

## **Pembuatan Butiran Silika Mikro Pori dari Prekursor THEOS dengan Adiktif Natrium Alginate**

**Lukman Nulhakim<sup>\*</sup>, Muhammad Audrian, Rahmat Hidayat, Dody Guntama**

Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Jayabaya

*\*) Corresponding author: lukman@ftijayabaya.ac.id*

### **Abstract**

*Biogas is one of the potential renewable energy alternatives for use. Biogas quality can be improved by reducing CO<sub>2</sub> levels contained in biogas, CO<sub>2</sub> levels can be reduced by absorbing CO<sub>2</sub> with an amine solution carried in porous silica granules. This research aims to make silica granules with micro-sized pores. Silica granules were prepared by the sol-gel method with an alcohol solvent and a chloride acid catalyst. First of all, alginate granules are prepared by external and internal gelling methods. Then the alginate granules were put into a solution of THEOS, Alcohol, HCl. After that, the hydrolysis and condensation processes occur in the alginate grains' pores to form silica-alginate composite granules. This composite is then inserted into the NaCl plate to dissolve the alginate polymer to form pores in the silica granules. In this research, micropore silica granules were produced with an average grain diameter of 2.72 mm using the external gelation method. The pore diameter of silica granules is 30.6 μm for the 5% NaCl concentration and 23.4 μm for the 2.5% NaCl concentration. The amount of catalyst does not affect the formation of silica grains. Microporous silica granules by internal gelation method agglomeration occur.*

### **Abstrak**

Biogas merupakan salah satu alternatif energi terbarukan yang potensial untuk digunakan. Kualitas biogas dapat ditingkatkan dengan cara mengurangi kadar CO<sub>2</sub> yang terkandung di dalam biogas, kadar CO<sub>2</sub> dapat dikurangi dengan cara menyerap CO<sub>2</sub> dengan larutan amine yang diembankan dalam butiran silika berpori. Pada penelitian ini bertujuan untuk membuat butiran silika dengan pori berukuran mikro. Butiran silika dibuat dengan metode sol-gel dengan pelarut alkohol dan katalis asam klorida. Pertama - tama butiran alginat dibuat dengan metode eksternal dan internal gelasi. Selanjutnya butiran alginat dimasukkan ke dalam larutan THEOS, Alkohol, HCl. Setelah itu proses hidrolisis dan kondensasi terjadi di dalam pori-pori butiran alginat sehingga terbentuk butiran komposit silika-alginat. Komposit ini kemudian dimasukkan ke dalam larutan NaCl untuk melarutkan polimer alginat sehingga terbentuk pori dalam butiran silika. Pada penelitian ini dihasilkan butiran silika mikropori dengan rata - rata diameter butiran sebesar 2,72 mm dengan metode eksternal gelasi. Diameter pori - pori butiran silika sebesar 30,6 μm untuk konsentrasi NaCl 5% dan 23,4 μm untuk konsentrasi NaCl 2,5%. Jumlah katalis tidak mempengaruhi pembentukan butir silika. Butiran Silika mikropori dengan metode internal gelasi terjadi aglomerasi.

