

FABRICATION OF SILICA THIN FILM USING ORGANIC CATALYST AS INORGANIC MEMBRANE COATINGS

Muthia Elma*, Aptar Eka Lestari, Sadidan Rabiah

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Lambung Mangkurat
Jl. A. Yani Km. 36 Banjarbaru Kalimantan Selatan 70714 Indonesia

*E-mail corresponding author: melma@ulm.ac.id

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Article history: Received: 30-08-2018 Received in revised form: 15-09-2018 Accepted: 10-10-2018 Published: 23-10-2018	<i>Thin film silica was fabricated by using sol gel process into inorganic ceramic material through hydrolysis and condensation reaction. This process aims to form silica insoles that provide a strong tissue structure that can be applied as thin films on membrane fabrication. This process was conducted by mixing tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the main precursor, ethanol and H₂O as solvent and citric acid as catalyst. Concentration of citric acid to use is 0,001 % and 0,005 %. This process is carried out for 3 hours at 0 ° C. Sols are dried in oven and calcined at various temperatures (200, 250 and 400°C) in order to know the carbon chain formed in the silica matrix. The effect of carbon in silica structure was then analyzed by FTIR and TGA. The result of wavelength indicated by Infra Red is known that the optimum catalyst is used as the citric acid concentration of 0.001 %, because at that concentration the silanol produced was small, hence, it may create mesopori size of silica matrix and the resulting pH 6 that is effectively applied as membrane coatings. The TGA results show that the optimum calcination temperature is at 400°C due to good thermal stability, besides carbon bond also still exist in the silica matrix.</i>
Keywords:	
Silica thin film	
Sol gel	
Precursor	
Calcination	
Catalist	

FABRIKASI SILICA THIN FILM MENGGUNAKAN KATALIS ORGANIK SEBAGAI PELAPIS MEMBRAN ANORGANIK

Abstrak: Silika thin film dihasilkan dengan menggunakan proses sol gel menjadi bahan keramik anorganik melalui hidrolisis dan reaksi kondensasi. Proses ini bertujuan untuk membentuk sol silika yang memberikan struktur jaringan yang kuat yang dapat diterapkan sebagai film tipis pada fabrikasi membran. Proses ini dilakukan dengan mencampur tetra etil ortosilikat (TEOS) sebagai prekursor utama, etanol dan H₂O sebagai pelarut dan asam sitrat sebagai katalis. Konsentrasi asam sitrat yang digunakan yaitu 0,001 % dan 0,005 %. Proses ini dilakukan selama 3 jam pada suhu 0 °C. Sols dikeringkan dalam oven dan dikalsinasi dalam berbagai suhu (200, 250 dan 400°C) untuk mengetahui rantai karbon dalam matriks silika. Pengaruh karbon dalam struktur silika kemudian di analisis dengan FTIR dan TGA. Hasil panjang gelombang yang ditunjukkan oleh Infra Red diketahui bahwa katalis yang optimum digunakan sebagai yaitu konsentrasi asam sitrat 0,001 %, karena pada konsentrasi tersebut silanol yang dihasilkan tidak begitu besar jadi dapat menghasilkan ukuran mesopori pada matrik silika dan pH yang dihasilkan adalah 6 sehingga efektif diaplikasikan sebagai pelapis membran. Adapun hasil TGA menunjukkan bahwa suhu kalsinasi optimum yaitu pada 400°C karena terjadi stabilitas termal yang baik, selain itu ikatan karbon juga masih ada pada matriks silika.

Kata kunci: Silika thin film, sol gel, prekursor, kalsinasi, katalis.

PENDAHULUAN

Silika adalah unsur dengan kegunaan tinggi dalam berbagai macam ruang lingkup, seperti bioteknologi, lingkungan, industri semen, komposit, dan medis. Hal ini disebabkan silika memiliki sifat yang terbukti memiliki stabilitas tinggi, fleksibilitas kimia, dan biokompatibilitas yang berperan penting bagi berbagai lingkup. Selain itu, silika memiliki kelimpahan yang banyak, biaya yang relatif murah untuk penelitian silika berbasis nano dan mikropartikel, dan memiliki permukaan yang besar untuk rasio volume yang diharapkan mampu menjadi *carrier* imobilisasi yang besar untuk sejumlah enzim dengan relatif sedikit material bahan pembawa (Nurhayati, 2017). Material silika merupakan material inorganik yang banyak digunakan pada teknik membran untuk desalinasi. Material ini biasanya diaktivasi menggunakan katalis.

