

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sekam Padi

Lebih dari 75 negara di mana padi ditanam, sekitar 20% dari hasil pemanenan padi adalah sekam padi. Sekam mempunyai nilai rendah sebagai hasil sampingan penggilingan padi. Nilai rendah ini diakibatkan oleh sifat sekam padi, yaitu kaku, bersifat seperti kayu, abrasif, bergizi rendah, tahan terhadap pelapukan, volume yang besar dengan kandungan abu yang tinggi.

Sifat sekam padi di atas menjadikan sekam dikategorikan sebagai limbah pertanian. Keadaan ini menjadikan masalah sekaligus tantangan bagi negara-negara penghasil padi untuk memanfaatkan limbah sekam padi sehingga dapat meningkatkan nilai ekonomi sekam padi, khususnya bagi petani (Winarno, 1985).

2.1.1 Sifat-Sifat Sekam Padi

Pengetahuan tentang sifat fisika dan kimia sekam padi sangat diperlukan untuk membantu pemanfaatan sekam padi. Sifat fisika sekam padi meliputi ukuran, kekerasan, dan densitas.

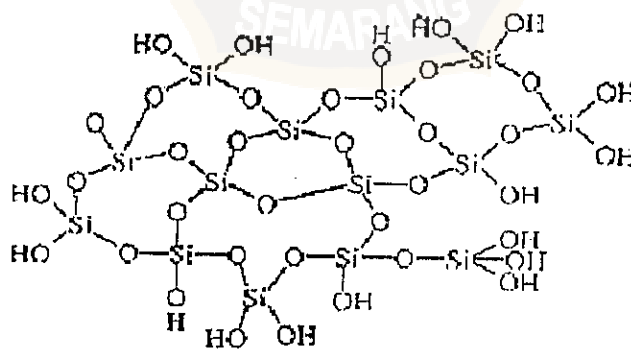
Sekam padi memiliki panjang 5-10 mm, lebar $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{4}$ dari panjangnya. Kekerasan sekam padi berkisar 5,5-6,5 menurut skala mohs. Kerapatan sekam padi $0,735 \text{ g/cm}^3$ (Somaatmadja, 1980).

2.1.2 Pemanfaatan Abu Sekam Padi

Abu sekam padi hasil pembakaran sekam padi pada temperatur tertentu dapat dimanfaatkan sebagai bahan pembuatan semen, sumber silika, sebagai bahan untuk meningkatkan mutu kesuburan tanah dan sebagai adsorben (Somaatmadja, 1980).

2.2 Silika Gel

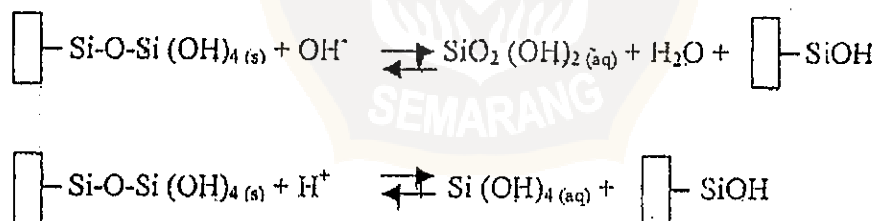
Silika gel merupakan silika amorf yang terdiri dari globula-globula SiO_4 tetrahedral yang tersusun secara tidak teratur dan beragregasi membentuk kerangka tiga dimensi yang lebih besar (sekitar 1-25 μm). Rumus kimia silika gel secara umum adalah $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Menurut Oscik (1982), struktur satuan mineral silika pada dasarnya mengandung kation Si^{4+} yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion O^{2-} , namun susunan SiO_4 pada silika gel tidak beraturan (Gambar 2.1). Susunan ini terbentuk karena kondensasi asam ortosilikat atau asam monosilikat (silika yang larut dan umumnya ditulis sebagai H_4SiO_4 , $\text{Si}(\text{OH})_4$, atau $\text{SiO}_2 \cdot (\text{OH})_2$)



