

MODIFIKASI SILIKA GEL MELALUI REAKSI HETEROGEN DENGAN DIFENILKARBAZON

I Wayan Sudiarta¹ dan Putu Suarya²

¹Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Udayana, Kampus Bukit Jimbaran, Badung-Bali, Indonesia

wayansudiarta@unud.ac.id

²Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Udayana, Kampus Bukit Jimbaran, Badung-Bali, Indonesia

putusuarya@unud.ac.id

ABSTRAK: Penelitian mengenai modifikasi silika gel dengan difenilkarbazon melalui reaksi heterogen telah dilakukan. Modifikasi silika gel dilakukan melalui tiga tahapan yaitu aktivasi silika gel dengan HCl 4M (SiA), sintesis silika gel termodifikasi kloropropiltrimetoksisilan (Si-CPTS) dengan merekasikan SiA dengan kloropropiltrimetoksisilan, dan sintesis silika gel termodifikasi difenil karbazon dengan merekasikan Si-CPTS dengan difenilkarbazon. Variasi rasio jumlah silika gel dan difenilkarbazon dan waktu reaksi modifikasi dipelajari. Semua silika gel dianalisis dengan Spektroskopi IR untuk menentukan gugus fungsi dan analisis kehilangan berat dengan pemanasan pada 600 °C untuk mengetahui jumlah modifier yang terikat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa berdasarkan interpretasi spektra IR dan data kehilangan berat, sintesis silika gel termodifikasi difenilkarbazon melalui reaksi heterogen telah berhasil dikerjakan. Kondisi optimum modifikasi terjadi pada rasio difenilkarbazon dan silika gel 5 mL difenilkarbazon 4% (b/v) dan 1 gram silika gel, dengan waktu optimum reaksi adalah 8 jam

Kata Kunci : difenilkarbazon, kloropropil trimetoksisilan, reaksi heterogen, modifikasi silika gel.

ABSTRACT: Modification of silica gel with diphenylcharbazone using heterogeneous reactions has been done. The modification of silica gel was carried out by three stages which were activation of silica gel with HCl 4 M (SiA), synthesis of chloropropyl trimethoxysilane-modified silica gel (Si-CPTS) by reacting the SiA with chloropropyl trimethoxysilane, and synthesis of diphenylcharbazone modified silica gel by reacting the Si-CPTS with diphenylcharbazone. The effects of the different ratio in the amount of silica gel to diphenylcharbazone and the reaction time for the modification were studied. All types of the silica gel were analyzed by IR spectroscopy to determine their functional groups and weight loss analyzes due to the heating process at 600 ° C to determine the amount of bonded modifiers. The results showed that the synthesis of diphenylcarbazon-modified silica gel using heterogeneous reaction has been successfully completed. The optimum ratio was 5 mL 4%(w/v) of diphenylcharbazone to 1 gram of silica gel, and the optimum reaction time was 8 hours.

Keywords: diphenylcharbazone, chloropropyl trimethoxysilane, heterogen reaction, silica gels

1. PENDAHULUAN

Silika gel merupakan salah satu padatan anorganik yang mempunyai situs aktif berupa gugus silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) di permukaan. Adanya gugus -OH memberikan peluang secara luas untuk memodifikasi gugus tersebut menjadi gugus lain yang lebih aktif. Proses adsorpsi dapat terjadi karena adanya interaksi, baik secara fisik maupun kimia dengan permukaan aktif maupun pori-pori dari adsorben [1,2].

Modifikasi dapat dilakukan secara fisik (impregnasi) dan kimia. Modifikasi secara kimia terbagi atas dua metode, yakni: imobilisasi melalui reaksi heterogen dan imobilisasi melalui reaksi homogen (proses sol-gel). Jalur homogen merupakan teknik modifikasi permukaan silika gel secara langsung dengan mereaksikan prekursor dengan modifier, proses modifikasi terjadi bersamaan dengan pembentukan silika gel. Jalur heterogen merupakan teknik modifikasi silika gel secara kimia dimana molekul organik atau senyawa aktif lainnya langsung direaksikan dengan silika gelnya [3]. Modifier atau pereaksi yang akan mensubstitusi gugus silanol ditambahkan pada silika gel. Pada proses ini dihasilkan senyawa yang mengandung gugus siloksan, silanol serta gugus silika termodifikasi yang diberi notasi -Si-OM [4].

