

PENGARUH MOLEKUL PENGARAH STRUKTUR TERHADAP MODIFIKASI ZEOLIT ALAM UNTUK PADATAN PENDUKUNG AMOBILSASI SEL KHAMIR

Phaffia rhodozyma

Ahmad Suseno

Laboratorium Kimia Fisik Jurusan Kimia Universitas Diponegoro

ABSTRAK

Modifikasi zeolit dari bahan zeolit alam telah dilakukan dengan menggunakan pereaksi silika dan alumina berasal dari zeolit alam, tetrabutylamonium thiosianida sebagai kation basa organik, setil-trimetilammonium bromida sebagai molekul pengarah struktur dan natrium silikat untuk memperkaya kandungan silikat.

Tahapan modifikasi dilakukan melalui destruksi basa, hidrotermal, dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada temperatur 550°C. Hasil modifikasi selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD, serta pengukuran pori dengan metoda adsorpsi gas.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa padatan hasil modifikasi memiliki karakter mikrostruktur padatan berpori dengan kristalinitas tinggi dan ukuran pori rerata sebesar 27Å. Uji aplikasi menunjukkan bahwa padatan hasil modifikasi dapat digunakan sebagai padatan pendukung amobilisasi sel Khamir *Phaffia rhodozyma*.

Kata kunci: zeolit alam, ukuran pori, molekul pengarah struktur

PENDAHULUAN

Rekayasa material berpori dengan menggunakan senyawa-senyawa organo-kation sebagai molekul pengarah struktur biasanya dilakukan dengan proses hidrotermal (Barrer,1982). Dengan demikian secara teoritik zeolit alam yang semula mempunyai ukuran pori kecil akan dapat dimodifikasi sehingga memiliki ukuran pori yang lebih besar sebagaimana ukuran pori yang dimiliki oleh zeolit sintetis (Beck, 1991; Beck, 1992; Vansant, 1997; Vansant,2000; Li *et al*,2000). Tetrametil-ammonium (TMA) dan Tetrabutyl-ammonium (TBA) merupakan kation yang telah banyak digunakan dalam modifikasi pori zeolit. Konsep pengarah dimaksudkan sebagai fenomena yang terjadi pada saat proses pembentukan gel atau inti dimana molekul pengarah struktur akan mengatur kerangka tetrahedral ke bentuk bentuk geometri tertentu. Setelah kristalisasi tercapai molekul pengarah struktur akan terperangkap dalam rongga, saluran atau lapisan struktur yang terbentuk

(Vansant, 1990; Zones,1994; Ishizaki, 1998,Li *et.al*, 1998). Dalam rangka meningkatkan daya guna zeolit alam indonesia sebagai material berpori maka dalam penelitian ini akan dilakukan modifikasi pori zeolit dari bahan zeolit alam Wonosari untuk selanjutnya digunakan sebagai padatan pendukung pada imobilisasi sel Khamir *P. rhodozyma* penghasil pigmen karotenoid penting dalam akuakultur.

Riset ke arah pengembangan ukuran pori material jenis zeolit dari yang berukuran kecil menjadi lebih besar pada dasarnya didorong oleh upaya untuk lebih meningkatkan pemakaian bahan anorganik berukuran pori besar oleh kalangan industri (Jacobsen, 2001;Abe *et al.*, 1995). Hasil Penelitian Hong-Ping Lin (2001) menunjukkan bahwa proses hidrotermal dengan penambahan molekul pengarah struktur amonium kuarterner pada material silika mampu meningkatkan porositasnya.

METODE PENELITIAN

Bahan: Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam yang berasal dari daerah Wonosari yang lolos ayakan 200 mesh, Bahan-bahan kimia dengan kualitas p.a sebagai berikut: CTMABr (cethyl-trimethylammonium bromida), NaOH, Na₂SiO₃, HF, H₂SO₄, HCl, aceton, TBASCN (tetrabutyl ammoniumthiosianat).