Katalis yaitu suatu senyawa yang ditambahkan untuk mempercepat suatu reaksi. Penggunaan katalis pada metode sol gel akan menyebabkan reaksi hidrolisis menjadi lebih cepat dan sempurna, tetapi katalis tidak diperlukan dalam reaksi kondensasi (Wiyono, 2015). Dalam penelitian ini katalis yang digunakan adalah asam sitrat karena merupakan asam organik lemah, pada penelitian (Elma, 2013) menggunakan asam nitrat dan amonia karena merupakan asam kuat dan memerlukan basa untuk membuat ukuran mesopori pada permukaan *thin film*, maka untuk mengurangi penggunaan basa digunakan asam sitrat sebagai katalis dan asam sitrat dapat menghasilkan gugus karbon untuk memperkuat struktur matriksnya. Metode sol-gel adalah metode preparasi padatan dengan teknik temperatur rendah yang melibatkan transisi dari suatu sistem dengan partikel-partikel mikroskopik yang terdispersi dalam suatu cairan (sol) menjadi material makroskopik (gel) yang mengandung cairan (Ardiansyah, 2015).

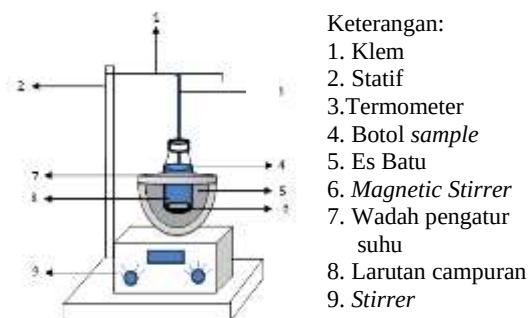
Penelitian ini dilakukan dengan memodifikasi proses sol gel yaitu dengan katalis asam untuk membentuk *sol*. Tujuan dari penelitian ini untuk menentukan ukuran pori-pori *silica thin film* yang cocok diaplikasikan pada proses pelapisan *silica membrane* serta menentukan suhu kalsinasi yang optimum digunakan sebagai pelapis *silica membrane*. Sehingga dari penelitian ini diharapkan dapat mengembangkan minat dan meningkatkan kontribusi peneliti terhadap hasil penelitian yang berhubungan langsung dengan material silika untuk aplikasi desalinasi melalui proses pervaporasi, serta menginformasikan pemanfaatan *thin film* sebagai pelapis *silica membrane*.

METODE PENELITIAN

Alat dan Rangkaian Alat

Alat-alat yang digunakan untuk penelitian ini adalah botol reagen 250 mL, *magnetic stirrer*, *stirrer*, oven, *furnace*, termometer, pH meter, gelas beker (50 mL dan 250 mL), gelas ukur (50 mL dan 100 mL), pipet tetes, corong, labu ukur 50 mL, gelas arloji, sudip, mikropipet, neraca analitik, wadah, *petridish*, mortar dan *pestle*/alu, statif dan klem.

Rangkaian Alat:



Gambar 1. Rangkaian Alat Pembuatan *Silica Sols*

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah TEOS, Et-OH, $C_6H_8O_7$ dan akuades.

PROSEDUR PENELITIAN

Variabel Penelitian dan Molar Rasio Bahan

Variabel penelitian yang akan digunakan terdiri dari dua variabel yaitu variabel tetap meliputi volume TEOS, etanol, dan akuades dan untuk variabel bebas yang digunakan adalah konsentrasi katalis ($C_6H_8O_7$) dan suhu kalsinasi *xerogel* yang digunakan. Adapun molar rasio yang digunakan yaitu TEOS:EtOH: $C_6H_8O_7$: H_2O dengan perbandingan 1:38:x:5 (x adalah rasio $C_6H_8O_7$ dari persentase konsentrasi $C_6H_8O_7$).

