

BERBAGAI MACAM SENYAWA SILIKA: SINTESIS, KARAKTERISASI DAN PEMANFAATAN

Siti Sulastri^[1] dan Susila Kristianingrum^[2]

^[1, 2] Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta

Abstrak

Silika adalah hasil polimerisasi asam silikat, tergantung pada asal kejadiannya, silika dapat berstruktur kristalin ataupun amorph. Silika gel sebagai senyawa silika yang berstruktur amorph mengandung gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) dan siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Adanya gugus – gugus ini akan memungkinkan terjadinya modifikasi, sehingga dapat diperoleh berbagai macam senyawa silika. Modifikasi silika gel berkaitan dengan proses perubahan situs aktif pada permukaan, yaitu dengan merubah gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) menjadi gugus fungsi yang lain yang secara umum dapat diberi notasi $\equiv\text{Si-OM}$. Hasil proses modifikasi silika gel ini lazim disebut sebagai silika gel termodifikasi atau disingkat silika termodifikasi. Modifikasi secara umum dapat dilakukan dengan proses fisis dan proses kimia. Berbagai cara yang dapat dilakukan antara lain impregnasi, silanisasi atau reaksi dengan pereaksi silan. Proses ini dilakukan terhadap silika gel. Proses lain, yaitu proses sol – gel dilakukan dengan menambahkan pereaksi pada saat terjadinya gelasi, dilakukan terhadap senyawa silikat atau alkoksisilan. Modifikasi juga dapat bersamaan dengan pengaturan struktur, yaitu dengan penambahan suatu senyawa template. Berdasar atas berbagai hasil penelitian, ternyata berbagai senyawa silika tersebut mempunyai karakter dan manfaat yang berbeda.

Kata kunci : silika – modifikasi - template

Pendahuluan

Silika adalah senyawa hasil polimerisasi asam silikat, yang tersusun dari rantai satuan SiO_4 tetrahedral dengan formula umum SiO_2 . Di alam senyawa silika ditemukan dalam beberapa bahan alam, seperti pasir, kuarsa, gelas, dan sebagainya. Silika sebagai senyawa yang terdapat di alam berstruktur kristalin, sedangkan sebagai senyawa sintesis adalah amorph. Secara sintesis senyawa silika dapat dibuat dari larutan silikat atau dari pereaksi silan. Silika gel sebagai salah satu senyawa silika sintesis yang berstruktur amorph. Silika gel merupakan salah satu bahan kimia berbentuk padatan yang banyak dimanfaatkan sebagai adsorben. Hal ini disebabkan oleh mudahnya produksi dan juga beberapa kelebihan yang lain, yaitu : sangat inert, hidrofilik, mempunyai kestabilan termal dan mekanik yang tinggi serta relatif tidak mengembang dalam pelarut organik jika dibandingkan dengan padatan resin polimer organik. Kualitas yang berkaitan dengan pemanfaatannya ditentukan oleh berbagai faktor, yaitu struktur internal, ukuran partikel, porositas, luas permukaan, ketahanan dan polaritasnya. Sifat sebagai penjerap yang disebut juga sifat adsorptif adalah karena adanya situs aktif pada permukaan. Kegunaan silika gel yang lazim adalah sebagai penjerap uap air pada penyimpanan bahan – bahan yang bersifat higroskopis, atau mudah menyerap uap air seperti berbagai produk makanan dan juga obat – obatan. Pada silika gel yang digunakan sebagai penjerap uap air biasanya ditambahkan senyawa kobalt sebagai indikator untuk mengetahui kapasitas uap air yang terjerap.

Walaupun mempunyai berbagai kelebihan, ternyata silika gel juga mempunyai beberapa kelemahan. Kelemahan tersebut adalah karena pada silika gel jenis situs aktif hanya berupa gugus silanol ($-\text{SiOH}$) dan siloksan (Si-O-Si). Gugus silanol ini mempunyai sifat keasaman yang rendah, disamping mempunyai oksigen sebagai atom donor yang sifatnya lemah (Tokman, 2003; 202). Namun demikian adanya gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) dan siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) ini juga menguntungkan, karena memungkinkan terjadinya modifikasi. Pada modifikasi ini mungkin tidak terjadi perubahan jenis gugus fungsi pada situs aktif, walaupun perbandingan jumlahnya berbeda dengan sebelumnya. Kemungkinan lain adalah modifikasi dengan merubah gugus fungsi pada situs