Modifikasi secara fisik telah dilakukan oleh Terrada dkk., (1983) dengan mengimpregnasikan pada padatan pendukung silika gel, karbon aktif dan politriflourokloroetilen menggunakan bahan-bahan impregnan 2,5-dimerkapto-3,4-triadizol (DMT), 2-merkaptobenzimidazol (MBT) untuk adsorpsi Cu(II) dalam medium air [5]. Metode yang sama juga dilakukan untuk mensintesis silika gel dari abu sekam padi yang termodifikasi difenilkarbazon [6].

Modifikasi secara kimia melalui metode imobilisasi reagen silan telah dilakukan oleh Buhani dan Suharso (2010) dengan mensintesis adsorben hibrida

amino-silika (HAS) melalui proses sol-gel menggunakan senyawa silan 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS) dengan prekursor tetraetil ortosilikat (TEOS) untuk adsorpsi ion Cd(II) dari larutan [7]. Nopianingsih, (2015) telah melakukan penelitian mengenai imobilisasi ligan difenilkarbazon pada silika gel dengan teknik sol-gel dengan pereaksi silan sebagai jembatan penghubungnya [8]. Penelitian lain mengenai modifikasi silika gel secara kimia telah dilaporkan oleh Airoldi dan Arakaki [9], Tokman dkk. [10], Ghoul dkk. [11], dan Fahmiati dkk. [12]. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa modifikasi dengan bantuan reagen silan memberikan hasil yang cukup stabil.

2. PERCOBAAN

2.1 Bahan dan Peralatan

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian adalah 1,5-diphenylcharbazone (E.merck), 1-chloropropyltrimetoxysilane (E.merck), Toluena (E.merck), methanol (E.merck), aseton (E.merck), asam klorida (E.merck), kalsium sulfat anhidrat (E.merck), silika gel 50-100 mesh (Harrish) dan akua demineralisasi.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian adalah seperangkat alat refluks, alat-alat gelas lab, neraca analitik, pengaduk magnet, desikator, Furnace, Spektrometer IR, Difraktometer sinar-X, dan Spektrometer serap atom.

2.2 Metode

Penelitian dilakukan mengikuti prosedur kerja yang dilakukan oleh Budiman, dkk dengan sedikit modifikasi [13].

a. Aktivasi silika gel (SiA)

Sebanyak 10 g silika gel ukuran parikel 100-50 mesh direndam dengan 50 mL asam klorida 4 M dan direfluks disertai pengadukan selama 4 jam. Kemudian, campuran disaring dan silika gel dicuci dengan air demineralisasi sampai bebas asam. Selanjutnya silika dikeringkan dalam oven pada suhu 150 °C selama 5 jam.

b. Sintesis silika gel termodifikasi 3-chloropropyltrimethoxysilane (Si-CPTS).

Sebanyak 5 g SiA dicampur dengan 100 mL toluen kering dan 12,5 mL 3-chloropropyltrimethoxysilane. Campuran diaduk dan direfluks pada suhu 70-80 °C selama 8 jam. Kemudian, campuran disaring dan silika dicuci dengan toluen dan aseton kering. SiA-CPTS dikeringkan dalam vacuum oven pada suhu 70 °C selama 3 jam.

c. Sintesis silika gel termodifikasi difenilkarbazon (Si-CPTS-DPCzon)

Sebanyak 25 ml toluen kering dan 2 mL difenilkarbazon 4% (b/v) dalam metanol ditambahkan ke dalam 0,4 g Si-CPTS. Kemudian campuran tersebut direfluks sambil diaduk pada suhu 70-80 °C dalam lingkungan gas nitrogen selama 8 jam. Silika termodifikasi disaring dan dicuci dengan toluen untuk menghilangkan difenilkarbazida yang tidak berikatan dengan silika gel. Selanjutnya, silika gel termodifikasi dikeringkan dalam oven pada suhu 50 °C selama 3 jam. Si-CPTS-DPCzon dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared Spectrometr (FTIR)* dan Difraktometer X-RD.

