

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 ZEOLIT

Nama zeolit berasal dari kata “zein” yang berarti mendidih atau “lithos” yang artinya batuan, disebut demikian karena mineral ini mempunyai sifat mendidih atau mengembang apabila dipanaskan. Zeolit merupakan batuan atau mineral alam yang secara kimiawi termasuk golongan mineral silika dan dinyatakan sebagai alumina-silikat terhidrasi, berbentuk halus dan merupakan hasil produk sekunder yang stabil pada kondisi permukaan karena berasal dari proses sedimentasi, pelapukan maupun aktivitas hidrotermal (Sutarti, 1994).

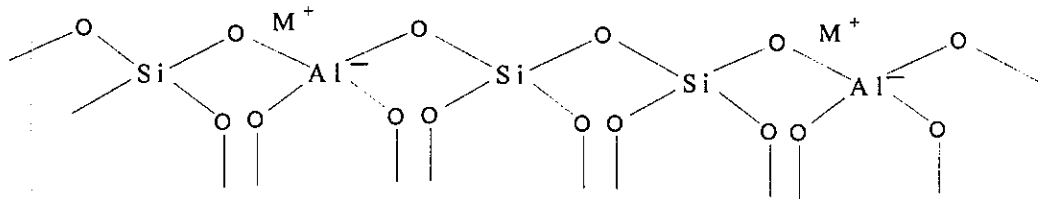
Zeolit yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari Wonosari, D.I. Yogyakarta, dengan komposisi yang diberikan dalam tabel 2.1. (Imedai, 2002)

Tabel 2.1. Komposisi Mineral Zeolit Alam Wonosari

Jenis Mineral	Komposisi (%)
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

Zeolit merupakan kristal berongga yang tersusun dari jaringan tetrahedral alumina-silikat tiga dimensi. Rongga-rongga pada zeolit terisi oleh ion-ion logam

alkali dan alkali tanah sebagai penyeimbang muatan. Struktur zeolit secara umum adalah sebagai berikut.



Gambar 2.1 Struktur umum zeolit

$\text{Si}^{4+}$  dapat digantikan oleh  $\text{Al}^{3+}$  yang mengakibatkan ketidakseimbangan muatan. Setiap tetrahedral  $\text{AlO}_4^-$  memerlukan muatan penyeimbang yang disediakan oleh kation elektrostatis (Sutarti, 1994). Zeolit terdiri atas tiga komponen yaitu kation yang dipertukarkan, kerangka alumina silikat dan air. Secara umum zeolit dapat dinyatakan dengan rumus umum:



dimana M adalah kation alkali atau alkali tanah bervalensi n yang dapat dipertukarkan;  $[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]$  merupakan kerangka alumina silikat; dan z  $\text{H}_2\text{O}$  adalah air zeolit.

Zeolit memiliki struktur berongga yang terisi oleh air dan kation yang dapat dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu, oleh sebab itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekul, penukar ion, adsorben dan katalis (Sutarti, 1994). Sifat zeolit yang menyebabkannya dimanfaatkan sebagai adsorben adalah adanya struktur berongga, sehingga ion atau molekul yang teradsorpsi akan terdifusi ke dalam sisi rongga zeolit dan didistribusikan ke seluruh bagian intrakristalin yang menyebabkan ion atau molekul tersebut terperangkap di dalamnya (Ishizaki, 1998).

