

EKSTRAKSI DAN SINTESIS NANOSILIKA BERBASIS PASIR BANCAR DENGAN METODE BASAH

Munasir^{1,2*}, Triwikantoro¹, Moch.Zainuri¹, Darminto¹

¹Program Studi Pascasarjana Fisika FMIPA-ITS,
Kampus ITS, Jl. Arief Rahman Hakim, Keputih-Sukolilo-Surabaya 60111

²Program Studi Fisika FMIPA-UNESA
Kampus UNESA, Jl. Ketintang Surabaya 60231

^{*)}email: munasir09@mhs.physics.its.ac.id dan nasir1769@gmail.com

Abstract

The Purification and synthesis nanosilika extracts from quartz sand base material taken Bancar Tuban area (north of the Island of Java-Indonesia) has been carried out in this study . Physically Tuban Bancar sand grains have a slightly rough shape and bright yellow. Sand Bancar has elements Si atoms (69 % *Wt*), and elements of the dominant impurity atoms is Ca (7.5 % *Wt*) and K (4.8 % *Wt*). Diffraction pattern shows a dominant intesistas occurs at an angle ($2\theta \sim 26^\circ$) the phase of quartz (the most stable in nature). Size finely divided powder sand about 5-50 micrometers. Synthesis nanosilika based natural sand used wet method, which consists of two processes, namely: (1) sand powder processed by the hydrothermal method using alkaline compounds (NaOH) with molarity 7M, to obtain a clear solution of sodium silicate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$), and (2) a solution of sodium silicate acts as precursor processed by co-precipitation method, sodium silicate solution was titrated with HCl 2 M (*co-precipitation* method) to obtain a slurry silicite $\text{Si}(\text{OH})_4$. The final product in the form of silica powder with amorphous and crystalline structures (quartz) ; purity (% *Wt* Si) reached 95.7 % and morfologi analysis showed that the SiO_2 particles tend to form agglomeration and particle size of about ~ 58 nm

Key words: *nanosilica, bancar sands, amorphous, quartz*

Abstrak

Pemurnian, ekstrak dan sintesis nanosilika dari bahan dasar pasir kuarsa yang diambil di daerah Bancar Tuban (utara Pulau Jawa-Indonesia) telah dilakukan pada penelitian ini. Secara fisik pasir Bancar Tuban mempunyai bentuk butiran agak kasar dan berwarna kuning cerah. Pasir Bancar mempunyai unsur atom Si (69%*Wt*), dan unsur atom pengotor dominan adalah Ca (7,5%*wt*) dan K (4,8%*wt*). Pola difraksinya menunjukkan intesistas dominan terjadi pada sudut (2θ) ~260, fase quartz (paling stabil di alam). Ukuran serbuk pasir yang telah dihaluskan sekitar 5-50 mikrometer. Sintesis nanosilika berbasis pasir alam digunakan metode basah, yang terdiri dari dua proses, yaitu: (1) serbuk pasir diproses dengan metode hidrotermal dengan menggunakan senyawa alkali (NaOH) dengan molaritas 7M, hingga diperoleh larutan bening sodium silikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$), dan (2) larutan sodium silikat berperan sebagai precursor diproses dengan metode co-presipitasi, larutan sodium silikat dititrasi dengan HCl 2 M hingga diperoleh bubur silicite $\text{Si}(\text{OH})_4$. Produk akhir berupa serbuk silika dengan struktur amorf dan kristal (quartz); kemurnian (%*Wt* Si) mencapai 95,7% dan analisis morfologi menunjukkan bahwa partikel SiO_2 cenderung membentuk aglomerasi dan ukuran partikel yang tidak beraglomerasi teramati berukuran sekitar ~58 nm.

Kata kunci: *nanosilika, pasir bancar, amorf, quartz*

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara dengan potensi sumber daya alam yang melimpah. Potensi tersebut meliputi minyak, gas, dan bahan-bahan mineral. Diantara bahan-bahan mineral, terdapat bahan yang tergolong bahan oksida yang mempunyai potensi untuk pemanfaatan aplikasi teknologi tinggi seperti: ZnO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 . Akan tetapi,

untuk dapat memaksimalkan penggunaan bahan tersebut, membutuhkan dukungan teknologi baru yakni nanoteknologi.

