

IMOBILISASI DIFENILKARBAZIDA PADA SILIKA GEL DARI ABU SEKAM PADI MELALUI TEKNIK SOL GEL

Lestina Sari, I Wayan Sudiarta, dan Anak Agung Bawa Putra

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran, Bali

Email : sari.chemistry@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian mengenai imobilisasi difenilkarbazida pada silika gel dari abu sekam padi (Si-CPTMS-DPZida) melalui teknik sol gel. Tujuan dari penelitian ini untuk modifikasi silika gel dari abu sekam padi yang diimobilisasi difenilkarbazida melalui teknik sol gel. Penelitian ini meliputi modifikasi silika gel, karakterisasi silika gel dengan menggunakan spektrofotometer inframerah dan difraktometer sinar-X (X-RD). Hasil penelitian menunjukkan bahwa silika terimobilisasi difenilkarbazida telah berhasil dibuat yang ditunjukkan oleh munculnya serapan inframerah dari gugus fungsional Si-OH pada bilangan gelombang 914,26 cm^{-1} , Si-O-Si pada bilangan gelombang 1091,71 cm^{-1} , vibrasi ulur gugus N-H pada bilangan gelombang 3645 cm^{-1} dan dibuktikan pada 1492 cm^{-1} yang merupakan vibrasi tekuk dari gugus N-H, C-H (aromatik) pada 802,39 cm^{-1} , vibrasi tekuk C=C (aromatik) pada bilangan gelombang $\pm 1612 \text{ cm}^{-1}$, vibrasi gugus C-N pada bilangan gelombang 1310 cm^{-1} , dan vibrasi gugus C=O pada bilangan gelombang 1685 cm^{-1} . Data X-RD menunjukkan bahwa struktur silika terimobilisasi difenilkarbazida bersifat amorf.

Kata kunci : imobilisasi, silika gel, difenilkarbazida, sol-gel

ABSTRACT

The research was conducted to observe diphenylcarbazide immobilization on silica gel from rice husk ash (Si-CPTMS-DPZida) with sol-gel technique. The aim of this research was to modify silica gel from rice husk ash by immobilization with diphenylcarbazide using sol-gel technique. This research included the modification and characterization of silica gel. The characterizations of silica gel were done by using infrared spectrophotometer (FTIR) and X-ray diffraction (X-RD). The results showed that the immobilized diphenylcarbazide silica has been formed which is indicated by the appearance of Si-OH functional group in the peak at wave number 914,26 cm^{-1} , Si-O-Si at 1091,71 cm^{-1} , the stretching vibration of NH group at 3645 cm^{-1} and proved in 1492 cm^{-1} which is the bending vibrations of the NH group, CH (aromatic) at 802.39 cm^{-1} , vibrational bending C = C (aromatic) at 1612 cm^{-1} , vibration CN group at 1310 cm^{-1} , and the vibrations of the C = O group in the area of 1685 cm^{-1} . The X-RD data showed that the structure of Si-CPTMS-DPZida is amorphous.

Keywords : immobilization, silica gel, diphenylcarbazide, sol-gel

PENDAHULUAN

Silika merupakan salah satu senyawa berstruktur amorf yang berbentuk padatan yang banyak dimanfaatkan sebagai adsorben. Hal ini disebabkan silika gel sangat inert, hidrofilik, mempunyai kestabilan termal dan mekanik yang tinggi serta relatif tidak mengembang dalam

pelarut organik. Silika gel memiliki situs aktif berupa gugus silanol (-SiOH) dan siloksan (Si-O-Si) di permukaan. Adanya gugus -OH memberikan peluang secara luas untuk memodifikasi gugus tersebut menjadi gugus lain yang lebih aktif (Jiang, et.al, 2006).

