

**LAPORAN AKHIR
PENELITIAN DISERTASI DOKTOR**



**SILIKA GEL TERMODIFIKASI AMINE
DARI ABU BAGASSE SEBAGAI ADSORBEN CO₂**

Tahun ke 1 dari rencana 1 tahun

Oleh :

**Ketua Peneliti : Nanik Astuti Rahman, ST. MT
NIDN : 0729017501**

INSTITUT TEKNOLOGI NASIONAL MALANG

November 2014

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Silika Gel Termodifikasi Amine Dari Abu Bagasse Sebagai Adsorben CO₂

Peneliti / Pelaksana

Nama Lengkap : Nanik Astuti Rahman, ST. MT

NIDN : 0729017501

Jabatan Fungsional : Lektor

Program Studi : Teknik Kimia

Nomor HP : 081230795225

Alamat surel : nanik_ar29@yahoo.com

Perguruan Tinggi : Institut Teknologi Nasional Malang

Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 1 tahun

Biaya Tahun Berjalan : Rp. 40.000.000,-

Biaya Keseluruhan : Rp. 40.000.000,-

Malang, 28 November 2014

Mengetahui,
Ketua LPPM-ITN Malang

Ketua,

Ir. Drs. Eko Edy Susanto, MT
NIP. 195703221982111001

Nanik Astuti Rahman, ST.,MT
NIP.P. 1030400391

RINGKASAN

Bagasse merupakan limbah padat hasil pengolahan gula. Jumlahnya cukup banyak dan selama ini digunakan sebagai bahan bakar pada stasiun penguapan. Sisa hasil pembakaran bagasse berupa abu bagasse, ternyata mengandung silika yang cukup besar (>50%). Hal ini menjadikan abu bagasse potensial dijadikan raw material silika gel. Silika gel sudah banyak diaplikasikan dalam industri, seperti misalnya sebagai penyangga katalis, industri farmasi, adsorben dan sebagainya.

Tim peneliti di laboratorium kami telah berhasil mensintesis silika gel dari abu bagasse dan sudah diaplikasikan sebagai desikan pengering udara dan penjernihan air. Penelitian ini merupakan pengembangan dari penelitian sebelumnya. Dalam penelitian ini kami mengembangkan adsorben dari abu bagasse untuk menyerap gas karbondioksida. Hal ini dilakukan dengan memodifikasi silika gel dengan gugus amine sehingga didapatkan adsorben yang selektif terhadap gas karbondioksida.

Pada laporan kemajuan ini dilaporkan sintesis silika gel termodifikasi amine menggunakan metode *post synthesis grafting*. Untuk memperbesar jumlah muatan amine yang berhasil memodifikasi silika gel dilakukan modifikasi proses dengan menambahkan PEG (*Poly Ethylene Glycol*). Hasil penelitian didapatkan silika gel yang mempunyai surface area, diameter pori dan volume pori masing-masing adalah 620.798 m²/g, 3.8 nm dan 0.41 cm³/g dengan loading amine sebesar = 0,504 mmol γ -aminopropyl/g sampel.

Proses modifikasi silika gel dengan metode *post synthesis grafting* membutuhkan waktu yang cukup lama karena melalui dua proses yaitu sintesis silika gel yang dilanjutkan dengan modifikasi dengan gugus amine. Jumlah pelarut yang dibutuhkan cukup banyak. Untuk meminimalisasi hal ini dilakukan modifikasi dengan metode *in-situ*.

Pada metode *in-situ* proses sintesis silika gel dan modifikasi silika gel dengan gugus amine dilakukan secara bersamaan. Hal ini dilakukan dengan mencampurkan sodium silikat dengan APTS (*amino propyltrietoksisilan*) sebagai sumber amine. Sodium silikat dan APTS tidak bisa bercampur sehingga dilakukan modifikasi proses dengan menambahkan ko-pelarut etanol. Dipilih etanol karena etanol larut dalam air dan APTS larut dalam etanol. Silika-amine yang dihasilkan dengan metode *in-situ* mempunyai loading amine lebih besar dibandingkan dengan metode *post synthesis* grafting yaitu sebesar 1.13 mmol γ -aminopropyl/g sampel, dengan demikian adsorben berbasis silika gel dari abu bagasse dengan modifikasi gugus amine telah berhasil dilakukan dan siap untuk diaplikasikan sebagai adsorben gas CO₂. Hasil analisa menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi adsorben adalah sebesar 0.43 mmol CO₂/g sampel.

PRAKATA

Kami memanjatkan syukur ke hadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga kami dapat menyelesaikan penelitian ini dengan hasil yang baik. Penelitian ini merupakan sebagian dari disertasi kami, dimana keberhasilan dari tahap ini menjadi langkah untuk mencapai keseluruhan dari penelitian disertasi.

Untuk mendapatkan adsorben yang murah, ramah lingkungan dan selektif terhadap gas CO₂ perlu dilakukan modifikasi proses, yaitu dengan mencangkok gugus amine ke permukaan silika. Sebelumnya kami memodifikasi permukaan silika dengan metode *post synthesis grafting*. Proses ini memerlukan waktu lama, jumlah pelarut yang cukup banyak dan jumlah amine yang berhasil dicangkok juga tidak terlalu besar. Untuk itu kami mengembangkan proses modifikasi dengan metode in-situ, sehingga dari hasil penelitian ini didapatkan adsorben yang selektif terhadap CO₂ dengan proses yang lebih singkat dan *loading* amine yang lebih besar.

Kami mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah banyak membantu dalam pelaksanaan penelitian kami ini. Kami juga mengucapkan terima kasih kepada DP2M DIKTI yang telah mendanai penelitian ini.

Malang, November 2014
Peneliti

DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN	1
RINGKASAN	2
PRAKATA	4
DAFTAR ISI	5
DAFTAR GAMBAR	6
BAB 1. PENDAHULUAN	7
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	10
BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN	20
BAB 4. METODE PENELITIAN	21
BAB 5. HASIL DAN PEMBAHASAN	23
BAB 6. KESIMPULAN DAN SARAN	36
DAFTAR PUSTAKA	38
LAMPIRAN	41

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Peta jalan penelitian	9
Gambar 2. Skema modifikasi permukaan silika dengan gugus amine menggunakan cara grafting	13
Gambar 3. Skema modifikasi gugus amine dengan <i>direct co-condensation</i> ...	15
Gambar 4. Klasifikasi Adsorpsi Isotherm Menurut IUPAC	17
Gambar 5. Klasifikasi Hysterisis loop	18
Gambar 6. Skema reaksi gas karbondioksida dengan gugus amine.....	19
Gambar 7. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada silika dan distribusi ukuran pori silika gel yang disintesis dengan metode pertukaran ion pada berbagai kondisi: [a] pH 5, [b] pH 6 dan [c] pH 7	24
Gambar 8. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada silika dan distribusi ukuran pori silika gel yang disintesis dengan metode pengasaman pada berbagai kondisi : [a] pH 5, [b] pH 6 dan [c] pH 7	25
Gambar 9. Spektra FTIR silika gel tanpa template dengan metode pertukaran ion; [a] sebelum dan [b] setelahgrafting	26
Gambar 10. Spektra FTIR silika gel tanpa template dengan metode pengasaman ; [a] sebelum dan [b] setelahgrafting.....	26
Gambar 11. Kurva isotherm adsorpsi-desorpsi N ₂ dan kurva distribusi silika-amine	29
Gambar 12. Analisis spectra FTIR.....	30
Gambar 13. Analisis TGDTA silika-amine	31
Gambar 14. Reaksi pemuatan amine ke silika	32
Gambar 15. Pencitraan SEM silika-amine dengan menggunakan (a) HCl; (b) tartrat dengan perbesaran 50.000x.....	33
Gambar 16. Kurva hasil FTIR silika-amine.....	34
Gambar 17. Kurva pengaruh surface area silika-mine terhadap jumlah amine tercangkok	34

BAB I

PENDAHULUAN

Bagasse merupakan limbah padat dari proses pembuatan gula ($\pm 30\%$ dari kapasitas giling). *Bagasse* yang berlimpah tersebut umumnya dimanfaatkan sebagai bahan bakar pada *boiler*. Hasil pembakaran *bagasse* menghasilkan abu. Apabila abu yang jumlahnya banyak tersebut tidak dikelola dengan baik akan menimbulkan masalah lingkungan yang serius.

Belum banyak usaha yang telah dilakukan untuk memanfaatkan abu *bagasse* ini. Hasil analisa menunjukkan bahwa abu *bagasse* kaya akan silika ($\pm 51\%$). Oleh karena itu, bahan ini bisa menjadi bahan baku yang ekonomis untuk membuat silika gel atau bahan maju berbasis silika.

Affandi dkk [1] telah berhasil mengekstraksi silika dari abu *bagasse* dengan metode ekstraksi basa menjadi silika gel. Silika gel tersebut telah dimanfaatkan sebagai *dessicant* untuk pengering udara dan adsorben untuk menjernihkan air. Ekstraksi tersebut dilakukan dengan memanfaatkan sifat kelarutan silika yang unik. Kelarutan silika sangat rendah pada $\text{pH} < 10$ dan naik dengan tajam ketika $\text{pH} > 10$.

Dengan memanfaatkan sifat kelarutan diatas, silika dapat diekstraksi dengan larutan basa. Pengasaman kembali larutan hasil ekstraksi menghasilkan presipitat silika yang apabila dibiarkan dalam waktu yang cukup lama akan menghasilkan gel. Proses seperti ini umumnya disebut sebagai proses sol-gel. Dengan ekstraksi fasa cair ini jelas bahwa energi yang dibutuhkan jauh lebih rendah daripada proses komersial yang ada, reaksi padat-padat pada $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Permukaan silika gel yang kaya akan gugus silanol memungkinkan silika dapat dimodifikasi dengan gugus fungsi lain untuk tujuan tertentu. Silika gel yang dimodifikasi dengan gugus fungsi organik mempunyai karakteristik adsorben yang baik, yaitu kapasitas adsorpsi besar, stabilitas kimia yang tinggi, selektifitas tinggi, sehingga material ini sangat luas penggunaannya, misal modifikasi silika gel dengan ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) dan diethylene triamine

pentaacetic acid (DTPA) untuk menghilangkan Co^{2+} dan Ni^{2+} dari limbah industri [Repo dkk, 2009], dengan γ -aminopropyltriethoxysilane (APTS) untuk penghantar obat [Manzano dkk, 2008], dengan 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine untuk adsorpsi Hg^{2+} [Puanngam and Unob, 2008], dengan alkil yang disubstitusi dengan gugus amine (-RNH) untuk adsorben logam Ag^+ dan Cu^{2+} dari larutan [Lam dkk, 2008], dengan 2-aminothiazole (SIAMT-CE) untuk mengadsorpsi logam berat Hg^{2+} dan sebagai *preconcentration agent* dalam *chemically modified graphite paste electrode* (CMGPE) [Filho dkk, 2006], dengan Ag untuk adsorben hidrokarbon benzene, toluene dan *p*-xylene [Hernandez and Velasco, 2004].