Bahan oksida khususnya silika (SiO_2) telah dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi. Pemanfaatan silika yang paling familiar dan komersial adalah selain sebagai bahan utama industri gelas, dan kaca juga untuk bahan baku pembuatan sel surya. Baru-baru ini, pemanfaatan silika dan kalsium yang dibuat

nanokomposit menjadi kandidat bahan bioaktif yang menjanjikan untuk aplikasi perbaikan jaringan tulang (Zhongkui, et al., 2009). Pemanfaatan lain silika orde nano untuk aplikasi di industri yang berkaitan dengan produksi pigmen, *pharmaceutical*, keramik, dan katalis (Nozawa, et al., 2005).

Bahan silika yang berasal dari alam telah berhasil dimurnikan dan kemudian disintesis hingga menjadi nanosilika. Baru-baru ini telah berhasil diperoleh silika dengan kadar kemurnian tinggi ($> 99\%$) dari abu/limbah sampingan industri gula (Samsudin, 2009). Dan telah berhasil disintesis nanosilika dari bahan abu sekam padi dengan kemurnian 98% dengan menggunakan metode kopresipitasi (Nittaya, et al., 2008) dan dari lumpur sidarjo (lusi) dengan metode kopresipitasi, kemurnian $95,7\%$ (Munasir, dkk., 2010), pasir slopeng dengan metode alkalifusi dengan kemurnian 98% (Munasir, dkk., 2013). Trabelsi berhasil mensintesis silika amorf dari pasir deuriat dengan mereaksikan dengan sodium karbonat (Na_2CO_3) dengan temperatur pembakaran 1030°C (Trabelsi, et al., 2009). Dan Hidetsugu Mori menawarkan metode sintesis dengan menggunakan prinsip kerja membongkar ikatan kimia dalam bahan dengan menggunakan senyawa alkali seperti KOH dan NaOH dan kemudian mengikat silikon dioksida (SiO_2) dari waste colore glasses (Mori, 2003) diperoleh serbuk SiO_2 dengan kemurnian tinggi $99,9\%$, metode ini dinamakan metode alkalifusion.

Pada penelitian ini, akan dilakukan sintesis dengan menggunakan metode *kopresipitasi*, secara prinsip proses ekstraksi silika dari bahan dasar pasir kuarsa ada tiga tahapan. Pertama, preparasi sodium silikat (Na_2SiO_3) dari pasir kuarsa dengan menggunakan NaOH. Kedua, preparasi *silicic acid*, $\text{Si}(\text{OH})_4$, pada tahapan ini, larutan sodium silikat di reaksikan dengan asam kuat (HCl) hingga terbentuk endapan (silika gel) yang masih tercampur dengan NaCl. Karena $\text{Si}(\text{OH})_4$ tidak bisa larut dalam asam kuat seperti HCl, HNO_3 , dan H_2SO_4 . Maka endapan $\text{Si}(\text{OH})_4$ dapat dipisahkan dari larutannya (NaCl). Ketiga, adalah preparasi SiO_2 dengan proses pengeringan gel silika $\text{Si}(\text{OH})_4$. Metode kopresipitasi ditengarai mempunyai kelebihan dibanding metode lain dalam mengekstraksi SiO_2 orde nano dari bahan anorganik, karena pemakaian energi yang cukup rendah ($<100^\circ\text{C}$) dan berbiaya murah.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah pasir kuarsa yang diambil di daerah Bancar-Tuban Jawa Timur. Dengan kandungan $76,80\text{ wt}\% \text{ SiO}_2$ (hasil awal uji XRF), larutan HCl 37% , NaOH 99% , dan Aquades. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah gelas beker ukuran 100, 250, 400, dan 800 ml; gelas ukur, pipet, spatula logam dan kaca, corong kaca, cawan keramik, mortar, aluminium foil, thermometer, kertas saring, lampu untuk pengeringan, timbangan analitik, *furnace* dan *magnetik stirrer*