Dengan cara yang sama dikerjakan untuk 1, 3, dan 4 mL 4% (b/v) difenilkarbazon per 1 g silika gel aktif. Variasi waktu modifikasi juga dipelajari untuk menentukan waktu optimum modifikasi, dengan cara sama seperti di atas, modifikasi dikerjakan dengan variasi waktu 4, 8, dan 12 jam untuk setiap perbandingan difenilkarbazon dan silika gel [13].

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Aktivasi silika gel dengan HCl 4 M

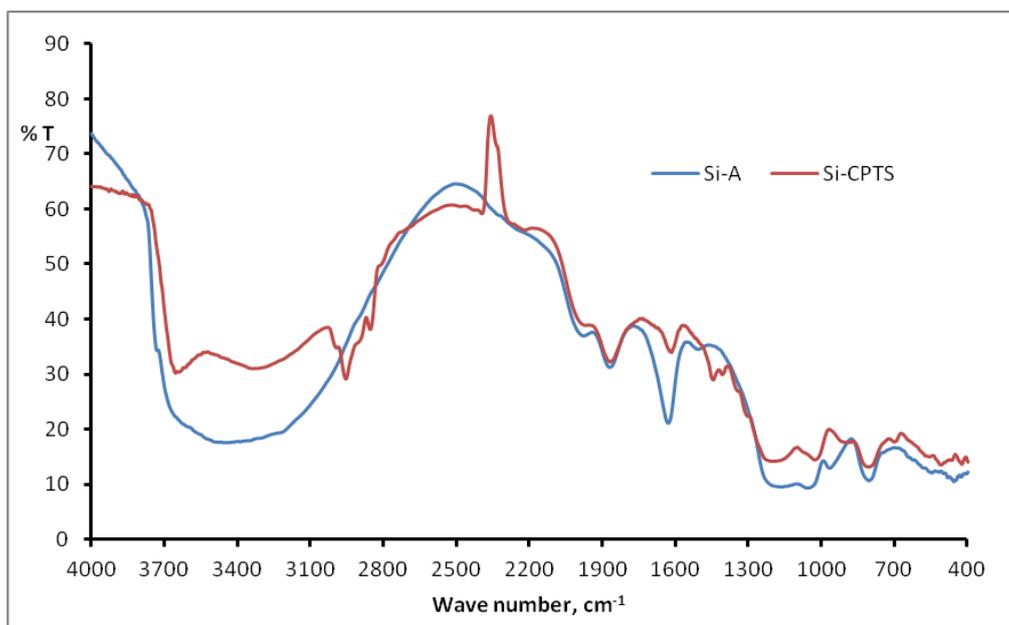
Aktivasi silika gel dilakukan dengan cara mereaksikan silika gel dengan larutan HCl 4 M kemudian direfluks selama 4 jam. Tujuannya adalah untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang

menutupi pori silika gel sehingga semua pori menjadi terbuka dan gugus silanol yang terikat pada permukaan silika gel bebas dari impuritis. Dengan terbukanya pori memudahkan dalam modifikasi. Silika gel aktif (Si-A) yang telah tercuci dengan baik kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 150 °C.

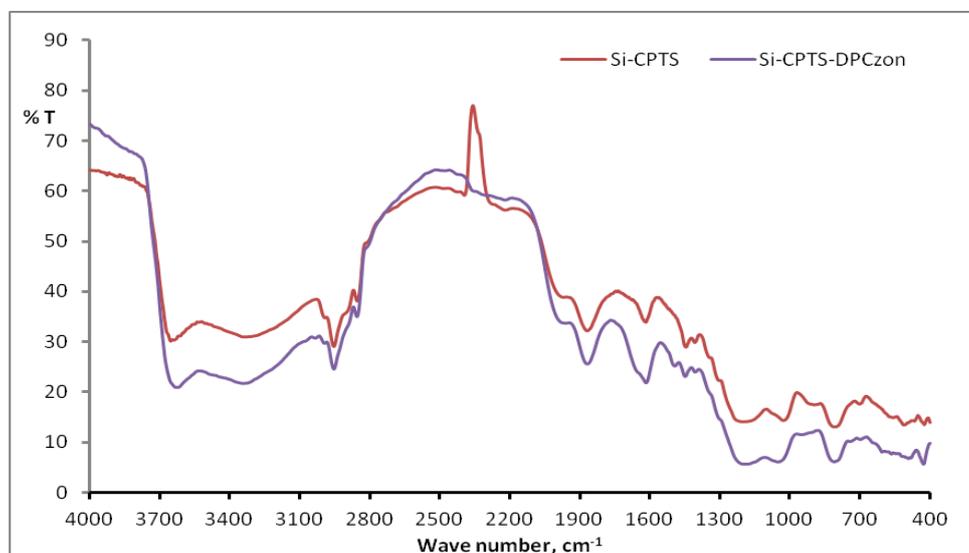
3.1 Sintesis silika gel termodifikasi 3-chloropropyltrimethoxysilane (Si-CPTS) melalui reaksi heterogen