Modifikasi permukaan silika gel bertujuan untuk mengubah komposisi kimia pada

permukaan. Modifikasi permukaan silika gel dapat dibedakan menjadi dua berdasarkan jenis senyawa yang digunakan yaitu secara fisik (impregnasi) dan kimia. Modifikasi secara kimia terbagi atas dua metode, yakni imobilisasi reagen silan dan imobilisasi melalui reaksi homogen atau disebut dengan proses sol gel. Modifikasi silika gel secara kimia dilakukan dengan mengembangkan reaksi antara gugus silanol dengan reagen silan yang berfungsi sebagai prekursor untuk imobilisasi molekul organik. Modifikasi melalui proses sol gel dilakukan terhadap bahan dasar pembentuk silika gel yang disebut silika prekursor bukan dengan silika gel. Proses modifikasi dilakukan pada saat pembentukan gel. Pada proses ini dihasilkan senyawa yang mengandung gugus siloksan, silanol serta gugus silika termodifikasi yang diberi notasi -Si-OM (Sulastri, 2010).

Modifikasi silika gel secara kimia seperti yang dilaporkan oleh Wogo (2010) yaitu imobilisasi dithizon pada permukaan silika gel yang disintesis dari abu sekam padi melalui proses sol gel ditunjukkan dengan adanya gugus amina, C=N, C-N, -SH, dan C=S. Modifikasi silika gel lainnya yang telah berhasil dibuat yaitu modifikasi secara fisika (impregnasi). Penelitian Mandala (2012) mengimpregnasikan ligan difenilkarbazida pada silika gel hasil pengolahan abu sekam padi yang ditunjukkan adanya serapan Si-O-Si, Si-OH, gugus N-H, C-H (aromatik) dan gugus C=O. Dalam artikel ini dilaporkan hasil penelitian tentang imobilisasi difenilkarbazida pada silika gel dari abu sekam padi melalui teknik sol gel.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sekam padi kering yang diambil dari Kabupaten Tabanan Bali dengan jenis padi C4, HCl, akuades, difenilkarbazida, larutan 3-kloropropiltrimetoksisilan (CPTMS), toluena p.a (Merck), kertas saring Whatman 42.

Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah erlenmeyer, gelas ukur, kaca arloji, gelas beker, corong, pipet tetes, pipet volume, batang pengaduk, cawan porselin, tanur, pengaduk

magnet, neraca analitik, oven, desikator, ayakan 250 μm , pH meter, bola hisap, hot plate, Spektrofotometer Inframerah (IR) Shimadzu Prestige-21, Difraktometer Sinar-X (X-RD).

Cara Kerja

Penyiapan Sekam Padi dan Pengabuan

Disiapkan sebanyak 1 kg sekam padi yang telah bersih dan kering. Pengabuan dilakukan dalam tanur pada suhu 700°C selama 4 jam sehingga menghasilkan abu sekam berwarna putih. Selanjutnya Abu sekam padi dilakukan penggerusan dan diayak dengan ayakan 250 μm (Aina, *et al*, 2007).

Pembuatan Larutan Natrium Silikat

Proses pengolahan abu sekam padi menjadi larutan natrium silikat dilakukan dengan menggunakan prosedur yang dilaporkan oleh Wogo (2011). Abu sekam padi yang lolos ayakan direndam larutan HCl 4 M selama 3 jam. Selanjutnya abu dibilas kembali dengan akuades sampai netral dan dipanaskan pada temperatur 100°C. Sebanyak 20 g abu yang telah kering ditambahkan 40 mL NaOH 4 M lalu dipanaskan sampai mengental kemudian dilebur dalam tanur pada 500°C selama 30 menit. Hasil peleburan dilarutkan dengan 200 mL akuades, didiamkan semalam dan disaring. Filtrat yang dihasilkan merupakan larutan natrium silikat.