Metode

Pasir Tuban di haluskan dan disaring (ukuran homogen) dengan ukuran sekitar 250 mikron. Metode sintesis nanosilika yang digunakan adalah **metode basah**, yang terdiri dari dua tahap, yaitu: (a) tahap 1 pembentukan larutan sodium silikat $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ (*metode hidrotermal*), serbuk pasir kering dicampur dengan larutan senyawa sodium hidrosida NaOH (7M) dan distirer selama 3-4 jam, sehingga terbentuk larutan sodium silikat. (b) tahap 2 pembentukan bubuk silisit $\text{Si}(\text{OH})_4$ (*metode co-presipitasi*), larutan sodium silikat yang telah diperoleh didiamkan sekitar 24 jam, kemudian diputar distirer sambil dititrasi dengan HCl (2M) sehingga pH larutan mendekati netral (pH 6-7) dan mulai terbentuk larutan keruh (*sol*) dan terbentuk gel berwarna putih/ bubuk silisit disaring dengan kertas saring dan dilakukan pencucian dengan air yang terionisasi (DI water) beberapa kali untuk membersihkan sisa-sisa NaCl yang mungkin masih ada di gel. Endapan $\text{Si}(\text{OH})_2$ (*silica gel*) didiamkan kemudian di keringkan dengan menggunakan cahaya lampu 100 W selama 2 hari. Silika gel (SiO_2) selanjutnya diuji XRD, XRF, FTIR dan SEM.

HASIL DAN DISKUSI

Hasil

Analisis XRF

Hasil uji XRF yang dilakukan pada sampel pasir silika yang diambil di lokasi penambangan pasir Bancar Tuban Jawa Timur Indonesia, diperoleh hasil seperti pada tabel 1, unsur atom dan senyawa oksida dalam persentase massa (%).

Tabel 1. Hasil analisis Data XRF Sampel Pasir dan nanosilika NS-1, NS-2, dan NS-3 hasil sintesis dengan NaOH bervariasi berturut-turut: 5M, 6M dan 7M

Sampel	Unsur atom (%wt)			
	Si	Ca	K	lainya
Pasir-BT	69,30	7,50	4,80	<1,00
NS	95,00	1,00	0,16	<1,00
C-Silgel	98,00	1,10	0,33	0,57

Tampak dari tabel 1, bahwa unsur kimia yang terdapat pada sampel pasir silika lokasi Bancar-Tuban mempunyai unsur kimia mayoritas (Si, Ca dan K) dan senyawa oksida mayoritas (SiO_2 , CaO dan Fe_2O_3) yang terkandung didalamnya. Tampak pula bahwa hasil sintesis nanosilika (NS-3) dengan molaritas NaOH 7M dan pH titrasi 7-8, diperoleh prosentase Si yang meningkat dari 69,30 wt% menjadi 95,0 %wt.

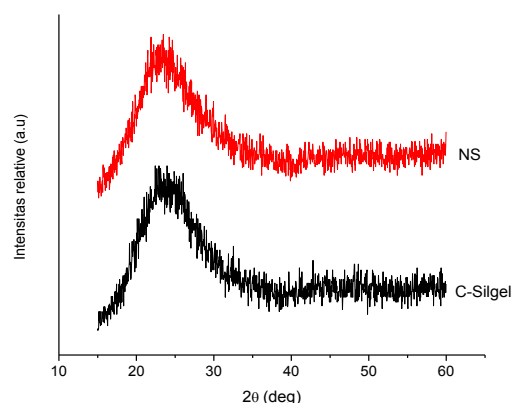
Analisis XRD

Hasil uji Difraksi Sinar-X terhadap sampel pasir Tuban, Jawa Timur, Indonesia, menunjukkan bahwa bidang kristal (*peak*) didominasi oleh *quartz* dan *calcite*. Hasil *search-match* data difraksi sinar-x (pasir Bancar-Tuban) yang belum dilakukan treatment, menunjukkan bahwa *peak* yang muncul dominan *quartz*, pada sudut (2θ) : $5-90^\circ$. Fasa yang teridentifikasi ada dua, yaitu *quartz*, dan *calcite*. *Quartz* merupakan salah satu fasa kristal dari SiO_2 selain *tridymite* dan *crystobalite*. Intensitas 100% berada pada posisi $2\theta = 26,61^\circ$ dan teridentifikasi sebagai fasa *quartz*. (Munasir, 2010).

Adapun pola difraksi sinar-X hasil sintesis nanosilika dengan metode copresipitasi, molaritas NaOH bervariasi (5-7M) dengan titrasi pH 7-8, diperlihatkan pada gambar 2. Pada molaritas 7 M terbentuk puncak kristalin fase *quartz* didalam fase amorf. Dan tampak pola difraksi yang menunjukkan pergeseran posisi puncak. Hal ini dimungkinkan terjadi karena SiO_2 mulai terbentuk pada pH netral ~7-8 kemudian proses titrasi dihentikan, sehingga dimungkinkan masih banyaknya impuritas yang belum tereduksi sempurna.

