

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Zeolit

Telah bertahun-tahun zeolit digunakan sebagai penukar kation (*cation exchangers*), pelunak air (*water softening*), penyaring molekul (*molecular sieves*) serta sebagai bahan pengering (*drying agents*). Selain itu zeolit juga telah digunakan sebagai katalis atau pengemban katalis pada berbagai reaksi kimia.

Zeolit merupakan mineral alumina silikat terhidrat yang tersusun atas tetrahedral-tetrahedral alumina (AlO_4^{5-}) dan silika (SiO_4^{4-}) yang membentuk struktur bermuatan negatif dan berongga terbuka/berpori. Muatan negatif pada kerangka zeolit dinetralkan oleh kation yang terikat lemah. Selain kation, rongga zeolit juga terisi oleh molekul air yang berkoordinasi dengan kation.

Rumus umum zeolit adalah: $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, dimana M adalah kation bervalensi n, $(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$ adalah kerangka zeolit yang bermuatan negatif dan H_2O adalah molekul air yang terhidrat dalam kerangka zeolit.

(Semosa, 2005)

Zeolit pada umumnya dapat dibedakan menjadi dua, yaitu zeolit alam dan zeolit sintetik. Zeolit alam biasanya mengandung kation-kation K^+ , Na^+ , Ca^{2+} atau Mg^{2+} sedangkan zeolit sintetik biasanya hanya mengandung kation-kation K^+ atau Na^+ . Pada zeolit alam, adanya molekul air dalam pori dan oksida bebas di permukaan seperti Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O dapat menutupi pori-pori

atau situs aktif dari zeolit sehingga dapat menurunkan kapasitas adsorpsi maupun sifat katalisis dari zeolit tersebut.

Tabel 2.1. Komposisi ultimate zeolit alam

Senyawa	Konsentrasi, %
SiO ₂	76,99
Al ₂ O ₃	11,06
K ₂ O	3,51
Fe ₂ O ₃	0,9
CaO	1,6
Na ₂ O	1,3
SO ₃	0,07
MgO	0,87
Alk. Eq	3,61

(Sumber : Laboratorium PT. Holcim Cilacap)

Aktivasi zeolit alam dapat dilakukan secara fisika maupun kimia. Secara fisika, aktivasi dapat dilakukan dengan pemanasan pada suhu 300-400 °C dengan udara panas atau dengan sistem vakum untuk melepaskan molekul air. Sedangkan aktivasi secara kimia dilakukan melalui pencucian zeolit dengan larutan Na₂EDTA atau asam-asam anorganik seperti HF, HCl dan H₂SO₄ untuk menghilangkan oksida-oksida pengotor yang menutupi permukaan pori zeolit (Yuanita, 2009).

Halimatun Hamdan (1992) mengemukakan bahwa zeolit merupakan suatu mineral berupa kristal silika alumina yang terdiri dari tiga komponen yaitu kation

yang dapat dipertukarkan, kerangka alumina silikat dan air. Air yang terkandung dalam pori tersebut dapat dilepas dengan pemanasan pada temperatur 300 hingga 400 °C. Pemanasan pada temperatur tersebut air dapat keluar dari pori-pori zeolit, sehingga zeolit dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan. Jumlah air yang terkandung dalam zeolit sesuai dengan banyaknya pori atau volume pori (Sutarti, 1994).

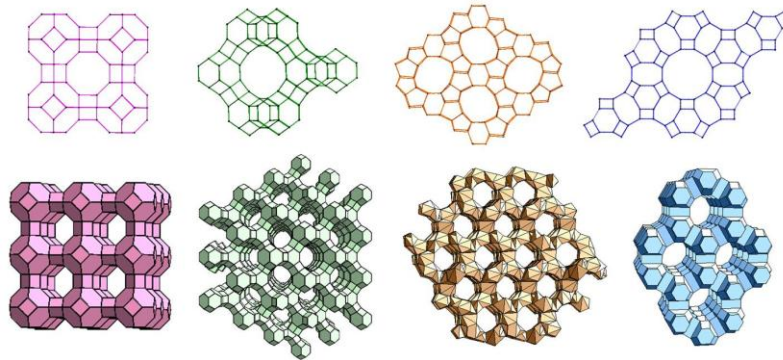
A. Luas Permukaan Zeolit

Struktur yang khas dari zeolit, yakni hampir sebagian besar merupakan kanal dan pori, menyebabkan zeolit memiliki luas permukaan yang besar. Keadaan ini dapat dijelaskan bahwa masing-masing pori dan kanal dalam maupun antar kristal dianggap berbentuk silinder, maka luas permukaan total zeolit adalah akumulasi dari luas permukaan (dinding) pori dan kanal-kanal penyusun zeolit.

