



Synthesis of Nano Silica Originated from Rice Husks using Sol Gel Method with Methanol as Solvent

Daniel Yonathan, Hans Kristianto, dan Arenst Andreas*,

¹*Program Studi Teknik Kimia, FTI, Universitas Katolik Parahyangan
Jl. Ciumbuleuit No.94, Bandung, 40141, Indonesia

*E-mail: arenst@unpar.ac.id

Abstract

Indonesia is an agricultural country that largely livelihood of the population in plants that produce carbohydrates such as rice, corn. Of the amount of rice produced there abundant agricultural waste. Agricultural wastes are utilized in this study is rice husk. In the rice husks are fairly large silica content is 16-18%. The purpose of this study for the synthesis nano silica from rice husk with the formation of silica phases and stages of formation nano silica. Silica formation stage was conducted using leaching and burning. While the formation stage nano silica conducted using sol gel + HCl 1M. Results are examined is the influence of solvent and aging time on the purity and characteristics nano silica. At this stage of the formation of silica, the leaching process using citric acid and burning at a temperature of 750⁰C for 5 hours resulted in the structure of amorphous silica and silica purity reached 93.08%. At this stage of formation nano silica with sol gel method using a variation of methanol and aging time. Variations solvent used is 1: 9, 1:16 and 1:19. While variations of aging time used is 1,3 and 6 days. Highest purity silica obtained by the method of sol gel variation of solvent 1: 9 and 1 day aging period at 75.45%. While the smallest nano-sized silica obtained by the sol gel method variation of solvent 1: 9 and aging time of 3 days with a size between 50-1500 nm.

Keywords: Silica, Nano Silica, Leaching, Sol-Gel Method

Pendahuluan

Indonesia merupakan negara yang agraris dengan berbagai potensi alam yang sangat melimpah. Saat ini Indonesia merupakan Negara produsen padi terbesar ketiga di dunia setelah Republik Rakyat Cina dan India (Deil, 2013). Pada tahun 2005, Indonesia memproduksi padi sebanyak 9 % dari jumlah produksi total di dunia. Jika ditinjau dari jumlah padi yang ada dan beras yang terproduksi, 70% dari padi merupakan limbah agrikultural. Beberapa dari limbah ini yaitu jerami, sekam padi, dan bekatul. Sekitar 20% total limbah yang dihasilkan berupa sekam padi (Badan Ketahanan Pangan, 2013). Sekam padi secara umum digunakan untuk media bercocok tanam, sebagai briket arang sekam, alas pakan ternak, atau dimusnahkan dengan cara pembakaran secara sembarangan dan tidak dikendalikan sehingga menimbulkan polusi terhadap lingkungan di sekitarnya.

Ada beberapa kendala yang menyebabkan sekam padi tidak digunakan secara komersil (Soltani N , 2015) adalah:

1. Kurangnya pengetahuan dan kesadaran masyarakat akan potensial yang dimiliki oleh sekam padi
2. Hambatan dari teknologi menyebabkan sekam padi tidak dapat diproses menjadi barang bernilai jual yang lebih tinggi
3. Masalah sosial dan ekonomi

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis nanosilika dari bahan baku sekam padi menggunakan metode sol gel dengan pelarut metanol (C₂H₆O). Secara khusus, akan dipelajari pengaruh berbagai variasi percobaan pada metode sol gel (rasio volume metanol: silika dan waktu *ageing*) terhadap karakterisasi struktur kristal, morfologi dan tekstural dari produk nanosilika yang diperoleh.

Metode Penelitian

Bahan

Bahan baku utama yaitu sekam padi yang diperoleh dari daerah sekitar Bandung, khususnya daerah persawahan., asam sitrat 5% (%massa), NaOH 2,5 M , metanol, asam sulfat pekat (H₂SO₄), NH₄OH.

Tahapan Penelitian

Penelitian diawali dengan pembuatan silika dari sekam padi menggunakan metode *leaching* dengan cara mencampurkan 6 gram sekam padi dengan asam sitrat 5% (%massa) 100 ml kemudian sekam padi yang dilanjutkan dengan pembakaran dalam *muffle furnace* pada suhu 750⁰C selama 5 jam. Setelah 5 jam didapat silika yang berwarna putih.