Molaritas NaOH juga berperan besar dalam proses pembentukan sodium silikat

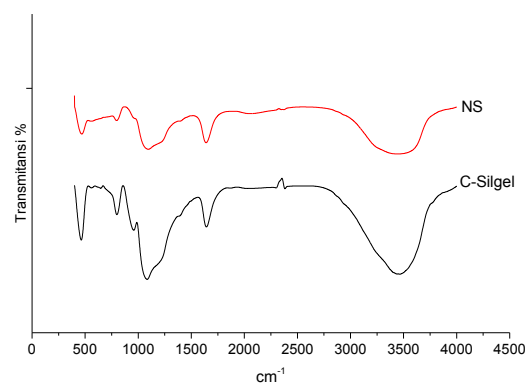
(Na_2SiO_3) untuk menghasilkan SiO_2 . Pada molaritas 5 M terlihat perbedaan puncak dengan molaritas NaOH 6 M dan 7 M. Hal ini disebabkan tidak seluruhnya SiO_2 bereaksi dengan NaOH untuk membentuk Na_2SiO_3 secara menyeluruh. Sehingga menyebabkan karakter puncak dari molaritas 5 M bergeser seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X serbuk nanosilika hasil sintesis (7 M NaOH & pH7)

Analisis FTIR

Pola serapan vibrasi gelombang yang terbentuk dianalisis untuk mengetahui dengan jelas gugus fungsi yang telah terbentuk dari sampel yang telah diuji. Tampak hasil uji sampel pada gambar 2.



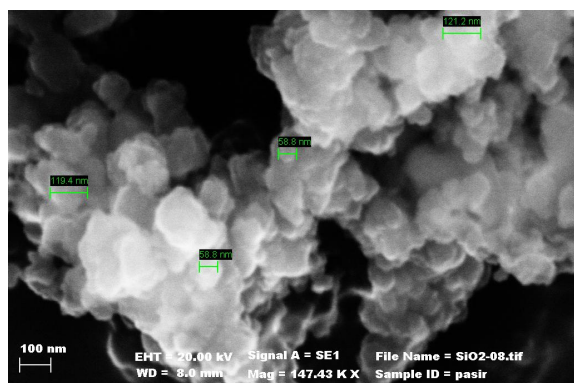
Gambar 2. Pola FTIR serbuk nanosilika hasil sintesis (7 M NaOH & pH7)

Posisi puncak serapan bilangan gelombang $465-475\text{ cm}^{-1}$, $800-870\text{ cm}^{-1}$ dan $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan pola serapan dari gugus fungsi Si-O, gugus OH dari SiO, dan gugus O-H (PK, Jal, 2004). Pola serapan gugus Si-O-Si (siloksan) yang mempunyai rentang

frekuensi antara $1050\text{--}1115\text{ cm}^{-1}$. Pada semua sampel hasil sintesis terjadi pergeseran ke bilangan gelombang serapan NS yang lebih rendah dibandingkan bilangan gelombang C-Silgel (1114 cm^{-1}), yaitu: 1109 cm^{-1} . Hal ini diduga diakibatkan oleh adanya perubahan lingkungan gugus Si-O-Si (siloksan) yang merupakan hasil kondensasi antara anion silikat dengan gugus silanol. Pola gugus fungsi O-H (molekul air) yang mempunyai serapan pada bilangan gelombang 1639 cm^{-1} juga mengalami pergeseran ke bilangan gelombang serapan yang lebih rendah yaitu: pada silika komersial (1624 cm^{-1}), NS (1619 cm^{-1}).

Produksi SiO_2

Ada kecenderungan produk silika orde nano yang diperoleh pada pH 7-8 mengalami peningkatan untuk molaritas NaOH semakin besar. Massa serbuk nanosilika yang dihasilkan dengan metode kopresipitasi dengan molaritas NaOH (7M) saat proses ekstraksi SiO_2 melalui pembentukan senyawa Na_2SiO_3 fase padat dan larutannya. Pada NaOH 7M dengan pH titrasi 7-8 diperoleh prosentasi nanosilika 41,355% dari sekitar 4 gram serbuk pasir.



