

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Tinjauan Umum Zeolit

Nama zeolit berasal dari kata “zein” yang berarti mendidih dan “lithos” yang artinya batuan, disebut demikian karena mineral ini mempunyai sifat mendidih atau mengembang saat dipanaskan (Zhao, 1996). Zeolit merupakan batuan atau mineral alam yang secara kimiawi termasuk golongan mineral silikat dan dinyatakan sebagai aluminosilikat terhidrasi, bentuk halus dan merupakan hasil produk sekunder yang stabil pada kondisi permukaan karena berasal dari proses sedimentasi, pelapukan maupun aktivitas hidrotermal (Tsitsivili dkk, 1992).

##### 2.1.1 Struktur Zeolit

Zeolit adalah senyawa kristalin dengan struktur tiga dimensi yang berongga. Kerangka tiga dimensi ini terbentuk dari unit-unit tetrahedral  $[AlO_4]^{5-}$  dan  $[SiO_4]^{4-}$  yang saling berhubungan melalui atom O membentuk pori-pori dengan ukuran 2 – 3 Å (Zhao, 1996 dan Champbel, 1988). Ion Si bervalensi 4 sedangkan ion Al bervalensi 3, hal ini menyebabkan struktur zeolit kelebihan muatan negatif yang diseimbangkan oleh kation logam alkali atau alkali tanah seperti  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$  /  $Sr^+$ . Kation-kation tersebut terletak di luar tetrahedral, dapat bergerak bebas dalam rongga zeolit yang bertindak sebagai *counter ion* yang

dapat dipertukarkan dengan kation-kation lainnya. Sifat inilah yang mendasari zeolit sebagai penukar ion (Hambdan, 1992).

Rumus struktur zeolit berdasarkan pada sel unit kristal, dinyatakan sebagai berikut (Hambdan, 1992):



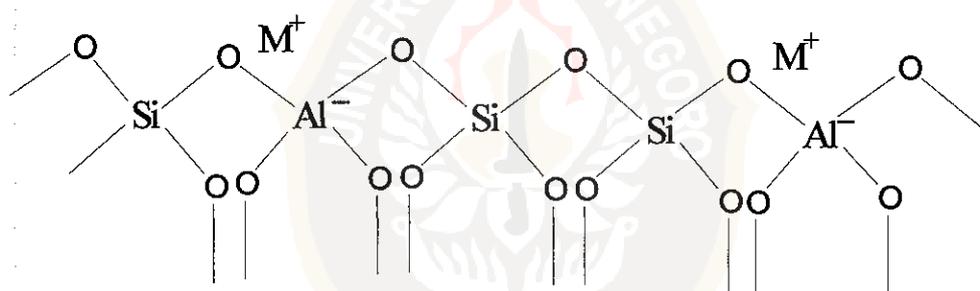
dengan:  $n$  = muatan kation  $M$

$W$  = jumlah molekul air kristal

$\{ (\ ) \}$  = kerangka silika alumina

$x, y$  = jumlah tetrahedral  $AlO_2$  dan  $SiO_2$ ,  $y > x$

Kerangka zeolit berupa rongga yang berisi kation  $M^+$  sebagai penyeimbang muatan  $AlO_4^-$  (Lesley dkk, 1992).



Gambar 2.1 Struktur umum kerangka zeolit

Zeolit alam yang digunakan pada penelitian kali ini berasal dari Wonosari, Gunung Kidul, DI. Yogyakarta. Kandungan mineral dari zeolit alam Wonosari disajikan pada tabel di bawah ini.

Tabel 2.1 Kandungan mineral zeolit alam Wonosari (Imedai, 2002)

Jenis Mineral	Kadar (%)
SiO <sub>2</sub>	62,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05
CaO	0,96
MgO	1,80
K <sub>2</sub> O	1,60
Na <sub>2</sub> 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. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekular, penukar ion, penyerap bahan atau adsorben dan katalisator (Lesley dkk, 1992). Zeolit mempunyai beberapa sifat, yaitu:

#### 1. 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.

#### 2. Adsorpsi

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

### 3. Penukar ion

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

### 4. Katalis

Bila zeolit digunakan pada proses penyerapan/katalis, maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas antar kristal.