**Keywords :** *Silica Bead, Calcium Alginate, Sol Gel, Eksternal Gelation, Internal Gelation*

## PENDAHULUAN

Biogas merupakan bahan bakar yang dihasilkan dari aktivitas bakteri metanogen yang mendekomposisi limbah organik seperti kotoran ternak dari digester. Biogas memiliki kelebihan sebagai energi terbarukan karena murah dan ramah lingkungan[1]. Biogas mengandung 55-60% gas metana dan 40-45 % gas CO<sub>2</sub>, dan beberapa gas lainnya. Untuk meningkatkan kualitas Biogas, maka gas CO<sub>2</sub> dalam Biogas harus dihilangkan. Beberapa proses yang umum yang sudah dikembangkan dan diaplikasikan dalam biogas *plants* adalah Absorpsi CO<sub>2</sub> dengan larutan amine seperti *Methyl Ethylene Amine* (MEA), namun proses ini memerlukan investasi, lahan, energi yang besar dan terjadi masalah korosi. Proses yang lainnya adalah proses adsorpsi yang dapat digunakan dalam operasi skala kecil hingga sedang. Dalam teknologi adsorpsi, peralatan yang digunakan relatif sederhana dan membutuhkan energi untuk operasi yang cukup rendah. Konvensional adsorben seperti zeolite, karbon aktif, silika gel yang umum digunakan untuk menyerap CO<sub>2</sub>, memiliki kemampuan pemisahan yang rendah [2]. Pengembangan larutan amine ke dalam adsorben (karbon aktif dan zeolit) dan butiran silika mesopori dapat menjadi solusi persoalan di atas. Proses penyerapan CO<sub>2</sub> oleh senyawa amine yang diimbangkan dalam butiran silika mesopore memiliki kelebihan yaitu Efisiensi yang cukup tinggi (95-98% CH<sub>4</sub>), rendahnya kehilangan senyawa kimia (*losses*), mencegah kebocoran senyawa kimia dari sistem, dapat diregenerasi, tidak beresiko terjadi pertumbuhan bakteri pada pH tinggi, tidak membutuhkan proses pengeringan pada gas produk[3]. Proses pembuatan silika mesopore dapat dilakukan dengan cara, menggunakan surfaktan nonionik dalam media berair netral untuk mensintesis silika mesopori yang tidak teratur seperti cacing dengan ukuran pori seragam 20 hingga 58 Å [4]. Struktur silika mesopori heksagonal (SBA-15) dengan ukuran seragam hingga 300 Å yang diperoleh menggunakan kopolimer blok *amphiphilic* dengan menggunakan agen pembentuk struktur kopolimer triblock poli (alkilena oksida) seperti poli (etilena oksida) - poli (propilena oksida) –poli (etilena oksida) (PEO-PPO-PEO) [5]. Dari penelitian sebelumnya dihasilkan silika mesopore dimana kecilnya ukuran pori ini menyebabkan hambatan difusi pada proses penyerapan CO<sub>2</sub>. Untuk menyelesaikan hambatan difusi, pada penelitian ini pori -pori pada butiran silika dibuat berukuran mikro dengan metode sol-gel menggunakan sodium alginate sebagai agen pembentuk pori.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Sodium Alginat (Sigma Aldrich, viskositas 4-12 cps), CaCl<sub>2</sub> (Merck, kemurnian > 98%), CaCO<sub>3</sub> (Merck, kemurnian > 99%), NaCl (Merck, kemurnian > 99,5%), Minyak Canola (Tropicana Slim) THEOS (Merck, kemurnian > 98%), Etanol (Merck, kemurnian > 98%), Oktanol (Merck, Kemurnian > 99%)

### Metode

Pembuatan butiran Alginat dilakukan dengan dengan 2 metode, yakni metode internal gelasi dan metode eksternal gelasi.

#### Pembuatan Butiran Alginat dengan metode Eksternal Gelasi

Hal pertama yang dilakukan adalah melarutkan alginat dalam air distilat hingga menghasilkan larutan alginat dengan konsentrasi 4%. Kemudian larutan ini didiamkan selama 1 jam untuk memungkinkan deaerasi. larutan alginat dimasukkan ke dalam pompa *syringe*

(Diameter luar tip sebesar 1,27 mm) untuk selanjutnya diekstrusi ke dalam larutan  $\text{CaCl}_2$  50 mM dalam gelas beker yang sedang diaduk seperti pada Gambar 1. Setelah semua butiran kalsium alginat terbentuk, diamkan butiran alginat dalam larutan  $\text{CaCl}_2$  selama satu jam tanpa diaduk. Butiran kalsium alginat yang terbentuk disaring dan diukur diameternya menggunakan *microscope*.

### Pembuatan Butiran Alginat dengan Eksternal Gelasi

Pembuatan butiran alginat dilakukan dengan metode internal gelasi yang dilakukan oleh peneliti dalam [6]. Hal pertama yang dilakukan adalah melarutkan alginat dalam air distilat hingga menghasilkan larutan alginat dengan konsentrasi 4%. Kemudian larutan ini didiamkan selama 1 jam untuk memungkinkan deaerasi. Setelah 1 jam pH larutan diatur hingga 8 dengan cara menambahkan larutan buffer. Selanjutnya larutan alginat ditambahkan 1 mL suspensi garam kalsium ( $\text{CaCO}_3$ ) yang tidak larut (500 mM  $\text{Ca}^{2+}$  equivalent) sehingga menghasilkan suspensi garam kalsium 25 mM dalam larutan alginat.

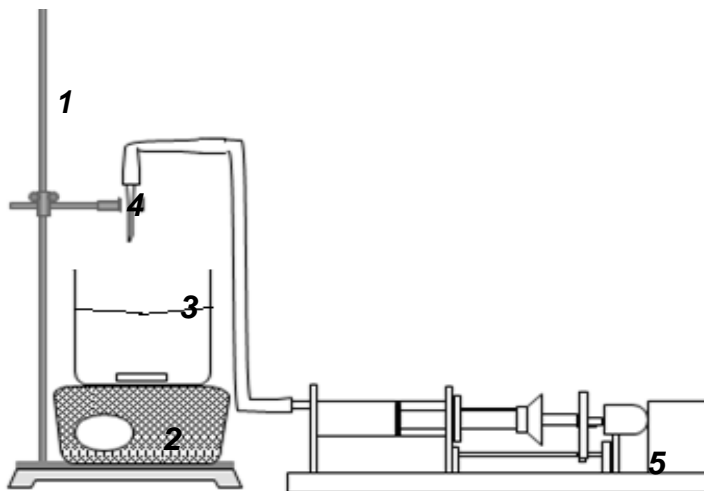
Campuran kalsium – alginat ini ( 21 mL) kemudian dimasukkan ke dalam 100 mL minyak canola dan diaduk dengan kecepatan 400 rpm selama 15 menit. Setelah 15 menit 20 mL minyak canola mengandung  $80\mu\text{M}$  asam asetat glasial kemudian ditambahkan ke dalam emulsi dan diaduk selama 5 menit. Selanjutnya suspensi minyak – partikel dicampur dengan 150 mL larutan kalsium klorida 50 mM secara perlahan. Setelah penambahan ke dalam air dalam minyak(w/o) emulsi, fase inversi dalam emulsi terjadi. Setelah lengkap bagian dari partikel ke dalam fase air. minyak dibuang, partikel dicuci dengan 1% tween 80 (penstabil emulsi) dan disaring dengan kertas saring berukuran  $30\mu\text{m}$  dan diukur diameternya menggunakan mikroskop.