Proses selanjutnya adalah pembuatan nanosilika dari silika yang dihasilkan. 2 gram silika yang dihasilkan ditambahkan dengan NaOH 2,5 M dan dipanaskan pada suhu 100°C selama 1 jam (diaduk). Natrium silikat disaring sebanyak 2 kali dan diambil filtrat untuk ditambah dengan H₂SO₄ pekat hingga mencapai pH 2. Kemudian filtrat ditambah dengan pelarut metanol dengan variasi tertentu. Setelah itu filtrat didiamkan selama variasi waktu tertentu (waktu *ageing*). Filtrat *ageing* ditambahkan NH₄OH hingga pH nya menjadi 8. Larutan filtrat (pH = 8) diaduk dengan menggunakan *hotplate* pada suhu ruang selama 2 jam. Setelah itu larutan disentrifugasi dengan kecepatan 6000 rpm selama 15 menit. Larutan yang ada kemudian dibuang hingga menyisakan gel di bagian bawah tabung sentrifuge kemudian ditambahkan lagi dengan aquademin. Tabung sentrifuge kembali disentrifuge dengan kecepatan 6000 rpm selama 15 menit. Gel silika yang didapat dipisahkan dari larutan dan diletakkan dalam cawan penguapan lalu dioven pada suhu 110°C selama 12 jam. Silika yang didapat dari hasil oven digerus dengan mortar untuk meratakan ukurannya menjadi serbuk. Silika serbuk ditambahkan HCl 1M sebanyak 15 ml dan diaduk menggunakan batang pengaduk selama 10 menit. Larutan tersebut kemudian disaring dengan Whatman 42 dan diambil residunya. Residu dicuci dengan aquademin dan disaring kembali dengan Whatman 42 sebanyak 2 kali. Residu diambil dan diletakkan dalam cawan penguapan untuk dioven kembali pada suhu 110°C selama 12 jam dan hasilnya diambil untuk dijadikan sampel.

Analisis

Analisis yang dilakukan pada penelitian ini berupa analisis struktural menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) dan analisis morfologi + komposisi menggunakan SEM+EDS (*Scanning Electron Microscope + Energy Dispersive Spectroscopy*).

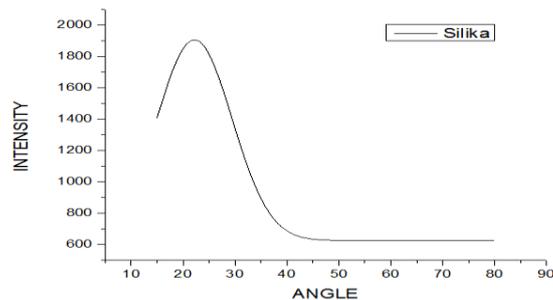
Tabel 2. Variasi Percobaan

No	Reaction Mixture Solvent : Natrium silikat (volum rasio dalam ml)	Ageing (hari)
1	225 : 25	1, 3, 6
2	400 : 25	1
3	475 : 25	1

Hasil dan Pembahasan

Hasil Analisa Struktural Silika

Puncak (*peak*) yang tajam dan sempit menunjukkan bahwa struktur tersebut merupakan kristalin sementara puncak yang lebar menunjukkan struktur amorf (Elizabeth, 2011). Berikut ini merupakan hasil analisa XRD dari sampel silika yang disajikan pada Gambar 1:

