

Sambutan Ketua APTEKINDO



Atas nama Pengurus Asosiasi Pendidikan Tinggi Teknik Kimia Indonesia –APTEKINDO kami menyampaikan Selamat Datang di Bandung kepada segenap Pembicara Utama, Penyaji Makalah, Peserta Seminar, serta para Delegasi yang mewakili berbagai Jurusan / Program Studi Teknik Kimia di tanah air. Kita bertemu di Bandung untuk menjalankan agenda tiga tahunan dari APTEKINDO, yaitu Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia (SNTKI) dan Musyawarah Nasional.

Sesuai amanat dari Munas APTEKINDO tahun 2006 di Palembang, SNTKI dan Munas untuk tahun ini diselenggarakan di Bandung, bersamaan dengan Seminar Nasional Tahunan beberapa anggota APTEKINDO, yaitu Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo dari ITB, Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses dari Universitas Diponegoro, Seminar Nasional Teknologi Proses Kimia dari Universitas Indonesia, Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia dari Institut Teknologi Sepuluh Nopember, serta beberapa Seminar Nasional Teknik Kimia anggota APTEKINDO lainnya. Tema Seminar pada tahun ini adalah **Peran Teknik Kimia dalam Menjamin Ketahanan Pangan dan Energi Nasional**. Tema ini dipilih karena dengan bertambahnya populasi di tanah air dan makin terbatasnya sumber daya pertanian untuk tanaman pangan, maka perlu upaya terprogram dan terstruktur untuk menjamin ketersediaan pangan dan energi secara efisien dan berkelanjutan.

Pertemuan tiga tahun sekali ini sangat bermanfaat sebagai media komunikasi di antara para Peneliti maupun para pengelola Program Studi Teknik Kimia dari berbagai perguruan tinggi dan para praktisi di berbagai lembaga yang menggunakan hasil-hasil penelitian perguruan tinggi. Dengan adanya pertemuan ilmiah secara regular ini, Dosen, Mahasiswa, serta Alumni dapat membangun jaringan komunikasi yang kuat, sehingga standar akademik mau pun hasil penelitian dapat dimanfaatkan bersama untuk berbagai kepentingan.

Topik-topik Teknik Kimia yang sangat strategis perannya pada masa sekarang, akan dibahas pada Seminar ini, yaitu meliputi bidang-bidang Teknologi Keenergian, Termodinamika, dan Sistem Utilitas; Perancangan Pemodelan, dan Optimisasi Proses; Peristiwa Perpindahan, Unit Operasi Teknik Kimia, Teknologi Pengolahan Limbah; Teknologi Pemrosesan Makanan; Teknologi Bioproses dan Bioteknologi; serta bidang-bidang strategis lainnya. Pada Munas APTEKINDO, perwakilan dari Lembaga penyelenggara Program Studi Teknik Kimia, membahas berbagai masalah aktual yang berkaitan dengan pelaksanaan kurikulum Teknik Kimia serta membahas aspek keorganisasian APTEKINDO.

Kami menyampaikan terimakasih dan penghargaan yang tinggi kepada Para Sponsor yang telah memberikan dukungan finansial untuk penyelenggaraan Seminar dan Munas ini, kepada para Dosen Teknik Kimia dan Manajemen di Fakultas Teknologi Industri ITB yang telah berperan menjadi tuan rumah penyelenggaraan acara ini, kepada para anggota Panitia Pengarah yang berasal dari berbagai wilayah di tanah air, serta semua pihak baik pribadi maupun mewakili lembaga, yang telah membantu penyelenggaraan Seminar dan Munas Apekindo.

Selamat melaksanakan Seminar dan Musyawarah Nasional, untuk kemajuan bidang ilmu Teknik Kimia di Indonesia.

Dr. Sanggono Adisasmito
Ketua APTEKINDO

Kata Pengantar Ketua Panitia



Dalam rangka ikut membangun landasan dan pilar ilmu pengetahuan dan teknologi yang kokoh dan yang mencitrakan pengolahan sumber daya alam nasional, **Asosiasi Pendidikan Tinggi Teknik Kimia Indonesia – APTEKINDO**, menyelenggarakan **Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia – SNTKI** secara periodik setiap 3 tahun sekali sejak tahun 2003. Pada tahun 2009 ini, SNTKI diselenggarakan di Bandung dan mengusung tema **Peran Teknik Kimia dalam Menjamin Ketahanan Pangan dan Energi Nasional**. Pelaksanaan SNTKI 2009 merupakan simbiosis dari Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo (ITB), Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses (Undip), Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia (ITS), Seminar Nasional Teknologi Proses Kimia (UI), Seminar Teknik Kimia anggota APTEKINDO. Kegiatan SNTKI 2009 ini merupakan salah satu upaya untuk mendeseminasi karya-karya penelitian yang dilaksanakan di perguruan tinggi, lembaga penelitian, dan unit-unit penelitian di suatu institusi maupun industri di tanah air. Sebagai bagian yang tidak terpisahkan dari kegiatan penelitian, seminar telah terbukti memainkan peranan yang sangat penting dan merupakan corong dalam membuka wahana kontribusi peneliti, memperkaya khazanah pengetahuan, memberi media diskusi, mengemukakan perkembangan terbaru hasil-hasil penelitian, dan menjembatani kolaborasi lebih lanjut di antara peneliti, industriawan, pemerintah, dan pengguna lainnya. Seminar juga sangat penting dalam memandu perkembangan ilmu dan teknologi yang digali dari penelitian, memacu pertumbuhan riset berkualitas tinggi berdasarkan baku nasional maupun internasional, memacu peneliti untuk lebih aktif dan produktif dalam meningkatkan kualitas risetnya, dan mengilhami peneliti dalam membangun laboratorium yang kuat dan berkesinambungan untuk menghasilkan maha karya – maha karya kebanggaan bangsa yang dapat diterapkan untuk kemajuan masyarakatnya. Perlu disadari bahwa makin tinggi kadar teknologi yang diciptakan sendiri, makin baik kinerja operasi sistem industri dalam negeri dan makin leluasa masyarakat tersebut di dalam mempolakan dan mengarahkan perkembangan sistem teknologi dan industrinya. Hal ini berarti bahwa masyarakatnya memiliki kemerdekaan di dalam berteknologi dan berindustri.

Dokumen ini menampung kumpulan makalah yang disajikan dalam SNTKI 2009 yang berisi perkembangan hasil penelitian terbaru, pengetahuan dan pengalaman berharga yang dicapai dalam 3 tahun terakhir. Dokumen ini memuat 188 makalah yang ditulis oleh lebih dari 300 penulis. Semua makalah yang dikirimkan ke SNTKI 2009 telah ditinjau oleh panitia dan disajikan dalam SNTKI 2009.

Panitia berharap bahwa buku ini dapat memberikan sebuah *platform* dan barometer untuk mempromosikan keunggulan hasil-hasil penelitian kita dan menjadi sebuah lokomotif untuk mendorong pembentukan jejaring kerjasama penelitian sebagai gaya dorong untuk membangun bangsa.

Panitia menyampaikan apresiasi yang tinggi kepada seluruh penyaji makalah lisan, makalah poster, peserta seminar, sponsor, dan pihak-pihak yang ikut membantu kelancaran kegiatan ini.

Bandung, Oktober 2009

Dr. Yogi Wibisono Budhi
Ketua Panitia Pelaksana SNTKI 2009

Susunan Panitia

Panitia Pengarah

Abdullah (UNDIP)
Farida Ali (UNSRI)
IGBN Makertihartha (ITB)
Marwan (UNSYIAH)
Sanggono Adisasmito (Ketua APTEKINDO)
Suryo Purwono (UGM)
Swastanti Brotowati (Politeknik Negeri Ujung Pandang)
Tri Widjaja (ITS)
Widodo Wahyu Purwanto (UI)

Panitia Pelaksana

Ketua	:	Yogi Wibisono Budhi
Wakil Ketua	:	Marsha Francinne
Sekretaris	:	Nina Nurchaeni Sri Baardianti A.M.
Koordinator Program	:	I Dewa Gede Arsa Putrawan Novita Saraswati
Koordinator Dana	:	Ronny Purwadi Stephanie Liana Utami Sutoko
Koordinator Logistik	:	Dendy Adityawarman Erick Saul

Daftar Isi

Kata Sambutan Ketua APTEKINDO

Kata Pengantar Ketua Panitia

Susunan Panitia

Daftar Isi

Teknologi Keenergian, Termodinamika, dan Sistem Utilitas (ETU)

No	Judul Artikel/Pengarang	Halaman
ETU-01	Pemodelan Proses Pencairan Batubara Menggunakan CFD (<i>Software FLUENT 6.3</i>) (Novia, Lia Cundari, SD Sumbogo Mukti, dan Muhammad Faizal)	ETU01-1
ETU-02	Simulasi Pengeringan Batubara Muda dengan Metode Rangkaian Pori pada Kondisi Isothermal (Anton Irawan dan Indar Kustiningsih)	ETU02-1
ETU-03	Studi Karakteristik Desulfurisasi Batubara Aceh dengan Adsorben Alami Berbasis Kalsium (Asri Gani, Mahidin, Andrea K. Dewi, dan Listya Wati)	ETU03-1
ETU-04	Study Eksperimental Aliran Gas Liquid dalam Mikroreaktor (Aloysius Yuli W.)	ETU04-1
ETU-05	Acid Pre-Treatment terhadap Minyak Biji Karet untuk Pembuatan Biodiesel (Dwi Ardiana Setyawardhani dan Sperisa Distantina)	ETU05-1
ETU-06	Degradasi Gliserol dengan Proses Batch menggunakan Gelombang Micro (Lailatul Qadariyah, Mahfud, Novita D, dan Cempaka D. S.)	ETU06-1
ETU-07	Efek Kualitas Minyak Jelantah Terhadap Harga Proses Produksi dan Kualitas Biodiesel (Maharani Dewi Solikhah, Imam Paryanto, dan Bina Restituta Barus)	ETU07-1

- ETU-08 **Inovasi Produksi Biodiesel Secara Kontinyu dengan *Reactive Distillation*** ETU08-1
(Aloysius Yuli W.)
- ETU-09 **Kajian Awal Korosi Baja Karbon dan Baja Tahan Karat Oleh Biodiesel** ETU09-1
(Isdiriyani M. Nurdin, Murni Sugestyna, dan Devi)
- ETU-10 **Konversi Gliserol menjadi Energi Alternatif melalui Reaksi Hidrotermal dan Sonokimia** ETU10-1
(Shofiyya Julaika, Sumarno, Lailatul Qadariyah, dan Mahfud)
- ETU-11 **Pembuatan Biodiesel dari Minyak Biji Alpukat (*Persea gratissima*) dengan Proses Transesterifikasi** ETU11-1
(H. M. Rachimoallah, Kartika Yeni L., dan Riska Prawitasari)
- ETU-12 **Pembuatan Biodiesel dari Minyak Biji Bunga Matahari** ETU12-1
(Rudi Hartono, Heri Heriyanto, Jayanudin dan Arnes S.)
- ETU-13 **Pembuatan Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas dengan Proses *Catalytic Cracking*** ETU13-1
(Luqman Buchori dan Widayat)
- ETU-14 **Produksi Biodiesel Secara Non-Katalitik dalam Reaktor Kolom Gelembung dengan Prinsip Distilasi Reaktif** ETU14-1
(Joelianingsih, Tatang H. Soerawidjaya, Armansyah H. Tambunan, dan Kamaruddin Abdullah)
- ETU-15 **Reaksi Dekarboksilasi Minyak Jarak Pagar Untuk Pembuatan Hidrokarbon Setara Fraksi Diesel dengan Penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$** ETU15-1
(Setiadi dan Andres Suranto)
- ETU-16 **Sintesis Biodiesel dari Minyak Nabati melalui Rute Non Alkohol secara Kontinyu menggunakan *Candida rugosa* lipase** ETU16-1
(Heri Hermansyah, Rita Arbianti, dan Ahmad Waffa)
- ETU-17 **Efektivitas Kombinasi Proses Perendaman dengan Amoniak dan Asam pada Pengolahan Awal Biomassa sebagai bahan Mentah Pembuatan Bioetanol** ETU17-1
(Silvi Octavia, Tatang Hernas Soerawidjaja, dan Ronny Purwadi)
- ETU-18 **Pengaruh Perbandingan Berat Solid terhadap Glukosa Terbentuk pada Hidrolisis Bonggol Pisang untuk Pembuatan Bioetanol** ETU18-1
(Sri Rahayu Gusmarwani, M. Sri Prasetyo Budi, Wahyudi Budi Sediawan, dan Muslikhin Hidayat)

- ETU-19 **Biogas Production Kinetic from Cow Manure using Liquid Rumen As Inoculum** ETU19-1
(Budiyono, I. N. Widiassa, S. Johari, dan Sunarso)
- ETU-20 **Pengaruh *Hydraulic Retention Time* (HRT) dan Sirkulasi terhadap Produksi Biogas dalam Digester Anaerob** ETU20-1
(Muchayat, Nonot Soewarno, Aulia Bachtiar, dan Lintang Retno P.)
- ETU-21 **Pengolahan Sampah Organik untuk Memproduksi Biogas Sebagai Energi Terbarukan** ETU21-1
(Nonot Soewarno, Abas Sato, dan Muchayat)
- ETU-22 **Produksi Biogas dari Jerami Padi dengan Penambahan Kotoran Kerbau** ETU22-1
(Rudi Hartono dan Teguh Kurniawan)
- ETU-23 **Analisis Kinerja Lingkungan Pilihan Pengelolaan Sampah untuk Energi : Suatu Studi *Life Cycle Assessment*** ETU23-1
(Made Gunamantha, Chafid Fandeli, Shalihuddin Djalal Tandjung, dan Sarto)
- ETU-24 **Efisiensi dan Efektifitas Produk Briket Sampah Dengan Pengembangan Alat *Pressing*** ETU24-1
(Tri Poespowati)
- ETU-25 **Pemanfatan Sampah Organik Sebagai Bioenergi Serta Pemurnian Gas Hasil Produksi dengan Teknik Adsorpsi untuk Mendapatkan Sumber Energi Alternatif** ETU25-1
(Ramli Thahir, Alwathan, dan Fitriyana)
- ETU-26 **Pengaruh Penambahan Fungi dalam Proses Pretreatment Tandan Kosong Kelapa Sawit Menjadi Sumber Energi Terbarukan** ETU26-1
(Sri Rachmania Juliastuti dan Nuniek Hendrianie)
- ETU-27 **Pengaruh Perbedaan Bakteri dan Nutrien Terhadap Penurunan Konsentrasi Cr(Vi) di Tanah Menggunakan Metode *Slurry Phase Bioremediation*** ETU27-1
(Sandy Budihartono, Felycia Edi Soetaredjo, Laurentia Eka Setiawan, Nancy Dian Nugraheni dan Raymond Prawira Adinugraha)
- ETU-28 **Ebulliometer Sederhana Untuk Pengukuran Tekanan Uap Campuran Alkohol-Isooctane Secara Akurat** ETU28-1
(Ignatius Gunardi, Rama Oktavian, Vika Amidelsi, dan Gede Wibawa)

- ETU-29 **Liquid-Liquid Equilibrium Ternary System for Water + Propanoic acid + Methyl ethyl ketone** + ETU29-1
(Endarto Yudo)
- ETU-30 **Minimum Miscibility Pressure Estimation in Enhanced Oil Recovery by the Multiple Mixing Cell Method** ETU30-1
(T. Walmiki Samadhi, Hertanto Adidharma, dan Sugata P. Tan)
- ETU-31 **Pengukuran Kesetimbangan Uap-Cair untuk Sistem Air-Trietilen Glikol pada Tekanan 200, 400, dan 600 mmHg** ETU31-1
(Kuswandi, Dedy Rahadian, dan Vidya Putra)
- ETU-32 **Pengukuran Konstanta Henry dan Koefisien Transfer Massa dengan Metode Diferensial** ETU32-1
(Suhartono, Herri Susanto, Dwiwahju Sasongko, dan Azis Trianto)
- ETU-33 **Pengukuran Kelarutan Solven Kompleks dalam Larutan Polimer Menggunakan Metode *Quartz Crystal Microbalance*** ETU33-1
(Gede Wibawa, Anna Khoiroh, Grastayana Suki, Dicky Afrizal, dan Kuswandi)
- ETU-34 **Proses Pirolisis Katalisis dari Ban Bekas Menjadi Bahan Bakar Cair** ETU34-1
(Faleh Setia Budi, Didi Dwi Anggoro)
- ETU-35 **Perengkahan Katalitik Asam Oleat Untuk Menghasilkan *Biofuel* Menggunakan HZS5 Sintesis** ETU35-1
(Nurjannah, Irmawati, Achmad Roesyadi, Danawati)
- ETU-36 **Pengukuran Tekanan Uap Sistem Terner Ethanol – n-butanol – Isooctane Menggunakan *Inclined Ebulliometer*** ETU36-1
(Gede Wibawa, Zul Akbar AP, Agung Rasmito, Hyung Woo Lee dan Kuswandi)
- ETU-37 **Thermodynamic Modelling on Grate Combustion of Mixed Palm Shell and Empty Bunch Fuel in a Steam Boiler** ETU37-1
(Yazid Bindar dan Helen Adelina)
- ETU-38 **Perbandingan Proses Pembuatan Biodiesel didalam Reaktor *Batch* dan *Fixed Bed Reaktor* dengan Katalis Padat Alumina Berbasis Logam** ETU38-1
(Susila Arita)

- ETU-39 **Pengaruh Tahapan Proses Pembuatan Biodiesel terhadap Penurunan Persentase *Free Fatty Acid*** ETU39-1
(Susila Arita, Fitri Hadiyah, dan Leily Nurul K)

P eristiwa Perpindahan dan Unit Operasi Teknik Kimia (OTK)

No	Judul Artikel/Pengarang	Halaman
OTK-01	Destabilisasi Sistem Emulsi Detol-Asphaltene-Resin Menggunakan Agen Pendemulsi Methyl-trioctyl Ammonium Chloride (Bambang Pramudono)	OTK01-1
OTK-02	Simulasi Pengaruh Ukuran Partikel dalam Gasifikasi Batubara Kualitas Rendah Berbasis <i>Computational Fluid Dynamics</i> (CFD) (Tantular Nurtono, Nuur Faridatun Hasanah, Ida Meipurwati, Susianto, dan Sugeng Winardi)	OTK02-1
OTK-03	Studi Penggunaan Membran Berslot untuk Memproduksi Emulsi Minyak / Air (Putu Doddy Sutrisna, Ester Susanti, dan Debby Mariana)	OTK03-1
OTK-04	Pengaruh Bentuk Partikel Terhadap Laju Pengeringan (Salman Al Rasyid, Raditya Caisaryanto, Margono, Ali Altway, Kuswandi, dan Susianto)	OTK04-1
OTK-05	Penyisihan Oksigen Terlarut dari Air Melalui Kontaktor Membran Serat Berongga dengan Proses Vakum dan Gas Penyapu (Sutrasno Kartohardjono, Immanuel Kharisma dan Peter)	OTK05-1
OTK-06	Perpindahan Massa pada Ekstraksi Asbuton dengan Pelarut Kerosin (Indah Dwinurwulan, Diana Puspasari Ongkokusumo, Halimi, Ali Altway, Kusno Budhikarjono, dan Susianto)	OTK06-1
OTK-07	Studi Perpindahan Massa pada Ozonasi dengan Gelembung Mikro (Eva F. Karamah, Setijo Bismo, dan Letti Annasari)	OTK07-1
OTK-08	Purifikasi Bioethanol dari Rumput Gajah dengan Distilasi Batch (Ni Ketut Sari)	OTK08-1
OTK-09	Formulasi Empirik Kinerja Proses Absorpsi CO₂ oleh Larutan KOH dalam Kolom Pancaran Gelembung (<i>Bubble Jet Column</i>) (Dijan Supramono, Setiadi, Venessia Wijaya, dan Sukirno)	OTK09-1

- OTK-10 **Mengatasi Problem Turunnya *Purity CO₂ Outlet Stripper* di Unit *CO₂ Removal Ammonia Kalti3*** OTK10-1
(Manik Priandani, Muhlis Ahmadi, dan Alvina Elysia)
- OTK-11 **Pengaruh Konfigurasi *Liquid Jet Flow* Kolom Gelembung Terhadap Kemampuan Absorpsi Gas CO₂** OTK11-1
(Setiadi, Nur Istiqomah, Dijan Supramono, dan Sukirno)
- OTK-12 **Transfer Massa Gas-Cair pada Proses Absorpsi Komponen Tar dalam Minyak** OTK12-1
(Wusana Agung Wibowo, Suhartono, dan Herri Susanto)
- OTK-13 **Pembentukan Tetes pada Kontak Cair - Cair dalam Kolom Isian** OTK13-1
(Mubiar Purwasasmita, Danu Ariono, Dwiwahju Sasongko dan Priyono Kusumo)
- OTK-14 **Pemungutan Krom Valensi III dalam Limbah Cair dengan Larutan NaOH dan Ca(OH)₂** OTK14-1
(Panut Mulyono dan Endang Susiani)
- OTK-15 **Pengembangan Model Ekstraksi Cair-Cair dalam Kolom Isian** OTK15-1
(Danu Ariono, Mubiar Purwasasmita, Dwiwahju Sasongko, dan Priyono Kusumo)
- OTK-16 **Perubahan Distribusi Ukuran Tetesan dalam Kolom Isian** OTK16-1
(Danu Ariono, Mubiar Purwasasmita, Dwiwahju Sasongko, dan Priyono Kusumo)
- OTK-17 **Improving Performance of Low Pressure Reverse Osmosis Systems by Intermittent Autoflushing** OTK17-1
(I Nyoman Widiassa, N. Sinaga, dan D. Ariyanti)
- OTK-18 **Aktivasi *Bagasse Fly Ash (BFA)* untuk Adsorpsi Cu (II) Secara *Batch* dan Kontinyu : Eksperimen dan Pemodelan** OTK18-1
(Avisia Yunita dan Agus Prasetya)
- OTK-19 **Pemodelan Perpindahan Massa pada Ekstraksi Asbuton dengan Pelarut Kerosin** OTK19-1
(Novi Akbar, Yulia Rachmawati, Ali Altway, Kusno Budhikarjono dan Susianto)
- OTK-20 **Dehidrogenasi Isopropil Alkohol untuk Produksi Hidrogen dan *Octane Booster*** OTK20-1
(Azis Trianto, Erwan Yonata dan Stephanus)

Pengembangan Material dan Membran (PMM)

No	Judul Artikel/Pengarang	Halaman
PMM-01	Pengaruh Pelarut Terhadap <i>Swelling</i> pada Kontraktor Membran untuk Pemisahan CO₂ dari Gas Alam (Yeni Rahmawati, I Gede Wenten, Charisma Pringga W., dan Mubiar P.)	PMM01-1
PMM-02	Preparation of Porous Hyaluronic Acid Particle with Outer Diameter- and Pore size-controllable using Template-driven Self-assembly Technique via spray routes (Asep Bayu Dani Nandiyanto, Widiyastuti, Ferry Iskandar, dan Kikuo Okuyama)	PMM02-1
PMM-03	Penambahan Aditif Sabut Kelapa pada Pemrosesan <i>Foam</i> Plastik Mikroseluler Polipropilena dengan Nitrogen Superkritis (Prida Novarita T., Retno S.Wilujeng, Danny S. Utomo, Yeni Rahmawati, Sumarno)	PMM03-1

Perancangan, Pemodelan, dan Optimisasi Proses (PPO)

No	Judul Artikel/Pengarang	Halaman
PPO-01	Optimasi Metode Pengambilan Kembali Logam Nikel dari <i>Spent Catalyst</i> NiO/Al₂O₃ menggunakan Kitosan dari Cangkang Rajungan Sebagai Adsorben (Yuliusman dan Ameria)	PPO01-1
PPO-02	Dinamika Tetes Ekstraksi Cair-Cair dalam Kolom Isian dan Tanpa Isian (Agus Mirwan dan Danu Ariono)	PPO02-1
PPO-03	Inovasi <i>Super-Steam Distillation</i> pada Isolasi Minyak Cengkeh untuk Minimasi Kebutuhan Energi (Sutijan, Arief Budiman, dan Arie Yohanes)	PPO03-1
PPO-04	Distilasi Terpadu untuk memisahkan Campuran Azeotrop Etanol-Air (Rastel Sitinjak, Andri Hariagung, Hakun Wira WAP, Gede Wibawa, dan Ali Altway)	PPO04-1

- PPO-05 **Evaluasi *Furnace Tipe Box*, Sebagai Proyeksi Perhitungan *Design Furnace Tipe Silinder Vertikal Terhadap Kebutuhan Jumlah Tube dan Diameter dengan Kapasitas Produksi 3800 Barrel/hari di Pusdiklat Migas Cepu*** PPO05-1
(Zakiyah Irfin, Eri Fradikta, dan Rahman Basuki)
- PPO-06 **Evaluasi Model Keseimbangan Uap-cair Sistem Karbon Dioksida dalam Pelarut Alakanolamin** PPO06-1
(Yansen Hartanto dan Tri Partono Adhi)
- PPO-07 **Kajian Implementasi Teknik Penyepakatan Data pada Kolom Distilasi: Studi Kasus Kolom De-Propanizer di Pabrik LPG PT XYZ** PPO07-1
(Nugroho Wibisono dan Tri Partono Adhi)
- PPO-08 **Kelakuan Dinamik Konverter Katalitik pada Kondisi Hot-Run untuk Oksidasi CO** PPO08-1
(Yogi Wibisono Budhi dan M. Habibi)
- PPO-09 **Minimisasi Kapasitas Pengolahan Air Limbah dengan *Water Pinch Analysis* pada Industri *Pulp* dan Kertas** PPO09-1
(Sri Wahyuni, Afroh Mas'udi, Ellina S. Pandebesie, Musfil A.S., dan Renanto H.)
- PPO-10 **On The Level of Transient Elementary Reaction Steps to Investigate the Dynamic Behaviour of the Catalytic Converter for Abatement of CO** PPO10-1
(Yogi Wibisono Budhi, Sri Baardianti A. M., dan Wiwin Lukman Febrianto)
- PPO-11 **Optimasi Proses Sulfonasi Lignin Isolat Menjadi Natrium Lignosulfonat Menggunakan Metode Permukaan Respon / *Response Surface Method*** PPO11-1
(Ismiyati)
- PPO-12 **Pemodelan dan Simulasi Proses *Start-up* Reaksi Oksidasi Katalitik Uap Bensin pada *Reverse Flow Reactor*** PPO12-1
(Profiyanti H. Suharti, Yogi Wibisono Budhi, dan Yazid Bindar)
- PPO-13 **Pemodelan dan Simulasi Reaktor Membran Berbasis Pd/Ag untuk *Water Gas Shift Reaction*** PPO13-1
(Hari Ronaldo dan Yogi Wibisono Budhi)

- PPO-14 **Simulasi Pengeringan Batubara Muda dengan Metode Rangkaian Pori pada Kondisi Isothermal** PPO14-1
(Bambang Galung Susanto, Wahyudi B. Sediawan, Akbar Surya Laksamana, dan Ronny)
- PPO-15 **Pemodelan *Rotary Kiln* pada Produksi Besi Spons** PPO15-1
(Yazid Bindar, Anton Irawan, dan Teguh Kurniawan)
- PPO-16 **Pendekatan Numerik untuk Menguji Kestabilan Solusi Tunak pada Konverter Katalitik** PPO16-1
(Yogi Wibisono Budhi, Aang Nuryaman, dan Agus Yodi Gunawan)
- PPO-17 **Pengaruh Dinamika Gas Umpan Terhadap Kinerja *Reverse Flow Reactor* untuk Pengolahan Emisi Gas Metana di Stasiun Kompresor** PPO17-1
(M. Effendy, Yogi W. Budhi, Yazid Bindar, dan Subagjo)
- PPO-18 **Pengembangan Model Ono-Kondo (OK) untuk Memprediksi Kapasitas Adsorpsi Gas Tekanan Tinggi** PPO18-1
(Mahmud Sudibandriyo)
- PPO-19 **Pengendalian *Crude Distillation Unit* (CDU) dengan Model *Predictive Control* (MPC)** PPO19-1
(Herdyan Aswin, Faris Aji, dan Renanto)
- PPO-20 **Pengendalian Temperatur Outlet *Hot Stream* pada *Cooling Water Network* (CWN) dengan Model *Predictive Control* (MPC)** PPO20-1
(Resti Afiadinie, Irna Herawati, dan Renanto)
- PPO-21 **Permodelan Perpindahan Massa pada Proses Pengeringan Limbah Padat Industri Tapioka di dalam *Tray Dryer*** PPO21-1
(Aulia Agus Kurniady, Nidia Rachma Setiyajyantri, Susianto, dan Kusno Budhikarjono)
- PPO-22 **Simulasi *Falling Film Evaporator* dengan Sistem *Black Liquor-Udara*** PPO22-1
(Gallilea Tanjung, Reino Arif Perdana S., Ali Altway, Kusno Budhikarjono dan Susianto)
- PPO-23 **Simulasi Kinerja Reaktor dan Regenerator Unit FCC dengan *Software HYSYS*** PPO23-1
(I Gede Dharma Susila, Yan Dwi Septadi, Musfil A.S., dan Renanto)

PPO-24	Simulasi <i>Recovery CO₂</i> dari Gas Sintesa Dengan Absorben K_2CO_3 dan Katalis DEA dalam <i>Packed Column</i> (Sanita Sari, Lela Kumalasari, Ali Altway dan Susianto)	PPO24-1
PPO-25	Study of Expert System Application for Troubleshooting in Alkanolamine Process (Pradana Sandi Sutanto dan Tri Partono Adhi)	PPO25-1
PPO-26	The Optimization of Reverse Flow Reactor for Treating Methane Emission from Natural Gas Compressor Station (M. Effendy, Yogi W. Budhi, Yazid Bindar, dan Subagjo)	PPO26-1
PPO-27	Visualisasi Pola Aliran dan Pengembangan Model Analisa Pencampuran Partikel Padat dengan Menggunakan <i>Orbiting Screw Mixer</i> untuk <i>Slow Release Urea</i> (Semuel Pati Senda, Renanto Handogo, Achmad Roesyadi, dan Wahono Sumaryono)	PPO27-1

Rekayasa Sistem Proses dan Produk (SPP)

No	Judul Artikel/Pengarang	Halaman
SPP-01	Pembuatan Karbon Aktif dari Tongkol Jagung dan Aplikasinya dalam Pemisahan Campuran Etanol dan Air (Yuliusman dan Arif Rahman)	SPP01-1
SPP-02	Analisa Sifat Mekanik Poliester / Bentonit Nanokomposit (Teuku Rihayat)	SPP02-1
SPP-03	<i>Blending</i> Akrilonitril Butadien Stiren dengan Polieter-eter keton Tersulfonasi untuk Sel Bahan Bakar Metanol Langsung (Sri Handayani dan Eniya Listiani Dewi)	SPP03-1
SPP-04	Ceramic Armor Will Be Replaced By Composite Armor Very Soon (Soeyatno)	SPP04-1
SPP-05	Identifikasi Steroid Teripang Pasir (<i>Holothuria scabra</i>) Indonesia (Sarifah Nurjanah, E Gumbira-Sa'id, Khaswar Syamsub, Suprihatin, ETTY Riani, dan Muhammad Hanafi)	SPP05-1
SPP-06	Karbon <i>Nanotube</i> dari Limbah Cair Pabrik Alkohol dengan Metode <i>Chemical Vapor Deposition</i> (Adrian Nur)	SPP06-1
SPP-07	Mekanisme Pembentukan Nanopartikel <i>Magnetite</i> Secara	SPP07-1

Elektrokimia

(Fauziatul F., Heru Setyawan, Sugeng Winardi, dan Widiyastuti)

- SPP-08 **Metode Regenerasi Silica Gel di Modifikasi Soxhlet Ekstraktor** SPP08-1
(Aloysius Yuli W.)
- SPP-09 **Mikronisasi Komposit Zat Aktif Terapeutik-Polimer dengan Teknologi *Supercritical Anti Solvent* (SAS)** SPP09-1
(Warlinda Eka Triastuti, Hendri Evan Setiawan, David Siahaan, Firman Kurniawansyah, dan Sumarno)
- SPP-10 **Pembuatan dan Karakterisasi Ampo Terpilar Besi Oksida serta Aplikasinya untuk Menyerap Methyl Violet dalam Air** SPP10-1
(Yuliani H. R., Imam Prasetyo, Agus Prasetya, dan Kartika U.)
- SPP-11 **Pembuatan Karbon Aktif dari Limbah Kulit Singkong UKM Tapioka Kabupaten Pati** SPP11-1
(Suherman, Ikawati, dan Melati)
- SPP-12 **Pembuatan Partikel *Hidroxy Apatite* (HA) dengan Proses *Flame Sintesis*** SPP12-1
(Widiyastuti, Tantular Nurtono, Warsito, Adhi Setiawan, dan Sugeng Winardi)
- SPP-13 **Pengaruh *Filler Carbon Black* terhadap Sifat dan Morfologi Komposit *Natural Rubber* / PolyPropylene** SPP13-1
(Bahruddin, Ida Zahrina, dan Said Zul Amraini)
- SPP-14 **Penggunaan Sodium Lauryl Sulfat dalam *Enhanced Oil Recovery*** SPP14-1
(Lienda Handojo, Adam Maulana Musthafa, dan Fadjar)
- SPP-15 **Peningkatan Kemampuan Photokatalitik-Sinar Tampak Tungsten Oksida dengan Rekayasa Nanopartikel** SPP15-1
(Agus Purwanto, Hendri Widiyandari, Darmawan Hidayat, dan Kikuo Okuyama)
- SPP-16 **Perbandingan Aktivitas Antioksidan Ekstrak Etanol Daun Simpur (*Dillenia indica*) dari Berbagai Metode Ekstraksi dengan Uji ANOVA** SPP16-1
(Tania Surya Utami, Rita Arbianti, Rini R., dan Ahmad Reza)
- SPP-17 **Proses Mikroenkapsulasi Minyak Nabati dengan Resin Urea-Formaldehid** SPP17-1
(Rochmadi, Agus Prasetyo, dan Wahyu Hasokowati)

SPP-18	Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO₂ Nanotubes dengan Kombinasi Metode Sonikasi dan Hydrothermal (Indar Kustiningsih, Slamet, Dickson Mulia, dan Widodo Wahyu Purwanto)	SPP18-1
SPP-19	Sintesis Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea dari 2,4-diklorobenzoil klorida dan Tiourea sebagai Calon Obat <i>Central Nervous System Depressant</i> melalui Proses Refluks (Dini Kesuma dan Harry Santosa)	SPP19-1
SPP-20	Technology Report on Reverse Flow Reactor Operation In European Roadmap for Process Intensification (Yogi Wibisono Budhi)	SPP20-1
SPP-21	Identifikasi Komponen Alkaloid pada Ekstrak Tanaman Ekor Kucing (<i>Cabomba furcata</i>) dari Tasik Chini, Pahang Malaysia (Masturah Markom, Nursyairah, Kurnia H. Dewi, Siti Rozaimah Sheikh Abdullah, Mushrifah Idris)	SPP21-1
SPP-22	Penyaringan Bahan Fitokimia pada Tanaman Ekor Kucing (<i>Cabomba furcata</i>) Sebagai Sumber Allelopatik (Masturah Markom, Loh Wei Jia, Kurnia H. Dewi, Siti Rozaimah Sheikh Abdullah, Mushrifah Idris)	SPP22-1
SPP-23	Karakterisasi Kopolimer Cangkok dari Pati -g- Poly(butyl)methacrylate (Aniek S. Handayani)	SPP23-1
SPP-24	Pemanfaatan Aditif pada Pembuatan Foam Mikroselular Plastik dengan Variasi Tekanan Penjenuhan (M. Istnaeny Hudha)	SPP24-1

Teknologi Bioproses dan Bioteknologi (TBB)

No	Judul Artikel/Pengarang	Halaman
TBB-01	Amobilisasi Lipase dari <i>Bacillus substilis</i> sebagai Biokatalisator Pembuatan Biodiesel dari Minyak Randu (Achmad Chumaidi, Dwina Moentamaria, Heny Dewajani, Alva B. Rahimawati, dan Erika)	TBB01-1
TBB-02	Kajian Awal Pembuatan Biokatalisator Lipase Teramobil dari <i>Mucor miehei</i> untuk Pengolahan Minyak Randu Menjadi Biodiesel (Achmad Chumaidi, Dwina Moentamaria, Heny Dewajani, Amir Y., dan Ilham Kudus R.)	TBB02-1

- TBB-03 **Etanol dari Molases menggunakan *Zymomonas mobilis* yang diamobilisasi dengan κ -Karaginan pada Reaktor Kontinyu** TBB03-1
(Tontowi Ismail, Laili Iksanti, dan Nanik Dwi Jayanti)
- TBB-04 **Produktivitas Etanol Proses Fermentasi Kontinyu dengan *Zymomonas mobilis* Teknik Immobilisasi Sel Ca-Alginat Dan κ -Karaginan di Bioreaktor *Packed-Bed*** TBB04-1
(Musfil AS, Tri Widjaja, Ali Altway, Abdul Hakim M, Laila Nuraini A, dan Ita Fauziah N)
- TBB-05 **Kinerja Amilase *Aspergillus niger* ITBCC L74 dalam Sakarifikasi Pati Ubi Kayu Menjadi Bioetanol** TBB05-1
(Ukan Sukandar, Achmad Ali Syamsuriputra, Lindawati, dan Yadi Trusmiyadi)
- TBB-06 **Produksi Lakase menggunakan Fermentasi Padat (*Solid State Fermentation*) dari Limbah Hasil Pertanian** TBB06-1
(Hendro Risdianto, Elis Sofianti, Sri Harjati Suhardi, dan Tjandra Setiadi)
- TBB-07 **Pengaruh Sumber Karbon terhadap Produksi Bioplastik Polihidroksialkanoat (PHA) dengan *Ralstonia eutropha*** TBB07-1
(Martha Aznury, Adi Pancoro, dan Tjandra Setiadi)
- TBB-08 **Delignifikasi Ampas Batang Aren : Perbandingan Pengaruh Penambahan Glukosa dengan Penambahan Tetes** TBB08-1
(Fadilah dan Sperisa Distantina)
- TBB-09 **Klarifikasi Kinetika dan Mekanisme Degradasi Enzimatis Hemiselulosa Diikuti Degradasi Lignin pada Proses *Biobleaching*** TBB09-1
(Arief Widjaja, Arraziy Fauzan, dan Rahman Feryanto)
- TBB-10 **Parameter Kinetika Reaksi Enzim *Alfa-Amylase* dan *Glucoamylase* pada *Yield* Glukosa dari Proses Hidrolisa Limbah Padat Tapioka** TBB10-1
(S. R. Juliastuti dan Dian Yanuarita P.)
- TBB-11 **Penggunaan Limbah Tempe dalam Biodegradasi Zat Warna Azo menggunakan Bioreaktor Membran Aerob-Anaerob** TBB11-1
(Puti Sri Komala, Agus Jatnika Effendi, dan Wisjnuprpto)
- TBB-12 **Peningkatan Produksi Biomassa *Chlorella vulgaris* melalui Perlakuan Teknik Pemerangkapan Sel dalam Aliran Sirkulasi Media Kultur** TBB12-1
(Dianursanti, Rachma Nuzulliany, Anondho Wijanarko, dan M. Nasikin)

- TBB-13 **Studi Awal Reaksi Simultan Sakarifikasi dan Fermentasi Tepung Sorghum (*Sorghum Bicolor* L. Moench) dengan Katalis Enzim *Glucoamylase* dan *Yeast*** TBB13-1
(Endah Retno Dyartanti, Enny K A, dan Fadilah)
- TBB-14 **Disinfeksi Bakteri *E. coli* Secara Fotokatalitik dengan Katalis Komposit TiO₂-Karbon Aktif Berpenyangga Batu Apung** TBB14-1
(Slamet, Renda Filosofi Raisuli, dan Dewi Tristantini)
- TBB-15 **Efek Organik Karbon Terlarut pada Proses Sorpsi *Escherichia coli* di Mineral Bermuatan dalam Kondisi Jenuh** TBB15-1
(Yunus Fransiscus, Donny Robert, dan Tommy Septian W.)
- TBB-16 **Effect of Acid Catalyzed Methanolysis on the Bioactive Compounds of Rice Bran Oil** TBB16-1
(Siti Zullaikah dan Yi-Hsu Ju)
- TBB-17 **Hidrolisis Benzil Penisilin Menjadi Asam 6-aminopenisilanat (6-APA) dengan Menggunakan Sel Amobil *Escherichia coli* ITBCC B130** TBB17-1
(Ukan Sukandar)
- TBB-18 **Immobilisasi Lipase pada Kitin dan Penggunaannya dalam Produksi Methyl Ester dari Minyak Sawit** TBB18-1
(Renny Septiatni, Achmadin Luthfi, dan Siswa Setyahadi)
- TBB-19 **Immobilisasi Lipase pada Membran : Pengaruh Waktu Adsorpsi terhadap *Enzyme Loading*** TBB19-1
(Achmadin Luthfi, Siswa Setyahadi, Viola Mediariska, Misri Gozan, dan Mohammad Nasikin)
- TBB-20 ***Phanerochaete chrysosporium* sebagai *Fungal Treatment* Degradasi Selulosa pada Produksi Glukose dari Sampah Organik** TBB20-1
(S. R. Juliastuti dan A.S. Dwi Saptati N.H.)
- TBB-21 **Pengaruh pH Medium Terhadap Produksi Hidrogen dari Glukosa Menggunakan *Enterobacter aerogenes* NBRC 13534** TBB21-1
(Arief Widjaja)
- TBB-22 **Produksi Bioplastik Polihidroksialkanoat (PHA) dari Minyak Sawit** TBB22-1
(Sidik Marsudi)

