

Studi Kemampuan Adsorpsi Zeolit Alam Terdealuminasi terhadap Senyawa Fenol dan 2-Metoksifenol pada Asap Cair Sekam Padi: Eksperimen dan Komputasi *Ab Initio*

Wempie Gressangga^a, Suhartana^b, Parsaoran Siahaan^{a*}

^a Inorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: siahaan.parsaoran@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
zeolite,
dealumination,
adsorption, *ab initio*,
computing

Kata kunci:
zeolit, dealuminasi,
adsorpsi, *ab initio*,
komputasi

Abstract

Study of dealuminated natural zeolite ability to adsorb phenol and 2-methoxyphenol on rice hull liquid smoke have been done. This research was conducted through two approaches of experiments and *ab initio* computation. Zeolite dealumination did by acidification using HCl and H₂SO₄. Natural zeolite before and after dealumination was analyzed by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Liquid smoke before and after adsorption was analyzed by GC-MS. Modelling was carried out at HF/6-31G** level of theory obtained the lowest interaction energy between dimer tetrahedral segments of zeolite ratio Si-Al 2-0 with phenol with amount -19.3313 kkal/mol and with 2-metoksifenol with amount -22.1246 kkal/mol. Natural zeolite dealumination using 6N hydrochloric acid obtained highest ratio Si/Al with amount 19,2432. The result of liquid smoke adsorption obtained phenol and 2-metoksifenol content with amount of 0,52% and 28,4%. From this result concluded that higher ratio Si/Al was able to improve adsorption phenol and 2-methoxyphenol on rice hull liquid smoke, result of *ab initio* computational also proved that dimer tetrahedral segmen of zeolite with highest ratio Si-Al had lowest interaction energy when it interacted with phenol and 2-methoxyphenol.

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang studi kemampuan adsorpsi zeolit alam terdealuminasi terhadap senyawa fenol dan 2-metoksifenol pada asap cair sekam padi. Penelitian ini dilakukan melalui dua pendekatan yaitu eksperimen dan komputasi *ab initio*. Dealuminasi zeolit dilakukan dengan pengasaman menggunakan asam HCl dan H₂SO₄. Zeolit alam sebelum dan sesudah didealuminasi dianalisis menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (SSA). Asap cair sebelum dan sesudah adsorpsi dianalisis menggunakan GC-MS. Pemodelan dilakukan pada tingkat teori HF/6-31G** diperoleh energi interaksi terendah antara segmen dimer tetrahedral zeolit rasio Si-Al 2-0 dengan fenol sebesar -19,3313 kkal/mol dan dengan 2-metoksifenol sebesar -22,1246 kkal/mol. Dealuminasi zeolit alam menggunakan asam HCl 6N diperoleh rasio Si/Al tertinggi sebesar 19,2432. Hasil adsorpsi asap cair diperoleh kadar fenol dan 2-metoksifenol terendah ketika diadsorpsi menggunakan zeolit alam dengan rasio Si/Al tertinggi dengan kadar masing-masing 0,52% dan 28,4%. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi rasio Si/Al mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi senyawa fenol dan 2-metoksifenol pada asap cair sekam padi, melalui hasil pemodelan juga dibuktikan bahwa segmen tetrahedral zeolit rasio Si-Al tertinggi memiliki energi interaksi terendah terhadap molekul fenol dan 2-metoksifenol.

1. Pendahuluan

Sebagai negara agraris dan salah satu penghasil padi di dunia, potensi ketersediaan sekam padi di Indonesia sangat besar. Berdasarkan data Biro Pusat Statistik (BPS) 2008, pada 2005 produksi padi di Indonesia diperkirakan mencapai 60 juta ton. Artinya, berdasarkan asumsi berat sekam padi dari total berat gabah kering giling yang diproduksi rata-rata 20 persen, maka limbah sekam padi yang dapat dihasilkan kurang lebih sebesar 12 juta ton per tahun. Namun, sekam padi merupakan salah satu biomassa yang selama ini dianggap sebagai limbah setelah proses pengolahan padi.

Asap cair merupakan hasil reaksi degradasi termal dari selulosa, hemiselulosa dan lignin pada proses pirolisis yang dikondensasikan. Asap cair memberikan rasa, warna, tekstur dan pada kasus-kasus tertentu juga digunakan sebagai pengawet pada makanan. Asap cair mempunyai kemampuan untuk mengawetkan karena mempunyai kadar asam, fenol, dan alkohol. Pemanfaatan asap cair lebih lanjut dapat sebagai antioksidan, antibakteri, antimikrobia, dan lain-lain.