Modifikasi Silika Gel dengan Difenilkarbazida

Pembuatan silika terimobilisasi difenilkarbazida dilakukan dengan mereaksikan larutan natrium silikat (20 mL) dengan 3-kloropropiltrimetoksisilan (5 mL), difenilkarbazida (50 mg) yang dilarutkan dalam toluena (100 mL), dan ditambahkan piridin (2 mL) sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Selanjutnya ditambahkan larutan HCl 3 M tetes demi tetes sampai terbentuk gel dan diteruskan hingga pH netral. Gel yang terbentuk dicuci dengan akuades hingga netral, dikeringkan dalam oven pada temperatur 70°C. Setelah kering, gel digerus dan diayak dengan ayakan 250 μm dan diambil silika gel berukuran 250 μm . Perlakuan tersebut dilakukan juga untuk massa difenilkarbazida 500 mg, 1000 mg, silika gel dengan pereaksi silan dan silika gel tanpa modifikasi (Wogo, 2011).

Karakterisasi Adsorben

Silika gel kering yang lolos ayakan kemudian ditentukan gugus-gugus fungsional yang

ada di dalam adsorben dengan menganalisis menggunakan spektroskopi FTIR dan X-RD. Analisis FTIR dan X-RD dilakukan untuk SiG, Si-CPTMS, Si-CPTMS-DPZida (0,05 g, 0,5 g, dan 1 g).

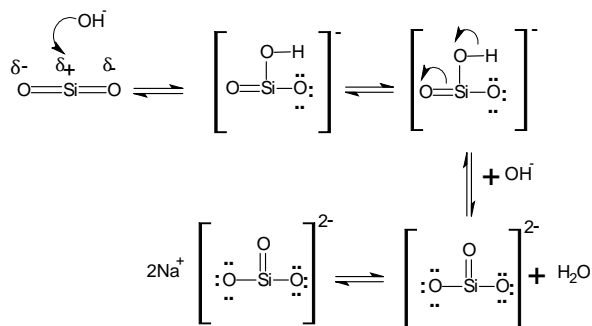
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penyiapan Sekam Padi dan Pengabuan

Imobilisasi difenilkarbazida pada silika gel dari abu sekam padi dengan teknik sol gel ini diawali dengan pengabuan sekam padi yang dilakukan pada suhu 700°C selama 4 jam dalam tanur dan menghasilkan abu sekam berwarna putih. Menurut Onggo (1988) abu sekam yang berwarna putih menunjukkan kandungan silika yang tinggi. Jika pengabuan dilakukan pada suhu yang rendah akan menghasilkan silika yang berwarna hitam yang mengandung karbon. Pengabuan pada temperatur 700°C menghasilkan abu dengan silika berstruktur amorf. Abu dengan struktur amorf lebih mudah dilebur dan mengoptimalkan silika yang dihasilkan (Nuryono, 2004).

Pembuatan Larutan Natrium Silikat

Pembuatan silika gel terimobilisasi difenilkarbazida (Si-CPTMS-DPZida) dilakukan dengan menggunakan natrium silikat (Na_2SiO_3) hasil peleburan abu sekam padi. Natrium silikat (Na_2SiO_3) yang dilarutkan dengan akuades menghasilkan larutan natrium silikat yang digunakan sebagai prekursor dalam pembuatan silika gel. Mekanisme reaksi pada pembentukan Na_2SiO_3 seperti pada Gambar 1.