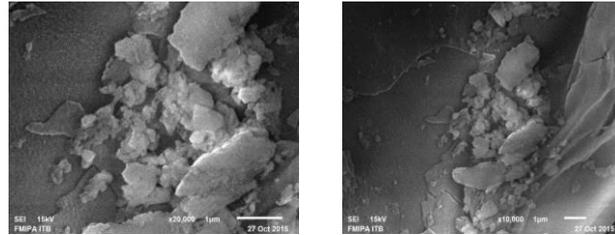


Gambar 1. Hasil Analisa Silika dengan XRD

Dari Gambar 1, bentuk puncak (*peak*) terjadi pada sudut 2θ di antara 20⁰-25⁰. Puncak yang terbentuk menunjukkan bentuk amorf karena puncak tersebut lebar dan landai. Sementara menurut Umeda (2008), puncak (*peak*) silika amorf terdapat pada kisaran sudut 2θ di antara 22⁰-23⁰. Dari hasil ini menunjukkan bahwa perlakuan awal cukup memberikan pengaruh yang signifikan dalam struktur silika. Keberadaan pengotor dapat mempercepat perubahan struktur amorf menjadi kristalin (Krishanarao, 1991). Dari percobaan yang telah dilakukan, silika yang didapat dari perlakuan dengan asam sitrat dan pembakaran pada suhu 750⁰C menghasilkan silika dengan struktur amorf.

Hasil Analisa Morfologi dan Komposisi Silika

Berikut ini merupakan hasil SEM (*Scanning Electron Microscope*) dari sampel silika yang disajikan pada Gambar 2:



Gambar 2. Morfologi Epidermis Luar Silika Perbesaran 10000 (kiri) dan 20000x (kanan)

Dari Gambar 2, silika yang dihasilkan telah bebas dari pengotor. Hal ini dibuktikan dari tidak adanya rambut halus (trikoma) pada bagian epidermis luarnya. Namun karena perbesaran yang terlalu besar maka tidak dapat melihat bentuk tonjolan-tonjolan yang ada pada silika. Berdasarkan A.Chandra (2012), rambut halus (trikoma) tersusun atas senyawa anorganik lain selain silika. Oleh karena itu, proses *leaching* dengan menggunakan asam sitrat dinilai efektif untuk menghilangkan pengotor anorganik yang ada (Umeda, 2008). Sementara untuk hasil EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) dari silika ditampilkan pada Tabel 3:

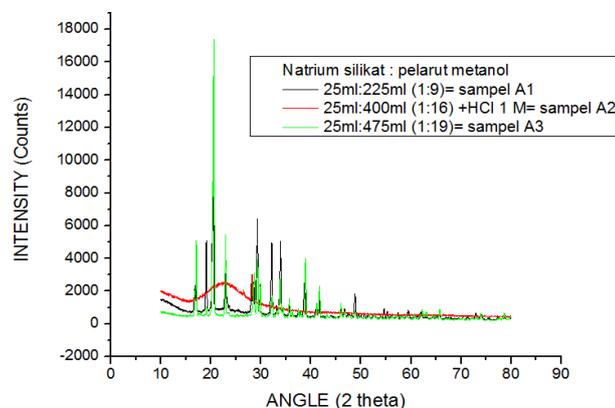
Tabel 3. Tabel Komposisi Sampel Silika

Senyawa	Massa (%)
C	6,92
SiO ₂	93,08
Total	100,00

Berdasarkan Tabel 3, Silika yang didapat tidak dalam bentuk unsurnya, melainkan berikatan dengan O membentuk SiO₂. Dari hasil yang didapat, SiO₂ memiliki kemurnian sebesar 93,08%. Sampel silika yang diambil untuk dianalisa merupakan hasil dari percobaan pertama kali. Walaupun sedikit berbeda dari hasil yang ditunjukkan oleh Umeda (2008) yaitu sekitar 96-98%, tetapi SiO₂ yang dihasilkan memiliki kemurnian yang cukup tinggi. Karena masih terdapat karbon (C) dalam sampel silika maka dapat disimpulkan proses pembakaran dalam *muffle furnace* masih belum sempurna sehingga karbon tersisa sekitar 7 %.