Hasil degradasi selulosa, hemiselulosa dan lignin yang terdapat pada sekam padi menghasilkan komponen senyawa volatil mayoritas berupa turunan senyawa-senyawa asam dan fenol [1]. Senyawa turunan fenol yang banyak terdapat dalam asap cair merupakan fenol, 2-metoksifenol, 2,6-dimetoksifenol dan ester fenol termasuk senyawa turunan lainnya dengan cabang-cabang yang memungkinkan antara lain metil, etil, propil, vinil, alil dan rantai samping propenil.

Sangat perlu mengetahui fenomena pada tingkat molekular pengaruh perubahan rasio Si/Al dengan cara dealuminasi terhadap kemampuan adsorpsi zeolit terhadap senyawa fenolat yang terdapat pada asap cair sekam padi. Karena sulitnya untuk mengetahui fenomena pada struktur kompleks *framework* zeolit sebagai adsorben dengan senyawa adsorbat sehingga dilakukanlah pemodelan segmen dimer struktur tetrahedral (2T) zeolit mewakili struktur kompleks *framework* zeolit untuk diketahui fenomena tingkat molekular yang terjadi antara zeolit dengan senyawa adsorbat [2-6]. Pada penelitian sebelumnya perubahan energi yang diperoleh segmen 2T dan 38T kluster zeolit tidak berbeda signifikan [7], sehingga pada penelitian ini hanya dilakukan interaksi pada kluster 2T. Dalam penelitian ini senyawa adsorbat yang menjadi tinjauan adalah senyawa fenol dan 2-metoksifenol.

2. Metodologi

Alat & Bahan

Seperangkat alat pirolisis berkondensor, seperangkat alat destilasi, peralatan gelas, lumpang porselain, saringan ukuran 100 mesh, timbangan listrik, *stirrer* yang dilengkapi dengan pengatur temperatur, oven, Spektroskopi Serapan Atom (SSA), GC-MS dan seperangkat komputer dengan sistem operasi *Windows XP SP2*. Program komputasi yang digunakan adalah *Gaussiano3* dan untuk menampilkan struktur tiga dimensi digunakan program *Molden* dan *Gaussview*.

Limbah sekam padi, Akuades, Zeolit alam Bayat, H₂SO₄ 3N dan 6N, HCl 3N dan 6N dan NH₄Cl 0,1N.

Prosedur penelitian

Perhitungan interaksi antarmolekul antara zeolit sebagai adsorben dengan fenol dan 2-metoksifenol sebagai adsorbat dilakukan menggunakan metode perhitungan mekanika kuantum *ab initio* pada tingkat teori dan basis set HF/6-31G**. Tahap pertama yaitu optimasi geometri molekul tunggal. Geometri optimasi molekul tunggal selanjutnya digunakan untuk perhitungan optimasi geometri asosiasi molekul berpasangan (interaksi antarmolekul). Selanjutnya perhitungan *ab initio* molekul berpasangan dilakukan terhadap,

2T-ZH/R0-2...fenol dan 2T-ZH/R0-2...2-metoksifenol

2T-ZH/R1-1...fenol dan 2T-ZH/R1-1...2-metoksifenol

2T-ZH/R2-0...fenol dan 2T-ZH/R2-0...2-metoksifenol

dengan variasi jarak (*R*). Untuk setiap interaksi molekul berpasangan masing-masing dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\Delta E_{\text{dimer zeolit...C6H6O}}(R) = E_{\text{dimer zeolit...C6H6O}} - (E_{\text{dimer zeolit}} + E_{\text{C6H6O}})$$

$$\Delta E_{\text{dimer zeolit...C7H8O2}}(R) = E_{\text{dimer zeolit...C7H8O2}} - (E_{\text{dimer zeolit}} + E_{\text{C7H8O2}})$$

Energi interaksi yang didapat digunakan untuk membuat kurva energi potensial interaksi antarmolekul dengan hubungan antara $\Delta E_{A...B}(R)$ dengan *R*.

Pirolisis Sekam Padi

Pirolisis sekam padi dilakukan sebanyak 5 kg sekam padi yang telah dikeringkan dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis dan proses dilakukan selama 2 jam pada temperatur 400 °C. Hasil pirolisis yang berupa cairan kemudian dipisahkan dari kandungan tarnya melalui proses distilasi vakum.