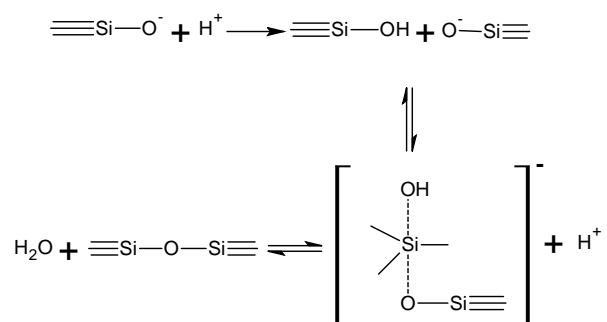


Gambar 1. Mekanisme reaksi pembentukan natrium silikat

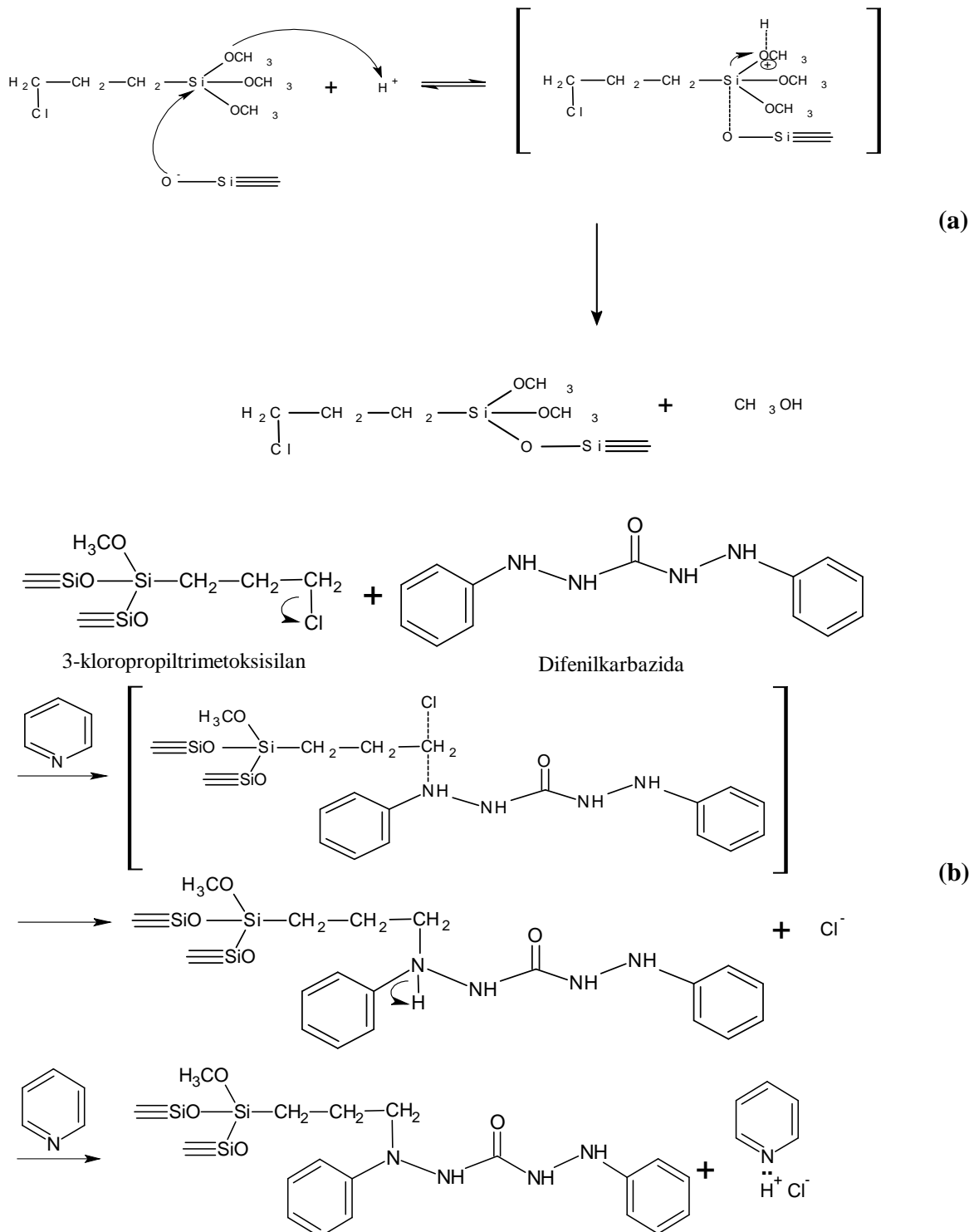
Ion hidroksil (OH^-) menyerang atom Si yang bersifat elektropositif sehingga melepas ikatan terhadap salah satu atom O yang bersifat elektronegatif menghasilkan intermediet SiO_2OH^- yang tidak stabil. Intermediet mengalami dehidrogenasi menghasilkan ion SiO_2^- dan ion hidrogen yang terlepas berikatan dengan hidroksil menghasilkan air. Muatan negatif yang terbentuk diseimbangkan oleh dua ion Na^+ .