Gambar 3. Profil struktur mikro (hasil uji SEM) serbuk nanosilika hasil sintesis, (NS).

Analisis SEM

Hasil analisis SEM untuk Nanosilika hasil sintesis ditunjukkan pada gambar 3. Berdasar hasil pengamatan SEM dapat dilihat partikel SiO_2 ukuran $\sim 100\text{ nm}$ dapat teramati walaupun sebagian besar tampak kumpulan partikel-partikel kecil yang menyatu membentuk partikel besar (*beraglomerasi*).

Hal ini sebenarnya sudah dapat diprediksikan sebelumnya dengan melihat hasil XRD dimana sampel tersebut adalah salah satu sampel yang terbentuk kristal quartz dari hasil XRD serta *search match* yang dilakukan. Sampel ini mempunyai puncak-puncak yang intensitasnya tidak terlalu tinggi tetapi melebar, dimana hal itu merupakan salah satu karakteristik dari material yang berukuran nano.

Diskusi

Pencampuran serbuk pasir kuarsa dengan larutan NaOH yang diaduk sambil dipanaskan dengan temperatur 80°C , senyawa NaOH terdisosiasi sempurna membentuk ion Na^+ dan ion hidroksida OH^- . Sedangkan SiO_2 dalam serbuk pasir akan mengalami pembentukan ion intermediet $(\text{SiO}_2\text{OH})^-$ yang tidak stabil. Dalam SiO_2 elektronegatifitas O lebih tinggi sehingga menyebabkan Si lebih elektropositif. Selanjutnya akan terjadi proses hidrogenasi dan ion hidroksil yang berikatan dengan hidrogen membentuk molekul air dan dua ion Na^+ yang akan menetralkan muatan negatif yang terbentuk, berinteraksi dengan ion SiO_3^{2-} hingga terbentuk sodium silikat (Na_2SiO_3) [Munasir,2013]. Pada proses ini sodium silikat yang diperoleh berbentuk padat, selanjutnya dengan penambahan aquades (H_2O) akan diperoleh larutan sodium silikat, yang selanjutnya berfungsi sebagai precursor pada pembentukan silika gel (SiO_2). Larutan sodium silikat diputar dengan hotplate stirer dengan temperatur 70°C sambil ditetaskan 2M HCl hingga pH 7. Pada proses ini terjadi peristiwa pembentukan gugus siloksi (Si-O^-) dan gugus silanol (Si-OH), selanjutnya gugus silanol berinteraksi dengan gugus siloksi hingga terbentuk gugus siloksan (Si-O-Si) proses ini terjadi sangat cepat hingga terbentuk silika gel dengan produk sampingan NaCl. Selanjutnya proses anging dan proses penetralan atau membuang NaCl dengan aquades (H_2O).

Penggunaan variasi molaritas dan pH akhir saat titrasi ternyata menghasilkan sampel yang berbeda. Sampel yang dihasilkan ternyata sebagian kecil mulai terbentuk kristal dimana fase yang teridentifikasi yaitu *quartz*. Molaritas NaOH dan pH pada penelitian ini berfungsi sebagai *driving force* dalam pembentukan kristal [Munasir, 2012]. Pembentukan fasa biasanya menggunakan perlakuan suhu tinggi, sehingga cukup banyak membutuhkan

konsumsi energi serta membutuhkan waktu yang lama. Melalui metode kopresipitasi hanya membutuhkan waktu sampai terbentuknya sampel kurang dari 4 jam. Dengan demikian jika dibandingkan dengan metode lain yang biasa digunakan untuk mengekstrak pasir atau limbah gelas menjadi nanosilika, metode ini jauh lebih hemat, demikian halnya dengan mulai terbentuknya fase kristal (*fase quartz*) ini tidak dijumpai dalam metode *alkali fusion* (Mori, 2003) Jika dilihat dari morfologi SEM teramati ukuran partikel dalam skala kurang dari 100 nm untuk sampel dengan pH ~7-8 dengan molaritas 7 M, sehingga dapat disimpulkan bahwa sampel ini merupakan SiO₂ kristal dalam lautan amorf.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Beberapa kesimpulan yang bias ditarik dari hasil penelitian ini, bahwa:

Telah dapat disintesis serbuk nanosilika dari bahan dasar bahan alam (pasir Bancar) dengan metode sederhana dan murah, yaitu metode basah yang merupakan gabungan dari metode hidrotermal sebagai tahap pembentukan prekursor sodium silikat (Na₂O.*x*SiO₂), dan metode co-presipitasi sebagai tahap pembentukan bubuk silisit (*slurry silicite*) Si(OH)₄.

