah atau memiliki jarak. Isoterm ini merupakan isoterm tipe IV yaitu jenis adsorpsi dari padatan berpori ukuran meso yang memiliki ukuran pori 2-50 nm [10]. Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler.

Kondensasi kapiler menyebabkan terjadinya histerisis. Pada kurva distribusi pori silika mesopori abu sekam padi menunjukkan bahwa distribusi pori pada silika mesopori abu sekam padi tidak homogen.

Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS)

Hasil dari silika mesopori abu sekam padi dianalisa dengan *Small-Angle X-Ray Scattering*. Hasil difraktogram ditunjukkan pada gambar 5.

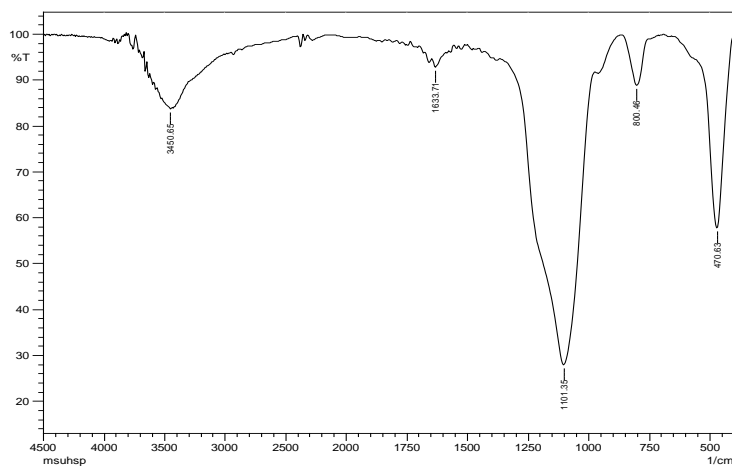


Gambar 5. Difraktogram SAXS silika mesopori abu sekam padi

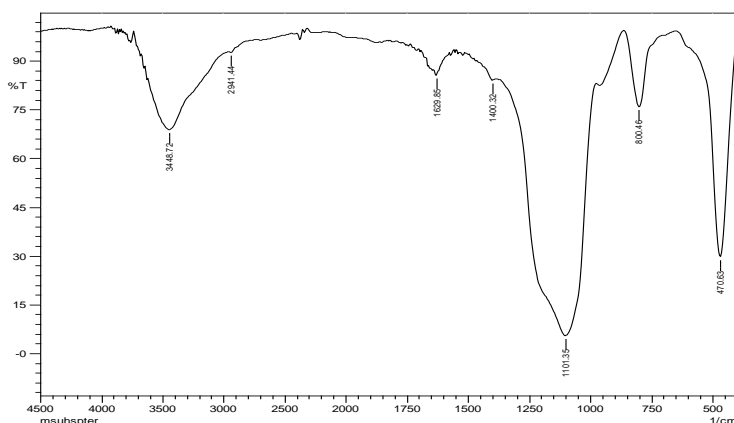
Dari hasil analisa *Small-Angle X-Ray Scattering* (SAXS) pada sampel silika mesopori abu sekam padi muncul puncak dengan intensitas tinggi pada sudut 0,2 2θ . Hasil yang didapat ini berbeda dengan hasil penelitian sebelumnya [11] dimana sampel silika mesopori dari TEOS yang diamati pada difraktogram muncul tiga puncak dengan indeks miller (100), (110) dan (200) dan puncak dengan intensitas tinggi pada 0,97 2θ yang tidak diamati pada difraktogram silika mesopori abu sekam padi. Hal ini dikarenakan struktur heksagonal material silika mesopori abu sekam padi yang dihasilkan kurang teratur [12] dan material yang dihasilkan memiliki diameter pori yang tidak homogen.

Fourier Transform Infra-Red (FT-IR)

MSU-H abu sekam padi dan MSU-H tersulfonasi dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra-Red* (FT-IR) untuk mengetahui gugus fungsi-gugus fungsi pada material silika mesopori sebelum dan sesudah tersulfonasi. Spektra FT-IR silika mesopori abu sekam padi dan silika mesopori tersulfonasi ditunjukkan pada gambar 6 dan 7.



Gambar 6. Spektra FT-IR silika mesopori abu sekam padi



Gambar 7. Spektra FT-IR silika mesopori tersulfonasi

Tabel 2. Serapan Gugus Fungsi pada Silika Mesopori Abu Sekam Padi Sebelum dan Sesudah Tersulfonasi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Penempatan Vibrasi Terkait
Spektrum Silika Mesopori	Spektrum Silika Mesopori Tersulfonasi	
470	470	Vibrasi tekuk Si-O-Si
800	800	Vibrasi Ulur simetris Si-O dari Si-O-Si
1101	1101	Vibrasi ulur asimetris Si-O
	1400	Vibrasi tekuk C-H alkana
1633	1629	Vibrasi tekuk OH dari H ₂ O
	2941	Vibrasi ulur C-H alkana
3443	3448	Vibrasi OH dari H ₂ O