Semakin banyak jumlah pori yang dimiliki, semakin besar luas permukaan total yang dimiliki zeolit. Menurut Dyer (1988), luas permukaan internal zeolit dapat mencapai puluhan bahkan ratusan kali lebih besar dibanding bagian permukaan luarnya. Luas permukaan yang besar ini sangat menguntungkan dalam pemanfaatan zeolit baik sebagai adsorben ataupun sebagai katalis heterogen.

Syarat-syarat adsorben yang baik adalah:

- Mempunyai luas permukaan dan volume internal (porositas) yang besar.
- Mempunyai kekuatan mekanis yang baik (ketahanan terhadap abrasi).
- Tidak larut dalam zat yang akan diserap
- Mudah diregenerasi.



Gambar 2.1. Struktur zeolit

Zeolit alam merupakan senyawa alumino-silikat dengan komponen utama senyawa Si dan Al. Beberapa zeolit mempunyai rasio Si/Al yang tinggi seperti zeolit ZK-4 (LTA), yang mempunyai struktur kerangka seperti zeolit-A, mempunyai rasio 2,5. Banyak zeolit sintetik yang dikembangkan untuk katalis mempunyai kadar Si yang tinggi seperti ZMS-5 (MFI) (*Zeolit Socony-Mobil*) dengan rasio Si/Al antara 20 sampai tak terhingga (murni SiO_2). Ini jauh melebihi mordenit (rasio Si/Al = 5,5) yang merupakan zeolit alam yang dikenal paling banyak mengandung Si. Perubahan rasio Si/Al dari zeolit akan mengubah muatan zeolit sehingga pada akhirnya akan mengubah jumlah kation penyeimbang. Lebih sedikit atom Al artinya lebih sedikit muatan negatif pada zeolit sehingga lebih sedikit pula kation penyeimbang yang ada. Zeolit berkadar Si tinggi bersifat hidrofobik dan mempunyai affinitas terhadap hidrokarbon (Sutarti, 1994)..

B. Selektivitas Zeolit

Kation-kation dalam kerangka zeolit dapat ditukar dan disubstitusi tanpa merubah struktur kerangka (isomorfis) dan dapat menimbulkan gradien medan listrik dalam kanal-kanal dan ruangan-ruangan zeolit. Gradien ini akan dialami

semua adsorbat yang masuk ke pori zeolit, karena kecilnya diameter pori yang ukurannya beberapa angstrom. Sebagai akibatnya kelakuan-kelakuan zat teradsorpsi seperti tingkat disosiasi, konduktivitas dan lain-lain akan berbeda dari kelakuan zat yang bersangkutan dalam keadaan normalnya.

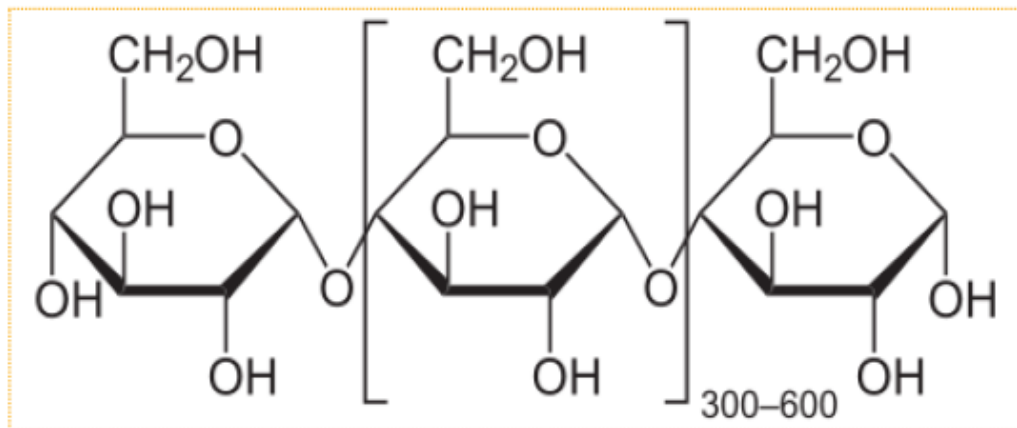
Molekul yang polar (misal: amoniak atau air) akan berinteraksi lebih kuat dengan gradien medan elektronik intrakristal, dibanding molekul-molekul non polar. Zeolit yang banyak mengalami substitusi kerangka isomorfis, sehingga cenderung memilih molekul-molekul yang polar untuk diadsorpsi. Sebaliknya molekul-molekul non polar akan diserap oleh zeolit dengan rasio Si/Al tinggi (Smith, 1992).

