

MODIFIKASI LIMBAH PASIR SILIKA PT. DPL DENGAN GUGUS AMINE MENGGUNAKAN METODE IN SITU SEBAGAI MATERIAL ADSORBEN CO₂

MODIFICATION OF PT. DPL SILICA SAND WASTE WITH AMINE GROUP USING IN SITU METHOD AS CO₂ ADSORBENT MATERIAL

Meisun Shoba Himaya, Dwi Ana Anggorowati*, Nanik Astuti Rahman*
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Nasional,
Jl. Raya Karanglo KM 2 Karangploso, Kota Malang, 65145, Indonesia
*Email: ana_anggorowati@lecturer.itn.ac.id, nanik.astuti@lecturer.itn.ac.id

Abstrak

Pasir silika memiliki karakteristik fisik dan kimia yang menjadikannya kandidat potensial sebagai material adsorben. Penelitian ini memanfaatkan limbah pasir silika hasil *sandblasting* PT. DPL menggunakan metode in-situ dengan modifikasi gugus amine untuk mengetahui potensi adsorben CO₂ beserta pengaruh rasio gugus amine : pelarut dan konsentrasi asam terhadap penyerapan CO₂. Limbah pasir silika diekstraksi menggunakan NaOH untuk mendapatkan Sodium Silikat kemudian dimodifikasi dengan gugus amine dalam hal ini γ -aminopropil-trietoksisilan (APTS) dengan metode *in-situ* dan dikarakterisasi FTIR dan SEM. Berdasarkan hasil analisa FTIR semakin banyak gugus amine dalam rasio APTS : etanol maka semakin tinggi kemungkinan interaksi antara gugus amine dengan CO₂. Sehingga modifikasi limbah pasir silika ini potensial sebagai adsorben CO₂. Rasio APTS : pelarut etanol dengan hasil paling optimal pada rasio 1:1. Berdasarkan hasil analisa SEM semakin tinggi konsentrasi penambahan HCl maka lebih optimal gugus silanol termodifikasi dengan gugus amine. Dalam hal ini penambahan HCl paling optimal pada konsentrasi 3N.

Kata kunci Adsorben, CO₂, In-Situ

Abstract

Silica sand has physical and chemical characteristics that make it a potential candidate as an adsorbent material. This research utilises silica sand waste from PT DPL sandblasting using the in-situ method with amine group modification to determine its CO₂ adsorbent potential along with the effect of amine group ratio: solvent and acid concentration on CO₂ absorption. Silica sand waste was extracted using NaOH to obtain Sodium Silicate then modified with amine groups in this case γ -aminopropyl-triethoxysilane (APTS) by in-situ method and characterised by FTIR and SEM. Based on the results of FTIR analysis, the more amine groups in the APTS: ethanol ratio, the higher the possibility of interaction between amine groups and CO₂. So that the modification of silica sand waste is potential as a CO₂ adsorbent. The ratio of APTS: ethanol solvent with the most optimal results at a ratio of 1: 1. Based on the results of SEM analysis, the higher the concentration of HCl addition, the more optimal the modified silanol groups with amine groups. In this case the addition of HCl is most optimal at a concentration of 3N.

Keywords Adsorbent, CO₂, In-Situ

Pendahuluan

Limbah industri menjadi salah satu masalah lingkungan yang cukup serius. Pemanfaatan limbah industri menjadi fokus utama upaya mengurangi dampak negatif terhadap lingkungan dari aktivitas industri. PT. DPL adalah salah satu industri galangan kapal dengan limbah pasir silika yang cukup besar dan telah beroperasi selama lebih dari 15 tahun. Pasir silika ini digunakan pada proses sandblasting di PT. DPL untuk membersihkan permukaan kapal dari kotoran dan kontaminan lainnya. Namun, setelah proses pencucian, limbah pasir silika sering kali dibuang tanpa pemanfaatan lebih lanjut. Limbah pasir silika merupakan limbah B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun) yang mengandung unsur logam yang melebihi baku mutu sehingga berpotensi menimbulkan dampak negatif pada lingkungan [1]. Salah satu pemanfaatan limbah pasir silika yaitu sebagai adsorben. Silika memiliki struktur yang berpori sehingga berkaitan dengan luas permukaan yang dapat berpengaruh terhadap daya adsorpsi yang baik [2]. Selain itu, penggunaan adsorben 2 berbasis pasir silika dapat menjadi alternatif yang lebih ramah lingkungan dibandingkan dengan bahan kimia sintesis lainnya yang sering digunakan dalam proses penangkapan CO₂. Oleh karena itu, peneliti akan memanfaatkan limbah pasir silika hasil sandblasting PT. DPL menggunakan metode in-

situ dengan modifikasi gugus amine untuk mengetahui potensi adsorben CO₂ dengan mengetahui pengaruh rasio gugus amine APTS : pelarut etanol dan pengaruh penambahan HCl sebagai material adsorben CO₂.