TBB-23	Pengaruh Nisbah C/N dan Laju Aerasi Terhadap Produksi Enzim Amilase Menggunakan <i>Aspergillus niger</i> (Ronny Purwadi, Chris Amanta, dan Noni Lo Lan)	TBB23-1
--------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------

Teknologi Pengolahan Limbah (TPL)

No	Judul Artikel/Pengarang	Halaman
TPL-01	Pemanfaatan Lumpur Lapindo Sebagai Komposit Ramah Lingkungan Berbasis <i>Fiber Reinforced Concrete (FRC)</i> (Kamariah dan Fajriyanto)	TPL01-1
TPL-02	Fitoremediasi dengan Enceng Gondok dan Kiambang untuk Menurunkan Konsentrasi Deterjen, Minyak Lemak, dan Krom Total (Maria Prihandrijanti, Tuani Lidiawati S., Eric Indrawan, Hamfrey Winanda, dan Hengky Gunawan)	TPL02-1
TPL-03	Aplikasi Eksternal Membran Bioreaktor untuk Penyisihan Ammonia dari Limbah-Limbah Industri (Tutuk D. Kusworo, N. A. Handayani, dan I. N. Widiasa)	TPL03-1-
TPL-04	Perbandingan Kinerja SMBR dan SMAHBR Terhadap Potensi Pembentukan <i>Fouling</i> Membran Pengolah Limbah Cair Industri (Tri Widjaja, Ali Altway, Musfil AS, Dahlia Indah, Endah Trisetyaningsih, dan Sisca Rifia)	TPL04-1
TPL-05	Studi Proses <i>Hybrid</i>: Adsorpsi pada Karbon Aktif/Membran Bioreaktor Untuk Pengolahan Limbah Cair Industri (Tri Widjaja, Ali Altway, Suprijanto, Voni Yuanita, Yulia Rahmawati, dan Hasasty Pratiwi)	TPL05-1
TPL-06	Kombinasi Flokulan <i>Starch-Graft-Polyacrylamide</i> dengan Polyaluminium Chloride untuk Penghilang Warna pada Limbah Cair (Sumarno, Nadia Permata, dan Putri Purnamasari)	TPL06-1
TPL-07	Peluang Pemanfaatan Sekam Padi sebagai Bahan Produksi Arang Aktif untuk Penganganan Limbah Industri yang Mengandung Senyawa Turunan Fenol (Frita Yuliati dan Herri Susanto)	TPL07-1
TPL-08	Penurunan Konsentrasi Warna pada Limbah Tekstil Menggunakan Tanaman Air (Tuani Lidiawati S, Candra Dwiratna, Renianti Galla , dan Teguh Satria Fatoni)	TPL08-1

TPL-09	Penurunan Kadar Logam Berat Limbah Cair Industri Emas (PT X) di Surabaya (Nyoman Puspaasri, Rachmad, dan Erfina)	TPL09-1
TPL-10	Uji Toksisitas Limbah Cair Industri <i>Bearing</i> PT. X Terhadap <i>Daphnia magna</i> (Studi Kasus : PT. X) (Katharina Oginawati dan Yulia Magdalena)	TPL10-1
TPL-11	Pengolahan Limbah Cair Industri Batik Cap Khas Palembang dengan Proses`Filtrasi dan Adsorpsi (Tuty Emilia Agustina, Herni Badewasta)	TPL11-1
TPL-12	Pemrosesan Foam Plastik Mikroselluler dari Plastik Amorf Polistirena dengan Karbon Dioksida Superkritis (F. Nilna Minah, Sumarno)	TPL12-1
TPL-13	Kualitas Gas Emisi pada Uji Coba Insinerator Bergerak Skala 5 kg/jam (Muryanto, Muchlis, Edi Iswanto Wiloso)	TPL13-1

Teknologi Pemrosesan Makanan (TPM)

No	Judul Artikel/Pengarang	Halaman
TPM-01	Distribusi Minyak Kedelai pada Proses Ekstraksi (M. Arief Karim dan Robiah)	TPM01-1
TPM-02	Isolasi dan Karakterisasi Pati dari Buah Pisang Kepok dan Sukun (Aning Ayucitra, Laurentia E. K. Setiawan, Felycia E. Soetaredjo, Philip Wibowo, Julius Adi, Willy E. Halim, dan Irwan Setiadi)	TPM02-1
TPM-03	Karakterisasi Fisiokimia dan Fungsional Kitosan yang Diperoleh dari Limbah Cangkang Udang Windu (<i>Penaeus monodon</i>) (Irwan Sofia, Pirman, A.P., dan Dzulfiana Haris)	TPM03-1
TPM-04	Keseimbangan Cair-Cair Sistem β-Caryophyllene+Etanol+Air pada Rentang Temperatur 303 K - 323 K (Kuswandi, Winarsih, Dany Prakoso, dan Kiki Syarif)	TPM04-1
TPM-05	Ekstraksi Minyak Dedak Padi Menggunakan Isopropil Alkohol (IDG. Arsa Putrawan, Rina Mariyana, dan Irna Rosmayanti)	TPM05-1

TPM-06	Kompos Generator Siklus Ruang Bioreaktor Tanaman (Mubiar Purwasasmita)	TPM06-1
TPM-07	Mie Basah dari Tepung Singkong : Pengembangan Proses Produksi dan Karakterisasi Produk (A. Z. Abidin, Cynantia, dan Adeline)	TPM07-1
TPM-08	Model Matematis Laju Penyusutan Berat Buah Jeruk dan Pepaya Selama Penyimpanan (Lie Hwa, Winoto, Dessy, dan Jasmin)	TPM08-1
TPM-09	Modeling Distilasi Uap untuk Minyak Atsiri (Aswati Mindaryani dan Krisna Andhi Nugraha)	TPM09-1
TPM-10	Pemurnian Asam Laktat Menggunakan Resin Penukar Anion Basa Kuat Diaion SA-10A+C177:C189 (Azis Trianto dan Rahmat Hidayat)	TPM10-1
TPM-11	Pemurnian Minyak Nilam Hasil Penyulingan Industri Rakyat (Nahar)	TPM11-1
TPM-12	Pengaruh <i>Edible Coating</i> terhadap Kecepatan Penyusutan Berat Buah Apel Potongan (Natalia Suseno, Lie Hwa, Happy C., dan Nur Isnaini)	TPM12-1
TPM-13	Pengaruh Konsentrasi HCl dan Suhu Hidrolisis pada Berat Molekul dan Derajat Deasetilasi Kitosan (Emma Savitri, Tokok Adiarto, dan Maria Yunita Anggen)	TPM13-1
TPM-14	Pengaruh Massa Adsorben Chitin pada Penurunan Kadar Asam Lemak Bebas (FFA), Bilangan Peroksida, dan Warna Gelap Minyak Goreng Bekas (Yustinah Sampurna)	TPM14-1
TPM-15	Pengaruh Modifikasi secara Asetilasi terhadap Karakteristik Pati Sagu dan Pati Jagung (Aning Ayucitra, Laurentia E. K. Setiawan, dan Nani Indraswati)	TPM15-1
TPM-16	Pengendalian <i>Fouling</i> dengan Modifikasi Permukaan Membran untuk Pemrosesan Bahan Pangan (Heru Susanto, Luqman Buchori, Titik Istirokhatun, dan Budiyo)	TPM16-1

TPM-17	Pengkayaan Protein Kulit Umbi Ubi Kayu melalui Proses Fermentasi : Optimasi Nutrien menggunakan <i>Response Surface Methodology</i> (Abdullah Moch Busairi dan Wikanastri Hersoelistyorini)	TPM17-1
TPM-18	Peningkatan Kadar Protein Ampas Tapioka dengan Teknik Fermentasi Media Padat (A. Z. Abidin, A.A. Syamsuriputra, E. Riyanto, dan S. Andi)	TPM18-1
TPM-19	Produksi Antioksidan dari Daun Simpur (<i>Dillenia indica</i>) menggunakan Metode Ekstraksi Tekanan Tinggi dengan Sirkulasi Pelarut (Rita A., Tania S.U., Rini R., Heri H., dan Albana A.M.)	TPM19-1
TPM-20	Proses <i>Bleaching</i> CPO : Pengaruh Ukuran Partikel Bentonit dan Suhu Aktivasi terhadap Daya Jerap Bentonit (Yusnimar, Is Sulistyati Purwaningsih, dan Rochmadi)	TPM20-1
TPM-21	Studi Dekafeinasi Kopi dengan CO₂ Superkritik dan Perolehan Kafein (J.P. Sitompul, D. Armuninggar, Andrias WSP, J.P. Sianipar, T. Basoeki, dan R. Ufie)	TPM21-1
TPM-22	Mikroorganisme Lokal Sebagai Pemicu Siklus Kehidupan dalam Bioreaktor Tanaman (Mubiar Purwasasmita dan Kabelan Kunia M.Si)	TPM22-1

Teknik Reaksi Kimia, Kinetika Kimia, dan Katalisis (TRK)

No	Judul Artikel/Pengarang	Halaman
TRK-01	Perengkahan Katalitik Campuran Minyak Jarak dan Air Menjadi Hidrokarbon Setara Fraksi Bensin menggunakan Katalis B₂O₃/Zeolit (Setiadi dan Ahmad Adlan)	TRK01-1
TRK-02	Studi Awal Pemanfaatan Zeolit Alam untuk Penjernihan Asap Kebakaran (Yuliusman, Widodo W. P., Yulianto S. N., dan Yuda)	TRK02-1
TRK-03	Adsorption and Desorption of NO_x over Pt/g-Al₂O₃ Catalyst in the Presence of Excess Oxygen (Arif Hidayat)	TRK03-1

- TRK-04 **Kinetika Pasivasi Aluminium dalam Air Bebas Mineral dibawah 90 °C** (Suwardi) TRK04-1
- TRK-05 **Kinetika Reaksi Alkid Resin Termodifikasi Minyak Jagung dengan Asam Anhidrida Ftalat** (Heri Heriyanto, Rochmadi, dan Arief Budiman) TRK05-1
- TRK-06 **Model Kinetika Reaksi Konsektif Alkoholisis Minyak Jagung dan Esterifikasi Maleic Anhydride Menjadi Alkyd Resin** (Jayanudin, Rochmadi, dan Arief Budiman) TRK06-1
- TRK-07 **Parameter Kinetika dan Termodinamika Proses Epoksidasi Minyak Jarak Pagar (*Jatropha curcas L.*) Menggunakan Hidrogen Peroksida** (Ratri Ariatmi Nugrahani) TRK07-1
- TRK-08 **Pembuatan dan Karakterisasi Katalis dari Bentonite Pacitan untuk Aplikasi Pembuatan Bahan Bakar Sintesis dari Sampah Plastik** (Felycia Edi Soetaredjo, Herman Hindarso, dan Suryadi Ismadji) TRK08-1
- TRK-09 **Pendekatan Model Kinetika Heterogen dari Reaksi Hidrolisis Polisakarida (Sayur dan Buah) dengan Katalisator Asam Encer dalam Rangka Produksi Etanol** (Doni Rahmat Wicakso, Wahyudi Budi Sediawan, dan Muslikhin Hidayat) TRK09-1
- TRK-10 **Pengaruh Jenis Katalis pada Proses Produksi Dietil Eter dengan Reaktor *Fixed Bed*** (Dayat Widayat, A Roesyadi, dan M Rachimoellah) TRK10-1
- TRK-11 **Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Kinerja Reaktor Gauze untuk Produksi Hidrogen dan Nanokarbon melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana** (Widodo W. Purwanto, Yuswan Muharam, dan Dwi Yulianti) TRK11-1
- TRK-12 **Pengaruh Rasio Fe : Co dalam Katalis Fe/Co-Al₂O₃ terhadap Produktivitas Hidrokarbon melalui Sintesis Fischer-Tropsch** (Dewi Tristantini dan Börje Gevert) TRK12-1
- TRK-13 **Reaktor Membran Berunggun Tetap untuk Produksi Hidrogen dari Gas Produser Melalui *Water Gas Shift Reaction*** (Dani Saputra, Boris Victor, Yogi Wibisono Budhi, dan Azis Trianto) TRK13-1

- TRK-14 **Sintesis Katalis Heterogen Nanokomposit Untuk Reaksi Trans-esterifikasi : Kajian Eksperimental** TRK14-1
(Arif Jumari, Agus Purwanto, dan Sperisa Distantina)
- TRK-15 **Studi Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana Menjadi Hidrogen dan Karbon *Nanotube* Menggunakan Reaktor Katalis Terstruktur Tipe Gauze** TRK15-1
(Praswasti PDKW, Yuswan Muharam, Widodo W. Purwanto, Eniya Listiani, dan Rizka Yulina)
- TRK-16 **Sintesis dan Uji aktivitas Cu/ZnO/Al₂O₃ untuk Sintesis H₂ melalui Reformasi Kukus Metanol** TRK16-1
(IGBN Makertihartha, Melia Laniwati Gunawan, Subagjo)
- TRK-17 **Kinetika Esterifikasi Asam Lemak Bebas dalam Minyak Sawit** TRK17-1
(Tirto Prakoso, Rasidi, dan Ummul Khair)

ETU

**Teknologi Keenergian,
Termodinamika, dan Sistem Utilitas**

MODELING PROSES PENCAIRAN BATUBARA MENGUNAKAN SOFTWARE FLUENT 6.3 CFD CODE

Novia

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya
Jl. Raya Palembang-Prabumulih Km.32 Inderalaya, Ogan Ilir, SUMSEL. 30662

Lia Cundari

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya
Jl. Raya Palembang-Prabumulih Km.32 Inderalaya, Ogan Ilir, SUMSEL. 30662

SD Sumbogo Murti
BPP Teknologi – Indonesia

Muhammad Faizal

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya
Jl. Raya Palembang-Prabumulih Km.32 Inderalaya, Ogan Ilir, SUMSEL. 30662

Abstrak

Kebutuhan bahan bakar minyak (BBM) mengalami peningkatan dari tahun ke tahun sedangkan cadangan minyak mentah diperkirakan akan habis dalam kurun waktu 20 tahun. Salah satu solusi untuk mengatasi masalah kelangkaan BBM adalah mencari alternatif lain pengganti minyak melalui proses pencairan batubara.

Pengujian pencairan batubara menggunakan reaktor autoclave 1 liter. Batubara dimasukkan ke dalam reaktor bersama pelarut dan katalis pada jumlah yang telah ditentukan. Kemudian reaktor ditutup dan diisi dengan gas hidrogen dan ditahan selama 2 jam untuk mengetahui ada tidaknya kebocoran (leak test). Setelah leak test selesai, dipanaskan sampai kondisi reaksi dan ditahan selama 60 menit, lalu reaksi dihentikan.

Proses pencairan batubara melibatkan reaksi perengkahan dan hidrogenasi yang sangat kompleks serta membutuhkan kondisi operasi tinggi (tekanan 8 – 12 Mpa dan suhu 430 – 450°C). Oleh karena itu, diperlukan pemodelan matematis untuk menyederhanakan proses sehingga diperoleh kondisi operasi yang optimum. Pada penelitian ini, pemodelan matematis proses pencairan batubara menggunakan software Fluent 6.3, yang merupakan paket CFD (Computational Fluid Dynamic). Dari hasil simulasi dapat diketahui yield produk yang dihasilkan dari proses pencairan batubara pada berbagai kondisi operasi. Selanjutnya, hasil simulasi divalidasi dengan data eksperimen yang diperoleh dari pusat penelitian pencairan batubara BPPT-Serpong (data RUSNAS PEBT-2008).

Kata kunci: CFD Modeling, Fluent, Pencairan Batubara

The necessity of petroleum oil has increased while the crude oil reserve will tighten. One of the solutions to overcome this problem is to look for other alternative of oil substitution through coal liquefaction process.

The experiment of coal liquefaction used autoclave reactor 1 liter. Coal entered into reactor together with the solvent and the catalyst. The reactor was closed and filled with hydrogen gas. Then it was arrested during 2 hours to know the leakage (leak test). Furthermore, the reactor heated until the condition of reaction achieved. This condition was held during 60 minutes.

Coal Liquefaction Process involve the complex of cracking and hydrogenating reactions and require the high operating condition (the pressure of 8 - 12 MPa and the temperature of 430 - 450°C). Therefore, mathematical modeling to simplify the process is needed in order to obtain the optimum operating condition. In this research, the mathematical modeling of coal liquefaction

process used the Fluent 6.3 software which is a package of CFD (Computational Fluid Dynamic). From the simulation result, it can be known the yield of product of coal liquefaction process at various operating conditions. The simulation results were validated by the experiment data obtained from the research center of coal liquefaction of BPPT-SERPONG (the data of RUSNAS PEBT-2008).

Keywords: CFD Modeling, Fluent, Coal Liquefaction

1. Pendahuluan

Kebutuhan bahan bakar minyak di seluruh dunia mengalami peningkatan setiap tahunnya, sementara cadangan minyak mentah diperkirakan semakin menipis. Salah satu solusi untuk mengatasi permasalahan ini adalah mencari energi alternatif pengganti minyak bumi. Sumber energi alternatif pengganti minyak bumi adalah batubara. Indonesia memiliki cadangan batubara sekitar 36.3 juta ton dan 85% dari cadangan tersebut masih dalam bentuk batubara peringkat rendah (lignite). Pemanfaatan cadangan batubara dapat dilakukan dengan penggunaan teknologi pencairan batubara.

Teknologi pencairan batubara (*Brown Coal Liquefaction/BCL*) yang telah dikembangkan saat ini sesuai dengan karakteristik batubara peringkat rendah Indonesia. *Brown Coal Liquefaction* adalah proses untuk mengkonversi batubara (*brown coal*) menjadi minyak sintetik pengganti minyak bumi. Penelitian teknologi pencairan batubara (*BCL Technology*) menggunakan reaktor batch telah banyak dilakukan secara eksperimen (Hartiniati, 2000, Komatsu, 2000, Narita et Al., 2000, Okuyama et Al., 2000; Silalahi, L. H. dan Yusnitati, 2000). Namun, penelitian mengenai pemodelan matematis proses pencairan batubara hanya sedikit sekali dilakukan. Padahal pemodelan matematis yang menggambarkan proses pencairan batubara secara fisika dan kimia, diperlukan untuk memahami proses pencairan batubara terutama untuk mengoptimasi kondisi operasi dan mendesain reaktor. Proses pencairan batubara melibatkan percampuran multifasa, reaksi perengkahan dan hidrogenasi yang sangat kompleks. Oleh karena itu untuk mendapatkan kondisi operasi yang optimum, diperlukan pemodelan matematis. Pada penelitian ini, pemodelan matematis proses pencairan batubara menggunakan software Fluent 6.3, yang merupakan paket *CFD (Computational Fluid Dynamic)*.

Computational Fluid Dynamic (CFD) merupakan alat desain yang digunakan oleh para ahli untuk menyelesaikan permasalahan-permasalahan dinamika fluida dalam proses kimia. CFD dapat memberikan informasi mengenai konsentrasi, kecepatan, tekanan dan temperatur di dalam peralatan proses. Selain itu

CFD juga bisa digunakan untuk menyelesaikan permasalahan-permasalahan satu-fasa, demikian juga halnya dengan aliran multifasa atau reaksi yang sangat kompleks.

Reaksi pencairan batubara merupakan reaksi yang sangat kompleks karena banyak sekali senyawa yang terbentuk di dalamnya. Pada tahun 1950, Weller dkk. mengembangkan suatu model proses pengkonversian batubara menjadi minyak melalui tahap pembentukan asphaltenes. Sampai saat ini model yang mereka ajukan masih bisa diterima. Sementara Li dkk. (2008) mengajukan suatu model kinetika proses pencairan batubara pada tahap pemanasan (*heating-up*) dan tahap isoteremis. Hasil mereka menunjukkan bahwa kecepatan yang mengontrol pada proses pencairan batubara adalah reaksi preasphaltene-asphaltene menjadi minyak dan gas.

Pemodelan pencampuran multifasa dan kinetika reaksi proses pencairan batubara bertujuan untuk memberikan pemahaman yang lebih baik mengenai fenomena-fenomena yang terjadi dalam reaktor BCL (autoclave). Penelitian kali ini menggunakan CFD untuk memodelkan pencampuran multifasa dan reaksi yang terjadi dalam reaktor BCL. Hasil pemodelan menunjukkan bahwa FLUENT 6.3 (paket CFD) dapat menggambarkan pola alir dan dinamika fluida di dalam reaktor. Distribusi kecepatan, temperatur dan yield distilat di dalam reaktor juga dapat ditentukan.

2. Teori Dasar

Computational fluid dynamics (CFD) menyediakan penyelesaian numeris persamaan-persamaan konservasi massa, momentum, energi serta persamaan-persamaan pendukung seperti persamaan untuk turbulensi, reaksi kimia dsb. Persamaan-persamaan ini tidak bisa diselesaikan secara analitis. Persamaan-persamaan tersebut dapat diselesaikan secara numeris menggunakan metode finite volume.

Persamaan konservasi massa fase i ($i = \text{fluid, solid}$):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_i \varepsilon_i) + \nabla \cdot (\rho_i \varepsilon_i \mathbf{U}_i) = r_i \quad (1)$$

dimana: $\varepsilon_f + \varepsilon_s = 1$

Persamaan konservasi momentum fase i ($i =$ fluid, $k =$ solid, $k \neq i$):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_i \varepsilon_i \mathbf{U}_i) + \nabla \cdot (\rho_i \varepsilon_i \mathbf{U}_i \mathbf{U}_i) = -\varepsilon_i \nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i + \rho_i \varepsilon_i \mathbf{g} - \beta(\mathbf{U}_i - \mathbf{U}_k) \quad (2)$$

Persamaan konservasi energi fase i :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_i \rho_i H_i) + \nabla \cdot (\varepsilon_i \rho_i \mathbf{U}_i H_i) = -\varepsilon_i \frac{\partial P_i}{\partial t} + \boldsymbol{\tau}_i : \nabla \mathbf{U}_i - \nabla \cdot \mathbf{q}_i + S_i \quad (3)$$

$$\text{dimana: } H_i = \sum_i \varepsilon_i \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT \quad (4)$$

$k-\varepsilon$ Turbulence Models

Untuk menggambarkan gerakan turbulensi setiap fase digunakan $k-\varepsilon$ model. Pada $k-\varepsilon$ model, viskositas turbulensi didefinisikan sebagai:

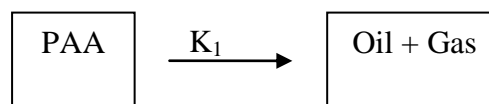
$$\mu_{t,i}^{(t)} = \rho_i \varepsilon_i C_\mu \frac{k_i^2}{\varepsilon_i} \quad (5)$$

Dimana energi kinetik turbulen, k , dan laju dissipasi, ε , bisa dihitung dari persamaan berikut:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_i \varepsilon_i k_i) + \nabla \cdot (\rho_i \varepsilon_i k_i \mathbf{U}_i) = \nabla \cdot \left(\varepsilon_i \frac{\mu_t}{\sigma_k} \nabla k_i \right) + \left(\varepsilon_i G_k - \varepsilon_i \rho_i \varepsilon_i \right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_i \rho_i \varepsilon_i) + \nabla \cdot (\rho_i \varepsilon_i \varepsilon_i \mathbf{U}_i) = \nabla \cdot \left(\varepsilon_i \frac{\mu_t}{\sigma_k} \nabla \varepsilon_i \right) + \frac{\varepsilon_i}{k} \left(C_1 \varepsilon_i G_k - C_2 \varepsilon_i \rho_i \varepsilon_i \right) \quad (7)$$

Model kinetika reaksi yang digunakan pada penelitian ini berdasarkan model yang diajukan oleh Li dkk (2008), dimana laju yang mengontrol proses pencairan batubara adalah reaksi Preasphalten dan asphalten (PAA) menjadi minyak dan gas. Skema reaksi pencairan batubara pada model ini adalah sebagai berikut:

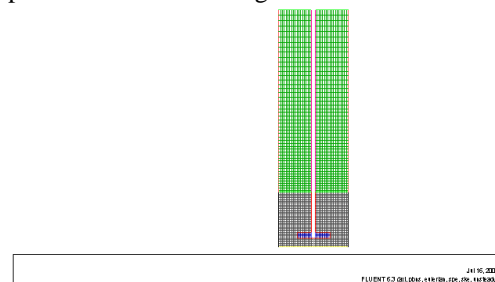


Dimana: PAA mewakili preasphaltene dan asphaltene. Diasumsi bahwa reaksi order satu dan irreversible. Persamaan kinetika reaksi ini dimasukkan ke model hidrodinamika dengan menyelesaikan persamaan spesies masing-masing komponen dalam bentuk laju reaksi sebagai berikut:

$$\frac{dA}{dt} = -K_1 A \phi \quad (8)$$

3. Metodologi dan Prosedur Numeris

Gambar 1 menggambarkan geometri reaktor pencairan batubara, dibuat menggunakan GAMBIT yang merupakan pre-processor dalam FLUENT 6.3. Simulasi dilakukan pada reaktor pencairan batubara dengan volum 1 liter.



GaGambar 1. Geometri Reaktor Pencairan Batubara

Pada awalnya, slurry batubara, katalis dan pelarut heavy-oil diletakkan pada bagian bawah reaktor. Kemudian hidrogen diinjeksikan sampai memenuhi reaktor. Fraksi volum batubara dalam slurry yang masuk ke reaktor adalah 30 %, dengan diameter partikel batubara $75 \mu\text{m}$. Temperatur reaktor 450°C dan tekanan 12 MPa. Skema reaktor dan posisi awal slurry ditunjukkan pada gambar 1. Simulasi dilakukan selama 60 menit waktu reaksi. Data eksperimen distribusi yield pada berbagai temperatur dihadirkan pada tabel 1.

Asumsi yang digunakan dalam perhitungan:

- Batubara masuk ke reaktor dalam bentuk slurry
- Reaksi orde satu, irreversible
- Perhitungan dimulai pada kondisi reaktor isothermal telah tercapai

Tabel 1:

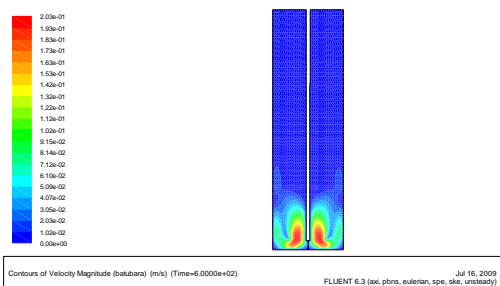
Data Experimen Distribusi Yield pada berbagai temperatur, Tekanan awal gas H₂. 10MPa. Waktu : 60 min, S/Fe : 2.0

Temperature	430°C	450°C	470°C
DISTILATE	22.08	40.53	40.23
H2O	22.54	13.42	12.36
CLB	51.86	38.57	37.8
CO+CO2	3.23	6.7	4.24
C1-C4	4.41	7.94	9.03
H2 cons.	-4.11	-7.16	-3.67

4. Hasil Komputasi dan Pembahasan

Pola Alir Kecepatan Slurry Batubara

Pola alir kecepatan slurry batubara dihadirkan pada gambar 2. Hasil komputasi menunjukkan bahwa kecepatan tertinggi slurry batubara ditemukan di sekitar zona pengaduk yaitu sebesar 0.2 m/s. Ini membuktikan bahwa pencampuran sempurna terjadi pada bagian bawah reaktor. Pencampuran sempurna bertujuan untuk meningkatkan reaksi pencairan batubara. Dari gambar 2 juga bisa dilihat bahwa kecepatan perputaran tidak mencapai bagian atas reaktor.

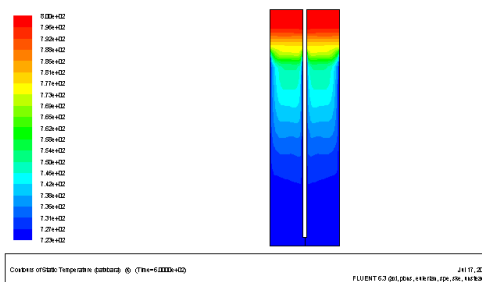


Gambar 2. Pola Alir Kecepatan Slurry Batubara dalam Reaktor

Pola Alir Temperatur Slurry Batubara dalam Reaktor

Gambar 3 menghadirkan profil temperatur slurry batubara dalam reaktor selama waktu reaksi 10 menit. Dari gambar ini kita bisa melihat bahwa suhu disekitar pengaduk hampir homogen yaitu sekitar 450°C (723 K). Hal ini menunjukkan bahwa pencampuran sempurna terjadi pada bagian bawah reaktor. Namun sebaliknya, suhu pada bagian atas reaktor lebih tinggi dibanding suhu pada bagian atas reaktor, yaitu sekitar 527°C (800K). Hal ini ini dikarenakan bertambahnya jumlah produk gas karena reaksi perengkahan dan hidrogenasi

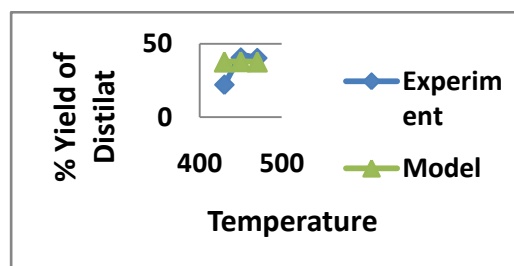
selama proses pencairan batubara, sehingga suhu pada bagian atas reaktor menjadi lebih tinggi.



Gambar 3. Pola Alir Temperatur Slurry Batubara dalam Reaktor setelah waktu reaksi 10 menit.

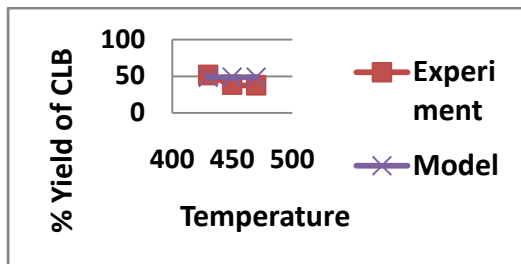
Yield Produk Distilat dan CLB Pada Berbagai Temperatur

Pengaruh perubahan temperatur pada yield distilat dapat dilihat pada gambar 4. Data hasil percobaan menunjukkan bahwa jumlah produk distilat meningkat dengan bertambahnya temperatur, kenaikan produk terbesar adalah pada suhu 450°C. Sementara hasil simulasi tidak menunjukkan kenaikan produk yang cukup signifikan dengan naiknya suhu. Pada suhu 450 dan 470°C, jumlah yield distilat yang dihasilkan dari data percobaan dan simulasi hampir mendekati sama yaitu sekitar 37.7 % sampai 40.5 %. Dari hasil eskperimen dan modeling dapat disimpulakn bahwa yield distilat optimum diperoleh pada saat suhu operasi 450°C.



Gambar 4. Yield Produk Distilat Pada Berbagai Temperatur.

Gambar 5 menunjukkan pengaruh perubahan temperatur pada yield Coal Liquid Bottom (CLB). Hasil percobaan menunjukkan bahwa dengan semakin naiknya temperatur maka yield CLB semakin menurun. Namun demikian, hasil simulasi menunjukkan bahwa kenaikan suhu tidak menyebabkan bertambahnya produk CLB. Pada suhu 430°C, persen yield CLB hasil simulasi dan data percobaan mendekati sama yaitu sekitar 49 %.



Gambar 5. Yield Produk CLB Pada Berbagai Temperatur.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa software FLUENT 6.3 (paket CFD) dapat menggambarkan pola alir dan dinamika pencampuran sistem multifase dan reaksi hidrogenasi dan perengkahan dalam reaktor pencairan batubara. Kecepatan tertinggi slurry batubara berada pada zona disekitar pengaduk. Pencampuran sempurna terjadi pada bagian bawah reaktor, dimana reaksi perengkahan dan hidrogenasi terjadi. Hal ini dibuktikan dengan kehomogenan suhu pada zona ini yaitu sekitar 450°C (723 K). Yield distilat dan CLB yang diperoleh dari pemodelan CFD hampir mendekati yield distilat hasil percobaan. Kondisi optimum diperoleh pada saat suhu operasi 450°C.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terimakasih atas bantuan dana penelitian RUSNAS PEBT kepada Pemerintah Provinsi Sumatera Selatan dan Menteri Negara Riset dan Teknologi. Serta pihak-pihak terkait yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR SIMBOL

C_D	Drag coefficient, [-]
C_μ	Konstanta turbulensi, [-]
d_s	Diameter partikel, [m]
e_s	Particle collisions coefficient, [-]
g	Percepatan gravitasi, [m s ⁻²]
g_o	Radial distribution function, [-]
H_i	Enthalpi spesifik fase ke- i, [J kg ⁻¹]
k_{θ_s}	Koefisien difusi, [kg m ⁻¹ s ⁻¹]
k_i	Energi turbulen kinetik, [J kg ⁻¹]
P	Tekanan statik, [N m ⁻¹]
P_s	Tekanan solid, [N m ⁻¹]
q_i	Flux panas, [W m ⁻²]
Re_s	Bilangan Reynolds, [-]
T_s	Stress tensor solid, [Pa]
U_i	Kecepatan fase ke-i, [m s ⁻¹]

α	Turbulent kinetic energy dissipation rate, [m ² s ⁻³]
β	Koefisien pertukaran solid-fluida, [kg m ⁻³ s ⁻¹]
ρ_i	Densiti fase ke-i, [kg m ⁻³]
ε_i	Fraksi volum fase ke-i, [-]
ε_i	Turbulent dissipation rate, [m ² s ⁻³]
τ_i	Shear stress tensor of i th phase, [N m ⁻²]
γ_s	Collisional dissipation of energy, [kg m ⁻¹ s ⁻³]
Θ_s	Granular temperature, [m ² s ⁻¹]
$J\mu_b$	Solid bulk viscosity, [kg m ⁻¹ s ⁻¹]
μ_i	Viscosity of i th phase, [kg m ⁻¹ s ⁻¹]
$\mu_{s,dil}$	Solid phase dilute viscosity, [kg m ⁻¹ s ⁻¹]
μ_t	Turbulent viscosity, [kg m ⁻¹ s ⁻¹]

DAFTAR PUSTAKA

- ANSYS, Fluent 6.3 Documentation (2008).
- Li, X., Hu, H., Zhu, S., Hu, S., Wu, B., Meng, M., (2008) Kinetics of Coal Liquefaction during Heating-up and Isothermal Stages. *Fuel.*, 87, 508-513.
- Liu, S. X. and Peng, M., (2005) Verification of mass transfer simulation with CFD using highly accurate solutions, *Computers and Electronics in Agriculture*, 49, 309-314.
- Hartiniati, (2000) Brown Coal Liquefaction to Produce Synthetic Oil Investment Opportunity in the Beginning of 21st Century, *Coal-Tech 2000*, Jakarta.
- Komatsu N., (2000) Outline of Research Collaboration on Coal Liquefaction Technology between Indonesia and Japan, *Coal-Tech 2000*, Jakarta.
- Narita H., Maekawa Y., (2000) Coal Liquefaction Properties of Low Rank Coal, *Coal-Tech 2000*, Jakarta.
- Novia, N., Ray, M. S., Pareek V. K., (2006) Application of CFD for Transient Multiphase Flow and Reaction Modeling in a Riser, *Proceeding of Fifth International Conference on CFD in the Process Industries, CSIRO, Melbourne, Australia* Paper No. 172Par.
- Novia, N., Agustina, T. E., Santoso, B., Murti, S. (2008) Preliminary Study on CFD Simulation of Multiphase Flow Mixing in Brown Coal Liquefaction Reactor, *Proceeding of Sriwijaya International Seminar on Energy Science and Technology 2008 (SISEST-2008), Palembang, Indonesia on 5-6 November 2008*, Paper No. CL.02.
- Okuyama N., Yasumuro, M., Yanai, S., Tamura M., Shimasaki, K., Kaneko, T., Makino E., Silalahi, L., H., (2000) Investigation of

- Indonesian Limonite Ore for a Direct Coal Liquefaction Catalyst, *Coal-Tech 2000*, Jakarta.
- Silalahi, L. H. and Yusnitati, (2000) Investigation of Limonite Catalyst for Coal Liquefaction of Bangko Coal, *Coal-Tech 2000*, Jakarta.
- Simsek E. H., Karaduman, A., Olcay A., (2001) Investigation of Dissolution Mechanism of Six Turkish Coals in Tetralin with Microwave Energy. *Fuel*, 80, 2181.
- Weller S., Clark E., L., Pelipetz, M., G., (1950) Mechanism of Coal Hydrogenation. *Ind. Eng. Chem.*, 42, 334.
- Williams, K., A., Saini, S., and Wick, T., M., (2002) Computational Fluid Dynamics Modeling of Steady-State Momentum and Mass Transport in a Bioreactor for Cartilage Tissue Engineering. *Biotechnol. Prog.* 18, 951-963.

SIMULASI PENGERINGAN BATUBARA MUDA DENGAN METODE RANGKAIAN PORI PADA KONDISI ISOTHERMAL

ANTON IRAWAN

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik-Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Jendral Soedirman Km 3, Cilegon-Banten 42135
Telp: +62-254-395502 ext 18 Fax: +62-254-395440
E-mail: anton@ft-untirta.ac.id

INDAR KUSTININGSIH

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik-Universitas Sultan Ageng Tirtayasa

Abstrak

Indonesia merupakan negara yang memiliki kandungan batubara yang besar dengan sebagian besar merupakan batubara muda yang memiliki kandungan energi yang rendah (< 4800 kcal/kg) serta kandungan air yang tinggi (> 25 %). Kandungan air batubara yang tinggi akan menyulitkan dalam proses konversi batubara. Kandungan air dalam batubara dapat dihilangkan dengan pengeringan dengan melihat parameter kinetika pengeringan. Laju pengeringan batubara dipengaruhi oleh beberapa variabel antara lain kecepatan fluida panas, temperatur fluida panas, ukuran partikel yang dikeringkan serta struktur pori-pori dari partikel yang dikeringkan. Beberapa sampel batubara muda dianalisa strukturnya untuk mendapatkan data distribusi pori. 4 macam struktur pori disimulasikan dengan metode rangkaian pori. Simulasi rangkaian pori dipergunakan untuk mengetahui kinetika pengeringan dari data distribusi pori. Hasil Simulasi kondisi isothermal ditampilkan dalam kurva kinetika pengeringan untuk beberapa sampel batubara.

Kata kunci: batubara, pengeringan, rangkaian pori, kandungan air, difusi uap

Abstract

Indonesia has large coal reserve with most of them are low rank coal. Low rank coal has low energy content (< 4800 kcal/kg) and high moisture content (> 25 %). High moisture content of coal will make a problem for coal processing so that the moisture must be removed from inside of coal. The moisture content in the coal can be removed by drying based on drying kinetic. Drying kinetic is influenced by several variables such as hot fluid velocity and temperature, size and pore structure of material. In this model, sample of low rank coal are analyzed to obtain the data of pore size distribution. Four different pore structures are simulated by pore network modelling. Pore network simulation is used to determine the drying kinetic by pore size distribution data. The results of isothermal drying simulation by pore network modelling were shown in the drying kinetic curves for some sample of coal.