Cara kerja: Diawali dengan pengambilan zeolit kering kemudian digerus halus dan diayak menggunakan ayakan ukuran 200 mesh. Sampel zeolit alam selanjutnya direndam dalam larutan HF 1%, sehingga menjadi zeolit aktif. Zeolit aktif kemudian didestruksi dengan padatan NaOH. Hasil destruksi dilarutkan dalam aquades, kemudian disentrifuse dan dipisahkan sehingga diperoleh larutan supernatan sebagai sumber silika dan alumina. Sejumlah garam Silikat ditambah, kemudian diaduk. Selajutnya direaksikan dengan molekul pengarah struktur TBASCN 0,2M dan ditambahkan larutan surfaktan CTMABr 0,4M dengan tetap diaduk. Masing-masing larutan campuran tersebut selanjutnya diatur pH hingga 11 hingga terbentuk gel.

Gel yang telah terbentuk dimasukkan dalam tabung teflon dengan tertutup rapat, dilanjutkan proses hidrotermal pada temperatur 120 °C. Padatan hasil hidrotermal kemudian dicuci, dan diteruskan proses kalsinasi pada suhu 550 °C. Karakterisasi dilakukan dengan mengukur geomteri mikrostruktur, kristalinitas dengan cara berturut-turut: metode adsorpsi gas, difraktometer sinar-X (XRD) Shimadzu X-2000 dengan metode bubuk. Aktivitas amobilisasi dilakukan secara adsorpsi dengan mencampurkan kultur cair sel khamir *Phaffia rhodozyma* pada zeolit alam maupun zeolit hasil modifikasi pada kondisi suhu kamar, dengan

varisi waktu perendaman (penggojokan) dengan shaker. Hasil amobilisasi disimpan dalam freezer dan diuji viabilitasnya dengan melihat pertumbuhannya dalam medium cair.

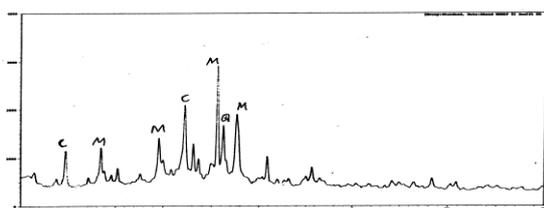
HASIL DAN DISKUSI

Pada bagian ini akan dibahas pengaruh penambahan molekul pengarah struktur TBA terhadap karakter zeolit termodifikasi. Selain itu pada penelitian ini juga ditambahkan jenis surfaktan yang lebih panjang rantai hidrokarbonnya yaitu cethyltrimethyl ammonium bromida (CTMA) dengan harapan modifikasi terhadap pori zeolit menjadi lebih signifikan keberhasilannya. Pada bagian barikutnya juga akan dibahas aplikasi zeolit alam dan zeolit termodifikasi pada proses imobilisasi sel khamir *Phaffia rhodozyma*. Proses karakterisasi akan dilihat pengaruh komposisi molekul pengarah struktur terhadap geometri mikropori yang terdiri atas ukuran pori, luas permukaan, volume pori dan kristalinitas zeolit termodifikasi.

Analisis Mineral Zeolit Alam

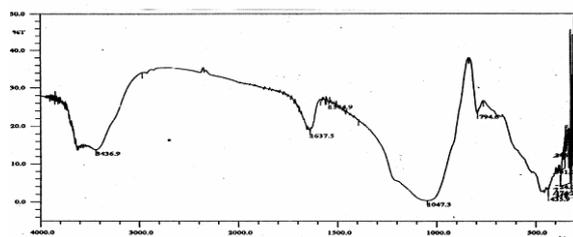
Pada analisis mineral zeolit alam ini akan dilakukan dengan tiga metode yaitu analisis difraksi sinar-X, spektrofotometri inframerah dan AAS. Zeolit yang berasal dari Wonosari ini diduga mengandung tiga tipe mineral zeolit yang dominan beberapa mineral zeolit lainnya sedikit termasuk mineral non zeolit lain yang berjumlah kecil. hasil analisis disajikan pada gambar 1. Dari difraktogram material tersebut ditemukan adanya puncak tinggi pada daerah $2\theta = 25,58^\circ$; $27,65^\circ$; $13,39^\circ$ yang merupakan ciri khas dari kelompok mordenit. Pada difraktogram juga muncul puncak-puncak lain yakni pada $2\theta=22,17^\circ$: $9,69^\circ$; $28,20^\circ$ yang menandakan adanya jenis mineral zeolit lainnya yaitu