Modifikasi Silika Gel dengan Difenilkarbazida

Pembuatan Si-CPTMS-DPZida dilakukan dengan mereaksikan ligan difenilkarbazida dan pereaksi silan 3-kloropropiltrimetoksisilan (CPTMS) pada larutan Na_2SiO_3 sebelum ditambah asam sulfat untuk pembentukan gel. Penambahan asam menyebabkan gugus OH^- akan lepas membentuk molekul air dan terbentuk ikatan siloksan. Penambahan asam yang terus berlanjut menyebabkan jumlah ikatan siloksan yang terbentuk semakin banyak sampai ukuran tertentu hingga terbentuk gel. Terbentuknya gel menunjukkan bahwa terdapatnya anion silikat yang cukup reaktif. Gel yang terbentuk disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH-nya netral. Selanjutnya gel dikeringkan dalam oven pada temperatur 70°C agar tidak terjadi dekomposisi dari produk karena mengandung senyawa organik yaitu difenilkarbazida yang sangat peka terhadap temperatur tinggi. Silika gel yang diperoleh digerus dan diayak dengan ayakan 250 μm untuk menghomogenkan ukuran partikel dan memperluas permukaan silika gel sehingga didapat silika gel dengan ukuran 250 μm (Wogo, 2011).



Gambar 2. Mekanisme reaksi pembentukan dimer siloksan pada pembentukan silika gel (Dewi, 2005)



Gambar 3. (a) Silika termodifikasi oleh 3-kloropropiltrimetoksisilan (Si-CPTMS),
 (b) Si-CPTMS termodifikasi oleh ligan difenilkarbazida (Si-CPTMS-DPZida) (Wogo, 2011)

Mekanisme reaksi pembentukan gel dari pengasaman larutan Na_2SiO_3 mengikuti mekanisme reaksi pada kondisi basa dan diperkirakan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2, sedangkan mekanisme reaksi imobilisasi difenilkarbazida pada silika gel ditunjukkan pada Gambar 3.

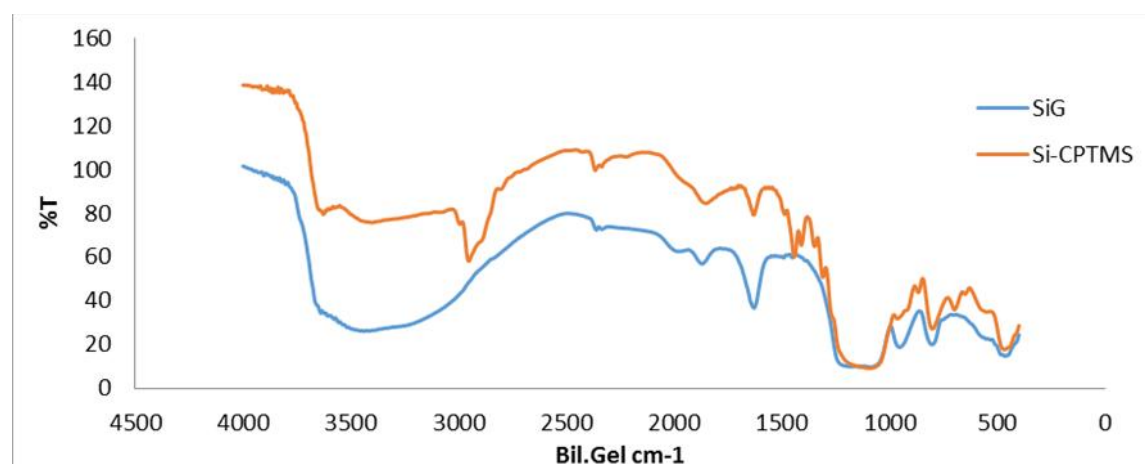
Karakterisasi Adsorben Spektroskopi FTIR

Imobilisasi silika gel dengan ligan difenilkarbazida melalui teknik sol gel telah berhasil dilakukan yang ditunjukkan dengan karakterisasi menggunakan spektroskopi FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsional. Karakterisasi dilakukan pada SiG, Si-CPTMS dan Si-CPTMS-DPZida 0,05 g, 0,5 g dan 1 g.