Pembuatan Larutan $C_6H_8O_7$

$C_6H_8O_7$ murni diambil sebanyak 11,6744 g (dari 23,3489% $C_6H_8O_7$ murni untuk konsentrasi 0,1%) dan diencerkan dengan akuades sebanyak 50 mL. Kemudian membuat larutan $C_6H_8O_7$ konsentrasi 0,001 % yaitu larutan $C_6H_8O_7$ hasil pengenceran diambil sebanyak 5 mL dan diencerkan kembali dengan akuades sebanyak 50 mL serta ditimbang larutan sebesar 4,033 g hal yang sama dilakukan untuk konsentrasi asam sitrat 0,005 %.

Pretreatment TEOS Sebelum Proses Sol Gel

Et-OH sebanyak 77,8 mL ditambahkan ke dalam botol reagen serta didinginkan sampai suhu 0°C dan sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 250 rpm selama 5 menit. Kemudian dimasukkan TEOS sebanyak 9,33 g ke dalam botol reagen secara perlahan dan didiamkan selama 5 menit sambil diaduk. Setelah 5 menit, campuran TEOS dan etanol ditetesi dengan $C_6H_8O_7$ dengan konsentrasi yang telah ditentukan.

Proses Pembuatan Silika Sol

Campuran TEOS, etanol dan $C_6H_8O_7$ kemudian direflux selama 3 jam pada suhu 0°C serta dilakukan pengadukan dengan kecepatan 250 rpm. Setelah selesai, kemudian di cek pH-nya dengan pH meter.

Pembuatan Xerogel dan Kalsinasi

Silica sol dioven pada suhu 50°C selama 24 jam sampai terbentuk padatan seperti kaca. Kemudian padatan tersebut digerus sampai menjadi bubuk yang homogen. Bubuk yang homogen kemudian dikalsinasi pada suhu 200, 250 dan 400°C selama 1 jam. Hasil kalsinasi ini kemudian dikarakterisasi dengan uji FTIR.

Karakterisasi Xerogel

Karakterisasi *silica sol* yang dilakukan adalah FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) untuk mengetahui gugus fungsi dari *xerogel*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Silica Sol

Silica sol dibuat dengan menggunakan proses sol gel yaitu dengan menggunakan asam sitrat ($C_6H_8O_7$) sebagai katalis. Penambahan asam sitrat sebagai katalis asam dimodifikasi konsentrasinya melalui perhitungan *molar ratio* yaitu TEOS:EtOH: $C_6H_8O_7$:H₂O dengan perbandingan 1:38:x:5 (x adalah rasio $C_6H_8O_7$ dari persentase konsentrasi $C_6H_8O_7$), perbandingan molar ratio diatas didapat dari hasil penelitian (Elma et al., 2013) dengan katalis asam nitrat.

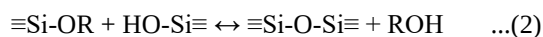
Pretreatment terhadap TEOS bertujuan untuk mencegah terjadinya reaksi hidrolisis parsial antara TEOS dan etanol. Pada proses ini TEOS larut kedalam pelarut etanol dan terhidrolisis dalam air yang dibawa oleh larutan asam sitrat. Sehingga reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Selama reaksi hidrolisis berlangsung gugus alkoksi (-OR) disubstitusi dengan gugus hidroksil sehingga menjadi gugus silanol ($\equiv Si-OH$). Selain itu pada reaksi ini cenderung untuk membentuk senyawa

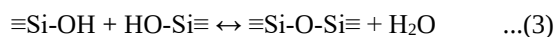
alkohol (ROH) dalam prosesnya. Tetapi, dalam proses hidrolisis ini tidak semua *siloxane* berubah menjadi gugus silanol sehingga gugus silanol akan bereaksi lagi dengan gugus silanol yang telah dihasilkan dalam proses kondensasi alkohol.

Proses kondensasi terjadi 2 proses yaitu proses kondensasi alkohol dan kondensasi air. Reaksi kondensasi alkohol adalah sebagai berikut.



Kondensasi alkohol ini terjadi antara gugus silanol yang telah dihasilkan sebelumnya pada proses sol-gel tahap pertama dengan sebagian *siloxane* yang tidak terhidrolisis menjadi gugus silanol. Gugus silanol kemudian ikut bereaksi dengan gugus hidroksil disubstitusi oleh gugus alkoksi membentuk jembatan *siloxane* dan sisanya membentuk alkohol.

