

## BAB II

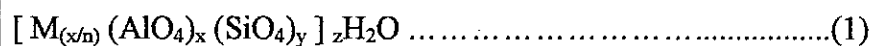
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Zeolit

Zeolit pertama kali ditemukan pada tahun 1756 oleh Cronsted, seorang ahli mineralogi Swedia. Nama zeolit berasal dari dua kata dalam bahasa Yunani yaitu "zein" berarti mendidih dan "lithos" berarti batuan. Disebut demikian karena mineral ini mempunyai sifat mendidih atau mengembang apabila dipanaskan. Secara umum zeolit dapat dibedakan menjadi dua yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis. Kandungan air yang terperangkap dalam rongga zeolit alam biasanya berkisar antara 10-35 % (Tsitsisvili dkk, 1992).

##### 2.1.1 Struktur zeolit

Zeolit merupakan mineral alumina silika terhidrat dengan struktur tiga dimensi tetrahedral tersusun atas unit-unit tetrahedral  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4^-$  yang saling berhubungan dengan oksigen. Untuk menggambarkan hubungan antara komposisi kimia dan strukturnya, zeolit alam dirumuskan secara empiris sebagai berikut:



$M_{x/n}$  kation bermuatan n yang dapat dipertukarkan

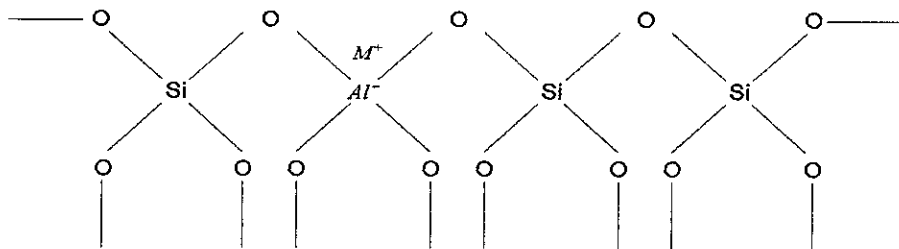
[ ] kerangka aluminasilika

x jumlah  $\text{AlO}_2$

y : jumlah  $\text{SiO}_2$ ,  $y > x$

z : jumlah  $\text{H}_2\text{O}$

Kerangka zeolit berupa rongga yang berisi kation  $M^+$  sebagai penyeimbang muatan  $\text{AlO}_4^-$  (Lesley dan Elain, 1992).



Gambar 2.1: Struktur umum kerangka zeolit

Zeolit yang digunakan pada penelitian ini berasal dari Wonosari, DI. Yogyakarta. Zeolit alam Wonosari mengandung beberapa jenis mineral yang disajikan pada tabel di bawah ini (Imedai, 2001).

Tabel 2.1: Kandungan Mineral Zeolit Alam Wonosari

Jenis Mineral	Kadar (%)
$\text{Si O}_2$	62,18
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,97
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,05
$\text{CaO}$	0,96
$\text{MgO}$	1,80
$\text{K}_2\text{O}$	1,60
$\text{Na}_2\text{O}$	0,29

### 2.1.2 Sifat kimia zeolit

Zeolit mempunyai struktur berongga yang diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Karena itu, zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekular, penukar ion, penyerap bahan atau adsorben dan katalisator. Menurut Lesley dan Elain (1992), sifat zeolit meliputi:

#### A. Dehidrasi.

Zeolit dapat melepaskan molekul air dalam rongga permukaan yang menyebabkan medan listrik meluas ke dalam rongga utama dan efektif berinteraksi dengan molekul yang akan diadsorpsi.

#### B. Adsorpsi.

Dehidrasi menyebabkan zeolit mempunyai struktur pori yang sangat terbuka dan luas permukaan internal yang luas sehingga mampu mengadsorpsi sejumlah besar substansi selain air.

#### C. Penukar ion.

Ion-ion pada rongga atau kerangka dapat bergerak bebas sehingga pertukaran ion yang terjadi tergantung dari ukuran dan muatan jenis zeolitnya.