Modifikasi silika gel dilakukan dengan cara mereaksikan silika gel aktif dengan 3-chloropropyltrimethoxysilane dalam pelarut toluene dan direfluks selama 8 jam. Silika gel yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan toluena untuk menghilangkan 3-chloropropyltrimethoxysilane yang tersisa, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C. Senyawa kloropropiltrimetoksisilan yang terikat pada silika gel dianalisis dengan spektrofotometer IR, dan jumlah yang terikat dianalisis melalui pendekatan kehilangan berat dengan pemanasan pada suhu 600 °C. Hasil karakterisasi dengan spektrometer IR ditunjukkan dalam Gambar 1.

Berdasarkan Gambar 1 terlihat bahwa pita serapan pada daerah 3600-3300 cm^{-1} baik pada spektra IR silika gel aktif (Si-A), maupun pada spektra silika gel termodifikasi 3-chloropropyltrimethoxysilane (Si-CPTS) menunjukkan adanya gugus -OH dari silanol. Pita serapan -OH pada spektra Si-CPTS mengalami perubahan bentuk dan pengurangan intensitas. Hal ini menunjukkan gugus silanol bereaksi dengan senyawa 3-chloropropyltrimethoxysilane. Terikatnya 3-chloropropyltrimethoxysilane pada silika gel Si-A juga diperkuat oleh munculnya pita serapan C-H alifatik pada 2954,95 cm^{-1} , serapan C-C pada 1300 cm^{-1} , dan serapan gugus kloro -C-Cl pada bilangan gelombang 700 cm^{-1} . Serapan pada bilangan gelombang 1190 dan 1202 cm^{-1} pada spektra IR Si-A dan Si-CPTS menunjukkan kedua silika gel tersebut



Gambar 1. Spektra IR silika gel aktif, Si-A (biru) dan silika gel termodifikasi 3-chloropropyltrimethoxy silane, Si-CPTS (merah)



Gambar 2. Spektra IR silika gel Si-CPTS (merah) dan Si-CPTS-DPzon

mengandung gugus siloksan (Si-O-Si). Keberadaan gugus silanol, -Si-OH juga diperkuat oleh munculnya serapan pada bilangan gelombang 950 cm^{-1} pada spektra Si-A dan 940 cm^{-1} pada spektra Si-CPTMS

Keberhasilan sintesis Si-CPTS juga diperkuat oleh data analisis kehilangan berat rata-rata ligan CPTS. Besarnya ligan CPTS yang terikat pada silika gel merupakan selisih dari kehilangan berat SiA-CPTS dan SiA yaitu 3.94 % (b/b).

Berdasarkan data Spektra IR dan data kehilangan berat maka dapat disimpulkan telah terbentuk silika gel termodifikasi 3-kloropropiltrimetoksisilan (SiA-CPTS).