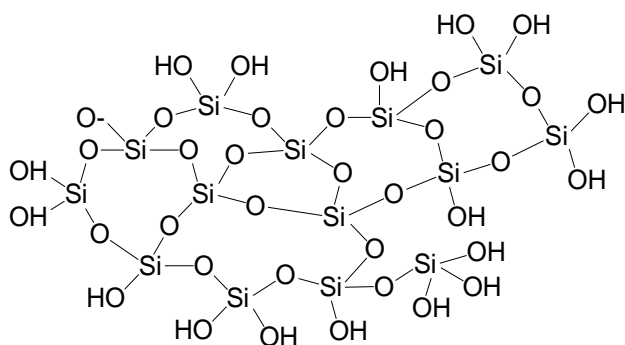
aktifnya, dilakukan dengan menambahkan pereaksi dan memberi suatu perlakuan fisis. Oleh karena itu, secara sintesis juga dapat diperoleh berbagai macam senyawa silika.

Uraian berikut menyajikan kajian tentang berbagai macam senyawa silika dalam kaitannya dengan sintesis, karakterisasi serta pemanfaatannya, yang didahului uraian tentang silika gel, berbagai metoda modifikasi dan karakterisasinya..

Silika Gel dan Sifat - sifatnya

Silika gel merupakan silika amorf yang terdiri atas globula – globula SiO_4 tetrahedral yang tersusun secara tidak teratur dan beragregasi membentuk kerangka tiga dimensi yang lebih besar (Oscik, 1982, 188).

Rumus kimia silika gel secara umum adalah $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Struktur satuan mineral silika pada dasarnya mengandung kation Si^{4+} yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion O^{2-} . Namun demikian, susunan tetrahedral SiO_4 pada silika gel tidak beraturan seperti struktur berikut (Oscik, 1982; 188).



Sifat silika gel ditentukan oleh orientasi dari ujung tempat gugus hidroksil berkombinasi. Oleh karena ketidak-teraturan susunan permukaan SiO_4 tetrahedral, maka jumlah distribusinya per unit area bukan menjadi ukuran kemampuan adsorpsi silika gel, meskipun gugus silanol dan siloksan terdapat pada permukaan silika gel. Kemampuan adsorpsi ternyata tidak sebanding dengan jumlah gugus silanol dan gugus siloksan yang ada pada permukaan silika gel, tetapi tergantung pada distribusi gugus OH per unit area adsorben (Oscik, 1982; 188).

Pada permukaan silika gel terdapat dua jenis gugus, yaitu gugus silanol dan gugus siloksan. Menurut Morrow dan Gay (2000; 18), gugus siloksan ada dua macam, yaitu Si-O-Si rantai lurus dan gugus siloksan yang membentuk struktur lingkaran dengan empat anggota. Jenis yang pertama tidak reaktif dengan pereaksi pada umumnya, tetapi sangat reaktif terhadap senyawa logam alkali. Jenis gugus siloksan yang membentuk lingkaran dengan empat anggota mempunyai reaktivitas yang tinggi, dapat mengadakan kemisorpsi dengan air, amoniak dan metanol. Reaksi dengan air akan menghasilkan dua gugus Si-OH, reaksi dengan amoniak akan menghasilkan gugus Si-NH₂ dan silanol, sedangkan reaksi dengan metanol akan menghasilkan gugus silanol dan Si -O-CH₃. Menurut El Shafei (2000 ; 40), ada beberapa jenis gugus silanol, yaitu gugus silanol tunggal terisolasi, gugus silanol yang berdekatan satu sama lain dan dua gugus silanol yang terikat pada satu atom Si. Gugus silanol yang berdekatan satu sama lain disebut *vicinal silanol* atau *vicinol*, sedangkan dua gugus silanol yang terikat pada satu atom Si disebut *geminal silanol* atau *geminol*. Berdasarkan data kristalografi, jarak antar gugus silanol terisolasi adalah sekitar 5 Å. Jika jarak antara dua gugus silanol tersebut lebih dari 3,1 Å, maka tidak dapat terjadi ikatan hidrogen. Adanya ikatan hidrogen yang kuat antara gugus silanol satu dengan yang lain akan terjadi jika jaraknya kurang dari 3,1 Å (antara 2,4 – 2,8 Å). Vicinol adalah dua gugus silanol dengan jarak kurang dari 2,8 Å. Berdasarkan pada beberapa data ini, dapat diperkirakan bahwa pada proses modifikasi terhadap silika gel yang sudah jadi, kapasitas modifier akan dipengaruhi oleh banyaknya gugus silanol. Kecuali itu juga dipengaruhi oleh banyaknya gugus siloksan yang aktif, yang juga akan mengalami interaksi chemisorpsi dengan air menghasilkan gugus silanol. Silika Adanya gugus silanol pada permukaan akan interaksi dengan molekul air. Akibatnya air akan mengadakan deaktivasi pada permukaan silika gel, sehingga pada proses pemisahan menjadi lemah karena daya