### 5. 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 2-8Å.

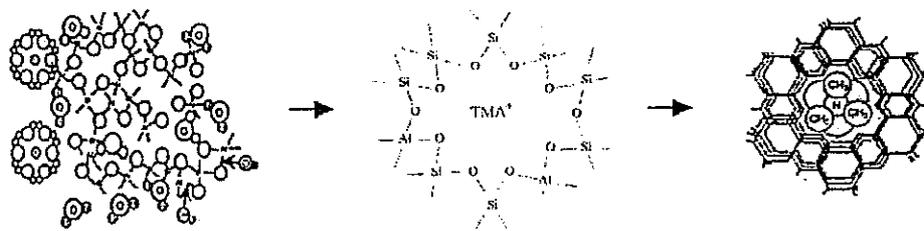
## 2.2 Modifikasi Zeolit Alam

Zeolit alam dapat dimodifikasi dengan melalui beberapa cara yaitu proses hidrotermal dengan menggunakan molekul pengarah dan proses kalsinasi.

### 2.2.1 Proses Hidrotermal

Proses hidrotermal merupakan proses pembentukan inti kristal. Proses hidrotermal dilakukan dengan mencampur surfaktan dengan sumber silika dan alumina sehingga menjadi gel dan dipanaskan dalam autoklaf tertutup (Davis dan Burkett, 1995). Pemanasan dilakukan sampai temperatur yang melebihi titik didih air sehingga air akan teruapkan, tetapi uap air yang terbentuk tetap tertahan di dalam sistem atau dapat disuplai dari luar sistem. Kontak uap air dengan kristal

zeolit pada temperatur tinggi menghasilkan variasi karakter adsorpsi zeolit. Jumlah uap air, temperatur *pretreatment* dan waktu *pretreatment*, dapat dikontrol untuk mengefektifkan ukuran pori zeolit. Proses hidrotermal dilakukan dengan menggunakan senyawa pengarah untuk mengarahkan ke bentuk struktur yang lebih seragam (Inagaki dkk, 2000; Davis dan Burkett, 1995).



Gambar 2.2 Proses hidrotermal dengan menggunakan molekul pengarah (Zones, 1994)

Pada proses hidrotermal uap air sangat berperan. Uap air tersebut dapat disuplai dari luar sistem dengan menggunakan autoklaf berdesain khusus atau dengan mempertahankan uap air yang diproduksi oleh pelarut air yang teruapkan dengan menggunakan autoklaf tertutup.

### 2.2.2 Surfaktan Sebagai Molekul Pengarah

Surfaktan merupakan zat aktif permukaan. Pada konsentrasi rendah mempunyai sifat teradsorpsi di permukaan atau antarmuka dan menurunkan tegangan permukaan atau energi bebas antarmuka. Surfaktan mempunyai karakteristik struktur yang terdiri dari bagian yang berinteraksi kuat dengan pelarut liofilik (Rosen, 1978).

Surfaktan sebagai molekul pengarah dapat digunakan untuk mengontrol dan menyeragamkan distribusi ukuran pori dalam sintesis zeolit dengan perlakuan hidrotermal. Penambahan surfaktan akan menurunkan luas permukaan karena pembentukan pori yang besar. Penambahan surfaktan kationik akan menurunkan luas permukaan pada konsentrasi yang rendah dan pada konsentrasi yang tinggi akan meningkatkan luas permukaan pada volume mesopori yang lebih kecil (Zhao, 1996).

Dalam sistem biner sederhana air-surfaktan, molekul surfaktan berperan sebagai komponen yang sangat aktif mengarahkan ke struktur tertentu sesuai dengan perubahan konsentrasi. Pada konsentrasi yang rendah, surfaktan berada dalam bentuk monomolekul. Dengan peningkatan konsentrasi, molekul-molekul surfaktan berkumpul untuk membentuk misel pada daerah cmc (*Critical Micellization Concentration*). Apabila konsentrasi surfaktan terus dinaikkan melebihi cmc, surfaktan akan mengarahkan ke bentuk heksagonal, kubik dan pada konsentrasi paling tinggi akan mengarahkan ke bentuk lamellar (Zhao, 1996).

Adsorpsi surfaktan pada antarmuka padat-cair dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu:

1. Sifat gugus-gugus aktif atau gugus nonpolar esensial pada permukaan padatan.
2. Struktur molekuler surfaktan teradsorpsi, apakah ionik atau non ionik, gugus hidrofobik berantai panjang atau pendek, rantai lurus atau bercabang dan alifatik atau aromatik.

3. Lingkungan fasa air yaitu pH, kandungan elektrolit, adanya zat aditif dan temperatur.

Faktor-faktor tersebut secara bersama-sama menentukan mekanisme adsorpsi, efektivitas serta efisiensi adsorpsi. Zat aktif permukaan dapat teradsorpsi pada permukaan padatan melalui beberapa mekanisme:

1. Pertukaran Ion

Melibatkan pemindahan *Counter ion* yang teradsorpsi pada adsorben oleh ion-ion surfaktan dengan muatan sama.