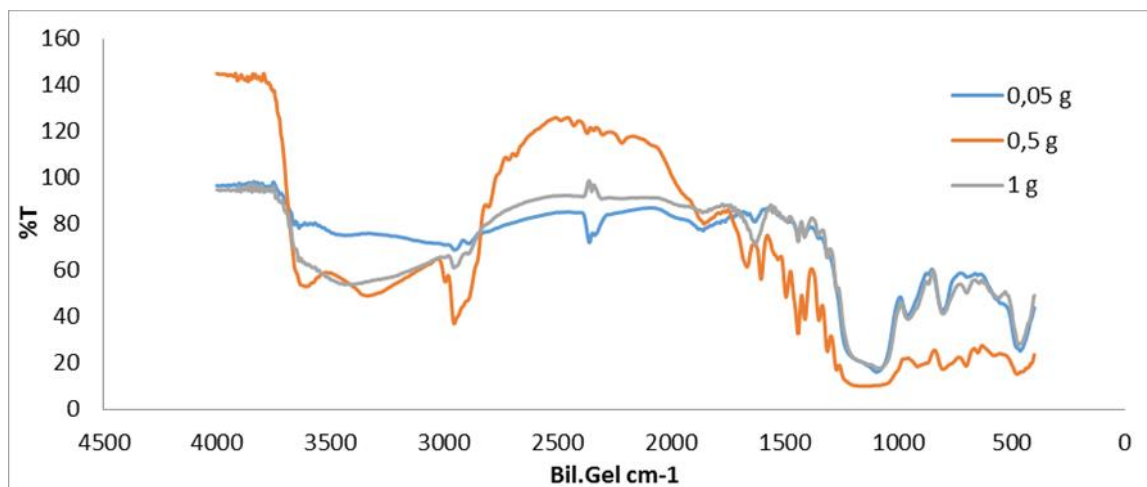
Karakterisasi silika gel (SiG) dan silika dengan pereaksi silan (Si-CPTMS) dengan FTIR menunjukkan adanya vibrasi ulur -OH pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} dan 960 cm^{-1} yang karakteristik dengan gugus silanol. Sedangkan pada bilangan gelombang 1093 cm^{-1} menunjukkan vibrasi siloksan. Gugus silanol (Si-OH) dan gugus siloksan (Si-O-Si) yang muncul menunjukkan bahwa gugus-gugus fungsional yang terdapat pada silika gel. Sedangkan pada silika dengan pereaksi silan (Si-CPTMS) muncul serapan baru yaitu pada daerah bilangan gelombang 2954 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur C-H, vibrasi gugus -C-C dari CH_2 pada bilangan gelombang 1438 cm^{-1} serta vibrasi ulur C-Cl pada bilangan gelombang 700 cm^{-1} . Hasil spektra dari Si-CPTMS mengindikasikan bahwa silika telah terikat dengan

senyawa penghubung yang akan menyempurnakan proses imobilisasi ligan pada silika.