Preparasi Zeolit Alam

Zeolit alam yang akan digunakan dalam penelitian ini berasal dari Bayat. Zeolit digerus sampai halus dan diayak dengan ukuran 100 mesh. Zeolit alam yang telah di gerus di cuci dengan akuades. Selanjutnya dipanaskan dalam oven pada temperatur 110 °C selama 5 jam. Selanjutnya zeolit dilakukan perendaman dalam larutan asam flourida sambil dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirrer* pada suhu ruangan selama 1 jam.

Dealuminasi Zeolit Alam

Zeolit alam hasil preparasi diberi perlakuan dealuminasi melalui pengasaman. Metode pengasaman dilakukan menggunakan variasi jenis asam HCl dan H₂SO₄ dengan variasi konsentrasi masing-masing jenis asam 3N dan 6N. Proses dealuminasi dilakukan dengan merendam zeolit ke dalam asam pada suhu ruangan selama 1 jam, di *stirrer* dan di diamkan kembali. Penyaringan dengan kertas saring halus dan di cuci dengan akuades hingga pH mendekati netral. Selanjutnya zeolit dikeringkan pada suhu 120 °C selama 3 jam dan di masukkan dalam eksikator hingga dingin. Sampel zeolit yang

sudah kering direndam dalam larutan ammonium klorida 0,5N, dishaker selama 3 jam dan didiamkan selama semalam, lalu disaring dengan kertas saring halus serta dicuci menggunakan akuades hingga pH filtrat mendekati netral. Zeolit dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 3 jam dan dimasukkan dalam eksikator hingga kering dan dingin. Zeolit yang sudah kering dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam dan didinginkan dalam eksikator.

Adsorpsi Redestilat Asap Cair

Redestilat asap cair sekam padi dilewatkan melalui adsorben zeolit dalam kolom. Adsorben dimasukkan ke dalam kolom sebanyak 5 gram lalu asap cair sebanyak 15 mL dituangkan kedalam kolom dan asap cair hasil adsorpsi di tamping dalam botol vial.

3. Hasil dan Pembahasan

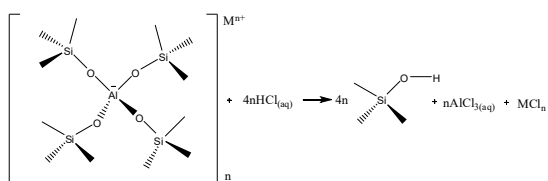
Dealuminasi Zeolit Alam

Zeolit alam berasal dari Bayat sebelum mengalami dealuminasi memiliki rasio Si/Al sangat rendah sebesar 6,5770. Untuk meningkatkan kemampuan adsorpsinya zeolit alam diaktivasi melalui proses dealuminasi dengan pengasaman. Pada tabel I ditunjukkan rasio zeolit alam setelah mengalami dealuminasi dengan variasi konsentrasi dan jenis asam. Rasio Si/Al tertinggi diperoleh ketika zeolit alam di dealuminasi menggunakan asam HCl dengan konsentrasi 6N sebesar 19,2432. Hasil pengasaman menggunakan asam H₂SO₄ dengan konsentrasi yang sama diperoleh rasio Si/Al yang lebih rendah sebesar dibandingkan dengan menggunakan asam HCl sebesar 14,3304. Kemampuan ionisasi asam bervalensi dua lebih rendah dibandingkan dengan asam bervalensi tunggal, sehingga asam bervalensi dua memiliki kekuatan asam yang lebih rendah [8].

Tabel 1: Tabel Rasio Si/Al Zeolit Alam

Kode Sampel	Jenis Asam	Konsentrasi	Rasio Si/Al
ZA	-	-	6,5770
ZAH-1a	HCl	6N	19,2432
ZAH-1b	HCl	3N	14,0071
ZAH-2a	H ₂ SO ₄	6N	14,3304
ZAH-2b	H ₂ SO ₄	3N	11,5277

Interaksi asam dengan permukaan zeolit mengakibatkan keluarnya spesies alumina dari zeolit. Ion H⁺ yang berasal dari asam mempengaruhi elektron bebas pada atom O untuk membentuk ikatan koordinasi. Dengan demikian pada Al-O akan kekurangan elektron sehingga akan bersifat lebih polar dan tidak sekuat sebelumnya, sehingga Al akan putus dari ikatannya. Reaksi yang dimungkinkan terjadi ditunjukkan pada gambar 1.