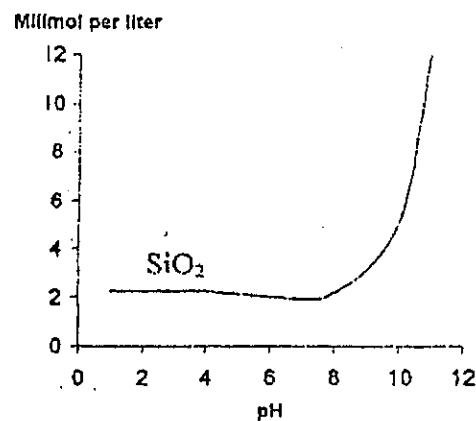
Gambar 2.1 Penataan SiO_4 Tetrahedral Silika Gel (Kaim dan Schwederski, 1994)

Matriks dari partikel silika gel primer adalah inti yang terdiri dari atom silikon yang terikat bersama silikon lain oleh adanya atom oksigen dengan ikatan siloksan (Si-O-Si) sehingga pada permukaan tiap partikel primer terdapat gugus OH yang tidak terkondensasi yang berasal dari monomer asam silikat. Gugus OH yang kemudiah dikenal dengan gugus silanol inilah yang memberikan sifat polar pada silika gel dan merupakan sisi aktif dari silika gel. Silika gel mempunyai keaktifan adsorpsi pada permukaannya. Di samping itu, permukaan silika gel relatif bersifat netral (pH=5-6)

Harga pH larutan pada lingkungan silika gel dapat mempengaruhi keadaan muatan listrik permukaan silika gel. Umumnya pada keadaan lingkungan asam, silika gel memiliki muatan neto positif sedangkan pada keadaan lingkungan basa memiliki muatan neto negatif. Pada pH=2-9 silika gel memiliki kelarutan rendah, yaitu hanya 100-140 mg/L dan akan meningkat drastis pada pH di atas 9 (Kaim dan Schwederski, 1994; Ishizaki, 1998). Pada pH di atas 9 silika gel dapat larut menurut reaksi berikut.

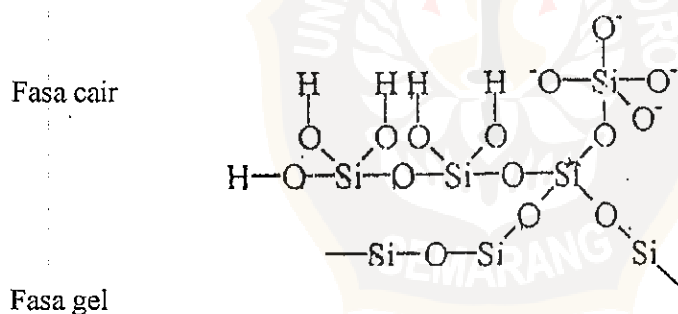


Dengan keberadaan kation alkali, alkali tanah, aluminium atau besi, kelarutan silika turun sehingga hanya mencapai 5 ppm. Secara umum, kelarutan silika pada berbagai pH dapat dilihat pada gambar 2.2



Gambar 2.2 Kelarutan Silika Gel sebagai Fungsi pH (Tan, 1991)

Mekanisme pelarutan silika gel pada kondisi basa dipicu oleh bentuk koordinasi OH- pada atom Si di atas 4 yang akan semakin banyak keberadaannya pada pH tinggi (Ishizaki, 1998). Keberadaan atom Si dengan bilangan koordinasi lebih dari 4 menyebabkan melemahnya ikatan siloksan yang berada di dekatnya sehingga ikatan Si-O pada tempat ini mudah putus. Ikatan siloksan di dekatnya kemudian terhidrolisis menjadi silanol.



Gambar 2.3 Mekanisme Pelarutan Silika Gel

Sifat silika gel ditentukan oleh orientasi dari ujung tempat gugus hidroksil berkombinasi. Karena ketidakberaturan susunan permukaan SiO_4 tetrahedral, maka jumlah distribusinya per unit area bukan menjadi ukuran kemampuan adsorpsi silika gel walaupun gugus silanol dan siloksan terdapat pada permukaan

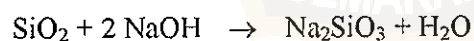
silika gel. Kemampuan adsorpsi silika gel ternyata tidak sebanding dengan jumlah gugus silanol dan siloksan yang ada pada permukaan silika gel, namun tergantung pada distribusi gugus OH per unit area adsorben (Oscik, 1982). Menurut Shriver dkk (1990) keasaman silika gel (sebagai asam Bronsted) hanya sedang saja, yaitu hanya sebanding dengan keasaman asam asetat, sehingga silika gel juga dapat berperan sebagai basa Bronsted yang hidrogen kuat.