klinoptilolit. Difraktogram juga menunjukkan adanya ketidakhomogenitas (*impurities*) dari mineral non zeolit. Adanya puncak tinggi dan tajam pada $2\theta=26,54^\circ$ menunjukkan adanya kuarsa. Berdasarkan hasil perhitungan data-data difraktogram XRD berkaitan dengan komposisi mineral zeolit alam dari perbandingan luasan intensitas tertinggi masing-masing mineral menunjukkan bahwa zeolit alam tersebut terdiri dari: 52,15% mordenit; 39,82% Klinoptilolit dan 8,02% adalah kuarsa.



Gambar 1. Difraktogram zeolit alam wonosari
M. Mordenit, C=klinoptilolit,
Q=kuarsa

Karakterisasi selanjutnya dilakukan dengan spektrofotometri inframerah untuk mengetahui jenis vibrasi antar atom dalam material tanah ini. Hasil analisis ditampilkan pada gambar 2. Dari spektra inframerah, dapat dilihat adanya serapan kuat pada $1047,3\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur (*stretching*) asimetri dari internal tetrahedra baik dari Si-O, hal ini sesuai dengan apa yang kemukakan oleh Flanigen *et.al* (1971) dimana adanya serapan khas pada daerah $1250 - 950\text{ cm}^{-1}$ untuk zeolit baik alam maupun sintesis.



Gambar 2. Spektra inframerah zeolit alam
Wonosari

Selain itu ada serapan pada 435 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi tekuk (*bending*) T-O, puncak tajam pada 794 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur (*stretching*) simetri pada *external linkage* dan puncak $1637,5\text{ cm}^{-1}$ diduga sampel telah mengadsorpsi senyawa air. Adanya vibrasi pada 1047 cm^{-1} dan 794 cm^{-1} menurut Flanigen *et.al* (1971) memperkuat dugaan bahwa zeolit alam Wonosari tersebut didominasi oleh jenis mordenit. Hasil karakterisasi dengan AAS menunjukkan bahwa rasio Si/Al dari zeolit alam asal Wonosari sekitar 5, hal ini didukung pula oleh hasil-hasil penelitian sebelumnya (suseno,2003). Adapun penentuan ukuran pori, luas permukaan dan volume pori zeolit alam berturut-turut adalah $16,19\text{ \AA}$; $34,24\text{ m}^2/\text{g}$; $26,36\text{ x}10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$.

Analisis Mikrostruktur Zeolit Hasil Modifikasi

Hasil karakterisasi yang disajikan pada tabel.1 terlihat adanya perubahan pada tiap parameter akibat penambahan molekul pengarah struktur TBA (ZCBA) Peningkatan rerata ukuran pori terjadi hampir 70% dari rerata ukuran pori zeolit alam. Demikian juga untuk parameter luas permukaan dan volume pori juga mengalami peningkatan.

