

Dinamika Molekuler Absorpsi Molekul Air pada Zeolit Silikat

Nirwan Syarif

Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA UNSRI
Kampus Unsri Inderalaya Ogan Ilir Sumatera Selatan Telp.: 0711 580269
Email: nirwansyarif@unsri.ac.id HP: 0711 7379297

ABSTRAK

Dinamika molekul air yang terabsorpsi pada zeolit silikat dipelajari dengan teknik dinamika molekul menggunakan bantuan komputer. Tulisan ini melaporkan studi pengaruh temperatur terhadap perilaku dinamis sistem. Hasil simulasi menunjukkan peningkatan koefisien difusi dan energi aktivasi difusi seiring dengan peningkatan temperatur. Peningkatan temperatur menyebabkan perubahan pada jarak kontak molekul air dalam molekul zeolite.

Kata kunci: Absorpsi, zeolit silikat

ABSTRACT

THE DYNAMICS MOLECULAR OF WATER MOLECULE ABSORPTION IN SILICATE ZEOLITE. The water molecule dynamics absorbed at silicalite zeolite was studied with molecule dynamics technique using the computer. This paper reports the effect of temperature on behavior of dynamic system. The result showed the improvement of diffusion coefficient and diffusion activation energy along with the improvement of temperature. Improvement of temperature cause the change of the contact distance of the water molecule in zeolite molecule..

Keywords: Absorption, silicalite zeolite

PENDAHULUAN

Adanya komputer memberikan tradisi baru bagi pengembangan moderen penelitian dan dunia industri dengan dimulainya penggunaan metode komputasi dalam mempelajari adsorpsi molekul dalam zeolit. Dimulai pada awal 1980, prosedur komputasi mekanika molekular menggunakan *forcefields* digunakan dalam menjawab masalah yang berkaitan dengan situs reaksi molekul reaktan maupun produk dalam katalis zeolit, dan energetika dari proses tersebut. Metode permodelan molekul merupakan alternatif bagi meneliti material-material tersebut terutama pada tingkatan atom. Metode ini diperlukan dalam menjawab masalah yang berkaitan dengan struktur dan perilaku dinamis sistem kimia yang diamati. Tulisan ini merupakan salah satu contoh penelitian

yang menunjukkan kemampuan metode ini dalam membantu menyelesaikan persoalan kimia terutama berkaitan dengan difusi.

Struktur molekul khas seperti yang ditemui pada molekul zeolit sangatlah penting pada sektor industri. Fitur ini diketahui berpengaruh pada proses katalisasi yang berlangsung. Zeolite memiliki tetrahedra yang saling berbagi antara atom silikon dan aluminium. Tetrahedra-tetrahedra tersebut membentuk jaringan tiga dimensi dengan rongga atau terowongan. Inklusi dari suatu molekul organik dan kompleks organologam yang dihasilkan dari pengukuran kristalografik menunjukkan bahwa rongga tersebut diperlukan dalam pembentukan struktur *superlattices*. Agregat struktur tersebut dimanfaatkan dalam immobilisasi spesi kimia.

Aplikasinya mencakup beberapa bidang, adsorben, optik dan bidang lainnya.

Salah satu jenis zeolite tersebut adalah silicalite. Zeolite ini merupakan zeolite umum yang banyak digunakan dalam industri perminyakan dan petrokimia sebagai katalis atau adsorben selektif. Sifat dasar dari silicalite adalah memiliki rongga yang hidrofob (Fleys, 2003) [1]. Namun demikian beberapa penelitian menunjukkan bahwa terdapat fenomena fluida yang terjadi pada skala nano. Misalnya, beberapa rongga hidrofob masih memungkinkan molekul air untuk berada dalam rongga dan untuk rongga yang lebih sempit molekul air hadir dalam bentuk uap (Thompson, 2003) [2]. Dinamika molekuler dalam hal ini digunakan untuk memberikan pemahaman tentang perilaku dinamis molekul air dalam silicalite. Studi seperti ini selanjutnya dapat digunakan dalam menjelaskan efektivitas dalam proses difusi maupun absorpsi.