Variasi molaritas NaOH pada proses ekstraksi SiO₂ berpengaruh terhadap pembentukan fase yang terbentuk, nanosilika *amorf* dan nanosilika kristal (*fase quartz*) yang mulai terbentuk, hal ini tampak pada pola difraksi sinar-X pada sampel yang dipreparasi dengan 7M NaOH.

Variasi molaritas NaOH pada proses ekstraksi dan pH henti saat titrasi berpengaruh terhadap produksi dan struktur mikro (*particles size*) nanosilika yang dihasilkan, pada 7M NaOH dengan pH akhir titrasi 7 (netral) ukuran partikel SiO₂ sekitar ~58 nm.

Ucapan Terima Kasih

Disampaikan terimakasih yang setinggi-tingginya kepada Kementerian Pendidikan Nasional melalui DIKTI, yang telah memberikan *support financial* kepada penulis melalui Program Beasiswa Pascasarjana (BPPS) selama menyelesaikan Program S3 di Prodi S3 Fisika ITS Surabaya.

DAFTAR PUSTAKA

- W. Trabelsi, M. Benzina, S. Bouaziz, 2009. Physico-chemical characterisation of the Douiret sand (Southern Tunisia): Valorisation for the production of Silica Gel, *Physics ysics Procedia* 2 (2008) 1461-1467.
- Sang-Wook Ui, Seung-Jae Lim, Sang-Hoon Lee and Sung-Churl Choi, 2009. Control of the size and morphology of nano-size silica particles using a sodium silicate solution. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 10, No. 4, pp. 553~558.
- Jerzy Chruściel, L. Ś. (2003). "Synthesis Of Nanosilica By The Sol-Gel Method And Its Activity Toward Polymers." *Materials Science* **21** (4)(Nano Silica): 7.
- Nuntiya, N. T. A. A. (2008). "Preparation Of Nanosilica Powder From Rice Husk Ash By Precipitation Method." *Chiang Mai J. Sci.* 2008; 35(1) : 206-211 **35** (1)(Nano Silica): 6..
- Morri, Heditsugu. Extraction of Silicon Dioxide from Waste Colored Glasses by Alkali Fusion Using Sodium Hydroxide. *Journal of The Ceramic Society of Japan*. **111** (6), (2003): 376-381.
- Morri, Heditsugu. Extraction of Silicon Dioxide from Waste Colored Glasses by Alkali Fusion Using Potassium Hydroxide. *Journal of The Ceramic Society of Japan*. **38** 2003): 3461-3468.
- M. Waseem, S. Mustafa, A. Naeem, K. H. Shah, Irfan Shah And Ihsan-UI-Haque: Synthesis And Characterization Of Silica By Sol-Gel Method. *J Pak Mater Soc* 2009 3 (1)
- Munasir, Ahmad Mirwan Abdullah, Triwikantoro, 2010. Sintesis Silika Amorf Dari Bahan Alam Lumpur Sidoarjo dengan Metode Kopresipitasi, Prosiding Seminar Nasional UNNES Semarang.
- Munasir, Sulton A, Triwikantoro, M. Zainuri, Darminto., (2013). Synthesis of Silica Nanopowder from Slopeng Natural Sands via Alkalifussion Route., *AIP Conf. Proc.* 1555, 28 (2013); doi: 10.1063/1.4820986
- P.K. Jal, M. Sudarshan, A. Saha, Sabita Patel, B.K. Mishra, . (2004). "Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method." *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **240**: 6.

Samsudin Affandi, Heru Setyawan , Sugeng Winardi, Agus Purwanto , Ratna Balgis . A Facile Method For Production Of High-Purity Silica Xerogels From Bagasse Ash. *Advanced Powder Technology* 20 (2009) 468–472

Van, Hoek., Winter, R., 2002. “Amorphous silica and the intergranular structure of

nanocrystalline silica ”. *Phys Chem Glass* 43C 80.

Yasuhiko Arai, Hiroyo Segawa ,Kazuaki Yoshida. Synthesis Of Nano Silica Particles For Polishing Prepared By Sol–Gel Method. *Journal Of Sol-Gel Science And Technology* 32, (2004) 79–83