2.2.1 Sintesis Silika Gel

Pembuatan silika gel dapat dilakukan melalui beberapa tahap berikut.

1. Pembentukan natrium silikat (Na_2SiO_3) dari reaksi SiO_2 dengan NaOH .
2. Reaksi pembentukan silika hidrosol dari reaksi antara Na_2SiO_3 dengan H_2SO_4 .
3. Reaksi pembentukan silika hidrogel, yaitu polimerisasi asam silikat.
4. Pemanasan silika hidrogel menjadi silika gel.

Menurut Scott (1993), reaksi silika dengan natrium hidroksida akan dihasilkan natrium silikat yang larut dalam air, oleh karena itu dikenal dengan nama dagang *water glass*. Reaksinya sebagai berikut.



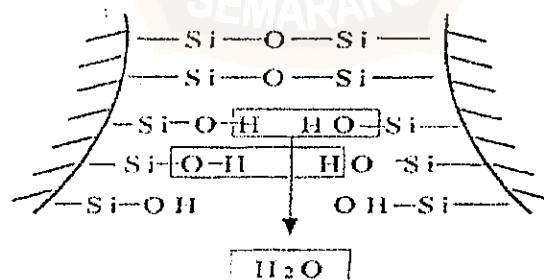
Pengasaman terhadap larutan natrium silikat akan membentuk silika hidrosol yang apabila didiamkan akan membentuk hidrogel. Pemanasan pada suhu 100°C mengakibatkan dehidrasi pada hidrogel dan terbentuklah silika gel ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) dengan kandungan air bervariasi.

Menurut Brinker dan Scherer (1990), struktur kerangka tiga dimensi dari koloid silika gel bersifat kaku. Silika gel dapat digolongkan menjadi tiga.

1. Hidrogel yaitu silika gel yang pori-porinya terisi oleh air.
2. Serogel yaitu silika gel kering yang dihasilkan dengan mengeringkan fase air dalam pori-pori melalui proses evaporasi.
3. Aerogel yaitu silika gel yang dihasilkan dengan mengeringkan fase air dalam pori-pori melalui proses ekstraksi superkritikal.

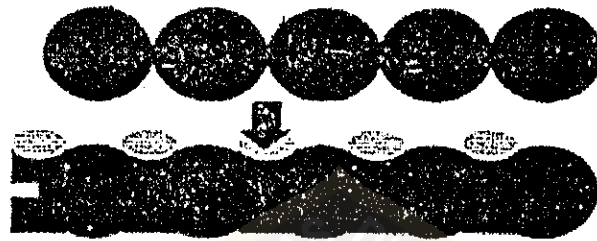
Blankership (2002) menjelaskan teori misel yang menyebutkan bahwa silika gel adalah kerangka tiga dimensi partikel yang bersambungan dari koloid silika dan bersifat koheren. Larutan silikat yang direaksikan dengan asam akan menghasilkan asam silikat. Dalam sistem asam silikat, pembentukan gel dijabarkan sebagai kondensasi dari $\text{Si}(\text{OH})_4$ menjadi rantai siloksan, yang kemudian bercabang dan selanjutnya berikatan silang membentuk kerangka tiga dimensi. Tahap awal dari polimerisasi $\text{Si}(\text{OH})_4$ adalah pembentukan partikel *diskrit* SiO_2 yang menopang permukaan gugus $\equiv\text{SiOH}$ (silanol) seperti terlihat dalam gambar 2.4.