#### D. Katalis.

Bila zeolit digunakan pada proses penyerapan/katalisis, maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas di antara kristal.

#### E. Penyaring /Pemisah.

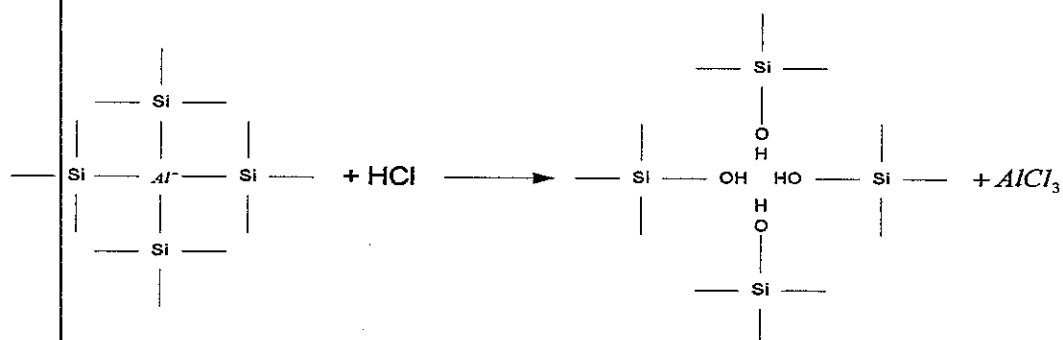
Zeolit dapat memisahkan molekul gas atau zat dari suatu campuran tertentu karena mempunyai ruang hampa yang cukup besar dengan garis tengah yang bermacam-macam (antara 2-8 Å).

## 2.2 Modifikasi Zeolit

Secara umum modifikasi zeolit bertujuan meningkatkan sifat-sifat zeolit khususnya stabilitas termal. Modifikasi zeolit dimaksudkan untuk merubah struktur kerangka zeolit, kation pengganti, ukuran pori serta perbandingan alumina dan silikanya. Sedangkan teknik modifikasinya meliputi: proses dehidrasi, pertukaran ionnya, kalsinasi, dealuminasi, serta proses hidrotermal (Anthony, 1992).

### 2.2.1 Dealuminasi

Dealuminasi adalah suatu modifikasi zeolit melalui penurunan kadar Al dalam kerangka zeolit. Salah satu teknik pembentukan zeolit kekurangan Al adalah perlakuan dengan asam mineral kuat. Proses dealuminasi menyebabkan berkurangnya kandungan aluminium dalam kerangka zeolit dan ini berpengaruh terhadap rasio Si/Al nya. Pada dasarnya proses dealuminasi hanya mengusir tetrahedral Al dari kerangka zeolit tanpa melepas Al dari struktur zeolit. Sisi kosong yang ditinggalkan oleh Al ini akan diisi oleh Si dan bentuk ini mempunyai kestabilan yang tinggi. Untuk mendapatkan tipe asam Bronsted, zeolit diubah dulu menjadi H-Zeolit. Keasaman zeolit akan naik dengan meningkatnya kandungan silika dalam kerangka zeolit, sehingga zeolit tidak stabil terhadap temperatur tinggi (Anthony, 1992).



Gambar 2.2 Zeolit dengan perlakuan asam

### 2.2.2 Kalsinasi

Kalsinasi adalah proses pemanasan yang dilakukan pada suhu yang relatif tinggi. Secara umum, reaksi kalsinasi zat padat dapat digambarkan sebagai berikut:

$$A_{(s)} \xrightarrow{\uparrow} B_{(s)} + C_{(g)} \dots\dots\dots(2)$$

Diperkirakan dengan pemanasan yang tepat akan terjadi dekomposisi tiap kristal A hingga akan menaikkan jumlah kristal B. Kristal B metastabil atau merupakan pseudokristal A. Artinya, keadaan atom atau ion B tetap berada dalam posisi yang sama dengan A sehingga ruang yang ditinggalkan oleh pelepasan gas C tetap ada dan berpengaruh terhadap proses adsorpsinya. Proses kalsinasi diharapkan akan terjadi proses transisi fasa yang akan mengubah tata struktur zeolit (Rabo, 1976).