### Pembuatan Butiran Alginate-Silika

Dua puluh gram butiran alginate yang telah terbentuk dimasukkan ke dalam larutan oktanol, air, TEOS dan HCl dengan komposisi seperti pada Tabel 1.

### Pembentukan Pori-Pori

Pori-pori butiran dapat dibentuk dengan cara melarutkan polimer kalsium alginate dengan larutan NaCl. Sebanyak 1 gr butiran Alginat – silika direndam ke dalam 100 mL larutan NaCl 5% dan 2,5 % selama 1 jam. Butiran silika kemudian diukur diameter dan diambil foto permukaannya menggunakan mikroskop.



Keterangan Gambar.

1. Statif.
2. Pengaduk Magnetik.
3. Gelas Beker.
4. Jarum Suntik.
5. Pompa *Syringe*.

Gambar 1. Rangkaian Alat Pembuatan Butiran Alginat Dengan Cara Ekstrusi

Tabel 1. Komposisi TEOS, Oktanol, Air, HCl

No Sampel	TEOS ( mL)	Air ( mL)	Oktanol ( mL)	HCl (mol)
1	44,8	4,14	90,1	0,014
2	22,4	5,7	92,1	0,007
3	11,2	7,2	86,91	0,0035
4	5,6	8,2	81,7	0,00175
5	2,24	10,8	61,2	0,0007

### Karakterisasi

FT-IR spectra diperoleh dalam spectrometer *PerkinElmer Spectrum*. Spektrum yang direkam dalam mode transisi dalam kisaran 4000 hingga 600  $\text{Cm}^{-1}$  dengan 16 pindaian dan resolusi 2  $\text{cm}^{-1}$ . Diameter butiran Alginat dan Silica diukur dengan mengambil gambar 100 butir butiran alginat dan silika dengan mikroskop. Gambar butiran ini dilihat dengan *Software Image Pro Plus*, kemudian diukur diameternya.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

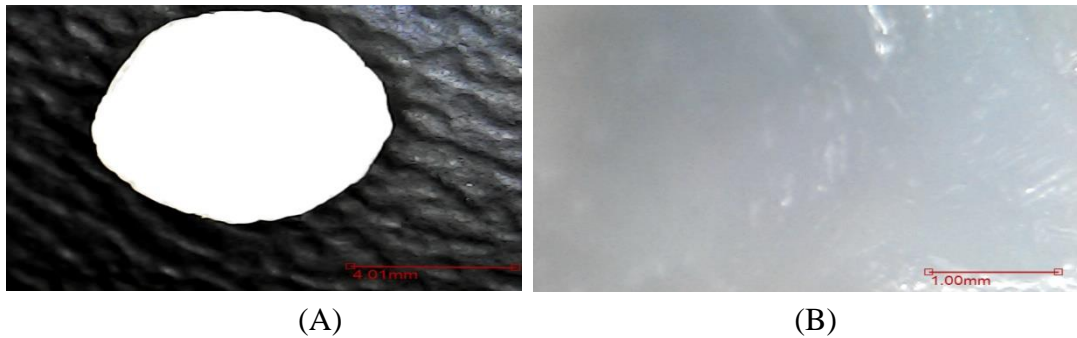
### Pembuatan Butiran Alginat

Butiran alginat dibuat dengan metode *ionic gelation* yang dapat terjadi dari eksternal atau internal. Sumber  $\text{Ca}^{2+}$  digunakan untuk kedua proses tersebut. Dalam proses gelasi eksternal  $\text{Ca}^{2+}$  mendifusi dari sumber eksternal kedalam larutan alginat pada pH netral. Sedangkan untuk internal gelasi garam kalsium yang tidak larut berada didalam *droplet* sebelum gelasi terjadi,  $\text{Ca}^{2+}$  lepas oleh proses *acidification* medium [7]. Alginat dengan skala milimeter dibuat dengan metode gelasi eksternal seperti pada Gambar 2. Sedangkan butiran alginat skala mikrometer dibuat dengan metode internal gelasi seperti pada Gambar 3. Rata - rata diameter alginat dengan metode eksternal gelasi didapat sebesar 5,17 mm. Rata – rata ukuran butir ini cukup besar hal ini dikarenakan ukuran diameter dari butiran alginat fungsi dari ukuran tip *syringe pump*[8]. Untuk mendapatkan ukuran diameter partikel alginat yang lebih seragam dapat dihasilkan dengan metode internal gelasi dengan emulsifikasi membran [9] dan emulsifikasi *micro channel* [10].