Sintesis silika gel termodifikasi chloropropyltrimethoxysilane difenil-karbazon (Si-CPTS-DPCzon) melalui reaksi heterogen

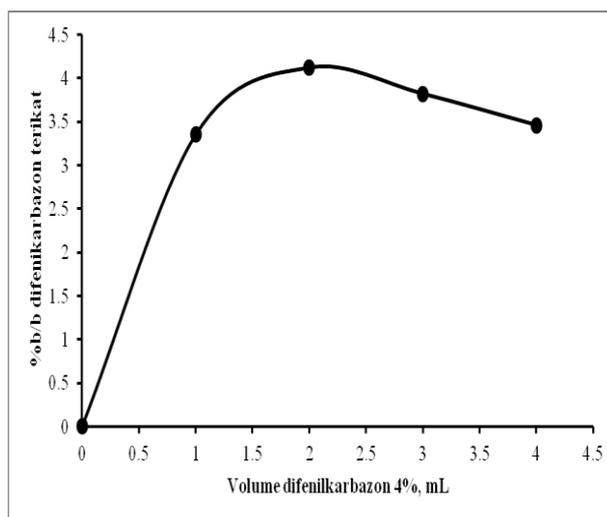
Sintesis Si-CPTS-DPCzon melalui reaksi kimia heterogen dilakukan dengan mereaksikan sekitar 0,4 g Si-CPTS dengan sejumlah volume larutan difenilkarbazida 4% dalam methanol, dalam 25 mL toluene kering. Variasi volume difenilkarbazon yang direaksikan yaitu 1, 2, 3, dan 4 mL masing-masing dengan 0,4 g Si-CPTMS. Setiap campuran diaduk dan direfluks pada suhu 70-80 °C selama 8 jam. Pengaruh waktu reaksi juga diteliti dengan variasi waktu reaksi 4, 8, dan 12 jam.

Silika gel termodifikasi (Si-CPTS-DPCzon) yang diperoleh berwarna merah bata pudar. Spektra hasil karakterisasi dengan spektrometer IR ditunjukkan dalam Gambar 2.

Spektra IR pada Gambar 2 menunjukkan bahwa serapan gugus Si-O-Si pada Si-CPTS muncul pada $1093,64\text{ cm}^{-1}$, dan pada Si-CPTS-DPCzon muncul pada $1083,99\text{ cm}^{-1}$, gugus Si-OH pada Si-CPTS muncul pada $866,34\text{ cm}^{-1}$, dan pada Si-CPTS-DPCzon muncul pada 855 cm^{-1} . Gugus O-H muncul pada daerah bilangan gelombang, 3600-3300, baik pada Si-CPTMS maupun pada Si-CPTS-DPCzon. Kedua silika menunjukkan munculnya gugus C-H alifatik pada $2954,95\text{ cm}^{-1}$, C-C dari CH_2 pada $1438,90\text{ cm}^{-1}$. Hilangnya serapan gugus C-Cl pada $700,16\text{ cm}^{-1}$ pada Si-CPTS-DPCzon menunjukkan gugus kloro sudah digantikan oleh difenilkarbazon. Hal ini diperkuat oleh munculnya serapan pada 1700 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus N=N, $1685,6\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C=O, $1602,85\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C=C aromatik, $1440,83\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus N-H, dan $800,46\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan dari gugus C-H aromatik. Semua gugus fungsi tersebut terkandung dalam difenilkarbazon.

Data analisis kehilangan berat juga mendukung telah terikatnya difenilkarbazon pada Si-CPTS-DPCzon. Kehilangan berat silika gel yang dimodifikasi dengan 1, 2, 3, dan 4 mL difenilkarbazon 4% (Si-CPTS-DPCzon1, Si-CPTS-DPCzon2, Si-CPTS-DPCzon3, dan