Gambar 1. Perkiraan Mekanisme Reaksi Dealuminasi Zeolit

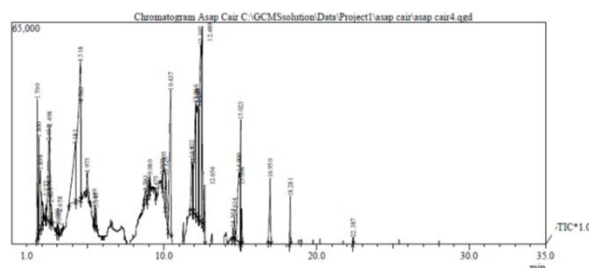
Adsorpsi Asap Cair

Asap cair hasil pirolisis di destilasi untuk menghilangkan kandungan tar yang masih terkandung di dalamnya. Asap cair sebelum di adsorpsi memiliki kandungan fenol sebesar 12,88% dan 2-metoksifenol 39,93%. Untuk menurunkan kandungan fenol yang bersifat karsinogenik dilakukan dengan metode adsorpsi menggunakan kolom [9]. Pada tabel 2 ditunjukkan kandungan fenol dan 2-metoksifenol asap cair hasil adsorpsi menggunakan zeolit alam dengan variasi rasio Si/Al yang diperoleh dari hasil dealuminasi.

Tabel 2. Hasil Analisis GC-MS senyawa Fenol dan 2-metoksifenol pada asap cair dengan variasi rasio Si/Al adsorben zeolit alam

Kode Sampel	Adsorben	Rasio Si/Al Adsorben	Fenol	2-metoksifenol
AC-1a	ZAH-1a	19.2432	0,52	28,4
AC-1b	ZAH-1b	14.0071	4,93	31,84
AC-2a	ZAH-2a	14.3304	4,28	31,46
AC-2b	ZAH-2b	11.5277	6,78	33,47
AC-0	ZA	6.5770	9,58	35,3

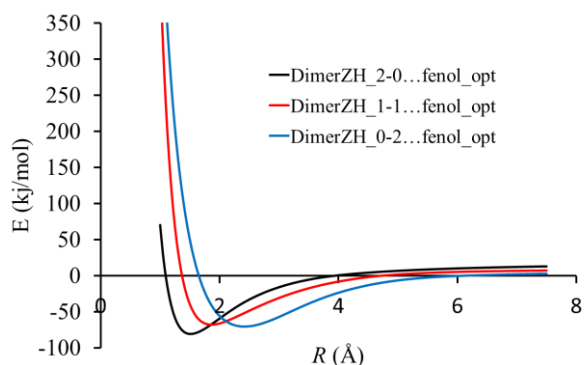
Hasil analisis GC-MS asap cari hasil pirolisis di peroleh 41 *peak* pada grafik kromatogram. Kromatogram dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Kromatogram asap cair sebelum adsorpsi (AC-S)

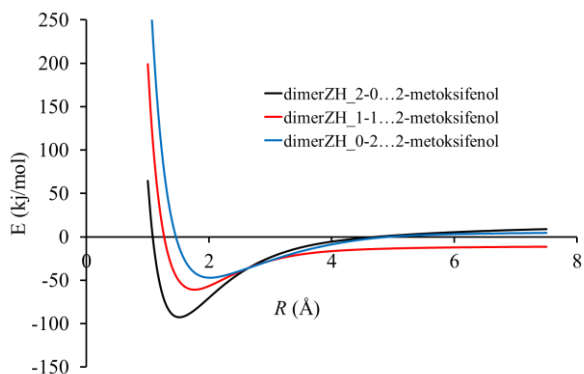
Analisis asap cair hasil pirolisis sebelum di adsorpsi (AC-S) diperoleh kandungan fenol sebesar 12,88% ditunjukkan pada *peak* ke-25 pada waktu retensi 10,437 menit. Kandungan senyawa 2-metoksifenol ditunjukkan pada *peak* ke-29 pada waktu retensi 12,2 menit. Asap cair AC-0 diadsorpsi dengan zeolit alam sebelum di dealuminasi, diperoleh hasil kandungan fenol pada *peak* ke-21 sebesar 9,58% pada waktu retensi 10,121 menit. Senyawa 2-metoksifenol pada asap cair AC-0 diperoleh sebesar 35,3% pada *peak* ke-27. Hasil ini menunjukkan bahwa zeolit memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi senyawa-senyawa aromatik khususnya fenol dan 2-metoksifenol.