2.2 Pati (Amilum/*Starch*)

Pati/amilum adalah jenis polisakarida yang banyak terdapat di alam, yaitu sebagian besar tumbuhan terdapat pada umbi, daun, batang, dan biji-bijian. Amilum merupakan suatu senyawa organik yang tersebar luas pada kandungan tanaman. Amilum dihasilkan dari dalam daun-daun hijau sebagai wujud penyimpanan kelebihan glukosa dari produk fotosintesis. Amilum juga tersimpan dalam bahan makanan cadangan yang permanen untuk tanaman, dalam biji, jari-jari teras, kulit batang, akar tanaman menahun, dan umbi (Poedjadi. A, 2009).

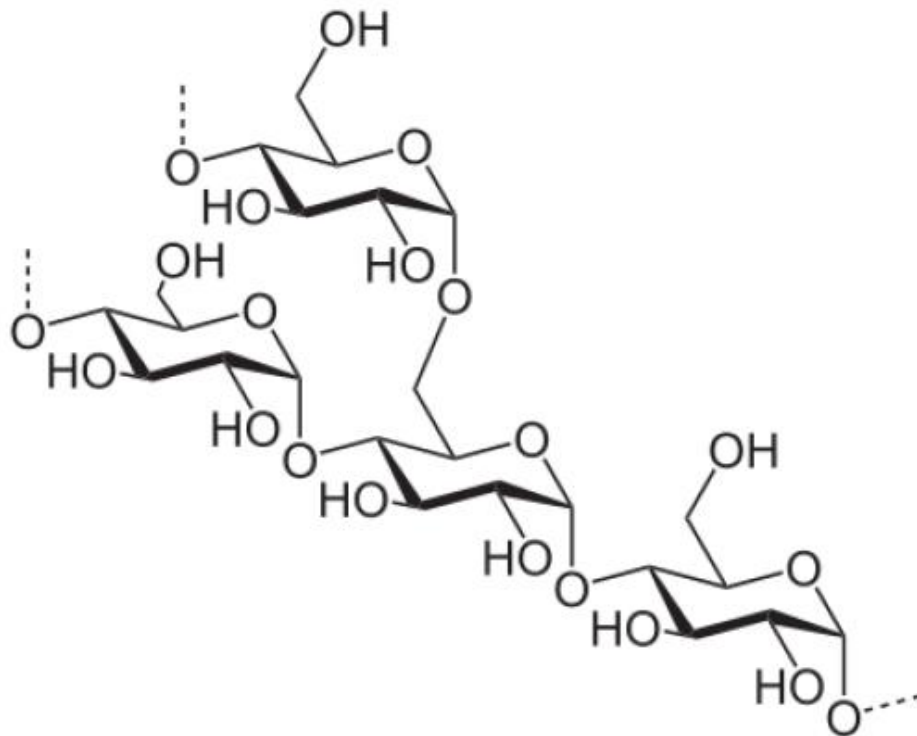
Pati (*starch*) atau amilum merupakan karbohidrat kompleks yang tidak larut dalam air, berwujud bubuk putih, tawar dan tidak berbau. Pati tersusun dari dua macam karbohidrat, amilosa dan amilopektin, dalam komposisi yang berbeda-beda. Amilosa memberikan sifat keras (pera) sedangkan amilopektin

menyebabkan sifat lengket. Amilosa memberikan warna ungu pekat pada tes iodin sedangkan amilopektin tidak bereaksi. Struktur dan jenis material tiap sumber pati berbeda tergantung sifat-sifat botani sumber pati tersebut. Secara umum dapat dikatakan bahwa pati biji-bijian mengandung bahan antara yang lebih besar dibandingkan pati batang dan pati umbi (Greenwood, 1975).