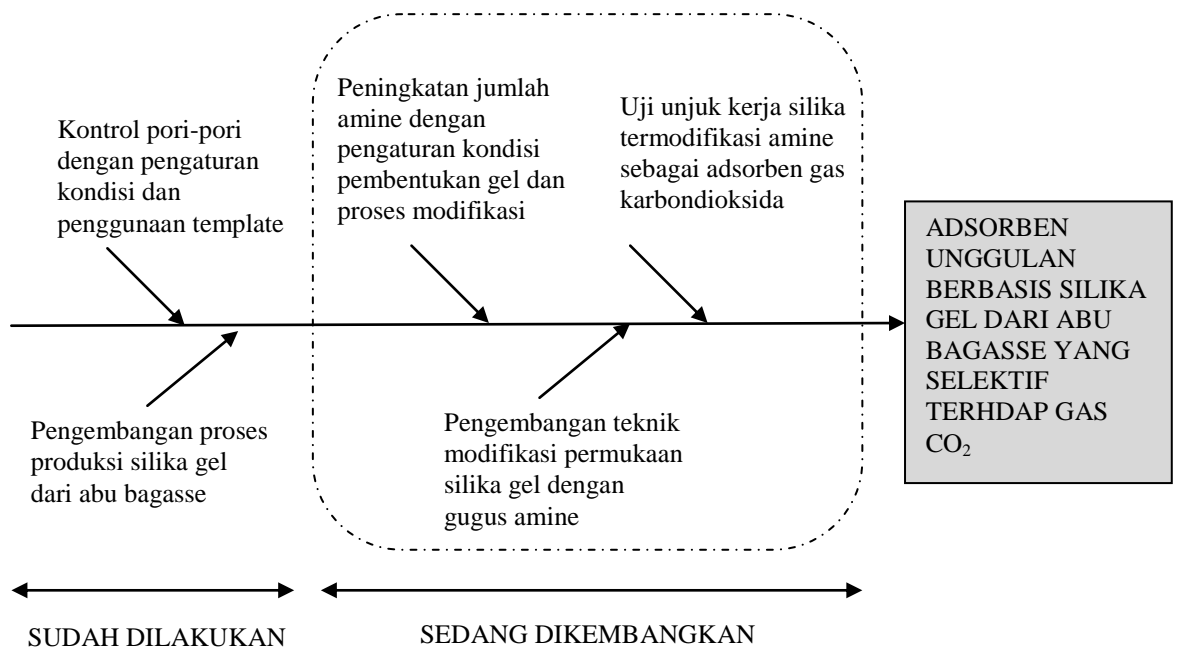
Salah satu yang menarik dari modifikasi silikagel adalah penggantian gugus silanol dengan gugus amine [Huang & Yang, 2003; Knowles dkk, 2005; Harlick & Sayari, 2007]. Silika tercangkok gugus amine memiliki potensi yang sangat besar sebagai adsorben untuk pemisahan gas asam (CO_2 dan H_2S) dari gas alam dan biogas [Huang & Yang, 2003]. Metode yang digunakan untuk modifikasi silika dengan gugus amine adalah dengan mencangkokkan gugus amine setelah silika gel terbentuk (*post-grafting*). Metode ini membutuhkan waktu yang sangat lama, jumlah pelarut yang banyak dan efektifitas rendah [Hoffman dkk, 2006].

Beberapa peneliti mencoba mengusulkan metode in-situ untuk mengatasi kendala metode *post-grafting* [Rahman dkk, 2009; Lou dkk, 2011]. Dalam metode ini modifikasi dilakukan bersamaan dengan reaksi hidrolisis dan kondensasi untuk membentuk gel. Metode ini mudah dilakukan untuk precursor yang menggunakan pelarut alkohol seperti tetraethylorthosilicate (TEOS) karena senyawa pemodifikasi, γ -aminopropyltriethoxysilane (APTS), juga larut dalam alkohol. Akan tetapi, bila digunakan sodium silikat sebagai sumber silika, metode diatas tidak dapat langsung digunakan. Hal ini karena APTS tidak larut dalam air. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi proses untuk memodifikasi permukaan silika gel dengan gugus amine menggunakan precursor sodium silikat.

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan teknik pencangkokkan silika dengan gugus amine dengan metode in-situ menggunakan larutan sodium silikat dari abu *bagasse*. Metode yang diusulkan adalah dengan menggunakan ko-pelarut

etanol. Dalam hal ini APTS dilarutkan dalam etanol dan kemudian baru ditambahkan ke dalam larutan sodium silikat.

Untuk memberikan gambaran penelitian yang sedang dilakukan dan arah perkembangan selanjutnya, ditunjukkan dalam peta jalan penelitian seperti pada gambar 1.



Gambar 1. Peta jalan penelitian

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Silika

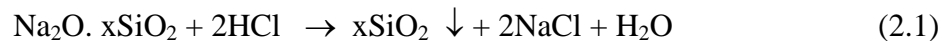
Silika merupakan senyawa logam oksida yang banyak terdapat di alam, namun keberadaannya di alam tidak dalam kondisi bebas melainkan terikat dengan senyawa lain, baik secara fisik maupun kimia. Senyawa kimia “*silicon dioxide*” atau juga disebut sebagai “silika” mempunyai susunan kimia SiO_2 . Silika di alam dijumpai dengan bermacam-macam bentuk, diantaranya termasuk quartz dan opal.

Silika gel atau precipitated silika sudah banyak digunakan aplikasinya dalam dunia industri karena sifat dan morfologinya yang unik, yang meliputi antara lain : luas permukaan dan volume porinya yang besar, dan kemampuan untuk menyerap berbagai zat seperti air, oli dan bahan radioaktif, penggunaan ini misalnya: untuk pasta gigi, bir (pemrosesan bir), pelapisan kertas (*paper coating*), desikan, *antiblocking agent*, farmasi. Tetapi pada penggunaan tertentu misalnya untuk: katalis, adsorben, maupun untuk penggunaan dalam *drug delivery system*, diperlukan silika dengan spesifikasi tertentu sehingga dipakai template dalam sintesa untuk memperoleh silika dengan struktur pori sesuai yang diinginkan.

Berdasarkan ukuran pori – pori yang utama, IUPAC mengklasifikasikan material berpori menjadi 3 kelas: (1) *microporous*, dengan ukuran pori < 2.0 nm, (2) *mesoporous*, dengan ukuran pori 2 - 50 nm, (3) *macroporous*, dengan ukuran pori > 50 nm [Dong, 2002].

2.2. Sintesis Silika Gel

Silika gel pada umumnya dibuat dengan mereaksikan sodium silikat dengan asam (HCl). Reaksi pembentukan silika gel (reaksi netralisasi) dapat dilihat sebagai berikut [Iler, 1979] :



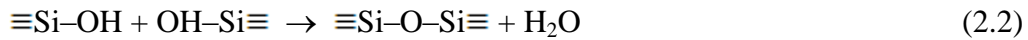
Proses tersebut di atas tidak membutuhkan energi yang tinggi karena proses dapat berlangsung pada suhu kamar. Metode ini cocok diterapkan untuk mengekstrak silika dalam abu bagasse. Berdasarkan analisis XRD yang menunjukkan bahwa silika dalam abu bagasse merupakan silika amorf. Karena fasanya amorf memungkinkan silika dalam abu bagasse bisa diekstraksi dengan basa. Dengan penambahan asam akan menghasilkan presipitat silika dan apabila dibiarkan dalam waktu yang cukup lama akan menghasilkan gel. Pada tahun 2009, Affandi dkk berhasil mensintesis silika gel dari abu bagasse dengan proses ekstraksi basa.

Silika gel dapat pula dibuat melalui proses sol-gel. Proses sol - gel merupakan proses larutan multiguna yang pada awalnya digunakan untuk pembuatan material inorganik seperti keramik dan bahan gelas dengan kemurnian dan homogenitas yang tinggi. Pada umumnya, proses ini melibatkan transisi sistem dari liquida (sol) ke dalam fase solid (gel). Proses sol - gel biasanya dibagi dalam beberapa tahapan, yaitu: pembuatan larutan, pembentukan sol, pembentukan gel, *ageing*, pengeringan, dan densifikasi [Dorcheh dkk, 2008].

Dalam proses sol-gel, *precursor* mengalami beberapa tahapan reaksi, yaitu: reaksi polimerisasi untuk kemudian membentuk suspensi koloid atau sol, selanjutnya partikel (suspensi) mengalami kondensasi membentuk fase baru yang disebut gel. Dalam tahapan ini molekul makro *solid* terdispersi dalam *solvent*. Tahap kondensasi terjadi dalam larutan encer *monosilicic acid*. Sedangkan tahap pembentukan polimerisasi silika dibedakan menjadi 2(dua) kondisi, yaitu: pada $\text{pH} > 7$ dan pada $\text{pH} < 7$. Pada kondisi $\text{pH} > 7$, tanpa kehadiran garam, akan terjadi "Ostwald ripening", dimana partikel kecil tumbuh menjadi partikel besar dan terbentuk sol yang stabil dengan ukuran partikel antara 10-100 nm. Pada kondisi

pH < 7 atau pH 7 – 10 dengan kehadiran garam, mula-mula partikel teragregasi membentuk jaringan dan menjadi gel [Coradin dkk, 2003]. Dengan demikian kondisi pH sangat menentukan karakteristik dari silika gel yang dihasilkan.