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan komputer sebagai alat bantu utama dengan spesifikasi: Komputer PC, prosesor Intel Pentium IV 2 GHz, RAM 256 Mb dibawah sistem operasi Windows. Perangkat lunak yang dipakai Merkuri, Chem3D dan HyperChem. Beberapa asumsi diterapkan dalam penelitian ini. 1) Silicalite yang dibentuk hanya mengandung unsur Si dan O. 2) Baik molekul silicalite maupun molekul air diasumsikan dinamis. 3) Molekul air hadir dengan konsentrasi yang sangat rendah dan ditempatkan secara acak di dalam rongga silicalite. 4) Dinamika yang diamati berlangsung hanya dalam satu unit sel. Pengamatan dilakukan dalam jumlah molekul, volume dan temperatur konstan. Dinamika molekuler dilakukan untuk beberapa variasi temperatur, yaitu: 273 K, 300K, 350 K, 400K dan 450K. Beberapa parameter dinamika dicatat secara otomatis kedalam file komputer untuk kemudian dianalisis,

yaitu jarak antar molekul, energi kinetik dan energi potensial. Sebagai kontrol simulasi digunakan nilai konvergensi dari energi total dan energi potensial. Simulasi dinyatakan selesai bila kedua nilai tersebut menjadi konvergen. Kemudian dengan menggunakan data jarak antar atom ditentukan nilai koefisien swa-difusi ($D_{\alpha\alpha}$).

Koefisien ini dihitung dengan menggunakan rumusan Einstein dan

Green-Kubo, yaitu. $D_{\alpha\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle r^2(t) \rangle_{\alpha}$

dengan $\langle r^2(t) \rangle_{\alpha}$ adalah nilai tengah kuadrat perubahan kedudukan spesies α .

$$\langle r^2(t) \rangle_{\alpha} = \frac{1}{N_{\alpha}} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} |r_i(t+t_0) - r_i(t_0)|^2 \right\rangle_{t_0}$$

Pada pendekatan Green-Kubo, $D_{\alpha\alpha}$ didefinisikan sebagai

$$D_{\alpha\alpha} = \frac{1}{3N_{\alpha}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \int_0^{\infty} \langle v_i(t_0) \cdot v_i(t+t_0) \rangle_{t_0} dt.$$

Selain itu juga ditentukan koefisien swa-difusi sebagai fungsi temperatur, $D_{\alpha\alpha}(T)$ menggunakan rumusan Arrhenius, yaitu.

$$D_{\alpha\alpha}(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

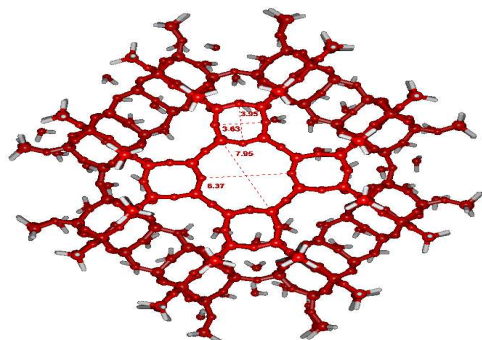
Dimana E_d energi aktivasi difusi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

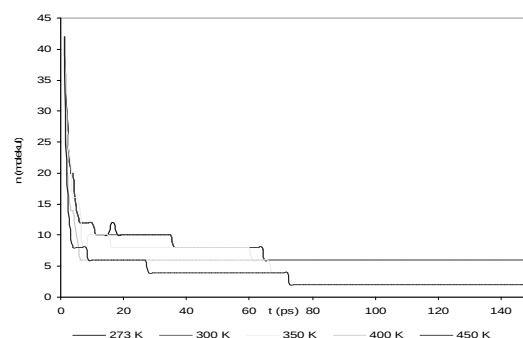
Satu molekul silicalite dibuat dari 4 unit sel. Satu unit sel berukuran 19 Å x 19 Å x 19 Å. Sebanyak 50 molekul air ditempatkan secara acak pada struktur molekul silicalite dengan teknik docking. Setelah dilakukan optimasi struktur volume silicalite menjadi 20050 Å³ dan mempunyai luas rongga terbesar 7,95 Å x 6,37 Å dan terkecil kecil 3,95 Å x 3,63 Å.

Setelah dioptimasi dilakukan simulasi untuk beberapa variasi temperatur. Menggunakan data energi total dan energi potensial sebagai kontrol dihasilkan bahwa simulasi selesai pada saat waktu mencapai 100 ps. Namun simulasi