Gambar 2.2. Struktur amilosa

Amilosa merupakan polisakarida berantai lurus bagian dari butir-butir pati yang terdiri atas molekul-molekul glukosa -1,4-glikosidik. Amilosa merupakan bagian dari pati yang larut dalam air, yang mempunyai berat molekul antara 50.000-200.000, dan bila ditambah dengan iodium akan memberikan warna biru (Lehninger, 1988).



Gambar 2.3. Struktur amilopektin

Amilopektin merupakan polisakarida bercabang bagian dari pati, terdiri atas molekul-molekul glukosa yang terikat satu sama lain melalui ikatan 1,4-glikosidik dengan percabangan melalui ikatan 1,6-glikosidik pada setiap 20-25 unit molekul glukosa. Amilopektin merupakan bagian dari pati yang tidak larut dalam air dan mempunyai berat molekul antara 70.000 sampai satu juta. Amilopektin dengan iodium memberikan warna ungu hingga merah (Lehninger, 1988).

Pati (amilum) berfungsi sebagai zat pengikat (*binder*), yaitu bahan tambahan yang diperlukan untuk memberikan sifat kohesif terhadap granul sehingga dapat membentuk struktur yang kompak setelah pencetakan. Bahan pengikat berfungsi menyatukan partikel ke dalam butiran granulat. Pemilihan zat pengikat tergantung pada daya ikat atau kohesi yang diinginkan untuk membentuk

granul dan kompatibilitasnya terhadap bahan lainnya. Bahan pengikat dapat ditambahkan dalam bentuk kering (padatan), pasta (*mucilage*), maupun cairan atau larutan (Wicaksono, 2008).

2.3 Distilasi

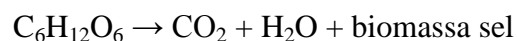
Distilasi adalah suatu proses pemurnian untuk senyawa cair, yaitu suatu proses yang didahului dengan penguapan senyawa cair dengan memanaskannya, lalu mengembunkan uap yang terbentuk yang akan ditampung dalam wadah yang terpisah untuk mendapatkan destilat (Underwood, 1983). Proses yang terjadi pada destilasi adalah perubahan fase cair menjadi fase uap atau gas dengan pendidihan dan kondensasi pengembun, tetapi destilasi bukan merupakan dua urutan proses penguapan kondensasi. Tekanan uap selalu bertambah dengan kenaikan suhu (Khopkar, 2003). Tujuan dari destilasi adalah pemurnian zat cair pada titik didihnya dan memisahkan cairan dari zat padat. Uap yang dikeluarkan dari campuran disebut sebagai uap bebas. Kondensat yang jatuh sebagai destilat dan bagian cair yang tidak menguap sebagai residu. Apabila yang diinginkan adalah bagian bagian campurannya yang tidak teruapkan dan bukan destilatnya maka proses tersebut dinamakan pengentalan dengan evaporasi. Destilasi adalah sebuah aplikasi yang mengikuti prinsip-prinsip "Jika suatu zat dalam larutan tidak sama-sama menguap, maka uap larutan akan mempunyai komponen yang berbeda dengan larutan aslinya". Jika salah satu zat menguap dan yang lain tidak, pemisahan dapat terjadi sempurna. Tetapi jika kedua zat menguap tetapi tidak sama, maka pemisahannya hanya akan terjadi sebagian, akan tetapi destilat atau produk akan menjadi kaya pada suatu komponen dari pada larutan aslinya.

Destilasi dapat dibedakan menjadi beberapa macam, yaitu:

1. Destilasi biasa, umumnya dengan menaikkan suhu. Tekanan uapnya diatas cairan atau tekanan atmosfer (titik didih normal)
2. Destilasi vakum, cairan diuapkan pada tekanan rendah, jauh dibawah titik didih dan mudah terurai.
3. Destilasi bertingkat atau destilasi terfraksi yaitu proses yang komponen-komponennya secara bertingkat diuapkan dan diembunkan. Penyulingan Terfraksi berbeda dari distilasi biasa, karena ada kolom fraksinasi di mana ada proses refluks. Refluk proses penyulingan dilakukan untuk pemisahan campuran etanol-air dapat terjadi dengan baik. Destilasi ini biasanya digunakan untuk memisahkan campuran zat cair yang mempunyai titik didih yang berdekatan (Wiratma, 2003).