Dalam pembuatan sol-gel silika melalui tahap kondensasi, akan terbentuk jaringan gel yang dapat dituliskan sebagai reaksi berikut:



Selanjutnya, bila gel tersebut dikeringkan pada kondisi superkritis, akan diperoleh silika gel yang mempunyai luas permukaan (pori) tinggi dan densitas rendah. Namun untuk melakukan pengeringan pada kondisi superkritis memerlukan tekanan dan suhu yang tinggi. Dan sebaliknya, apabila pengeringan gel dilakukan dengan cara pemanasan yang bekerja pada suhu rendah, dan tekanan rendah (kira-kira suhu 100 °C dan tekanan 1 atmosfer), maka akan diperoleh silika gel yang mempunyai luas permukaan relatif rendah.

2.3. Modifikasi Permukaan Silika Gel dengan Gugus Amine

Secara umum modifikasi silika mesopori dengan kelompok amine dapat dilakukan melalui 2 cara yaitu : (a) *post-synthesis grafting* dan (b) *in-situ (direct co-condensation)*

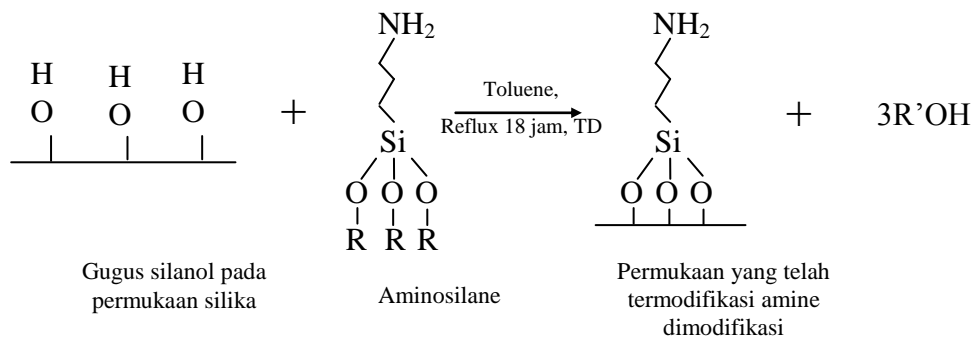
Post-synthesis grafting

Post-synthesis grafting adalah metode modifikasi dengan cara mereaksikan gugus hidroksil (gugus silanol) yang terdapat pada permukaan silika mesopori dan ligan alkoxi dari silan dalam bentuk melampirkan gugus amine pada permukaan silika mesopori, seperti yang terlihat pada gambar 2.1. [Harlick dan Sayari, 2005]. Kovalen Si-O-Si obligasi terbentuk antara silan dan gugus silanol pada permukaan silika mesopori.

Secara detail modifikasi dengan cara *grafting* kering dilakukan dengan mengaduk silika mesopori dan silan atau polimer yang mengandung gugus amine dalam pelarut (biasanya digunakan toluene) dan merefluk campuran tersebut selama 18 – 24 jam pada suhu didihnya. Silika yang sudah termodifikasi dicuci

dengan toluene dan pentane kemudian dikeringkan [Harlick dan Sayari, 2007; Zhao, dkk. 2007]. Sedangkan proses modifikasi dengan cara *grafting* basah dilakukan dengan mendidihkan silika dalam air selama 4 jam, kemudian dikeringkan selama 6 jam pada suhu kamar. Silika yang sudah kering dicampur dengan aminosilane dan direfluk dalam toluene selama 18 jam pada titik didihnya. Silika yang sudah termodifikasi dicuci dengan toluene dan dikeringkan [Huang, 2003; Harlick dan Sayari, 2006; Hiyoshi dkk, 2005].

Secara konseptual, prosedur *grafting* kering dapat dianggap sebagai reaksi antara permukaan hidroksil kelompok dan ligan alkoksi dari silan senyawa, yang menyebabkan pembentukan lapisan permukaan ditambatkan dengan fungsi amine. Dengan demikian, diasumsikan bahwa semua ligan alkoksi idealnya akan bereaksi dengan permukaan hidroksil kelompok untuk membebaskan alkohol yang sesuai, yang mengarah ke pembentukan $(\text{SiO})_3\text{Si-R}$, reaksi ini harus terjadi dengan perbandingan tiga kelompok permukaan OH per silan senyawa yang dicangkokkan. Namun, hal ini sering tidak tercapai, satu atau dua kelompok alkoksi per silan mungkin tidak bereaksi, seperti terlihat pada gambar 2.1. Untuk mereaksikan ligan alkoksi bebas dan menyelesaikan cakupan permukaan, maka ditambahkan air ke bahan pendukung untuk menghasilkan permukaan terhidrasi. Air permukaan ini akan meningkatkan kepadatan permukaan gugus hidroksi dan menginsiasi reaksi hidrolisis kelompok alkoksi yang tidak bereaksi dengan silan bebas yang masih ada dalam fasa pelarut, dengan demikian akan memperbesar permukaan cakupan untuk amine yang akan dicangkokkan.

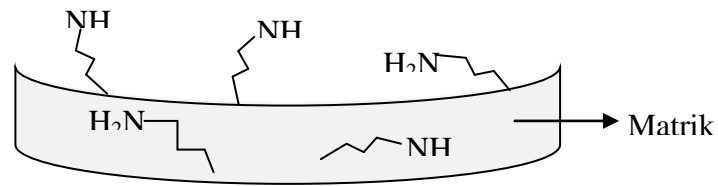


Gambar 2. Skema modifikasi permukaan silika dengan gugus amine menggunakan cara grafting

Keuntungan dari metode grafting adalah tetap terjaganya *mesostructure* setelah proses modifikasi. Namun, metode ini memiliki beberapa kekurangan. Pertama, porositas berkurang sebagai akibat dari *attaching* gugus organik ke permukaan pori dan *blocking* karena terdifusinya *modifying agent* ke dalam pori [Hoffman dkk, 2006]. Kedua, tingkat pemuatan amine terbatas disebabkan tidak banyak gugus silanol yang dapat digantikan karena proses kondensasi telah berlangsung. Ketiga, memakan waktu lama karena melibatkan dua langkah: pra-sintesis dari mesostructure material penyangga, diikuti proses grafting dengan organosilane. Keempat, kontrol atas tingkat pemuatan dan keseragaman gugus fungsi sulit untuk dicapai [Macquarrie dkk, 1999; Lim dan Stein, 1999].

In-Situ (Direct co-condensation)

Direct co-condensation adalah metode dimana gugus amine terikat secara kovalen ke matriks silika, tidak seperti modifikasi permukaan *post-synthesis grafting* [Xomeritakis dkk, 2005]. Dalam metode ini, modifikasi permukaan dilakukan bersamaan dengan pembentukan gel. Aminosilane, surfaktan dan prekursor silika dicampur bersama dan dilanjutkan proses penuaan untuk memberikan kesempatan hidrolisis dan kondensasi prekursor silika [Huh dkk, 2003]. Proses pencampuran antara aminosilane dan prekursor silika membutuhkan ko-pelarut karena precursor silika yang akan dikembangkan pada penelitian ini adalah sodium silikat yang pelarutnya air sedangkan aminosilane yang digunakan (APTS) tidak larut dalam air. Oleh karena itu dicoba untuk menggunakan ko-pelarut yang bisa melarutkan APTS dan larut sempurna dalam air. Pelarut yang sesuai untuk itu adalah etanol. Jadi, APTS dilarutkan terlebih dahulu dalam etanol baru kemudian ditambahkan ke dalam sodium silikat sampai terbentuk gel. Gel dituangkan dan dicuci berulang kali dengan etanol dan air demineral kemudian dikeringkan.



Gambar 3. Skema modifikasi gugus amine dengan *direct co-condensation*

Metode *direct co-condensasi* lebih sederhana dari *post-synthesis grafting* dalam hal pengurangan jumlah langkah sintesis dan juga memungkinkan distribusi seragam gugus fungsi tanpa memblokir pori [Sayari dkk, 2001; Xu dkk, 2005; Hoffman dkk, 2006]

Ada banyak penelitian mengenai sintesis amine yang difungsionalisasikan ke silika mesopori melalui metode *post-synthesis grafting* maupun *direct co-condensation*. Lim dan Stein [1999] menyiapkan sampel MCM-41 yang difungsionalisasikan dengan vinil melalui metode *post-synthesis grafting* dan *direct co-condensation*. Ditemukan bahwa kelompok vinil terdistribusi merata pada vinil-difungsikan MCM-41 melalui metode *direct co-condensation*, namun, tidak merata muncul di MCM-41 melalui *post-synthesis grafting*. Yokoi dkk [2004] mensintesis MCM-41 yang difungsionalisasi gugus amine dengan *direct co-condensation* dan *post-synthesis grafting*. Dari analisis unsur CHN dan titrasi argentometric yang dilakukan pada MCM-41 yang dimodifikasi monoamineorganoalkoxysilane, dengan ko-kondensasi langsung 18% dari aminosilane itu tidak termodifikasi ke permukaan, tapi dengan *post-synthesis grafting* hampir semua aminosilane hadir pada permukaan yang dimodifikasi. Distribusi homogen dari aminosilane di dinding silika diperoleh untuk silika difungsionalisasikan dengan *direct co-condensation* tetapi dengan *post-synthesis grafting* sebagian besar reaksi antara silika mesopori dan organik silan terjadi di wilayah tepi lubang, tapi ada beberapa gugus amine dalam lubang yang dalam, ini yang menyebabkan kapasitas CO₂ menjadi rendah.

2.4. Adsorpsi

Kemampuan mengadsorpsi (kapasitas adsorpsi) silika gel sebagai adsorben merupakan salah satu parameter yang penting. Untuk mengetahui kapasitas adsorpsi suatu adsorben dalam proses adsorpsi, dapat dianalisis berdasarkan kemampuan isothermis adsorpsinya. IUPAC mengklasifikasikan isotherm adsorpsi menjadi 6 tipe yang merupakan pengembangan dari klasifikasi isotherm adsorpsi oleh S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming and E. Teller (BDDT) tahun 1940. Tipe-tipe isotherm adsorpsi tersebut yaitu:

a. Tipe isotherm I

Tipe I mengindikasikan bahwa pori yang terbentuk termasuk mikropori dimana permukaan mikropori diisi oleh adsorbat sampai adsorpsi tidak terjadi kembali.

b. Tipe isotherm II

Adsorpsi pada tipe ini terjadi pada serbuk nonporous atau pada serbuk dengan diameter yang lebih besar daripada mikropori. Titik pembengkokan isothermal biasanya terjadi pada saat monolayer pertama teradsorpsi sempurna sehingga meningkatkan tekanan relatif, sedangkan lapisan kedua dan seterusnya akan sempurna sampai mencapai kejenuhan dari sejumlah lapisan yang diadsorpsi tak terbatas.

c. Tipe isotherm III

Pada prinsipnya tipe ini dikarakteristikkan dengan panas adsorpsi yang kurang dari panas pencairan adsorbat. Adsorpsi lanjutan terjadi karena interaksi adsorbat dengan lapisan yang teradsorpsi lebih besar daripada interaksi dengan permukaan adsorben.

d. Tipe isotherm IV

Tipe isotherm ini terjadi pada adsorben berpori yang memiliki pori dengan range radius sekitar 15 – 1000 angstrom (Å). Slope meningkat pada tekanan yang tinggi yang menandakan bahwa terjadi peningkatan kecepatan pengisian pori dengan adsorbat.