Keyword: coal, drying, pore network, moisture, vapour diffusion

1. Pendahuluan

Harga bahan bakar minyak (BBM) yang tinggi pada akhir-akhir ini mengakibatkan banyak industri yang beralih ke bahan bakar lain. Salah satu alternatif bahan bakar adalah batubara yang jumlahnya melimpah di Indonesia. Sebagian besar (60 %) batubara yang ada di Indonesia berupa batubara muda (*low rank coal*) dengan kandungan air (*moisture content*) yang cukup tinggi. Kandungan air batubara muda Indonesia sekitar 25-40 %. Dengan kandungan air yang tinggi maka batubara akan mudah lengket satu sama lain yang kemudian akan bergumpal saat batubara tersebut dialirkan bersama-sama. Gumpalan batubara menyulitkan dalam transportasi batubara khususnya saat batubara dialirkan didalam pipa setelah batubara dihaluskan pada industri tenaga listrik (*power plant*). Selain itu batubara dengan kandungan air yang tinggi akan mengurangi kadar kalor saat dibakar dalam suatu tungku pembakaran. Maka batubara harus dikeringkan hingga kandungan air tertentu untuk mencegah masalah saat ditransportasikan atau proses selanjutnya

Kondisi pengeringan dapat diketahui dari kinetika pengeringan yang diwakili oleh kurva laju pengeringan. Kinetika pengeringan batubara memperlihatkan perubahan massa batubara untuk tiap satuan waktu selama proses pengeringan. Hasil dari kinetika pengeringan adalah laju pengeringan dari batubara terhadap kandungan air dari batubara. Laju pengeringan dipengaruhi oleh faktor eksternal dan internal dari material. Bila udara sebagai media pemanas maka faktor eksternal adalah kecepatan udara, relative humidity dari udara, temperatur udara. Sedangkan faktor internal adalah struktur batubara yang berupa ukuran dan distribusi dari pori-pori dari batubara.

Tujuan penelitian ini adalah mengamati fenomena perpindahan massa dalam fasa cair dan gas dengan menggunakan suatu model simulasi yang memperlihatkan kinetika pengeringan batubara untuk berbagai struktur.

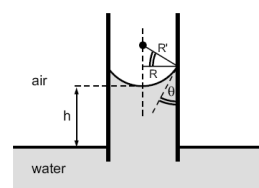
2. Teori Dasar

Pengeringan merupakan suatu proses penghilangan kandungan air dari dalam suatu padatan dengan metode penguapan air. Tujuan dari pengeringan adalah untuk meningkatkan kualitas padatan dan menangani produk lebih mudah untuk proses selanjutnya. Udara panas dengan kandungan air yang rendah sering dipergunakan sebagai media untuk menguapkan kandungan air yang ada didalam padatan melalui permukaan dari padatan. Air yang terdapat dalam padatan dapat bergerak ke atas permukaan padatan disebabkan oleh perbedaan konsentrasi dan tekanan parsial antara bagian dalam dari padatan dengan bagian luar dari padatan. Proses

perpindahan yang terjadi selama pengeringan merupakan proses perpindahan simultan antara perpindahan massa dan panas yang dipengaruhi oleh temperatur, kelembabab relatif, kecepatan udara (faktor eksternal) serta besar dan distribusi dari pori-pori didalam padatan (faktor internal).

Laju pengeringan merupakan suatu faktor penting untuk mengkarakterisasi fenomena pengeringan dalam skala makro. Pada kasus isothermal drying, laju pengeringan bergantung pada kompetisi antara gaya kapiler, gaya friksi dan laju penguapan. Gaya kapiler merupakan suatu gaya yang disebabkan oleh tegangan permukaan antara cairan dan gas yang membentuk suatu meniskus (Gambar

1).



Gambar 1. Gaya kapilar dari suatu air yang membentuk suatu meniscus

Laju pengeringan dari suatu proses pengeringan dapat dibagi dalam dua tahap (Gambar 2) yaitu perioda laju pengeringan tetap (*constant drying rate*) dan perioda laju pengeringan menurun (*falling drying rate*). Laju pengeringan tetap dikendalikan oleh laju dari perpindahan massa dan panas dibagian luar dari padatan apabila permukaan padatan masih dalam kondisi saturated atau basah (Schlunder, 1988). Pada kondisi permukaan padatan masih basah (*wet condition*) maka laju penguapan uap air di permukaan padatan lebih kecil daripada laju penyedia air dari dalam padatan ke permukaan. Laju pengeringan konstan berakhir pada titik kandungan air kritis (*critical moisture content, X_c*). Kandungan air kritis terjadi bergantung pada laju pengeringan tetap, ketebalan dari padatan serat temperatur proses pengeringan .

Bila sebagian permukaan dari padatan mulai kering maka tekanan di permukaan yang kering merupakan tekanan parsial yang lebih kecil dari tekanan uap. Akibatnya laju pengeringan mulai menurun. Tetapi sebagian laju alir cairan dari dalam permukaan serta distribusi difusi uap dipermukaan padatan masih memungkinkan memberikan laju pengeringan yang tinggi (Schlunder, 1988 and A.Irawan, dkk, 2005). Pada laju pengeringan menurun, perpindahan panas dan massa dari bagian dalam padatan merupakan faktor pengendali karena suplai uap air ke permukaan mulai menurun akibat faktor tahanan vapour difusi.

Laju pengeringan dari suatu proses pengeringan sebagai parameter untuk mengetahui fenomena dan unjuk kerja proses pengeringan dapat diketahui dengan melakukan simulasi. Simulasi dengan menggunakan metode rangkaian pori (*pore network*) akan dapat memberikan informasi kondisi kandungan air untuk tiap-tiap pori dalam suatu media berpori (batubara). Metode rangkaian pori pertama kali dipergunakan oleh Fatt (1956) dengan memperlihatkan suatu percobaan koneksi antar tubing-tubing yang mewakili gaya kapiler. Tubing-tubing tersebut mempunyai ukuran diameter dan panjang tertentu yang terhubung dengan memberikan tekanan kapiler yang berbeda-beda. Tubing-tubing tersebut juga terhubung satu sama lain sebagai rangkain pori-pori (*pore network*). Saat itu simulasi dengan metode *pore network* sulit dilakukan dengan keterbatasan sarana dan kemampuan komputasi karena metode *pore network* memerlukan sarana komputasi yang tinggi untuk perhitungan kondisi masing-masing pori. Simulasi pengeringan dengan metode *pore network* akan dapat memperlihatkan kondisi masing-masing pori sehingga hasil dari metode ini mendekati kondisi nyata dari proses pengeringan.

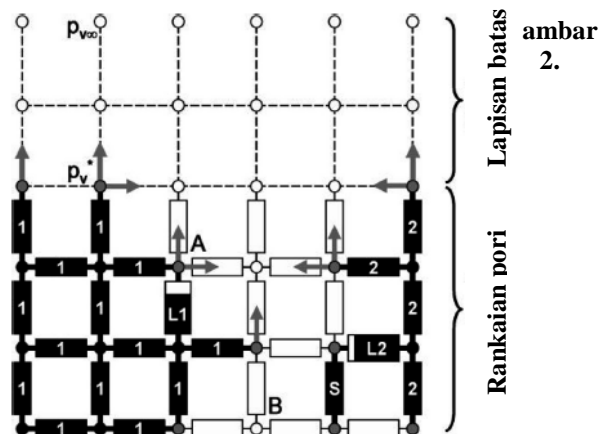
Metode *pore network* untuk pengeringan akhir-akhir ini berkembang semakin cepat dengan makin meningkatnya kemampuan sarana komputasi. Ada beberapa tempat yang melakukan penelitian pengeringan dengan metode *pore network* yaitu Prat, dkk (1993-sekarang), Yortsos, dkk (2001-sekarang), Metzger, dkk (2003-sekarang). Penelitian pengeringan dengan metode *pore network* meliputi aspek *thermal gradient*, *viscous effect*, *film flows*, *3D pore network*, percobaan dengan mikro model, pengaruh ukuran pori, dll.

3. Metodologi

Tahapan awal dari simulasi rangkaian pori adalah menyusun rangkaian pori dan tenggorokan dari data struktur batubara. Struktur tersebut meliputi diameter, panjang dan jumlah dari pori-pori dari media berpori yang akan disimulasikan. Simulasi ini dilakukan pada 2D rangkaian pori pada bentuk bujur sangkar dengan ukuran 51 x 51 pada kondisi isothermal. Tenggorokan sebagai penghubung antar pori mengandung air sedangkan pori hanya berupa titik pertemuan 4 buah tenggorokan.

Saat awal pengeringan, seluruh tenggorokan terisi oleh cairan air. Proses pengeringan dimulai dari bagian atas secara konveksi melalui lapisan batas. Ketebalan lapisan batas (ϵ) dipengaruhi oleh koefisien perpindahan massa (β) dan koefisien difusivitas uap (δ)

$$\epsilon = \frac{\delta}{\beta} \dots\dots\dots(1)$$



Rangkaian pori dengan lapisan batas saat pengeringan (node untuk air = hitam, gas = putih dan gas pada kondisi kesetimbangan dengan warna abu-abu)

Permukaan pori yang berkontak langsung dengan gas akan membentuk suatu meniskus. Semua pori yang mengandung meniskus akan mengalami proses penguapan tetapi hanya tenggorokan yang memiliki meniskus terbesar yang akan berkurang kandungan air. Hal ini terjadi karena tenggorokan yang memiliki ukuran besar akan memiliki gaya gesekan cairan yang terkecil. Akibat dari ukuran tenggorokan yang random maka tenggorokan yang akan habis terlebih dahulu juga random. Suatu saat rangkaian pori yang mengandung air akan terpisah-pisah membentuk suatu kluster selama proses pengeringan. Gambar 2 memperlihatkan proses rangkaian pori yang memiliki 2 kluster (kluster no 1 dan 2) serta tenggorokan tunggal (S).

Kondisi pori sangat bergantung dengan kondisi dari 4 buah tenggorokan yang terhubung.

- Bila salah satu tenggorokan yang menjadi penghubung dalam kondisi uap maka pori dalam kondisi uap kesetimbangan (p_v^*)
- Bila seluruh tenggorokan yang menjadi penghubung dalam kondisi uap maka pori dalam kondisi uap yang belum diketahui tekanannya (p_v)
- Kondisi lainnya adalah pori dalam kondisi cairan sebagai kondisi tekanan cairan yang belum diketahui.

Kinetika pengeringan dapat diperoleh dengan mengasumsikan kondisi seperti tunak karena sepanjang pengeringan hanya 1 tenggorokan yang habis. Laju alir massa untuk masing-masing pori gas

yang belum diketahui nilainya dapat dirumuskan dengan pers:

$$\sum_j \dot{M}_{v,ij} = \sum_j A_{ij} \frac{\delta \rho \bar{M}_v}{L \bar{R}T} \ln \left(\frac{p - p_{v,i}}{p - p_{v,j}} \right) = 0 \dots (2)$$

$$A_{ij} = \begin{cases} \pi r_{ij}^2 & \text{di daerah rangkaian} \\ L^2 & \text{di lapisan batas} \end{cases}$$

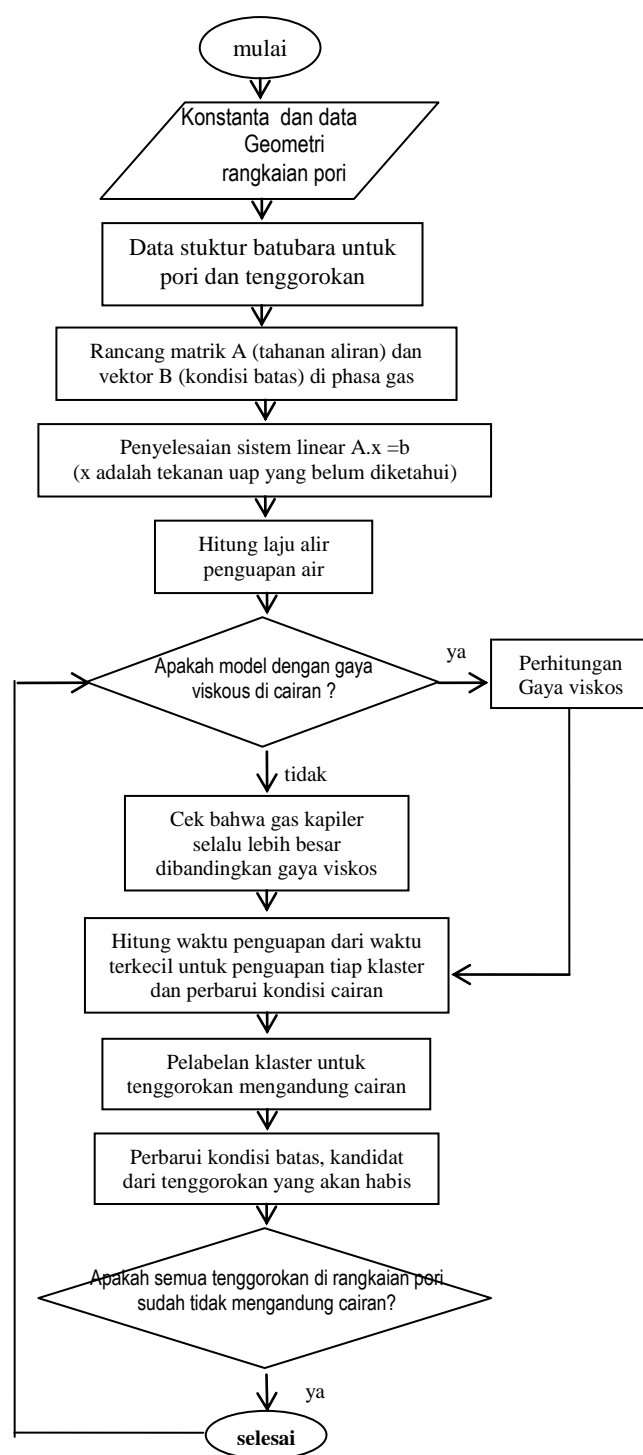
Kondisi batas untuk pers. (2) agar dapat diselesaikan adalah

- Tekanan uap dari udara pengeringan pada posisi paling atas ($p_{v,\infty}$)
- Tekanan uap kesetimbangan pada setiap pori yang memiliki meniskus ($p_{v,*}$)

Dengan diketahui kondisi batas maka pers. (2) yang dipergunakan mencari nilai tekanan uap bagi pori-pori yang berhubungan dengan tenggorokan yang kosong (p_v). Jika pada suatu pori terhubung dengan tenggorokan yang memiliki meniskus lebih dari 1 tenggorokan seperti terlihat pada Gambar 2 untuk **pori A** maka laju penguapan terdistribusi berdasarkan luas dari masing-masing meniskus.

Pada Gambar 2 terlihat pula bahwa **pori B** terjebak dengan terhubung pada pori-pori pada kondisi kesetimbangan. Laju penguapan menuju pori B dikatakan nol karena kondisi batas seluruhnya adalah tekanan uap kesetimbangan.

Setiap klaster memiliki waktu penguapan masing-masing dari tiap tenggorokan terbesar di klasternya. Kemudian waktu penguapan dari klaster-klaster tersebut dibandingkan dengan waktu penguapan untuk klaster lainnya. Waktu penguapan terkecil dipilih sebagai waktu penguapan. Setelah diketahui waktu penguapan maka laju penguapan dari tenggorokan terbesar untuk klaster-klaster yang lain perlu diperbarui. Tentu setiap waktu penguapan akan dihasilkan 1 tenggorokan dalam kondisi kosong tidak mengandung air. Dengan kosongnya tenggorokan tersebut memungkinkan untuk menghasilkan klaster baru sehingga penomoran klaster perlu diperbarui kembali. Metode yang dipergunakan untuk memberikan label klaster dari tiap-tiap tenggorokan adalah algoritma Hoshen-Kopelman (Al-Futaisi and Patzek 2003, Metzger et al., 2006). Seluruh algoritma penyelesaian dengan rangkaian pori dapat dilihat pada Gambar 3.



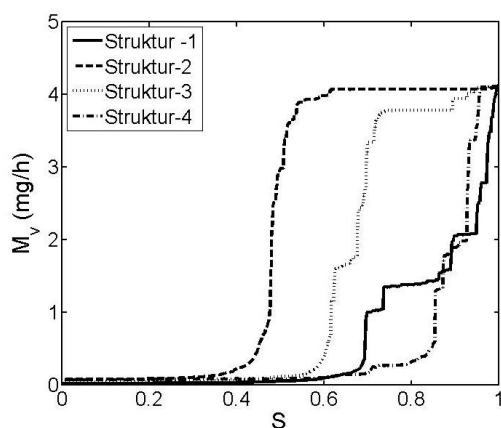
Gambar 3. Algoritma pemodelan rangkaian pori untuk pengeringan batubara

Data tentang distribusi ukuran pori dari batubara yang didapatkan dari literatur bahwa ukuran pori dari batubara antara 10-100 nm (Taske, 2000). Pada simulasi ini akan dipergunakan ukuran pori kecil sebesar 40 nm dan ukuran pori besar 100 nm sedangkan panjang tenggorokan adalah 500 nm. Kemudian ukuran dasar besar dan kecil di distribusikan secara normal random dengan standar deviasi sekitar 10%. Struktur yang dipergunakan dalam simulasi ini dibagi dalam 4 macam yaitu 1 struktur monomodal yang hanya terdiri dari ukuran pori kecil dan 3 struktur bimodal yang terdiri atas ukuran pori kecil dan besar. Tiga struktur bimodal adalah

- Struktur bimodal membentuk saluran dari atas hingga ke bagian bawah rangkaian pori
- Struktur bimodal dengan pori kecil dikelilingi oleh pori besar
- Struktur bimodal dengan pori besar dikelilingi oleh pori kecil

4. Hasil dan Pembahasan

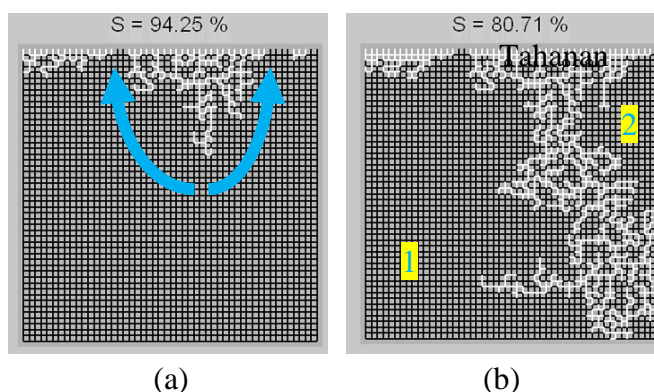
Simulasi rangkaian pori telah dilakukan untuk 4 macam struktur. **Gambar 4** memperlihatkan bahwa struktur monomodal (struktur 1) sedikit menghasilkan laju pengeringan konstan dibandingkan struktur bimodal (struktur 2, 3 dan 4). Kondisi disebabkan permukaan struktur 1 yang hanya memiliki ukuran pori-pori kecil akan lebih cepat habis teruapkan. Dengan makin cepat habisnya permukaan struktur 1 maka tahanan pada fasa uap didaerah rangkaian pori akan memperlambat laju difusi uap.



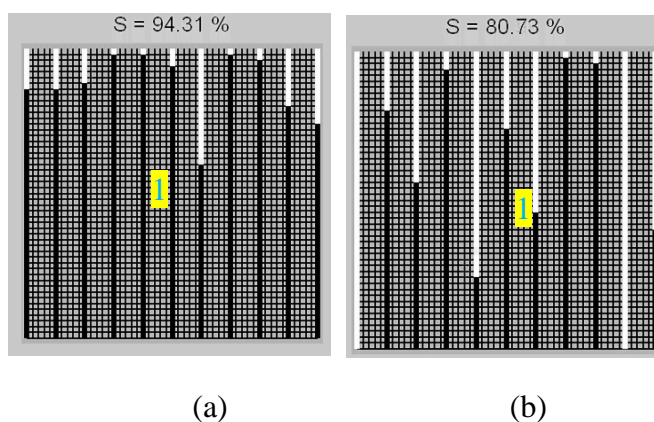
Gambar 4. Kurva pengeringan untuk 4 macam struktur dengan rangkaian pori simulasi

Struktur 2 yang membentuk saluran dari bagian atas hingga ke bagian bawah rangkaian pori memiliki laju pengeringan konstan yang terlama. Kondisi ini disebabkan pori besar yang membentuk

saluran bertindak seolah-olah seperti pompa kapilar terhadap tenggorokan-tenggorokan yang lainnya. Dengan demikian gas selalu menginvasi bagian pori-pori besar sedangkan pori-pori kecil yang terdapat dipermukaan masih belum terinvasi. Dengan demikian pada jangka waktu tertentu daerah permukaan masih terbasahi oleh cairan air dan menghasilkan laju pengeringan yang tinggi.



Gambar 5. Distribusi air didalam rangkaian pori untuk struktur 1 saat (a) S = 94.25 % dan (b) S = 80.71 %



Gambar 6. Distribusi air didalam rangkaian pori untuk struktur 2 saat (a) S = 94.31 % dan (b) S = 80.73 %

Gambar 5 dan 6 memperlihatkan distribusi air di dalam rangkaian pori untuk 2 posisi saturation (S). Pada struktur 1 terlihat bahwa saat S = 94.25 % (Gambar 5a), sebagian besar tenggorokan yang terletak pada bagian atas telah teruapkan sehingga laju pengeringan mulai turun. Selain itu gas mulai menginvasi bagian dalam dari rangkaian pori (Gambar 5b) sehingga rangkaian pori terbelah menjadi 2 klaster besar. Dengan terbelahnya rangkaian pori maka distribusi cairan terbatas hanya untuk masing-masing klaster tersebut. Pada kondisi

ini, laju penguapan juga menurun akibat terbentuknya tahanan uap di lapisan bagian atas.

Kondisi ini berkebalikan untuk struktur 2 yang memiliki saluran panjang dari atas ke bagian bawah. Pada $S = 94.31\%$ dan $S = 80.73\%$ (Gambar 6a dan b) terlihat masih terhubungnya seluruh tenggorokan dalam satu klaster. Dengan terhubungnya dalam satu klaster maka distribusi cairan ke bagian atas dari permukaan rangkaian pori masih berjalan seperti terlihat pada Gambar 6.

5. Kesimpulan

Simulasi pengeringan dengan metode rangkaian pori untuk struktur 1 memiliki laju pengeringan konstan tersingkat. Struktur 2 yang memiliki saluran pori besar memiliki laju pengeringan konstan terlama. Distribusi air dalam rangkaian pori menggambarkan fenomena laju pengeringan konstan yang pendek untuk struktur 1 dan struktur 2 yang memiliki waktu terlama untuk laju pengeringan konstan.

Pada masa mendatang penelitian ini akan dilanjutkan untuk kondisi non-isothermal. Selain itu image struktur secara detail dari batubara diperlukan agar hasil diperoleh dapat lebih akurat. Hasil dari pengembangan diatas akan dibandingkan dengan percobaan pengeringan batubara untuk mendapatkan data kinetika pengeringan.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada dirjen dikti melalui hibah bersaing untuk pendanaan penelitian ini.

Daftar Simbol

A	= luas bidang pertukaran, m^2
L	= panjang tenggorokan, m
\dot{M}	= laju alir massa, kg/s
\dot{m}	= fluks massa $kg/(m^2.s)$
p	= tekanan, Pa
\bar{R}	= konstanta gas ideal $J/(kmol.K)$
r	= jari-jari tenggorokan, m
S	= saturation –
T	= temperature, K

Huruf Yunani

β	= koefisien perpindahan massa m/s
δ	= koefisien difusi uap m^2/s
ρ	= rapat massa, kg/m^3

Subscripts and superscripts

v	vapor
w	liquid water
*	saturation / equilibrium

Daftar Pustaka

- [1] E.-U. Schlünder (1988). "On the mechanism of the constant drying rate period and its relevance to diffusion controlled catalytic gas phase reactions", *Chem. Eng. Sci.* **43**, 2685-2688
- [2] Irawan, A., T. Metzger and E. Tsotsas, (2005), "Pore network modelling of drying: combination with a boundary layer model to capture the first drying period", 7th. World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, Scotland.
- [3] Irawan, A (2006), "Isothermal Drying of Pore Networks: Influence of Pore Structure on Drying Kinetics", Disertasi, OvG-Universität Magdeburg, Magdeburg, Germany
- [4] K. Taske, (2000), "An investigation into the pore size distribution of coal using mercury porosimetry and the effect that stress has on this distribution", Master Thesis, University of Queensland, Australia
- [5] Metzger, T., Irawan, A., Tsotsas.E. (2007b), "Influence of pore structure on drying kinetics: a pore network study"; *A.I.Ch.E. Journal* **53**, 3029–3041
- [6] Yiotis, A.G., Tsimpanogiannis, I.N., Stubos, A.K., Yortsos, Y.C., (2006). "Pore-network study of characteristic periods in the drying of porous media". *Journal of Colloid and Interface Science* **297**, 738–748.

STUDI KARAKTERISTIK DESULFURISASI BATUBARA ACEH DENGAN ADSORBEN ALAMI BERBASIS KALSIMUM

Asri Gani

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Jl. Tgk. Syech Abdul Rauf No. 7, Darussalam – Banda Aceh 23111

Khairil^{*)}, Lia Mairiza^{)}**

^{*)} Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala

^{**)} Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Jl. Tgk. Syech Abdul Rauf No. 7, Darussalam – Banda Aceh 23111

Abstrak

Perkembangan pemakaian batubara hingga saat ini semakin meningkat seiring dengan adanya program pemerintah yang menetapkan batubara sebagai sumber energi alternatif utama. Permasalahan utama yang akan timbul adalah adanya gas SO₂ hasil pembakaran batubara yang dapat menimbulkan pencemaran udara. Penelitian ini bertujuan untuk melihat karakteristik desulfurisasi dari masing-masing jenis dan komposisi adsorben alami yang digunakan, serta mempelajari kondisi dan temperatur pembakaran optimum. Studi ini diharapkan dapat memberikan solusi terhadap pemanfaatan batubara Aceh sebagai energi serta pengembangan briket batubara yang lebih ramah lingkungan untuk keperluan industri kecil dalam rangka mengatasi ketergantungan terhadap minyak bumi. Penelitian ini dilakukan menggunakan horizontal electric furnace dengan variasi temperatur, jenis adsorben dan rasio kalsium dan sulfur di dalam briket batubara yang berperekat lempung. Hasil penelitian menunjukkan peningkatan emisi gas SO₂ seiring dengan kenaikan temperatur akibat laju kalsinasi CaCO₃ lebih rendah dari pada laju pembentukan SO₂. Laju penyerapan SO₂ oleh batu kapur lebih besar dari adsorben lainnya baik pada temperatur rendah maupun tinggi.

Kata Kunci :batubara, desulfurisasi, adsorben

Abstract

Recently the development of coal utilization was increased due to government program that stated coal as an alternative energy. The main problem during utilization of coal as an energy is SO₂ gas that evolved when it is burned which is affected to air pollution. This study is focused on desulfurization characteristics during combustion of Aceh coals by added different kind natural adsorbent and to find optimum condition. The objective of this study is to give a better solution of Aceh coal utilization as an energy that environmental friendly in a briquette form for small industries. The experiments were conducted by electric furnace with different temperatures, adsorbents, ratio calcium in adsorbent and sulfur in coal briquette. The results show SO₂ emission increases by increasing temperature due to calcination rate of CaCO₃ to CaO slower than rate of SO₂ emission. SO₂ absorption by lime is greater than other adsorbents.

Keyword : coal, desulfurization, adsorbent

1. Pendahuluan

Dalam rangka pemecahan masalah ketergantungan energi dari bahan bakar minyak maka diharapkan dapat terpenuhi dari sumberdaya lain seperti batubara. Selain dapat dimanfaatkan untuk energi pembangkit tenaga listrik dan sumber energi bagi industri berskala besar, batubara juga sangat potensial sebagai sumber energi untuk keperluan industri kecil/rumah tangga. Usaha yang dilakukan dalam penelitian ini juga termasuk salah satu kegiatan diversifikasi sumber-sumber energi.

Cadangan total batubara Indonesia \pm 38,90 miliar ton. Pulau Sumatera mengambil porsi 2/3 dari total cadangan batubara Indonesia (\pm 24,75 miliar ton), dan Aceh mempunyai cadangan 1,69 miliar ton [Hoetman dkk, 2004].

Salah satu permasalahan pada proses pembakaran batubara adalah kandungan sulfur yang akan menghasilkan gas sulfur dioksida (SO_2) selama proses pembakaran. Dari informasi yang tersedia menunjukkan bahwa untuk mengatasi SO_2 yang terbentuk selama proses pembakaran dapat dihilangkan dengan penambahan adsorben berbasis kalsium [Asri Gani dkk, 2005].

Batu bara Indonesia secara umum memiliki kadar sulfur dan abu yang rendah, masing-masing di bawah 1% (sulfur) dan 20% (abu). Hasil penelitian tekMIRA menunjukkan, briket batubara yang diberi imbuhan kapur mampu menekan emisi sampai 50% [Balía, 2005].

Oleh karena itu pada penelitian ini digunakan adsorben alam berbasis kalsium seperti batu kapur, kulit kerang laut, kulit kerang hijau dan kulit tiram untuk melihat karakteristik desulfurisasi pada pembakaran briket batubara Aceh. Penelitian ini dilakukan dengan menvariasikan temperatur dan juga rasio Ca di dalam adsorben dengan S di dalam batubara (Ca/S) mol/pellet.

Studi ini diharapkan dapat memberikan solusi terhadap pemanfaatan batubara Aceh sebagai energi serta pengembangan briket batubara yang lebih ramah lingkungan untuk keperluan industri kecil dalam rangka mengatasi ketergantungan terhadap minyak bumi.

2. Teori Dasar

Variasi kandungan sulfur pada batubara berkisar antara 0,5 – 5 persen berat yang muncul dalam bentuk sulfur organik dan sulfur inorganik dalam bentuk pirit. Sumber sulfur dalam batubara berasal dari berbagai sumber. Pada batubara dengan kandungan sulfur rendah, sulfurnya berasal material tumbuhan penyusun batubara. Sedangkan untuk batubara dengan kandungan sulfur menengah-tinggi, sulfurnya berasal dari air laut [Al-Alasy, 2008]. Pengklasifikasian batubara diperlukan dua basis analisis, yaitu proksimat (*proximate analysis*) untuk mendapatkan fraksi massa dari karbon tetap (*fixed carbon*), bahan dapat

menguap (*volatile matter*), kelembaban (*moisture*), dan abu (*ash*) dalam batubara serta analisis ultimat (*ultimate analysis*) untuk mendapatkan fraksi massa karbon (C), hidrogen (H), oksigen (O), sulfur (S), dan nitrogen (N) di dalam batubara sekaligus dengan nilai pembakaran tinggi (HHV) [Culp, 1996].

Hasil analisis batubara Aceh menunjukkan bahwa jenis batubara tersebut merupakan batubara kadar rendah (*Low Rank Coal*) karena kandungan airnya yang tinggi seperti disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Karakterisasi Batubara Aceh

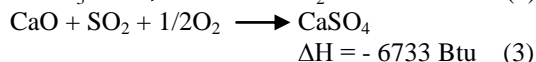
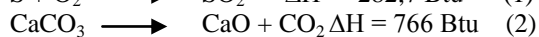
Parameter Analisis	[%] berat	Basis
<i>Proximate :</i>		
<i>Moisture</i>	5,83	db
<i>Ash</i>	5,40	db
<i>Volatile Matter</i>	46,00	db
<i>Fixed Carbon</i>	42,77	db
<i>Ultimate :</i>		
<i>Carbon</i>	60,65	daf
<i>Hydrogen</i>	5,75	daf
<i>Nitrogen</i>	0,48	daf
<i>Total Sulfur</i>	0,38	daf
<i>Oxygen</i>	27,34	daf
<i>HHV</i>	5904	daf

Kandungan air yang relatif tinggi membuat batubara Aceh sulit terbakar, namun rasio *fixed carbon* terhadap *volatile matter* masih dibawah 5 sehingga masih mudah terbakar.

Pembriketan batubara adalah untuk membuat bahan bakar padat serbaguna dari batubara dengan kemasan dan komposisi yang lebih baik agar mudah dan nyaman digunakan jika dibandingkan dengan menggunakan batubara secara langsung. Tujuan lainnya adalah untuk mendapatkan batubara yang ramah lingkungan dengan menambahkan adsorben penyerap bahan-bahan berbahaya seperti sulfur dan logam-logam berat lainnya [Naruse, 1999]. Bahan imbuhan lain seperti perekat juga harus dipilih dari kualitas yang baik agar dapat berfungsi optimal sebagai perekat, serta tidak mempengaruhi karakteristik pembakaran baik dari segi kualitas maupun kuantitas. bahan imbuhan yang digunakan biasanya berupa kapur (*lime*) yang dapat mengikat senyawa beracun, serta lempung, kanji atau tetes tebu (*molase*) sebagai zat perekat [Balía, 2005].

Teknologi bersih yang digunakan pada penelitian ini ialah pengurangan emisi pada saat pembakaran dengan cara penambahan adsorben (Sugiyono, 2000). Selama proses pembakaran, sulfur yang ada di dalam batubara akan teroksidasi menjadi gas SO_2 . Untuk menangkap SO_2 yang dihasilkan pada proses pembakaran maka ditambahkan adsorben alami berbasis kalsium seperti batu kapur, kulit kerang laut, kulit kerang

hijau dan kulit tiram. Adsorben tersebut akan terkalsinasi menjadi CaO dan gas CO₂ pada temperatur ± 600°C. Gas SO₂ yang terbentuk kemudian bereaksi dengan CaO dalam suasana oksidasi membentuk CaSO₄. CaSO₄ ini akan tertinggal sebagai residu bersama abu batubara setelah proses pembakaran. Adapun reaksi yang terjadi selama proses pembakaran adalah sebagai berikut:

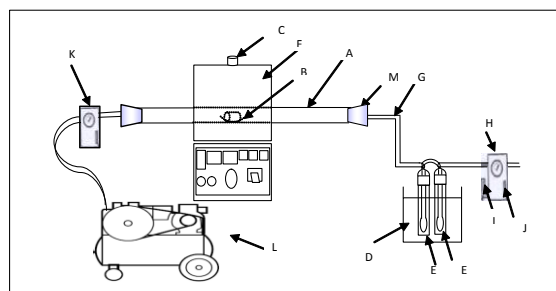


Sulfur merupakan unsur bukan logam, dimana suatu unsur bukan logam, molekul-molekul penyusunnya terikat satu sama lain karena adanya gaya *van der waalls*. Unsur bukan logam cenderung menangkap atau menerima elektron. Reaksi (3) menunjukkan S²⁻ menerima atau menangkap elektron dari Ca²⁺ sehingga membentuk CaSO₄. CaSO₄ secara kimia stabil pada temperatur operasi 850°C-950°C dan selanjutnya dikeluarkan dari sistem dalam bentuk solid. Namun pada temperatur diatas 1000°C CaSO₄ dapat terurai kembali menjadi CaO dan SO₂ [Stultz dalam Meriza, 2007].

3. Metodologi

Batubara yang digunakan pada penelitian ini berasal dari Kaway XVI Kabupaten Aceh Barat, sedangkan batu kapur dan berbagai kulit kerang dan tiram diperoleh dari sekitar lokasi penelitian. Perekat yang digunakan pada penelitian ini adalah lempung atau tanah liat yang berasal dari sekitar lokasi penelitian di daerah Banda Aceh. Sedangkan bahan-bahan pendukung lainnya yang digunakan untuk keperluan analisa, diantaranya yaitu larutan penjerap hidrogen peroksida 30% (H₂O₂), larutan natrium hidroksida (NaOH) 0,05 M, hablur asam sulfamat (*amido sulphuric acid*) (HOSO₂.NH₂), dan campuran indikator merah metil dan biru metilen.

Percobaan dilakukan untuk menguji karakteristik pembakaran dengan menggunakan *vertical electrically heated furnace* serta uji kalor dengan menggunakan *Diferensial Scanning Calorimeter (DSC)*. Uji karakteristik desulfurisasi dilakukan dengan menggunakan *electrically heated horizontal furnace* seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Sampel yang digunakan pada penelitian ini berbentuk briket dan diuji kekerasannya.



Gambar 1. Electrically horizontal furnace

Keterangan Gambar:

A : Pipa pengambilan contoh uji

B : Sampel

C : Thermokopel

D : Wadah pendingin

E1;E2 : Botol penjerap (*impinger*)

F : Furnace

L : Kompresor

Uji karakteristik pembakaran dan desulfurisasi dilakukan pada berbagai variasi temperatur seperti disajikan pada Tabel 2. Laju alir udara dipertahankan pada 10 liter/menit untuk berat sampel 5 gram selama 20 menit. Briket yang digunakan berbentuk silinder dengan dimensi 2,5 cm diameter dan tinggi 3 cm untuk mendapatkan hasil yang optimal (Saptoadi, 2006).

Tabel 2. Kondisi Operasi

Temp.	[°C]	600, 650, 700, 750, 800
Laju alir udara	[l/menit]	10
Waktu pembakaran	[detik]	1200
Berat sampel	[g]	5
Rasio (Ca/S)	mol/pellet	1; 1,25; 1,5; 1,75; 2
Ukuran briket		$\phi = 2,5 \text{ cm};$ tinggi 3 cm.

Proses pembuatan briket diawali dengan penggerusan batubara dan adsorben sampai kehalusan 60 mesh. Kadar kalsium di dalam adsorben dianalisa di Balai Riset dan Standarisasi Industri dan Perdagangan Kanwil Perindustrian (Baristand) Provinsi Aceh, Banda Aceh seperti ditunjukkan pada Tabel 3. Hasil analisis menunjukkan kandungan kalsium tertinggi pada adsorben batu kapur dan terendah pada kerang hijau (lokan).

Tabel 3. Kandungan kalsium berbagai adsorben

Jenis Adsorben	Kandungan Kalsium (%)
Batu kapur	29,30
Tiram	29,10
Kerang biasa	27,80
Kerang hijau (lokan)	27,60

Selanjutnya batubara dan adsorben dengan kadar tertentu dicampur dengan perekat sampai homogen dan diuji karakteristik desulfurisasinya pada berbagai temperatur pembakaran.

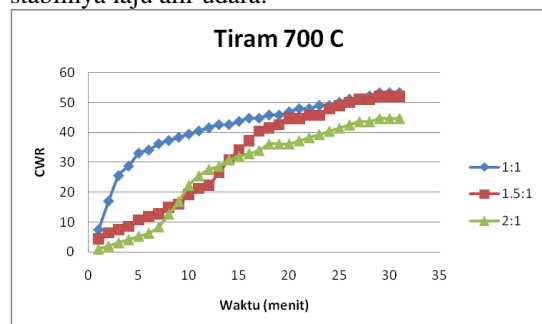
4. Hasil dan Pembahasan

Pembakaran briket batubara ini menggunakan adsorben berbasis kalsium dengan perekat tanah liat dilakukan dengan berbagai kondisi seperti variasi temperatur, perbandingan Ca/S, dan berbagai adsorben berbasis kalsium dari bahan alami.

Uji pembakaran ini dimaksudkan untuk melihat sejauh mana pengaruh komposisi briket terhadap laju pembakaran briket yang dalam hal ini dilakukan dengan mengamati laju kehilangan massa briket terhadap waktu serta untuk menemukan briket dengan laju pembakaran yang baik, mengingat kebanyakan produk briket memiliki keterbatasan dalam hal penyulutan awal untuk memulai pembakaran.

Pengaruh rasio Ca/S terhadap laju pembakaran

Laju pembakaran briket batubara dengan penambahan adsorben tiram pada temperatur 700 °C dan berbagai variasi Rasio Ca/S disajikan pada Gambar 2. Laju pembakaran briket batubara semakin menurun dengan meningkatnya rasio Ca/S seperti terlihat pada Gambar 2. Hal tersebut menunjukkan banyaknya Ca membuat karakteristik pembakaran menurun dan cenderung menurun laju pembakarannya dengan meningkatnya waktu. Penyimpangan laju pembakaran terlihat pada rasio Ca/S 1,5 yang mana disebabkan oleh tidak stabilnya laju alir udara.



Gambar 2. Pengaruh rasio Ca/S terhadap laju pembakaran Briket Batubara dengan penambahan adsorben tiram pada temperatur 700 °C.

Pengaruh berbagai jenis adsorben terhadap kuat tekan briket batubara

Tabel 4 menunjukkan kuat tekan tertinggi adalah briket batubara dengan adsorben tiram yaitu 0,07 kgf/mm² pada rasio Ca/S 1,5/1 dengan *tensile strength* 0,41 kgf/mm². Nilai *tensile strength* yang rendah ditunjukkan oleh briket batubara dengan adsorben lokan.

Tabel 4. Jenis dan komposisi adsorben yang ditambahkan ke dalam briket batubara terhadap kekuatan tarik dan tekannya.