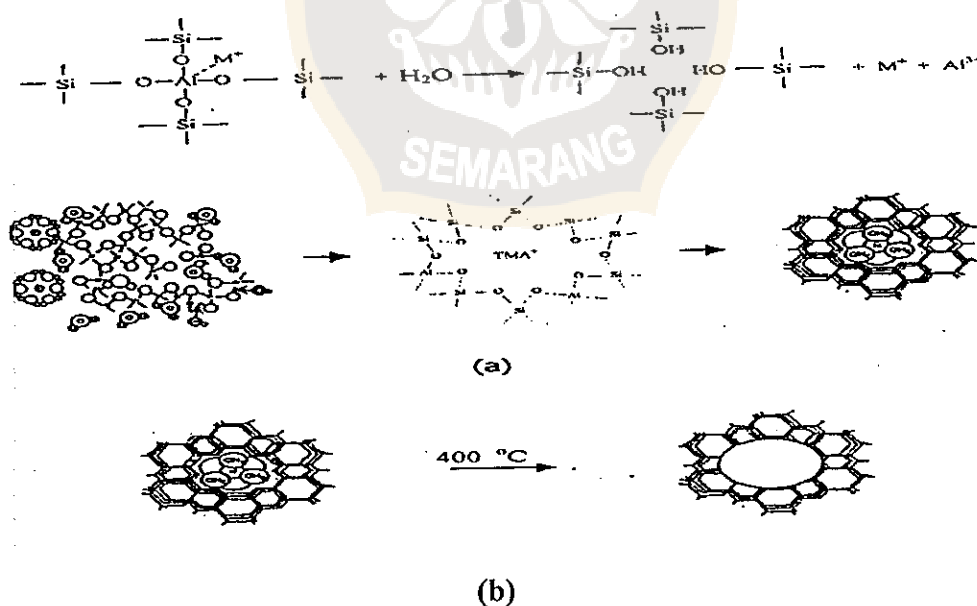
## 2.1. Modifikasi Zeolit Alam

Suatu material berpori seperti zeolit dapat dilakukan modifikasi terhadap ukuran porinya. Perlakuan proses hidrotermal, kalsinasi, dan penggunaan molekul pengarah dapat menghasilkan ukuran pori tertentu.

### 2.1.1. Hidrotermal

Proses hidrotermal dilakukan dengan pemanasan suatu padatan yang telah dicampur dengan air sehingga menjadi gel. Pemanasan tersebut dilakukan sampai temperatur yang melebihi titik didih air sehingga air akan teruapkan. Pada temperatur tinggi, interaksi antara uap air dan kristal zeolit akan menghasilkan variasi karakter adsorpsi pada zeolit. Jumlah uap air, temperatur hidrotermal dan waktu hidrotermal diatur sehingga luas permukaan dan ukuran pori zeolit dapat diefektifkan (Vansant, 1990).

Reaksi hidrotermal disajikan dalam gambar 2.2 (a)



Gambar 2.2. (a) Reaksi hidrotermal zeolit (b) Dekomposisi molekul pengarah

Uap air berperan penting dalam proses hidrotermal. Uap air tersebut dapat disuplai terus-menerus dari luar sistem dengan menggunakan autoklaf khusus ataupun dengan mempertahankan uap air yang diproduksi oleh pelarut air yang teruapkan dengan menggunakan autoklaf tertutup.

### 2.1.2. Kalsinasi

Kalsinasi adalah suatu perlakuan panas pada temperatur tinggi di dalam tanur. Disamping memantapkan kerangka padatan, kalsinasi dilakukan untuk menguapkan molekul pengarah yang ditambahkan pada saat hidrotermal sehingga diperoleh kerangka zeolit yang terbuka dan berongga sesuai dengan ukuran molekul pengarah (Ribeiro, 1984). Dekomposisi molekul pengarah ini disajikan pada gambar 2.2 (b).

Pada pemanasan dengan temperatur tinggi, suatu partikel akan mengalami perubahan ukuran menjadi bertambah besar. Partikel-partikel berukuran kecil akan berkurang atau mungkin lenyap sama sekali dan sebagai gantinya akan muncul partikel-partikel berukuran besar. Peristiwa tersebut diakibatkan oleh adanya suatu proses yang dikenal dengan proses sintering.

Sinterring adalah suatu proses pemadatan partikel, dengan atau tanpa adanya fasa cair sebagai medium transport yang terjadi pada pemanasan dengan suhu tinggi. Proses ini dipercepat oleh adanya fasa cair yang berfungsi sebagai medium transportasi materi dari satu partikel ke partikel yang lain (Ribeiro, 1984).