### 2.3 Amobilisasi Enzim

Menurut Winarno (1986) dan Goel (1994), amobilisasi enzim adalah suatu proses dimana enzim baik secara fisik maupun kimia tidak bebas bergerak sehingga dapat dikendalikan atau diatur kapan enzim harus kontak dengan substrat. Amobilisasi enzim dapat dianggap sebagai perubahan enzim dari larut

dalam air keadaan bergerak menjadi keadaan “tak bergerak” yang tidak larut. Amobilisasi mencegah difusi enzim ke dalam campuran reaksi dan mempermudah memperoleh kembali enzim tersebut dari aliran produk.

Menurut Sasmito (1989), kelebihan enzim amobilisasi adalah sebagai berikut :

1. Penggunaan ganda/berulang-ulang enzim
2. Kemampuan untuk menghentikan reaksi dapat dikerjakan secara cepat dengan memindahkan enzim dari larutan reaksi.
3. Enzim distabilkan oleh ikatan.
4. Dalam proses ini, larutan tidak terkontaminasi dengan enzim.
5. Proses analitik: pembuatan reagen dapat dihemat.
6. Kemurnian produk tinggi.

Meskipun secara teoritis, penggunaan enzim amobilisasi lebih menguntungkan dari pada enzim bebas untuk proses industri, kenyataannya tidak selalu demikian. Hal ini disebabkan karena proses amobilisasi enzim dapat merubah parameter-parameter kinetik dan kestabilan enzim. Perubahan yang terjadi ditentukan oleh teknik amobilisasi enzim yang digunakan (Goel, 1994).

### **2.3.1 Metode amobilisasi enzim**

Amobilisasi enzim dapat dilakukan dengan cara fisik dan cara kimia. Cara fisik merupakan cara yang tidak melibatkan pembentukan ikatan kovalen, dimana enzim diadsorpsi dalam suatu matrik. Selain itu, dapat juga dilakukan dengan cara pemerangkapan dalam suatu jeli yaitu dimasukkan dalam suatu kapsul mikro, atau dimasukkan dalam kapsul semipermeabel. Cara fisik ini pada

umumnya reversibel, yaitu enzim dapat kembali ke keadaan aslinya. Cara kimia merupakan cara yang melibatkan paling sedikit satu ikatan kovalen. Cara ini menyebabkan molekul irreversibel yaitu tidak dapat balik ke keadaan aslinya. Yang termasuk cara ini adalah cara ikatan kovalen dan ikatan silang (Winarno, 1986).

Macam-macam metode untuk amobilisasi enzim dibagi menjadi 4 kategori: (Goel, 1994)

1. Adsorpsi fisik.
2. Pengikatan enzim secara kovalen pada bahan pendukung.
3. Pengikatan silang enzim pada bahan pendukung.
4. Penjeratan enzim dalam suatu bahan pendukung.

Adsorpsi fisik di atas suatu padatan merupakan metode yang cukup sederhana untuk amobilisasi enzim. Metode ini menjelaskan adanya interaksi fisik antara protein enzim dan matrik permukaan, cara menghasilkannya yaitu dengan mencampur larutan pekat enzim dengan padatan tersebut. Keuntungan besar metode adsorpsi secara umum yaitu biasanya tidak ada reagen yang dapat melarutkan enzim dan tahap aktivasi yang diperlukan minimum. Keuntungan metode ini yaitu mudah dilakukan, pengganggu protein enzim cenderung sedikit dari penambahan bahan kimia. Kerugiannya yaitu karena ikatan yang terjadi lemah sehingga metode ini tidak dapat digunakan dalam industri (Goel, 1994).