retensinya menurun (Scott, 1993; 139). Dalam rangka memperbaiki sifat dan untuk perluasan pemanfaatan, maka perlu dilakukan proses modifikasi.

Berbagai Metoda Modifikasi Silika Gel dan Karakterisasinya

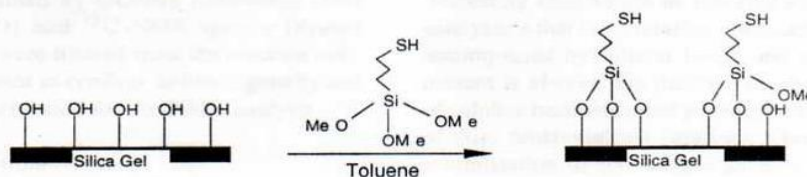
Modifikasi permukaan silika gel berhubungan dengan keseluruhan proses yang bertujuan untuk mengubah komposisi kimia pada permukaan. Proses modifikasi adalah dengan mengubah gugus $-Si-OH$ menjadi $-Si-OM$.dimana M adalah beberapa spesies baik sederhana ataupun kompleks selain H(El Shafei, 54). Modifikasi akan mempengaruhi secara signifikan terhadap proses adsorpsi. Menurut Jal,dkk (2004; 1011), berdasarkan jenis senyawa yang digunakan, modifikasi silika gel dapat dibedakan menjadi dua jenis, yaitu organofungsionalisasi jika zat pemodifikasinya adalah gugus organik dan anorganofungsionalisasi jika gugus yang terikat pada permukaan adalah senyawa organologam atau oksida logam.Dinyatakan juga bahwa permukaan silika gel dapat dimodifikasi dengan perlakuan fisik(*physical treatment*) atau dengan perlakuan kimia (*chemical treatment*). Perlakuan fisik dapat berupa proses termal atau hidrotermal , yang bertujuan untuk mengubah perbandingan konsentrasi gugus silanol dan siloksan. Modifikasi dengan perlakuan kimia bertujuan mengubah karakteristik permukaan silika gel Modifikasi gugus fungsi pada permukaan silika gel dapat dilakukan dengan berbagai teknik, antara lain (Jal,dkk,2004;1011)

1.Melalui impregnasi.:

Impregnasi berkaitan dengan adanya interaksi fisik antara bahan pemodifikasi dengan permukaan padatan, baik dengan cara memasuki pori padatan atau dengan interaksi adhesif atau elektrostatis.Proses impregnasi ini preparasinya mudah. Namun demikian proses ini bukanlah cara yang sesuai untuk adsorpsi yang dilakukan dalam medium air, terutama jika digunakan molekul organik yang larut dalam proses pelarutan. Pada proses impregnasi ikatan yang terjadi merupakan ikatan fisik sehingga tidak dapat digunakan berulang – ulang karena ligan kurang stabil dan dapat mudah lepas kembali

2.Modifikasi dengan pembentukan ikatan kovalen.