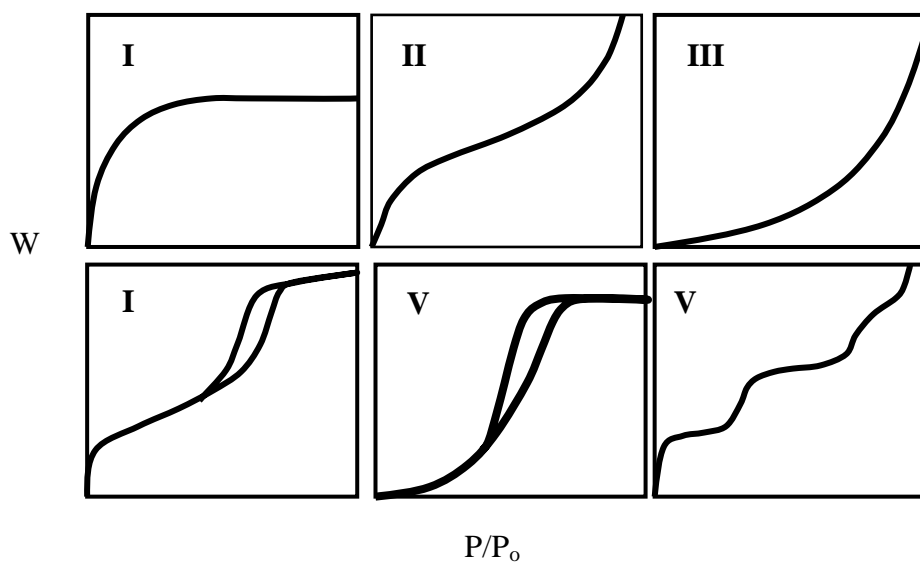
e. Tipe isotherm V

Tipe V dihasilkan dari hubungan potensial yang kecil antara adsorbat-adsorben. Tipe ini hampir sama dengan tipe III. Tipe ini mempunyai *range* jari-jari pori yang sama dengan tipe IV.

f. Tipe isotherm VI

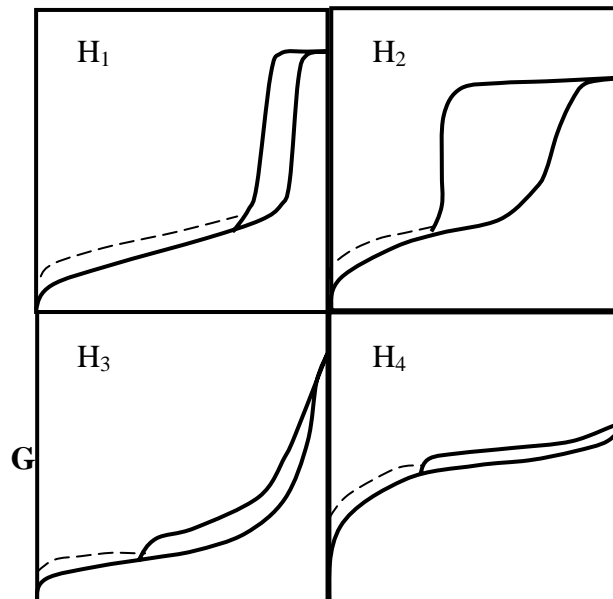
Tipe ini baru dan saat ini jarang ditemukan.

Kurva tipe isotherm adsorpsi tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Klasifikasi Adsorpsi Isotherm Menurut IUPAC

Pada Tipe IV dan V menunjukkan terjadinya histeresis. Hysteresis loop akan memberikan informasi tentang adsorben tersebut. Gambar berikut memperlihatkan jenis hysteresis loop.



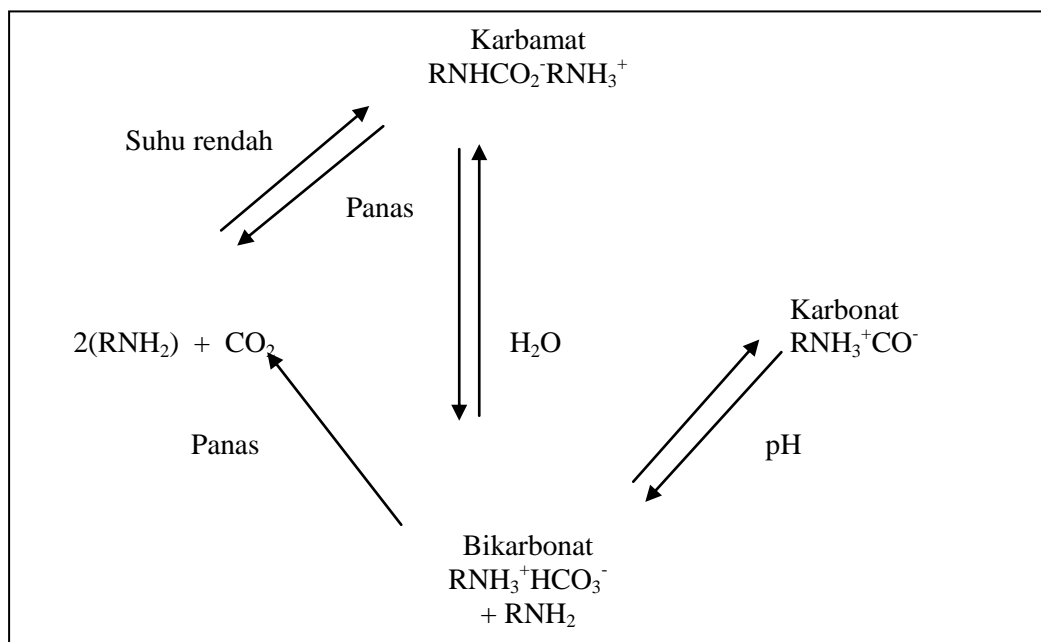
Gambar 5. Klasifikasi Hysteresis loop

Pada tipe H-1, histeresis tersebut memiliki loop yang sempit, cabang adsorpsi dan desorpsi hampir vertikal dan hampir paralel. Tipe H-1 dikaitkan dengan bahan berpori yang terbuat dari aglomerat dan memiliki distribusi ukuran pori yang sempit. Tipe H-2 loop memiliki cabang desorpsi yang luas dan jauh lebih curam dari cabang adsorpsi. Tipe H-2 bisa ditemukan pada adsorben berpori banyak dan dalam sistem distribusi ukuran pori dan bentuk pori yang luas. Hal ini terjadi pada pori-pori dengan leher sempit dan badan lebar atau bahan berpori memiliki jaringan interkoneksi pori. Tipe H-3 loop tidak menunjukkan apapun yang membatasi adsorpsi pada p/p_0 tinggi. Hal ini diyakini bahwa jenis isoterm terjadi dengan agregat partikel seperti piring sehingga menimbulkan celah berbentuk pori-pori. Tipe H-4 loop hampir horisontal dan paralel pada berbagai P/P_0 . Tipe H-4 sering dikaitkan dengan celah sempit-seperti pori-pori (Sangwichien dkk., 2002) .

2.5. Adsorpsi Karbondioksida oleh Senyawa Amine

Teknologi penangkapan gas karbondioksida dengan adsorbent silica gel yang dimodifikasi gugus amine telah banyak dilakukan. Removal gas

karbondioksida dengan amine terjadi melalui pembentukan karbamat dan bikarbonat, seperti terlihat pada gambar 2.5. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi reversible yang memungkinkan regenerasi amine, biasanya dengan cara pemanasan.



Gambar 6. Skema reaksi gas karbondioksida dengan gugus amine

Reaksi yang terjadi adalah eksotermis, maka pembentukan karbamat dan bikarbonat terjadi pada temperature rendah sedangkan disosiasi menjadi amine dan CO₂ terjadi pada suhu yang lebih tinggi.

Terinspirasi dari penggunaan larutan amine dalam proses absorpsi gas karbondioksida, dimana pada proses absorpsi ini memiliki banyak kekurangan diantaranya adalah kehilangan larutan akibat evaporasi, degradasi senyawa amine karena oksidasi mengakibatkan berkurangnya kapasitas adsorpsi, meningkatkan viskositas dan membentuk busa, maka dikembangkan adsorben silica gel yang dicangkok dengan gugus amine.

BAB 3

TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

Berdasarkan uraian diatas, maka tujuan penelitian ini adalah :

1. Mengembangkan metode untuk mengatur ukuran pori-pori silika dari abu bagasse dengan mengatur kondisi proses dan penggunaan template, sehingga siap dimodifikasi dengan loading amine yang cukup besar.
2. Mengembangkan teknik modifikasi permukaan silika gel dengan gugus amine.
3. Mengevaluasi unjuk kerja silka gel yang termodifikasi gugus amine sebagai adsorben untuk menyerap gas karbondioksida

Penelitian ini diharapkan akan dapat memberikan manfaat diantaranya :

1. Mengurangi masalah lingkungan di pabrik gula yang disebabkan oleh limbah padat pengolahan gula yang berupa baggase dalam jumlah yang cukup besar.
2. Memperoleh adsorben karbondioksida dengan memanfaatkan abu *bagasse* sebagai silika gel yang dimodifikasi dengan gugus amine yang mempunyai karakter adsorpsi yang baik
3. Meningkatkan nilai kalor bahan bakar gas (biogas) dan mengurangi korosi pada instalasi peralatan dengan menghilangkan gas karbondioksida.

BAB 4

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan untuk mengembangkn silika gel yang disintesis dari abu bagasse dengan memodifikasi permukaannya menggunakan gugus amine sehingga didapatkan adsorben unggulan berbasis silika gel dari abu bagasse yang selektif terhadap gas karbondioksida.