2. Pasangan Ion

Adsorpsi ion-ion surfaktan pada situs aktif adsorben dengan muatan berlawanan dan tidak ditempati *Counter ion*.

3. Ikatan Hidrogen

Adsorpsi yang terjadi oleh pembentukan ikatan hidrogen antara adsorbat dan adsorben.

4. Polarisasi Elektron Phi

Terjadi antara adsorbat yang mempunyai cincin aromatik dengan adsorben yang mempunyai situs aktif positif.

5. Gaya Dispersi

Adsorpsi terjadi melalui gaya-gaya dispersi London–Vanderwalls antara molekul–molekul adsorbat dan adsorben. Adsorpsi melalui mekanisme ini pada umumnya meningkat dengan meningkatnya berat molekul adsorbat.

## 6. Ikatan Hidrofobik

Terjadi ketika molekul-molekul hidrofobik saling berdekatan berinteraksi secara mutualisme. Molekul tersebut cenderung melarikan diri dari lingkungan air menjadi agregat yang cukup besar untuk teradsorpsi pada padatan.

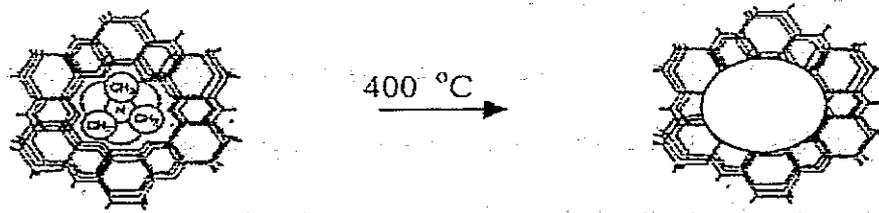
### 2.2.3 Kalsinasi

Dalam modifikasi zeolit alam digunakan surfaktan yang berperan sebagai molekul pengarah untuk cetakan dalam merekayasa ukuran pori. Dengan menghilangkan surfaktan akan diperoleh kerangka aluminosilikat yang terbuka dan berongga. Penghilangan surfaktan dilakukan dengan kalsinasi. Kalsinasi merupakan suatu perlakuan panas pada temperatur tinggi di dalam tanur. Tujuan lain dari kalsinasi adalah untuk pementapan kerangka padatan (Hambdan, 1992)

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



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 dalam posisi yang sama dengan A sehingga ruang yang ditinggalkan oleh pelepasan gas C tetap ada dan berpengaruh terhadap proses adsorpsinya (Ermawati, 2003).



Gambar 2.3 Proses kalsinasi untuk menghilangkan molekul pengarah

### 2.3 Penentuan Luas Permukaan

Metode yang paling umum untuk menentukan luas permukaan padatan adalah dengan menggunakan adsorpsi isoteremis. Adsorpsi ini terjadi karena gaya interaksi molekul. BET (Branauer-Emmet-Teller) telah menurunkan persamaan untuk menghitung luas permukaan zat padat berpori. Persamaannya dapat diturunkan dari:

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

dengan  $W_m$  : Berat gas yang teradsorpsi pada monolayer

$W$  : Berat gas yang teradsorpsi

$P$  : Tekanan gas pada suhu  $T$

$P_0$  : Tekanan uap jenuh adsorbat

$C$  : Konstanta BET

$C$  dan  $W_m$  dapat ditentukan dari grafik  $\frac{1}{W \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]}$  Versus  $P/P_0$ . Kemudian

luas permukaan dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$St = \frac{Wm \times N \times A}{M} \dots\dots\dots(4)$$

dengan  $Wm$  : Berat gas yang teradsorpsi pada monolayer

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

$A$  : Luas permukaan molekul teradsorpsi ( $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , gas  $\text{N}_2$ )

$M$  : Berat molekul adsorbat ( $\text{N}_2$ :28,0134 g/mol)

$St$  : Luas permukaan total spesifik ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

Dengan menghubungkan luas permukaan dengan volume pori total maka jari-jari rata-rata ( $r_p$ ) dapat ditentukan.