diteruskan sampai lebih dari 150 ps. Hasil simulasi digambarkan pada grafik 1. Peningkatan temperatur mempercepat keluarnya molekul air dari rongga. Namun pada akhirnya hanya terdapat dua sampai enam molekul yang terlibat dalam kontak jarak dekat, yaitu dibawah 5 Å (walaupun interaksi antar molekul dapat ditiadakan bila telah berjarak lebih dari 12,3 Å). Molekul-molekul tersebut berada di sekitar pusat rongga berukuran besar dan cukup stabil bertahan pada posisi tersebut. Pada posisi tersebut molekul air tidak mengalami tolakan keluar rongga sebagai sifat hidrofob dari silicalite. Molekul air yang berada lebih dekat dengan permukaan mengalami tolakan keluar rongga. Struktur hasil optimasi (Gambar 1) memperlihatkan molekul air lebih dominan berada pada posisi lebih dekat dengan permukaan. Sedikit fluktuasi terjadi pada temperatur yang lebih rendah 273 K, 300 K dan 350 K, dimana molekul air yang sebelumnya sudah mulai ditolak keluar dapat ditarik kembali ke dalam rongga. Hal ini disebabkan karena adanya ikatan hidrogen diantara molekul air. Namun agitasi termal selanjutnya dapat merusak ikatan tersebut.

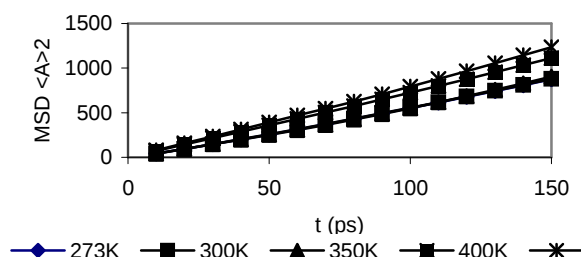


Gambar 1. Hasil optimasi struktur 50 molekul air dan molekul tunggal silicalite

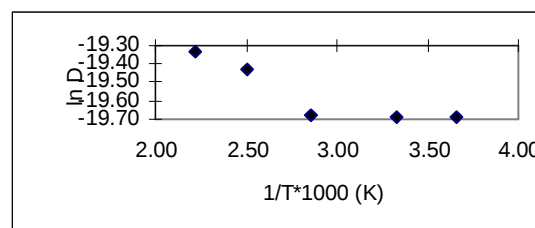


Grafik 1. Jumlah molekul air yang termasuk dalam kontak jarak pada beberapa variasi temperatur.

Data pada grafik 2 kemudian digunakan untuk menghitung koefisien swa-difusi dari molekul air dalam silicalite dengan menggunakan hubungan Einstein dan Green-Kubo dan dari grafik 3 ditentukan energi aktivasi difusi dengan menggunakan rumusan Arrhenius. Hasil perhitungan ditampilkan pada tabel berikut.



Grafik 2. Nilai tengah perubahan kedudukan beberapa spesies pada beberapa variasi temperatur.



Grafik 3. Hubungan antara logaritma koefisien difusi dan temperatur

Tabel 1. Koefisien difusi pada beberapa variasi temperatur

Temperatur	D, 10^{-9} m ² /s
273	2,81
300	2,82
350	2,84
400	3,65
450	4,02

Tidak ada perubahan yang cukup besar terhadap nilai tengah perubahan kedudukan (MSD) pada temperatur 273 K – 350 K. Hasil pengukuran koefisien swa-difusi (tabel 1) memperlihatkan perbedaannya hanya sekitar 0,01 – 0,02 Å²/ps. Pada proses difusi terdapat tiga tahapan yang berkaitan dengan gerak molekul. Tahapan awal disebut dengan gerak bebas tabrakan dimana nilai $MSD \propto \Delta t^2$; tahan kedua gerak lanjut dimana $MSD \propto \Delta t^c$ ($1 < c < 2$); gerak tempo lama dimana $MSD \propto \Delta t$. Pada nilai kemiringan yang lebih kecil (pada grafik 2. kemiringan untuk variasi temperatur; 273 K, 300 K dan 350 K berturut-turut bernilai 5,96; 6,14 dan 5,98) Gerak bebas tabrakan berlangsung sampai 20% dari keseluruhan waktu yang dipakai untuk simulasi, dan masing-masing 40% untuk dua tahapan selanjutnya. Dengan demikian proses transfer energi yang terjadi dari sistem ke molekul air berlangsung cepat sehingga selanjutnya gerak yang dilakukan untuk berdifusi relatif terbatas. Plot untuk variasi temperatur pada grafik 1 memperlihatkan adanya gejala di atas ditandai dengan adanya fluktuasi total molekul air yang terlibat dalam kontak jarak dekat dan adanya pengurangan secara bertahap jumlah molekul air yang terlibat dalam kontak jarak dekat. Pada temperatur 400 K nilai swa-difusi mulai menunjukkan perbedaan yang cukup besar. Kemiringan pada variasi temperatur 400 K adalah sebesar 7,41. Pada keadaan ini, gerak bebas tabrakan berlangsung lebih lama mencapai 60% dari keseluruhan waktu yang disediakan dan masing-masing 20% untuk tahapan selanjutnya. Plot temperatur 400 K pada grafik 1 memperlihatkan gejala yang terjadi pada disepanjang tahapan tersebut. Pada temperatur ini transisi antar tahapan