Hasil Analisa Struktural Variasi Pelarut Nanosilika

Hasil yang ditampilkan di bawah ini merupakan sampel nanosilika dengan variasi pelarut. Untuk sampel A1 dan A3 belum melalui proses penghilangan pengotor dengan menggunakan HCl 1 M sementara pada A2 sudah menggunakan HCl 1 M untuk menghilangkan pengotor. Berikut ini adalah hasil XRD yang disajikan pada Gambar 3:



Gambar 3. Hasil Analisa XRD Dengan Metode Sol Gel

Berdasarkan Gambar 3, untuk sampel A1 dan A3 memiliki struktur kristalin dan memiliki banyak puncak (*peak*) yang berbeda beda. Puncak tersebut merupakan puncak silika sementara puncak- puncak lain berdasarkan database merupakan pengotor (NH₄)₂SO₄ dan Na₂SO₄ yang merupakan pengotor sisa dari proses sol gel. Pada sampel A2 menunjukkan bahwa kurva berbentuk puncak yang tinggi yaitu puncak silika pada sudut 2θ di antara 20⁰-25⁰ sehingga sampel B2 merupakan silika dengan struktur amorf karena memiliki puncak yang lebar dan tidak tajam (Umeda, 2008). Dengan demikian penambahan HCl 1 M dalam nanosilika sesuai dengan Carmona (2013) merupakan langkah yang efektif untuk menghilangkan pengotor sisa.

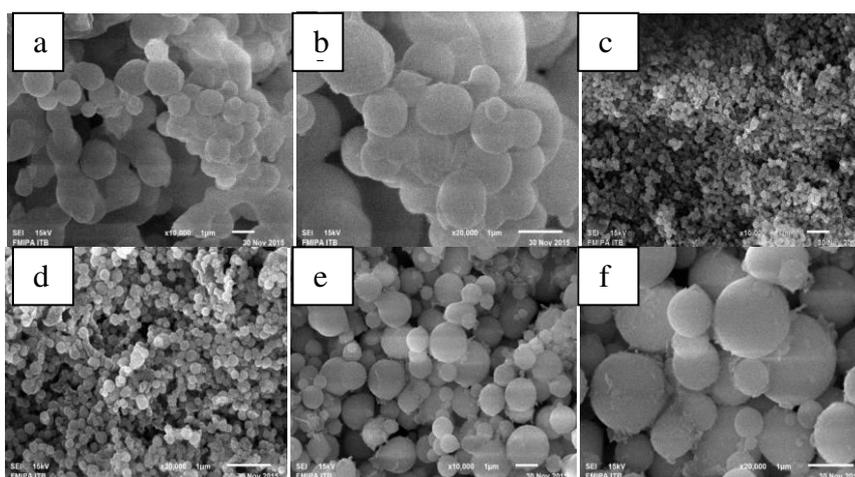
Hasil Analisa Morfologi dan Komposisi Variasi Pelarut Nanosilika

Hasil yang ditampilkan di bawah ini merupakan sampel nanosilika dengan variasi pelarut. Berikut adalah kode untuk setiap sampel yang disajikan pada Tabel 4:

Tabel 4. Kode untuk Sampel SEM+EDS

Nama Sampel	Perbandingan natrium silikat : metanol
Sampel A1	25 ml : 225 ml (1:9)
Sampel A2	25 ml : 400 ml (1:16)
Sampel A3	25 ml : 475 ml (1:19)

Untuk sampel A1 dan A3 belum melalui proses penghilangan pengotor dengan menggunakan HCl 1 M sementara pada A2 sudah menggunakan HCl 1 M untuk menghilangkan pengotor. Berikut ini adalah hasil SEM yang disajikan pada Gambar 4:



Gambar 4. Morfologi Luar Epidermis Nanosilika : sampel A1 a)10000x b)20000x ; sampel A2 c)10000x d)20000x ; sampel A3 e)10000x f)20000x

Berdasarkan Gambar 4, untuk sampel A1 dan A3 memiliki bentuk yang hampir mirip yaitu bulat dan dapat terlihat dengan jelas setiap butiran yang ada. Namun ukuran tiap butiran berkisar 0,2-1,5 μm . Bila dilihat lebih jelas, ukuran sampel A1 memiliki ukuran butiran yang lebih besar dibandingkan dengan sampel A3. Ukuran sampel A1 yang terlihat berkisar antara 0,35-1,5 μm dan ukuran sampel A3 berkisar antara 0,2-1,5 μm Sementara untuk sampel A2 yang sudah melalui proses penghilangan pengotor terlihat sedikit menumpuk tapi masih terlihat butiran-butiran yang ada. Dari yang terlihat, sampel A2 memiliki ukuran antara 142 nm- 500 nm.