Proses pembuatan sodium silikat dari abu bagasse mengikuti proses yang telah dikembangkan sebelumnya [Affandi dkk, 2009]. Secara singkat, silika dalam abu *bagasse* diekstraksi dengan larutan NaOH 2N pada titik didihnya disertai dengan pengadukan selama 1 jam. Setelah itu, campuran didinginkan sampai suhu kamar dan disaring untuk memisahkan residu karbon. Larutan filtrat adalah sodium silikat. Larutan sodium silikat inilah yang akan digunakan sebagai bahan dasar untuk membuat silika gel yang permukaannya dimodifikasi dengan gugus amine agar selektif menyerap gas karbondioksida.

Metode post-synthesis grafting dilakukan dengan 2 tahap yaitu sintesis silika gel dan modifikasi permukaan silika gel. Sodium silikat dilewatkan resin penukar kation dan diaduk selama 30 menit kemudian disaring. Asam silisic yang dihasilkan ditambahkan dengan larutan NH₄OH 1 N hingga terbentuk gel. Gel dituakan selama 18 jam, kemudian dicuci berulang-ulang dengan air demineralisasi kemudian dikeringkan selama 24 jam pada suhu 80°C. Silika gel yang telah dihasilkan sebanyak 1 gram ditambahkan dengan 5 mL APTS dalam 50 mL toluene. Campuran ini direfluks selama 18 jam pada titik didihnya. Selanjutnya didinginkan dan dicuci dengan toluene dan heksane. Kemudian silika yang sudah termodifikasi amine dikeringkan selama 24 jam pada suhu 80°C dan dikarakterisasi.

Modifikasi dengan metode in-situ dilakukan lebih sederhana dan lebih singkat waktunya, dimana sodium silikat yang dihasilkan dari proses ekstraksi dilewatkan resin penukar kation dan diaduk selama 30 menit kemudian disaring. Asam silisic (pH ± 2) yang dihasilkan ditambah dengan APTS dalam etanol (ratio

APTS : etanol 0,2 – 1) . Gel yang terbentuk dituakan selama 18 jam pada suhu kamar. Selama proses penuaan ini terjadi kompetisi antara reaksi kondensasi gugus silanol membentuk SiO₂ dan air dan reaksi penggantian gugus silanol dengan gugus amine. Kemudian gel dicuci, dikeringkan dan dikarakterisasi.

Karakterisasi produk untuk luas permukaan, ukuran pori dan distribusi pori digunakan BET (Nova 1200, Quantachrome), morphology dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM S-5000 Hitachi), ikatan kimia dan gugus fungsi dengan FTIR (Shimadzu 8400s) dan menentukan amine yang berhasil dicangkok dengan *Thermal Gravimetric – Differential Thermal Analysis* (TGDTA) (Shimadzu).

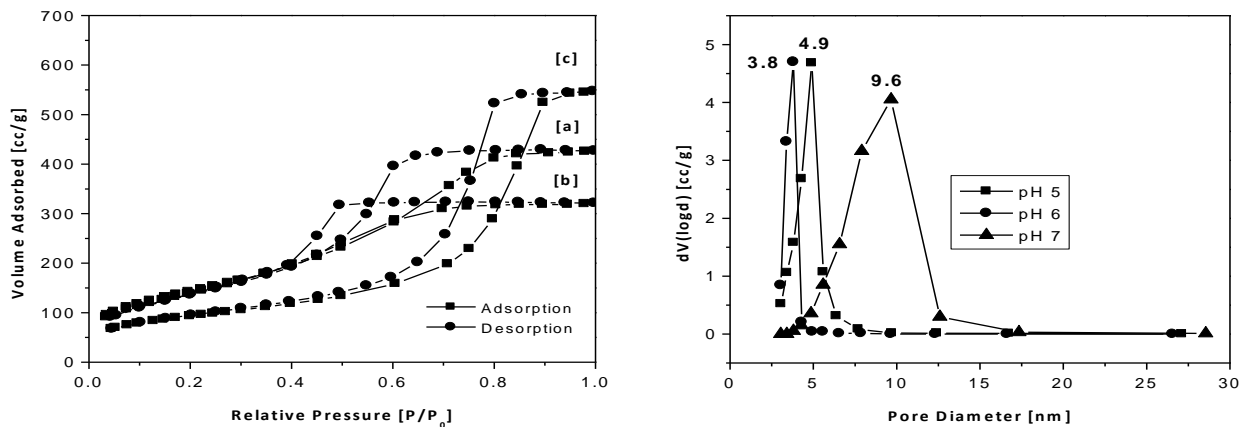
BAB 5

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian yang sudah dilakukan meliputi sintesis silika gel dengan cara mengontrol pH dan menambahkan template. Silika gel yang dihasilkan dimodifikasi dengan metode *post-grafting*. Hasil analisis karakterisasi silika gel yang disintesis dengan cara mengontrol pH terangkum dalam Tabel 1. Dari situ terlihat bahwa luas permukaan pada metode pertukaran ion makin meningkat pada pH aging yang makin besar sedangkan dengan metode pengasaman (HCl), luas permukaan cenderung turun dengan meningkatnya pH. Hal sama juga terjadi pada diameter pori, dimana metode penukar ion menghasilkan diameter pori yang lebih besar dibandingkan dengan metode pengasaman. Pada pH rendah (3 dan 4), volume pori silika yang disintesis dengan metode penukar ion lebih kecil dibandingkan dengan metode pengasaman. Perbedaan metode pembentukan gel yang digunakan, dalam hal ini metode penukar ion dan pengasaman menghasilkan perbedaan karakterisasi silika yang dihasilkan, hal ini terjadi karena pada $\text{pH} < 7$ kenegatifan muatan partikel silika relatif rendah sehingga partikel saling berdekatan dan cenderung untuk membentuk jaringan 3 dimensi daripada membentuk partikel dengan ukuran lebih besar. Dalam reaksi pengasaman, silika mulai mengendap ketika $\text{pH} < 10$. Pada pH diatas 6, partikel silika bermuatan sangat negatif sehingga cenderung untuk saling menjauh, akibatnya partikel akan tumbuh menjadi lebih besar dengan jumlah yang lebih sedikit sehingga luas permukaannya akan makin kecil.

Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada silika yang disintesis dengan metode pertukaran ion, menurut klasifikasi IUPAC termasuk type IV dengan type histerisis H1 (kurva c) dan H2 (kurva a,b) (Gambar 7). Kurva ini menggambarkan bahwa silika gel yang berhasil disintesis merupakan material mesopori dengan ukuran pori berkisar antara 3.4 – 9.6 nm. Kurva distribusi (Gambar 7b) yang diperoleh dengan metode BJH juga mengindikasikan bahwa silika gel memiliki ukuran pori bervariasi dalam range sempit pada daerah mesopori. Dari kurva

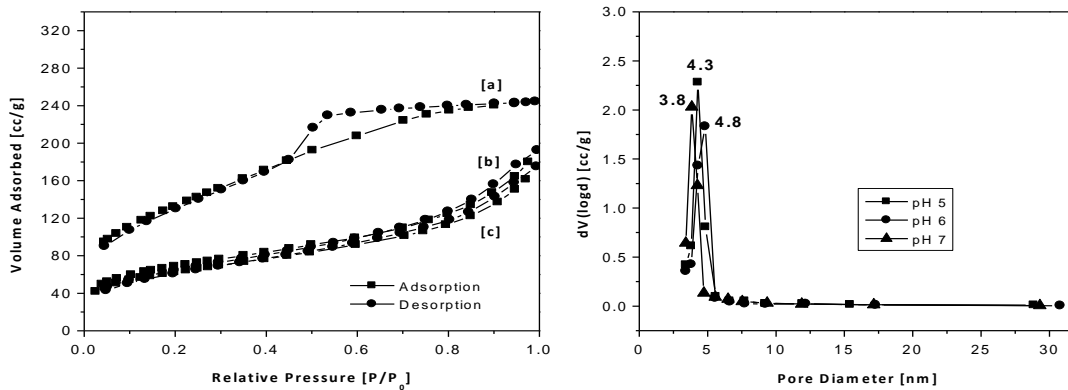
distribusi juga terlihat bahwa pH aging sangat menentukan jumlah dan ukuran pori partikel. Pada pH 5, diketahui bahwa diameter terbanyak dalam partikel silika sebesar 4.9 nm dengan jumlah sebanyak 4.7 cc/g, sedangkan pada pH 6 dan 7, diameter terbanyak dalam silika masing-masing sebesar 3.8 nm dan 9.6 nm dengan jumlah sebanyak 4.7 cc/g dan 4 cc/g. Fenomena ini terjadi juga pada sintesis silika gel dengan metode pengasaman (Gambar 8b), dimana diameter terbanyak dalam partikel silika pada pH 5, 6 dan 7 masing-masing adalah 4.3 ; 4.8 ; 3.8 nm dengan jumlah sebanyak 2.3 ; 1.8 ; 2.0 cc/g.