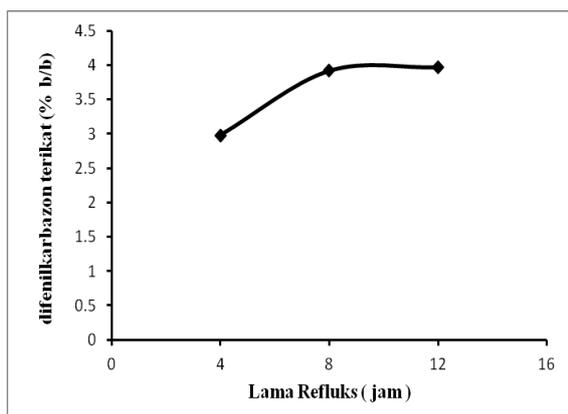
Si-CPTS-DPCzon4) masing-masing adalah 7,9; 8,67; 8,37; dan 8,01 %b/b. Kehilangan berat pada silika gel Si-CPTS-DPCzon1, Si-CPTS-DPCzon2, Si-CPTS-DPCzon3, dan Si-CPTS-DPCzon4 disebabkan oleh terlepasnya senyawa-senyawa yang terikat pada silika gel seperti air terikat, 3-chloropropyltrimetoxysilane, dan difenilkarbazon akibat pemanasan pada 600 °C. Jumlah difenilkarbazon yang terlepas merupakan selisih dari kehilangan berat silika gel Si-CPTS-DPCzon dan kehilangan berat silika gel Si-CPTS. Jumlah difenilkarbazon yang terlepas adalah 3,55; 4,12; 3,82; dan 3,46 % b/b masing-masing pada Si-CPTS-DPCzon1, Si-CPTS-DPCzon2, Si-CPTS-DPCzon3, dan Si-CPTS-DPCzon4. Jumlah difenilkarbazon yang terlepas setara dengan jumlah difenilkarbazon yang terikat pada silika gel. Kurva hubungan antara jumlah volume difenilkarbazon yang direaksikan dengan kadar difenilkarbazon yang terikat ditunjukkan oleh Gambar 3.



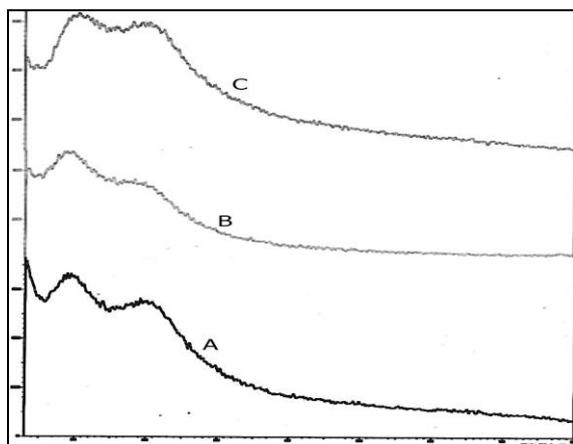
Gambar 3. Pengaruh volume difenilkarbazon 4% yang direaksikan dengan 0,4 g Si-CPTS selama 8 jam terhadap kadar difenilkarbazon yang terikat

Gambar tersebut menunjukkan bahwa volume optimum difenilkarbazon 4% (b/v) yang direaksikan dengan 0,4 gram Si-CPTS adalah 2 mL, menghasilkan Si-CPTS-DPCzon dengan kandungan

difenilkarbazon 4,12 % (b/b). Pada penambahan volume yang lebih besar menunjukkan jumlah difenilkarbazon yang terikat relatif konstan hal ini kemungkinan disebabkan oleh silika gel sudah jenuh atau juga karena ikatan antar molekul difenilkarbazon lebih kuat dibandingkan interaksi dengan silika gel. Perbandingan jumlah difenilkarbazon dengan silika gel termodifikasi 3-chloropropyltrimetoxysilane (Si-CPTS) adalah 2 mL difenilkarbazon/0,4 g silika gel yang setara dengan 0,2 g difenilkarbazon /1g silika gel atau 0.8321 mmol difenilkarbazon/g silika gel.



Gambar 4 Kurva variasi waktu reaksi terhadap jumlah difenilkarbazon terikat



Gambar 5 Difraktogram dari (A) Silika gel aktif ,Si-A, (B) Silika gel termodif kloropropiltrimetoksisisilan, Si-CPTS, dan C) Silika gel termodifikasi difenilkarbazona, Si-CPTS-DPCzon,

Pengaruh waktu reaksi (lama refluks) Si-CPTS dengan difenilkarbazon dipelajari pada kondisi optimum perbandingan jumlah silika gel dan difenilkarbazon yaitu 0.4 g silika gel termodifikasi 3-chloropropyltrimetoxysilane Si-CPTS dengan 2 mL difenilkarbazon 4% dengan variasi waktu reaksi 4, 8, dan 12 jam seperti terlihat pada Gambar 4 yang menunjukkan bahwa reaksi optimum terjadi ketika direfluks selama 8 jam. Setelah 8 jam reaksi memberikan hasil yang relatif konstan.