### 2.1.3. Modifikasi Pori Menggunakan Surfaktan sebagai Molekul Pengarah

Berbagai jenis garam amonium dan surfaktan telah digunakan untuk mengendalikan distribusi ukuran pori. Surfaktan merupakan zat aktif permukaan pada konsentrasi rendah dalam suatu sistem. Surfaktan dapat menurunkan tegangan permukaan dan dapat teradsorpsi pada permukaan atau antarmuka (Lisley, 1992).

Pada peristiwa adsorpsi surfaktan pada antarmuka padat-cair, beberapa faktor yang mempengaruhi adalah:

- a. Sifat gugus-gugus aktif atau gugus nonpolar pada permukaan padatan
- b. Struktur molekuler surfaktan yang teradsorpsi, apakah ionik atau nonionik, gugus hidrofobik berantai panjang atau pendek, rantai lurus atau bercabang dan alifatik atau aromatik.
- c. Lingkungan fasa air yaitu pH, kandungan elektrolit, temperatur, dan adanya zat aditif.

Dalam mekanisme adsorpsi, ketiga faktor tersebut menentukan efektivitas dan efisiensi dari adsorpsi. Beberapa mekanisme adsorpsi zat aktif pada permukaan padatan adalah: (Rossen, 1976)

#### 1. Pertukaran Ion

Adanya pemindahan "counter ion" yang teradsorpsi pada adsorben oleh ion-ion surfaktan dengan muatan yang hampir sama.

#### 2. Pasangan Ion

Ion-ion yang teradsorpsi pada situs aktif adalah ion dengan muatan yang berlawanan. Situs aktif tidak ditempati oleh "counter ion"

### 3. Ikatan Hidrogen

Adsorpsi yang terjadi adalah karena terbentuk ikatan hidrogen antara adsorbat dan adsorben.

### 4. Polarisasi Elektron Phi

Adsorpsi yang terjadi antara adsorbat yang memiliki cincin aromatik dengan adsorben yang mempunyai situs aktif positif.

### 5. Gaya Dispersi

Adsorpsi terjadi melalui gaya-gaya dispersi London-Van der Waals antara molekul adsorbat dan adsorben. Pada umumnya adsorpsi ini akan meningkat dengan meningkatnya berat molekul adsorbat.

### 6. Ikatan Hidrofobik

Adsorpsi terjadi karena molekul tersebut cenderung menjauhi lingkungan air sehingga menjadi agregat yang cukup besar untuk teradsorpsi pada padatan.

Luas permukaan dan distribusi pori tergantung dari muatan surfaktan yang ditambahkan. Surfaktan nonionik akan meningkatkan luas permukaan karena pembentukan mesopori yang tinggi; surfaktan anionik akan menurunkan luas permukaan karena penurunan volume mesopori. Penambahan surfaktan kationik pada konsentrasi rendah akan menurunkan luas permukaan, tetapi pada konsentrasi tinggi akan meningkatkan luas permukaan (Rossen, 1976).

Peningkatan luas permukaan disebabkan adanya mesopori berukuran kecil yang timbul pada saat penguapan surfaktan dengan kalsinasi. Mesopori ini terbentuk karena interaksi elektrostatik antara surfaktan kationik dengan silika yang bermuatan negatif (Lisley, 1992).

## 2.2. Luas Permukaan

Molekul-molekul pada permukaan mudah sekali menarik molekul lain karena adanya ketidakseimbangan gaya. Keseimbangan gaya akan tercapai dengan melekatnya atom atau molekul suatu zat pada permukaan zat lain disebut adsorpsi. Zat yang teradsorpsi akan terkonsentrasi pada permukaan padatan (Lowell, 1984).