Gambar 7. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada silika dan distribusi ukuran pori silika gel yang disintesis dengan metode pertukaran ion pada berbagai kondisi: [a] pH 5, [b] pH 6 dan [c] pH 7

Tabel 1.
Hasil Analisis Karakterisasi Silika Dengan Mengontrol pH

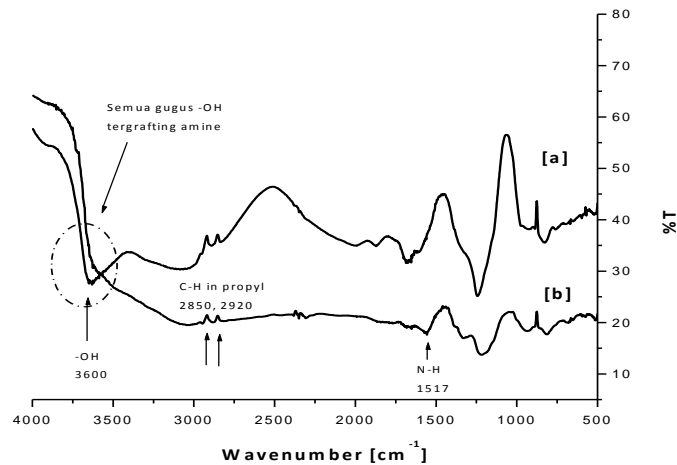
pH	Luas permukaan (m ² /g)		Volume pori (cc/g)		Diameter pori (nm)	
	Resin	HCl	Resin	HCl	Resin	HCl
3	445.306	572.646	0.018	0.247	3.401	3.363
4	504.913	478.122	0.074	0.215	3.415	3.391
5	524.787	477.748	0.448	0.219	3.806	3.843
6	525.004	234.222	0.671	0.219	4.904	4.815
7	325.977	214.611	0.886	0.195	9.659	4.292



Gambar 8. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada silika dan distribusi ukuran pori silika gel yang disintesis dengan metode pengasaman pada berbagai kondisi : [a] pH 5, [b] pH 6 dan [c] pH 7

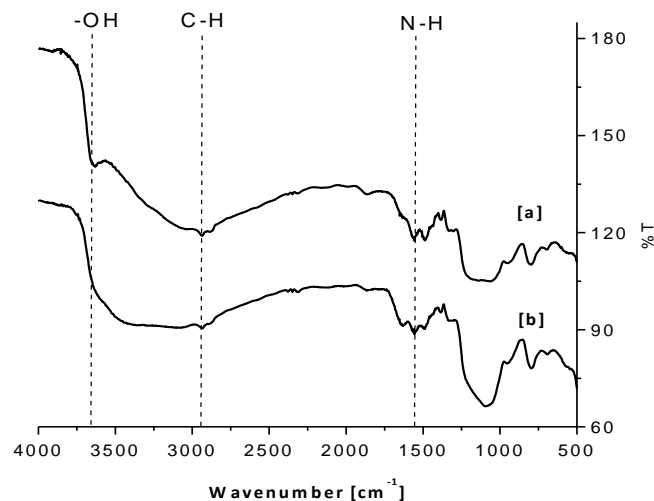
Hasil analisis karakterisasi silika gel dengan pengaruh penambahan template dapat dilihat dalam Tabel 2. Dari situ terlihat bahwa luas permukaan silika bertambah dengan adanya template, begitu juga dengan ukuran pori. Luas permukaan terbesar diperoleh pada konsentrasi PEG 8 g/L, sedangkan volume pori terbesar didapatkan pada konsentrasi PEG 12 g/L dan diameter pori terbesar adalah 18.03 nm yang diperoleh pada kondisi pH aging 7 dan konsentrasi PEG 16 g/L. Hal ini bisa dijelaskan bahwa semakin besar konsentrasi PEG maka molekul PEG yang terjebak dalam ikatan molekul silika juga semakin banyak. Akibatnya, ketika PEG dihilangkan maka pori-pori yang terbentuk juga semakin banyak. Untuk memperoleh partikel silika berpori dengan metode sol gel bukan hanya template saja yang penting, metode penghilangan template juga berperan penting. Dengan metode penghilangan yang tepat dapat diperoleh pori yang diinginkan secara efektif. Penghilangan template yang dilakukan pada penelitian ini adalah dengan cara ekstraksi solvotermal.

Keberhasilan proses modifikasi permukaan silika gel dengan amine yang ditandai dengan teridentifikasinya gugus amine yang menggantikan gugus silanol yang dianalisis dengan spectra FTIR. Sedangkan jumlah amine yang berhasil menggantikan gugus silanol diukur dengan menentukan jumlah amine yang terdekomposisi. Pengukuran dilakukan dengan *Thermal Gravimetric – Differential Thermal Analysis* (TG-DTA).



Gambar 9. Spektra FTIR silika gel tanpa template dengan metode pertukaran ion ; [a] sebelum grafting ; [b] setelah grafting

Gambar 10 menunjukkan spectra FTIR silika gel tanpa template dengan metode pertukaran ion . Dari Gambar 4, terlihat bahwa pada angka gelombang 3600 cm^{-1} (Gambar 9a) yang merupakan angka gelombang gugus -OH , sudah tidak terlihat lagi pada kurva b. Ini menunjukkan bahwa semua gugus silanol yang terdapat pada permukaan silika gel berhasil digantikan dengan gugus amine. Adanya gugus amine yang berhasil tergrafting juga bisa dilihat dari teridentifikasinya N-H pada angka gelombang 1517 cm^{-1} dan C-H dalam propil dari APTS pada angka gelombang 2850 dan 2920 cm^{-1} .



Gambar 10. Spektra FTIR silika gel tanpa template dengan metode pengasaman [a] sebelum grafting ; [b] setelah grafting

Hal yang sama juga terjadi pada silika gel yang disintesis dengan metode pengasaman seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10. Gugus amine dan gugus silanol yang berhasil digantikan dengan gugus amine teridentifikasi pada 2920, 1517 dan 3600 cm^{-1} .

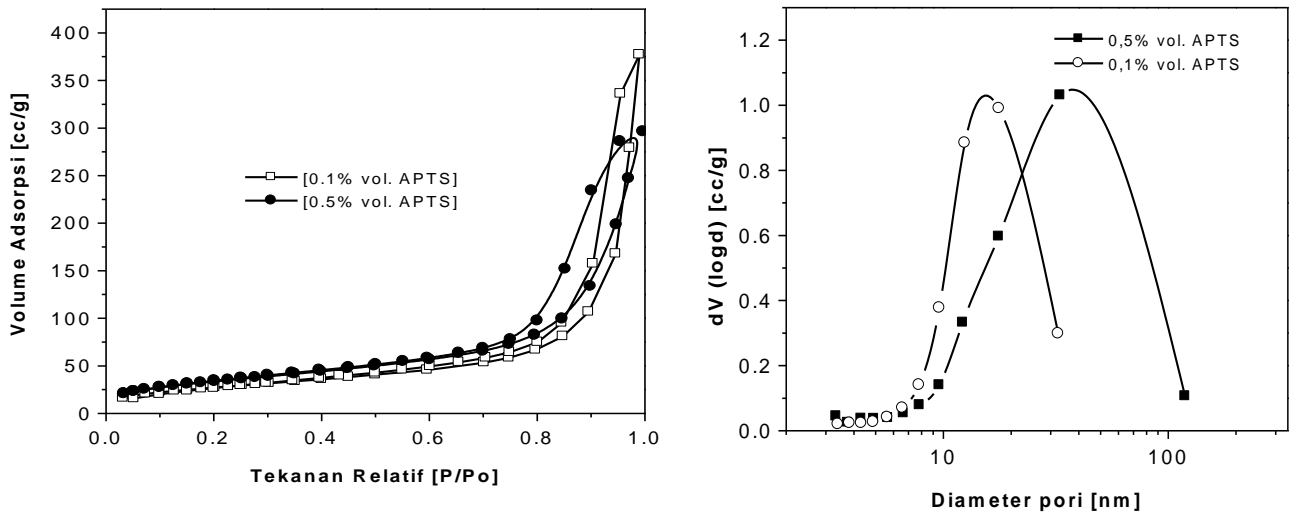
Tabel 2. Hasil Analisis Pengaruh Template Terhadap Karakterisasi Silika Gel Setelah Ekstraksi Solvotermal

Konsetrasi template (g/L)	pH aging	luas permukaan (m^2/g)	Ukuran pori	
			diameter (nm)	volume (cc/g)
0	3	572.646	3.363	0.247
	4	478.122	3.391	0.215
	5	477.748	3.843	0.219
	6	234.222	4.815	0.219
	7	214.611	4.292	0.195
4	3	620.82	6.49	0.84
	4	516.14	12.16	0.94
	5	282.75	9.6	0.89
	6	172.82	12.34	0.95
	7	194.47	12.47	0.82
8	3	656.07	5.62	0.83
	4	611.51	5.6	0.75
	5	450.05	6.51	0.97
	6	266.96	12.62	0.9
	7	114.36	17.91	0.68
12	3	651.86	6.57	0.83
	4	641.27	5.57	0.73
	5	324.67	17.65	1.25
	6	244.61	12.35	0.98
	7	204.31	17.95	1.06
16	3	524.84	7.82	0.78
	4	574.25	12.52	1.06
	5	401.29	12.42	1.1
	6	272.4	12.59	1.08
	7	204.73	18.03	1.09

Tabel 3. Hasil Analisis Pengaruh Template Terhadap Proses Modifikasi dan Adsorpsi Gas Karbondioksida

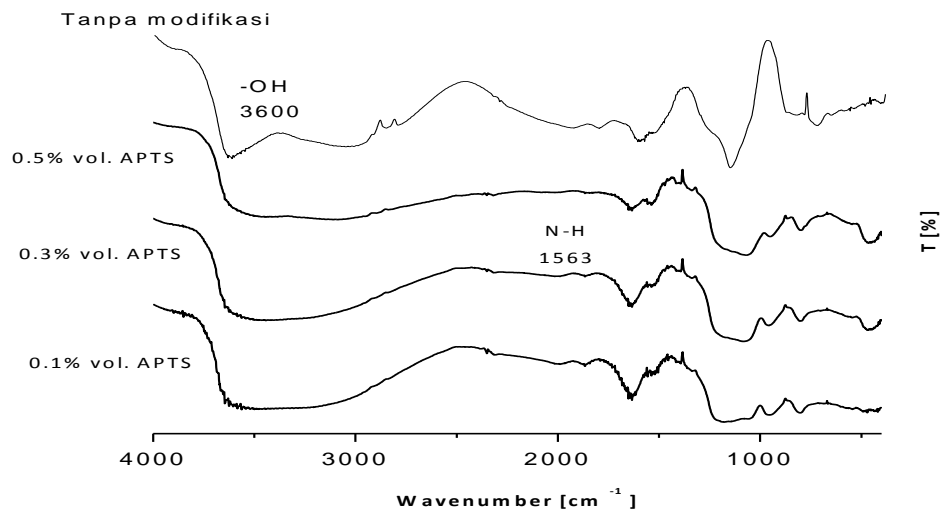
Metode	Perlakuan	Jumlah amine tergrafting [mmol γ -minopropil/gram silika]	Jumlah CO ₂ teradsorps [mmol CO ₂ /gram silika]
Tanpa Template			
Resin	pH 5	0.659	0.096
	pH 6	0.656	0.039
	pH 7	0.371	0.0164
HCl	pH 5	0.508	0.031
	pH 6	0.227	0.0278
	pH 7	0.178	0.0237
Dengan Template			
	pH 3 [PEG]8g/L	1.72	0.43
	pH 7 [PEG] 4g/L	0.93	0.23