Selain terjadi kondensasi alkohol juga terjadi kondensasi air yang dihasilkan dari reaksi antara 2 gugus silanol sehingga dari reaksi kedua gugus ini menghasilkan jembatan *siloxane* dan air. Adapun reaksi pada tahap ini adalah sebagai berikut.



Kedua reaksi kondensasi ini terjadi dalam kondisi asam. Setelah proses ini maka didapatkan *silica sol* yang diinginkan. Adapun gambar hasil *silica sol* dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. *Silica Sols* yang dihasilkan Beserta nilai pH *silica sols*

Pembuatan Xerogel

Xerogel adalah gel yang dikeringkan karena fase *liquid* dari *silica sol* yang telah dihilangkan. Adanya kandungan air dalam *silica sol* disebabkan oleh reaksi hidrolisis dan reaksi kondensasi. Untuk mendapatkan *pure silica matrix* dan karbon dari *xerogel* dilakukan proses pengeringan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam untuk mendapatkan gel kering (Elma et al., 2015). Adapun gambar dari *xerogel* yang telah dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Xerogel dari Silica Sol yang Telah Dipanaskan Selama 24 Jam

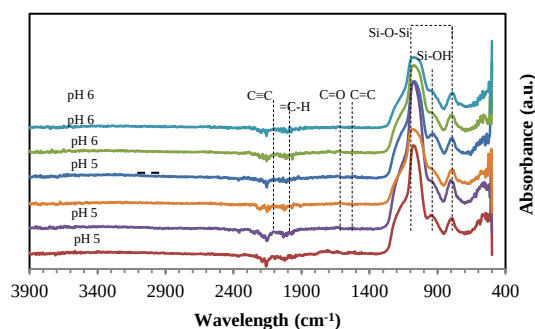
Xerogel kemudian digerus menjadi serbuk. Serbuk xerogel ini kemudian dikalsinasi menggunakan metode RTP (*Rapid Thermal Processing*). Proses kalsinasi serbuk xerogel berlangsung selama 1 jam pada masing-masing suhu 200°C, 250°C dan 400°C didalam *furnace*. Adapun hasil dari serbuk xerogel yang telah dikalsinasi tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Serbuk Xerogel pada Kalsinasi 200°C, 250°C dan 400°C

KARAKTERISASI XEROGEL

Xerogel dikarakterisasi dengan menggunakan Shimadzu IR Fefinity Fourier-transform infrared spectrometer dengan Peak Miracle (ATR-FTIR) pada kisaran panjang gelombang 4000-400 cm^{-1} , dengan total 30 scan. Hasil analisa FTIR dapat dilihat sebagai berikut:



Gambar 5. Spektrum FTIR Sampel Xerogel Pada Berbagai Kalsinasi

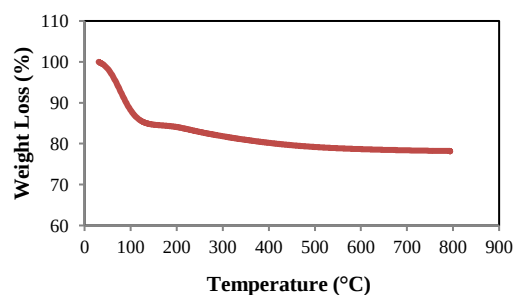
Tabel 1. Puncak Gelombang pada Xerogel Berbagai Suhu Kalsinasi

pH	Puncak Gelombang (cm^{-1})					
	Kalsinasi 200		Kalsinasi 250		Kalsinasi 400	
	Siloxane	Silanol	Siloxane	Silanol	Siloxane	Silanol
5	1072	939	1080	960	1090	958
8	1080	950	1082	952	1092	956

Spektrum FTIR dari sampel xerogel pada Gambar 5 menunjukkan pita getaran yang sangat mirip di wilayah 3900-400 cm^{-1} untuk semua sampel tanpa tergantung dari pH tiap sampel tersebut. Puncak pada daerah 800,1080 dan 1200 cm^{-1} menunjukkan berbagai *stretching* dan *bending vibration* dari gugus siloxane (Si-O-Si). Sedangkan pada puncak 960 cm^{-1} menunjukkan *stretching vibrations* dari gugus silanol (Si-OH) (Elma et al., 2013), *bending vibration* gugus C=C pada puncak 1530 cm^{-1} , gugus C=O pada puncak 1620 cm^{-1} , gugus =C-H pada puncak 1980 cm^{-1} , gugus C≡C pada puncak 2100 cm^{-1} .