Tekniknya dapat dilakukan dengan berbagai proses, antara lain proses imobilisasi pereaksi silan dan proses sol – gel. Molekul – molekul organik yang akan membentuk khelat dengan ion biasanya terikat pada permukaan silika melalui proses silanisasi yang melibatkan pembentukan ikatan kovalen. Meskipun demikian beberapa gugus pembentuk khelat dengan ion tidak mengandung gugus fungsi yang reaktif dan sesuai untuk proses silanisasi pada permukaan. Apabila dijumpai keadaan ini, maka perlu adanya senyawa pendukung atau penghubung, yaitu pereaksi silan. Proses silanisasi ini dilakukan terhadap silika gel, biasanya dilakukan dalam suasana non air. Contoh berikut merupakan .modifikasi dengan spesies yang mengandung gugus merkapto , yaitu dengan mereaksikan merkaptopropiltrimetoksisisilan dengan salah satu jenis silika, yaitu aerosil dalam media toluena (Tertykh dan Yanishpolski, 2000 dan Shylesh,dkk,2004) Persamaan reaksinya sebagai berikut (Shylesh, 2004, 220)



Apabila dikehendaki spesies yang mengandung gugus amino, maka pereaksi silan yang dipakai juga mengandung gugus amino ($-NH_2$), demikian juga untuk spesies hasil modifikasi yang lain pereaksi silan yang dipakai menyesuaikan.

Imobilisasi dengan cara di atas memiliki beberapa kelemahan antara lain efektifitas pengikatan gugus rendah dan kondisi reaksi harus bebas air.

Cara lain adalah dengan proses sol – gel. Pada proses modifikasi dengan cara ini reaksi dilakukan bukan dengan silika gel , tetapi dilakukan terhadap bahan dasar pembentuk silika gel, yang lazim disebut silika prekursor. Sebagai silika prekursor dapat dipakai senyawa silikat anorganik maupun organosilan. Proses modifikasi dilakukan pada saat pembentukan gel. Modifier atau pereaksi yang akan mensubstitusi gugus silanol ditambahkan pada silika prekursor pada saat

proses pembentukan gel, bukan setelah terjadi silika gel. Pada proses ini akan dihasilkan senyawa yang mengandung gugus siloksan, silanol serta gugus silika termodifikasi yang diberi notasi –Si-OM.

Sebagai modifier baik pada metode impregnasi, silanisasi maupun proses sol gel, antara lain dapat disebutkan

1. Merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTS) untuk mendapatkan gugus merkapto atau –SH sebagai pengganti –Si-OH.
2. Aminopropiltrimetoksisilan (APTS) untuk mendapatkan gugus amino atau –NH₂ sebagai pengganti –Si-OH.
3. Kloropropiltrimetoksisilan (CPTS) untuk mendapatkan gugus kloro atau –Cl sebagai pengganti – Si-OH.
4. Modifier yang bukan pereaksi silan, seperti asam -1 amino 2 hidroksi 4 naftalena disulfonat. Pada proses modifikasi dengan pereaksi ini memerlukan pereaksi silan lain sebagai perantara atau jembatan penghubung. Untuk kepentingan ini biasanya dipakai glisidoksisilpropiltrimetoksisilan (GPTMS).

Apabila dikehendaki modifikasi yang disertai dengan pengaturan struktur, porositas serta luas permukaan, maka pada proses modifikasi ditambahkan suatu senyawa sebagai *template*. Sebagai *templating agent* antara lain (Sukalyan, dkk,2008;2), surfaktan, garam – garam kompleks, dan senyawa polimer seperti polistirena. Sebagai contoh , antara lain : senyawa triblock kopolimer dengan nama dagang Pluronic 123, CTAC

(cetyltrimethylamonium klorida), CTAB (cetyltrimethylamonium bromida) dan sebagainya. Pada akhir proses *template* ini dipisahkan secara ekstraksi.

Peneliti yang lain, yaitu Jal,dkk (2004;174) melakukan pengaturan struktur silika gel dengan cara mencampurnya dengan larutan NaOH sambil diaduk selama 2 hari, dan hasilnya ditambah asam sulfat pekat bertetes – tetes sampai terbentuk gel dengan pH pada kisaran 7,5 – 8,5. Hasilnya setelah dicuci dan dikeringkan adalah silika nanopartikel.