HASIL ANALISIS SILIKA AMINE DENGAN METODE IN-SITU



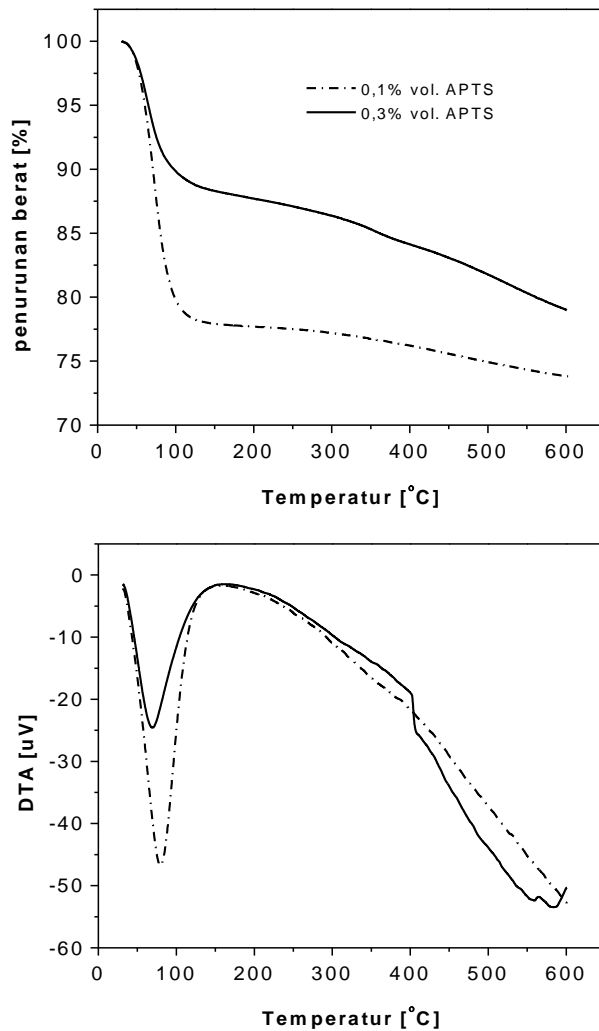
Gambar 11. Kurva isotherm adsorpsi-desorpsi N₂ dan kurva distribusi silika-amine

Dari gambar 11 dapat dilihat bahwa kurva isotherm menurut IUPAC adalah type IV, ini menunjukkan bahwa material yang dihasilkan berukuran mesopori. Sedangkan hysteresis yang terbentuk sesuai type H1, dimana hysteresis vertical cenderung sejajar dan ini menunjukkan bentuk pori adalah silinder. Kurva distribusi membentuk kurva yang relative sempit, dimana kuva dengan bentuk demikian menunjukkan ukuran pori yang relative seragam. Dapat dilihat juga bahwa jumlah APTS yang ditambahkan tidak mempengaruhi struktur pori, ini ditandai dengan bentuk kurva yang sama.



Gambar 12. Analisis spectra FTIR

Dari gambar 12 dapat dilihat hasil analisis spectra FTIR silika-amine. Dari gambar ini terlihat bahwa silika gel yang belum dimodifikasi menunjukkan puncak serapan gugus silanol pada pita 3600 cm^{-1} . Sampel yang telah dimodifikasi menunjukkan adanya puncak amine pada angka gelombang 1563 cm^{-1} , sedangkan pada silika tanpa modifikasi tidak terlihat pita amine. Ketiga sampel yang dimodifikasi menunjukkan puncak serapan silanol yang agak landai, ini menunjukkan tidak banyak silanol yang tergantikan dengan gugus amine.



Gambar 13. Analisis TGDTA silika-amine

Kurva TGDTA seperti yang terlihat pada gambar 13, dekomposisi terjadi pada zone suhu $T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, dekomposisi etanol dan air; $150\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, dekomposisi amine ; $T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, dekomposisi senyawa organik lain.

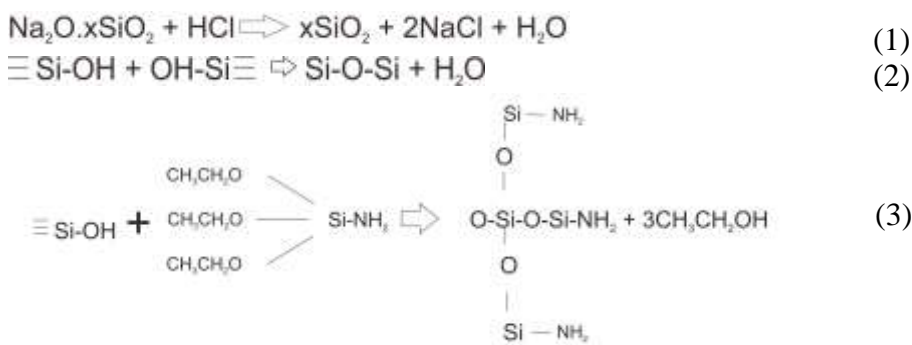
Pemuatan amine pada penambahan 0,1% APTS dan 0,3% APTS masing-masing adalah 0,12 dan 0,3 mmol γ -aminopropil/gram silika.

Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa :

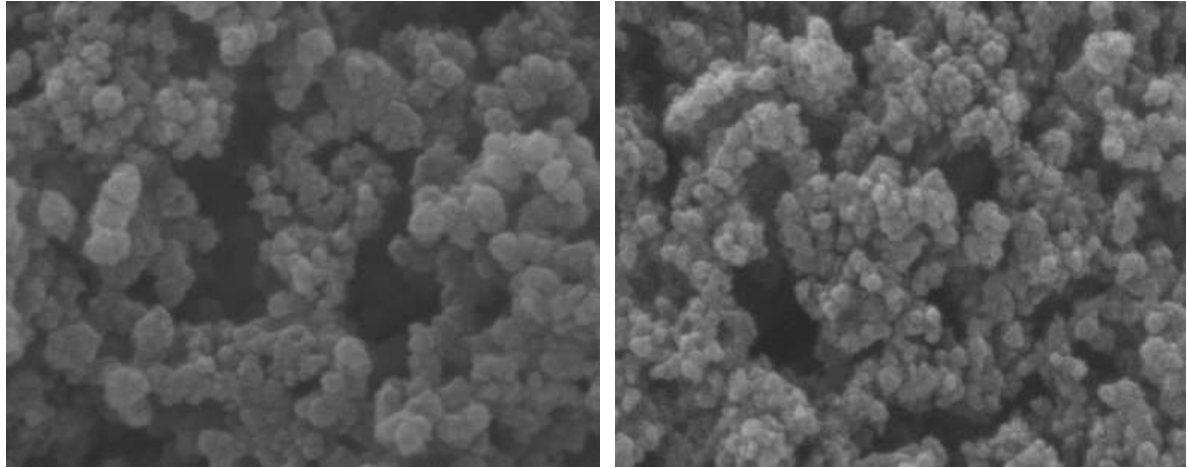
- ✓ Silika gel termodifikasi amine dengan teknik *direct co-condensation* masih belum berhasil dengan baik
- ✓ Perlu dikaji lagi waktu proses terjadinya pembentukan gel dan modifikasi sehingga didapatkan jumlah pemuatan amine yang lebih besar

Untuk perlu dilakukan pengaturan kondisi proses, dengan menggunakan variasi type asam dan suhu penuaan pada proses pembentukan gel, sehingga silika yang dihasilkan mempunyai loading amine yang lebih besar.

Pada proses pencangkokkan amine ke silika gel memiliki 3 tahapan reaksi (Gambar 14). Reaksi (1) adalah reaksi pembentukan gel, (2) reaksi polimerisasi kondensasi dan (3) reaksi pemodifikasian. Pada reaksi (1), silika gel disiapkan menggunakan 2 variasi asam (HCl atau C₄H₆O₆) dengan konsentrasi yang sama, yaitu 1 N. Namun, kedua jenis asam tersebut akan memiliki pH awal yang berbeda dalam konsentrasi yang sama. Hal ini menyatakan bahwa konsentrasi dari ion [H⁺] dari HCl lebih besar dibandingkan Asam Tartrat (C₄H₆O₆). Sehingga reaksi (1) yang menggunakan HCl akan lebih cepat terbentuk gel dan reaksi (2) pada HCl akan berlangsung lebih cepat daripada menggunakan C₄H₆O₆. Pencangkokkan amine ke silika gel (reaksi (3) hanya dapat berlangsung sebelum silika berubah fase menjadi gel. Oleh karena itu, untuk silika gel yang disiapkan menggunakan HCl, pembentukan gelya akan berlangsung lebih cepat sehingga pencangkokkan amine (reaksi (3) dibandingkan C₄H₆O₆. Oleh karena itu, jumlah amine yang tercangkok pada HCl lebih kecil daripada C₄H₆O₆.



Gambar 14. Reaksi Pemuatan Amine ke Silika



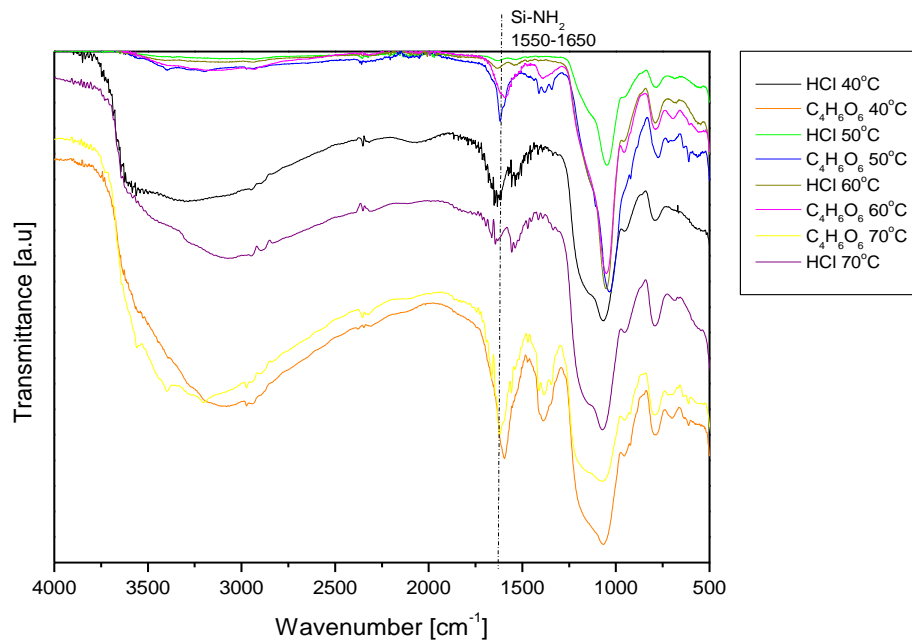
Gambar 15. Pencitraan SEM Silika Amine Dengan Menggunakan (a) HCl, (b) $C_4H_6O_6$ dengan Perbesaran 50.000x

Tujuan dilakukannya analisa ini adalah untuk mengetahui morfologi silika amine yang dihasilkan. Dari Gambar 15 (a) dan (b), silika amine yang pemodifikasiannya menggunakan HCl lebih besar ukuran partikelnya dibanding menggunakan asam tartrat ($C_4H_6O_6$) dan bentuk partikelnya adalah celah-celah (*slit-shaped pores*). Selain itu, dari pencitraan SEM dapat diketahui bahwa silika amine yang disintesis merupakan material berpori. Diameter pori pada pemodifikasian menggunakan HCl (Gambar 15a) lebih besar jika dibandingkan dengan menggunakan asam tartrat ($C_4H_6O_6$) (Gambar 15b).