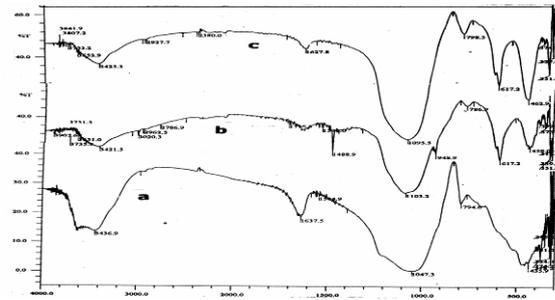
Tabel 1. Hasil analisa terhadap luas permukaan, volume pori dan jari-jari pori

Nama Sampel	Luas Permukaan (m^2/g)	Volume Pori (10^{-3} cc/g)	Jari-Jari Rerata Pori (\AA)
Zeolit Alam	34,24	26,36	16,19
ZCBA	38,89	53,49	27,51

Fenomena transformasi terhadap modifikasi pori menjadi lebih dimengerti lagi dengan analisis distribusi pori sebagaimana terlihat pada gambar. 3. Hasil karakterisasi menggunakan TBA menunjukkan terjadi perubahan ukuran pori khususnya pada interval 30-40 Å dan 40-60 Å, walaupun belum menghasilkan material dengan ukuran pori yang lebih seragam. Menurut Kresge, *et.al* (1995) untuk membuat material berpori dengan ukuran mayoritas diatas 20Å diperlukan sumber silikat yang tinggi atau rasio Si/Al diatas 30, sementara hasil analisis AAS terhadap zeolit hasil modifikasi rasio Si/Al hanya 6,89. Dengan demikian faktor pembentukan pori tidak hanya ditentukan oleh adanya molekul pengarah saja tetapi sumber dan jumlah silikat yang direaksikan pada sintesis tersebut merupakan variabel yang dipertimbangkan.

Identifikasi Struktur

Dari spektra inframerah tersebut, dapat dilihat adanya perbedaan serapan antara sampel (b) dan (c) dimana pada (b) muncul serapan kuat pada daerah 1488 cm^{-1} dan 948 cm^{-1} yang mencerminkan masih adanya rantai CH_2 - linier maupun cabang yang berasal dari molekul senyawa pengarah atau surfaktan pada proses sintesis. Namun setelah di kalsinasi sampel (c) terlihat serapan pada daerah tersebut menjadi hilang atau bebas dari molekul senyawa pengarah. Berkaitan dengan pembentukan pori, maka serapan khas untuk *pore opening* akan muncul pada daerah 420 cm^{-1} - 300 cm^{-1} (Flanigen,1971).

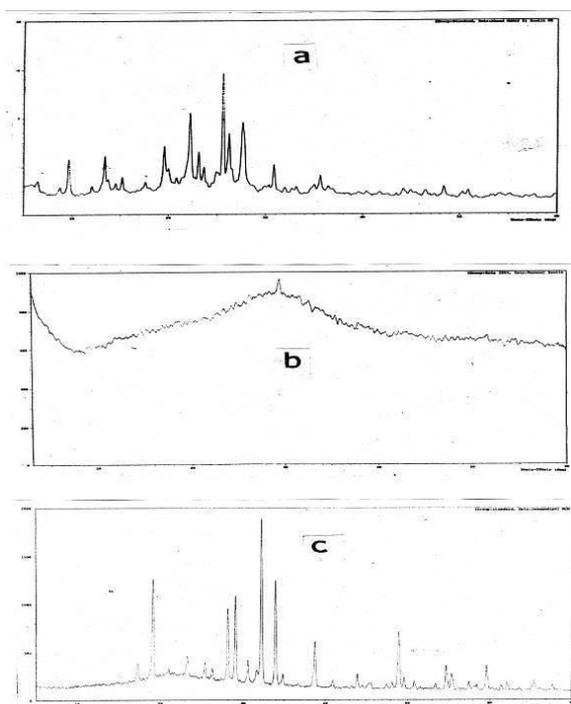


Gambar 3. Spektra inframerah (a) Zeolit alam (b) Zeolit antara (c) Zeolit Modifikasi