Keberhasilan proses modifikasi dapat diketahui dengan mengadakan analisis memakai berbagai macam metoda, misalnya spektrofotometri FTIR yang dapat menunjukkan jenis gugus fungsi pada suatu senyawa pada spektranya. Pola spektra absorpsi dari silika gel menunjukkan pita lebar dengan puncak pada bilangan gelombang 3427,3 cm⁻¹ merupakan pita absorpsi vibrasi gugus - OH pada silanol. Absorpsi pada 1083,9 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur asimetri dari –Si-O pada siloksan (silverstein, 1981;169). Absorpsi pada 968,2 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O pada silanol. Vibrasi tekuk gugus –OH pada silanol ditunjukkan pada bilangan gelombang 1622 cm⁻¹ dan vibrasi tekuk dari gugus siloksan (Si-O-Si) ditunjukkan dengan pita serapan pada 418,5 cm⁻¹. Secara umum pita absorpsi yang muncul pada spektra silika gel menunjukkan bahwa gugus – gugus fungsi pada silika gel tersebut adalah silanol atau Si-OH dan siloksan atau Si-O-Si. Setelah proses modifikasi berhasil, maka pola spektra akan mengalami beberapa perubahan. Pada modifikasi dengan gugus merkapto, jika dibandingkan dengan spektra infra merah silika gel, ternyata ada beberapa puncak absorpsi yang tidak timbul pada spektra infra merah silika gel. Pita absorpsi yang timbul pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur –OH dari silanol, sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 920 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur Si-O dari silanol. Adanya pita absorpsi pada bilangan gelombang sekitar 400 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk gugus siloksan atau Si-O-Si.. Hal ini menunjukkan bahwa pada silika termodifikasi merkapto masih terdapat gugus silanol dan siloksan. Munculnya puncak baru pada bilangan gelombang sekitar 2950 – 2850 cm⁻¹ memberikan indikasi adanya vibrasi ulur –C-H (Arakaki,dkk 2000; 371 dan Margolese, dkk 2000; 2451) untuk indikasi adanya vibrasi –C-H dari rantai propil. Pita absorpsi pada bilangan gelombang sekitar 1400 cm⁻¹ merupakan indikasi adanya vibrasi –C-C- dari rantai CH₂ pada gugus propil. Pita absorpsi lemah yang muncul pada bilangan gelombang sekitar 2500 cm⁻¹ merupakan indikasi adanya gugus –SH, karena merupakan frekuensi vibrasi –SH.(Margolese dkk ,2000; 2451 dan Airoidi dkk , 2001;931) . Demikian juga yang akan terjadi pada modifikasi dengan pereaksi yang lain, akan terjadi perbedaan antara silika termodifikasi dengan silika gel, dan untuk masing – masing modifier akan memberikan perbedaan spektra yang karakteristik.

Karakterisasi untuk mengetahui struktur morfologi dapat dilakukan secara SEM (Scanning Electron Microscopy) sedangkan untuk mengetahui komposisi unsur dapat dilakukan

dengan analisis secara EDX (Energi Dispersif sinar X). Berdasarkan hasil analisis ini dapat diketahui bahwa jenis dan jumlah unsur penyusun silika gel dan hasil modifikasinya adalah berbeda.

Karakterisasi lain dapat dilakukan dengan difraksi sinar X yang akan menunjukkan kristalinitas senyawa, dan juga hasil pengaturan struktur. XPS atau spektroskopi fotoelektron sinar X untuk mengetahui komponen dan posisinya, analisis termogravimetri untuk mengetahui pengaruhnya pada pemberian kenaikan suhu terhadap komponen senyawa, dan sebagainya. Untuk mengetahui luas permukaan serta porositas dapat dilakukan analisis adsorpsi desorpsi N₂ diikuti perhitungan dengan model BET dan BJH.

Pemanfaatan Berbagai Macam Senyawa Silika

Pemanfaatan silika gel secara umum adalah sebagai penjerap uap air pada penyimpanan berbagai bahan yang bersifat higroskopis. Pada pemanfaatan ini dapat dipakai silika gel yang sebelumnya telah dipanaskan untuk menghilangkan air dalam pori. Demikian juga pemanfaatan lain, yaitu sebagai fasa diam pada analisis kromatografi, diperlukan proses pemanasan dan pembentukan butir dengan ukuran sama dengan cara digerus dan diikuti pengayakan dengan ukuran tertentu.