Teori

Pasir Silika Limbah Sandblasting

Pasir silika yang dihasilkan dari proses *sandblasting* merupakan pasir silika dengan bahan kontaminan berupa kotoran, logam berat, maupun bahan kimia lainnya yang digolongkan sebagai limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) berdasarkan lampiran IX Peraturan Pemerintah Nomor 22 tahun 2021[3]. Kandungan kimia terbesar pasir silika limbah sandblasting yaitu Si disusul dengan logam berat lainnya yang dapat membahayakan kesehatan manusia dan lingkungan jika tidak diolah dengan baik dan benar. Komposisi awal pasir limbah hasil *sandblasting* yang digunakan pada penelitian ini yaitu dalam keadaan yang sudah di *pre-treatment* dengan pemanasan menggunakan furnace pada suhu 900°C selama 2 jam:

Tabel 1. Tabel Komposisi Awal Pasir Limbah Hasil *Sanblasting* yang sudah di *Pre-treatment*

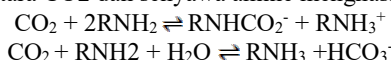
Senyawa	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Yb	Re	Os
%	66.1	1.2	6.05	0.36	0.087	0.3	24	0.06	0.979	0.38	0.09	0.3	0.1

Adsorben dari Silika

Silika memiliki pori yang sangat berkaitan dengan adsorpsi. Semakin besar struktur porinya maka semakin besar pula luas permukaan pada silika, sehingga meningkatnya kemampuan adsorpsi. Selain itu silika juga merupakan senyawa organik yang memiliki sifat unik diantaranya seperti bersifat inert, mempunyai kemampuan pertukaran ion dan adsorpsi yang baik, mudah untuk dimodifikasi, mempunyai kestabilan mekanik dan termal yang tinggi namun tidak baik apabila langsung diaplikasikan [4]. Adapun syarat sebagai adsorben, silika memiliki luas permukaan adsorben yang luas, volume pori yang besar, ukuran partikel pori yang kecil yang ditunjukkan dengan porositas [5]. Salah satu proses pembuatan silika gel yaitu dengan proses sol-gel yang melibatkan transisi sistem dari liquid (sol) menjadi fase gel. Proses Sol-gel meliputi tahapan pembuatan larutan, pembentukan sol, pembentukan gel, penuaan, pengeringan, dan densifikasi [6].

Adsorpsi CO₂ oleh Gugus Amine

Pemanfaatan limbah pasir silika sebagai bahan baku adsorben tidak hanya memberikan solusi inovatif dalam pengurangan emisi CO₂. Removal gas CO₂ dengan amine terjadi melalui pembentukan karbamat dan bikarbonat. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi reversible yang memungkinkan regenerasi amine, umumnya dengan cara pemanasan. Interaksi antara CO₂ dan senyawa amine menghasilkan reaksi sebagai berikut:



Modifikasi permukaan silika dengan gugus amine umumnya dilakukan dengan dua metode yaitu metode *post-grafting* dan metode *in-situ*. Dalam metode *in-situ*, gugus amine terikat langsung ketika silika terbentuk melalui proses sol-gel. Modifikasi ini terjadi bersamaan dengan pembentukan gel, menghasilkan distribusi amina yang lebih seragam pada seluruh jaringan silika juga memungkinkan distribusi seragam gugus fungsi tanpa memblokir pori. Aminosilane, surfaktan dicampur bersama prekursor silika kemudian dilanjutkan dengan proses *aging* atau penuaan guna memberikan kesempatan hidrolisis dan kondensasi prekursor silika [6]. Proses pencampuran antara aminosilane dan prekursor silika membutuhkan ko-pelarut pelarut yang sesuai. Pada penelitian ini prekursor silika yang dikembangkan yaitu sodium silikat dengan pelarut air dan gugus amine yang dipilih yaitu γ -aminopropiltriethoxysilane (APTS). APTS merupakan sumber amine sekunder yang menggantikan gugus silanol (-SiOH) pada permukaan silika sehingga Silika-Amine yang dihasilkan dapat menangkap CO₂ [7]. APTS juga merupakan senyawa yang sangat reaktif terhadap CO₂. APTS tidak larut dalam air, maka membutuhkan ko-pelarut yang dapat melarutkan APTS juga larut sempurna dalam air. Dalam hal ini ko-pelarut yang sesuai adalah etanol. 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 [6].