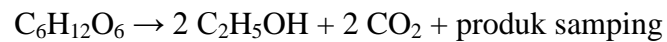
2.4 Bioetanol

Biotanol adalah etanol (alkohol) yang diperoleh dari fermentasi bahan-bahan yang mengandung gula. Bioetanol dapat diperoleh dari hasil fermentasi bahan yang mengandung gula oleh ragi (*yeast*) *Saccharomycess cereviceae*. Ragi *Saccharomycess cereviceae* bersifat fakulktatif anaerobik. Pada kondisi aerobik sebagai akseptor elektron terakhir pada jalur reaksi bioenergetik adalah oksigen. Pemanfaatan pada keadaan ini menghasilkan penambahan biomassa sel dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Pada kondisi anaerobik, *Saccharomycess cereviceae* menggunakan senyawa organik sebagai akseptor elektron terakhir pada jalur reaksi bioenergetik.

Dalam hal ini yang digunakan adalah monosakarida dari substrat dengan hasil akhir perombakan berupa etanol, aldehid, asam organik dan *fussel oil*. Reaksi yang berlangsung dalam keadaan anaerobik tersebut adalah sebagai berikut:



Bahan-bahan yang dapat difermentasi adalah bahan-bahan yang mengandung glukosa dan bahan-bahan yang dapat dihidrolisa menjadi glukosa seperti gula (sukrosa), bahan berpati dan bahan berselulosa .

Tahapan proses Pembuatan Bioetanol

Secara umum ada tiga tahapan pada proses pembuatan bioetanol, yaitu :

a. Penyiapan bahan

Penyiapan bahan baku disini berupa proses hidrolisis, jika bahan baku berasal dari bahan yang mengandung pati atau selulosa, menjadi glukosa. Hidrolisis dapat dilakukan dengan bantuan asam (misalnya: H_2SO_4 dan HCl) atau enzim pada temperatur, pH dan waktu tertentu. Pemotongan rantai pati/selulosa oleh asam lebih tidak teratur dibandingkan dengan pemotongan dengan bantuan enzim. Hasil pemotongan dengan asam adalah campuran dekstrin, maltosa dan glukosa. Sementara pemotongan dengan enzim bersifat spesifik sehingga dapat dikendalikan.

b. Fermentasi

Fermentasi adalah proses perubahan glukosa menjadi etanol dengan bantuan ragi. Ada beberapa faktor yang mempengaruhi kehidupan ragi, yaitu sebagai berikut:

- Nutrisi

Dalam kegiatannya ragi memerlukan penambahan nutrisi untuk pertumbuhan dan perkembangbiakannya, yaitu: unsur C, unsur N, unsur P, mineral dan vitamin.

- Keasaman (pH)

Untuk fermentasi alkohol, ragi memerlukan media dengan suasana asam, yaitu antara pH 4,8–5,0. Pengaturan pH dapat dengan penambahan asam sulfat jika substratnya basa atau dengan natrium bikarbonat jika substratnya asam.

- Suhu

Suhu yang paling optimum untuk pertumbuhan dan perkembangbiakan adalah 28 °C–30 °C.

- Udara

Fermentasi alkohol berlangsung secara anaerobic. Namun demikian diperlukan udara pada proses pembibitan sebelum fermentasi untuk perkembangbiakan ragi tersebut.

c. Pemurnian

Proses pemurnian adalah proses pemisahan bioetanol dari larutan hasil fermentasi untuk mendapatkan etanol dengan konsentrasi yang tinggi. Kadar etanol dari proses fermentasi berkisar 15–20 %, sehingga diperlukan proses penyulingan untuk mendapatkan etanol dengan kadar yang lebih tinggi.

Proses penyulingan bioetanol dengan menggunakan penyulingan biasa akan dihasilkan kadar bioetanol maksimal 95%, karena etanol dan air akan membentuk azeotrop pada kadar etanol 95%. Untuk mendapatkan bioetanol kering (absolut) dengan kadar minimal 99,5% maka perlu perlakuan khusus. Bioetanol kering adalah bioetanol yang dapat digunakan sebagai bahan bakar.