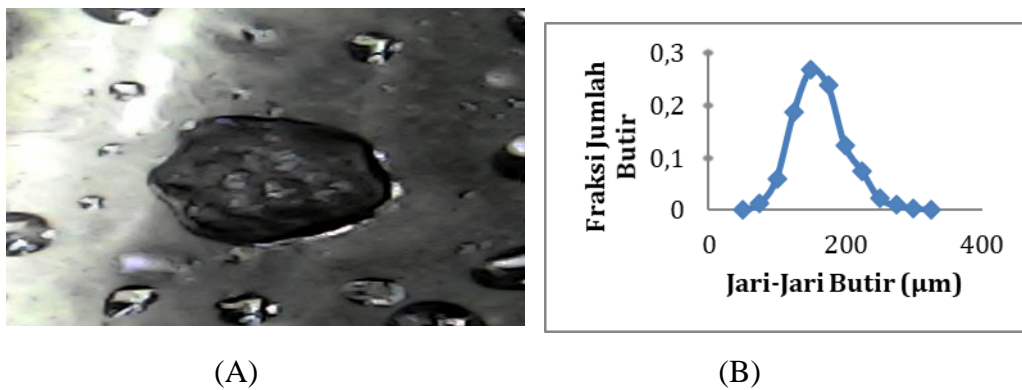
Distribusi diameter alginat dengan metode internal gelasi dapat dilihat pada Gambar 3 dengan yang terkecil adalah 50,14  $\mu\text{m}$ , terbesar 282,04  $\mu\text{m}$ , dan rata – rata 146,87  $\mu\text{m}$ . Hal serupa dihasilkan pada penelitian yang dilakukan oleh [6]. Efek turbulensi dapat menyebabkan terbentuknya diameter alginat dengan ukuran yang berbeda [11].

### Pembuatan Butiran Alginat – Silika

Butiran alginat-silika dibuat dengan cara merendam butiran alginat ke dalam larutan TEOS, HCl, Oktanol. Hanya sampel no 1 yang dapat terbentuk butiran alginat-silika seperti pada Tabel 2. Hal ini dikarenakan sampel 2 sampai dengan 5 TEOS tidak dapat larut di dalam Oktanol melainkan terjadi partisi diantara kedua larutan tersebut, kandungan air yang terapat antara larutan alginat menyebabkan kesetimbangan air-oktanol-TEOS bergeser. Tabel 2. Hasil pembentukan butiran alginat pada beberapa komposisi air-octanol-TEOS-HCl.



Gambar 2, Photo Microscope Butiran Alginate dengan metode Eksternal Gelasi (A) dan permukaan butiran alginate (B)

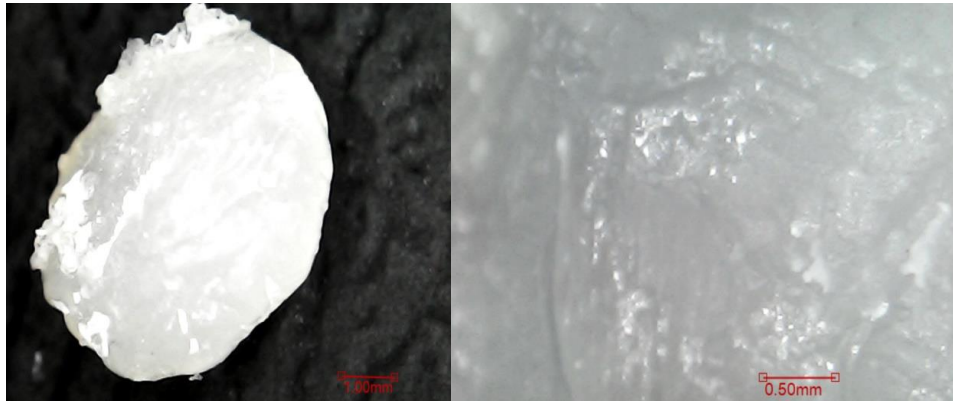


Gambar 3. A Butiran Alginate Dengan Metode Internal Gelasi Dan B Distribusi Jari-Jari Butiran Alginate