No	Jenis Adsorben	Ca/S	Yield Strength (kgf/mm ²)	Tensile Strength (kgf/mm ²)
1	Batu Kapur	1 : 1	0,07	0,06
		1,5 : 1	0,07	0,02
		2 : 1	0,07	0,02
2	Kerang Biasa	1 : 1	0,01	0,2
		1,5 : 1	0,04	0,24
		2 : 1	0,03	0,21
3	Tiram	1 : 1	0,04	0,35
		1,5 : 1	0,07	0,41
		2 : 1	0,07	0,01
4	Lokan	1 : 1	0,03	0,25
		1,5 : 1	0,03	0,01
		2 : 1	0,03	0,01

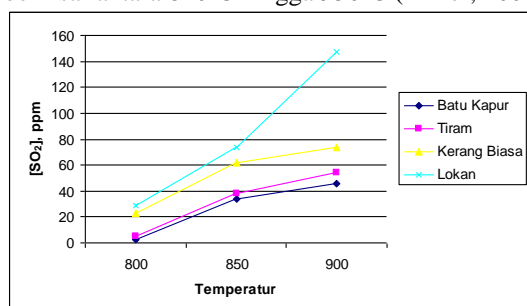
Karakteristik desulfurisasi batubara kadar rendah dengan berbagai adsorben

Faktor-faktor yang digunakan untuk menentukan besarnya desulfurisasi dalam batubara, diantaranya banyaknya kalsium yang terkandung di setiap adsorben dan ratio yang diberikan serta temperatur panas yang di suplai. Selain itu, faktor udara berlebih juga memberikan pengaruh yang besar terhadap berlangsungnya suatu proses pembakaran. Ini dikarenakan udara merupakan salah satu syarat penting untuk terjadinya proses pembakaran disamping tersedianya bahan bakar dan sumber panas. Biasanya laju alir udara berlebih yang dianjurkan sebesar 20-40% (Quack, 1999). Laju alir udara berlebih yang dipakai adalah 20%. Tetapi apabila laju alir udara yang disuplai sangat berlebih ke dalam sistem, maka efisiensi reaksi akan mengalami penurunan.

Adsorben yang berbasis kalsium seperti batu kapur akan terkalsinasi menjadi CaO dan gas CO₂ pada temperatur ± 600°C. Gas SO₂ tadi kemudian akan bereaksi dengan CaO dalam suasana oksidasi membentuk CaSO₄. CaSO₄ ini akan tertinggal sebagai residu bersama abu batubara setelah proses pembakaran.

Pengaruh temperatur terhadap konsentrasi SO₂

Variasi temperatur pada proses pembakaran batu bara memberikan pengaruh terhadap konsentrasi SO_2 . Semakin besar temperatur pembakaran, gas SO_2 yang dihasilkan semakin besar karena pembakaran semakin sempurna sehingga konsentrasi SO_2 mengalami kenaikan. Penelitian ini menggunakan sistem pembakaran FBC dimana temperatur pembakaran berkisar antara 820°C hingga 950°C (Miller, 2000).

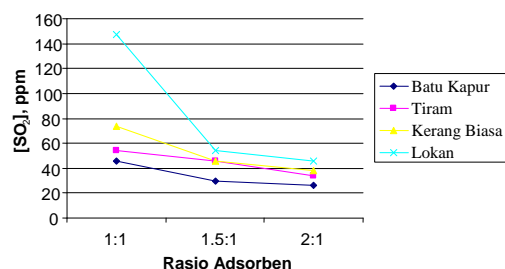


Gambar 3 Pengaruh temperatur terhadap konsentrasi SO_2 pada rasio 1:1

Hal lain yang menyebabkan tingginya konsentrasi SO_2 dengan kenaikan temperatur adalah akibat laju kalsinasi CaCO_3 menjadi CaO lebih kecil dari pada laju oksidasi sulfur menjadi SO_2 , sehingga SO_2 yang dihasilkan tidak dapat terserap secara sempurna (Asri Gani, 2003). Gambar 3 menunjukkan pengaruh temperatur terhadap konsentrasi SO_2 , dengan berbagai adsorben dengan rasio Ca/S 1:1, mengidentifikasi bahwa pada temperatur 800°C , kalsinasi pada CaCO_3 dari semua adsorben belum begitu sempurna dibandingkan dengan temperatur 850°C dan 900°C , begitu juga dengan SO_2 yang belum terbentuk atau terkonversi menjadi SO_2 karena belum terdekomposisi dari batubara.

Pengaruh jenis adsorben terhadap konsentrasi SO_2

Jenis adsorben sangat berpengaruh terhadap konsentrasi SO_2 karena kandungan kalsium setiap adsorben berbeda-beda, dimana jenis adsorben yang mengandung kalsium paling banyak maka akan mengikat gas SO_2 yang banyak pula sehingga akan menurunkan konsentrasi gas SO_2 yang terserap di dalam larutan penyerap gas.

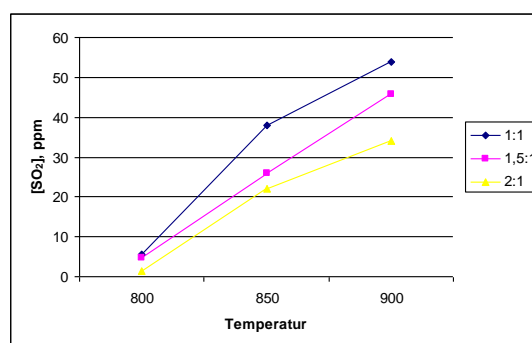


Gambar 4 Pengaruh jenis adsorben terhadap konsentrasi SO_2 pada temperatur 900°C .

Gambar 4 menunjukkan konsentrasi SO_2 yang dihasilkan temperatur pembakaran 900°C dan rasio adsorben terhadap sulfur 1:1 pada batu kapur lebih kecil dari pada adsorben lainnya. Karena batu kapur menyerap SO_2 paling tinggi dibanding adsorben lainnya pada setiap temperatur. Hal ini sesuai dengan hasil analisa laboratorium, bahwa komposisi kalsium terbesar ada pada batu kapur seperti ditunjukkan pada Tabel 3.

Pengaruh rasio Ca/S terhadap konsentrasi SO_2

Konsentrasi SO_2 di dalam larutan penyerap gas mengalami penurunan dengan penambahan rasio kalsium di dalam briket batubara. Hal ini terlihat pada Gambar 4.3, semakin banyak penambahan kalsium di dalam briket batubara, maka gas SO_2 yang terikat akan semakin besar sehingga konsentrasi SO_2 di dalam larutan penyerap gas semakin kecil. Gambar 5 menunjukkan konsentrasi SO_2 dengan adsorben kulit tiram pada rasio Ca/S 2:1 ialah lebih kecil dari pada rasio 1,5:1 dan 1:1. Sehingga rasio pembandingan terhadap konsentrasi SO_2 yang paling baik adalah pada rasio 2:1 dan yang kurang baik adalah 1:1. Tetapi kondisi ini belum diperoleh nilai optimumnya, karena perlakuan belum sampai pada titik optimum.



Gambar 5 Pengaruh rasio Ca/S terhadap konsentrasi SO_2 pada kulit tiram

5. Kesimpulan

Penambahan adsorben alami berbasis kalsium secara umum tidak begitu berpengaruh terhadap karakteristik pembakaran. Temperatur yang tepat untuk proses kalsinasi adalah antara $800 - 900^\circ\text{C}$ dan semakin halus semakin baik laju kalsinasinya.

Faktor udara berlebih juga memberikan pengaruh yang besar terhadap berlangsungnya suatu proses pembakaran. Semakin tinggi temperatur maka gas SO_2 yang terlepas ke udara semakin besar karena pembakaran semakin sempurna sehingga konsentrasi SO_2 mengalami kenaikan. Konsentrasi SO_2 di dalam larutan penyerap gas mengalami penurunan dengan penambahan rasio kalsium di dalam briket batubara. Batu kapur merupakan adsorben yang

paling baik dibandingkan jenis adsorben lainnya terlihat pada konsentrasi SO₂ batu kapur lebih kecil dari pada adsorben lainnya.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini dibiayai oleh panitia pengembangan ilmu Universitas Syiah Kuala sesuai dengan surat perjanjian pelaksanaan hibah penelitian Nomor 10/TK-HP/PBI-Unsyiah/2007.

Sumber Batu Kecamatan Kaway XVI Kabupaten Aceh Barat Propinsi Daerah Istimewa Aceh, Kantor Wilayah Departemen Pertambangan dan Energi Provinsi Daerah Istimewa Aceh.

Daftar Pustaka

- [1] Al-Alasy, Y., 2008, Batubara sebagai Sedimen Organik.
- [2] Asri Gani, Keiju Morishita, Ichiro Naruse, (2005), Characteristics of Co-combustion of Low-Rank Coal with Biomass, *Energy Fuels*, Vol. 19(4), hal. 1652 -1659.
- [3] Asri Gani, ISN Mkilaha, and Ichiro Naruse, 2003. The Influence of Moisture, Chlorine and Sulfur on Heat Recovery and Emissions Characteristics of Wastes Combustion, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, Vol. 1, No. 1, hal. 6-10.
- [4] Balia, L. A. (2005), *Briket Batubara : Makin Dikenal, Makin Disayang*.
- [5] Culp, A. W., 1996, *Prinsip-prinsip Konfersi Energi*, penerbit Erlangga, Jakarta.
- [6] Ichiro Naruse, Heejoon Kim, Guoqing Lu, Jianwei Yuan and Kazutomo Ohtake, Study on characteristic of self-de-sulfurization and self-denitrification in biobriquette combustion, Twenty-seventh Symposium on Combustion, pp. 2973-2979, (1998).
- [7] Meriza, 2007, *Simulasi Pembakaran Campuran Batubara dan Cangkang Sawit dengan Menggunakan Simulator Aspen Plus*, Laporan penelitian, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Syiah Kuala, Banda Aceh.
- [8] Miller, B .G., 2005, *Coal Energy Systems*, Elsevier Academic Press, San Diego, California, USA.
- [9] Saptoadi, S., 2006, *The Best Biobriquette Dimention and it Partikel Size*, The 2nd Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE 2006)”, Bangkok, Thailand.
- [10] Sugiyono, A., 2000, *Prospek Penggunaan Teknologi Bersih untuk Pembangkit Listrik dengan Bahan Bakar Batubara di Indonesia*, *Jurnal Teknologi Lingkungan*, Vol.1, No.1, Januari 2000 : 90-95, ISSN 1411-318X.
- [11] Suprpto, S., 2006, *Pembakaran Batubara dan Masalah Lingkungan*, PUSDIKLAT Teknologi Mineral dan Batubara, Bandung.
- [12] Urrilijanto dan Yuskam, 1999, *Laporan Survey Eksplorasi Batubara di Desa*

STUDI EKSPERIMENTAL ALIRAN GAS LIQUID DALAM MIKROREAKTOR

Aloysius Yuli Widiyanto

Jurusan Teknik Kimia-Fakultas Teknik Universitas Surabaya
Gedung TG 5 Jl. Raya Kalirungkut-Tenggilis Surabaya

Abstrak

Mikroreaktor merupakan reaktor yang berbentuk canal dengan dimensi ≤ 1 mm. Microcanal ini memberikan keuntungan dalam proses dengan meningkatkan laju perpindahan massa dan panas, sehingga reaktor jenis ini sangat cocok digunakan untuk reaksi-reaksi yang sangat eksotermis/endotermis dan atau dibatasi oleh perpindahan massa. Hasil yang didapatkan dengan menggunakan mikroreaktor ini adalah tercapainya selektivitas yang tinggi pada konversi reaksi yang tinggi, serta keamanan dalam proses.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari parameter-parameter hidrodinamika yang terdiri dari panjang slug dan bubble dari aliran gas-liquid yang berkelakuan sebagai aliran Taylor pada 2 kondisi operasi yaitu debit udara konstan 0,75 ml/min dan debit ethanol bervariasi pada range 0,2 ml/min - 1 ml/min serta debit ethanol konstan 0,3 ml/min dan debit udara bervariasi antara 0,3 ml/min - 1 ml/min.

Dua jenis konfigurasi microcanal digunakan dalam penelitian ini yaitu canal berbentuk "T" dan canal konfigurasi serpent(berkelak-kelok menyerupai ular).

Hasil percobaan menunjukkan bahwa panjang bubble yang terbentuk dalam canal dipengaruhi oleh debit phase kontinu & debit phase diskontinu serta dimensi panjang dari canal. Metode Garstecky dapat digunakan untuk memprediksi panjang bubble pada konfigurasi canal yang berkelak-kelok.

Kata kunci : microcanal, hidrodinamika, aliran gas-liquid

Abstract

Microstructured reactors are reactors with three dimensional structures, the inner dimensions of which are under a millimeter in size. Microstructured reactors can be advantageously used as process engineering tools for acquiring information which allow in a short time and with greater safety, a process to be transferred to the pilot and production scale. Information from microstructured reactors can also be used for optimizing process plants already in operation. Microstructured reactors are suitable for the exothermic/endothermic reaction and or limited by mass transfer.

The objects of the experiment are to study parameters hydrodynamic (length of bubble and slug) for gas-liquid flow as Taylor flow at 2 conditions of which are first constant-volumetric flow rate of gas 0.75 ml/min and volumetric flow rate of ethanol varies between 0.2 ml/min – 1 ml/min, and second for constant-volumetric flow rate of ethanol 0.3 ml/min and volumetric flow rate of gas varies between 0.3 ml/min – 1 ml/min.

Two configuration of reactors (canal take form "T"; canal take form serpent/meander) are used in this experiment. Results of experiment show that the lengths of bubble under the influences of the volumetric flow rate of continue and discontinue phases, and also the length of canal-reactor. Garstecky's method is suitable to predict the dimensions of bubbles at canal configuration of serpent/meander.

Keyword: microcanal, hydrodynamic, gas-liquid flow

1. Pendahuluan

Mikroreaktor adalah miniaturisasi reaktor sebagai tempat berlangsungnya reaksi kimia.

Mikroreaktor ini terdiri dari canal-canal dengan diameter lebih kecil dari 1 mm. Karena dimensinya yang sangat kecil, mikroreaktor ini

memberikan harga rasio luas permukaan terhadap volume (A/V) hingga $40000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Rasio yang sangat besar ini, akan mendorong terjadinya proses perpindahan panas dalam sebuah system dengan lebih baik, sehingga sangat memungkinkan untuk melakukan proses pemanasan dan pendinginan secara cepat dalam sebuah system reaktif.

Dalam sebuah system multiphase, perpindahan massa yang terjadi pada permukaan interface sangat menentukan keberlangsungan reaksi kimia. Untuk itu dalam setiap system multiphase diharapkan terbentuknya permukaan perpindahan massa yang sangat besar yang memungkinkan terjadinya kontak antara molekul multiphase secara efektif. Hasil penelitian terdahulu menyatakan bahwa luas permukaan perpindahan untuk system liquid-liquid dalam canal adalah sebesar $50000 - 300000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Rasio ini sangat besar dan masih lebih besar dibandingkan dengan harga yang diperoleh untuk system gas-liquid. Akan tetapi jika dibandingkan dengan system konvensional, rasio gas-liquid yang diperoleh dalam mikrocanal tersebut memberikan harga yang jauh lebih besar. Skala mikro telah menunjukkan performance yang lebih baik dalam proses perpindahan massa dibandingkan dengan reactor konvensional.

Bubble yang terbentuk dalam proses pencampuran gas dan liquid dalam mikrocanal mempunyai ukuran yang seragam, stabil dan reproduktibel. Hal ini memungkinkan untuk dilakukannya realisasi dan control terhadap reaksi yang sangat endothermic/eksotermis dan atau dibatasi oleh perpindahan massa seperti reaksi fluorisasi direct dan ozonisasi yang selalu berkaitan dengan material yang eksplosif dan toksik.

Penghilangan titik-titik panas yang biasanya terbentuk pada dimensi konvensional dapat mencegah terjadinya reaksi samping dan pembentukan produk yang tidak diinginkan serta peningkatan pembatasan untuk terjadinya ledakan sehingga sangat memungkinkan dilakukannya reaksi-reaksi yang sangat berbahaya dengan selektivitas reaksi yang tinggi. Konsekuensi lain yang timbul yaitu terbentuknya luas permukaan spesifik yang lebih besar sehingga konversi reaksi yang tinggi dapat tercapai.

Beberapa contoh reaksi yang sangat eksotermis : halogenasi, ozonolisis, sulfonasi, sulfatasi, nitrasi. Kemungkinan dan control yang lebih baik terhadap jenis-jenis reaksi ini telah ditunjukkan oleh mikroreaktor, namun model operasinya, dan konstruksinya masih terbatas pada jenis reactor kolom bubble, dan reactor film, serta pemanfaatan mikroreaktor dalam skala industri masih perlu terus dioptimalkan.

Untuk itu perlu dilakukan studi secara fundamental hubungan antara hidrodinamika gas-liquid terhadap perpindahan massa dan panas sebagai fungsi dari design mikro canal, dengan harapan dari hasil-hasil percobaan ini akan diperoleh sebuah kondisi optimal dari jenis-jenis reaksi dan pengembangan aturan-aturan design dari mikroreaktor.

Penelitian ini bertujuan mempelajari parameter-parameter hidrodinamika (panjang slug, bubble, kecepatan bubble) dari aliran gas-liquid jenis aliran Taylor (synonim : Taylor Flow, Slug Flow, Gas Segmented Flow) dalam dua konfigurasi reaktor (canal dengan konfigurasi "T" dan konfigurasi serpenti).

2. Teori Dasar

Aliran sistem gas-liquid adiabatik, steady state, dalam microcanal sebagai fluida incompressible secara umum dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain : diameter hidrolis canal (d_h), kecepatan fase, sudut kontak (θ), percepatan gravitasi (g), dan orientasi sudut dari sebuah canal, serta properti fluida yang meliputi densitas, viskositas, dan tegangan permukaan. Kecepatan fase secara umum ditunjukkan dalam bentuk kecepatan superficial (U_{LS} dan U_{GS}) yang diperoleh dari debit aliran dibagi dengan luas permukaan dari canal. Berdasarkan variabel-variabel di atas dapatlah dimunculkan bilangan-bilangan tidak berdimensi untuk sistem 2 fase gas-liquid yang menunjukkan perbandingan dua gaya yang bekerja pada elemen-elemen fluida. Bilangan-bilangan tidak berdimensi tersebut adalah bilangan Reynold (Re), Bilangan Weber (We), Bilangan Eötvös (Eo), dan bilangan kapiler (Ca).

$$Re \text{ untuk fase liquid} : Re_{LS} = \frac{\rho_L \cdot U_{LS} \cdot d_h}{\mu_L}$$

$$Re \text{ untuk fase gas} : Re_{GS} = \frac{\rho_G \cdot U_{GS} \cdot d_h}{\mu_G}$$

$$We \text{ untuk fase liquid} : We_{LS} = \frac{\rho_L \cdot U_{LS}^2 \cdot d_h}{\sigma}$$

$$We \text{ untuk fase gas} : We_{GS} = \frac{\rho_G \cdot U_{GS}^2 \cdot d_h}{\sigma}$$

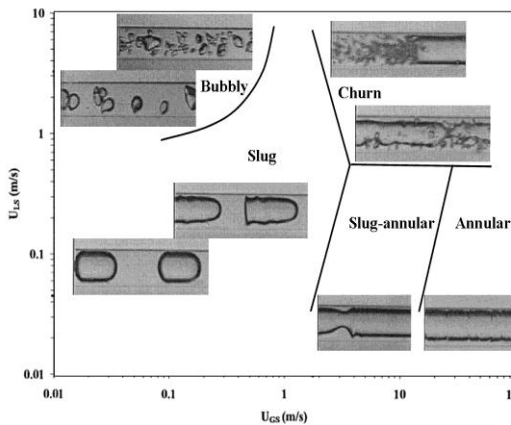
$$Eo = \frac{(\rho_L - \rho_G) \cdot g \cdot d_h^2}{\sigma}$$

$$Ca = \frac{\mu_L \cdot U_{LS}}{\sigma}$$

Model aliran Gas-Liquid dalam Microcanal

Model aliran sistem gas-liquid (Triplet) dalam canal kapiler diameter $< 1 \text{ mm}$ dengan

penampang canal berbentuk circular dan triangular dengan cara mengontakkan udara dan air tampak seperti dalam kartografi berikut :

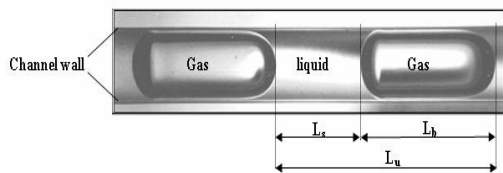


Gambar 1. Model aliran 2 fase dalam microcanal

Jenis aliran bubbly, slug, churn, slug annular, dan annular pada gambar diatas berada pada zona tertentu dipengaruhi besarnya debit fase gas dan fase liquid.

Aliran Taylor

Perpindahan massa dan panas dapat terjadi secara optimal dalam model aliran gas-liquid yang dikenal dengan aliran “Taylor”. Model aliran Taylor ini dikarakterisasi dengan terbentuknya bubble gas yang dipisahkan oleh slug liquid yang mengisi hampir keseluruhan dari penampang canal, terbentuk sebuah film tipis antara gas dan dinding canal dengan diameter bubble sama dengan diameter canal.



Gambar 2. Model aliran Taylor

Model Garstecky

Garstecky mengajukan sebuah model yang menjelaskan hubungan antara dimensi bubble dengan rasio debit fase kontinu terhadap fase diskontinu.

Persamaan-persamaan prinsip yang digunakan adalah sbb (mengacu pada gambar 3) :

- kecepatan pembentukan/pertumbuhan :

$$u_{growth} \approx \frac{\dot{V}_{discont.}}{h \cdot w}$$

- kecepatan pelepasan bubble :

$$u_{squeeze} \approx \frac{\dot{V}_{cont.}}{h \cdot w}$$

- waktu pelepasan bubble :

$$t_{squeeze} \approx \frac{d}{u_{squeeze}}$$

- panjang bubble :

$$L \approx w + t_{squeeze} \cdot u_{growth}$$

Dari persamaan diatas dapat diturunkan sebuah persamaan untuk memprediksi panjang bubble terhadap perubahan debit fase kontinu dan atau diskontinu dalam canal dengan dimensi tertentu, sbb :

$$L \approx w + d \cdot \frac{\dot{V}_{discont.}}{\dot{V}_{cont.}} \quad \text{dengan } L_{min} \sim w$$

dalam bentuk yang lain persamaan Garstecky dinyatakan sbb :

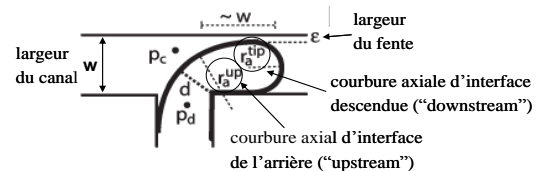
$$\frac{(l_b - w)}{w_{in}} = \frac{\dot{V}_{air}}{\dot{V}_{\text{éband}}} = \frac{P}{\dot{V}_{\text{éband}} \cdot R}$$

$$\frac{(l_b - w)}{w_{in}} = \frac{P}{\dot{V}_{\text{éband}} \cdot R} \approx \frac{P}{L_{ch}}$$

$$\frac{L_{ch} \cdot (l_b - w)}{w_{in}} \approx P$$

$\dot{V}_{air} = \frac{P}{R}$ dengan P adalah perbedaan tekanan

antara bagian pemasukan dan pengeluaran udara, R adalah tahanan aliran dalam canal. Dari persamaan tersebut, jika tahanan aliran diperbesar sebagai contoh dengan cara memperbesar panjang canal dengan faktor 2, maka panjang bubble akan diperkecil sebesar 2x.



Gambar 3. Pembentukan bubble pada T-junction

3. Metodologi

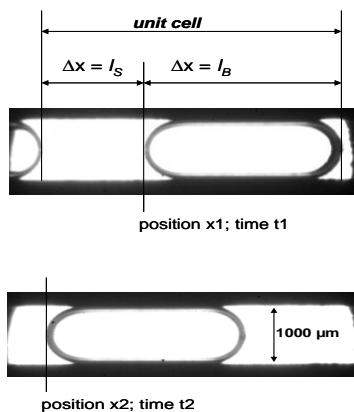
Bahan eksperimen/percobaan

Untuk mempelajari hidrodinamika aliran gas-liquid digunakan alat : pompa syringe, sinar laser, mikrocanal, CCD camera, serta alat-alat optik yang kesemuanya ini dapat dikontrol dan dilihat hasilnya melalui program komputer.

Sedangkan bahan yang digunakan adalah ethanol (pa) dan udara.

Teknik eksperimen/percobaan

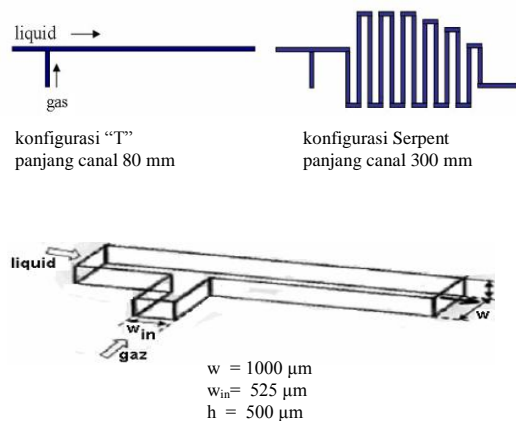
Percobaan secara umum dilakukan dengan cara mengkontakkan aliran gas (udara) dan aliran liquid (ethanol) dengan menggunakan konfigurasi tertentu dari reaktor. Debit gas dan liquid diatur sedemikian sehingga menghasilkan pola aliran dalam regime aliran Taylor. Pola yang terbentuk divisualisasi dengan menggunakan CCD camera dalam selang waktu tertentu, untuk kemudian dilakukan analisa terhadap panjang slug, panjang bubble yang terbentuk dan karakteristik kecepatan bubble.



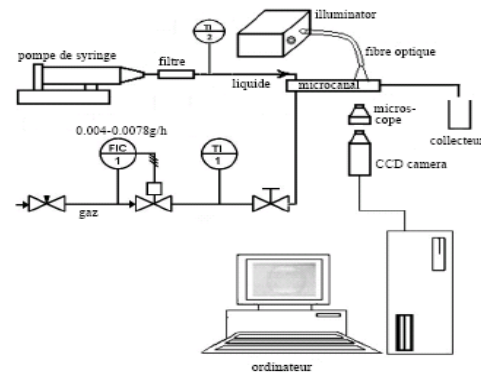
l_s = panjang slug
 l_b = panjang bubble
 U_B = kecepatan bubble

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = U_B$$

Sketsa Percobaan



Gambar 4. Dua konfigurasi canal (konfigurasi T dan konfigurasi serpenti) yang digunakan dalam eksperimen



Gambar 5. Skema peralatan

4. Hasil dan Pembahasan

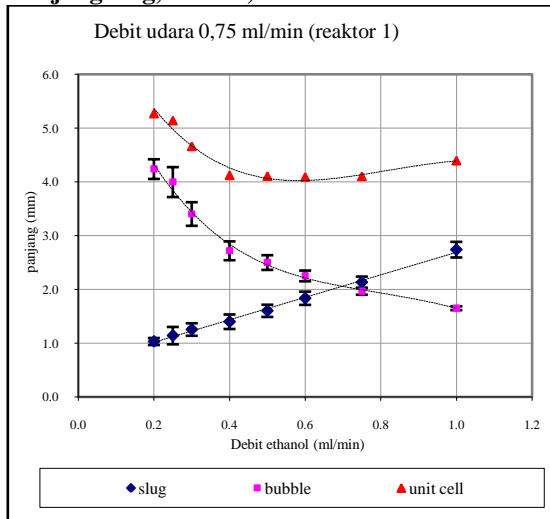
Studi aliran dalam canal dilakukan dengan mengalirkan ethanol dan udara ke dalam canal dari 2 jenis konfigurasi canal : konfigurasi “T” (reaktor 1), dan konfigurasi serpenti (reaktor 2) dengan 2 seri percobaan:

1. debit ethanol konstan (0,3 ml/min) dan debit udara bervariasi (0,3 – 1) ml/min
2. debit udara konstan (0,75 ml/min) dan debit ethanol bervariasi (0,2 – 1) ml/min

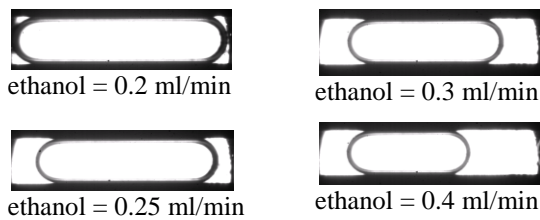
Tabel 1. Range debit udara/ethanol, pressure drop, « fanning friction factor », dan bilangan tidak berdimensi dalam eksperimen

Keterangan	Besar/nilai
\dot{V}_{air}	0,3 – 1 ml/min
U_{GS}	0,01431 – 0,04772 m/s
Re_{GS}	0,638 – 2,128
We_{GS}	$7,49 \cdot 10^{-6} - 8,32 \cdot 10^{-5}$
f_G	7,310 – 24,366
$\dot{V}_{ethanol}$	0,2 – 1 ml/min
U_{LS}	0,009545 – 0,047727 m/s
Re_{LS}	4,675 – 23,375
We_{LS}	0,00218 – 0,05454
f_L	0,666 – 3,328
ΔP_L	57,417–287,084 Pa (reaktor 1) 5,413 – 18,043 Pa (reaktor 2)
$We_{LS} \cdot Eu_{LS}$	3,485 – 17,423 (reaktor 1) 13,067 – 65,335 (reaktor 2)

Panjang slug, bubble, dan unit cell



(a)

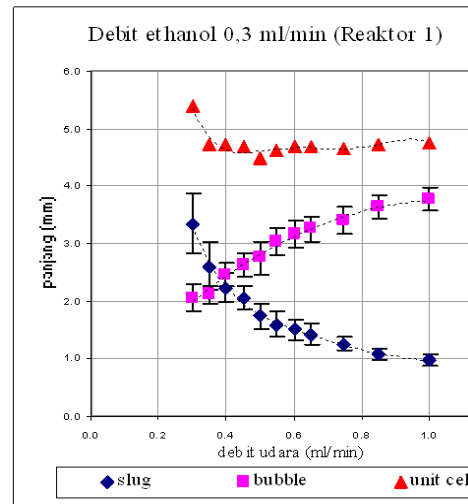


(b)

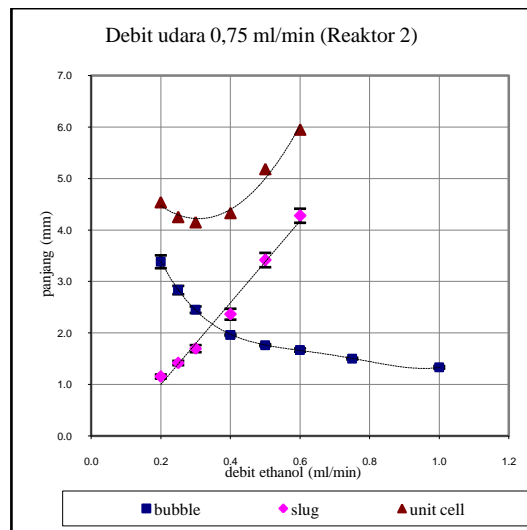
Gambar 6 (a) (b). Pengaruh debit ethanol terhadap panjang bubble, slug dan unit cell untuk debit udara constant 0.75 ml/min

Gambar 6 menunjukkan bahwa panjang slug bertambah dan panjang bubble berkurang dengan peningkatan debit ethanol. Peningkatan debit ethanol dengan debit udara konstan ini menyebabkan peningkatan pressure drop pada saat pembentukan bubble pada bagian pemasukan (T-junction) yang berakibat pelepasan bubble terjadi lebih cepat sehingga diperoleh panjang bubble yang semakin kecil dan panjang slug yang terus bertambah.

Pada gambar 7 terlihat bahwa panjang bubble meningkat dan panjang slug berkurang dengan peningkatan debit udara pada debit ethanol konstan sebesar 0,3 ml/min. Saat panjang bubble dalam kanal bertambah, lebih banyak liquid yang tertarik ke dalam sudut-sudut dinding kanal dan film antara bubble dan dinding kanal.



Gambar 7. Pengaruh debit udara terhadap panjang bubble, slug dan unit cell pada debit ethanol constant 0.3 ml/min

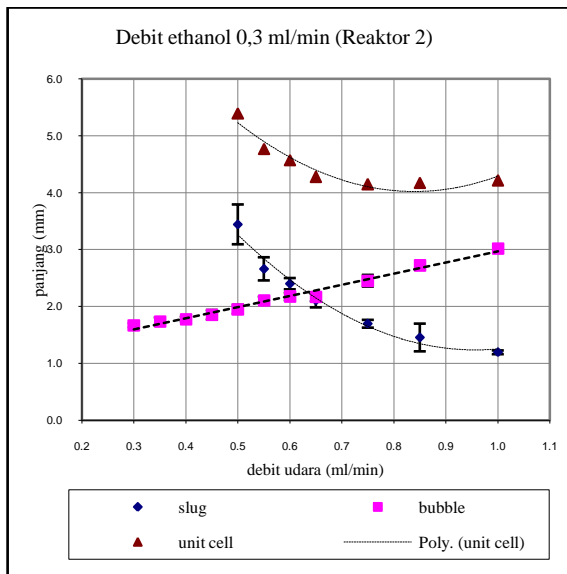


Gambar 8. Pengaruh debit ethanol terhadap panjang bubble, slug dan unit cell pada debit udara konstan 0.75 ml/min

Jika hasil yang ditunjukkan pada gambar 8 dibandingkan dengan gambar 6, terlihat bahwa panjang bubble dalam reaktor 2 lebih kecil dibandingkan dengan reaktor 1, sebaliknya panjang slug menunjukkan peningkatan yang sangat tajam. Besarnya pressure drop dalam setiap reaktor dapat menjelaskan fenomena slug dan bubble dalam gambar 8 diatas.

Hasil perhitungan dengan korelasi yang diajukan oleh Lockhart dan Martinelli menunjukkan bahwa pressure drop diphase pada reaktor 2 lebih besar dari reaktor 1. Sedangkan panjang bubble berbanding terbalik dengan harga pressure drop diphase. Hasil percobaan di atas didukung dengan data harga rasio panjang bubble terhadap panjang slug (L_B/L_S) maksimum sekitar 4 untuk

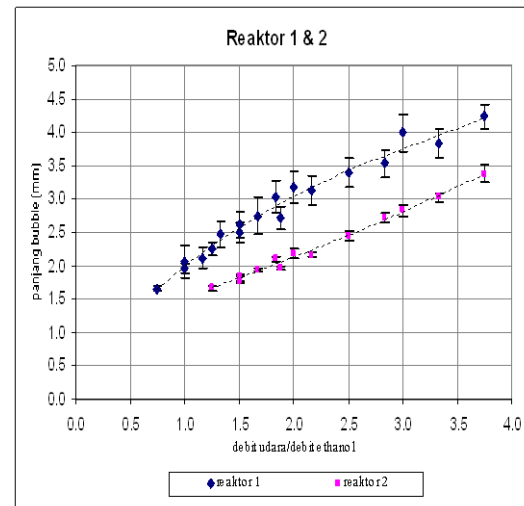
reaktor 1 dan (L_B/L_S) sekitar 3 untuk reaktor 2 pada debit udara 1 ml/min dan debit ethanol konstan 0,75 ml/min.



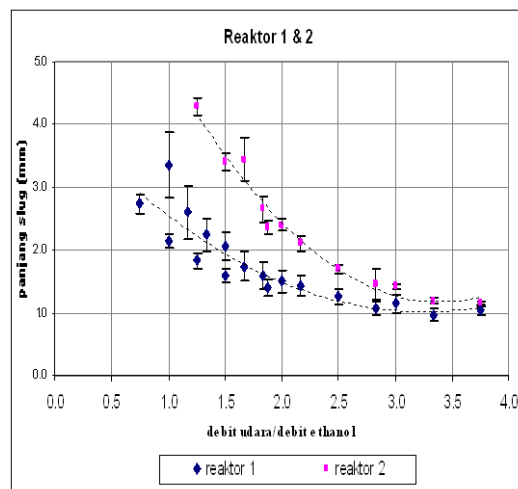
Gambar 9. Pengaruh debit udara terhadap panjang bubble, slug dan unit cell pada debit ethanol konstan 0.3 ml/min

Gambar 8 dan 9 menunjukkan kecenderungan yang sama dengan gambar 6 dan 7 untuk panjang bubble, slug, dan unit cell, meskipun ada pada beberapa variabel percobaan tidak memberikan hasil pada panjang bubble dan slug karena terbatasnya medan observasi aliran pada canal yang dalam penelitian ini maksimum sekitar 4 mm, sehingga panjang bubble dan slug yang lebih besar dari 4 mm tidak dapat terdeteksi.

Dengan memperhatikan hasil pada gambar 8 dan 9, terlihat bahwa penurunan atau peningkatan panjang bubble dan slug dengan perubahan debit udara tidak menunjukkan kecenderungan yang sama dengan kecenderungan kurva bubble dan slug pada gambar 8 dengan perubahan debit ethanol. Berdasarkan tabel 1 di atas, gaya tekan merupakan faktor yang dominan dalam aliran gas-liquid dalam canal khususnya canal 2 (konfigurasi serpent) yang ditunjukkan dengan harga $We_{LS}.Eu_{LS} > 1$; $We_{LS}.Eu_{LS(2)} \gg We_{LS}.Eu_{LS(1)}$. Besar kecilnya gaya tekan yang timbul dalam aliran ini sangat dipengaruhi terutama oleh debit fase kontinu (ethanol). Sehingga perubahan debit ethanol dalam canal 2 mempunyai pengaruh yang lebih besar dibandingkan dengan perubahan debit udara.



Gambar 10. Pengaruh rasio debit udara/debit ethanol terhadap panjang bubble pada reaktor 1 dan 2

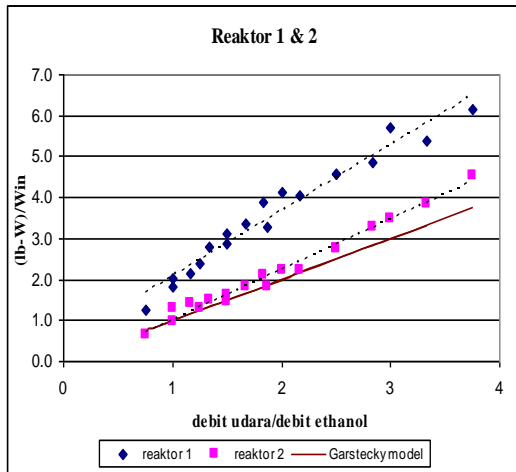


Gambar 11. Pengaruh rasio debit udara/debit ethanol terhadap panjang slug pada reaktor 1 dan 2

Reaktor 2 dengan konfigurasi serpent mempunyai dimensi panjang canal yang lebih besar dari reaktor 1. Secara umum panjang bubble untuk reaktor 2 lebih kecil daripada panjang bubble pada reaktor 1. Ini berarti, peningkatan dimensi panjang canal menyebabkan sebuah peningkatan pressure drop system ethanol-udara karena friksi dinding sepanjang canal. Sedangkan pressure drop mempunyai pengaruh langsung pada besarnya waktu pembentukan bubble, sehingga ketika pressure drop meningkat, waktu pembentukan bubble semakin berkurang dan sebagai akibatnya diperoleh panjang bubble yang lebih kecil.

Panjang bubble dalam setiap reaktor dapat dibandingkan dengan sebuah model yang diajukan oleh Garstecky. Model Garstecky ini menjelaskan korelasi panjang bubble sebagai fungsi debit, parameter geometric h_1, w_1 , dan w dengan persamaan matematis sebagai berikut :

$$\frac{(lb-w)}{Win} = \frac{\dot{V}_{air}}{\dot{V}_{ethanol}}$$



Gambar 12. Perbandingan panjang bubble hasil experiment dengan model Garstecki

Untuk reaktor 2, hasil percobaan sangat mendekati dengan model yang diajukan oleh Garstecky (lihat gambar 12) sehingga model tersebut dapat digunakan untuk untuk mengestimasi atau memprediksi panjang bubble dalam reaktor 2 (konfigurasi serpent). Menurut Garstecky, ada sebuah korelasi langsung antara ukuran bubble dan harga pressure drop diphase yang dapat ditunjukkan dengan persamaan sebagai berikut :

$$L_B \approx \frac{1}{\Delta P_{TP}}$$

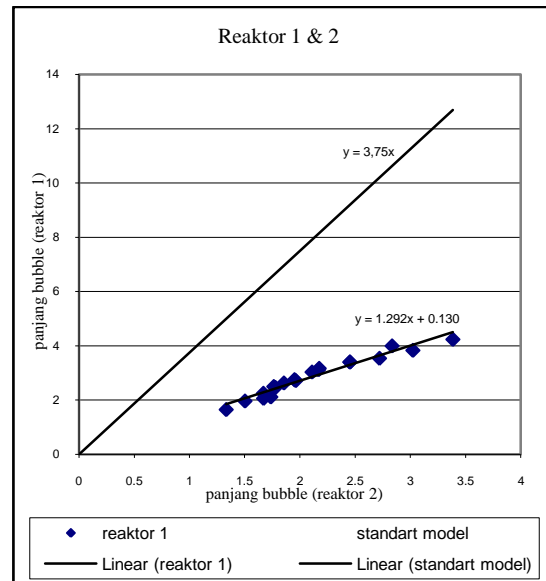
Dari dimensi canal yang digunakan dalam experiment, diperoleh hubungan antara rasio panjang canal dengan rasio pressure drop diphase:

$$\frac{L_{ch2}}{L_{ch1}} = \frac{\Delta P_{TP2}}{\Delta P_{TP1}} = \frac{300 \text{ mm}}{80 \text{ mm}} = 3,75$$

Sehingga
$$\frac{\Delta P_{TP2}}{\Delta P_{TP1}} = \frac{L_{B1}}{L_{B2}} = 3,75$$

Jika dilakukan penelusuran harga L_{B1} (panjang bubble pada reaktor 1) terhadap L_{B2} (panjang bubble pada reaktor 2) menunjukkan

kecenderungan linier dengan slope garis sebesar 3,75. Hal ini menandai bahwa ΔP_{TP} merupakan faktor prinsip untuk ukuran dimensi bubble.