Metode penentuan luas permukaan suatu padatan didasarkan pada adsorpsi gas. Adsorpsi gas terjadi karena ada interaksi gaya-gaya pada permukaan padatan dengan molekul-molekul gas. Metode umum yang digunakan untuk menentukan luas permukaan didasarkan pada adsorpsi lapis tunggal (monolayer). Langmuir menurunkan persamaan dengan menyamakan kecepatan adsorpsi (sebanding dengan permukaan yang tidak tertutup dan sebanding dengan tekanan) dan kecepatan desorpsi (sebanding dengan permukaan yang tertutup).

Teori yang lebih umum digunakan adalah teori Brunauer, Emmett dan Teller (BET) yang menghasilkan persamaan adsorpsi isothermis sebagai berikut:

$$\frac{1}{W \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (2.1)$$

W adalah berat gas yang teradsorpsi,  $W_m$  merupakan berat gas yang teradsorpsi secara monolayer. P adalah tekanan gas yang teradsorpsi,  $P_0$  adalah tekanan uap jenuh adsorbat pada suhu kamar dan C adalah tetapan BET.

Teori BET pada keadaan awal atau tekanan rendah cocok digunakan untuk menghitung luas permukaan. Untuk gas Nitrogen pada suhu 77 K, teori BET cocok diterapkan pada tekanan relatif ( $P/P_0$  dari 0,05 sampai 0,35) (Lowell, 1984)

Luas permukaan  $S_{BET}$  ( $m^2 g^{-1}$ ) dihitung dari harga  $W_m$  menurut persamaan:

$$S_{BET} = \frac{W_m \times N \times A}{M} \quad (2.2)$$

dimana 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<sub>2</sub> = 28,0134 g/mol)

### 2.3. Analisa Pori Menggunakan Metode Adsorpsi Gas

Metode adsorpsi gas untuk menentukan ukuran pori dan distribusi pori didasarkan oleh persamaan Kelvin yang menghubungkan tekanan dengan ukuran pori. Dengan asumsi bahwa pada pori yang lebih kecil akan terisi adsorbat pada perbandingan tekanan yang lebih rendah. Kelvin menurunkan persamaan sebagai berikut:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V}{rRT} \cos \theta \quad (2.3)$$

dimana P adalah tekanan cairan yang teradsorpsi pada jari-jari pori r dan P<sub>0</sub> merupakan tekanan uap jenuh adsorbat pada suhu kamar. V dan γ adalah volume molar cairan dan tegangan permukaan serta θ adalah sudut kontak cairan dengan dinding pori. (Lowell, 1984)

Volume pori total adalah volume gas yang diadsorpsi pada tekanan jenuhnya. Dengan asumsi bahwa tidak ada permukaan di luar dinding pori maka jari-jari rata-rata dapat dihitung menggunakan geometri silinder (Lowell, 1984). Perhitungannya dimulai dari ratio volume pori total dan luas permukaan BET, persamaan yang didapat:



$$\frac{r_p}{2} = \frac{V_p}{S_{BET}} \quad (2.4)$$

$r_p$  merupakan jari-jari rata-rata,  $V_p$  adalah volume pori total dan  $S_{BET}$  merupakan luas permukaan (Lowell, 1984).

#### 2.4. Spektroskopi Inframerah

Bila sinar inframerah dilewatkan melalui cuplikan senyawa organik, maka sejumlah frekuensi diserap sedang frekuensi yang lain diteruskan/ditransmisikan tanpa diserap. Intensitas pita dinyatakan dengan transmitans (T) atau absorban (A). Transmitans ialah nisbah antara kuat sinar yang dikirimkan oleh sebuah cuplikan dan kuat sinar yang diterima oleh cuplikan tersebut. Absorbans adalah logaritma kebalikan transmitans:  $A = \log (1/T)$ . Jika kita menggambar antara persen transmitansi lawan frekuensi maka akan dihasilkan suatu spektrum inframerah (Sastrohamidjojo, 2001 dan Silvester, dkk., 1986).