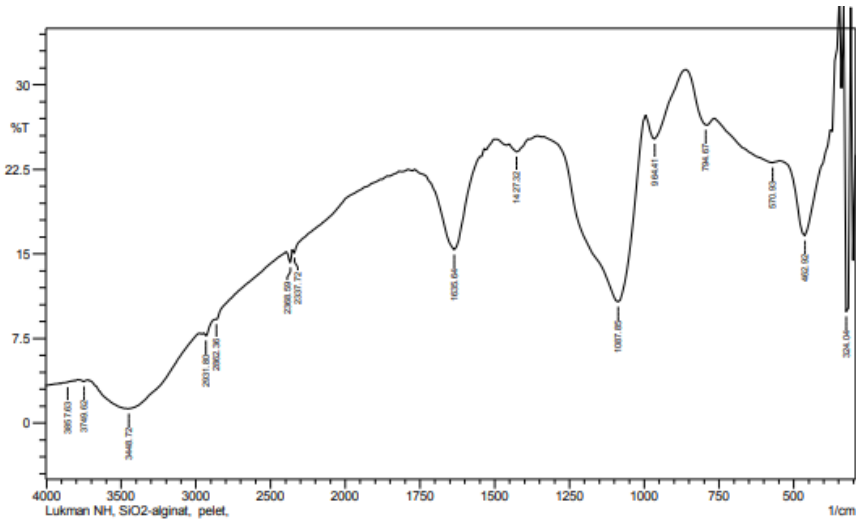
Tabel 2. Hasil pembentukkan butiran alginate pada beberapa komposisi air-octanol-TEOS-HCl

No Sampel	TEOS (mL)	Air (mL)	Oktanoll (mL)	HCl (mol)	HASIL
1	44,8	4,14	90,1	0,014	Berhasil
2	22,4	5,7	92,1	0,007	Tidak
3	11,2	7,2	86,91	0,0035	Tidak
4	5,6	8,2	81,7	0,00175	Tidak
5	2,24	10,8	61,2	0,0007	Tidak

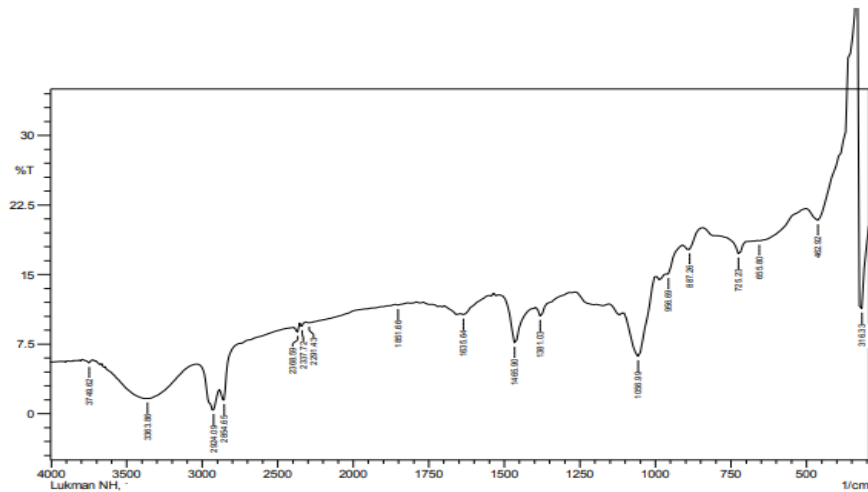
Butiran alginate – silika (Sampel 1) dapat dilihat pada Gambar 4. TEOS yang terdapat dalam larutan terhidrolisa oleh air yang berada dalam larutan ataupun dalam butiran alginate menjadi silanol. Silanol yang terbentuk diluar butiran alginat mendifusi ke dalam butiran alginate dan terkondensasasi membentuk polimer silika. Untuk mengetahui apakah terjadi reaksi antara butiran alginate dengan Silika maka dilakukan uji FTI-R seperti pada Gambar 5 – 7.



(A) (B)  
Gambar 4.(A) Butiran Alginate -Silika, (B) Permukaan Alginate-Silika HCl 1.1 mL