Karakterisasi FTIR (Fourier Transform Infrared)

FTIR (Fourier Transform Infrared) merupakan metode analisa untuk mengidentifikasi sifat atau struktur molekul suatu sampel melalui pengukuran 9 penyerapan radiasi inframerah (IR) oleh ikatan dalam molekul sampel. Proses kerja FTIR melibatkan empat langkah utama: sumber IR, interferometer untuk pengkodean spektral, kompartemen sampel, dan detektor. Sumber radiasi IR melewati interferometer, menghasilkan interferogram yang dikodekan. Kemudian, radiasi IR tersebut melewati sampel, di mana frekuensi tertentu diserap sesuai dengan karakteristik unik molekul. Sampel untuk FTIR dapat berupa gas, cair, atau padatan, dengan metode persiapan yang berbeda untuk setiap bentuk [8].

Karakterisasi SEM (Scanning Electron Microscope)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan metode mikroskopi yang memanfaatkan berkas elektron untuk memperbesar dan menganalisis permukaan suatu sampel. SEM terdiri dari beberapa komponen utama: kolom elektron, ruang specimen, dan sistem kontrol elektronik. Dalam proses pencitraan, elektron ditembakkan dari sumbernya di dalam kolom elektron, diarahkan melalui lensa elektromagnetik, dan difokuskan menjadi berkas kecil yang dapat memindai permukaan specimen. Ketika elektron berinteraksi dengan permukaan, sinyal yang dihasilkan dikumpulkan oleh detektor, lalu diolah menjadi gambar [9].

Metodologi Penelitian

a. Ekstraksi Silika

Proses ekstraksi sodium silika dari limbah pasir silika mengikuti proses yang telah dilakukan penelitian terdahulu dalam ekstraksi sodium silikat dari abu baggase [6]. Silika dalam limbah pasir silika hasil sandblasting diekstraksi dengan larutan NaOH 2 N pada suhu 100 °C disertai dengan pengadukan selama 1 jam [10]. 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 CO₂.

b. Modifikasi Permukaan Silika Gel dengan Gugus Amine dengan Metode *In-Situ*

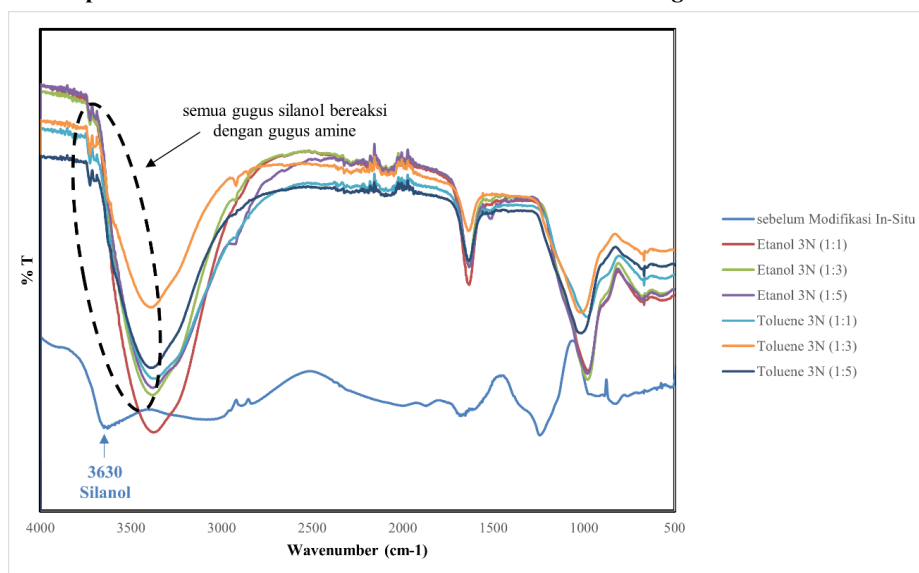
Sodium silikat hasil ekstraksi ditambahkan dengan APTS dalam etanol dengan ratio APTS : etanol (1:1), (1:3), dan (1:5) dan HCl (Asam Klorida) 1 N, 2 N, dan 3 N bersamaan secara perlahan-lahan dengan pengadukan konstan hingga membentuk gel. Gel selanjutnya dituangkan selama 18 jam pada suhu kamar. Selama 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 dengan etanol dan atau toluen, dikeringkan selama 24 jam pada 100 °C dan dikarakterisasi.