Ada beberapa metode untuk mendapatkan bioetanol kering antara lain :

- Penambahan CaO pada bioetanol 95%, didiamkan selama sehari kemudian didistilasi lagi.
- Penambahan proses yaitu proses adsorpsi untuk menyerap air dalam bioetanol dengan menggunakan *adsorben*.

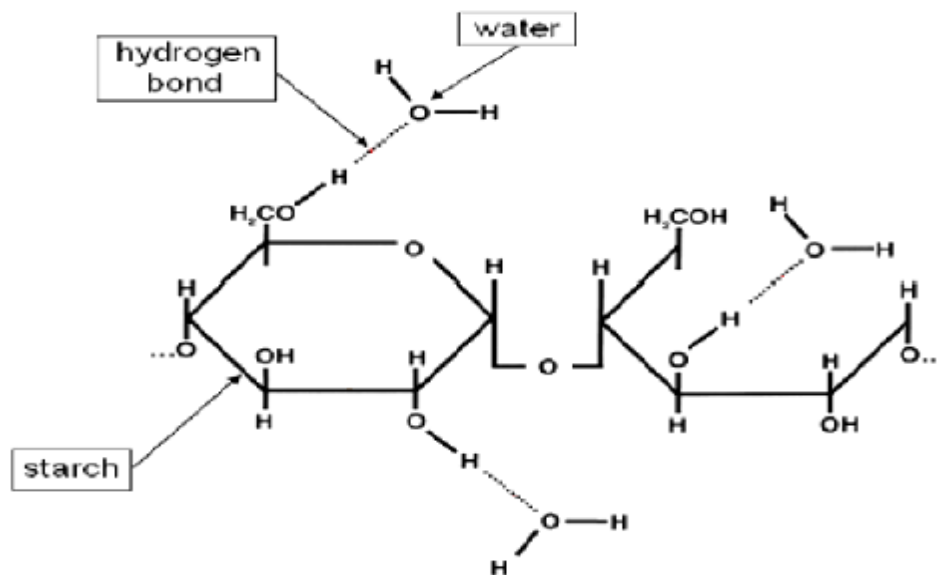
(BPPT, 2005)

2.5. Penelitian Terkait

Penelitian penggunaan zeolit alam sebagai adsorben pada pembuatan bioetanol dalam kolom packing telah dilakukan oleh Ma'ruf (2009). Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi kolom packing zeolit alam maka kadar bioetanol yang diperoleh lebih besar, hal ini menunjukkan bahwa zeolit alam mampu berfungsi sebagai adsorben pada pembuatan bioetanol (dehidrasi

bioetanol). Akan tetapi kadar bioetanol yang dihasilkan baru mencapai maksimal 96%.

Penelitian pendahuluan pembuatan zeolit pelet dari zeolit alam dan pati juga telah dilakukan. Dalam hal ini jenis pati yang digunakan adalah tepung kanji. Hasil penelitian menunjukkan bahwa zeolit pelet yang dibuat telah mampu meningkatkan kadar bioetanol dari 50% menjadi maksimal 94% (Ma'ruf, 2010). Dalam penelitian ini dikaji pengaruh diameter partikel dan kadar pati. Dari penelitian diketahui bahwa semakin kecil diameter partikel akan semakin baik struktur zeolit alam dan kapasitas adsorpsinya. Akan tetapi struktur yang lebih detail dalam ukuran pori, luas permukaan dan strukturnya belum dikaji. Sedangkan pengaruh konsentrasi pati baru dikaji pada kadar 10%, 15% dan 20%. Dari penelitian diketahui bahwa kadar 20% akan memberikan kapasitas adsorpsi yang paling baik. Akan tetapi belum dikaji kadar pati maksimal dan pengaruh jenis pati yang digunakan.



Gambar 2.4. Ikatan hidrogen antara uap air dengan pati

Penggunaan zeolit alam sebagai adsorben pada pengeringan bioetanol juga telah dilakukan oleh *Tihmillioglu dan ulku (1996)*, tentang penggunaan zeolit alam jenis Klinoptilolit yang ada di Turki. Penelitian ini mengkaji kinetika adsorpsi dan kesetimbangan adsorpsi dengan variabel pengaruh ukuran partikel, suhu dan jumlah zeolit. Hasil percobaan menunjukkan bahwa difusi intrapartikel adalah resistansi utama. Klinoptilolit lokal merupakan adsorben yang menjanjikan untuk adsorpsi air dari campuran etanol air.