Dari hasil analisa SEM dapat diketahui pengaruh pelarut (metanol) terhadap ukuran dari silika. Sampel A1 yang lebih sedikit menggunakan pelarut dibandingkan dengan sampel A3 (konsentrasi pelarut A1 lebih besar dibandingkan A3). Menurut Kota Rao (2005), konsentrasi berbanding terbalik dengan volumenya artinya semakin banyak volume pelarutnya maka semakin kecil ukuran partikel silikanya. Hasil yang ditunjukkan pada SEM sudah sesuai dengan kecenderungan data yang dimiliki oleh Kota Rao, (2005).

Untuk menentukan hasil yang ingin digunakan pada variasi waktu *ageing* maka data yang diperlukan adalah data komposisi yang diukur dengan EDS. Berikut ini merupakan data EDS dari sampel A1, A2 dan A3 yang disajikan pada Tabel 5:

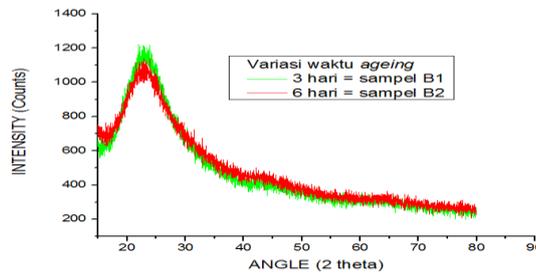
Tabel 5. Tabel Komposisi Nanosilika Sampel A1, A2

Senyawa	Massa (%)	Senyawa	Massa (%)
A1		A2	
C	18,78	C	17,66
Na ₂ O	1,75	Na ₂ O	2,61
SiO ₂	75,45	SiO ₂	73,87
SO ₃	4,03	SO ₃	5,85
Total	100,00	Total	100,00

Berdasarkan Tabel 5, kemurnian SiO_2 pada sampel A1 dan A2 mencapai 73-76 %. Untuk sampel A3, data tidak ditampilkan karena adanya *error* dari hasil analisa. Jika dibandingkan antara sampel A1 tanpa perlakuan HCl dan A2 dengan perlakuan HCl maka tidak terlihat perbedaan komposisi pengotor antara keduanya. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa HCl hanya akan mengurangi sedikit pengotor tapi membantu menguraikan penumpukan yang terjadi sehingga berdasarkan Gambar 4 ukuran silika menjadi lebih kecil pada sampel A2.

Hasil Analisa Struktural Variasi Waktu Ageing

Hasil yang ditampilkan di bawah ini merupakan sampel dengan variasi waktu *ageing*, untuk sampel dengan perbandingan 225 ml : 25 ml (1:9) dan variasi waktu *ageing* 3 hari dan 6 hari. Berikut ini hasil analisa sampel B1 dan B2 yang disajikan pada Gambar 5:

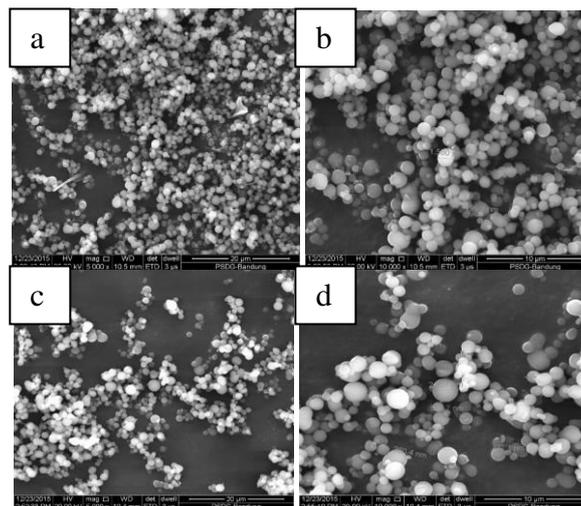


Gambar 5. Hasil Analisa XRD untuk Variasi Waktu Ageing

Berdasarkan Gambar 5, sampel B1 dan sampel B2 sudah berbentuk silika amorf dengan puncak (*peak*) pada sudut 2θ di antara 20° - 25° . Puncak yang lebar dan tidak tajam menunjukkan bahwa silika yang dihasilkan sudah dalam kondisi amorf tanpa ada pengotor (Umeda, 2008). Dalam hal ini, HCl 1 M terbukti mampu menghilangkan pengotor yang ada dalam sampel nanosilika baik sampel B1 maupun sampel B2.