c. Karakterisasi

Karakterisasi yang dilakukan yaitu karakterisasi ikatan kimia dan gugus fungsi dengan menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared*) dan Karakterisasi morphology dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*).

Hasil

a. Pengaruh Rasio Gugus Amine γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) : Pelarut Etanol sebagai Material Adsorben CO₂ pada Modifikasi Limbah Pasir Silika Hasil *Sandblasting* PT. DPL



Gambar 1. Hasil Analisa FTIR

Kurva hasil FTIR silika gel murni sebelum dilakukan modifikasi gugus amine terlihat bahwa terdapat gugus silanol (-OH) yaitu pada panjang gelombang 3630 cm⁻¹ dan pada kurva sample setelah dilakukan modifikasi gugus amine terlihat bahwa gugus silanol pada permukaan silika gel berhasil tergantikan dengan gugus amine. Hal ini terlihat pada seluruh rasio gugus amine γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) : pelarut etanol. Pada kurva setelah modifikasi terlihat puncak tajam pada range angka gelombang 3317-3628 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus amine serta 3360 cm⁻¹ dan 1595 cm⁻¹ menunjukkan adanya γ -aminopropil

trietoksisilan (APTS) [11] [12] dan [13]. Hasil modifikasi ini juga terlihat pada angka gelombang 2966 cm^{-1} yaitu pita serapan yang mengindikasikan adanya vibrasi ulur ikatan -CH dengan gugus -NH [6].

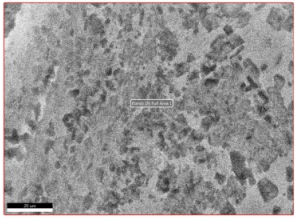
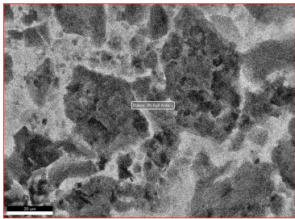
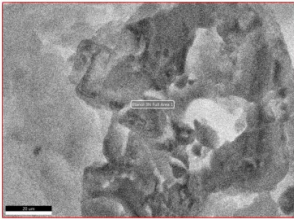
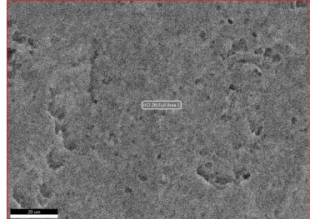
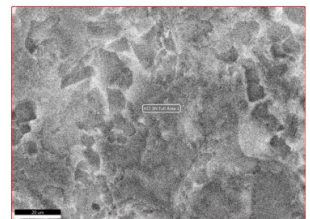
Berdasarkan kurva hasil FTIR terlihat bahwa semakin besar rasio penambahan gugus amine γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) : pelarut etanol pada variable pencucian menggunakan etanol maka semakin banyak gugus silanol yang termodifikasi dengan gugus amine. Hal ini terlihat dari semakin curam atau tajam peak yang dihasilkan maka semakin banyak senyawa yang terbaca pada kurva hasil FTIR [14]. Sedangkan kurva hasil FTIR terlihat pula bahwa pada rasio penambahan gugus amine γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) : pelarut etanol (1:1) pada variable pencucian menggunakan toluene cenderung lebih banyak gugus silanol yang termodifikasi dengan gugus amine dibandingkan dengan rasio gugus amine γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) : pelarut etanol (1:3) dan (1:5).

Dapat disimpulkan bahwa semakin banyak gugus amine γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) dalam rasio γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) : pelarut etanol maka semakin tinggi kemungkinan interaksi antara gugus amine dengan CO_2 . Sehingga modifikasi limbah pasir silika ini potensial sebagai adsorben CO_2 . Rasio γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) : pelarut etanol dengan hasil terbaik yaitu pada rasio 1:1.