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

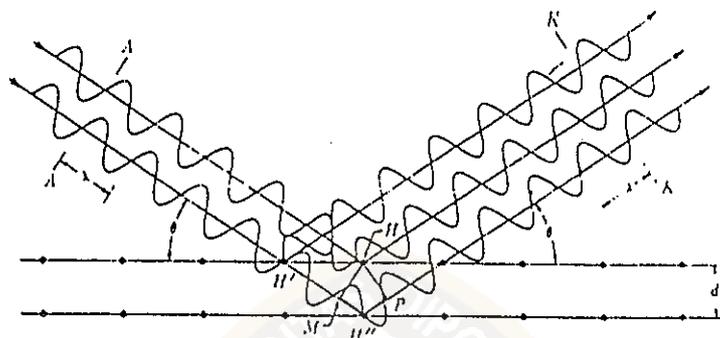
dengan  $V_p$  : Volume pori total dan  $r$ : jari-jari pori rata-rata ( Lowell dan Sheilds, 1984)

#### 2.4 Difraksi Sinar-X

Adanya struktur kristal dapat dibuktikan dengan percobaan difraksi sinar-x. Gelombang elektromagnetik berfrekuensi tinggi mempunyai panjang gelombang yang lebih besar dari jarak antarbidang dalam kristal. Berkas gelombang elektromagnetik yang mengenai kristal mengalami difraksi sesuai hukum fisika. Sudut difraksi digunakan untuk menentukan struktur kristal dengan ketelitian tinggi. Selain itu kita juga dapat menentukan jarak antarbidang dan jari-jari atom suatu logam sampai empat bilangan bermakna atau dengan ketelitian yang lebih besar bila diperlukan.

Hukum Bragg menyatakan bahwa bila seberkas sinar-x mengenai suatu bahan kristalin, berkas ini akan didifraksi oleh bidang atom atau ion dalam kristal tersebut. Besar sudut difraksi bergantung pada panjang gelombang berkas sinar-x dan jarak antarbidang (Atkins, 1997):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots (5)$$



Gambar 2.4: Difraksi sinar-x

## 2.5 Spektroskopi InfraMerah

Spektrum inframerah memberikan puncak-puncak maksimal yang jelas sebaik puncak minimumnya. Spektrum absorpsi dibuat dengan bilangan gelombang pada sumbu X dan prosentase transmitansi (%T) pada sumbu Y. Bila dibandingkan dengan daerah UV-tampak, dengan energi dalam daerah ini dibutuhkan untuk transisi elektronik, maka radiasi inframerah hanya terbatas pada perubahan energi setingkat molekul. Untuk tingkat molekul, perbedaan dalam keadaan vibrasi dan rotasi digunakan untuk mengabsorpsi sinar inframerah. Jadi

untuk dapat mengabsorpsi, molekul harus memiliki perubahan momen dipol sebagai akibat dari vibrasi (Khopkar, 2002).

Spektrum yang spesifik untuk zeolit berada pada daerah  $1300-300\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi internal tetrahedral mempunyai serapan kuat pada bilangan gelombang  $950-1250\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi tekuk T-O mempunyai serapan kuat pada bilangan gelombang  $420-500\text{ cm}^{-1}$ . Sedangkan untuk struktur *framework* dari kabsit mempunyai serapan pada bilangan gelombang  $550-630\text{ cm}^{-1}$  (Flanigen, 1970).

## 2.6 Amobilisasi Enzim

Amobilisasi enzim dapat didefinisikan sebagai enzim yang secara fisik dan kimia tidak dapat bebas bergerak sehingga dapat diatur kapan enzim harus kontak dengan substrat (Winarno, 1986; Goel, 1994). Amobilisasi enzim dianggap sebagai suatu perubahan enzim dari larut dalam air keadaan bergerak menjadi keadaan “tak bergerak” yang tidak larut. Enzim yang teramobilisasi mempunyai beberapa kelebihan diantaranya :

1. Enzim dapat digunakan berulang-ulang
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

Metode untuk amobilisasi enzim dapat diklasifikasikan ke dalam 4 kategori yaitu: (Goel, 1994)

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

Diantara keempat metode tersebut, yang digunakan dalam amobilisasi pada zeolit aktif adalah adsorpsi fisik.

Molekul–molekul pada permukaan mengalami ketidakseimbangan gaya mengakibatkan molekul–molekul pada permukaan tersebut mudah sekali menarik molekul lain sehingga keseimbangan gaya akan tercapai dengan melekatnya atom/molekul suatu zat pada permukaan zat lain yang disebut adsorpsi.

Adsorpsi fisik di atas suatu padatan merupakan cara sederhana untuk membuat enzim dapat ditahan. Metode ini menjelaskan adanya interaksi fisik antara protein enzim dan susunan 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 (Goel, 1994).