Model Jembatan Misel



Gambar 2.4 Model Jembatan Misel (Scott, 1993)

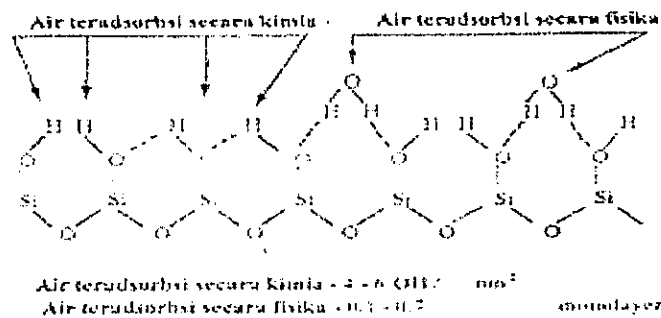
Unit-unit yang berlainan ini disebut misel. Ketika misel saling bertabrakan, gugus silanol ($\equiv\text{SiOH}$) pada permukaan akan berkondensasi membentuk Si-O-Si yang kemudian akan tumbuh bersama karena adanya perbedaan kelarutan silika. Penggabungan dari leher misel menyebabkan diameternya bertambah sampai perbedaan kelarutan menjadi sangat kecil untuk diukur perubahannya. Hal ini menjelaskan bahwa silika gel adalah kerangka tiga dimensi dari misel-misel yang saling berikatan (gambar 2.5)



Gambar 2.5 Penggabungan Leher Misel

Pada tahun 1934, Hoffman dalam Blankenship (2002) membuktikan bahwa keberadaan gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) pada permukaan silika gel. Permukaan dari atom silika gel cenderung mempunyai konfigurasi tetrahedral dan pada medium air, valensi bebasnya menjadi jenuh oleh gugus hidroksil, membentuk gugus silanol. Gugus silanol, selanjutnya berkondensasi membentuk jembatan siloksan ($=\text{Si-O-Si}=\text{}$). Oleh karena itu permukaan dari silika gel terbentuk oleh air yang teradsorpsi secara fisika dan kimia.

Permukaan Silika Gel

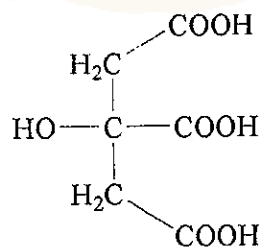


Gambar 2.6 Permukaan Silika Gel

Keterangan: Gambar 2.6 disajikan dalam bentuk dua dimensi dimana satu atom oksigen yang terikat pada Si (tetrahedral) tidak diperlihatkan.

2.3 Asam Sitrat

Asam sitrat dengan nama lain asam 2-hidroksi-1,2,3-propana trikarboksilat merupakan asam hidroksi karboksilat. Rumus umumnya adalah $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ yang terdiri dari C = 37,51%; H = 4,20%; O = 58,29%. Asam sitrat merupakan asam organik yang berwarna putih, sangat larut dalam air, dan berasa asam. Asam sitrat mempunyai berat molekul 192,13 g/mol, titik leleh 153°C , dan kelarutannya 181 g/mL dalam air (25°C) (Budavari, 1989). Asam sitrat merupakan asam lemah dengan $K_{a1}=7,21 \times 10^{-4}$; $K_{a2}=1,70 \times 10^{-5}$; $K_{a3}=4,09 \times 10^{-5}$.



Gambar 2.7 Struktur Asam Sitrat

2.4 Minyak Goreng

Minyak goreng berfungsi sebagai penghantar panas, penambah rasa gurih, dan penambah nilai kalori bahan pangan. Mutu minyak goreng ditentukan oleh titik asapnya, yaitu temperatur pemanasan minyak sampai terbentuk akrolein yang tidak diinginkan dan dapat menimbulkan rasa gatal pada tenggorokan. Makin tinggi titik asap, makin baik mutu minyak goreng tersebut. Pada umumnya temperatur penggorengan adalah 177-200°C (Winarno, 1991).

Sifat fisik minyak meliputi warna, bau, dan rasa serta titik cair. Minyak termasuk suatu gliserida yang secara kimia dapat mengalami oksidasi, hidrolisa, dan hidrogenasi. Warna minyak ditentukan oleh adanya pigmen yang masih tersisa setelah proses isolasi minyak dari tumbuhan, karena asam lemak dan gliserida tidak berwarna. Komposisi minyak terdiri dari gliserida dan non-gliserida misalnya zat warna. Warna kuning disebabkan adanya pigmen karoten atau tokoferol yang larut dalam minyak.