Gambar 13. Hubungan panjang bubble terhadap rasio pressure drop diphase

Hasil percobaan menunjukkan hubungan yang linier antara L_{B2} dan L_{B1} .

5. Kesimpulan

1. Dimensi bubble dipengaruhi oleh : debit fase kontinu, debit fase diskontinu, dimensi panjang dari canal
2. Model Garstecky dapat digunakan untuk memprediksi dimensi bubble pada konfigurasi serpent

Daftar Pustaka

- [1] Garstecki, P., Fuerstman, M.J., Stone, H.A., Whitesides, G.M., Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction-scaling and mechanism of break-up, The Royal Society of Chemistry 2006, Lab Chip, 6, 437-446, **2006**
- [2] Hessel, V., Angeli, P., Gavriilidis, A., Löwe, H., Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Microstructured Reactors : Contacting Principles and Applications, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 9750-9769, **2005**.
- [3] Jähnisch, K., Hessel, V., Löwe, H., Baerns, M., Chemistry in Microstructured, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 406-446, **2004**.
- [4] Taha, T., Cui, Z.F., Hydrodynamics of slug flow inside capillaries, Chemical

- Engineering Science, 59, 1181-1190,
2004.
- [5] Triplet, K.A., Ghiaasiaan, S.M., Abdel
khalik, S.I., Sadowski, D.L., Gas-liquid
two phase flow in microchannels Part I :
two-phase flow patterns, International
Journal of Multiphase Flow, 25, 377-
394, **1999.**

ACID PRE-TREATMENT TERHADAP MINYAK BIJI KARET UNTUK PEMBUATAN BIODIESEL

Dwi Ardiana Setyawardhani
Jurusan Teknik Kimia Fak. Teknik UNS
Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta, 0271-632 112
ardiana@uns.ac.id

Sperisa Distantina
Jurusan Teknik Kimia Fak. Teknik UNS
Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta, 0271-632 112

Abstrak

Jumlah kebutuhan biodiesel akan sangat besar di dalam dan luar negeri. Sementara kemampuan produksi biodiesel di Indonesia pada tahun 2006 baru mencapai 2,5 % dari total kebutuhan biodiesel secara nasional. Salah satu penyebabnya adalah penggunaan minyak pangan sebagai bahan baku biodiesel. Diversifikasi sumber minyak yang relatif murah perlu dicari dan dikembangkan, agar tidak mengganggu stabilitas dan ketahanan pangan. Biji karet yang selama ini hanya terbuang, dapat dimanfaatkan sebagai sumber bahan baku biodiesel, karena memiliki kadar minyak tinggi. Dengan pre-treatment yang sesuai, dapat dihasilkan biodiesel berkualitas baik. Acid Pre-treatment dilakukan dengan metanolisis minyak biji karet menggunakan variasi katalis HCl, H₂SO₄ dan H₃PO₄ 2,5% volume minyak. Rasio metanol : minyak sebesar 6 : 1 mgek, dengan waktu reaksi 2 jam dan suhu 60°C. Esterifikasi selanjutnya dilakukan dengan katalis KOH 2% berat minyak, suhu 50°C, waktu reaksi 1 jam dan perbandingan minyak : metanol 1 : 6 mgek. Sifat-sifat fisis biodiesel yang dihasilkan dibandingkan terhadap sifat fisis biodiesel dari minyak biji karet kasar. Analisis sifat fisis biodiesel dari minyak biji karet yang mengalami acid pre-treatment menunjukkan hasil yang sesuai dengan SNI, untuk specific gravity, viskositas kinematis, flash point dan pour point. Sedangkan untuk kadar residu karbon lebih besar daripada yang disyaratkan SNI.

Keywords : acid pre-treatment, minyak biji karet, biodiesel

Abstract

Based on the increasing of energy requirement, the world biodiesel-demand will rise. The Indonesian production-capacity was 2.5% of total national requirement in 2006. One of the reasons is using edible oil as feedstock. Exploration of new crops and unexploited oil crops is needed to develop. Rubber seed is a potential feedstock for biodiesel in case of its high proportion of oil. By using a proper pretreatment, we could produce high quality biodiesel. A two-step transesterification process was developed to convert the oil to methyl esters (biodiesel). The first step, acid pre-treatment using HCl, H₂SO₄ dan H₃PO₄ on 2,5% v/v as catalyst on the ratio of methanol to oil is 6 : 1, 60°C in 2 hours . The second step, alkaline (KOH) catalyzed transesterification was processed in 1 hour, 2% catalyst, 50°C, on the ratio of methanol to oil is 6 : 1. The biodiesel characteristics were analyzed and compared to biodiesel produced from crude rubber seed oil. The important properties of biodiesel such as specific gravity, kinematic viscosity, flash point, and pour point were found out and matched to Indonesian National Standard (SNI), except the Carbon residue, which higher than the standard.

Keywords: acid pre-treatment, rubber seed oil, biodiesel

1. Pendahuluan

Dalam 15 tahun terakhir, permintaan BBM terus meningkat (sekitar 6% per tahun), dan ini tidak diimbangi oleh peningkatan sumber daya alam serta penghematan pemakaian bahan bakar minyak (Sugiyono, 2005). Konsumsi terbesar BBM di Indonesia adalah untuk sektor transportasi. Negara kita, saat ini, ironisnya telah menjadi negara pengimpor minyak. Kurang dari 5 tahun terakhir, impor bahan bakar solar bahkan telah mencapai 30% kebutuhan nasional. Di sisi lain, penurunan produksi minyak telah mencapai 10%. Penggunaan bahan bakar alternatif (BBA) yang mudah diperbaharui sangat perlu dikembangkan.

Penggunaan biodiesel secara massal sebagai BBA juga terkendala oleh biaya produksi yang cukup mahal. Menurut Behzadi (2007), 70% biaya produksi biodiesel berasal dari biaya bahan baku.

Indonesia merupakan negara yang kaya akan berbagai tanaman penghasil minyak nabati. Minyak yang diperoleh hanya sebagian kecil yang diproduksi secara massal untuk kebutuhan pangan. Minyak bekas pakai atau minyak yang tergolong *non edible fat* dapat dikembangkan sebagai bahan baku biodiesel, agar tidak mengganggu stabilitas dan ketahanan pangan, sekaligus mampu menurunkan biaya produksi biodiesel. Biji karet yang selama ini hanya terbuang, dapat dimanfaatkan sebagai sumber minyak untuk biodiesel. Dengan *pre-treatment* yang sesuai, dapat dihasilkan biodiesel berkualitas baik.

Menurut Ramadhas (2004), minyak yang diperoleh dari ekstraksi suatu bagian tanaman (*crude oil*) memiliki kadar *free fatty acid (FFA)* yang cukup tinggi. Umumnya, proses esterifikasi minyak menjadi biodiesel dilakukan dengan katalis basa, karena reaksi dapat berlangsung pada suhu relatif rendah dengan konversi yang relatif besar. Namun apabila minyak kasar diesterifikasi langsung dengan katalis basa, FFA akan tersaponifikasi membentuk sabun yang mempersulit pemisahan biodiesel dari gliserol sebagai produk sampingnya. Untuk itu, proses esterifikasi perlu dilakukan dalam 2 tahap. Pertama, esterifikasi menggunakan katalis asam untuk menurunkan kadar FFA (*acid pretreatment*), kemudian yang kedua dengan katalis basa untuk mengkonversikan minyak menjadi biodiesel.

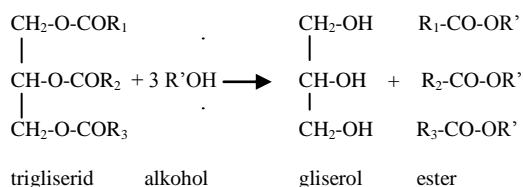
Dalam reaksi esterifikasi dikenal berbagai jenis asam anorganik yang dipergunakan sebagai katalis. Katalis apa yang sebaiknya dipergunakan dalam esterifikasi minyak menjadi biodiesel perlu dipelajari. Hal ini penting untuk dapat

menghasilkan biodiesel berkualitas baik dari minyak kasar. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh jenis katalis asam di dalam proses *acid pretreatment* terhadap karakter dan kualitas biodiesel yang dihasilkan. Pengaruh kondisi reaksi yang meliputi suhu, waktu reaksi, perbandingan minyak dan metanol, serta konsentrasi katalis tidak dipelajari di dalam penelitian ini, tetapi mengacu pada penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya.

2. Teori dasar

Tanaman karet termasuk famili *Hevea*. Kadar minyak dalam biji karet adalah 40-50%. Minyak biji karet mengandung 35% asam lemak tak jenuh, 17-21% asam oleat, 35-38% asam linoleat, 21-24% asam linolenat, 1% asam arachidic, 5-12% asam stearat, 9-12% asam palmitat, dan 2-20% asam lemak bebas. Kandungan asam linoleat yang tinggi menurunkan kestabilan minyak. Kestabilan minyak bertambah dengan cara hidrogenasi atau dengan penambahan anti oksidan, yaitu *tokoferol*.

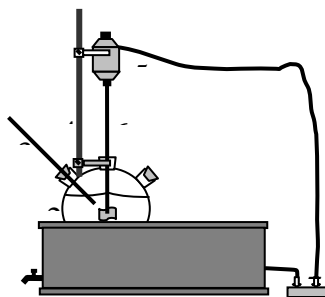
Minyak nabati bisa langsung dimanfaatkan untuk bahan bakar karena memiliki nilai kalor yang tinggi (Watanabe, 2001). Namun demikian minyak nabati memiliki kekentalan yang relatif tinggi dibanding minyak dari fraksi minyak bumi, karena adanya percabangan pada rantai karbonnya yang cenderung panjang. Kekentalan ini dapat dikurangi dengan memutus percabangan rantai karbon tersebut melalui proses esterifikasi (alkoholisasi terhadap asam lemak dari minyak nabati) menggunakan alkohol fraksi ringan, misalnya metanol atau etanol. Pada reaksi esterifikasi diperlukan adanya katalis karena cenderung berjalan lambat. Katalis berfungsi untuk menurunkan energi aktivasi. Katalis yang digunakan dapat berupa asam, basa maupun penukar ion. Dengan katalis basa reaksi dapat berlangsung pada suhu kamar atau lebih rendah, sementara dengan katalis asam reaksi berlangsung dengan baik pada suhu sekitar 100°C atau lebih. Tanpa katalis, reaksi esterifikasi baru dapat berlangsung pada suhu minimal 250°C (Kirk & Othmer, 1980). Persamaan reaksi esterifikasi total yang terjadi adalah :



R' adalah gugus metil, dan R₁ – R₃ merupakan gugus asam lemak jenuh dan tak jenuh rantai panjang.

3. Metodologi

Bahan-bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini meliputi biji karet, metanol, n-heksan, katalis (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, KOH) serta bahan-bahan untuk analisis. Tahapan penelitian yang dilakukan meliputi 1) Preparasi bahan baku, biji karet dikupas dan dihancurkan untuk kemudian diekstrak minyaknya menggunakan alat soklet dan pelarut n-heksan.



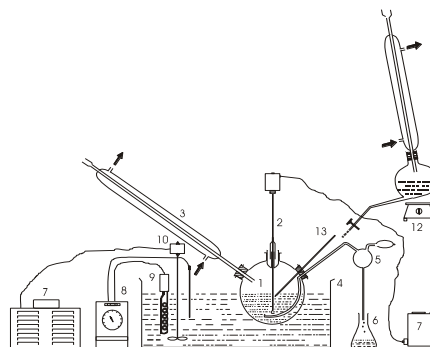
Keterangan Gambar :

1. Water Bath
2. Labu leher tiga
3. Termometer
4. Statio

Gambar 1. Skema rangkaian alat ekstraksi

2) Tahap acid pretreatment, minyak direaksikan dengan metanol dalam labu leher tiga berpengaduk dan berpendingin balik. Kondisi yang digunakan dalam reaksi ini adalah suhu 60°C, rasio minyak / metanol 1 : 6 mgek, kecepatan pengadukan 600 rpm, waktu reaksi 2 jam dan konsentrasi katalis 2,5% volume minyak. Variabel berubah yang digunakan adalah jenis katalis (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). 3) Tahap esterifikasi, minyak direaksikan dengan metanol dalam labu leher tiga berpengaduk dan berpendingin balik pula. Namun kondisi yang digunakan dalam reaksi ini adalah suhu 50°C, rasio minyak / metanol 1 : 6 mgek, kecepatan pengadukan 500 rpm, waktu reaksi 1 jam dan konsentrasi katalis (KOH) 2% berat minyak. 4) Tahap pemurnian biodiesel, biodiesel yang diperoleh dari reaksi esterifikasi dipisahkan dari gliserol sebagai hasil samping dengan pengendapan selama ±20 jam. Biodiesel akan terpisah sebagai lapisan atas, dan gliserol berada di lapisan bawah. Biodiesel yang diperoleh dicuci dua

kali dengan aquadest dan sisa methanol diuapkan pada suhu 80°C. Larutan ester inilah yang kemudian dianalisa sifatnya dengan metode standar ASTM. Sifat fisis yang dianalisa meliputi *spesific gravity*, *pour point*, *flash point*, *viscosity*, *ash content* dan residu karbon. Gambar rangkaian alat penelitian tertera pada gambar 1 dan 2.



Keterangan :

1. Labu leher tiga
2. Pengaduk mekanik
3. Pendingin balik
4. Water-bath
5. Pengambil cuplikan
6. Penampung cuplikan
7. Powerstat
8. Termostat
9. Pemanas celup
- 10 Pengaduk
11. Labu Pemanas metanol
12. Pemanas metanol
13. Termometer

Gambar 2. Rangkaian Alat Esterifikasi

4. Hasil dan pembahasan

Minyak yang diekstrak dari biji karet dengan pelarut n-heksan diperoleh dengan rendemen 30 mL minyak tiap 100 gr biji kupas. Minyak dianalisa komposisinya dengan *Gas Chromatography Mass Spectroscopy (GC-MS)* memiliki komposisi asam lemak seperti tertera pada tabel 1.

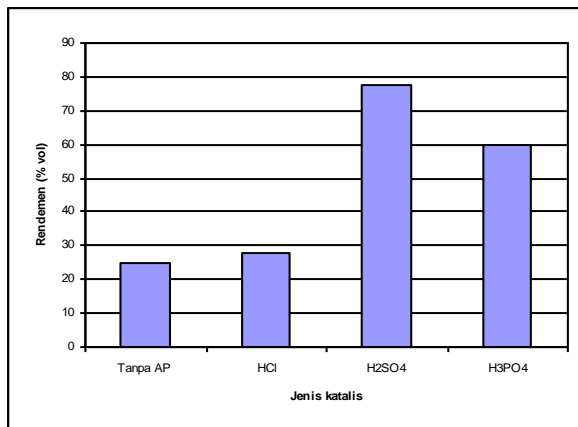
Sedangkan perolehan biodiesel hasil dengan *acid pretreatment* maupun tanpa *acid pretreatment* dibandingkan pada tabel 2.

Tabel 1. komposisi asam lemak minyak biji karet

No	Asam lemak	Komposisi (%)
1	Asam palmitat	13,11
2	Asam stearat	12,66
3	Asam arachidat	0,54
4	Asam oleat	39,45
5	Asam linoleat	33,12
6	Lain-lain	1,12

Tabel 2. Perolehan biodiesel dari minyak biji karet

Proses	% Volume biodiesel terhadap minyak biji karet awal
Tanpa acid pretreatment	25,00
A. P. dengan HCl	28,04
A. P. dengan H ₂ SO ₄	77,60
A. P. dengan H ₃ PO ₄	59,64



Gambar 3. Rendemen biodiesel dengan berbagai katalis acid pretreatment

Hasil uji sifat fisis biodiesel disesuaikan dengan spesifikasi SNI tercantum pada tabel 3.

Tabel 3. Hasil uji karakteristik biodiesel minyak biji karet

Parameter (Metode)	Hasil uji Biodiesel minyak biji karet				SNI 04-7182-2006
	Tanpa A.P.	Acid Pre-treatment (A.P.) dengan katalis :			
		HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	
Massa jenis, kg/m ³ (ASTM D 1298)	-	888,8	876,4	907,4	850-890 (40 °C)
Viskositas kinematik pada 40°C, mm ² /s(cst) (ASTM D 445)	11,707	12,8703	6,324	1,228	2,3-60
Titik nyala (mangkok tertutup), °C (ASTM D 93)	178	114	106	29	Min 100
Titik tuang, °C (ASTM D 97)	3,0	0	3,0	< -33	Maks 18
Residu karbon : Dalam contoh asli (ASTM D 189)	0,852	0,9444	0,426	0,311	Maks 0,05
Ash Content, % massa (ASTM D 482)	-	-	0,034	0,154	Maks 0,02

Dari data-data di atas terlihat bahwa secara umum penggunaan acid pre-treatment sangat penting untuk meningkatkan rendemen biodiesel dari minyak biji karet. Menurut Ramadhas (2004), minyak biji karet kasar (crude oil) memiliki kadar Free Fatty Acids (FFA) sekitar 17%. Hal ini hampir tidak memungkinkan untuk melakukan esterifikasi langsung dengan katalis basa. Ini terlihat pada tabel 2 yang menunjukkan bahwa perolehan biodiesel hanya 25% dibandingkan volume minyak bahan baku. Setelah

mengalami acid pre-treatment, terlihat ada peningkatan terhadap rendemen biodiesel yang dihasilkan. Rendemen terbesar dicapai pada esterifikasi dengan katalis H_2SO_4 . Namun demikian, dengan katalis tersebut, warna biodiesel yang dihasilkan paling gelap dibandingkan penggunaan katalis asam yang lain. Menurut Ramadhas (2004) pula, makin tinggi konsentrasi H_2SO_4 , warna biodiesel makin gelap. Ada kemungkinan, kadar 2,5% volume yang digunakan pada penelitian ini terlampaui tinggi sehingga disarankan untuk dikurangi.

Sifat fisis biodiesel yang mengalami acid pre-treatment secara umum cukup memenuhi spesifikasi SNI. Untuk biodiesel yang dihasilkan dari esterifikasi dengan katalis HCl dan H_2SO_4 , specific gravity, viskositas, titik nyala (*flash point*) dan titik tuang (*pour point*) memenuhi spesifikasi SNI, sementara untuk residu karbon memberikan hasil yang lebih besar. Namun demikian untuk viskositas, specific gravity, residu karbon dan titik nyala biodiesel dengan katalis H_2SO_4 lebih rendah dibanding dengan katalis HCl. Viskositas yang rendah akan mengakibatkan minyak mudah dialirkan, daya pompa kecil, serta pengabutan / injeksi yang baik (Tambun, 2006). Titik nyala umumnya terkait dengan masalah keamanan (*safety*), sehingga bahan bakar sebaiknya memiliki titik nyala cukup tinggi. Sedangkan kadar residu karbon sebaiknya serendah mungkin agar tidak menyumbat pipa dan nozzle pembakaran serta mengganggu aliran bahan bakar. Parameter titik tuang untuk BBM di Indonesia tidak terlalu menjadi masalah, karena suhu udara yang cukup tinggi di daerah tropis tidak memungkinkan bahan bakar cepat membeku.

Penggunaan katalis H_3PO_4 untuk acid pre-treatment ternyata tidak memberikan hasil yang baik untuk kualitas biodiesel. Dari tabel 3 terlihat bahwa untuk seluruh sifat fisis yang dianalisis tidak ada yang memenuhi spesifikasi standar SNI untuk biodiesel.

Sifat fisis biodiesel dari esterifikasi langsung minyak biji karet dengan katalis KOH (tanpa acid pretreatment) ternyata cukup baik, ditinjau dari viskositas, titik nyala dan titik tuang, semua memenuhi spesifikasi SNI, kecuali untuk residu karbon yang memberikan hasil lebih besar.

5. Kesimpulan

Penggunaan acid pre-treatment dengan katalis H_2SO_4 menghasilkan biodiesel dengan karakteristik dan kualitas yang terbaik, serta rendemen yang terbesar, meskipun memberikan warna biodiesel yang paling gelap.

Daftar Pustaka

- [1] Griffin, R.C., 1958, "Technical Methods of Analysis", 2nd Edition, Mc Graw Hill Book Company, New York
- [2] Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1980, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 9, 3 ed., John Wiley and Sons, New York.
- [3] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C., 2004, *Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil*, Fuel, 84,4, pp.335-340
- [4] Ramadhas, A.S., Muraleedharan, C and Jayaraj, S., 2005, *Performance and Emission Evaluation of s Diesel engine Fueled with Methyl ester of Rubber Seed Oil*, Renewable Energy, vol. 30, pp 1789-1800.
- [5] Sugiyono, A., 2005, Pemanfaatan Biofuel dalam Penyediaan Energi Nasional Jangka Panjang, Seminar Teknologi untuk Negeri.
- [6] Swern, D., 1982a, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", vol.1, 4 ed., John Wiley and Sons, New York
- [7] Swern, D., 1982b, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", vol.2, 4 ed., John Wiley and Sons, New York
- [8] Tambun, R., 2006, *Buku Ajar Teknologi Oleokimia*, USU, Medan
- [9] Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y., 2001, *Enzymatic Conversion of Waste Edible Oil to Biodiesel Fuel in a Fixed-Bed Reactor*, J. Am.Oil Chem. Soc., 78, 703 – 707.

DEGRADASI GLISEROL DENGAN PROSES *BATCH* MENGUNAKAN GELOMBANG *MICRO*

Lailatul Qadariyah

Laboratorium Teknologi Proses Kimia, Jurusan Teknik Kimia, FTI-ITS,

Mahfud

Laboratorium Teknologi Proses Kimia, Jurusan Teknik Kimia, FTI-ITS,

Novita Diliyanti

Laboratorium Teknologi Proses Kimia, Jurusan Teknik Kimia, FTI-ITS,

Cempaka Dewiayu.S

Laboratorium Teknologi Proses Kimia, Jurusan Teknik Kimia, FTI-ITS,

ABSTRAK

Sumber energi alternatif sangat diperlukan seiring terus menipisnya cadangan minyak bumi yang berasal dari fosil. Salah satu sumber energi alternatif adalah biodiesel. Kedepan penggunaan biodiesel secara besar-besaran akan menghasilkan produk samping, gliserol, yang berlimpah juga. Oleh karena itu tantangan yang tidak kalah menarik adalah mendegradasi gliserol menjadi produk yang mempunyai nilai tambah atau bahkan produk bahan bakar.

Tujuan penelitian ini adalah mempelajari degradasi gliserol secara batch menggunakan gelombang mikro yaitu dengan melihat pengaruh daya dan waktu pemanasan microwave terhadap yield produk cair yang dihasilkan.

Larutan gliserol dengan rasio massa gliserol terhadap air 1:9 dimasukkan pada reaktor yang terbuat dari gelas. Reaktor ditempatkan pada microwave oven dengan power dan waktu pemanasan tertentu. Produk liquida yang dihasilkan dianalisa dengan GC dan GC-MS.

Produk degradasi gliserol adalah allyl alcohol, metanol, serta beberapa produk yang tidak teridentifikasi. Semakin besar daya microwave semakin besar yield etanol yang didapatkan, demikian pula semakin lama waktu pemanasan microwave semakin besar yield etanol yang diperoleh. Yield etanol yang paling besar pada daya 600 W, selama 15 menit yaitu sebesar 6,764%.

Kata Kunci: Degradasi Gliserol, Gelombang mikro

ABSTRACT

Alternative energy sources are so important along with increasing of crude oil using. One of energy sources which is possible to be developed is source from vegetable oil, such as biodiesel. Future, biodiesel production on the large scale will result by product as glycerol which its amount is similar large. Therefore it is interesting challenging to glycerol degradation become the added value product or alternative fuel product.

The purposes of this research is to study glycerol degradation using microwave in batch to know the effect of power and heating time of microwave on glycerol degradation.

Glycerol solution with mass ratio glycerol to air 1:9 was put into glass reactor. Reactor was placed into microwave at certain power and heating time. Product of glycerol degradation was analyzed by GC and GC-MS. The products of this research are ethanol, allyl alcohol, methanol, and some non-identified products. The greater microwave heating time, the greater ethanol, and

the greater microwave power, the greater ethanol product. The greatest ethanol was yielded at power 600 W, and heating time 15 minutes was 6,764%.

Keywords : *Glycerol Degradation, Microwave*

I. Pendahuluan

Sumber energi alternatif sangat diperlukan seiring terus meningkatnya penggunaan minyak bumi. Salah satu sumber energi yang memungkinkan untuk dikembangkan adalah berasal dari minyak nabati seperti biodiesel. Beberapa bahan baku yang dapat dibuat sebagai biodiesel antara lain kelapa sawit, kedelai, bunga matahari, jarak pagar, tebu, biji nyampung dan beberapa jenis tumbuhan lainnya.

Tumbuh-tumbuhan diatas mempunyai kandungan minyak trigliserida, trigliserida ini kemudian ditransesterifikasi dengan alkohol (metanol) menghasilkan metil ester (biodiesel) dan produk sampingnya, gliserol. Ke depan pembuatan biodiesel secara besar-besaran akan menimbulkan produk samping, gliserol menjadi melimpah pula. Karena gliserol juga dapat dihasilkan dari produksi lain, seperti pembuatan sabun mandi dan sebagainya, akibatnya harga gliserol di pasaran semakin turun. Untuk menghindari menurunnya harga gliserol yang terlalu tajam, dilakukan upaya-upaya untuk meningkatkan nilai tambah pada gliserol sekaligus dapat menghasilkan produk – produk lain yang lebih banyak dibutuhkan saat ini.

Degradasi gliserol adalah salah satu cara meningkatkan nilai tambah gliserol. Dari degradasi gliserol didapatkan produk turunannya, antara lain :

1. 1,3-propanadiol, gas hidrogen, asam succinic, 1,2- propanadiol, dihidroksiaseton, poliester, poligliserol, polihidroksialkanoat (Pachauri, 2006).
2. Metanol, acetaldehida, propionaldehida, acrolein, allil alkohol, etanol, formaldehida, karbon monoksida, karbon dioksida dan hidrogen (Buhler. W, et al, 2002).
3. Syn gas (Valliyapan, et al, 2004, 2005, 2007; Dumesic. J.A. et al, 2007).
4. Propana, metana, etana, butana, pentana, heksana dan heptana, CO, CO₂ (Murata,. K, et al, 2007).

Degradasi gliserol telah banyak dilakukan dengan proses air subkritis maupun superkritis yang memerlukan suhu tinggi, tekanan tinggi, atau steam reforming maupun pirolisis yang memerlukan suhu tinggi tekanan atmosferik. Pada penelitian ini degradasi gliserol menggunakan gelombang mikro dengan memanfaatkan efek termal dan nontermal dari gelombang mikro agar reaksi degradasi gliserol berlangsung. Dengan gelombang mikro, reaksi degradasi gliserol yang membutuhkan energi tinggi dapat diharapkan berlangsung pada

tekanan atmosferik dan suhu tinggi yang dapat dicapai dalam waktu yang singkat dengan adanya pemanasan dielektrik.

Microwave oven bekerja dengan cara melewati gelombang mikro yang berfrekuensi 2450 MHz (dengan panjang gelombang 12,24 cm) pada sampel yang ada di dalam ruang masakannya (cooking chamber). Bahan-bahan yang terkandung dalam sampel tersebut akan menyerap gelombang mikro melalui proses yang disebut pemanasan dielektrik. Beberapa molekul termasuk air adalah dipol elektrik yang mempunyai kutub positif dan negatif pada molekul-molekul ini akan berotasi jika terkena berkas gelombang mikro, sehingga terjadi gesekan yang mengakibatkan panas (Shinmen, Zhuge.,2008). Karena interaksi antara gelombang mikro dengan bahan gliserol berlangsung dalam skala molekuler, maka dengan pemanfaatan gelombang mikro sebagai pembangkit panas, waktu reaksi akan berjalan lebih cepat.

2. Fundamental

Gliserol adalah senyawa kimia yang biasa disebut *gliserin*. Gliserol adalah gula alkohol, tidak berwarna, tidak berbau, berasa manis, tidak beracun, cairan yang viskos yang banyak digunakan sebagai formula-formula di segala bidang. Gliserol mempunyai tiga gugus alkohol yang sangat mudah larut dalam air.

Gliserol merupakan produk samping dari suatu reaksi transesterifikasi minyak. Minyak bereaksi dengan alkohol membentuk *gliserol* dan *methyl ester*. Reaksi ini disebut reaksi transesterifikasi, yang ditunjukkan oleh Gambar 1 (Jon Van Gerpen, 2005).

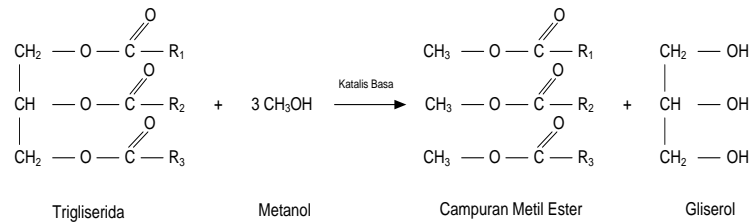
Methyl ester disebut sebagai *fatty acid methyl ester* (FAME) atau biodiesel, sedang gliserol yang dihasilkan adalah produk samping yang masih dapat dipasarkan.

Pada makanan dan minuman, gliserol dihidangkan sebagai sebuah *humectant* (senyawa higroskopis), pelarut dan pemanis, pengawet makanan, bahan pembuat makanan rendah kalori, bahan pengental cairan, pengganti gula. Dapat pula digunakan sebagai anti beku untuk tanaman.

Degradasi gliserol banyak dilakukan oleh peneliti-peneliti sebelumnya menggunakan proses pirolisis (Valliyapan, T, et.al, 2008), steam reforming (Adhikari, S, 2007; Slinn, M, 2007), hidrogenolisis (Maris, E.P, et.al, 2007), serta sub dan superkritis (Adam J.B., et.al, 2008; Bikker, M, et.al, 2007, Buhler, W, et.al, 2002, Watanabe, et.al, 2007).

Gelombang mikro adalah radiasi

elektromagnet. Frekuensi gelombang mikro berkisar dari 300 MHz sampai dengan 30 GHz (1-0.01 m panjang gelombang).



Gambar 1. Reaksi transesterifikasi trigliserida

Gelombang mikro adalah radiasi nonionisasi, yang mempengaruhi gerakan molekular seperti migrasi ion atau rotasi dipol, tetapi tidak mengubah struktur molekul. Absorpsi gelombang mikro menyebabkan peningkatan suhu yang sangat cepat pada reaktan, solven, dan produk. Pada larutan yang mengandung garam, asam kuat dan basa kuat, energi dapat disebar melalui konduksi ionik yang menyebabkan pemanasan atau superheating solven, disertai kenaikan tekanan, apabila reaksi dilakukan pada bejana tertutup.

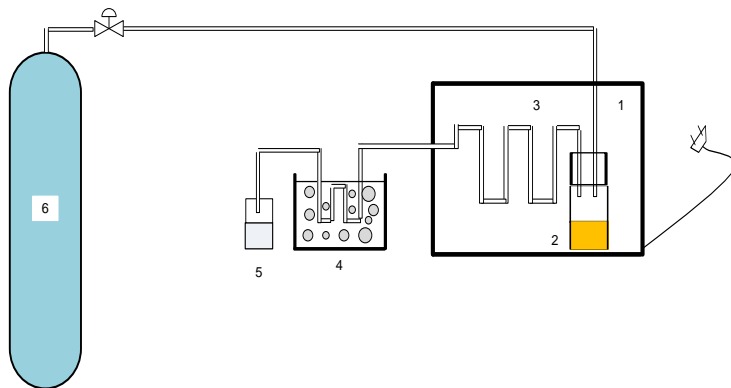
Pemanasan gelombang mikro meningkat untuk liquidia ataupun padatan yang dapat mengubah energi elektromagnetik menjadi panas: efek panas berasal dari medan listrik gelombang mikro yang memaksa dipol untuk berputar dan ion untuk pindah dari respon lambat mengikuti medan listrik yang cepat. Kemampuan material untuk meningkatkan suhunya menggunakan gelombang mikro pada frekuensi dan suhu tertentu dinamakan faktor disipasi, yaitu:

$$\text{Tan}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

Dimana ϵ'' adalah *dielectric loss factor*, yang berhubungan dengan efisiensi medium untuk mengubah energi gelombang mikro menjadi panas, sedangkan ϵ' adalah konstanta dielektrik yang berhubungan dengan ukuran kemampuan molekul untuk polarisasi oleh medan listrik.

Untuk air, ϵ' relatif tinggi pada frekuensi rendah tetapi cepat jatuh menjadi nol pada frekuensi diatas 30 GHz, sedangkan ϵ'' menunjukkan profil parabolik yang mencapai maksimum sekitar 20 GHz. Untuk komersial digunakan *microwave* frekuensi 2.45 GHz, tujuannya untuk memaksimalkan kecepatan pemanasan masa air yang terserap.

Kecepatan reaksi kimia menggunakan *microwave* tergantung pada properties dielektrik pelarut. Pelarut yang dapat secara langsung menyerap gelombang elektromagnet dapat meningkatkan kecepatan reaksi reaktan yang terlarut. Pelarut seperti hidrokarbon, yang tidak dapat menyerap gelombang mikro, dapat dipanaskan secara tidak langsung, hanya ketika ada material yang dapat berinteraksi dengan gelombang elektromagnetik. Gelombang mikro yang melalui pelarut yang polar, berat molekular rendah, dan konstanta dielektrik tinggi, dapat meningkatkan suhu secara cepat sehingga mencapai titik didih dalam waktu singkat. Pelarut yang biasa digunakan untuk *microwave* chemistry adalah air, metanol, etanol, dan aseton. Material dibagi menjadi tiga kategori: material yang memantulkan gelombang mikro, material yang dilewati gelombang mikro tanpa diserap, material yang menyerap radiasi. Reaktor kimia harus transparan terhadap gelombang mikro dan terbuat dari teflon atau polyetilen, gelas adalah material yang cocok untuk reaksi suhu tinggi. (Fini, A, and Breccia, 1999)



Keterangan Gambar:

1. Microwave
2. Reaktor
3. Pipa kaca
4. Ice bath
5. Pengambilan sampling
6. Gas N₂

Gambar 2. Peralatan degradasi gliserol secara batch menggunakan microwave

2. Metodologi Penelitian

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Gliserol, Aquades, dan gas N₂.

Alat-Alat

Peralatan yang digunakan berupa Microwave oven dari ELECTROLUX EMM 2007X frekuensi 2,45 GHz dengan daya output 800 W dan reaktor kaca berukuran 250 ml. Reaktor dilengkapi dengan tutup terbuat dari teflon dan dilengkapi dengan dua pipa, dimana satu pipa untuk keluaran produk dan yang satu lagi untuk gas N₂ yang berfungsi mengusir gas O₂. Produk yang berupa uap akan dijebak dengan ice bath.

Prosedur Penelitian

Degradasi gliserol dilakukan dengan membuat larutan gliserol dengan rasio berat gliserol terhadap air 1:9 sebanyak 100 ml. Larutan dimasukkan pada reaktor yang terbuat dari gelas volume 250 ml. Reaktor dimasukkan pada microwave serta dialiri gas N₂ selama beberapa saat seperti pada Gambar 2. Setelah itu gas N₂ dihentikan dan microwave disetting pada waktu dan daya tertentu. Produk yang berupa uap akan terkondensasi setelah melalui *ice bath*. Setelah waktu tertentu, produk liquida yang terbentuk diambil untuk dianalisa.

Analisa

Analisa dari produk yang berupa liquida menggunakan GC-MS untuk mengetahui secara kualitatif jenis senyawa yang terbentuk. Selanjutnya produk liquida dianalisa dengan GC untuk mengetahui secara kuantitatif produk yang terbentuk.

Hasil dan Pembahasan

Produk dari degradasi gliserol dianalisa dengan GC-MS seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data produk Analisa GC-MS

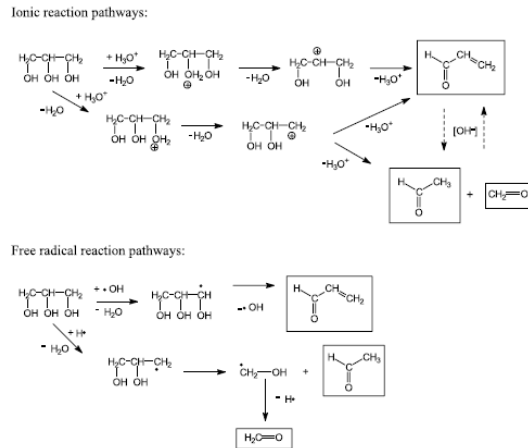
No.	Nama Komponen	Retention Time (menit)
1.	Etanol	1,069
2.	Allyl Alkohol	1,371

Tabel 1 menunjukkan produk yang terbentuk dari reaksi degradasi gliserol yaitu etanol dan allyl alcohol. Hal ini sudah sesuai dengan penelitian terdahulu yaitu degradasi gliserol menghasilkan etanol dan allyl alcohol. Buhler, W, et.al, 2002 menghasilkan allyl alcohol dan etanol dalam degradasi gliserol pada kondisi superkritis air. Buhler W, et.al, 2002 menyatakan bahwa allyl alcohol dan etanol merupakan produk yang terjadi pada suhu tinggi dan melalui mekanisme radikal bebas.

Tabel 2. Produk yang tidak teridentifikasi

No	Nama Komponen (RT)	% Massa
1.	4,73	0,056
2.	6,44	0,056
3.	7,35	0,046
4.	8,10	0,265
5.	8,55	0,027
6.	8,94	0,179
7.	9,04	0,032
8.	10,51	0,173

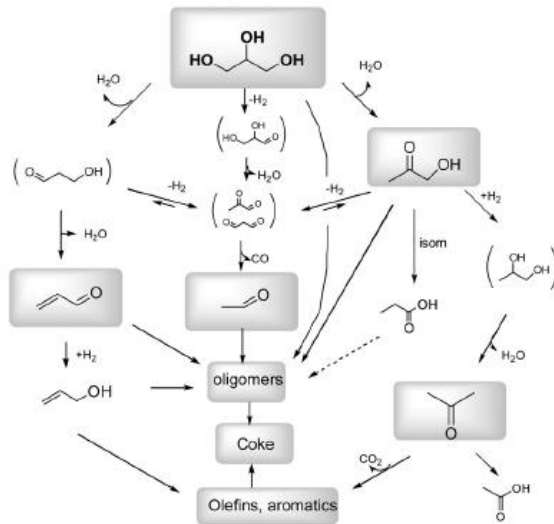
Tabel 2 menunjukkan hasil analisa kromatografi gas pada produk degradasi gliserol secara batch menggunakan microwave.



Gambar 3. Mekanisme degradasi gliserol (Buhler, W, et.al, 2002)

Dari Tabel 2 terlihat bahwa gliserol dapat terdegradasi menjadi beberapa produk, tapi produk-produk tersebut tidak bisa diidentifikasi secara keseluruhan. Buhler, W, et.al menyatakan gliserol dapat terdegradasi menjadi metanol, asetaldehid, formaldehid, acrolein, allyl alcohol, etanol, formaldehid, karbon monoksida, karbon dioksida, dan hydrogen. Mekanisme reaksi yang diajukan oleh Buhler, W, et.al, 2002 ditunjukkan oleh Gambar 3.

Produk yang terbentuk acrolein, setaldehid, dan formaldehid. Formaldehid selanjutnya akan terdekomposisi menjadi karbon monoksida dan karbon dioksida. Corma, A, et.al, 2008 memberikan mekanisme reaksi degradasi gliserol seperti Gambar 4, dimana produknya adalah acrolein, allyl alcohol, asetaldehid, coke, olefin, aromatic, aseton, asam asetat serta gas hydrogen.