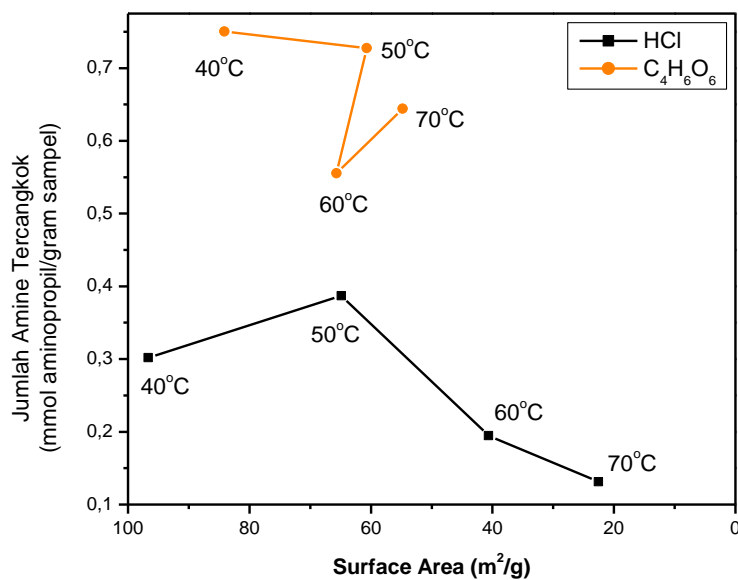
Untuk mengetahui keberhasilan dari pencangkakan gugus *amine* maka perlu dilakukan juga analisa Spektrofotometri *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Gambar 16 adalah grafik hubungan antara panjang gelombang suatu gugus fungsi terhadap % transmitan (a.u) untuk silika amine yang dimodifikasi menggunakan 2 jenis asam (HCl dan $C_4H_6O_6$) dengan temperatur *aging* yang bervariasi (40,50,60,70°C). Panjang gelombang yang digunakan dalam alat ini yaitu 4000 cm^{-1} hingga 500 cm^{-1} .

Spektra IR menunjukkan bahwa pada semua sampel terlihat adanya gugus *amine* yang terikat dengan silika pada angka gelombang sekitar $1640\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa pencangkakan *amine* ke silika gel dari abu bagasse telah berhasil dilakukan. Secara kualitatif terlihat bahwa dengan asam tartrat ($C_4H_6O_6$), *amine* yang berhasil dicangkok lebih banyak pada semua T_{aging} . Ini

ditunjukkan dengan kurva yang memiliki lembah (*peak*) lebih tajam dibandingkan dengan silika amine yang dimodifikasi dengan menggunakan HCl.



Gambar 16. Kurva Hasil FTIR Untuk Silika Amine



Gambar 17. Kurva Pengaruh *Surface Area* Silika Amine Terhadap Jumlah Amine Yang Tercangkok

Dari Gambar 17 didapatkan korelasi antara besarnya *surface area* dengan jumlah amine yang tercangkok pada silika amine. Pemoifikasian menggunakan asam tartrat ($C_4H_6O_6$) pada temperatur *aging*=40°C menghasilkan *surface area* paling besar dan pemuatan amine terbanyak jika dibandingkan dengan temperatur *aging* lainnya. Selain itu, pemoifikasian menggunakan HCl didapatkan *surface area* terbesar pada temperatur *aging* 40°C dan pemuatan amine terbanyak pada temperatur *aging* 50°C. Hal ini menunjukkan bahwa besarnya *surface area* tidak sebanding dengan banyaknya jumlah amine tercangkok.

BAB 6

KESIMPULAN

Hasil analisis terhadap silika-amine yang dihasilkan, secara keseluruhan menunjukkan bahwa silika gel yang disintesis dari abu bagasse sangat berpotensi dijadikan adsorben yang selektif terhadap gas karbondioksida. Metode modifikasi yang juga sangat berpengaruh terhadap jumlah amine yang berhasil menggantikan gugus silanol. Semakin banyak gugus silanol yang tergantikan dengan gugus amine maka akan semakin banyak gas karbondioksida yang terserap. Dari hasil analisis menunjukkan bahwa modifikasi dengan metode in-situ menghasilkan jumlah amine tergrafting sebesar 1.13 mmol γ -aminopropil/gram silika.

DAFTAR PUSTAKA

- Affandi, S., Setyawan, H., Winardi, S., Purwanto, A., Balgis, R. 2009. "A Facile Method for Production of High Purity Silica Xerogel from Bagasse Ash", *Advanced Powder Technology*. 20:468-472.
- Coradin, T., Lopez, T.J. (2003) "Biogenic silica patterning: Simple Chemistry or Subtle Biology", *Chem Biochem*, Vol.3, hal. 1-9
- Dong, H., March. "Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Materials and their Application as Host Matix for Protein Molecules", Doctoral Thesis, Drexel University. (2002)
- Dorcheh, A.S., Abbasi, M.H., (2008), "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization", *J. Mater. Proces. Technol.*, Vol.199, hal. 10-26.
- Filho N.L.D, Carmo do D.R., Rosa, A.H. "An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solution", *Electrochimica Acta* 52 (2006) 965–972.
- Gray, M. L.; Soong, Y.; Champagne, K. J.; Pennline, H. W.; Baltrus, J.; Stevens, R. W., Jr.; Khatri, R.; Chuang, S. S. C. *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 2004, 4, 82.
- Harlick, P.J.E., Sayari, A., "Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3. Triamine silane grafting for enhanced CO₂ adsorption", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3248-3255 (2005).
- Harlick, P.J.E., Sayari, A., "Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 5. Triamine Grafted Material with Exceptional CO₂ Dynamic and Equilibrium Adsorption Performance", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 446-458
- Herna'ndez M. A. and Velasco J. A., "Adsorption of Benzene, Toluene, and *p*-Xylene on Microporous SiO₂", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1779-1787.
- Hiyoshi, N., Yogo, K., Yashima, T., "Adsorption of carbon dioxide on amine modified SBA-15 in the presence of water vapor", *Chem.Lett.*, 33 (5), 510-511 (2004).
- Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M., Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216–3251.

- Huang H.Y. and Yang R.T., "Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 2427 – 2433.
- Huh S., Wiench J., Yoo J., Pruski M., Lin V., Organic functionalisation and morphology control of mesoporous silicas via a co-condensation synthesis method, *Chem. Mater.* 15 (22) (2003) 4247– 4256.
- Iler, R.K., (1979), "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York.
- Khatri, R.A., Chuang, S.S.C., Soong, Y., Gray, M., "Carbon dioxide capture by diamine-grafted SBA-15: A combined fourier transform infrared and mass spectrometry study", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3702-3708 (2005).
- Knowles, G.P., Graham, J.V., Delaney, S.W., Chaffee, A.L., "Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents", *Fuel Process. Technol.*, 86, 1435-1448 (2005).
- Lim M.H., Stein A., *Chem. Mater.* 11 (1999) 3285.
- Lou L.L, Jiang S, Yu K, Gu Z, Ji R, Dong Y, Liu S , "Mesoporous silicas functionalized with aminopropyl via co-condensation: Effective supports for chiral Mn(III) salen complex", *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (2011) 214–220
- Macquarrie, D. J. *Chem. Commun.* (1996) 1961-1962. "Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl–MCM and 2-cyanoethyl–MCM"
- Manzano M., Aina V., Are´an C.O., Balas F. , Cauda V., Colilla M., Delgado M.R., Vallet-Reg M. ´, "Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization", *J. Chem. Eng.* 137 (2008) 30–37
- Puanggam M, Uno , "Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions", *J. of Hazardous Mat.* 154 (2008) 578–587
- Rahman I.A., Jafarzadeh M., Sipaut C.S., "Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), *Ceramics International* 35 (2009) 1883–1888
- Repo Eveliina, Kurniawana T.A, Warchol J.K., Sillanp Mika E.T., "Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel

- functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents”, *J. of Hazardous Materials* 171 (2009) 1071–1080.
- Sangwichien, C., Aranovich, G.L., Donohue, M.D. 2002. Density Functional Theory Predictions of Adsorption Isotherms with Hysteresis Loops”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 206 : 313–320.
- Sayari A. and Hamoudi S., *Chem. Mater.* 13 (2001) 3151-3168. “Periodic Mesoporous Silica-Based Organic–Inorganic Nanocomposite Materials”
- Wang, L.; Ma, L.; Wang, A.; Liu, Q.; Zhao, T. CO₂ Adsorption on SBA-15 Modified by Aminosilane. *Chin. J. Catal.* 2007, 28, 9–805.
- Xomeritakis, G, Tsai C.Y, Brinker C.J, “”Microporous sol–gel derived aminosilicate membrane for enhanced carbon dioxide separation” , *Separation and Purification Technology* 42 (2005) 249–257
- Xu, X.C., Song, C.S., Andresen, J.M., Miller, B.G., Scaroni, A.W., “Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous ‘molecular basket’ adsorbent”, *Fuel Process. Technology*, 86, 1457-1472 (2005).
- Yokoi, T., Yoshitake, H., Tatsumi, T., “Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes”, *J. Mater. Chem.*, 14, 951-957 (2004).
- Zhao H., Hu J., Wang J., Zhou L., Liu H., *Acta Phys. Chim. Sin.* 23 (2007) 801–806.