Asap cair AC-2b, AC-1b dan AC-2a masing-masing di adsorpsi menggunakan zeolit terdealuminasi dengan hasil rasio Si/Al sebesar 11,5277; 14.0071 dan 14.3304. Hasil analisis GC-MS menunjukkan penurunan kandungan senyawa fenol semakin besar pada penggunaan adsorben dengan rasio Si/Al semakin tinggi. Kandungan senyawa fenol asap cair AC-2b, AC-1b, dan AC-2a masing-masing sebesar 6,78%, 6,45% dan



Gambar 4. Grafik potensial interaksi ΔE (kJ/mol) terhadap R (Å) pada 2T-ZH...fenol.

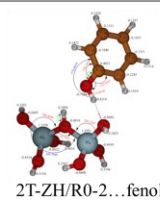
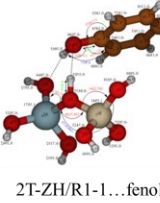
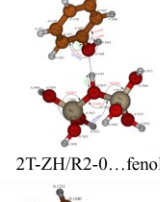
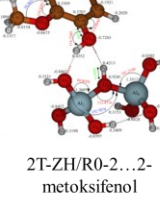
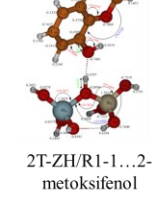
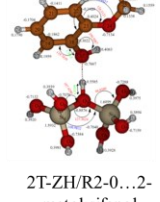
Setelah mendapatkan konfigurasi asosiasi molekul berpasangan, dilakukan perhitungan energi sebagai fungsi jarak. Sehingga dapat mengetahui jarak dan energi interaksi van der Waals yang paling stabil dalam molekul berpasangan tersebut. Variasi jarak dibuat antara 1,5 Å sampai 7,5 Å, di mana pada jarak yang jauh tidak ada interaksi dan pada jarak sangat dekat terjadi tolak-menolak antar inti. Interaksi antara atom dan molekul dapat dihitung menggunakan mekanika kuantum dengan teliti, dan dapat ditunjukkan dengan model kurva potensial interaksi. Energi interaksi segmen tetrahedral zeolit dengan variasi rasio Si-Al terhadap molekul fenol dan 2-metoksifenol sebagai fungsi jarak ditampilkan dalam grafik $E(R)$ dengan R (gambar 4 dan 5).



Gambar 5. Grafik potensial interaksi ΔE (kJ/mol) terhadap R (Å) pada 2T-ZH...2-metoksifenol.

Hasil perhitungan energi interaksi adsorben dengan adsorbat melalui perhitungan komputasi *ab initio* dapat diringkas pada tabel 4. Dari tabel 4 memberikan informasi bahwa menurut hasil perhitungan *ab initio* terjadi interaksi antara adsorben dimer zeolit dengan adsorbat fenol dan 2-metoksifenol. Hasil perhitungan tersebut mendukung hasil eksperimen yang juga dilakukan pada penelitian ini.

Tabel 4. Tabel asosiasi molekul berpasangan dan parameter interaksi

No	Struktur	Jarak Interaksi (Å)	Energi Interaksi (kJ/mol)
1	 2T-ZH/R0-2...fenol	2,4	-70,6467
2	 2T-ZH/R1-1...fenol	1,85	-68,0651
3	 2T-ZH/R2-0...fenol	1,5	-80,8820
4	 2T-ZH/R0-2...2-metoksifenol	2	-47,0734
5	 2T-ZH/R1-1...2-metoksifenol	1,75	-60,7961
6	 2T-ZH/R2-0...2-metoksifenol	1,5	-92,5692