Hasil Analisa Morfologi dan Komposisi Variasi Waktu Ageing Nanosilika

Hasil yang ditampilkan di bawah ini merupakan sampel dengan variasi waktu *ageing*, untuk sampel dengan perbandingan 225 ml : 25 ml (1:9) dan variasi waktu *ageing* 3 hari dan 6 hari. Sampel dengan variasi waktu *ageing* 3 hari dinamakan sampel B1 dan sampel dengan variasi waktu *ageing* 6 hari dinamakan sampel B2. Berikut ini hasil analisa sampel B1 dan B2 yang disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Morfologi Luar Epidermis Nanosilika : sampel B1 a)5000x b)10000x ; sampel B2 c)5000x d)10000x

Berdasarkan Gambar 6, sampel B1 menghasilkan silika dengan ukuran antara 50 – 1500 nm sementara sampel B2 memiliki ukuran yang lebih besar antara 100 – 2500 nm. Kedua sampel yang ada telah melewati proses penambahan HCl sehingga pengotor tidak menumpuk pada silika yang ada. Dengan demikian, kedua sampel yang ada merupakan silika dengan ukuran nano (nanosilika) yang tidak seragam (*uniform*). Menurut Hartono, *et al* (2011), ukuran yang tidak seragam pada nanosilika disebabkan adanya waktu *ageing* pada saat proses pembentukan nanosilika.



Menurut Beganskiene (2004), semakin lama waktu *ageing* maka intensitas dari natrium silikat akan semakin berkurang dan intensitas dari pelarut (metanol) akan semakin bertambah. Jika intensitas pelarut semakin bertambah menyebabkan ukuran silika akan semakin besar (Rao, 2005).

Jika dilihat dari mekanisme reaksinya, saat proses *ageing* merupakan proses dimana pembentukan gel berlangsung membentuk struktur yang lebih kuat, kaku. Apabila proses *ageing* berlangsung terlalu lama maka semakin banyak silika yang menempel satu dengan yang lainnya sehingga membentuk silika dengan ukuran yang lebih besar dan makin tidak seragam (*uniform*). Berdasarkan beberapa jurnal yang ada menunjukkan bahwa pada 1 waktu tertentu akan tercapai kondisi kesetimbangan (*equilibrium*). Apabila waktu *ageing* melebihi kondisi tersebut akan menyebabkan gel akan terdispersi ke dalam pelarutnya.

Untuk data komposisi hasil EDS akan disajikan pada Tabel 6 berikut ini:

Tabel 6. Tabel Komposisi Nanosilika Sampel B1 dan B2

Senyawa pada B1	Wt%	Senyawa pada B2	Wt%
C	36,81	C	53,29
SiO ₂	48,19	SiO ₂	27,02

Berdasarkan data dari Gambar 6 dan Tabel 6, sampel B1 memiliki kandungan Si lebih besar daripada sampel B2. Dengan demikian, sampel metode sol gel dengan komposisi 1:9 dan waktu *ageing* 3 hari merupakan sampel yang lebih baik dibandingkan sampel B2.

Dalam percobaan ini, rasio pelarut dan waktu *ageing* merupakan faktor utama yang mempengaruhi ukuran dari silika yang ada. Menurut Bogush (1991), ada beberapa faktor yang mempengaruhi yaitu konsentrasi natrium silika, konsentrasi pelarut (metanol), konsentrasi NH₃ dan air, serta pengaruh temperatur reaksi. Menurut Beganskiene (2005), waktu *ageing* memegang peranan penting dalam pembentukan ukuran silika karena bergantung kepada intensitas dari natrium silika dan intensitas kinerja dari pelarutnya.

Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dan pembahasan maka dapat disimpulkan beberapa hal yaitu :

1. Perlakuan awal dengan asam sitrat dapat melarutkan senyawa pengotor anorganik dan menghidrolisis senyawa organik sehingga silika memiliki kemurnian yang tinggi yaitu 93%.
2. Jika dilihat dari kemurnian tertinggi nanosilika maka nanosilika dengan menggunakan metode sol gel modifikasi, rasio natrium silikat : pelarut 1:9 dan waktu *ageing* 1 hari memiliki kemurnian sebesar 75,45 %.
3. Jika dilihat dari ukuran terbaik nanosilika maka nanosilika dengan menggunakan metode sol gel modifikasi, rasio natrium silikat : pelarut 1:9 dan waktu *ageing* 3 hari memiliki ukuran antara 50 – 1500 nm.
4. Pencucian nanosilika dengan HCl 1 M dapat menghilangkan pengotor yang ditunjukkan dengan hasil spektra XRD yaitu grafik dengan struktur amorf.
5. Pada percobaan dengan variasi waktu *ageing*, nanosilika yang didapat sudah berstruktur amorf namun belum seragam (*uniform*) dan kemurnian nanosilika sebesar 48-49%.

Daftar Pustaka (10 pt, bold)

- Badan Ketahanan Pangan (BKP), 2013. Produksi Padi Indonesia, <http://bkpd.jabarprov.go.id/> (diakses 12 April 2015)
- Beganskiene A, Sirutkaitis V, Kurtinaitiene M, Juskenas R, Kareiva A. FTIR, TEM and NMR Investigations of Stöber Silica Nanoparticles. 2004; 10: 287-290.
- Carmona V B, Oliveira R M, Silva W T L, Mattosoa L H C, Marconcinia J M. Nanosilica from Rice Husk: Extraction and Characterization. Industrial Crops and Products 2013; 43: 291-296.
- Chandra A, Miryanti Y I P A, Widjaja L B, Pramudita A. Isolasi dan Karakterisasi Silika dari Sekam Padi. Universitas Katolik Parahyangan, 2012.
- Fernandez B R. Sintesis Nanopartikel. Andalas Padang, 2012.
- Hustain. Mengenal Silika sebagai Unsur Hara. Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian, 2010.
- Ibrahim I A M, Zikry A A F, Sharaf M A. Preparation of Spherical Silica Nanoparticles: Stober Silica. Journal of American Science 2010; 6 (11), 985-989.
- Junko U, Hisashi I, Katsuyoshi K. Polysaccharide Hydrolysis and Metallic Impurities Removal Behavior of Rice Husks in Citric Acid Leaching Treatment. 2009; 38.
- Rao K S, El-Hami K, Kodaki T, Matsushige K, Makino K. A Novel Method for Synthesis of Silica Nanoparticles. Colloid and Interface Science 2005; 289: 125-131.
- Soltani N, Bahrami A, Pech-Canul M I, González L A. Review on The Physicochemical Treatments of Rice Husk for Production of Advanced Materials. Chemical Engineering Journal 2015; 264 (37).





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Adi Ilcham (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Notulen : Adi Ilcham (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Agus Saleh (Unsoed)
- Pertanyaan :
 - Metanol sebagai solvent ?
 - Kenapa $T = 700^{\circ}\text{C}$ $t = 5$ jam ?
 - 1 : 6 ditambah HCl bagaimana cara menentukan 1 : 16 . Ada alasan kenapa 1:9, 1:16. 1:19 ?
- Jawaban :
 - Methanol bersifat polar, karena biasanya solvent menggunakan air jadi coba.
 - Dari literatur/penelitian sebelumnya $T = 750^{\circ}\text{C}$ $t = 5$ jam adalah waktu optimum untuk mencapai kondisi optimum.
 - Berdasarkan percobaan sebelumnya, perbandingan tersebut adalah rasio volume yang paling optimum menghasilkan hasil signifikan. Dari penelitian sebelumnya, 90 menit adalah waktu yang optimum. Diharapkan pengotor hilang, karena keterbatasan waktu maka langsung