## 2.4 Enzim $\alpha$ -Amilase

Enzim  $\alpha$ -amilase dapat diisolasi dari ubi jalar. Ubi jalar berasa manis disebabkan karena adanya aktivitas enzim yang dapat mengubah amilum menjadi glukosa. Enzim ini mempunyai sifat dapat memecah pati rantai lurus pada amilosa maupun pada amilopektin secara acak dari dalam rantai, karena pemecahannya dimulai dari rantai tengah maka enzim digolongkan dalam endoenzim. Pemecahan oleh enzim  $\alpha$ -amilase pada amilosa terdiri dari dua tahap yaitu tahap degradasi secara sempurna dan cepat sehingga dihasilkan maltotriosa dan maltosa. Pada tahap degradasi lambat terhadap senyawa oligosakarida sehingga dihasilkan glukosa dan maltosa. Untuk mengetahui aktivitas dari suatu enzim dapat dilakukan dengan dua cara yaitu dengan menganalisa terhadap pengurangan substrat atau pembentukan produk yang diperoleh. Aktivitas enzim  $\alpha$ -amilase dapat ditentukan dengan mengukur hasil degradasi pati, biasanya dari penurunan kadar pati yang larut atau dari kadar dekstrinnya dengan menggunakan substrat jenuh. Hilangnya substrat dapat diukur dengan pengurangan derajat pewarnaan iodium terhadap substrat. Aktivitas enzim  $\alpha$ -amilase dapat juga ditentukan berdasarkan pada pembentukan produk. Pada cara ini aktivitas enzim dihitung berdasarkan  $\mu$ mol produk (glukosa) yang terbentuk dalam proses hidrolisis amilum pada kondisi yang optimal. Aktivitas enzim ini optimal pada pH 5-7. Enzim  $\alpha$ -amilase juga stabil pada suhu tertentu dimana aktivitas enzim terjadi pada suhu 40-80 °C (Winarno, 1986 dan Veiga dkk, 2002).



## 2.5 Penentuan Luas Permukaan

Berdasarkan teori Brunauer-Emmet-Teller (BET), luas permukaan zat padat berpori dapat dihitung dengan menggunakan isotherm adsorpsi. Metode ini sesuai untuk mengukur pori material meso dan mikro semacam zeolit. Persamaan BET dalam interpretasi adsorpsi isothermis pada tahun 1983 diterima sebagai metode yang umum untuk menentukan luas permukaan dari data adsorpsi. Persamaannya dapat diambil dari:

$$\frac{1}{W \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m \times C} + \frac{C - 1}{W_m \times C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \dots \dots \dots (3)$$

Dimana  $W_m$  : Berat gas yang teradsorpsi pada monolayer

$W$  : Berat gas yang teradsorpsi

$P$  : Tekanan gas dsorbat pada suhu  $T$

$P_0$  : Tekanan uap jenuh adsorbat

$C$  : Konstanta BET

$C$  dan  $W_m$  dapat ditentukan dari slope dan intersep dari grafik  $\frac{1}{W \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]}$

versus  $P/P_0$ . Kemudian luas permukaan dapat diketahui dari persamaan :

$$S_t = \frac{W_m \times N \times A}{M} \dots \dots \dots (4)$$

Dimana  $W_m$  : Berat gas yang teradsorpsi pada monolayer

$N$  : Bilangan Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  molekul/mol)

$A$  : Luas permukaan molekul teradsorpsi ( $16,2 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup> untuk gas N<sub>2</sub>)

M : Berat molekul adsorbat ( $N_2$ : 28,0134 g/mol )

St : Luas permukaan total spesifik ( $m^2/g$ )

Hubungan antara luas permukaan dengan volume pori dapat dilihat dari persamaan :

$$\frac{V_p}{St} = \frac{r}{2} \dots\dots\dots(5)$$

Dimana  $V_p$  : Volume pori total dan r : jari-jari pori rata-rata (Lowell dan Shields, 1984).