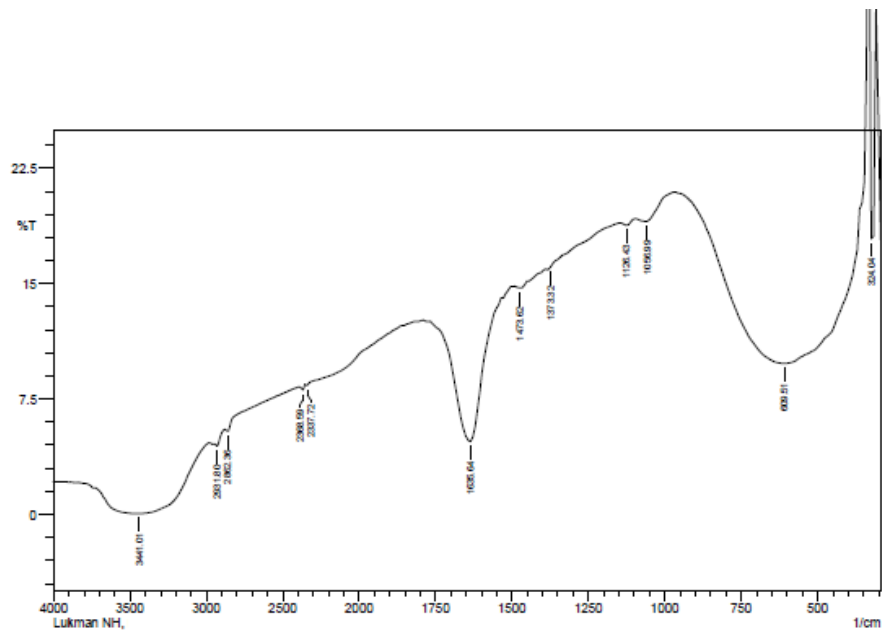


Gambar 5. Hasil Spektra FTI-IR Butiran Alginate-Silika





Gambar 6. Hasil Spektra FTI-IR Prekursor Silika (TEOS)



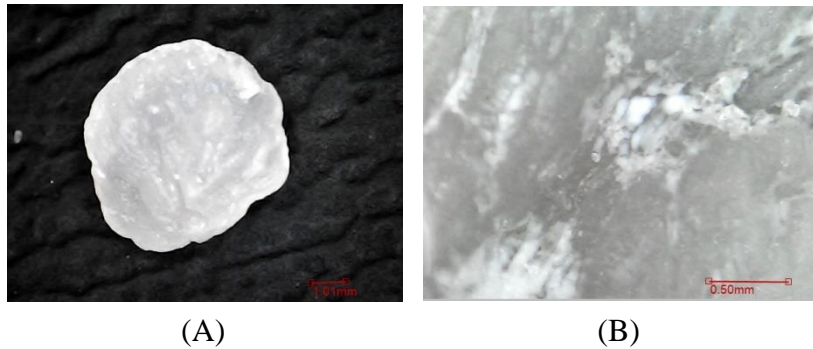
Gambar 7 . Hasil Spektra FTI-IR Butiran Alginate

pada Gambar 5-7 dapat dilihat hasil FTI-IR butiran alginate-silika, prekursor silika dan butiran alginate. *Peak* yang terdapat pada Gambar 5 merupakan *peak* yang berasal dari *peak* pada Gambar 6 dan 7. Seperti pada *peak*  $1635\text{ cm}^{-1}$ , merupakan gugus  $\text{COO}^-$  dan  $3441\text{ cm}^{-1}$  merupakan gugus OH yang berasal dari alginate, dan *peak* pada  $1065\text{ cm}^{-1}$  merupakan gugus Si-OH,  $\sim 964,41\text{ cm}^{-1}$  merupakan *peak* dari copolimer Si-O-Si yang berasal dari silika. Tidak terdapatnya *peak* baru pada Gambar 9 menunjukkan bahwa tidak ada reaksi antara alginate dengan silika. Melainkan silanol yang terbentuk pada reaksi hidrolisis mendifusi masuk ke dalam butiran silika dan terkondensasi membentuk polimer silika. Efek penambahan katalis (HCl) terhadap pembentukan silika dicoba dengan memvariasikan jumlah HCl 1.1 mL (pH larutan = 1), HCl 0.5 mL (pH larutan =2), 0.25 mL (pH larutan =3). Tidak ada efek yang signifikan antara penambahan katalis terhadap pembentukan butiran alginate-silika seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6,8 dan 9. Pada Gambar 7, 8 dan 9 butiran alginate-silika tidak berbentuk bulat melainkan oval dan diameter yang dihasilkan lebih kecil dibandingkan dengan diameter rata-rata butiran kalsium alginate (Gambar 1) yakni sebesar 2,72 mm. Hal ini dikarenakan air yang terdapat dalam butiran alginate bereaksi dengan TEOS membentuk silanol. Pada Butiran Alginat-Silika yang dihasilkan dengan metode internal gelas terjadi aglomerasi antara butiran satu dengan yang lainnya seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10. Hal ini dikarenakan butiran alginate yang digunakan terlalu kecil sehingga proses kondensasi tidak hanya terjadi di dalam butiran alginate melainkan diluar butiran alginate juga.