Serapan silika mesopori sebelum dan sesudah tersulfonasi terlihat memiliki kemiripan yaitu pada bilangan gelombang 470 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi tekuk Si-O-Si. Pita serapan pada daerah 800

cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur simetris Si-O, pita serapan pada daerah 1101 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur asimetris Si-O dari Si-O-Si. Pada silika mesopori sesudah tersulfonasi muncul pita serapan pada daerah 1400 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi tekuk C-H pita serapan ini merupakan pendukung dari panjang gelombang 2941 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ulur C-H alkana. Munculnya pita serapan tersebut pada silika mesopori tersulfonasi mengindikasikan bahwa sulfonasi telah berhasil dilakukan namun didapat intensitas serapan yang lemah, munculnya serapan lemah dari C-H alkana juga diamati oleh penelitian sebelumnya oleh Bibi (2016)[13] dimana gugus SO₃H juga tidak muncul. Pada silika mesopori abu sekam padi terbentuk pita serapan pada daerah 1633 cm⁻¹ dan terjadi pergeseran pada pita serapan silika mesopori tersulfonasi dengan bilangan gelombang 1629 cm⁻¹ keduanya merupakan vibrasi tekuk OH dari gugus silanol (Si-OH). Kemudian pita serapan pada silika mesopori abu sekam padi pada daerah 3450 cm⁻¹ dan terjadi pergeseran pita serapan pada silika mesopori tersulfonasi pada daerah 3448 cm⁻¹ keduanya merupakan vibrasi OH dari H₂O. Adanya

vibrasi OH dari H₂O ini disebabkan karena silika mesopori bersifat higroskopis.

Uji Keasaman Silika Mesopori Abu Sekam Padi Sebelum dan Sesudah Tersulfonasi dengan menggunakan Hammett Indicator

Berdasarkan hasil FTIR silika mesopori tersulfonasi tidak diamati gugus SO₃H, karena itu dilakukan uji keasaman dengan Hammet Indicator sebagai data pendukung apakah silika mesopori abu sekam padi telah tersulfonasi. Dari hasil uji keasaman dengan menggunakan indikator metil merah, silika mesopori abu sekam padi terjadi perubahan menjadi warna kuning yang menunjukkan bahwa silika mesopori abu sekam padi memiliki kekuatan asam tidak lebih besar dari 6,2 sedangkan pada silika mesopori tersulfonasi terjadi perubahan menjadi warna merah yang menunjukkan bahwa silika mesopori tersulfonasi memiliki kekuatan asam lebih rendah dari 6,2 tetapi tidak lebih kurang dari 4,4.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut: Silika mesopori dari abu sekam padi memiliki luas permukaan 134 m²/g, volume pori 0,81 cm³/g dan ukuran pori 24,13 nm. Hasil analisa FT-IR menunjukkan adanya gugus Si-O-Si, Si-O dan OH pada silika mesopori abu sekam padi dan Si-O-Si, Si-O OH serta C-H alkana pada silika mesopori tersulfonasi yang menunjukkan bahwa MSU-H telah tersulfonasi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Soeswanto, B., Lintang, N. 2011. *Pemanfaatan Limbah Abu Sekam Padi Menjadi Natrium Silikat*. Bandung: Politeknik Negeri Bandung.
- [2] Coniwanti, P., R. Srikandhy, and Apriliyanni. 2008. *Pengaruh proses pengeringan, normalitas HCl, dan temperatur pembakaran pada pembuatan silika dari sekam padi*. Jurnal Teknik Kimia 15.
- [3] Anggoro, D. D. 2005. *Aktivitas dan Pemodelan Katalis Silikat dari Abu Sekam Padi untuk Konversi Heksana*. Reaktor 9: 1-7.
- [4] Pirez, C., A. F. Lee, J. C. Manayil, C. M. A. Parlett, and K. Wilson. 2014. *Hydrothermal saline promoted grafting: a route to sulfonic acid SBA-15 silica with ultra-high acid site loading for biodiesel synthesis*. Green Chemistry 16: 4506-4509.
- [5] Ishizaki, K. 1998. *Porous Material Process Technology and Application*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [6] Hamdan, H. 1992. *Introduction of Zeolites: Synthesis, Characterization and Modification*. Malaysia: University Technology Malaysia.
- [7] Hadi, S. 1986. *Metodologi Research*. Yogyakarta: Andi Offset.
- [8] Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. 1938. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. 60 (2), pp 309-319.
- [9] Ulfa, M. 2016. *Karakterisasi SAXRD, Adsorpsi-Desorpsi N₂ dan TEM pada Karbon Mesopori dari Gelatin Tulang Sapi*. Surakarta: Universitas Sebelas Maret.
- [10] Gregg, S.J dan Sing, K.S.W. 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity 2nd Edition*. London: Academic Press.
- [11] Bae, Jung A., Hwang, Seong Hee, Song, Ki Chang, Ko, Soo Young, Yim, Jin Heong. 2010. *Synthesis of Functionalized Mesoporous Material with Various Organo- Silanes*. USA: American Scientific Publisher.
- [12] Margolese, D., J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. 2000. *Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups*. Chemistry of Materials 12: 2448-2459.
- [13] Bibi, A., Ju, Huanxian. 2016. *Efficient Enrichment of Glycopeptides with Sulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silica*. 161:681-685.