Interpretasi spektra inframerah silika terimobilisasi ligan difenilkarbazida (Si-CPTMS-DPZida) (0,05 g, 0,5 g, dan 1 g) menunjukkan adanya Si-OH pada bilangan gelombang 900 cm^{-1} , vibrasi ulur -OH dari Si-OH pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} , gugus Si-O-Si pada bilangan gelombang 1090 cm^{-1} . Keberhasilan sintesis Si-CPTMS-DPZida diindikasikan dengan munculnya pita serapan vibrasi ulur C-H pada bilangan gelombang 2954 cm^{-1} , vibrasi gugus -C-C dari CH_2 pada daerah 1440 cm^{-1} , vibrasi gugus C-N pada daerah gelombang 1300 cm^{-1} , vibrasi tekuk C-H (aromatik) pada 800 cm^{-1} , vibrasi tekuk C=C (aromatik) pada daerah 1600 cm^{-1} . Munculnya pita serapan yang lebih lengkap ditunjukkan pada spektra Si-CPTMS-DPZida 0,5 g seperti adanya gugus C=O yang muncul pada daerah bilangan gelombang 1685 cm^{-1} , vibrasi ulur N-H pada bilangan gelombang 3645 cm^{-1} dan diperkuat dengan vibrasi tekuk N-H pada bilangan gelombang 1492 cm^{-1} . Hasil interpretasi spektra Si-CPTMS-DPZida 0,5 g memperlihatkan serapan yang paling lengkap bila dibandingkan dengan Si-CPTMS-DPZida 0,05 g dan 1 g. Sehingga adsorben Si-CPTMS-DPZida 0,5 g dipilih untuk tahap selanjutnya yaitu karakterisasi X-RD. Berikut adalah tabel Interpretasi spektra inframerah dari SiG, Si-CPTMS, dan Si-CPTMS-DPZida 0,05 g, 0,5 g dan 1 g.



Gambar 4. Spektra FTIR SiG dan Si-CPTMS



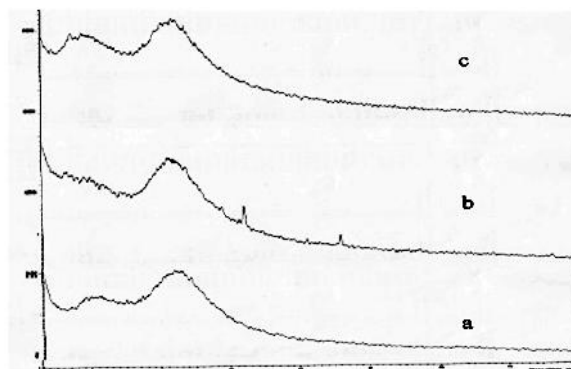
Gambar 5. Spektra Si-CPTMS-DPZida (0,05 g, 0,5 g dan 1 g)

Tabel 1. Interpretasi spektra inframerah

No	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (Cm-1)				
		SiG	Si-CPTMS	Si-CPTMS-DPZida		
				0,05 g	0,5 g	1 g
1	Vibrasi $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$	1087,85	1093,64	1093,64	1091,71	1087,85
2	Vibrasi $\equiv \text{Si} - \text{OH}$	952,84	966,34	954,69	914,26	954,76
3	Vibrasi ulur OH dari Si-OH	3361,93	3400,00	3400,00	3338,78	3458,37
4	Vibrasi ulur C-H	-	2954,95	2953,02	2954,95	2954,95
5	Vibrasi gugus $-\text{C}-\text{C}$ dari CH_2	-	1438,90	1440,83	1440,83	1438,90
6	Vibrasi ulur C-Cl	-	700,16	-	-	-
7	Vibrasi gugus C-N	-	-	1350,00	1310,00	1300,00
8	Vibrasi gugus C=O	-	-	-	1685,00	-
9	Vibrasi tekuk C-H (aromatik)	-	-	802,39	802,39	800,46
10	Vibrasi tekuk C=C (aromatik)	-	-	1600,00	1612,00	1627,92
11	Vibrasi ulur N-H	-	-	-	3645,00	-
12	Vibrasi tekuk N-H	-	-	-	1492,00	-

Spektroskopi Difraksi sinar-X (X-RD)

Identifikasi menggunakan spektroskopi X-RD untuk mengetahui mengenai struktur padatan yang dianalisis berupa pola difraksi sesuai dengan tingkat kristalinitasnya. Pola difraksi yang dianalisis menggunakan X-RD pada tahap ini yaitu SiG, Si-CPTMS dan Si-CPTMS-DPZida 0,5 g. Silika terimobilisasi yang dikarakterisasi menggunakan X-RD adalah Si-CPTMS-DPZida 0,5 g. Hal ini dikarenakan gugus fungsi yang muncul pada interpretasi spektrum inframerah lebih lengkap seperti gugus $-\text{NH}$ dan $\text{C}=\text{O}$ yang tidak muncul pada Si-CPTMS-DPZida 0,05 g dan 1 g. Beberapa pola difraksi tersebut ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Difaktogram sinar-X dari (a) SiG, (b) Si-CPTMS, dan (c) Si-CPTMS-DPZida 0,5 g