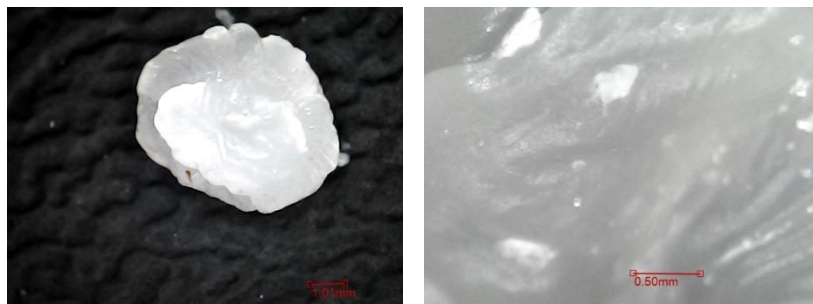
### Pembuatan butiran silika mikro pori

Gambar 11A menunjukkan butiran silika yang dihasilkan dengan melarutkan polimer alginate ke dalam larutan NaCl 5%. Jika Permukaan butiran Silika-Alginat pada Gambar 4B dengan Gambar 10B, terlihat jelas bahwa setelah dilakukan perlakuan dengan merendam butiran

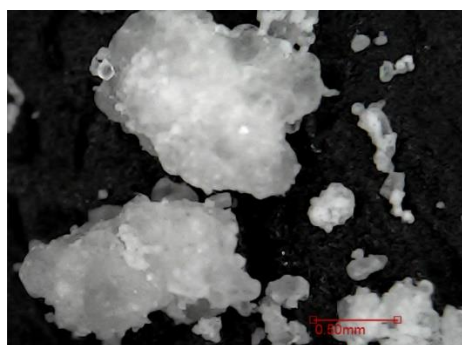
silika ke dalam larutan NaCl 5% mikro pori silika terbentuk dengan diameter rata-rata 30,6  $\mu\text{m}$ . Terbentuknya pori pada butiran Alginat silika dikarenakan ketika butiran alginat silika direndam dalam larutan NaCl, Ion  $\text{Ca}^{2+}$  yang mengikat silang diantara polimer alginat akan tersubstitusi oleh ion  $\text{Na}^+$ . Ketika Ion  $\text{Na}^+$  mensubstitusi, polimer alginat akan larut didalam air dan pori – pori silikapun terbentuk.



Gambar 8. (A) Butiran Alginat Silika dan (B) Permukaan Alginat Silika Degan HCl 0.5 ml



Gambar 9. (A) Butiran Alginat Silika dan (B) Permukaan Alginat Silika Degan HCl 0.25 ml

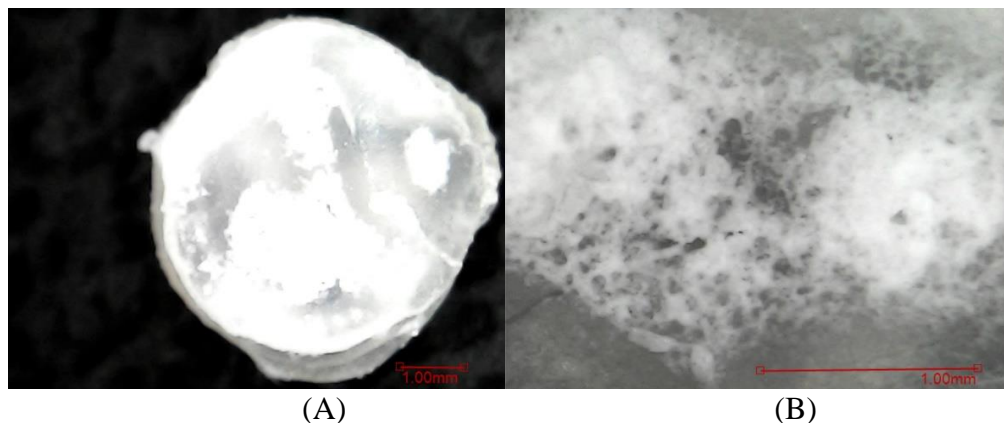


Gambar 10. Butiran Alginat-Silika Dengan Metode Intenal Gelasi

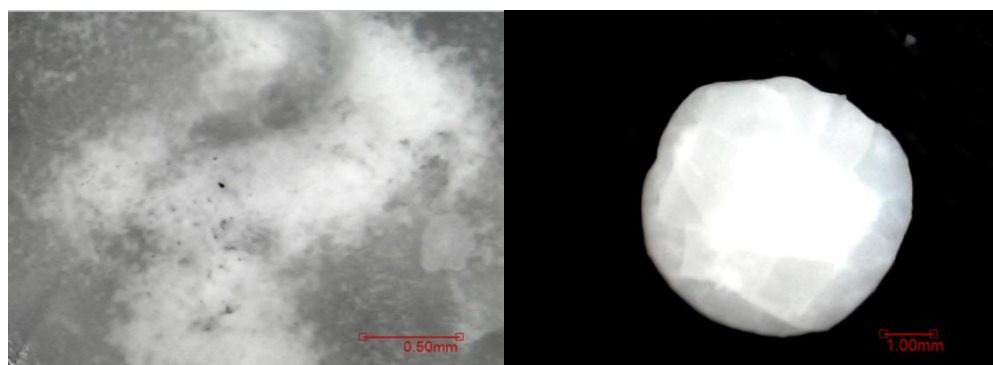
Konsentrasi NaCl berpengaruh terhadap pembentukan pori – pori. Butiran Alginat-silika yang direndam dalam larutan NaCl 5% terbentuk lebih banyak pori-pori dan diameter porinya pun lebih besar (Gambar 11B) dibandingkan butiran Alginat-Silka yang direndam dalam larutan NaCl 2.5% yang memiliki rata – rata diameter pori-pori sebesar 23,4  $\mu\text{m}$ . (Gambar 12B). Hal ini dikeranakan semakin banyak ion  $\text{Na}^+$  maka ion  $\text{Ca}^{2+}$  yang tersubstitusi