Pada hasil analisa FTIR peak yang terbentuk serupa antara bahan pencuci etanol dan toluen, hanya saja pada peak yang menunjukkan keberadaan gugus amine, sample dengan bahan pencuci etanol teramati lebih curam atau tajam menandakan lebih banyak gugus silanol yang termodifikasi dengan gugus amine. Hal ini sesuai dengan teori mengenai pemilihan pelarut etanol pada proses modifikasi gugus amine yang memungkinkan menjadi teori pendukung pemilihan bahan pencucian, yaitu γ -aminopropil trietoksisilan tidak larut dalam air pada prekursor silika yang digunakan, sehingga membutuhkan ko-pelarut etanol yang dapat melarutkan γ -aminopropil trietoksisilan juga larut sempurna dalam air [6]. Sedangkan bahan pencuci toluene tidak dapat melarutkan air maupun γ -aminopropil trietoksisilan, namun efektif untuk menghilangkan bahan pengotor yang ada pada sample. Namun pemilihan bahan pencuci etanol dan toluene tidak menunjukkan hasil yang signifikan baik secara visual maupun pada hasil analisa FTIR karena secara teoritis fungsi keduanya yaitu untuk menghilangkan pengotor setelah proses modifikasi.

b. Pengaruh Konsentrasi Asam Klorida (HCl) sebagai Material Adsorben CO_2 pada Modifikasi Limbah Pasir Silika Hasil *sandblasting* PT. DPL

Tabel 2. Hasil Analisa SEM

		
HCl 1 N - Etanol	HCl 2 N - Etanol	HCl 3 N - Etanol
		
HCl 1 N - Toluene	HCl 2 N - Toluene	HCl 3 N - Toluene

Berdasarkan hasil Analisa SEM terlihat pori-pori permukaan silika sample dengan penambahan HCl 1 N lebih kecil, banyak dan cenderung kasar dibandingkan dengan penambahan HCl 3 N. Pada penambahan HCl 3 N, pori-pori lebih tertutup dan cenderung halus memungkinkan pori-pori telah terisi dengan gugus amine dan dapat disimpulkan bahwa pada penambahan HCl 3 N permukaan silika lebih banyak termodifikasi oleh gugus amine. Hal ini diperkuat dengan hasil analisa FTIR yang juga menunjukkan bahwa sample dengan penambahan HCl 3 N, gugus silanol berhasil termodifikasi dengan gugus amine yang ditandai dengan semakin melandainya peak gugus silanol dan terbentuknya peak baru pada Panjang gelombang yang mengindikasikan adanya gugus amine.

Hal ini disebabkan karena pada saat terbentuknya gel, penggunaan konsentrasi asam yang relatif tinggi mengakibatkan gugus siloksi (-Si-O) yang terprotonasi akan semakin banyak, sehingga pembentukan silanol (Si-OH) semakin banyak pula. Semakin banyak gugus Si-OH yang terpolimerisasi menjadi siloksan (Si-O-

Si) mengarah pada kemungkinan permukaan silika dapat dimodifikasi dengan gugus lain seperti gugus amine [15] dan [6]. Sehingga dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi konsentrasi penambahan HCl maka lebih optimal gugus silanol termodifikasi dengan gugus amine. Dalam hal ini penambahan HCl paling optimal yaitu pada konsentrasi 3N.

Kesimpulan

- Pengaruh rasio gugus amine γ -aminopropil trietoksisilan (apts) : pelarut etanol sebagai material adsorben CO₂ pada modifikasi limbah pasir silika hasil *sandblasting* PT. DPL yaitu semakin banyak gugus amine γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) dalam rasio γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) : pelarut etanol maka semakin tinggi kemungkinan interaksi antara gugus amine dengan CO₂. Sehingga modifikasi limbah pasir silika ini potensial sebagai adsorben CO₂. Rasio γ -aminopropil trietoksisilan (APTS) : pelarut etanol dengan hasil paling optimal yaitu pada rasio 1:1.
- Pengaruh konsentrasi Asam Klorida (HCl) sebagai material adsorben CO₂ pada modifikasi limbah pasir silika hasil *sandblasting* PT. DPL yaitu semakin tinggi konsentrasi penambahan HCl maka lebih optimal gugus silanol termodifikasi dengan gugus amine. Dalam hal ini penambahan HCl paling optimal yaitu pada konsentrasi 3N.