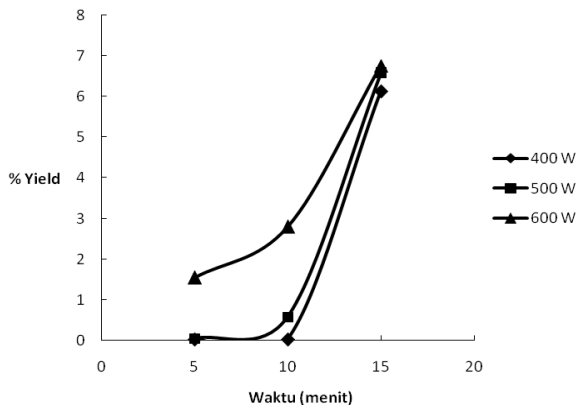
Gambar 4. Mekanisme degradasi gliserol (Corma, A, et.al, 2008)

Tabel 3 menunjukkan produk etanol yang dihasilkan dari degradasi gliserol secara batch menggunakan microwave. Dari Tabel 3, yield etanol yang diperoleh masih kecil yaitu paling besar 6,764%. Hal ini sesuai dengan penelitian Buhler, W, et.al, 2002 yang menyatakan etanol merupakan produk minor.

Angka ini menunjukkan produk liquida yang dianalisa, sedangkan produk yang berupa gas tidak dianalisa, dan adanya pengurangan volume reaktan menunjukkan bahwa sejumlah produk berupa gas.

Tabel 3. Data produk degradasi gliserol

Power (Watt)	Waktu (Menit)	Yield Etanol (%)	T (°C)
400	5	0,015	104
400	10	0,023	109
400	15	6,130	226
500	5	0,049	109
500	10	0,577	215
500	15	6,576	275
600	5	1,548	111
600	10	2,798	255
600	15	6,764	295

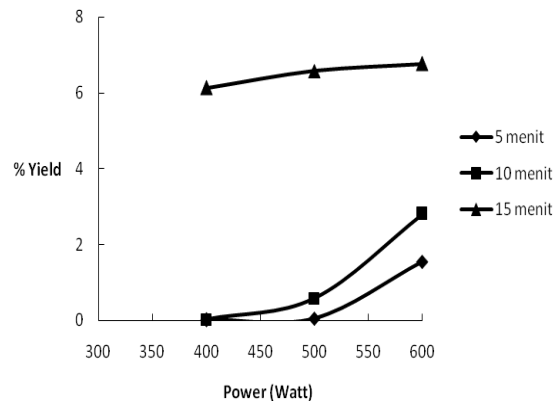


Gambar 5. Kurva yield etanol vs waktu pemanasan pada reaksi degradasi gliserol

Gambar 5 menunjukkan semakin lama waktu reaksi, yield etanol yang didapatkan semakin besar. Hal ini karena semakin lama waktu tinggal, semakin lama kontak antara gelombang mikro dengan larutan gliserol sehingga tingkat perengkahan juga semakin besar. Yield etanol yang terbesar didapatkan pada waktu 15 menit power 600 Watt yaitu sebesar 6,764%.

Gambar 6 menunjukkan semakin tinggi power microwave oven pada proses degradasi gliserol, maka semakin tinggi pula yield ethanol yang dihasilkan. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi power yang digunakan, maka semakin besar energi yang disuplai ke dalam proses degradasi gliserol, sehingga dapat meningkatkan terjadinya tumbukan-tumbukan antar molekul.

Tabel 3 juga menunjukkan kenaikan suhu tergantung pada power keluaran dari microwave oven. Semakin besar power pembangkit gelombang mikro yang digunakan



Gambar 6. Kurva yield etanol vs power microwave pada reaksi degradasi gliserol

semakin tinggi pula kenaikan suhu yang dihasilkan. Costa, L.M, et.al, 2001 memberikan suatu persamaan empiris hubungan antara power dan kenaikan suhu yaitu:

$$P = 4.184 m C_p \Delta T t^{-1} \quad (2)$$

Dimana P adalah power yang diserap oleh sampel (W), C_p kapasitas panas, m massa (g) ΔT adalah kenaikan suhu dan t adalah waktu pemanasan.

Dari persamaan (2) menunjukkan semakin besar power yang diserap maka kenaikan suhu akan semakin besar pula.

Pada dasarnya penggunaan microwave pada reaksi degradasi gliserol memanfaatkan efek termal dan non-termal yang dihasilkan oleh gelombang mikro. Efek termal yaitu pemanasan dielektrik, pemanasan volumetrik, dan pemanasan selektif, sedangkan efek non-termal yaitu perubahan properties secara termodinamik dan penurunan energi aktivasi, sehingga gliserol dapat terdegradasi menjadi bahan bakar alternatif dengan memanfaatkan kedua efek dari

gelombang mikro yaitu efek termal dan non-termal.

Daftar Pustaka

1. Adhikari. S, Fernando. S., Haryanto. A, (2007), "Production of Hydrogen By Steam Reforming Of Glycerin Over Alumina-Supported Metal Catalysts", *Catalysis Today*, 129, 355-364
2. Adhikari. S, Fernando. S., Haryanto. A, (2008), "Hydrogen Production From Glycerol By Steam Reforming Over Nickel Catalysts", *Renewable Energy*, 33, 1097-1100
3. Antal, Jr, M.J., W.S.L.Mok, J.C. Roy., and A.T-Raissi, (1985), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 291-303
4. Antonio de la Hoz, A. D. Ortis, and A. Moreno, (2005), "Microwaves In Organic Synthesis. Thermal And Non-Thermal Microwaves Effects", *Chemical Society Reviews*, 34, 164-178.
5. Bicker.M., Endress., S., Ott.L., Vogel. H.,(2007), "Catalytical Conversion Of Carbohydrates In Subcritical Water: A New Chemical Process For Lactic Acid Production", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239, 151-157
6. Buhler W, E. Dinjus, H.J.ederer, A. Kruse, C. Mas, (2002), "Ionic reaction and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathway in near- and supercritical water", *Journal of Supercritical Fluids*, 22, 37-53
7. Byrd, A.J., KK Pant, R.B. Gubta, (2008), "Hydrogen Production From Glycerol By Reforming In Supercritical Water Over Ru/Al₂O₃ Catalyst", *Fuel*, 87, 2956-2960.
8. Corma, A., G.W. Huber., L.Sauvanaud., Paul O'Connor," Biomass to Chemicals: Catalytic Conversion of Glycerol/Water Mixtures Into Acrolein, Reaction Network, *Journal of Catalysis*, 257, 163-171.
9. Fini.A., and A. Breccia, (1999), Chemistry by Microwaves", *Pure Appl. Chem*, Vol. 71, No.4, 573-579.
10. Galema, A.S.,(1997),"Microwave Chemistry", *Chemical Society Reviews*, Volume 26, 233-238.
11. <http://www.hvchemical.com/msds/glyc.htm>
12. <http://www.mdpi.net/ecsoc5/e0017.html>
13. Jon Van Gerpen, (2005), Biodiesel Processing And Production, *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107.
14. Marin, E.P., W.C. Ketchie, M.Murayama, R.J.Davis, (2007), "Glycerol Hydrogenolysis On Carbon-Supported PtRu And Auru Bimetallic Catalyst", *Journal of Catalysis*, 251, 281-294
15. Murata., K, Takahara. I., Inaba. M., (2007), "Propane Formation By Aqueous-Phase Reforming Of Glycerol Over Pt/H-ZSM5 Catalysts", *Akademiai Kiado, Budapest*, 59-66
16. Naresh Pachauri, Brian He, (2006)"Value added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities", *ASABE*, 0662
17. Rammaya, S., A. Britain., C. DeAlmeida., W. Mok., and M.J. Antal, Jr., (1987),"Acid-Catalysed Dehydration of Alcohols Supercritical Water", *Fuel*, Vol 66, October, 1364-1371.
18. Slinn. M, Kendall. K., Mallon. C., Andrew. J., (2008),"Steam Reforming Of Biodiesel By Product To Make Renewable Hydrogen", *Bioresouce Technology*, 5851-5858.
19. Tsukuda, E., S.Sato., R. Takahashi., T. Sodesawa., (2007), "Production of Acrolein From Glycerol Over Silica-Supported Heteropoly Acids", *Catalysis Communications*, 8, 1349-1353.
20. Valliyapan.T,N Bakhshi, A.K. Dalai, (2008), "Pyrolysis Of Glycerol For The Production of Hydrogen or Syngas", *Bioresource Technology*, 99, 4476-4483.
21. Wanat, E.C., K. Venkataraman, L.D. Schmidt, 2004,"Steam Reforming and Water-Gas Shift of Ethanol on Rh and Rh-Ce Catalyst in a Catalytic Wall Reactor", *Applied Catalyst A:General*, 276, 155-162
22. Watanabe, M., T. Iida, Y. Aizawa, T.M. Aida., H., Inomata., (2007),"Acrolein synthesis from Glycerol in Hot Compressed Water", *Bioresource Technology*, 98, 1285-1290.
23. Widodo, C.S., M. Nurhuda, Aslama A., Hexa A, dan S. Rahman, (2007)," Studi Penggunaan Microwave pada Proses Transesterifikasi Secara Kontinyu Untuk Menghasilkan Biodiesel", *Jurnal Teknik Mesin*, Vol 9, No.2, Oktober, 54-5
24. Woo, H-H., Hong J-S., Suh J-K., Lee, K-Y., Lee, J-M., (2004), " Synthesis and Characteristics of ZSM-5 Zeolite Prepared form Water Glass", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol.10, No. 4, 645-652.

25. Zhang, X., D.O. Hayward., (2006), “ Applications of Microwave Dielectric Heating In Enviroment-Related Heterogeneous Gas Phase Catalytic Systems”, *Inorganica Chimica Acta*, 3421-3433.

EFEK KUALITAS MINYAK JELANTAH TERHADAP HARGA PROSES PRODUKSI DAN KUALITAS BIODIESEL

Maharani Dewi Solikhah, Imam Paryanto, Bina Restituta Barus
Balai Rekayasa Disain dan Sistem Teknologi BPPT
Telp (021) 7563213/7563217 Fax (021) 7563273
Email : ranids@webmail.bppt.go.id, ranids@yahoo.com

Abstrak

Minyak jelantah merupakan salah satu bahan baku biodiesel yang potensial untuk dimanfaatkan di Indonesia. Potensi minyak jelantah rata-rata dapat mencapai 20 % dari total konsumsi minyak goreng di Indonesia, sehingga per tahun dapat mencapai 1 juta kL. Sumber minyak jelantah berasal dari konsumen minyak goreng yaitu rumah tangga, industri kecil, restoran, dan industri makanan. Yang menjadi kendala dalam pemanfaatan biodiesel sebagai bahan baku biodiesel adalah sebaran sumber minyak jelantah serta variasi kualitas minyak jelantah yang sangat tergantung dari pemanfaatan minyak goreng tersebut. Dari sampling minyak jelantah yang telah dilakukan, kadar FFA-nya bervariasi dari 0,5 – 90 % w/w (basis palmitat) sedang kadar kotorannya bervariasi antara 0 – 3 %. Kadar FFA mempengaruhi jumlah katalis, jenis katalis, dan waktu proses yang diperlukan. Kadar kotoran mempengaruhi step pretreatment yang diperlukan sebelum reaksi, yaitu sistem settling dan filtering atau hanya filtering. Kedua faktor tersebut mempengaruhi biaya proses dan kualitas biodiesel yang dihasilkan. Dari penelitian yang dilakukan, diperoleh kesimpulan bahwa besaran kadar FFA lebih berpengaruh pada biaya proses dan tiap kenaikan 1 % FFA akan menaikkan biaya produksi sebesar Rp 31,39/liter untuk memperoleh kualitas biodiesel yang sama (SNI 04-7182-2006)

Kata kunci: kualitas minyak jelantah, biodiesel, harga proses produksi

Abstract

Waste Cooking Oil is one of the promising raw materials for biodiesel in Indonesia. The potential resource of this oil can reach 20% in average of the total cooking oil consumption in Indonesia which equal to 1 million kL annually. Source of waste Cooking Oil derived from oil consumers namely households, industries, restaurants, and food industry. One of the constraints in using this oil as raw material for biodiesel is that the quality waste Cooking Oil depends of the utilization of cooking oil. From the waste cooking oil sampling that has been conducted, its FFA content varied from 0.5 - 90% w / w (as palmitic acid), and the sediment content varies between 0 - 3%. FFA content affects the amount of catalyst, type of catalyst, process and time required for processing. Sediment content affects the pretreatment step that required before the reaction, the settling and filtering system, or filtering. Both factors affect the cost and quality of biodiesel produced. From research conducted, the conclusion is that the amount of FFA degree more influence on the process and cost of each 1% increase FFA will raise production costs for catalyst of Rp 31.39/Liter of biodiesel to obtain the same biodiesel quality (SNI 04-7182-2006).

Keywords : the quality of waste cooking oil, biodiesel, production cost

1. Pendahuluan

Pengurangan subsidi bahan bakar minyak (BBM) yang dilakukan pemerintah guna merampingkan APBN dan sebagai langkah

adaptif dalam usaha menyesuaikan harga BBM dengan harga minyak di internasional berdampak terhadap kenaikan harga BBM. Bahan bakar fosil, yang tergolong bahan bakar yang tidak

terbaharukan (*unrenewable*), cadangannya semakin menipis sehingga suatu saat tidak dapat memenuhi permintaan pasar. Hal ini sangat potensial menimbulkan krisis energi pada masa mendatang. Oleh karena itu, untuk mengatasi masalah tersebut dan mengurangi ketergantungan akan BBM, perlu diadakan diversifikasi energi, salah satunya dengan pengembangan energi alternatif terbarukan (*renewable*), salah satunya dengan memanfaatkan minyak yang berasal dari tumbuh-tumbuhan untuk diolah menjadi bahan bakar nabati seperti biodiesel.

Biodiesel dapat dibuat dengan bahan baku berbagai jenis minyak atau lemak. Adapun sumber hayati yang dimiliki Indonesia seperti kelapa sawit (*Elaeis guineensis*) tersedia dalam jumlah yang cukup besar. Dari lahan perkebunan sawit seluas tak kurang dari 3.7 juta hektar, Indonesia dapat menghasilkan minyak sawit (atau CPO, Crude Palm Oil) sebesar 11,0 juta ton/tahun pada tahun 2007. (BPS, 2009) Sebagian besar produksi minyak kelapa sawit ini diekspor, dan sebagian lagi digunakan untuk memenuhi kebutuhan akan minyak goreng dalam negeri.

Selain penggunaan minyak tanaman, dapat pula digunakan beberapa minyak limbah, salah satunya minyak jelantah yang sangat potensial untuk dimanfaatkan di Indonesia. Konsumsi minyak goreng di Indonesia tahun 2008 sekitar 5 juta kL sehingga per tahun. Apabila penggunaan minyak goreng mencapai 80 %, maka terdapat potensi minyak jelantah yang mencapai 1 juta kL. Hal ini merupakan angka yang cukup memberi kontribusi terhadap target pemenuhan kebutuhan Biodiesel tahun 2025 sebesar 20 % dari total kebutuhan minyak solar nasional (DESDM, 2008).

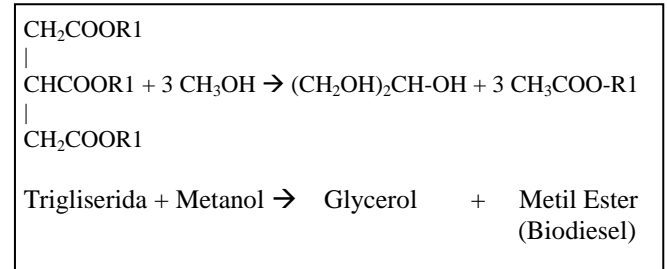
Makalah ini akan membahas mengenai efek yang ditimbulkan oleh adanya asam lemak bebas maupun pengotor lain terhadap pemanfaatan minyak jelantah sebagai biodiesel, khususnya dari segi biaya produksi. Penelitian ini merupakan bagian dari Kegiatan Optimasi Proses dan Modifikasi Pilot Plant Biodiesel, yang dilaksanakan oleh Balai Rekayasa Desain & Sistem Teknologi BPPT.

2. Tinjauan Pustaka

Untuk memproduksi biodiesel, reaksi yang umum digunakan adalah reaksi transesterifikasi yang merupakan reaksi antara trigliserida dengan methanol. Reaksi tersebut menghasilkan metil ester (dikenal sebagai biodiesel) dan gliserol sebagai hasil samping. Skema reaksi tersebut dapat dilihat pada Gambar 1. (Mittlebach, 2004)

Banyak aspek yang mempengaruhi reaksi

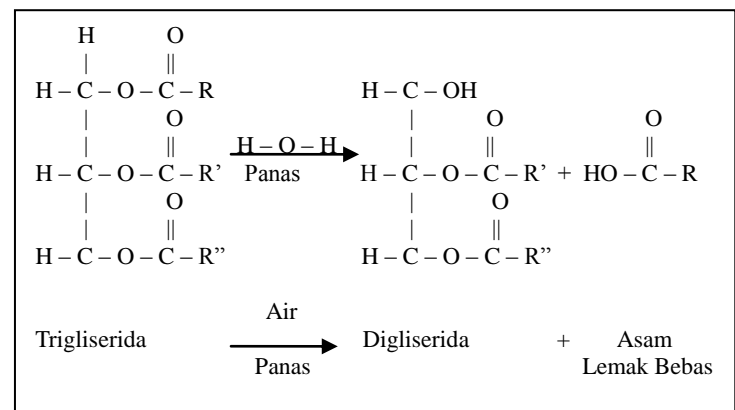
untuk memproduksi biodiesel secara komersial, salah satunya adalah aspek bahan baku. Yang perlu diperhatikan dalam bahan baku yang digunakan, baik itu berupa CPO, minyak goreng (RBDPO), maupun minyak jelantah, antara lain ada kadar asam lemak bebas, kadar air, kadar kotoran, dan kadar gum. (Solikhah, 2005).



Gambar 1. Reaksi Transesterifikasi

Minyak jelantah merupakan sisa minyak goreng dari proses penggorengan makanan. Sumber minyak jelantah berasal dari konsumen minyak goreng yaitu rumah tangga, industri kecil, restoran, dan industri makanan. Yang menjadi kendala dalam pemanfaatan minyak jelantah sebagai bahan baku biodiesel adalah sebaran sumber minyak jelantah serta variasi kualitas minyak jelantah yang sangat tergantung dari pemanfaatan/penggunaan minyak goreng tersebut.

Penggunaan minyak goreng yang berulang-ulang, sehingga minyak terpapar suhu tinggi secara berulang-ulang dan dalam waktu lama, menyebabkan minyak mengalami perubahan kimia akibat oksidasi dan hidrolisis. Hal ini dapat menyebabkan kerusakan pada minyak goreng tersebut, karena dapat menyebabkan terjadi oksidasi asam lemak tidak jenuh yang kemudian membentuk gugus peroksida dan monomer siklik (Hui, 1996). Melalui proses tersebut trigliserida dapat terurai menjadi senyawa lain, salah satunya asam lemak bebas (disingkat ALB atau *Free Fatty Acid* disingkat FFA).



Gambar 2. Reaksi Hidrolisa

Karena minyak jelantah pada dasarnya berasal dari minyak goreng yang telah mengalami degumming, maka faktor kadar gum bukanlah hal yang mempengaruhi sedangkan perbedaan kandungan asam lemak, air, serta kotoran sisa penggorengan ini yang mempengaruhi dalam proses konversi minyak jelantah menjadi biodiesel.

3. Metodologi

Bahan

- Minyak jelantah, diperoleh dari Sekolah Dasar di 4 (empat) kecamatan di Kab. Tangerang (sekarang Kotamadya Tangerang Selatan), yaitu Ciputat, Pamulang, Serpong, dan Cisauk, yang mengikuti Program “Sosialisasi Penggunaan Minyak jelantah sebagai Bahan Baku Biodiesel” (BRDST, 2008)
- metanol teknis, dengan kemurnian 99%
- NaOH teknis, dengan kemurnian 98 %
- asam fosfat dengan kemurnian 85%.

Peralatan

Labu leher tiga dilengkapi dengan kondensor untuk alat sintesis, seperangkat alat titrasi, dan alat gelas laboratorium lainnya.

Cara Kerja

- Analisa awal terhadap bahan baku minyak jelantah, yaitu analisa distribusi partikel pada kotoran minyak jelantah.
- Analisa kadar air dan kotoran dengan metode gravimetri (SNI 01-2901-2006), serta analisa kadar asam lemak bebas (ALB atau FFA) dengan metode titrimetri (SNI 01-2901-2006)
- Eksperimen di laboratorium meliputi:
 - Penyiapan bahan baku dengan variasi persentase FFA dan reagen kimia
 - Sintesa biodiesel dengan reaksi transesterifikasi
 - Proses reaksi berlangsung selama 30-60 menit, pada suhu 60-65°C diikuti dengan pengadukan. Setelah itu campuran dicuci untuk untuk memisahkan biodiesel dari produk sampingnya yaitu gliserol. Gliserol ini kemudian dinetralkan dengan asam fosfat untuk mendapatkan kembali sejumlah asam lemak bebas. Dilanjutkan dengan proses purifikasi fase biodiesel dengan bantuan sejumlah air, kemudian biodiesel dikeringkan untuk menghilangkan air yang terlarut dalam minyak dan difiltrasi untuk memisahkan garam-garam pengotor,

filtrat yang diperoleh merupakan biodiesel.

- Analisa hasil reaksi pembuatan biodiesel dengan metode titrasi untuk mengetahui kesuksesan proses yang dilakukan, meliputi analisa angka asam, viskositas, gliserol total, dan gliserol bebas sesuai dengan SNI 04-7182-2006
- Perhitungan biaya bahan kimia untuk mensintesa minyak jelantah menjadi biodiesel, bahan kimia yang dihitung yaitu katalis NaOH dan asam fosfat.

4. Hasil dan Pembahasan

Hasil analisa terhadap kualitas minyak jelantah

Kadar kotoran sampel minyak jelantah yang dieproleh bervariasi antara 0 – 3 %w. Untuk mengetahui distribusi partikel pada sampel minyak jelantah, dilakukan analisa dengan hasil seperti pada tabel berikut.

Tabel 1. Hasil Analisa Distribusi Partikel pada Kotoran Minyak jelantah

No	Ket. Sampel	Size (µm)	Cumulative
1.	Sampel Minyak 1	4	88,304
		6	37,288
		14	640
2.	Sampel Minyak 2	4	489,531
		6	212,557
		14	19,341

Hasil analisa tersebut sangat berguna untuk menentukan jenis pretreatment awal terhadap minyak jelantah yang digunakan, yaitu berupa penyaringan/*filtering*.

Selain analisa terhadap distribusi kotoran, dilakukan pula analisa kadar air, kadar kotoran dan asam lemak bebas. Kadar FFA sampel minyak jelantah yang diperoleh bervariasi dari 0,5 – 90 % w/w (basis palmitat).

Tabel 2. Hasil Analisa Sample Minyak Jelantah

No	Ket. Sampel	Kadar Air, % brt	Kadar Kotoran, % brt	Kadar ALB, % brt
1.	Sampel 1	0.4953	0.9457	1.2091
2.	Sampel 2	7.1428	2.7734	3.1569
3.	Sampel 3	0.2964	0.2478	0.7140
4.	Sampel 4	2.0469	2.3445	2.1465
5.	Sampel 5	0.5814	1.5295	1.0817
6.	Sampel 6	3.1219	0.4092	1.5378
7.	Sampel 7	0.4757	0.9082	1.7236
8.	Sampel 8	1.6153	1.1940	1.4796
9.	Sampel 9	0.3972	0.2991	1.4080
10.	Sampel 10	0.4344	0.3393	1.0113

Tabel 2 menunjukkan adanya variasi kualitas yang cukup besar antara sampel satu dengan yang lain. Hal tersebut dapat berpengaruh terhadap pembuatan biodiesel

Efek kadar FFA terhadap kebutuhan katalis dan keberhasilan reaksi transesterifikasi

Untuk mempelajari efek kadar FFA terhadap reaksi, dipilih 6 (enam) sampel minyak jelantah seperti yang tercantum pada Tabel 3. Adapun kadar FFA bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini kurang dari 3% sehingga tidak diperlukan reaksi esterifikasi untuk mengkonversi FFA menjadi metil ester. (BRDST, 2004). Pada reaksi transesterifikasi, selain terjadi reaksi untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester, terjadi pula reaksi antara FFA akan bereaksi dengan NaOH dan terkonversi menjadi sabun. Sabun ini akan terlarut dalam fase air pada proses purifikasi.

Katalis yang dipilih untuk digunakan dalam percobaan ini adalah NaOH karena NaOH memiliki reaktifitas yang lebih baik (Yang, 2003). Di samping itu, secara ekonomis harganya lebih murah dan mudah didapat di Indonesia. (Paryanto, 2006 dan 2007).

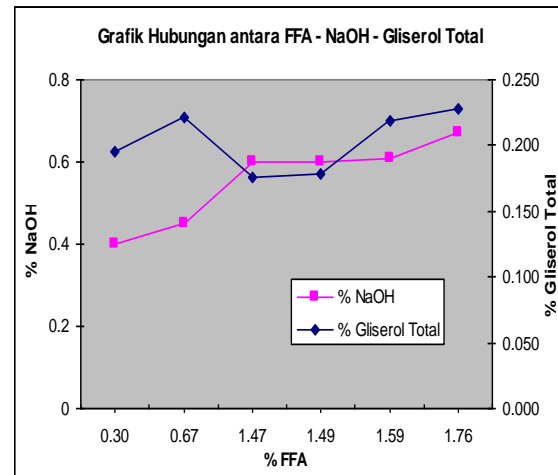
Parameter kualitas biodiesel yang dipilih sebagai parameter utama dalam menganalisa keberhasilan proses pada percobaan ini adalah kadar Gliserol Total. Gliserol total merupakan indikator yang menunjukkan kadar gliserol bebas maupun terikat dalam biodiesel (Mittlebach, 2004). Gliserol terikat merupakan bentuk gliserol yang berikatan dengan gugus asam lemak, yang dapat berupa tri-, di-, maupun mono- gliserida. Semakin sedikit kadar gliserol terikat dalam produk biodiesel, dapat diartikan semakin baik pula keberhasilan reaksi karena sebagian besar gliserol terikat telah terkonversi menjadi metil ester.

Berikut ini data hasil percobaan berdasarkan kadar FFA bahan baku, kebutuhan katalis dan kandungan gliserol total (GT) dalam sampel biodiesel.

Tabel 3. Hubungan antara kadar FFA minyak jelantah, kebutuhan NaOH untuk reaksi, dan Kadar Gliserol Total pada Biodiesel

% FFA	% NaOH	% GT
0.3	0.4	0.195
0.7	0.45	0.221
1.47	0.6	0.176
1.5	0.6	0.178
1.6	0.61	0.219
1.7	0.67	0.228

Tabel tersebut dapat disajikan dalam grafik seperti berikut.



Gambar 3. Hubungan antara kadar FFA minyak jelantah, kebutuhan NaOH untuk reaksi dan kadar Gliserol Total pada Biodiesel yang dihasilkan.

Data di atas menunjukkan bahwa semakin besar kadar FFA dalam suatu minyak akan meningkatkan kebutuhan terhadap katalis untuk proses. Namun, peningkatan katalis justru menurunkan persentase gliserol total dari biodiesel yang dihasilkan.

Perhitungan jumlah katalis NaOH ditinjau dari 2 sisi yaitu jumlah NaOH yang dibutuhkan dalam proses sebagai katalis sebesar 0,4% dan NaOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak, sehingga penambahan jumlah katalis ini merupakan efek dari meningkatnya kandungan asam lemak bebas, dapat dikorelasikan dengan persamaan berikut:

$$y = 0,18x + 0,34$$

Di mana:

y = jumlah katalis NaOH yang dibutuhkan.

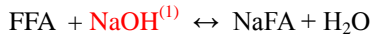
x = persentase jumlah FFA dalam sampel.

Perhitungan peningkatan kadar FFA terhadap biaya produksi

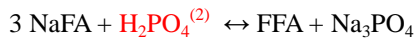
Kadar FFA selain mempengaruhi penambahan jumlah katalis, juga meningkatkan jumlah sabun sebagai hasil samping reaksi, untuk itu diperlukan asam untuk mereaksikan kembali sabun tersebut menjadi asam lemak. Asam yang dipilih adalah asam fosfat, yang cukup reaktif tetapi tidak terlalu korosif (BRDST, 2008). untuk menetralkan sabun yang terbentuk selama proses. Berikut tahap perhitungan yang dilakukan:

- Pada reaksi transesterifikasi, FFA akan bereaksi dengan katalis NaOH membentuk

sabun dan air. Dari tahapan ini kita akan mengetahui biaya yang dikeluarkan untuk penggunaan NaOH.

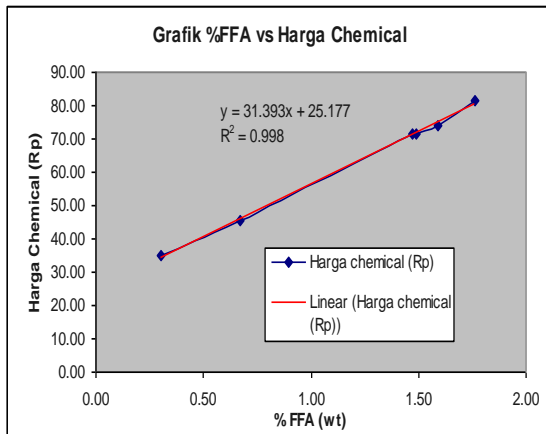


- Reaksi penetralan, tahapan ini dilakukan di fase gliserol yang masih banyak mengandung minyak dan FFA. Penetralan dilakukan menggunakan asam fosfat. Hasil reaksi menunjukkan bahwa dengan penambahan asam fosfat akan mengubah kembali sabun menjadi FFA. Reaksi penetralan ini dilakukan untuk mengurangi beban pengolahan limbah dengan memungut kembali FFA yang diperoleh.



Perhitungan dilakukan berdasarkan perbandingan mol dari reaksi, selanjutnya akan diketahui jumlah bahan kimia yang dibutuhkan dalam reaksi. Dengan asumsi harga katalis NaOH Rp 6.000,-/kg dan asam fosfat Rp 15.000,-/kg (BRDST, 2008), maka akan diketahui biaya operasional bahan kimia yang diperlukan untuk memproduksi 1 liter biodiesel.

Berikut ini merupakan grafik yang diperoleh dari hasil perhitungan peningkatan kadar FFA terhadap biaya produksi untuk bahan kimia.



Gambar 4. Hubungan antara kadar FFA dalam bahan baku terhadap Biaya bahan kimia untuk memproduksi biodiesel

Dari grafik di atas diperoleh persamaan $y = 31.393x + 25.177$, dengan $R^2 = 0,998$, sebagai dasar dalam perhitungan biaya operasional untuk bahan kimia. Setiap peningkatan FFA akan meningkatkan biaya produksi sebesar Rp 31,39./liter biodiesel yang dihasilkan.

Hasil Analisa Biodiesel berdasarkan SNI 04-7182-2006

Dari enam biodiesel yang dihasilkan dalam percobaan, dilakukan analisa untuk mengetahui apakah biodiesel yang dihasilkan memenuhi persyaratan SNI 04-7182-2006.

Tabel 4. Hasil Analisa Kualitas Biodiesel

% FFA	Hasil Analisa			
	TAN (mg KOH/gr sampel)	Viskositas (cSt)	Gliserol Bebas (%)	Gliserol Total (%)
	Max. 0.8	2.3 - 6.0	Max. 0.02	Max. 0.24
0.3	0.123	3.69	0.002	0.195
0.7	0.15	3.89	0.015	0.221
1.47	0.147	3.70	0.009	0.176
1.5	0.210	3.50	0.004	0.178
1.6	0.198	3.52	0.007	0.219
1.7	0.201	3.51	0.013	0.228

Berdasarkan data tabel hasil analisa di atas, seluruh sampel biodiesel yang dihasilkan memenuhi standar yang ditetapkan oleh SNI sehingga dapat disimpulkan bahwa perhitungan terhadap bahan kimia telah cukup memenuhi kebutuhan dalam proses sintesa.

Kesimpulan

Dari penelitian yang dilakukan, diperoleh kesimpulan bahwa besaran kadar FFA lebih berpengaruh pada biaya proses dan tiap kenaikan 1 % FFA akan menaikkan biaya produksi sebesar Rp31,393/liter untuk memperoleh kualitas biodiesel yang sama (sesuai SNI 04-7182-2006).

Referensi

- 1) Balai Rekayasa Desain dan Sistem Teknologi (BRDST) BPPT, 2004, P-00200400620, "Biodiesel dari Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) dengan proses Methanolisis menggunakan katalis asam dan basa."
- 2) BPS, 2009, Luas Areal Menurut Jenis Tanaman 1995 - 2007* (000 Ha), tersedia online di www.bps.go.id diakses 30 September 2009
- 3) BPS, 2009, Produksi Berdasarkan Jenis Tanaman, 1995 - 2007 (Ton), tersedia online di www.bps.go.id diakses 30 September 2009.
- 4) BRDST, 2008, Laporan Kegiatan Optimasi Proses dan Modifikasi Pilot Plant
- 5) BSN, (2006), SNI 01-2901-2006, Minyak Kelapa Sawit Mentah (Crude Palm Oil)
- 6) BSN, (2006), SNI 04-7182-2006, Standar Mutu Biodiesel
- 7) DESDM, Peraturan Menteri no 32/2008

- tentang Pentahapan Penggunaan Biodiesel
- 8) Hui, Y.H, (1996), Bailey's Industrial Oil & fat Products, Vol. 4., Edible Oil & Fat Products : Processing Technology, 5th ed., John Wiley & Sons, USA.
 - 9) Mittelbach, M. dan Remschmidt, C., (2004), "Biodiesel: The Comprehensive Handbook", Martin Mittelbach Publisher, Austria
 - 10) Paryanto, I, Solikhah, M.D., Kismanto, A., Rahmadi, A., Wirawan, S.S, (2007), " Perbandingan proses produksi Biodiesel dengan bahan baku CPO standar dan CPO Parit", Seminar Technology industri Kelapa sawit.
 - 11) Paryanto, I., Solikhah, M.D., Kismanto, A., 2006, "Commissioning and Training Report, Biodiesel from CPO, cap. 3 tons/day, Rokan Hulu, Riau."
 - 12) Paryanto, I., Solikhah, M.D., Kismanto, A., 2007, "Commissioning and Training Report, Biodiesel from CPO, cap. 8 tons/day, Jakarta."
 - 13) Solikhah, M.D., Rahmadi, A., Wirawan, S.S, Kismanto, A., and Nuramin, M. 2005, "Biodiesel Plant Design : Planning, Plant Location, and several important aspects", Proceeding of "Seminar of Technology for the Nation", ISSN 1411-9927
 - 14) Zhang, Y., et.al., 2003, " Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment", Bioresource Technology 89 (2003) 1–16

INOVASI PRODUKSI BIODIESEL SECARA KONTINYU DENGAN REACTIVE DISTILLATION

Sutijan, Ratna Dewi Kusumaningtyas, Dyah Retno Sawitri dan Arief Budiman,
Process System Engineering Research Group, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UGM,
Jl. Grafika No. 2 Kampus UGM, Yogyakarta 55281

Abstrak

Biodiesel saat ini merupakan sumber energi terbarukan yang pengembangan dan aplikasinya telah dimulai di Indonesia. Sampai saat ini proses pembuatan biodiesel masih dilakukan secara batch. Bahan baku minyak direaksikan dengan metanol dan katalisator asam atau basa dalam reaktor tangki berpengaduk selama 90-120 menit. Selanjutnya dibiarkan sekitar 10 jam agar terbentuk dua lapisan kemudian dipisahkan, yang atas berupa biodiesel dan yang bawah berupa campuran gliserol, katalisator dan sisa metanol. Selanjutnya biodiesel dipisahkan dari gliserol, katalisator dan sisa metanol. Pada tulisan ini akan dipaparkan proses pembuatan biodiesel secara kontinyu dengan konsep reactive distillation, yang menggabungkan proses reaksi dan pemisahan dalam satu menara distilasi. Mekanisme reaksi dan model zona reaksi sepanjang kolom akan dipaparkan yang selanjutnya akan dipakai untuk memprediksi unjuk kerja pembuatan biodiesel dari minyak sawit dengan reactive distillation. Didalam melakukan simulasi digunakan software Aspen Plus Ver 11.1. Pengaruh parameter utama, seperti reflux ratio, posisi feed plate, kecepatan distilat dan jumlah plate dibahas secara rinci pada tulisan ini.

Kata Kunci : biodiesel, minyak sawit, reactive distillation.

Abstract

Biodiesel is the name of a clean burning alternative fuel and renewable resources. It can be made from transesterification of vegetable oils with methanol or ethanol in the presence of a catalyst. The process of biodiesel production divided into three main sections: crude oil degumming & refining, transesterification reaction and methanol recovery & glycerol refining. The conventional processes for second and last sections take place in batch reactor and distillation column, respectively. In fact, they can carry out simultaneously using a reactive distillation column. Application of this technique to biodiesel production could be led to a more effective and efficient reactor system, since a chemical unit operation in which chemical reactions and product separations occur simultaneously in one unit. It is an effective alternative to the classical combination of reactor and separation units, especially when reversible or consecutive chemical reactions are involved. In this study a novel reactive distillation system technique was developed and studied for biodiesel preparation from palm oil. The effects of main process parameters of reactive distillation, including reflux ratio, feed position, distillate rate and number of plate and were studied.

Keyword : biodiesel, palm oil, reactive distillation

1. Pendahuluan

Biodiesel saat ini merupakan sumber energi terbarukan yang pengembangan dan aplikasinya telah dimulai di Indonesia. Didalam *blueprint* pengelolaan energi nasional 2005-2025, pemerintah telah menetapkan pemakaian biodiesel sebanyak 2% konsumsi solar pada tahun 2010, 3% pada tahun 2015 dan 5% pada tahun 2025. Pemerintah juga memprediksi

kebutuhan biodiesel mencapai 720.000 kiloliter (tahun 2010), dan akan ditingkatkan menjadi 1,5 juta kiloliter (tahun 2015) dan 4,7 juta kiloliter (tahun 2025).

Sampai saat ini proses pembuatan biodiesel skala (kapasitas) kecil masih dilakukan secara *batch* menggunakan tangki-tangki berpengaduk. Bahan baku minyak direaksikan dengan metanol dan katalisator basa dalam

reaktor tangki berpengaduk selama 90-120 menit. Selanjutnya dibiarkan sekitar 10 jam agar terbentuk dua lapisan kemudian dipisahkan, yang atas berupa biodiesel dan yang bawah berupa campuran gliserol, katalisator dan sisa metanol. Selanjutnya biodiesel dipisahkan dari gliserol, katalisator dan sisa alkohol.

Secara prinsip *reactive distillation* adalah metoda yang menggabungkan proses reaksi dan pemisahan dalam satu menara distilasi (De Garmo and Pinjala, 1992). Beberapa tulisan (Budiman dkk, 2006; Estrada-Villagrana dkk, 2006; Miller and Kaibe, 2004; Tuchlenski dkk, 2001) menyebutkan *reactive distillation* mempunyai kelebihan dibandingkan dengan konfigurasi konvensional yang menggunakan konfigurasi reaktor dan alat pemisahan secara terpisah.

Pada tulisan terdahulu (Sutijan dkk, 2008; Kusumaningtyas dkk, 2009) telah dipelajari proses pembuatan biodiesel secara kontinyu dengan *reactive distillation* dengan menganggap konstante kecepatan reaksi, k mempunyai nilai tetap. Sedangkan pada tulisan ini akan dibahas seandainya nilai k nilainya tidak tetap, tetapi merupakan fungsi suhu

2. Teori Dasar Reactive distillation

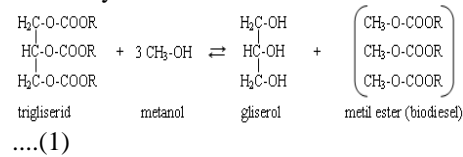
Menara distilasi merupakan unit operasi yang paling banyak digunakan di industri kimia dan petrokimia. Proses pemurnian dengan proses distilasi dilakukan jika ada campuran cairan dengan perbedaan titik didih akan dipisahkan menjadi komponen murni (Budiman and Ishida, 1996). Pada sintesa bahan kimia, setelah reaksi dijalankan didalam reaktor, diteruskan dengan pemurnian menggunakan menara distilasi.

Menara distilasi juga dapat digunakan sebagai tempat reaksi sekaligus tempat pemurnian produk yang dihasilkan. Konfigurasi kompleks ini dikenal dengan *reactive distillation* (Budiman and Ishida, 1999; Budiman dkk, 2006). Dari sisi teknologi, mempunyai keuntungan dalam hal keseimbangan reaksi. Dengan terjadinya reaksi dan keseimbangan dalam satu menara, keseimbangan reaksi akan bergeser kekanan, sehingga dimungkinkan terjadi reaksi yang hampir sempurna.