Pola difraksi dari SiG, Si-CPTMS dan Si-CPTMS-DPZida 0,5 g menunjukkan pola yang melebar disekitar $2\theta = 20 - 21^\circ$. Menurut Kalaphaty (2000) silika dengan puncak melebar disekitar $2\theta = 20 - 22^\circ$ menunjukkan struktur amorf. Dengan demikian, hasil karakterisasi menggunakan X-RD menunjukkan bahwa SiG, Si-CPTMS dan Si-CPTMS-DPZida 0,5 g memiliki struktur amorf bukan kristal. Proses modifikasi dari silika gel dengan ligan organik tidak menyebabkan perubahan struktur dari silika gel yaitu sama-sama amorf.

SIMPULAN

Pengolahan abu sekam padi menjadi silika gel terimobilisasi difenilkarbazida dapat dilakukan melalui proses sol gel. Karakterisasi dengan FTIR menunjukkan adanya vibrasi Si-OH, Si-O-Si, vibrasi ulur N-H yang diperkuat dengan vibrasi tekuk N-H, C-H (aromatik), vibrasi tekuk C=C (aromatik), munculnya gugus C-N, gugus C=O yang mengindikasikan bahwa silika terimobilisasi difenilkarbazida berhasil dibuat. Karakterisasi menggunakan spektroskopi X-RD yang menunjukkan bahwa proses modifikasi dari silika gel dengan ligan organik yaitu difenilkarbazida tidak menyebabkan perubahan struktur dari silika gel yaitu memiliki struktur sama-sama amorf.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terimakasih kepada Bapak Dr. I Wayan Gede Gunawan, S.Si., M.Si, Ibu Oka Ratnayani, S.Si., M.Si. dan Ibu Ni Putu Diantariani, S.Si., M.Si., serta semua pihak yang turut membantu penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Aina, H., Nuryono, dan Tahrir, I., 2007, Sintesis Aditif Semen $2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ dari Abu Sekam Padi dengan Variasi Temperatur Pengabuan, *Makalah Seminar Nasional : Aplikasi Sain dan Matematika Dalam Industri*, UKSW, Salatiga, 15 Juni 2007
- Dewi, L., 2005, Termodinamika Adsorpsi Zn (II) dan Cd (II) pada Adsorben Hibrida Amino-Silika Hasil Pengolahan dari Abu Sekam Padi, *Skripsi*, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q., and Hu, Z., 2006, Selective Solid-Phase Extraction of Nickel (II) Using a Surface-Imprinted Silica Gel Sorbent, *Anal. Chim. Acta*, 577 : 225-231
- Kalaphaty, U., Proctor, A., and Shultz, J., 2000, A Simple Method for Production of Silica from Rice Hull Ash, *Bioresource Technology*, 73 : 257-262
- Mandala, G. G. A., 2012, Modifikasi Silika Gel Dari Abu Sekam Padi Dengan Difenilkarbazida dan Uji Adsorpsinya Terhadap Ion Cr(III) dan Cr(IV), *Skripsi*, Universitas Udayana, Bali
- Nuryono, Narsito, dan Astuti, E., 2004, Sintesis Silika Gel Terenkapsulasi Enzimdari Abu Sekam Padi dan Aplikasinya Untuk Biosensor, *Laporan Penelitian Hibah Bersaing XI/2*, Lembaga Penelitian UGM, Yogyakarta
- Sulastris, S. dan Kristianingrum, S., 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
- Wogo, H. E., Segu, J. O., dan Ola, P.D., 2011, Sintesis Silika Gel Terimobilisasi Dithizon Melalui Proses Sol-Gel, *Sains dan Terapan Kimia*, 5 (1) : 84-95