Ucapan Terima Kasih

Puji syukur penyusun panjatkan ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa berkat Rahmat dan Hidayah-Nya, penyusun dapat menyelesaikan penyusunan Laporan Tugas Akhir yang berjudul ‘Modifikasi Limbah Pasir Silika PT. DPL dengan Gugus Amine Menggunakan Metode In-Situ sebagai Material Adsorben CO₂’ dengan baik. Penulis ucapkan terima kasih kepada orang tua, pembimbing, penguji, dan teman-teman atas bimbingan, arahan, dan dukungan serta kepada Institut Teknologi Malang yang telah memfasilitasi penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] K. D. Wulandari, W. E. Primaningtyas, B. D. Alfanda, dan W. Sutrisno, “Karakteristik Pasir Silika Limbah Sandblasting Galangan Kapal Sebagai Penyusun Material,” *J. INOVTEK POLBENG*, vol. 12, no. 2, hal. 179–185, 2022.
- [2] R. A. F. Lubis, H. I. Nasution, dan M. Zubir, “Production of Activated Carbon from Natural Sources for Water Purification,” *Indones. J. Chem. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 2, hal. 67, 2020, doi: 10.24114/ijcst.v3i2.19531.
- [3] S. Sugiartiningsih, A. Setiawan, dan W. Sutrisno, “Pemanfaatan Pasir Silika Limbah Sandblasting sebagai Substitusi Agregat Halus pada Strucrtal Lightweight Foamed Concrete (SLFC),” *Conf. Proceeding Waste Treat. Technol.*, vol. 5, no. 1, hal. 50–54, 2022.
- [4] E. Y. Erwan dan B. Oktavia, “Penentuan Kondisi Optimum Waktu Aging dan Temperatur Pengeringan Pada Sintesis Silika Xerogel dengan Bahan Dasar Natrium Silikat dari Silika Alam,” *J. Period. Jur. Kim. UNP*, vol. 11, no. 2, hal. 1, 2022, doi: 10.24036/p.v11i2.113715.
- [5] M. Nizar, “SINTESIS SiO₂ BERBAHAN DASAR ABU VULKANIK SEBAGAI ADSORBEN ION Pb [II],” *J. Inov. Fis. Indones.* (, vol. 05, hal. 28–32, 2016.
- [6] N. A. Rahman, *SINTESIS SILIKA GEL DARI ABU BAGASSE SEBAGAI ADSORBEN CO₂*, 1 ed. Malang: Barokah Dua Paragraf, 2022.
- [7] M. Sypabekova, A. Hagemann, D. Rho, dan S. Kim, “Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications,” *Biosensors*, vol. 13, no. 1, 2023, doi: 10.3390/bios13010036.
- [8] A. Dutta, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, vol. 2. Elsevier Inc., 2017.
- [9] A. Ul-Hamid, *A Beginners’ Guide to Scanning Electron Microscopy*. 2018.
- [10] K. Sumada, K. A. S. Palaguna, dan B. L. Anggun, “Karakteristik natrium silika dari geothermal sludge dan abu bagasse the study of silica characteristics of geothermal,” *J. Tek. Kim.*, vol. 11, no. 2, hal. 60–64, 2017.
- [11] L. Puspitastari, S. Mareta, dan A. Thalib, “Karakterisasi senyawa kimia daun mint (*Mentha* sp.) dengan metode FTIR dan kemometrik,” *Sjff Sainstech Farma J. Ilmu Kefarmasian*, vol. 14, no. 1, hal. 5–11, 2021.
- [12] J. L. Foschiera, T. M. Pizzolato, dan E. V Benvenuti, “FTIR Thermal Analysis on Organofunctionalized Silica Gel,” vol. 12, no. 2, hal. 159–164, 2001.
- [13] P. J. E. Harlick dan A. Sayari, “Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silicas . 3 . Triamine Silane Grafting for Enhanced CO₂ Adsorption,” *Ind. Eng. Chem*, vol. 45, no. 9, hal. 3248–3255, 2006.

- [14] N. A. Rahman, “SILIKA GEL TERMODIFIKASI AMINE DARI ABU BAGASSE SEBAGAI ADSORBEN CO₂,” INSTITUT TEKNOLOGI NASIONAL MALANG, 2014.
- [15] V. Sutresno *et al.*, “Penentuan kondisi optimum pembuatan silica gel menggunakan silica geothermal dengan metode sol-gel,” vol. 17, no. 1, hal. 122–128, 2023, doi: 10.22146/jrekpros.77696.