semakin banyak. Semakin banyak ion  $\text{Ca}^{2+}$  yang tersubstitusi maka akan semakin banyak polimer alginat yang terlarut. Pada penelitian ini dihasilkan diameter pori-pori yang tidak seragam sama halnya dengan penelitian dalam [4], namun dihasilkan ukuran pori – pori yang jauh lebih besar dibandingkan dengan penelitian sebelumnya [4,5].



Gambar 11. (A) Butiran Silika dan (B) Permukaan Silika Dengan HCl 1.1 ml dan NaCl 5 %



Gambar 12. (A) Butiran Silika dan (B) Permukaan Silika Dengan HCl 1,1 ml dan NaCl 2,5 %

## KESIMPULAN

Pada penelitian ini dihasilkan butiran silika mikropori dengan rata - rata diameter butiran sebesar 2,72 mm dan pori – pori sebesar 30,6  $\mu\text{m}$  untuk konsentrasi NaCl 5% dan 23,4  $\mu\text{m}$  untuk konsentrasi NaCl 2,5%. Jumlah katalis tidak mempengaruhi pembentukan butiran silika. Peneliti menyarankan untuk dilakukan penelitian lanjutan, untuk mencoba butiran silika mikropori pada aplikasi pemurnian biogas. Butiran Silika mikropori dengan metode internal gelasi terjadi aglomerasi

## UCAPAN TERIMA KASIH

Kami ucapkan terimakasih kepada FTI-UJ atas Izin dan dukungan fasilitas serta dukungan dana ( Surat tugas no 71.008/SRT.Penelitian/FTI-UJ/XI/2019) yang diberikan, sehingga penelitian ini dapat terselesaikan.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] D. Widhiyanuriyawan, Sugiarto, Biogas Purification Using Natural Zeolit and NaOH, *Journal Applied Mechanics and Material* Vol 664, (2011)
- [2] Q. Xue, . Liu, Peng Huo., Dynamic Removal of CO<sub>2</sub> on MDEA-loaded SBA-15R Upgrading, *Journal Advanced Material Research* Vols 204, (2011)
- [3] K, Zhou., S, Chaemchuen., & F, Verpoort. *Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO<sub>2</sub> capture. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79. (2017), 1414–1441.
- [4] C.-H, Huang ., K.-P, Chang. C.-T, Yu., P.-C, Chiang., & C.-F, Wang. *Development of high-temperature CO<sub>2</sub> sorbents made of CaO-based mesoporous silica. Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), (2010), 129–135.
- [5] D. Zhao, . *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. Science*, 279(5350) (1998), 548 –552.
- [6] D, Poncelet., Babak, V., Dulieu, C., and Picot, A., , *A Physico-Chemical Approach To Production Of Alginate Beads By Emulsification-Internal Ionotropic Gelation. Journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 155 (1999): 171–176.
- [7] E. S. Chan, B. B. Lee, P. Ravindra and D. Poncelet, "Prediction models for shape and size of ca-alginatemacrobeads produced through extrusion–dripping method," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 338, no. 1, p. 63–72, 2009.
- [8] L. B. Bryshila , M. Alicia and P. Montserrat , "Preparation Of Alginate Microspheres By Emulsification/Internalgelation To Encapsulate Cocoa Polyphenols," *Food Hydrocolloids*, vol. 38, pp. 56-65, 2014.
- [9] X. D, Liu., Bao, D. C., Xue, W. M., Xiong, Y., Yu, W. T., Yu, X. J., Yuan, Q., 2002, *Preparation of uniform calcium alginate gel beads by membrane emulsification coupled with internal gelation. Journal of Applied Polymer Science* 87: 848-852.
- [10] S, Sugiura., M, Nakajima., & M, Seki., 2002, *Preparation of monodispersed emulsion with large droplets using microchannel emulsification. Journal of the American Oil Chemists' Society* 79: 515-519.
- [11] D, Poncelet., Poncelet De Smet, B., Beaulieu, C., Huguet, M. L., Fournier, A., & Neufeld, R. J., 1995, *Production of alginate beads by emulsification/internal gelation. II. Physicochemistry Applied Microbiology and Biotechnology* 43:644-650.