Untuk ketiga sampel tersebut atas serapan muncul pada bilangan gelombang 351 cm^{-1} , dengan demikian semakin memperkuat analisis bahwa zeolit hasil modifikasi telah menjadi suatu material berpori sebagaimana jenis zeolit-zeolit yang lain. Identifikasi struktur zeolit dengan infra merah adalah memilih rentang bilangan gelombang 1300 – 300 cm^{-1} (Flanigen,1971). Pada rentang ini kristal alumina silika mempunyai spektra yang khas. Zeolit-zeolit hasil modifikasi dengan penambahan molekul pengarah struktur memberikan serapan yang dapat diidentifikasi. Serapan pada sekitar bilangan gelombang 1078–1124 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur asimetri dari eksternal dan internal tetrahedra, sedang serapan pada sekitar 777-795 cm^{-1} sebagai ulur simetri dari eksternal tetrahedra. Serapan pada 461-470 cm^{-1} yang merupakan vibrasi T-O tekuk dari tetrahedra internal. Penurunan bilangan gelombang tersebut seiring dengan meningkatnya rasio CTMA/Si, karena daerah tersebut merupakan vibrasi ulur asimetri dari eksternal dan internal tetrahedra sehingga diduga telah terjadi perubahan bentuk pori pada tahap sintesis. Hasil penelitian lainnya oleh Zhao, *et al* (1996) memperlihatkan bahwa konsentrasi surfaktan akan menentukan bentuk phase surfaktan yang akhirnya berpengaruh terhadap bentuk cetakan

pori zeolit yang dibuat. Adanya serapan khas dari zeolit modifikasi pada serapan 617 cm^{-1} yang tidak muncul pada zeolit alam mencerminkan telah terjadi perubahan interaksi pada sistem tetrahedra. Serapan tersebut merupakan ulur simetri dari eksternal dan internal tetrahedra pada zeolit. Hasil kajian awal terhadap data-data spektra infra merah serta adanya kesamaan pada beberapa bilangan gelombang yang muncul dari beberapa jenis zeolit sintesis, maka yang paling mendekati adalah jenis zeolit Chabazite.

Hasil identifikasi struktur zeolit alam dan zeolit hasil modifikasi dapat dianalisis dengan memperhatikan pola difraksi dari difraktogram sinar-x zeolit tersebut seperti pada gambar 4.



Gambar 4. Difraktogram (a) Zeolit alam (b) Zeolit terdistruksi (c) Zeolit modifikasi

Adapun kristalinitas zeolit dapat diikuti dengan memperhatikan pergeseran sudut 2θ , perubahan jarak antar bidang (d) dan kenaikan intensitas (I). Pemantauan terhadap 2θ , d dan I merujuk pada

pada daerah sidik jari kristal zeolit alam. Pada penelitian ini penyisipan daerah sidik jari dilakukan dengan mengambil secara berturut turut sudut $2\theta = 25,58^\circ$; $22,17^\circ$ dan $27,66^\circ$. Analisis terhadap data pada tabel diatas semakin memperkuat bahwa telah terjadi perubahan stuktur kristal antara zeolit alam dan zeolit modifikasi dengan molekul pengarah TBA.

Uji Aktivitas Amobilisasi Sel

Prinsip penelitian ini adalah menggunakan zeolit sebagai padatan atau matriks dalam rangka mencari alternatif teknik preservasi sel mikroorganisme sebelum digunakan dalam fermentasi.

Hasil amobilisasi dengan zeolit alam maupun zeolit termodifikasi yang terimobilisasi dengan sel khamir dan disimpan selama 2 minggu menunjukkan bahwa sel khamir masih dapat tumbuh dan menghasilkan konsentrasi berat kering sel sebagai berikut Tabel 2. Dari percobaan tersebut memperlihatkan bahwa waktu penggojokan mempengaruhi terhadap hasil pertumbuhan sel khamir dengan adanya perbedaan konsentrasi berat kering sel antara tanpa dan digojok selama 1 jam. Hasil ini membuktikan bahwa zeolit alam yang termodifikasi dapat digunakan sebagai padatan dalam mendukung sel khamir, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai alternatif cara preservasi sel mikroorganisme sebelum digunakan untuk fermentasi.