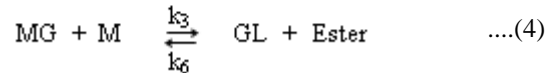
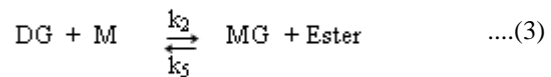
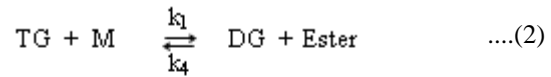
Reactive distillation juga mempunyai keuntungan dalam hal integrasi panas (*heat integration*). Dalam kasus reaksi yang terjadi secara eksotermis, panas yang dihasilkan dapat dipakai memenuhi kebutuhan energi pada zona pemisahan. Keuntungan lain dari konfigurasi ini adalah *capital cost* lebih murah karena berkurangnya reaktor, pipa dan instrumentasinya.

Mekanisme reaksi kimia

Persamaan reaksi pembuatan biodiesel dari minyak adalah:



Beberapa pustaka menyebutkan bahwa reaksi berlangsung bolak balik dan berurutan (Sharma dkk, 2008). Trigliserida (TG) dengan metanol (M) pertama membentuk digliserida (DG). Setelah itu membentuk monogliserida (MG). Akhirnya monogliserida membentuk ester dan gliserol (GL). Pada masing-masing langkah selalu terbentuk ester, sehingga tiga ester terbentuk dari satu molekul trigliserida. Jika ditulis ketiga persamaan reaksi tersebut adalah:



Dalam hal ini, kecepatan reaksi transesterifikasi dituliskan sebagai:

$$\frac{d[\text{TG}]}{dt} = -k_1[\text{TG}][\text{A}] + k_4[\text{DG}][\text{E}] \quad \text{....(5)}$$

$$\frac{d[\text{DG}]}{dt} = k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] - k_3[\text{DG}][\text{A}] + k_4[\text{MG}][\text{E}] \quad \text{....(6)}$$

$$\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_2[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] - k_5[\text{MG}][\text{A}] + k_6[\text{GL}][\text{E}] \quad \text{....(7)}$$

$$\frac{d[\text{GL}]}{dt} = k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] \quad \text{....(8)}$$

$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] + k_3[\text{DG}][\text{A}] + k_4[\text{MG}][\text{E}] + k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] \quad \text{....(9)}$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{E}]}{dt} \quad \text{....(10)}$$

dan [TG] = konsentrasi molar trigliserid
[DG] = konsentrasi molar digliserid
[MG] = konsentrasi molar monogliserid
[A] = konsentrasi molar metanol
[E] = konsentrasi molar ester

Nilai konstante kecepatan reaksi mengikuti persamaan Arrhenius, $k = Ae^{-E/RT}$ dengan nilai A, dan E adalah: $E_1=14700$, $E_2= 0$, $E_3= 14200$, $E_4= 0$, $E_5= 6400$, $E_6= 0$ dan $A_1= 1.594E+08$, $A_2= 0$, $A_3= 1.463E+08$, $A_4= 0$, $A_5= 2.399E+03$, $A_6= 0$.

Model pada reactive distillation

Pada tulisan ini digunakan model keseimbangan, sehingga persamaan yang digunakan sama seperti persamaan pada distilasi

konvensional yang dikenal dengan MESH (*Material balance, vapour-liquid Equilibria, mole fraction Summations* dan *Heat balance*).
Jika ditulis meliputi:

- Neraca massa total :
$$L_{in} + V_{in} - L_{out} - V_{out} + \sum r = 0 \quad \dots(11)$$

- Neraca massa komponen
$$L_{in} \cdot x_{i,in} + V_{in} \cdot y_{i,in} - L_{out} \cdot x_{i,out} - V_{out} \cdot y_{i,out} + \sum r = 0 \quad \dots(12)$$

- Keseimbangan
$$P \cdot y_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{vap} \quad \dots(13)$$

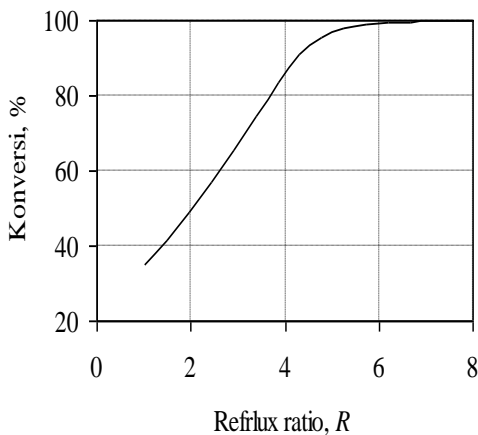
- Penjumlahan fraksi mol
$$\sum y_i = 1 \quad \dots(14)$$

- Neraca panas
$$L_{in} \cdot H_{i,in}^L + V_{in} \cdot H_{i,in}^V - L_{out} \cdot H_{i,out}^L - V_{out} \cdot H_{i,out}^V = 0 \quad \dots(15)$$

3. Metodologi

Model diatas, kemudian dipakai untuk menyelesaikan studi kasus pada *reactive distillation* untuk produksi biodiesel (ester) dari minyak sawit dengan bantuan *Software ASPEN Plus Ver 11.1*. Pada simulasi ASPEN, data bank yang tersedia hanya metanol dan gliserol, sehingga perlu dilakukan estimasi property senyawa yang lain untuk mendefinisikan senyawa non data bank.

4. Hasil dan Pembahasan
Pengaruh reflux ratio

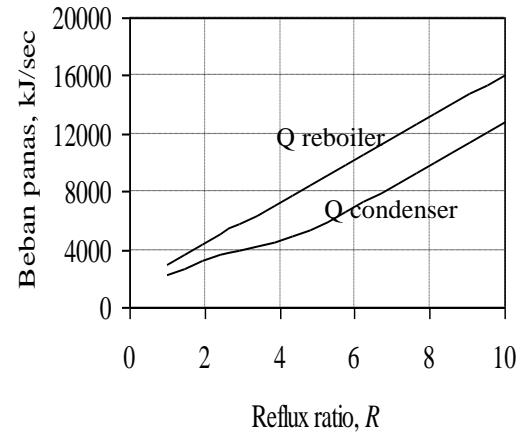


Gambar 1. Pengaruh reflux ratio terhadap konversi

Gambar 1 menunjukkan pengaruh perubahan *reflux ratio* terhadap konversi minyak sawit menjadi biodiesel. Terlihat bahwa naiknya *reflux ratio* dari R = 1,0 ke 5,0 diikuti dengan kenaikan konversi yang cukup tajam dan setelah R=5 konversi relatif konstan. Pada R=1, x= 35,15 dan

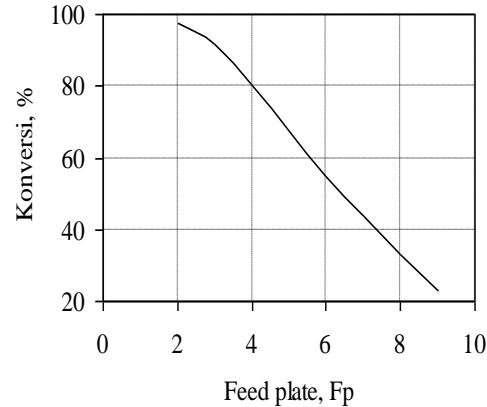
R=4,32, x= 91,01. Setelah itu penambahan R konversi relatif konstan pada kisaran nilai 99 %.

Pengaruh *reflux ratio* terhadap beban kondenser dan reboiler dapat dilihat pada **Gambar 2**. Terlihat bahwa terjadi kenaikan beban kondenser dan kondenser secara linear dengan meningkatnya *reflux ratio*. Hal ini disebabkan karena model yang ditinjau dan diusulkan tidak mempengaruhi trafik fluida yang ada dalam menara distilasi.



Gambar 2. Pengaruh reflux ratio terhadap Q reboiler dan Q condenser

Pengaruh letak feed plate



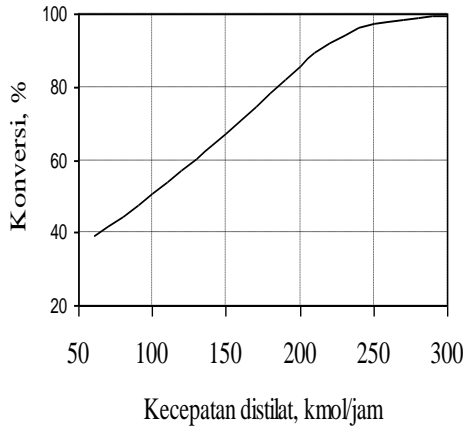
Gambar 3. Pengaruh feed plate terhadap konversi

Gambar 3 menunjukkan pengaruh letak *feed plate* terhadap konversi minyak sawit menjadi biodiesel. Pada saat letak *feed plate* dipasang pada Fp= 2, konversi= 97,57, tetapi saat *feed plate* digeser ke ke Fp=5, konversi turun menjadi 67,32 % dan jika digeser terus sampai menara bagian bawah, Fp= 9, nilai konversi turun menjadi 22,99 %.

Pengaruh kecepatan distilat

Gambar 4 menunjukkan pengaruh kecepatan distilat terhadap konversi biodiesel. Terlihat bahwa kenaikan kecepatan distilat dari

D= 60 ke D= 240 mol/jam, diikuti dengan kenaikan konversi dari $x= 38,26\%$ menjadi $x= 96,04\%$. Jika kecepatan distilat dinaikkan lagi, setelah D= 250 mol/jam konversi relatif tetap. Pada D= 300 mol/jam, konversi $x= 96,68\%$.

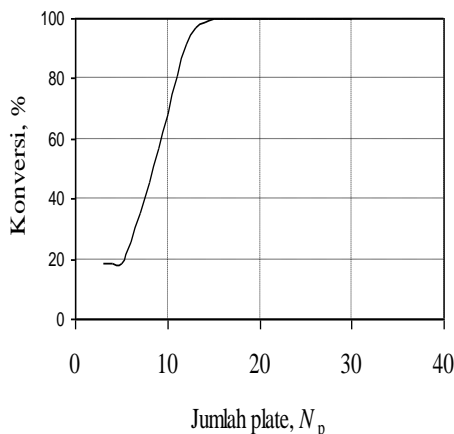


Gambar 4. Pengaruh kecepatan distilat terhadap konversi

Pengaruh jumlah plate

Untuk *reactive distillation* yang menggunakan katalis padat, sangat mudah menentukan secara pasti zona pemisahan bagian atas dan bawah serta zona reaksi. Akan tetapi sangat tidak mudah menentukan ketiga zona tersebut, jika digunakan katalis cair, sehingga di dalam kasus yang ditinjau hanya dikenali jumlah plate total yang jumlahnya 10.

Gambar 5 menunjukkan hubungan penambahan jumlah plate terhadap konversi minyak sawit menjadi biodiesel. Pada kasus ini digunakan kecepatan distilat, D= 150 mol/jam. Terlihat bahwa terjadi kenaikan konversi yang cukup tajam saat jumlah plate dinaikkan dari $N_p= 5$ sd $N_p= 12$. Setelah plate ke 15 konversi relatif tetap mendekati konversi 100 %.



Gambar 5. Pengaruh penambahan plate terhadap konversi

5. Kesimpulan

Dari uraian di atas dapat diambil kesimpulan:

- Kenaikan *reflux ratio* akan diikuti dengan kenaikan konversi atau kemurnian biodiesel, serta kenaikan beban kondenser dan reboiler.
- Konversi tertinggi dicapai saat *feed plate* dipasang pada menara bagian atas.
- Semakin tinggi kecepatan distilat, semakin besar konversi yang diperoleh.
- Penambahan jumlah plate akan menaikkan konversi, tetapi pada suatu jumlah tertentu kenaikannya tidak mempengaruhi laju konversi

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Prof. Suryo Purwono, MASC, Ph.D yang telah memberikan masukan selama pembuatan tulisan ini. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Ir. Rochmadi, SU, Ph.D yang telah menjadi teman diskusi dari awal ide ini muncul sampai selesainya pembuatan tulisan ini.

Daftar Simbol

- k = konstanta kecepatan reaksi, mol/menit
 E = energi aktivasi, cal/mol
 R = konstanta gas ideal, cal/(mol K)
 T = temperatur, K
 P = tekanan total, atm
 y_i = fraksi mol i di fase uap
 x_i = fraksi mol i di fase cair
 γ_i = koefisien aktivitas komponen i
 P_i^{vap} = tekanan uap komponen i

Daftar Pustaka

- Budiman, A., 1999, "Exergy Analysis of Reactive Distillation Column Based on Integrated EUD", Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia, ITS, Nov. 1999.
- Budiman, A., Sutijan, Khidaroh, U., and Rahman, R., 2006, "Separation Performance of Reactive Distillation Column: Case study in Methyl Tertier Butyl Eter", *Pertemuan Nasional Insinyur Kimia Indonesia 2006*, UGM-Yogyakarta.
- De Garmo, J.L., and Pinjala, V., 1992, "Consider Reactive Distillation", *Chem. Eng. Progress*, 88, hal. 4592 – 4597
- Estrada-Villagrana, A.D., Quiroz-Sosa, G.B., Jiménez-Alarcón, M.L., Alemán-Vázquez, L.O., and Cano-Domínguez, J.L., 2006, "Comparison Between a Conventional Process and Reactive Distillation for Naphtha Hydrodesulfurization", *Chem. Eng. Proc.*, 45, Issue 12, December 2006, hal. 1036-1040.

-
- [5] Kusumaningtyas, R.D., Budiman, A., Sutijan, Purwono, S., and Sawitri, D.R., 2009, "Design of Reactive Distillation Process for a Sustainable Biodiesel Production from Palm Oil", *World Congress on Oil and Fat & 28th ISF Congress*, September 2009, Sydney, Australia
- [6] Miller, C. and Kaibel, G., 2004, "Packings for Fixed Bed Reactors and Reactive Distillation", *Chem. Eng. Scie.*, **59**, Issues 22-23, November-December 2004, hal. 5373-5379.
- [7] Sharma, Y.C., Singh, B., and Upadhyay, S.N., 2008, "Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: A Review", *Fuel*, **87**, 12, pp. 2355-2373.
- [8] Sutijan, Kusumaningtyas, R.D., Budiman, A., and Rochmadi, 2008, "A Novel Reactive Distillation System for Biodiesel Preparation from Palm Oil", *Regional Symposium on Chemical Engineering*, RSCE, Kuala Lumpur, Malaysia December 2008.
- [10] Tuchlenski, A., Beckmann, A, Reusch, D, Düssel, R, Weidlich, U., and Janowsky, R. , 2001, "Reactive Distillation-Industrial Applications, Process Design & Scale-up", *Chem. Eng. Scie.*, **56**, Issue 2, January 2001, hal. 387-394.

KAJIAN AWAL KOROSI BAJA KARBON DAN BAJA TAHAN KARAT OLEH BIODIESEL

Murni Sugestyna

Teknik Kimia, Teknologi Industri, ITB
Labtek X Jl. Ganeca 10, Bandung 40132

Isdiriyani Nurdin

Labtek X Jl. Ganeca 10, Bandung 40132

Devi

Labtek X Jl. Ganeca 10, Bandung 40132

Abstrak

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif pengganti minyak solar. Ester metil asam-asam lemak dalam biodiesel mungkin menyisakan asam lemak bebas yang dapat bersifat korosif terhadap tangki penyimpanan yang terbuat dari logam. Kandungan air dalam biodiesel juga dapat menyebabkan korosi.

Karena korosi merupakan proses yang merugikan, maka perlu dilakukan pemilihan bahan konstruksi tangki yang tahan terhadap korosi oleh biodiesel. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui ketahanan baja karbon rendah dan baja tahan karat jenis AISI 304 terhadap korosi oleh biodiesel yang tidak mengalir pada temperatur ruang dan tekanan atmosferik. Biodiesel yang digunakan terbuat dari minyak jarak dan minyak kelapa sawit, dalam keadaan basah dan kering. Pengukuran laju korosi baja dilakukan dengan metoda kehilangan berat.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 tidak terkorosi oleh biodiesel pada temperatur ruang dan tekanan atmosferik.

Kata Kunci : korosi, biodiesel, baja karbon rendah, baja tahan karat

Abstract

Biodiesel is an alternative fuel, substitute for diesel oil. Fatty acid methyl esters in biodiesel might leave behind free fatty acids which might be corrosive to metal storage tank. Corrosion may also be resulted by water containing biodiesel.

Corrosion is a deficient process; therefore, material selection for biodiesel storage tank is an important factor to be considered. This research is intended to observe the resistance of carbon steel and AISI 304 stainless steel to corrosion by biodiesel at ambient temperature and pressure. In this research, the biodiesels are made of jatropha oil and palm oil, with and without water impurities. Corrosion rate measurement was carried out using weight loss method..

The experimental results show that low carbon steel and AISI 304 stainless steel resist to biodiesel corrosion at ambient temperature and pressure.

Keyword : corrosion, biodiesel, low carbon steel, stainless steel

1. Pendahuluan

Biodiesel merupakan ester metil asam-asam lemak. Asam lemak bebas yang tidak terikat sebagai ester metil dan kandungan air dalam biodiesel dapat menimbulkan sifat korosif terhadap alat-alat produksi, penyimpanan, dan sistem perpipaan biodiesel. Saat ini biodiesel banyak diproduksi dari minyak sawit dan minyak jarak. Oleh karena itu diperlukan pemilihan bahan konstruksi yang tahan korosi oleh biodiesel dari minyak sawit dan minyak jarak.

Bahan konstruksi peralatan pabrik yang kuat dan murah adalah baja karbon, tetapi bahan ini kurang tahan korosi. Untuk menghindari kerugian yang mungkin diakibatkan oleh korosi, pada umumnya dipilih baja tahan karat sebagai bahan konstruksi, walaupun harganya relatif mahal.

Penelitian ini dimaksudkan untuk optimasi pemilihan bahan konstruksi peralatan produksi biodiesel dengan menguji ketahanan korosi baja karbon dan baja tahan karat terhadap biodiesel yang dibuat dari minyak sawit dan minyak jarak. Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai acuan untuk pemilihan bahan konstruksi yang tepat bagi industri biodiesel.

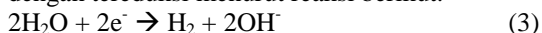
Penelitian dilaksanakan dengan melakukan pengukuran laju korosi baja karbon dan baja tahan karat di dalam metil ester dari minyak sawit dan minyak jarak yang mempunyai kandungan air bervariasi. Pengukuran laju korosi dilakukan dengan menggunakan metode kehilangan berat.

2. Teori Dasar

Proses korosi merupakan reaksi elektrokimia, terdiri dari reaksi oksidasi dan reduksi. Logam yang terkorosi mengalami oksidasi menjadi kationnya. Sedangkan reduksi terjadi pada komponen lingkungan korosif dengan memanfaatkan elektron yang dilepaskan pada reaksi oksidasi. Proses korosi logam dalam lingkungan asam dapat dituliskan sebagai reaksi-reaksi berikut.



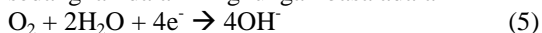
Air juga dapat menyebabkan korosi logam dengan tereduksi menurut reaksi berikut.



Jika ada oksigen terlarut, maka reaksi reduksi yang menyebabkan korosi dalam lingkungan asam adalah



sedangkan dalam lingkungan basa adalah



Korosi logam oleh suatu lingkungan hanya akan terjadi bila potensial reduksi lingkungan lebih tinggi daripada potensial oksidasi logam.[Jones,1992]

Pada lingkungan korosif yang menghasilkan ion OH^- , produk korosi logam dapat berupa senyawa M_2O_n . Jika senyawa ini merupakan film yang rapat dan melekat kuat di permukaan logam, maka produk korosi tersebut dapat berfungsi sebagai lapisan pasif yang melindungi logam dari serangan korosi.[Jones, 1992]

Pengukuran laju korosi menggunakan metode kehilangan berat dilakukan dengan merendam spesimen dalam suatu medium dan menghitung besarnya selisih berat sebelum dan sesudah perendaman logam tersebut. Laju korosi dinyatakan sebagai massa yang bereaksi per satuan luas permukaan per satuan waktu seperti dinyatakan dalam persamaan (6).[Fontana,1987]

$$r = \frac{\Delta m}{t.A} \quad (6)$$

dengan r : laju korosi, $mg/dm^2.hari$

Δm : kehilangan berat specimen, mg

t : waktu perendaman, hari

A : luas permukaan specimen, dm^2 .

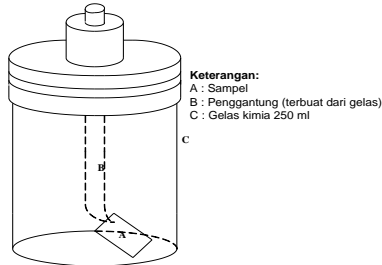
Untuk lingkungan dengan konduktivitas listrik yang rendah, seperti biodiesel dan minyak-minyak nabati, pengukuran laju korosi tidak dapat dilakukan dengan metoda elektrokimia berdasarkan polarisasi potensial.

3. Metodologi

Percobaan diawali dengan penyiapan spesimen, medium perendaman, dan alat perendam spesimen. Spesimen yang digunakan adalah baja karbon rendah tipe AISI 1010 dan baja tahan karat tipe AISI 304, berukuran 2×2 cm dengan ketebalan untuk baja karbon rendah dan baja tahan karat berturut-turut adalah 2 mm dan 1 mm. Spesimen dipoles dengan kertas abrasif grid 60 - 1200, dicuci dengan aquadest dan etanol 95% serta dikeringkan. Selanjutnya, geometri spesimen diukur teliti menggunakan jangka sorong dan ditimbang beratnya. Hasil penimbangan ini merupakan berat specimen awal.

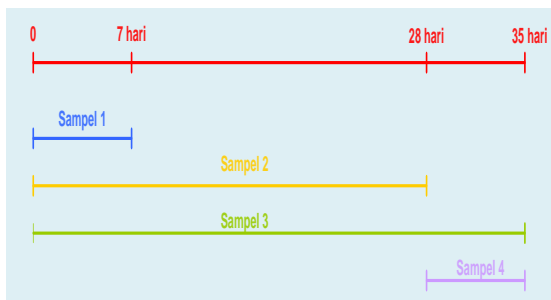
Medium yang digunakan adalah biodiesel yang dibuat dari minyak jarak dan minyak kelapa sawit. Setiap jenis biodiesel dicuci dengan aquadest dan dipisahkan menjadi dua bagian, sebagian dikeringkan dalam oven hingga beratnya konstan, dan sebagian yang lain tidak dikeringkan. Dengan demikian diperoleh variasi kandungan air untuk setiap jenis biodiesel. Uji karakterisasi yang dilakukan terhadap masing-masing biodiesel adalah uji angka asam dan kandungan air. Uji angka asam dilakukan dengan metoda titrasi menggunakan larutan KOH-etanolik 0,1N. Kandungan air dalam biodiesel dinyatakan sebagai persentase selisih berat biodiesel basah – kering / berat biodiesel kering.

Perendaman spesimen baja dilakukan dalam gelas kimia bertutup yang dilengkapi penggantung spesimen. Skema alat perendaman ditunjukkan pada Gambar 1. Uji perendaman dilakukan pada temperatur dan tekanan ruang.



Gambar 1 Skema alat perendaman

Variasi waktu perendaman ditentukan berdasarkan *planned interval test* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Spesimen yang direndam dalam biodiesel segar selama 7 hari selanjutnya disebut sebagai sampel 1, yang direndam selama 28 hari disebut sebagai sampel 2, dan yang direndam selama 35 hari disebut sebagai sampel 3. Spesimen yang direndam selama 7 hari dalam biodiesel bekas disebut sebagai sampel 4.



Gambar 2 *Planned interval test*

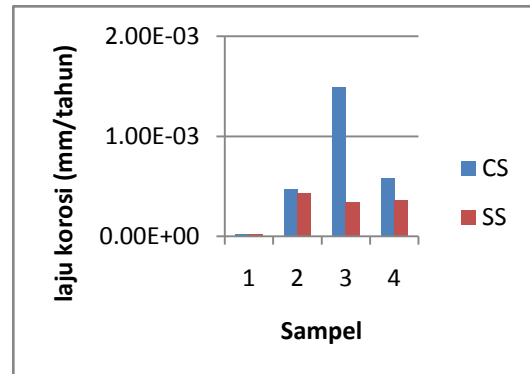
Setelah direndam, spesimen dibilas dengan aquadest dan etanol 95% untuk menghilangkan sisa biodiesel yang menempel, dan selanjutnya dikeringkan dengan pemanas listrik sebelum ditimbang. Hasil penimbangan ini merupakan berat spesimen akhir.

Laju korosi dihitung berdasarkan persamaan (6) dengan Δm = berat specimen awal – berat spesimen akhir.

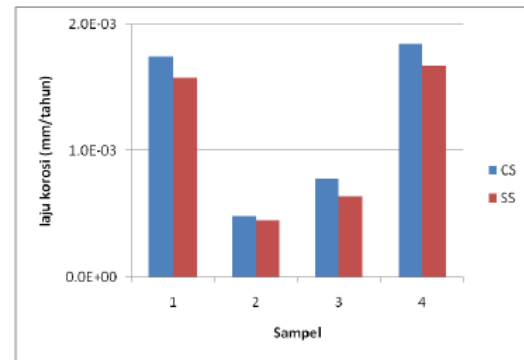
4. Hasil dan Pembahasan

Data yang diperoleh dari percobaan adalah laju korosi baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 di dalam biodiesel yang terbuat dari minyak kelapa sawit dan dari minyak jarak, masing-masing dalam keadaan basah dan kering, dengan variasi waktu perendaman. Data laju korosi baja karbon rendah dan baja tahan karat dalam biodiesel dari minyak kelapa sawit

ditampilkan pada Gambar 3, sedangkan laju korosi di dalam biodiesel dari minyak jarak ditampilkan pada Gambar 4.

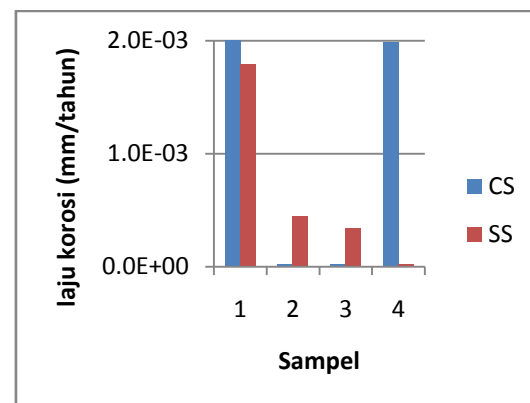


(a) biodiesel kering

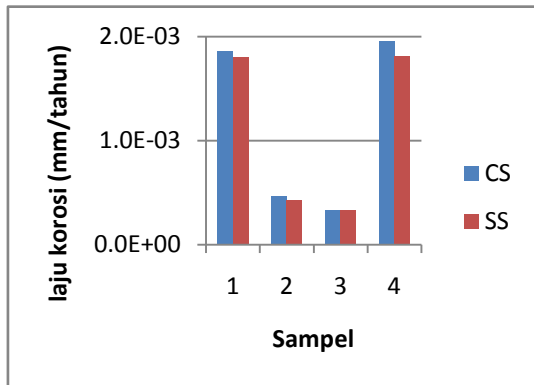


(b) biodiesel basah

Gambar 3 Laju korosi baja karbon rendah (CS) dan baja tahan karat AISI 304 (SS) dalam biodiesel dari minyak sawit



(a) biodiesel kering



(b) biodiesel basah

Gambar 4 Laju korosi baja karbon rendah (CS) dan baja tahan karat AISI 304 (SS) dalam biodiesel dari minyak jarak

Pengaruh jenis biodiesel dan kadar air

Secara umum, laju korosi baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 yang direndam selama 7 hari dalam biodiesel dari minyak jarak lebih tinggi daripada dalam biodiesel dari minyak sawit, pada keadaan basah maupun kering. Data ini didukung oleh nilai angka asam biodiesel dari minyak jarak yang lebih besar daripada nilai angka asam biodiesel dari minyak sawit, seperti yang tercantum pada Tabel 1. Angka asam menunjukkan banyaknya kandungan asam lemak bebas dalam biodiesel [Soerawidjaja,2005]. Tingginya kandungan asam lemak bebas akan menurunkan pH biodiesel. Penurunan pH dapat meningkatkan laju korosi[Fontana, 1987].

Pada biodiesel yang mengandung air, terjadi reaksi hidrolisis minyak menjadi asam lemak bebas dan mengakibatkan kenaikan nilai angka asam. Tabel 1 juga menunjukkan bahwa nilai angka asam biodiesel yang basah lebih tinggi daripada biodiesel yang kering. Oleh sebab itu laju korosi spesimen baja karbon rendah maupun baja tahan karat AISI 304 dalam biodiesel yang basah lebih tinggi daripada laju korosi spesimen dalam biodiesel kering, seperti ditunjukkan pada Gambar 3(a) dan 3(b).

Tabel 1 Nilai Angka Asam Medium Perendaman

Medium perendaman	Angka asam
Biodiesel dari minyak sawit (0%-berat air)	0,23
Biodiesel dari minyak sawit (2,84%-berat air)	0,28
Biodiesel dari minyak jarak (0%-berat air)	0,29
Biodiesel dari minyak jarak (2,55%-berat air)	0,32

Pengaruh waktu perendaman

Gambar 4(a) dan 4(b) menunjukkan penurunan laju korosi baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 dengan waktu perendaman, yang digambarkan sebagai laju korosi sampel 1 > sampel 2 > sampel 3, di dalam biodiesel dari minyak jarak yang kering maupun yang basah. Penurunan laju korosi dengan lamanya waktu perendaman diduga sebagai akibat pasivasi. Pasivasi baja karbon maupun baja tahan karat di dalam biodiesel hanya dapat terjadi bila ada oksigen terlarut. Reaksi pembentukan lapisan pasif merupakan hasil penjumlahan reaksi (1) dan reaksi (5), mengingat harga pH biodiesel masih di daerah netral. Pelarutan oksigen ke dalam biodiesel sangat mungkin terjadi karena proses pembuatan biodiesel maupun percobaan perendaman dilakukan secara terbuka sehingga terjadi kontak antara biodiesel dengan udara.

Akan tetapi Gambar 3(a) memiliki kecenderungan lain, laju korosi baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 meningkat dengan waktu perendaman. Medium perendaman yang digunakan adalah biodiesel dari minyak sawit yang sudah dikeringkan. Peningkatan laju korosi spesimen dimungkinkan oleh peningkatan korosivitas biodiesel karena penambahan kandungan uap air terlarut dalam biodiesel sebagai akibat sifat higroskopik dari biodiesel.

Laju korosi baja tahan karat AISI 304 yang direndam dalam biodiesel selama 35 hari sama dengan laju korosi pada perendaman selama 28 hari. Hal ini dapat disebabkan oleh pembentukan lapisan pasif yang lebih mudah terjadi pada baja tahan karat.

Kestabilan biodiesel sebagai medium perendaman

Laju korosi baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 dalam biodiesel basah, yang terbuat dari minyak kelapa sawit maupun dari minyak jarak, tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan untuk waktu perendaman yang sama di dalam biodiesel segar dan biodiesel yang sudah digunakan untuk perendaman, seperti ditunjukkan pada Gambar 3(b) dan 4(b). Hal ini menunjukkan bahwa karakteristik kedua jenis biodiesel basah tidak mengalami perubahan setelah digunakan sebagai medium perendaman. Kandungan zat korosif dalam biodiesel basah, yaitu air dan oksigen terlarut, cukup berlimpah sehingga pengurangan akibat terpakai pada reaksi korosi baja karbon rendah ataupun baja tahan karat menjadi tidak signifikan.

Dalam biodiesel kering yang dibuat dari minyak jarak, baja tahan karat AISI 304 dalam biodiesel bekas tidak terkorosi, sementara laju korosinya dalam biodiesel segar cukup besar. Dalam medium yang sama, laju korosi baja

karbon rendah dalam biodiesel segar maupun biodiesel bekas tidak banyak berbeda. Fakta ini menunjukkan bahwa kandungan air dan oksigen terlarut dalam biodiesel bekas mampu mempasifkan baja tahan karat, tetapi produk korosi yang terbentuk di permukaan baja karbon rendah tidak cukup untuk mempasifkannya.

Untuk biodiesel dari minyak kelapa sawit kering, laju korosi baja karbon rendah dan baja tahan karat dalam biodiesel bekas jauh lebih besar daripada laju korosinya dalam biodiesel segar dimana baja tahan karat tidak terkorosi. Hal ini menunjukkan bahwa biodiesel dari minyak kelapa sawit bekas perendaman sudah terkontaminasi dengan komponen korosif seperti air dan oksigen terlarut.

Korosivitas biodiesel

Laju korosi baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 dalam biodiesel dari minyak kelapa sawit dan minyak jarak, basah maupun kering pada temperatur dan tekanan ruang, semuanya kurang dari 0,002 mm/tahun, seperti yang ditampilkan pada Tabel 2 dan 3. Menurut Jones [1992], logam dengan laju korosi hingga 0,02 mm/tahun dapat dianggap tak terkorosi atau terkorosi ringan. Berdasarkan kriteria tersebut, dapat dikatakan bahwa baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 tahan terhadap korosi dalam biodiesel dari minyak kelapa sawit ataupun biodiesel dari minyak jarak, kering atau basah, pada temperatur dan tekanan ruang.

Table 2 Laju korosi baja karbon rendah AISI 1010 dalam biodiesel dari minyak kelapa sawit dan dari minyak jarak, basah dan kering

Sampel	Laju korosi (x 10 ⁻³ mm/tahun)			
	Minyak sawit kering	Minyak sawit basah	Minyak jarak kering	Minyak jarak basah
1	0,00	1,74	2,03	1,86
2	0,47	0,48	0,00	0,47
3	1,49	0,78	0,00	0,33
4	0,58	1,85	1,98	1,95

Table 3 Laju korosi baja tahan karat AISI 304 dalam biodiesel dari minyak kelapa sawit dan dari minyak jarak, basah dan kering

Sampel	Laju korosi (x 10 ⁻³ mm/tahun)			
	Minyak sawit kering	Minyak sawit basah	Minyak jarak kering	Minyak jarak basah
1	0,00	1,58	1,79	1,81
2	0,43	0,45	0,44	0,43
3	0,34	0,64	0,34	0,33
4	0,36	1,68	0,00	1,81

Baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 tidak terkorosi di dalam biodiesel karena angka asam kedua jenis biodiesel yang digunakan sangat rendah, bahkan lebih rendah daripada baku mutu biodiesel menurut ASTM 6751-02 dan SNI_04-7182-2006. Berdasarkan standar baku mutu biodiesel, nilai angka asam maksimum adalah 0,8 mg KOH/g biodiesel. Semakin rendah angka asam biodiesel menunjukkan semakin kecil kandungan asam lemak bebas dalam biodiesel, maka semakin kecil pula korosivitas biodiesel.

5. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa pada temperatur dan tekanan ruang, baja karbon rendah dan baja tahan karat AISI 304 dapat dianggap tidak terkorosi oleh biodiesel dari minyak sawit maupun biodiesel dari minyak jarak.

Daftar Simbol

- A = luas permukaan, dm²
- Δm= kehilangan berat, mg
- r = laju korosi , mg/ dm² .hari
- t = waktu, hari

Daftar Pustaka

- [1] Bard, J. A. and Larry. R. F. 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2nd edition. New York: John Willey and Sons Inc.
- [2] Eduardo Calvanti Corrosion and Degradation Division-National Institute of Technology. 2007. *Corrosion Control on Biofuels - The Brazilian Experience*. www.nist.gov/oiaa/EduadroCavalcanti.pdf
- [3] Fontana, M. G. 1987. *Corrosion Engineering. Materials Science and Engineering Series*. Singapura: McGraw-Hill International
- [4] Gerpen, Jon Van. *Biodiesel Production and Fuel Quality*. www.uiweb.uidaho.edu/bioenergy/biodieselED/publication/01.pdf
- [5] Hart Energy Consulting. 2007. *Establishment of the Guidelines for the development of Biodiesel Standards in the APEC Region*. www.apec.org
- [6] Jones, D.A. 1992. *Principles and Prevention of Corrosion*. United State of America:Macmillan Publishing Company.
- [7] Obbard, Jeffrey Philip.; Montefrio, M.J.Fonacier.; Xinwe, Tai.; Ling, Mei.2008. *Biodiesel Production from Fats, Oil, and Grease (FOG) Derived from Grease Interceptors for Use in the Internal Shuttle Bus System of the National University of*

Singapore. National University of Singapore.

<http://www.nus.edu.sg/csc/programmes/2008/BiodieselReport.pdf>

- [8] Soerawidjaja, Tatang H.;Prakoso, Tirta.;Reksowardojo, Iman K. 2005. *Prospek, Status, dan Tantangan Penegakan Industri Biodiesel di Indonesia*. ITB, Bandung.
- [9] www.bellperformance.net/pdf/BiodieselStabilityandBioDeeZol.pdf
- [10] www.nora-oilheat.org/site20/uploads/factfinding1.pdf

KONVERSI GLISEROL MENJADI ENERGI ALTERNATIF MELALUI REAKSI HIDROTERMAL DAN SONOKIMIA

Shofiyya Julaika, Lailatul Qadariyah, Sumarno*, Mahfud
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Sukolilo, Surabaya 60111
Phone : 031-5961317, fax : 031-5999282
Email : onramus@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Penelitian tentang degradasi gliserol selama ini dilakukan dengan menggunakan pemanasan konvensional untuk memacu terjadinya reaksi. Kali ini, penelitian dilakukan dengan membandingkan sumber energi reaksi dengan menggunakan pemanas konvensional untuk memicu terjadinya reaksi hidrotermal dan dengan menggunakan ultrasonik untuk memicu terjadinya reaksi sonokimia. Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari produk – produk yang dihasilkan dari kedua metode tersebut dan mengetahui pengaruh suhu, waktu reaksi dan rasio air-gliserol terhadap konversi gliserol. Untuk reaksi hidrotermal, reaktor beroperasi pada tekanan 250 atm, dengan rasio massa gliserol-air tertentu yang direaksikan dalam reaktor batch pada suhu 200-400°C, dan waktu 10-60 menit. Setelah waktu reaksi tercapai, reaktor didinginkan mendadak untuk menghentikan reaksi dan sampel diambil untuk dianalisa. Sedang untuk reaksi sonokimia dilakukan pada tekanan 200 atm, suhu 40-60°C, waktu 10-50 menit pada reaktor batch yang diletakkan pada ultrasonik bak. Setelah waktu reaksi tercapai, sampel diambil untuk dianalisa. Sampel kedua proses dianalisa dengan menggunakan GC-FID dan TCD. Produk degradasi gliserol dengan reaksi hidrotermal adalah etanol, metanol dan 2-propanol. Sedang pada reaksi sonokimia dihasilkan 2 propanol dan n propanol. Pengaruh suhu, waktu reaksi dan rasio massa air - gliserol terhadap konversi gliserol meningkat pada proses hidrotermal. Sedang pada proses ultrasonik, menurun terhadap suhu bulk, mencapai maksimum pada waktu reaksi 30 menit dan mencapai konversi maksimum pada rasio massa gliserol – air 1 : 9.

Kata Kunci : gliserol, hidrotermal, air subkritis, air superkritis, ultrasonik, sonokimia

Abstract

Recently, the glycerol degradation is conducted by using conventional thermal to create reaction. This research was operated to compare reaction energy supplies between conventional thermal creating hydrothermal reaction and ultrasonic creating sonochemistry reaction. The objectives of this research were to study product of both reactions and obtain the effects of reaction temperature, reaction time and water-glycerol mass ratio to glycerol conversion. In hydrothermal process, reactor was conducted under 250 atm, glycerol solution was reacted in batch reactor at temperature range of 200 - 400°C, at reaction time range of 10 - 60 minutes. When reaction time was reached, reactor was immersed immediately in water cooler to stop the reaction. While in ultrasonic process, reactor was conducted under 200 atm, glycerol solution was reacted in batch reactor at temperature range of 40 - 60°C, at reaction time range of 10 - 50 minutes. The reactor was put in ultrasonic cleane. When reaction time was reached, sampel was taken to be analyzed. Product would be analyzed using GC-FID dan TCD. The main products in this research are ethanol, methanol and 2-propanol. Glycerol conversion increased with reaction temperature, reaction time and water – glycerol mass ratio under hydrothermal process. Whereas glycerol conversion decreased with bulk temperature under ultrasonic process, and maximum point at reaction time about 30 minutes also the maximum conversion was reached to glycerol – water mass ratio 1 : 9.

Keyword : glycerol, hydrothermal, subcritical water, supercritical water, ultrasonic, sonochemistry

1. Pendahuluan

Kebutuhan energi dunia yang semakin meningkat memacu munculnya penelitian-penelitian untuk mendapatkan energi yang murah dan dapat diperbaharui. Satu diantaranya adalah penelitian tentang biodiesel. Dalam pembuatan 9 kg biodiesel dihasilkan 1 kg gliserol (Adam, 2008). Perbandingan produksi biodiesel dan gliserol ini cukup besar, menimbang gliserol adalah produk samping dari pembuatan biodiesel ini. Ke depan, biodiesel akan diproduksi secara masal, dengan demikian akan terpresiksi juga besarnya produksi gliserol dari produksi ini. Dampak yang terprediksi kemudian adalah melemahnya harga jual gliserol di pasaran, karena gliserol juga dihasilkan dari produksi sabun dan sejenisnya.