Penggunaan asam sitrat sebagai katalis asam membuat pH sol akan semakin menurun seiring dengan bertambahnya konsentrasi asam sitrat, tetapi penurunannya tidak sebesar menggunakan asam nitrat seperti penelitian yang dilakukan Elma, dkk. Dari hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pH sol yang dihasilkan tidak terlalu asam dan tidak terlalu basa, sehingga dihasilkan gugus silanol dan gugus siloxane yang seimbang, artinya akan terbentuk mesopori yang pori-porinya berkisar 2-50 nm (Elma et al., 2015).

Untuk mengetahui suhu kalsinasi optimum silica thin film dapat dilihat dari grafik TGA berikut.



Gambar 6. Kurva TGA Silica Carbon pada Konsentrasi Asam sitrat 0,001 N

Berdasarkan Gambar 6 menunjukkan bahwa terjadi penurunan berat pada suhu 25°C-125°C. Hal ini disebabkan karena dekomposisi karbon terjadi dengan oksidasi sehingga proses dekomposisi berlangsung cepat. Kemudian terjadi penurunan lagi pada suhu 100°C-200°C dimana terjadi proses desorption atau pengeringan karena hilangnya unsur volatil pada silica carbon. Lalu penurunan kembali pada suhu 200°C-800°C yang

menunjukkan bahwa sampel mempunyai stabilitas termal yang tinggi. Jadi dapat disimpulkan bahwa suhu kalsinasi optimum yaitu pada suhu 400°C.

KESIMPULAN

Proses pembuatan *silica sol* dengan menggunakan proses sol-gel dimulai dengan proses *dropwise* TEOS sebagai prekursor terhadap larutan etanol pada temperatur 0°C yang kemudian dilanjutkan dengan refluks menggunakan katalis asam sitrat (C₆H₈O₇). Proses pembuatan *silica sol* dengan perbedaan konsentrasi asam sitrat untuk memodifikasi gugus silanol dan siloxane-nya sehingga didapatkan *silica sol* dengan pH yang berbeda. Pengaruh penambahan katalis asam sitrat pada proses sol gel yaitu pH *silica sol* yang berbeda pada konsentrasi asam sitrat 0,001 % dan 0,005 %, sehingga silanol dan siloxane yang dihasilkan berbeda pula.

Dari grafik FTIR dapat disimpulkan bahwa semakin rendah pH *silica sol* maka akan cenderung meningkatkan pembentukan gugus silanol dan membentuk pori-pori yang kecil. Ukuran pori-pori yang tepat untuk diterapkan dalam proses desalinasi air yaitu mesopori dengan konsentrasi asam sitrat 0,001 % dan suhu kalsinasi 400°C.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Kementerian Riset Teknologi Dan

Pendidikan Tinggi melalui Hibah Pasca Doktor tahun 2017-2018.

DAFTAR PUSTAKA

- ARDIANSYAH, A. 2015. *Sintesis Nanosilika dengan Metode Sol-Gel dan Uji Hidrofobitasnya pada Cat Akilrik*.
- ELMA, M., K.WANG, D., YACOUA, C., JULIUSMOTUZASA & C.DINIZDACOSTA, J. 2015. Highperformance Interlayer-Freemeporous Cobaltoxide Silica Membranes for Desalination Application. 365.
- ELMA, M., YACO, C., COSTA, J. C. D. D. & WANG, D. K. 2013. Performance and Long Term Stability of Mesoporous Silica Membranes for Desalination. *Journal Membranes*, 3.
- NURHAYATI, A. 2017. *Analisa Pengaruh Penambahan Cetyltrimethylammonium Bromide Sebagai Template Terhadap Pembentukan Silika Nanopartikel Mesopori Dari Sekam Padi*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- WIYONO, E. 2015. *Pengaruh Jenis Prekursor dan Suhu Kalsinasi Terhadap Karakteristik Komposit TiO₂-SiO₂ dan Aplikasinya dalam Degradasi Rhodamin B*. Universitas Negeri Semarang.