Energi interaksi 2T-ZH/R2-0, 2T-ZH/R1-1 dan 2T-ZH/R0-2 Si/Al dengan fenol dan 2-metoksifenol umum menunjukkan peningkatan energi interaksi dengan semakin tingginya rasio Si/Al. Namun terdapat penyimpangan pada hasil energi interaksi 2T-ZH/R1-1...fenol karena energi interaksi yang diperoleh lebih kecil dibandingkan dengan 2T-ZH/R0-2...fenol yang memiliki rasio Si/Al lebih rendah. Pada interaksi dimer zeolit terhadap fenol diperoleh energi tertinggi pada 2T-ZH/R2-0...fenol hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi rasio Si/Al semakin kuat energi interaksi yang terjadi, hasil tersebut juga ditunjukkan pada interaksi dimer zeolit terhadap 2-metoksifenol energi terbesar diperoleh pada 2T-ZH/R2-0...2-metoksifenol. Dengan

demikian meningkatkan rasio Si/Al pada zeolit alam dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi. Dari penelitian ini, hasil perhitungan ab initio pada tingkat teori dan basis set HF/6-31G** dapat memberikan perkiraan dan informasi interaksi yang terjadi dalam proses adsorpsi molekul fenol dan 2-metoksifenol yang terdapat pada asap cair menggunakan zeolit alam terdealuminasi, sehingga eksperimen dan teori saling melengkapi.

4. Kesimpulan

Dealuminasi zeolit alam dapat dilakukan dengan pengasaman menggunakan asam kuat. Asam HCl memiliki kemampuan lebih baik untuk mendealuminasi zeolit alam. Dealuminasi zeolit alam dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi zeolit alam terhadap senyawa fenol dan 2-metoksifenol pada asap cair sekam padi. Hasil Eksperimen sesuai dengan teori hasil perhitungan komputasi ab initio bahwa semakin tinggi rasio Si/Al semakin kuat interaksi yang terjadi antara zeolit alam dengan senyawa fenol dan 2-metoksifenol.

5. Daftar Pustaka

- [1] Wen-Chieh Sung, Martha Stone, Fang-Ming Sun, Analysis of Volatile Constituents of Different Temperature Rice Hulls Liquid Smoke, *Chia-Nan Annual Bulletin*, 33, (2007) 1-12
- [2] Parsaoran Siahaan, Cynthia L Radiman, Susanto Imam Rahayu, Muhamad A Martoprawiro, Dieter Ziessow, Molecular Interaction Between Benzonitrile and Hexamethylphosphoric Triamide by ^{13}C NMR T₁ Relaxation Time Studies and Ab Initio QM Calculations: Extended Investigation, *Indonesian Journal of Chemistry*, 9, 2, (2010) 292-296 <http://dx.doi.org/10.22146/ijc.523>
- [3] Muflikhah, Perhitungan AB Initio Interaksi Antara Trikalsium Fosfat Dan Hidroksiapatit Dengan Segmen Molekul Selulosa, Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang
- [4] Lorene Abella, Keiichiro Yamamoto, Kenji Fukuda, Shinkoh Nanbu, Noriko Oikawa, Koji Morita, Tatsuya Matsumoto, Ab initio calculations for the reaction paths of levoglucosan: An intermediate of cellulose pyrolysis, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*, 66, 2, (2006) 147-168
- [5] K Doll, JC Schön, M Jansen, Structure prediction based on ab initio simulated annealing, *Journal of Physics: Conference Series*, (2008).
- [6] J. Limtrakul, S. Nokbin, P. Chuichay, P. Khongpracha, S. Jungstittiwong, T. N. Truong, 15-O-04 - Coverage effects on adsorption of water in faujasite: an ab-initio cluster and embedded cluster study, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, (2001) 149 [http://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81242-8](http://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81242-8)
- [7] Larry A. Curtiss, Stanislaus A. Zygmunt, Lennox E. Iton, Ab initio and density functional studies of hydrocarbon adsorption in zeolites, 12th International Zeolite Conference, Baltimore, Maryland, (1998).
- [8] Douglas A Skoog, F James Holler, Stanley R Crouch, Principles of instrumental analysis, Cengage learning, 1994.
- [9] Hardjono Sastrohamidjojo, Kimia Minyak Atsiri, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta, 2004.
- [10] A. White, F. J. Zerilli, H. D. Jones, Ab initio calculation of intermolecular potential parameters for gaseous decomposition products of energetic materials, in, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Melbourne, Victoria, Australia, 2000.
- [11] IE Boldeskul, LF Sukhodub, AN Kalinkevich, VD Khavryutchenko, Ab initio modelling of calcium phosphate clusters and their vibrational spectra, *Condensed Matter Physics*, 9, 4, (2006) 669-679
- [12] J Foresman, E Frish, Exploring chemistry, *Gaussian Inc., Pittsburg, USA*, (1996)