Tabel 3. Hasil pertumbuhan sel khamir *P. rhodozyma* (berat kering sel, g/L) selama inkubasi 6 hari setelah sel di amobilisasi dengan zeolit alam dan zeolit yang telah termodifikasi selama 2 minggu.

Sampel	Berat kering sel (g/L)
--------	------------------------

	Waktu penggojokan 0 jam	Waktu penggojokan 1 jam
Zeolit alam	2,13	2,80
Zeolit termodifikasi	1,60	2,40

KESIMPULAN

Metode penambahan molekul pengarah struktur menggunakan TMA, TBA dan CTMA dapat menghasilkan zeolit baru dengan kekristalan tinggi dan ukuran pori yang bertambah hingga 70% dari ukuran pori semula serta mampu berfungsi sebagai padatan pendukung imobilisasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Abe, T., Tochibana, Y., Uenatsu, T. and Inamoto, M., 1995, Preparation and characterization of Fe₂O₃ Nanoparticle in Mesopore Silicate, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 1617-1618.
- Barrer, M.M., 1982, Hydrothermal chemistry of Zeolite, Academic Press, Tokyo.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T-W, Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B. and Schlenker, J.L., 1992, A New Family of Mesopore Molecular Sieves Prepared in the Liquid Crystal Template, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843
- Beck, J.S., US Patent No. 5 057 296, Oct, 15, 1991
- Flegel, T.W., et al., 1982, Immobilized Microbial Enzymes and Cells, *Proceeding of Regional Workshop*, Mahidol University, Bangkok, Thailand.
- Flanigen, E.M., Khatami, H and Szymanski, H, 1971, *Infrared Structural Studies of Zeolite Framework*, Union Carbide Corp, Linde Division laboratory, New York
- Ishizaki, K. Komareni, S., and Nanko, M., 1998, Porous Material Process Technology and applications Kluwer Academic Publisher, Netherlands
- Hong-Ping Lin, Chung, Y.M., Liu, S.B., and C.Y.J., *Micro and Mesoporous Materials*, 2001, 44, pp 129-137
- Jacobsen, C.J.H., Madsen, C, Houzvicka, J., Mesopore Zeolite Single Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7116-7117
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. and Beck, J.S., 1992, *Nature*, 359, 710.
- Li, Zhohui, Browman, R.S., 1998, Sorption of Perchloroethylene by surfactant-modified zeolite controlled by surfactant loading; *Environmental Science & Technology*, 32, 2278
- Li, Zhohui, Burt, T., Browman, R.S., 2000, Sorption of Ionizable organic solutes by Surfactant-Modified Zeolite, *Environmental Science & Technology*, 34, 2756
- Suseno, A., Arnelli, 2003, Modifikasi pori zeolit alam menggunakan lauril benzil dimetil ammonium klorida sebagai molekul pengarah, *Laporan Penelitian*, FMIPA UNDIP, Semarang
- Vansant, E.F., 1997, Molecular Engineering of Oxide and Zeolites, *J. Mol. Catal. A Chemical*, 115, 179
- Vansant, E.F., 2000, Chemical Modification of Oxide Surface, in First Indonesian Seminar on Zeolite, entitled Zeolite for Indonesia Society Welfare, on May 2000, The Indonesian Zeolite Association, Yogyakarta
- Vansant, E.F., 1990, Pore Size Engineering in Zeolite, J W and Sons, Chichester, New York.
- Zones, S.I., Nakagawa, Y., and Rosenthal, J.W., 1994, Factors Affecting the Selectivities of Organo-cation Guest Molecules in the Synthesis of High Silica Zeolites, in the Synthesis of Microporous Materials, Vol II Eds M.I., Occelli and H.E. Robson, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Zhao, X.S., Lu, G.Q., Millar, G.J., 1996, *Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41*, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 2075-2090