Pada modifikasi gugus fungsinya sudah bertambah, karena sebagian gugus silanol atau –Si-OH berubah menjadi gugus fungsi yang lain. Adanya gugus yang lain, diharapkan dapat memberi nilai tambah antara lain interaksinya pada proses penjerapan atau adsorpsi, tidak hanya dengan proses pemerangkapan saja. Adanya gugus lain yang merubah sifat lunak atau kerasnya basa ini memungkinkan terjadinya adsorpsi dengan cara pembentukan kompleks dengan ion logam. Apabila gugus penggantinya bersifat ionik, adsorpsi dapat terjadi dengan cara pertukaran ion. Oleh karena itu modifikasi ini memungkinkan adanya interaksi dengan ion – ion logam yang sifat keras lunaknya sesuai. Adsorpsi pada silika gel yang sudah mengalami modifikasi dengan ion – ion logam ini dapat diterapkan pada proses pemisahan ion logam dalam suatu larutan, seperti limbah industri ataupun perairan ataupun untuk prekonsentrasi dalam suatu proses analisis. Hal ini berarti bahwa modifikasi pada silika gel dapat meningkatkan manfaat.

Modifikasi yang diikuti pengaturan struktur dan luas permukaan akan lebih memperluas pemanfaatan. Hamoudi dan Kaliagiune (2003; 196) telah memakai surfaktan CTAC atau cetyltrimethylamonium klorida pada pembuatan senyawa silika termodifikasi. Hasilnya adalah senyawa kubus mesostruktur yang mempunyai luas permukaan yang tinggi (950 m²/gram). Tingginya luas permukaan ini memungkinkan senyawa tersebut dipakai sebagai katalis. Pemanfaatan sebagai katalis ini juga telah diteliti oleh Djekie, dkk (2007) dan masih dikembangkan oleh peneliti yang lain sampai sekarang.

Penutup

Adanya kemungkinan modifikasi dan juga pengaturan struktur pada silika gel dapat memperluas bidang pemanfaatan. Sampai saat ini masih dikembangkan berbagai upaya untuk melakukan modifikasi dengan berbagai pereaksi . Hal ini merupakan tantangan untuk melakukan penelitian dalam rangka lebih memperluas lagi bidang pemanfaatannya di masa datang

DAFTAR PUSTAKA

- Claudio Airoidi dan Luiza N.H.Arakaki (2001), Immobilization of Ethylenesulfide on Silica Surface through Sol Gel Process and Some Thermodynamic Data of Divalent Cation Interactions, *Polyhedron, Volume 20*, Sao Paulo, Pergamon
- D. Margolese, J.A.Melero, S.C.Christiansen, B.Fchmelka dan G.D.Stucky (2000), Direct Synthesis of Ordered SBA -15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups, *Chem. Mater. Volume 12*, Santa Barbara, Mat. Research Lab
- Ishizaki,K, Komarneni,S dan Nanko, M, (1998), Porous Materials, Process Technology and applications, London, Kluwer Ac.Publ.

- Luiza N.H. Arakaki dan Claudio Airoidi (2000), Ethylenimine in the Synthetic Routes of a New Silylating Agent : Chelating Ability of Nitrogen and Sulfur Donor Atoms After Anchoring onto the Surface of Silica Gel, *Polyhedron, Volume19*, Sao Paulo, Pergamon
- Oscik,J (1982), Adsorption, new York. John Wiley & Sons
- P.K.Jal, Sudarshan,M, A.Saha, S.Patel, B.K.Mishra (2004) Synthesis and Characterization of Nanosilica Prepared by Precipitation Method, *Colloids and Surfaces, Volume 240*, 174
- P.K.Jal, S. Patel dan B.K.Mishra (2004), Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Group for Extractive Concentrations of Metal Ions, *Talanta, Volume 62*, Jjioti Vihar, Elsevier
- S. Hamoudi and S. Kaliaguine (2003), Sulphonic Acid Functionalized Periodic Mesoporous Organosilica, *Microporous Mesoporous Materials Vol 59*, Quebec, Elsevier.
- Silverstein, Bassler dan Morrill (1981), *Spectroscopic Identification of Organic Compound*, 4 th Ed, New York, John Wiley & Sons
- Sukalyan Dash, Soumyashri Mishra, Sabita Patel, dan Bijay K.Mishra (2008), Organically Modified Silica: synthesis and Application due to Its Surface Interction with Organic molecules,*Advance in Colloid and Interface Science, Volume XX*, Burla, Elsevier.
- T. Djekie, A.G.J.Van der Ham, A.B. de Haan (2007) Evaluation of Functionalized Silica's for the Adsorptive Recovery of Homogeneous Catalysts through Interaction with the Metal Centre, *Journal of Chromatography, Volume 1142*, Eindhoven, Elsevier.