berlangsung mulus ditandai dengan absennya gejala penurunan jumlah molekul yang terlibat dalam kontak jarak dekat. Pada temperatur yang lebih tinggi, 450 K, kemiringan dari plot grafik menunjukkan nilai yang lebih besar, yaitu 8,22. Nilai ini menunjukkan bahwa gerak bebas tabrakan berlangsung lebih lama, sekitar 50% sampai 80%. Sisanya, sampai 50% terjadi tahapan gerak lanjut tanpa dilanjutkan dengan tahapan gerak tempo lama.

Data kontak jarak dekat memperlihatkan keberadaan tahapan-tahapan tersebut. Sekitar 75 ps pertama sistem memberikan energinya kepada molekul-molekul air untuk aktif bergerak. Berkaitan dengan pemberian energi, kemudian dilakukan perhitungan untuk nilai energi aktivasi difusi. Plot nilai $\ln D$ vs $1/T$ pada grafik 3 tidak dapat dibentuk menjadi satu garis lurus, dengan demikian pada rentang temperatur 273 K – 450 K terdapat dua nilai energi aktivasi. Nilai energi aktivasi pada temperatur 273 K – 350 K lebih rendah dibandingkan dengan nilai energi aktivasi 350 K – 450 K. Tabel berikut ini menampilkan hasil pengolahan data dari grafik 3.

Tabel 2. Energi aktivasi untuk dua rentang temperatur

Rentang Temperatur	slope	Ed, kJ/mol
273 K - 350 K	-0.013	0.11
350 K - 450 K	-0.560	4.66

Menurut Fleys, energi aktivasi untuk difusi terbagi atas energi aktivasi untuk rotasi dan energi aktivasi untuk translasi. Maka dengan demikian, pada temperatur rendah energi aktivasi hanya digunakan untuk rotasi, sebaliknya pada temperatur tinggi juga terdapat energi aktivasi untuk translasi. Namun, bila dihubungkan dengan grafik 1, dimana terdapat difusi ditandai dengan adanya pengurangan jumlah molekul air yang terlibat dalam kontak jarak dekat. Hal ini mungkin disebabkan karena adanya vibrasi dari silicalite. Menurut Demontis, 1992 [3] difusi

pada temperatur rendah disebabkan karena bantuan dari vibrasi molekul indung (dalam penelitian ini, silicalite). Untuk menstabilkan difusi tersebut diperlukan ikatan hidrogen (yang tidak diamati dalam penelitian ini). Namun, karena silicalite bersifat hidrofob, ikatan hidrogen tersebut putus. Kurangnya ikatan hidrogen akan menyebabkan proses difusi berlangsung lebih mudah.

KESIMPULAN

Adanya keterkaitan dan dukungan antara beberapa parameter (jumlah molekul air dalam kontak jarak dekat, nilai tengah perubahan kedudukan, konstanta swa-difusi dan energi aktivasi untuk difusi) yang digunakan dalam penelitian menghasilkan jawaban yang cukup memadai dalam menjelaskan dinamika yang terjadi pada sistem air dalam silicalite pada beberapa variasi temperatur. Walaupun tidak dibahas dalam tulisan ini, nilai swa-difusi air pada temperatur 273 K cukup mendekati dengan nilai yang didapatkan secara eksperimental.

DAFTAR PUSTAKA

1. Fleys, M. 2003, Thesis: Water behavior in hydrophobic porous materials. Comparison between Silicalite and Dealuminated zeolite Y by Molecular Dynamic Simulations, Worcester Polytechnic Institute.

2. Thompson, RW.; McGimpsey, WG.; Gatsonis, NA.; 2003, NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference: NIRT, Experimental and Computational Investigations of Fluid Properties and Transport Phenomena in Nanodomains with Controlled Surface Properties, Worcester Polytechnic Institute.
3. Demontis, P. 1992, Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites: Molecular Dynamics Studies on Zeolites, pg. 79 - 132, Academic Press Ltd., San Diedo.
4. Pickett, SD.; Nowak, AK.; Thomas, JM.; Peterson, BK.; Swift, JFP.; Cheetham, AK.; den Ouden, CJJ.; Smit, B.; Post, MFM.; 1990, J. Phys. Chem.: Mobility of Adsorbed Species in Zeolites: A Molecular Dynamics Simulation of Xenon in Silicalite, 94, pg. 1233-1236, ACS.