Hasil analisis dengan Difraksi Sinar-X menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan kristalinitas pada silika gel akibat dari modifikasi melalui reaksi heterogen. Hal ditunjukkan oleh difraktogram A, B, dan C dalam Gambar 5 dimana tidak menunjukkan adanya puncak-puncak tajam, tetapi masih berbentuk puncak melebar pada dua theta (2θ) di sekitar $20-22^\circ$, yang menandakan silika gel berbentuk amorf.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan disimpulkan bahwa silika gel berhasil dimodifikasi dengan difenilkarbazon melalui reaksi heterogen. Kondisi optimum modifikasi terjadi pada perbandingan jumlah difenilkarbazon dan silika gel 0.8321 mmol difenilkarbazon/g silika gel dan waktu reaksi 8 jam, dengan kandungan difenilkarbazon yang terikat 4,12 %b/b silika gel termodifikasi.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi atas dukungan finansial melalui Hibah Unggulan Udayana tahun 2016 sehingga penelitian ini dapat dilaksanakan dengan baik dan Dra. Iryanti Suprihatin, M.Sc., Ph.D. atas bantuannya dalam penulisan artikel.

6. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kammath, S.R., and Proctor, A., 1998, Silika from Rice Hull Ash : Preparation and Characterization, *Cereal Chemistry*, 75 (4): 484-487
- [2] Harsono, H., 2002, Pembuatan Silika Amorf dari Limbah sekam padi, *Jurnal Ilmu Dasar*, 3(2): 98-103
- [3] Jal, P.K., S. Patel, dan B.K. Mishra, 2004. Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions. *Talanta*, 62: 1005-1028
- [4] Sulastri, S., S. Kristianingrum, 2010, Berbagai Macam Senyawa Silika : Sintesis, Karakterisasi, dan Pemanfaatan, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian Pendidikan dan Penerapan MIPA*, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta, 15 Mei 2010
- [5] Terrada, K., Matsomoto, K., dan Kimora, H., 1983, Sorption of Copper(II) by Some Complexing Agents Loaded on Various Support, *Anal. Chim. Acta*, 153: 237-247.
- [6] Sudiarta I W., Diantariani N. P., dan Suarya P., 2013, Modifikasi Silika Gel dari Abu Sekam Padi dengan Ligan Difenilkarbazon, *Jurnal Kimia*, 7 (1): 57-63
- [7] Buhani, dan Suharso, 2010, Modifikasi Silika dengan 3-Aminopropiltrimetoksisilan Melalui Proses Sol-Gel untuk Adsorpsi Ion Cd (III) dari Larutan, *J. Sains MIPA*, 16 (3): 177-183
- [8] Nopianingsih N.N.S., Sudiarta I W. dan Wahyu Dwijani Sulihingtyas, W. D., 2015, Sintesis Silika Gel Terimobilisasi Difenilkarbazon dari Abu Sekam Padi melalui Teknik Sol-Gel, *Jurnal Kimia*, 9 (2): 226-234
- [9] Airoidi, C. dan Arakaki, L.N.H., 2001, Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions, *Polyhedron*, 20: 929-936.
- [10] Ghoul, M., Bacquet, M., dan Morcellet, M., 2003, Uptake of Heavy Metals from Synthetic Aqueous Solutions Using Modified PEI-Silica Gel. *Water Research*, 37: 729-734
- [11] Tokman, N., Akman, S., dan Ozcan, M., 2003, Solid phase Extraction of Bismuth, Lead and Nickel from Seawater Using Silica Gel Modified With 3aminopropyltriethoxisilane Filled in a Syringe Prior to Their Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 59: 201-205.
- [12] Fahmiati, Nuryono dan Narsito, 2004, Kajian Kinetika Adsorpsi Cd(II), Ni(II) dan Mg(II) pada Silika Gel Termodifikasi 3Merkapto-1,2,4-triazol, *Alchemy*, 3(2): 22-28.
- [13] Budiman, H., Sri, H.K.F., dan Hanafi A., 2007, Modifikasi silika dengan ligan 2-mercaptoimidazole untuk adsorpsi logam berat krom VI, Makalah Seminar Nasional XVI Kimia dalam Industri dan Lingkungan, Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia (JASAKIA), Yogyakarta, 6 desember 2007.