Terdapat dua macam getaran dengan molekul, yaitu getaran ulur dan getaran tekuk. Getaran ulur adalah suatu gerakan berirama di sepanjang sumbu ikatan sehingga jarak antaratom bertambah atau berkurang. Getaran tekuk dapat terjadi karena perubahan sudut-sudut ikatan antara ikatan-ikatan pada sebuah atom (Silvester, dkk., 1986)

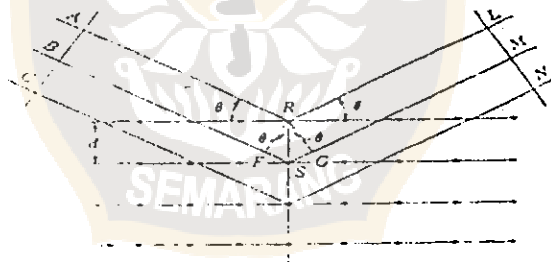
Spektroskopi inframerah tingkat medium telah diaplikasikan untuk penentuan struktur zeolit. Daerah spektrum antara  $1300-200 \text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan stuktur dari kerangka zeolit. Interpretasi awal menyatakan bahwa inframerah mempunyai spesifikasi untuk menentukan struktur tipe dan golongan, serta struktur subunit seperti cincin ganda dan besarnya ukuran pori. Hal ini memberikan acuan bahwa

struktur utama yang terdapat dalam zeolit dapat dideteksi dari pola vibrasi inframerah (Flanigen, 1971 dan Karge, 2001).

## 2.5. Difraksi Sinar-X

Sinar-X merupakan gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang 0,5 - 2,5 Å yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi. Elektron mengalami perlambatan saat masuk ke dalam logam dan energinya diubah menjadi energi foton, eV. Berkas foton ini merupakan sinar-X dengan berbagai panjang gelombang. Sinar-X yang merupakan gelombang elektromagnetik akan menunjukkan gejala difraksi bila sinar tersebut jatuh pada benda yang jarak antaratomnya sama dengan panjang gelombang sinar tersebut (Atkins, 1997 dan Hamdan, 1992).

Bila sinar-X jatuh pada kisi kristal, maka sinar akan didifraksi.



Gambar 2.3 Mekanisme difraksi sinar-X

Metode analisis dengan difraksi sinar-X didasarkan pada persamaan Bragg:

$$n\lambda = 2.d.\sin\theta$$

dengan  $n$  = refleksi orde

$d$  = jarak antarbidang dalam kristal

$\lambda$  = semua sinar-X yang sefase

$\theta$  = sudut refleksi

Zeolit murni dalam kristal padat memiliki bentuk atau pola karakteristik difraksi sinar-X yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi zeolit serta kemurniannya ( Hamdan 1992, dan Mc Cusker, 2001)

## **2.6. Amobilisasi Enzim**

Menurut Winarno (1986) dan Goel (1994), amobilisasi enzim adalah keadaan yang membuat enzim 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 keadaan bergerak menjadi keadaan tak bergerak yang tidak larut. Difusi enzim ke dalam campuran reaksi akan terhalangi oleh proses amobilisasi sehingga akan mempermudah dalam pengambilan enzim dari aliran produk.

Proses amobilisasi enzim dapat dilakukan melalui metode adsorpsi fisik. Adsorpsi fisik di atas suatu padatan merupakan cara sederhana untuk membuat enzim dapat ditahan. Metode ini menjelaskan adanya interaksi fisik non spesifik antara protein enzim dan susunan permukaan. Cara menghasilkannya yaitu dengan mencampur larutan pekat enzim dengan padatan tersebut. Keuntungan metode ini adalah mudah dilakukan dan pengganggu protein enzim cenderung sedikit dari penambahan bahan kimia. Kerugiannya adalah ikatan yang terjadi antara enzim dan padatan tersebut lemah sehingga metode ini tidak dapat digunakan dalam industri (Goel, 1994).