Igbokwe et. al., (2008) melakukan penelitian penggunaan zeolit alam yang ditambang di Nigeria sebagai adsorben pada proses pemurnian (pengeringan) bioetanol, hasilnya zeolit alam tersebut cukup efektif untuk memurnikan alkohol.

Carmo and Gubulin (1997) dari Brazil, meneliti kemampuan zeolit komersial 3A sebagai adsorben pada proses pemurnian bioetanol yang ditinjau dari segi kinetika dan termodinamika. Hasilnya menunjukkan bahwa zeolit komersial terbukti mampu secara efektif memurnikan etanol. Secara khusus disimpulkan bahwa bahwa semakin tinggi temperatur, maka kapasitas adsorpsinya akan semakin turun.

Sedangkan penelitian penggunaan pati sebagai adsorben pada proses pengeringan bioetanol juga telah banyak dilakukan. Diantaranya adalah penelitian yang dilakukan oleh *Tomanee (2006)*, yang meneliti limbah proses pembuatan pati ubi kayu (tepung tapioka) yang masih banyak mengandung pati sebagai adsorben untuk pengeringan bioetanol. bahan ini, yang biasanya berlimpah diproduksi, sebagian besar dijual sangat murah kepada produsen pakan ternak. Ketika permintaan dari industri pakan ternak tersebut rendah, bubur singkong

menumpuk, membusuk dan bau buruk, terutama di musim hujan yang lembab. Hal ini menyebabkan pencemaran bau yang serius, masalah lingkungan yang biasa terlihat di sekitar pabrik tepung tapioka. Pati dengan bahan berbasis selulosa dan hemiselulosa telah dilaporkan memiliki afinitas terhadap air dan secara selektif dapat menyerap air dari berbagai senyawa organik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorben dari pati singkong mampu secara selektif menghilangkan air dari larutan etanol, dan memungkinkan untuk memperoleh alkohol anhidrat dengan konsentrasi etanol yang lebih tinggi dari 99.5% dari proses ini.

Rattanapitigorn, et. al., (2005) meneliti penggunaan pati tepung tapioka yang dibuat gelatin untuk proses pengeringan bioetanol. Penelitian ini mengkaji struktur mikro dan karakteristik adsorpsi gelatin tepung tapioka yang didinginkan cara cepat dan cara lambat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pengeringan gelatin dengan cara lambat memiliki struktur dan karakteristik adsorpsi yang lebih baik

Anderson, et. al., (1996) meneliti penggunaan pati jagung sebagai adsorben untuk dehumidifikasi udara dalam *Pressure-Swing Dryer*. Penelitian ini menghasilkan kesimpulan bahwa tepung jagung efektif untuk mengurangi kadar air dalam udara.

Plham, et al.(2005), meneliti penggunaan beberapa jenis pati untuk pengeringan bioetanol. Jenis pati yang digunakan adalah pati ubi kayu (tepung tapioka), tepung kentang, tepung beras dan tepung jagung. Penelitian ini

mempelajari pengaruh temperatur, konsentrasi awal dan ukuran partikel terhadap kinetika adsorpsi air dalam bioetanol.

Chontira Boonfung dan *Panarat Rattanaphanee (2010)* melakukan penelitian dehidrasi bioetnaol dengan pati singkong (*cassava starch*). Dehidrasi etanol dalam proses PSA menggunakan singkong adsorben diuji dalam penelitian ini. Ada tiga variable yang diteliti, yaitu temperature adsopsi, tekanan adsorpsi dan laju alir umpan. Hasil dari berbagai percobaan menunjukkan bahwa peningkatan tekanan adsorpsi dan penurunan laju aliran umpan menyebabkan peningkatan konsentrasi etanol dalam produk. Kondisi optimum ditemukan pada temperature adsorpsi 120 °C, tekanan 2 bar dan katup 25% pembukaan di evaporator untuk pengendalian umpan laju aliran. Kesimpulannya, adsorpsi dengan selulosa berbasis adsorben bisa menjadi teknik yang ekonomis untuk memproduksi etanol anhidrat.