Sifat fisik-kimia berada dalam satu kisaran nilai, dan karena perbedaannya cukup kecil, nilai tersebut dinamakan konstanta. Konstanta fisik yang penting adalah berat jenis, indeks bias dan titik cair, sedangkan konstanta kimia yang penting adalah bilangan asam, bilangan peroksida, dan bilangan iod.

Mutu minyak goreng yang baik mempunyai kadar air kurang dari 0,1% dan kadar kotoran lebih kecil dari 0,01%, kandungan asam lemak bebas serendah mungkin (maksimal 3%), bilangan peroksida dibawah 10 dalam 1000 g minyak, bebas dari warna merah dan kuning (pucat) tidak berwarna hijau, jernih, dan

kandungan logam berat serendah mungkin atau bebas dari ion logam (Ketaren, 1986).

2.5 Adsorpsi

Adsorpsi adalah suatu fenomena yang terjadi pada permukaan karena terdapat gaya-gaya yang tidak seimbang pada batas antar-permukaan sehingga menyebabkan perubahan jumlah molekul (atom, ion) (Oscik, 1982).

Berdasarkan besarnya interaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibedakan menjadi dua macam yaitu adsorpsi fisik (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*). Jika interaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat melibatkan gaya-gaya antar-molekul, yaitu ikatan hidrogen maupun ikatan *van der Waals* dikenal sebagai adsorpsi fisik (Oscik, 1982). Adsorpsi ini bersifat *reversibel*, antara molekul adsorben dan adsorbat tidak terjadi reaksi, berlangsung pada suhu rendah dan tidak memerlukan energi aktivasi, sedangkan adsorpsi kimia melibatkan pembentukan ikatan kimia. Adsorpsi kimia bersifat lebih spesifik karena tergantung pada jenis adsorben dan adsorbatnya. Bersifat tidak reversibel, antara molekul adsorben dan adsorbat terjadi reaksi, berlangsung pada temperatur tinggi dan tergantung pada energi aktivasi (Cully, 1959).

Adapun beberapa faktor yang mempengaruhi adsorpsi secara umum sebagai berikut.

1. Jenis adsorben.

Tiap-tiap adsorben memiliki karakter yang berlainan. Daya adsorpsi dari adsorben yang berlainan jenis terhadap suatu zat yang sama, besarnya belum tentu sama.

2. Jenis adsorbat.

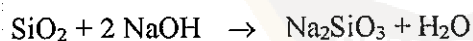
Jika adsorbat merupakan elektrolit, maka adsorbat akan mudah terionisasi sehingga kemampuan adsorpsinya lebih besar. Sebaliknya, untuk adsorbat yang berupa zat non-elektrolit sukar terionisasi maka adsorpsinya kecil.

3. Luas permukaan.

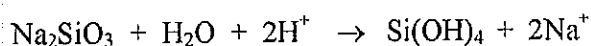
Semakin luas permukaan adsorben akan semakin banyak zat yang diadsorpsi.

2.6 Landasan Teori

Menurut Scott (1993) reaksi antara silika dengan natrium hidroksida akan dihasilkan natrium silikat yang larut dalam air. Pada reaksi ini terjadi perubahan SiO_2 menjadi ion silikat sesuai dengan persamaan reaksi berikut.

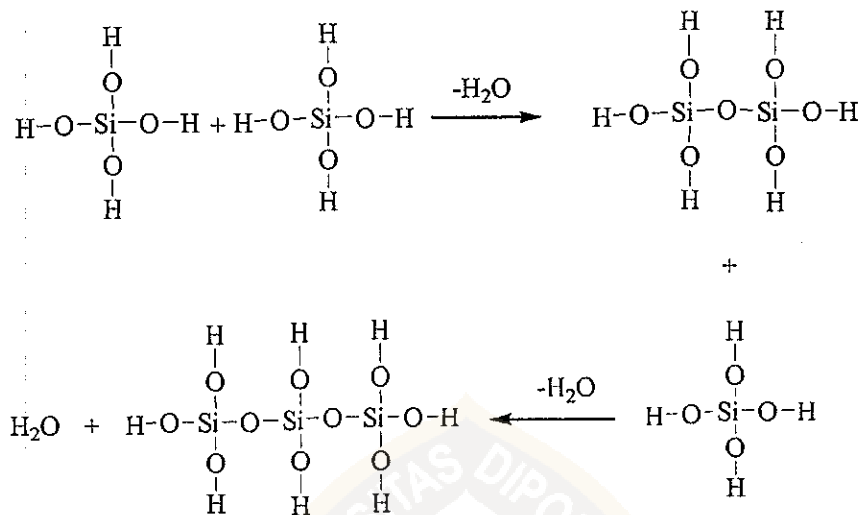


Reaksi pembentukan silika gel dari larutan natrium silikat terjadi melalui mekanisme dehidrasi asam silikat yang diperoleh sebagai hasil reaksi antara natrium silikat dengan larutan asam. Reaksi yang terjadi sebagai berikut.



Asam silikat bebas yang terbentuk sebagai hasil reaksi akan segera mengalami kondensasi membentuk dimer, trimer, dan seterusnya sehingga terbentuk polimer asam silikat.

Partikel silika primer



... dan seterusnya.

Gambar 2.8 Pembentukan Polimer Asam Silikat (Scott, 1993).

Agregat polimer kemudian bergabung membentuk bola polimer yang disebut partikel silika primer yang pada ukuran tertentu akan mengalami kondensasi membentuk fasa padatan yang disebut alkogel. Alkogel merupakan gel yang bersifat sangat lunak dan tidak kaku.

Kalpathy dkk (2000) telah mensintesis silika gel dari abu sekam padi dengan menggunakan asam klorida 6 N. Silika gel yang dihasilkan terbentuk dengan cepat pada pH=7 dengan bentuk gel yang kaku dan kandungan pengotor natrium yang tinggi.

Pembentukan gel yang berlangsung sangat cepat pada pH=7 kemungkinan disebabkan asam yang digunakan adalah asam kuat dengan ukuran kecil yaitu asam klorida. Cepatnya pembentukan gel ini juga diduga sebagai penyebab tingginya kandungan pengotor Na, karena garam natrium yang terbentuk dengan cepat terjebak dalam matriks gel. Dengan mengkondisikan pembentukan gel pada pH asam, dimungkinkan garam natrium mempunyai kesempatan untuk berdifusi keluar dari matriks gel. Penggunaan asam sitrat yang mempunyai ukuran relatif lebih besar dan lemah dibanding asam klorida juga dimungkinkan memperlambat pembentukan gel.

Silika gel yang dihasilkan merupakan material anorganik yang mempunyai struktur kristal amorf dan mempunyai gugus aktif silanol dan siloksan sehingga memungkinkan silika gel digunakan sebagai adsorben.

Minyak goreng merupakan bahan yang mengandung karoten dan asam lemak bebas. Minyak goreng curah mempunyai warna yang relatif lebih kuning karena adanya karoten dengan konsentrasi yang lebih tinggi sehingga kurang menarik untuk dikonsumsi. Tingginya kadar karoten dalam minyak goreng mengakibatkan minyak goreng mudah teroksidasi. Hal ini dikarenakan karoten bersifat mudah teroksidasi dan tidak stabil pada suhu tinggi sehingga karoten perlu dikurangi, salah satunya yaitu dengan cara adsorpsi.

Silika gel dengan kontaminan Na yang rendah mempunyai lebih banyak pori yang kosong sehingga dimungkinkan dapat mengadsorpsi zat warna karoten lebih banyak.

Hipotesis 1. Apabila ukuran dan kekuatan asam menentukan cepat lambatnya pembentukan gel, maka penggunaan asam sitrat untuk mengasamkan natrium silikat akan mengalami pembentukan gel yang lebih lambat dibanding pemakaian asam klorida.

Hipotesis 2. Apabila kondisi keasaman medium mempengaruhi banyaknya pengotor Na pada silika gel, maka pembentukan gel pada kondisi keasaman tinggi (pH asam) akan menurunkan kontaminan Na.

Hipotesis 3. Jika silika gel mengandung kontaminan Na yang rendah maka terdapat banyak pori silika yang kosong sehingga dapat mengadsorpsi karoten lebih banyak.