Perkiraan awal ini memunculkan penelitian baru mengenai upaya untuk meningkatkan nilai tambah gliserol. Salah satu diantaranya adalah dengan mendegradasinya menjadi molekul-molekul yang lebih ringan. Gliserol dapat didegradasi menjadi 1,3-propanadiol, gas hidrogen, asam succinic, 1,2-propanadiol, dihidroksiaseton, poliester, poligliserol, polihidroksialkanoat (Naresh, 2006). Selain itu dengan mengoperasikan gliserol pada dekat dan air superkritis, yaitu pada tekanan 25 sampai 45 Mpa dan suhu antara 622 sampai 748 K, Buhler (2002) telah mengkonversikan gliserol menjadi metanol, acetaldehida, propionaldehida, acrolein, alil alkohol, etanol, formaldehida, karbon monoksida, karbon dioksida dan hidrogen. Konversi gliserol dengan menggunakan katalis dilakukan juga oleh Dumesic (2006, 2007), Adhikari (2007, 2008), Murata (2007), Slinn (2007), dan Bryd (2008), dengan menghasilkan produk gas yang dominan pada suhu operasi yang relatif tinggi..

Sementara itu dengan metode degradasi lain untuk bahan organik yang berbeda, pernah dilakukan oleh Behnajadi (2008), yaitu mendegradasi Malachite Green (MG) dengan menggunakan ultrasonik menjadi molekul yang lebih sederhana untuk mengurangi pencemaran air limbah dari industri pewarna. Hal yang sama dilakukan oleh Laugier (2008) yang mendegradasi senyawa organik cair dengan mengikutkan gas terlarut didalamnya dengan menggunakan ultrasonik yang berfrekwensi 20 kHz dan reaktor berpengaduk. Metode degradasi dengan ultrasonik ini berpeluang besar dapat digunakan untuk mendegradasi molekul besar menjadi molekul yang lebih kecil dengan fenomena-fenomena reaksi sonokimianya.

Kedua metode di atas dicobakan dalam penelitian ini dengan beberapa variasi prosesnya. Proses degradasi yang dilakukan dengan menyediakan pemanasan konvensional ini telah

dicoba dengan suhu yang relatif rendah, yaitu pada suhu daerah hidrotermal. Sedang reaksi degradasi menggunakan ultrasonik dengan penambahan tekanan pada reaktor, pada suhu lingkungan yang sangat rendah.

Penelitian ini ditujukan untuk mengetahui produk-produk yang dihasilkan dari masing-masing metoda tersebut, dan mengetahui pengaruh variasi-variasi proses yang diperlakukan pada masing-masing metode tersebut terhadap konversi gliserol. Sehingga diakhir penelitian ini dapat diperoleh bandingan kedua metode tersebut terhadap konversi gliserol yang selanjutnya dapat menjadi awalan penelitian berikutnya.

2. Teori Dasar

Gliserol dikenal dengan gula alkohol, tidak berwarna, tidak berbau, berasa manis, tidak beracun, cairan yang viskos dan banyak digunakan sebagai formula-formula di segala bidang. Gliserol merupakan produk samping dari reaksi transestrifikasi minyak dengan alkohol (metanol) membentuk gliserol dan *methyl ester* (dikenal dengan biodiesel). Pembuatan 9 kg biodiesel menghasilkan 1 kg gliserol (Adam, 2008).

Proses pendegradasian gliserol dilakukan menggunakan air sebagai media pelarut, zat pereaksi sekaligus katalis. Air dengan keistimewaannya, dibanding senyawa polar lainnya, dimana satu molekul air terdiri dari dua atom hidrogen yang diikat secara kovalen terhadap satu atom oksigen. Memiliki ikatan hidrogen antar molekul airnya. Ikatan yang terjadi antar atom dan antar molekul ini menyebabkan air sangat sensitif terhadap perubahan suhu dan tekanan. Ini terlihat dari kesensitifan densitasnya (Franck, 1981), faktor kompresibilitas (Franck, 1981), konstanta dielektrik yang berhubungan sifat kepolarannya (Wahyudiono, 2007), pK_w yang berhubungan terdisosiasinya air menjadi ion-ionnya (Wahyudiono, 2007; Franck, 1981, 1985), kelarutan senyawa organik dan anorganik dalam air (Peterson., 2008) juga kelarutan gas dalam air (Franck, 1985,1991; Tsiklis dkk,1965) dan propertis lainnya.

Kesensitifan air terhadap suhu dan tekanan ini mendasari penelitian ini, termasuk pemilihan daerah hidrotermal dan sifat air pada perlakuan ultrasonik. Hidrotermal sendiri adalah daerah pada kurva P versus T pada properti termodinamika air yang terletak dibawah T_c , tekanan di atas tekanan jenuhnya dan berfase cair. Suhu kritis air adalah 647,3 K dan tekanan kritisnya 22,064 Mpa atau 218,3 atm. Pengolahan secara hidrotermal merupakan pemilihan dengan mempertimbangkan suhu yang

relatif rendah dibandingkan suhu yang digunakan untuk degradasi biasanya dan pada keadaan ini air masih berfase cair.

Kesensitifan air ini juga mendasari reaksi-reaksi dalam sonokimia. Fenomena-fenomena sonokimia yang berpengaruh secara kimia berasal dari gelombang ultrasonik, yang interaksinya tidak terjadi langsung dengan molekul yang ada. Rangkaian fenomenanya tidak terjadi langsung antara bidang akustik dengan jenis kimia pada tingkat molekul (Suslick, 1990). Gelombang ultrasonik meningkatkan pembentukan, pertumbuhan dan pecahnya kavitasi akustik (yaitu fenomena terbentuknya gelembung uap dari aliran cairan, pada daerah dimana tekanan cairan turun dibawah tekanan uapnya). Pecahnya gelembung pada cairan menghasilkan sejumlah energi yang sangat besar dari konversi energi kinetik dari gerakan cairan menjadi pemanas yang terdiri dari gelembung-gelembung. Tekanan gelembung selama kavitasi lebih cepat daripada perpindahan suhu, sehingga membangkitkan short-lived yang berlokasi hot-spot.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa gelembung-gelembung ini mempunyai suhu sekitar 5000 K, tekanan mencapai 1000 atm, dan kecepatan pemanasan dan pendinginan di atas 10^{10} K/s (Suslick, 1986, 1991). Kavitasi ini dapat mengkreasikan kondisi kimia dan fisika secara ekstrim pada cairan dingin. Tekanan dan suhu tersebut merupakan kondisi pada daerah air superkritik yang sangat ekstrim. Pada keadaan ini diperkirakan senyawa organik dapat terputus rantai ikatannya dan terdegrasi. Sehingga telaah reaksi degradasinya akan cenderung pada daerah propertis termodinamika air pada keadaan superkritik.

3. Metodologi

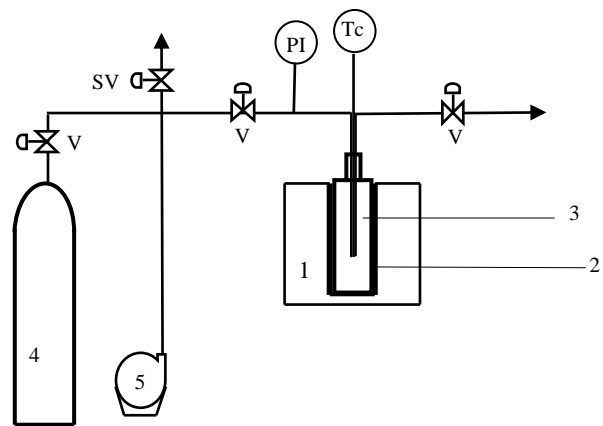
Penelitian ini merupakan awal dari penelitian yang berkelanjutan. Sebagai awal dari penelitian ini bahan yang digunakan adalah bahan dengan kemurnian tinggi. Antara lain gliserol p.a dari Merck, aquabidest dari Merck dan gas pengatur dan pembawa adalah gas N₂ UHP dari PT. Tri Gases.

Sampel yang dihasilkan dari penelitian ini dianalisa dengan menggunakan Gas Chromatografi dengan detektor FID dan TCD (GC-FID-TCD) dengan jenis kolom HP WAX dan HP plot Q yang dipasang dengan split pada umpan kedua kolom. Sedangkan untuk analisa gliserol selain dengan GC juga dilakukan metode titrimetri iodometri untuk gliserol. Hasil dari analisa ini dilakukan perhitungan sehingga diperoleh konversi gliserol dengan menggunakan persamaan berikut :

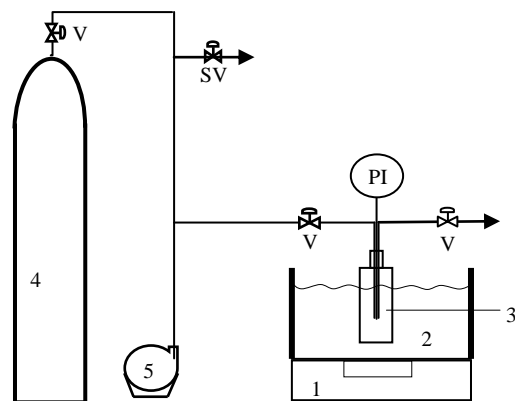
$$X_G = \frac{n_G}{n_{Go}} \times 100\%$$

Pengoperasian proses hidrotermal dimulai dengan penyiapan larutan dengan perbandingan gliserol-air yang telah ditetapkan, kemudian memasukkannya ke dalam reaktor dengan volume 10,8 ml dari bahan super duplex yang diperoleh dari *Swagelok*. Memasang reaktor batch pada rangkaian peralatan dan mengalirkan gas N₂ untuk memberikan tekanan pada reaktor (penelitian ini beroperasi pada tekanan 250 atm) lalu memanaskan peralatan sampai suhu yang tertentu sampai waktu yang ditentukan kemudian reaksi dihentikan dengan melakukan pendinginan secara mendadak. Setelah pendinginan sample diambil dari reaktor dan sampel dianalisa.

Berikut ini peralatan proses batch untuk proses hidrotermal



Gambar 1. Proses batch untuk pemanasan termal
 (1). Isolator. (2). Heater. (3). Reaktor Batch (4). Gas Nitrogen. (5). Gas Booster. (V). Valve. (SV) Safety valve. (PI) Pressure Indicator. (Tc) Termocouple



Gambar 2. Proses batch untuk penggunaan ultrasonik
 (1). Ultrasonik bak. (2). Air. (3). Reaktor batch. (4). Gas Nitrogen. (5). Gas Booster. (V). Valve. (SV) Safety valve. (PI) Pressure Indicator.

Sedangkan peralatan proses batch untuk proses ultrasonik dapat dilihat pada Gambar 2. Pengoperasian proses ultrasonik diawali dengan persiapan larutan dengan perbandingan gliserol-air yang telah ditetapkan. Setelah itu memasukkannya ke dalam reaktor dengan volume 10,8 ml dengan spesifikasi yang sama dengan reaktor yang digunakan pada proses hidrotermal. Memasang reaktor batch pada rangkaian peralatan dan mengalirkan gas N₂ untuk melarutkan gasnya dan memberikan tekanan pada reaktor (tekanan yang dioperasikan pada proses ultrasonik ini 200 atm). Lalu meletakkan rangkaian peralatan pada ultrasonik cleaner bak dengan spesifikasi volume bak 0,75 galon, berfrekwensi 38,5 kHz dengan merk Crest tipe SM275D. Kemudian menyalakan ultrasonik cleaner dan mensetting timer, heater dan power sesuai variabel yang ditentukan kemudian mengamati perubahannya. Reaksi dihentikan begitu timer menunjukkan angka nol dan getaran berhenti. Selanjutnya sampel diambil dari reaktor dan dianalisa.

4. Hasil dan Pembahasan

Produk-produk yang dihasilkan dari kedua proses

Bahan energi alternatif yang dihasilkan pada kedua proses ini adalah senyawa dari gugus alkohol. Untuk proses hidrotermal, gliserol terdegradasi menjadi etanol, metanol dan 2 propanol. Sedang pada proses ultrasonik, dihasilkan n - propanol dan 2 propanol. Tetapi selain produk yang tersebut di atas, masih banyak senyawa hasil degradasi yang lain yang belum dapat diidentifikasi dengan menggunakan GC-FID-TCD.

Produk pada proses hidrotermal menghasilkan gugus alkohol dengan rantai pendek. Pada daerah ini (yaitu tekanan 250 atm dan suhu 200 - 380°C) air terdisosiasi menjadi H₃O⁺ dan OH⁻ (Savage, ; Kruse, 2006; Franck 1991). Sedang pada tekanan yang sama dan suhu di atas 380°C, air terdisosiasi menjadi H[·] dan OH⁻ (Franck 1991). Keadaan ini menyebabkan terbentuknya alkohol dengan rantai pendek karena sifat spesi air yang radikal dan ion air yang bereaksi secara ionik.

Sedang pada proses ultrasonik, gelombang ultrasonik (gelombang bunyi dengan frekwensi lebih dari 20 kHz) mampu menghasilkan gelembung dan diakhiri dengan pecahnya gelembung yang menyebabkan terbentuk daerah hot spot pada gelembung yang pecah. Pada daerah hot spot terjadi kenaikan tekanan yang cukup drastis sampai 1000 atm dan suhu sampai 5000K. Keadaan ini menunjukkan keadaan air pada daerah air superkritis. Maka

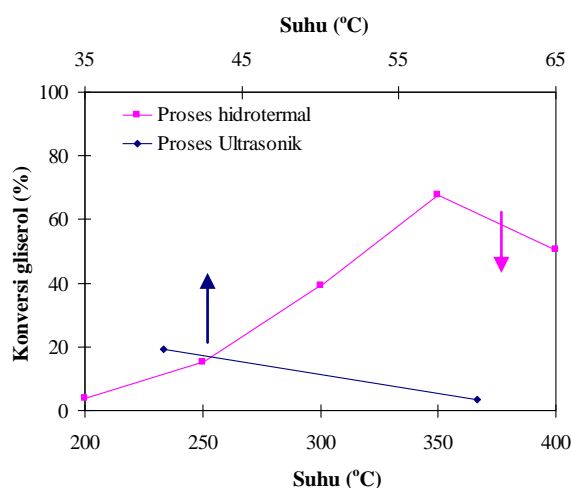
reaksi yang terjadi pada proses ini adalah reaksi radikal seperti sifat air pada daerah superkritis yang terurai menjadi spesi H[·] dan OH⁻.

Pengaruh suhu terhadap konversi gliserol

Pengaruh ini dapat ditunjukkan pada Gambar 3. Pada gambar ini menunjukkan konversi gliserol meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi pada proses hidrotermal dan mencapai konversi tertinggi pada suhu 350°C sebesar 67,58%, kemudian menurun pada suhu sesudahnya. Konversi gliserol pada suhu 200°C mencapai 3,72%; pada 250 °C mencapai 14,96%; pada 300°C mencapai 39,17% dan pada suhu 400°C mencapai 50,37%. Hal ini dikarenakan sifat air ada daerah subkritis dan daerah superkritis (untuk suhu 400°C).

Pada proses ultrasonik konversi gliserol pada tekanan tinggi ini menurun dengan meningkatnya suhu bulk. Konversi gliserol mencapai 19,2% pada suhu 40°C dan 3,35% pada 60°C. Ini menunjukkan bahwa pada suhu bulk yang lebih tinggi akan menurunkan konversi gliserol. Juga berarti bahwa suhu bulk yang tinggi kurang efektif untuk proses ultrasonik khususnya untuk reaksi degradasi.

Bila dibandingkan proses hidrotermal pada suhu 200°C dan ultrasonik pada suhu 60°C menunjukkan nilai konversi gliserol yang tidak terlalu berbeda. Keadaan ini menunjukkan kemiripkan kualitas degradasi antara proses hidrotermal dan proses ultrasonik pada waktu reaksi dan rasio massa gliserol – air yang sama.



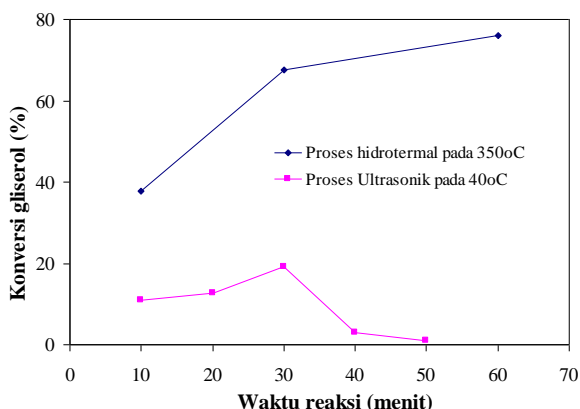
Gambar 3. Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap konversi gliserol pada proses hidrotermal dibanding proses ultrasonik pada waktu reaksi 30 menit dan rasio massa gliserol air 1 : 9.

Pengaruh waktu reaksi terhadap konversi gliserol

Waktu reaksi berhubungan dengan lamanya kontak antara senyawa yang didegradasi dengan senyawa yang mendegradasinya. Tetapi

semakin lama waktu kontak belum tentu meningkatkan nilai konversinya. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan pengaruh waktu reaksi terhadap konversi gliserol pada rasio massa gliserol – air 1 : 9. Untuk proses hidrotermal dengan suhu 350°C, konversi gliserol meningkat dengan meningkatnya waktu reaksi. Konversi gliserol mencapai 76,1% untuk waktu reaksi 60menit. Keadaan ini juga didukung karena meningkatnya disosiasi air yang menyebabkan reaksi ionisasi (Savage, ; Kruse, 2006; Franck 1991).

Sedang pada proses ultrasonik dengan suhu 40°C, konversi gliserol mencapai maksimum pada waktu reaksi 30 menit dengan nilai konversi gliserol 19,2%. Dan menurun terus sampai waktu reaksi 50 menit sebesar 1,03%. Ini menunjukkan bahwa reaksi degradasi gliserol kurang efektif dilakukan pada waktu reaksi lebih dari 30 menit. Hal ini bisa disebabkan karena sifat radikal yang dimiliki air pada keadan ini.



Gambar 4. Grafik pengaruh waktu reaksi terhadap konversi gliserol pada proses hidrotermal dibanding proses ultrasonik pada rasio massa gliserol – air 1 : 9

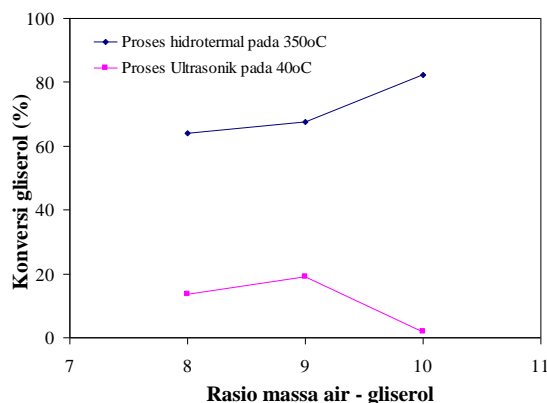
Pengaruh rasio massa air – gliserol terhadap konversi gliserol

Rasio massa air – gliserol berhubungan dengan tersedianya zat pendegradasi untuk mendegradasi gliserol. Dalam hal ini, zat pendegradasinya adalah air. Semakin besar rasio massa air – gliserol semakin banyak jumlah air yang berkesempatan berinteraksi dengan gliserol. Ini dimaksudkan untuk meningkatkan konversi gliserol.

Pengaruh rasio massa air – gliserol terhadap konversi gliserol pada waktu reaksi 30 menit dapat dilihat pada Gambar 5. Pada proses hidrotermal, konversi gliserol meningkat dengan meningkatnya rasio massa air – gliserol. Konversi gliserol mencapai 64,13% pada rasio massa 1 : 8; 37,58 % pada rasio 1 : 9; dan 82,25% pada rasio 1 : 10. Ini menunjukkan pada

suhu 350°C, makin besar rasio air – gliserol, maka disosiasi air semakin besar dan sangat reaktif terhadap gliserol.

Berbeda dengan proses hidrotermal, pada proses ultrasonik, konversi gliserol meningkat dan mencapai nilai konversi gliserol maksimum pada rasio massa air – gliserol 1 : 9 sebesar 19,2%. Untuk rasio 1 : 8 sebesar 13,72% dan untuk 1 : 10 sebesar 1,98%. Pada proses ultrasonik ini tidak menunjukkan jumlah air yang banyak akan memperbesar jumlah gliserol yang terdegradasi. Hal ini disebabkan karena sifat air pada proses ultrasonik cenderung mirip dengan sifat air superkritik yang berkecenderungan bereaksi secara radikal.



Gambar 5. Grafik pengaruh rasio massa air - gliserol terhadap konversi gliserol pada proses hidrotermal dibanding proses ultrasonik pada rasio massa gliserol – air 1 : 9

Secara keseluruhan, proses ultrasonik membutuhkan suplai energi yang lebih kecil dibanding proses hidrotermal. Tetapi pada proses ultrasonik menghasilkan produk yang belum terarah. Sedang hidrotermal membutuhkan suplai energi yang besar karena energi harus mampu meningkatkan suhu reaksi hingga ratusan derajat celsius. Tetapi kedua sangat aman dalam pengoperasian dan dalam menghasilkan produk-produknya.

5. Kesimpulan

Produk yang dihasilkan pada proses hidrotermal adalah etanol, metanol dan 2 propanol sedang pada proses ultrasonik dihasilkan n-propanol dan 2 propanol. Pengaruh suhu, waktu reaksi dan rasio massa air - gliserol terhadap konversi gliserol meningkat pada proses hidrotermal. Sedang pada proses ultrasonik, menurun terhadap suhu bulk, mencapai maksimum pada waktu reaksi 30 menit dan mencapai konversi maksimum pada rasio massa gliserol – air 1 : 9.

Daftar Simbol

X_G = konversi gliserol (%)

n_G = mol gliserol akhir

n_{G_0} = mol gliserol mula-mula

Daftar Pustaka

- [1] Adam J.Byrd, KK Pant, Ram B Gubta, 2008, "Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst", *Journal of Fuel*, 2956-2960.
- [2] Adhikari. S, Fernando. S., Haryanto. A, 2007, "Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over Alumina-supported metal catalysts", *Catalysis today*, 355-364
- [3] Adhikari. S, Fernando. S., Haryanto. A, 2008, "Hydrogen production from glycerol by steam reforming over nickel catalysts", *Renewable Energy*, 1097-1100
- [4] Behnajady. Moh.A., Modirshahla. N, Shikri M., Vahid. B., (2008), "Effect of operational parameter on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation", *Ultrasonic*, 1009-1014.
- [5] Buhler W, E. Dinjus, H.J.ederer, A. Kruse, C. Mas, 2002, "Ionic reaction and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathway in near-and supercritical water", *J. Supercritical Fluids*, 37-53.
- [6] Dumesic. J.A., Simonetti. D.A., Soares. R.R., 2006, "Glycerol as a Source for Fuel and Chemical by Low-Temperature Catalytic Processing", *Angewandte Chemie International*, 3982-3985
- [7] Dumesic. J.A., Simonetti. D.A., Kunkes. E.L., 2007, "Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum-rhenium catalysts", 298 – 306.
- [8] Franck, E. U., (1981), "Special Aspects of Fluid Solution at High Pressures and Sub and Supercritical Temperature", *Pure & Appl. Chem*, Vol 53, pp 1401-1416.
- [9] Franck, E. U., (1985), "Aqueous mixture to supercritical temperature and at high pressures", *Pure & Appl. Chem*, Vol 57, pp 1065-1070
- [10] Franck, E. U., Shaw, R. W., Thomas, B. B.; Anthony, A. C., Charles, A. E., 1991, "Supercritical Water-A Medium for Chemistry", *Chem.Eng. News*, Dec 23, 26.
- [11] Kruse, A., Dinjus. E., 2006, "Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant Properties and Synthesis Reactions", *Journal of Supercritical Fluids*, Vol 39, 362 – 380
- [12] Kruse, A., Dinjus. E., 2006, "Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant 2. Degradation Reactions", *Journal of Supercritical Fluids*, Vol 41, 361 – 379.
- [13] Laugier. F., Andriantsiferana. C., Wilhelm. A. M., Delmas. H., (2008), "Ultrasound in gas – liquid system : Effects on solubility and mass transfer", *Ultrasonic Sonochemistry*, 965 – 972.
- [14] Leighton, T.G.(1994), "The Acoustic Bubble"; Academic Press: London, , pp. 531-555
- [15] Naresh Pachauri, Brian He, (2006)"Value added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities", *ASABE*, 066223..
- [16] Murata. K, Takahara. I., Inaba. M., 2007, "Propane formation by Aqueous-phase reforming of glycerol over Pt/H-ZSM5 catalsts", *Akademiai Kiado, Budapest, React.Kinet.Catal.Lett*, Vol 93, No.1, 59-66.
- [17] Peterson., A.A., Vogel. F., Lanchance. R.P., Fröling. M., Antal. M.J., Jr, Tester. J.W., (2008), "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media : A review of sub- and supercritical water technologies", *Energy & environmental Science*, DOI : 10.1039/b810100k.
- [18] Savage, P.E., "Organic Chemical reactions in High-Temperature-Water", University of Michigan, Ann Arbor, MI USA.
- [19] Savage, P.E., Henrikson, J.T., Benjamin, K.M., "Chemical Reaction in Supercritical Water with Density-Dependent Rates", University of Michigan, Ann Arbor, MI USA.
- [20] Slinn. M, Kendall. K., Mallon. C., Andrew. J., (2007),"Steam Reforming of biodiesel by product to make renewable hydrogen", *Bioresource Technologi*, 5851-5858.
- [21] Suslick, K.S.; Hammerton, D.A.; Cline, R.E., Jr. J., (1986), *Am. Chem. Soc.*, 108, 5641, Flint, E.B
- [22] Suslick, K.S.; Casadonte, D.J. J., (1987), *Am. Chem. Soc.*, 109, 3459
- [23] Suslick, K.S., (1991), *Science.*, 253, 1397
- [24] Valliyapan.T, N.N Bakhshi, A.K. Dalai, 2007, "Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syngas", *J. Bioresource Technology*, 1-8.
- [25] Wahyudiono, " A Study on Chemical Conversion of Guaicol in Supercritical Water", Presentation, Goto Laboratory, February, 28, 2007.

PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK BIJI ALPUKAT (*Persea gratissima*) DENGAN PROSES TRANSESTERIFIKASI

M. Rachimoellah

Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi / Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
prof_rachimoellah@yahoo.com

Kartika Yeni L.

Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi / Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
tika_elta@yahoo.co.id

Riska Prawitasari

Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi / Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
r15ka_05@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Biodiesel menjadi pengganti BBM yang dari tahun ke tahun mengalami penurunan kuantitas dan menjadi habis karena naiknya permintaan. Salah satu sumber bahan baku biodiesel adalah biji alpukat. Bahan ini merupakan limbah yang begitu banyak orang membuangnya setelah memanfaatkan daging buah tersebut. Tujuan penelitian adalah membuat biodiesel dari minyak biji alpukat sehingga dapat dijadikan alternatif bahan bakar diesel, mempelajari pengaruh rasio mol minyak terhadap metanol dan suhu reaksi untuk memperoleh kadar metil ester tertinggi serta mempelajari pengaruh metode pencucian dan membandingkan antara pencucian menggunakan air dengan dry washing untuk memperoleh kadar metil ester tertinggi. Kondisi operasi yang dipakai adalah waktu reaksi 60 menit dan rasio berat NaOH terhadap minyak sebesar 1%. Selain itu, penelitian dilakukan pada rasio mol minyak terhadap metanol 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 dan 1:8, suhu reaksi 40 °C, 50 °C, dan 60 °C dan metode pencucian menggunakan air dan dry washing. Hasil penelitian menunjukkan bahwa biodiesel minyak biji alpukat memenuhi standar sebagai bahan bakar alternatif, kondisi optimum didapatkan pada rasio mol minyak terhadap metanol 1:6 dan suhu reaksi 60 °C. Metode pencucian menggunakan air menghasilkan kadar metil ester sebesar 82,71 %, sedangkan metode dry washing kadar metil ester sebesar 84,57 %. Metode pencucian terbaik adalah metode dry washing.

Kata kunci:

Biodiesel, Minyak biji alpukat, Transesterifikasi, Persea gratissima, Dry washing

Abstract

Biodiesel is petroleum substitution which its quantity continually decreases due to demand increasing. One of raw material for biodiesel is avocado seed. This is a waste that being throw-out after the flesh is taken. The purposes of this research are to study that biodiesel from avocado seed can be used for alternative fuel, to study the effect of molar ratio oil to methanol and reaction temperature, also to study the effect of washing method and to compare between water-wash system with dry washing to reach the highest methyl ester content. Reaction were studied at molar ratio of 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8 of the avocado seed oil to methanol; reaction temperature 40 °C, 50 °C, and 60 °C; and washing method with water and dry washing. Reaction time is 60 minute and weight ratio NaOH to oil is 1%. Result indicated that characteristic of biodiesel avocado seed oil is acceptable for alternative fuel. The optimum condition is obtained at molar ratio of 1:6 and reaction temperature 60 °C. Water-wash method is resulting methyl ester content of 82.71 %,

while for dry washing resulting methyl ester content of 84.57%. Therefore, the best washing method is dry washing.

Keyword: Biodiesel, Avocado seed oil, Transesterification, *Persea gratissima*, Dry washing

1. Pendahuluan

Semakin bertambahnya jumlah populasi di dunia dan meningkatnya jenis kebutuhan manusia seiring dengan berkembangnya zaman, mengakibatkan kebutuhan akan energi semakin meningkat sehingga persediaan energi khususnya energi yang tidak dapat diperbarui (*Unrenewable Energy*) semakin berkurang kuantitasnya, bahkan lama-kelamaan akan habis. Dapat dilihat dari jumlah konsumsi BBM Indonesia terus meningkat. Pada tahun 1999 sebanyak 51,8 juta kiloliter (KL), tahun 2000 menjadi 55,9 juta KL, pada tahun 2001 naik menjadi hampir 57,7 KL, tahun 2002 hampir 58,9 juta KL, tahun 2003 naik menjadi 59,8 juta KL dan tahun 2004 mencapai 64,7 juta KL (Mulyani, 2007). Dalam jangka panjang impor BBM akan makin mendominasi penyediaan energi nasional apabila tidak ada kebijakan pemerintah untuk melaksanakan penganeekaragaman energi dengan memanfaatkan energi terbarukan.

Penelitian *Pembuatan biodiesel dari minyak biji jarak dengan proses transesterifikasi dan dengan katalis KOH* yang dilakukan oleh Edy Darmawan (2005) menunjukkan bahwa biodiesel terbaik dilakukan pada kondisi temperatur 60°C, rasio berat metanol terhadap minyak jarak 1:6, dan rasio berat KOH sebagai katalis terhadap minyak jarak 0,056%, dan disarankan menggunakan katalis padat agar mengurangi kandungan air dalam biodiesel. Sedangkan penelitian *Pengaruh Metode Pencucian Di Dalam Pembuatan Biodiesel Dari Minyak Jarak Pagar Dengan Proses Transesterifikasi* yang diteliti oleh Adhy Marwanto (2007) menunjukkan bahwa Biodiesel yang terbaik diperoleh dengan metode pencucian *bubblewashing* dengan lama waktu pencucian selama 4 jam. Sehingga penelitian ini kami jadikan acuan untuk meneliti biodiesel dari minyak biji alpukat dengan NaOH padat dan metode pencucian *dry washing* untuk menghemat waktu saat proses pencucian.

Biji alpukat merupakan bahan biomassa yang tidak dimanfaatkan orang dan mengandung trigliserida serta kandungan asam lemak bebas (FFA) pada minyak biji alpukat rendah yakni 0,367% (**Tabel 1**) sehingga dapat dijadikan biodiesel dengan proses transesterifikasi. Untuk itu, penulis merasa tertarik untuk berusaha mencoba pengadaan sumber energi alternatif yang ramah lingkungan dengan memanfaatkan bahan baku tidak terpakai sehingga dapat memenuhi kebutuhan energi dalam negeri.

Berdasarkan penjelasan pada latar belakang di atas, maka rumusan masalah dari penulisan ini adalah bagaimana proses pembuatan biodiesel dari

minyak biji alpukat sebagai sumber bahan bakar alternatif dan cara yang diperoleh untuk memperoleh biodiesel berkualitas tinggi serta karakteristik biodiesel bila dibandingkan dengan spesifikasi bahan bakar diesel.

Tujuan dari penelitian ini adalah membuat biodiesel dari minyak biji alpukat (*Persea gratissima*) sehingga dapat dijadikan alternatif bahan bakar diesel yang sesuai dengan standar bahan bakar diesel, mempelajari pengaruh rasio mol minyak terhadap alkohol dan suhu reaksi untuk memperoleh kadar metil ester yang tertinggi, serta mempelajari pengaruh metode pencucian dan membandingkan antara kedua metode yaitu *dry washing* dengan metode konvensional (dengan air) untuk memperoleh kadar metil ester yang tertinggi.

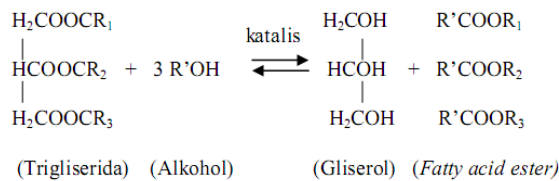
Pada penelitian ini ruang lingkup kajian adalah:

1. Bahan baku pembuatan biodiesel yang digunakan adalah minyak biji alpukat (*Persea gratissima*)
2. Penambahan H₃PO₄ 85% dalam proses *de-gumming* sebesar 0,1% berat minyak biji alpukat
3. Reaktan yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah metanol 99,9%
4. Katalis untuk pembentukan biodiesel dari minyak biji alpukat (*Persea gratissima*) adalah larutan natrium metoksida
5. Mendapatkan biodiesel dengan kondisi operasi yaitu waktu reaksi 60 menit, dan rasio berat NaOH terhadap minyak biji alpukat 1%
6. Pencucian biodiesel menggunakan *dry washing* dan metode konvensional (menggunakan air)
7. Analisa *gas chromatography* (GC) digunakan untuk menghitung kadar biodiesel didasarkan pada kandungan metil oleat dan metil palmitat.
8. Pengujian kelayakan mutu biodiesel yang dihasilkan dengan membandingkan hasil dengan standar bahan bakar diesel. Parameter pengujian tersebut terdiri dari uji titik nyala (*flash point*), densitas, viskositas, dan indeks setana, *heating value*, dan *pour point*

2. Teori Dasar

Biodiesel merupakan turunan dari minyak/lemak tumbuhan atau hewan, yang direkomendasikan untuk pengganti minyak diesel karena sifat biodiesel yang *renewable* (dapat diperbarui), sumber daya hayati dengan emisi yang ramah lingkungan dan *biodegradable* (dapat teruraikan) (Zhang, 2002). Biodiesel dapat diperoleh dari minyak tumbuhan yang berasal dari sumber daya yang dapat diperbarui, minyak nabati atau lemak binatang atau minyak goreng bekas/jelantah, melalui esterifikasi dan/atau transesterifikasi dengan alkohol serta bantuan katalis. Transesterifikasi tidak akan berlangsung jika kandungan *free fatty acid* (FFA) dalam minyak lebih besar dari 2%, karena katalis basa tidak cocok untuk menghasilkan ester dari minyak mentah (*unrefined oil*) sehingga minyak mentah harus *direfining* untuk mengurangi bilangan asam (FFA) (Ramadhas et al, 2005).

Secara garis besar, reaksi transesterifikasi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Gambar 1. Reaksi secara umum untuk transesterifikasi trigliserida

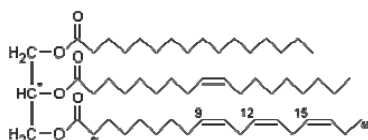
Tanaman alpukat dalam sistematika tumbuhan diklasifikasikan sebagai berikut:

- Kingdom : Plantae
- Divisi : Spermatophyta
- Sub-Divisi : Angiospermae
- Kelas : Dicotyledoneae
- Ordo : Laurales
- Famili : Lauraceae
- Genus : Persea
- Spesies : *P.americana* Mill atau *P. gratissima* Gaerth.

(www.ristek.go.id)

Karakteristik fisika dan kimia minyak biji alpukat dapat terlihat pada Tabel 1.

Asam-asam lemak/minyak tumbuh-tumbuhan terdiri dari komponen senyawa utamanya adalah trigliserida dengan rumus bangun sebagai berikut:



Gambar 2. Rumus bangun trigliserida

Komposisi asam lemak minyak biji alpukat dapat terlihat pada Tabel 2.

Tabel 1. Karakteristik fisika dan kimia minyak biji alpukat

Karakteristik	Jumlah
FISIKA	
<i>Specific Gravity</i> (25 °C)	0,915-0,916
<i>Melting point</i>	10,50 °C
<i>Flash point</i>	245°C
<i>Refractive index</i>	1,462
<i>Viscosity</i>	0,357 poise
KIMIA	
FFA	0,367% - 0,82%
Bilangan Saponifikasi (mg KOH/g)	246,840
Bilangan Iodin (mg iodine/g)	42,664
Bilangan Asam (mg KOH/g)	5,200
Bilangan Ester	241,640
Bilangan Peroksida (Milli equivalents)	3,3
Peroksida per 1 000 g oil)	
Bahan yang tak tersabunkan	15,250 %

(Ikhuoria dan Maliki, 2007)

Tabel 2. Komposisi asam lemak minyak biji alpukat

Asam Lemak	%
<i>Palmetic Acid</i> C16 : 1	11,85
<i>Palmitoleic Acid</i> C16 : 1	3,98
<i>Stearic Acid</i> C18 : 0	0,87
<i>Oleic Acid</i> C18 : 1 7	70,54
<i>Linoleic Acid</i> C18 : 2	9,45
<i>Linolenic Acid</i> C18 : 3	0,87
<i>Arachidic Acid</i> C20 : 0	0,50
<i>Eliosenoic Acid</i> C20 : 1	0,39
<i>Behenic Acid</i> C22 : 0	0,61
<i>Lignoceric Acid</i> C24 : 0	0,34

(Anonim,1987)

Pencucian biodiesel menggunakan adsorben magnesium silikat dilakukan untuk mengatasi kelemahan pencucian dengan air. Keuntungan menggunakan *dry washing* ini adalah tidak terjadi reaksi dengan biodiesel saat pencucian, tetapi mampu menghilangkan senyawa-senyawa yang tidak diinginkan dan tidak menggunakan air sehingga tidak perlu menghilangkan air sisa pencucian yang masih terkandung dalam biodiesel, tidak ada risiko timbulnya emulsi, dan hemat energi karena tidak perlu tambahan proses lainnya setelah filtrasi adsorben dengan biodiesel (www.filtertechnik.co.uk/biodiesel).

3. Metodologi

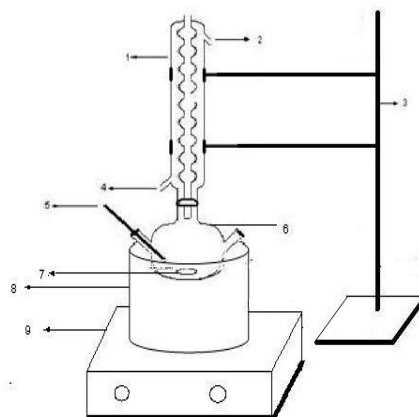
Bahan utama berupa biji alpukat, pelarut n-heksana, H₃PO₄ 85%, metanol 99,9%, NaOH padat, adsorben magnesium silikat, dan aquadest.

Penelitian dilakukan pada skala laboratorium menggunakan reaktor transesterifikasi sebagai alat utama. Gambar alat utama yaitu reaktor transesterifikasi terlihat pada **Gambar 1**

Kondisi operasi dan variabel penelitian

Pada penelitian ini, ada tiga tahapan proses yaitu tahap persiapan, proses reaksi utama, dan pemurnian. Tahap persiapan yaitu tahapan ekstraksi dengan menggunakan pelarut n-heksana, distilasi dan *de-gumming*. Pada tahap *de-gumming*, ditambahkan H₃PO₄ 85% sebanyak 0,1 % dari berat minyak. Tahap proses reaksi utama digunakan kondisi operasi yaitu waktu reaksi selama 60 menit dan rasio NaOH terhadap minyak sebesar 1%. Sedangkan untuk mempelajari pengaruh rasio mol minyak dengan metanol dan pengaruh suhu terhadap kadar metil ester yang dihasilkan, digunakan variabel 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; dan 1:8 serta suhu reaksi 40 °C, 50 °C, dan 60 °C. Pada tahap pemurnian, digunakan variabel pencucian menggunakan air hangat (± 50 °C) sebanyak 50% dari volum biodiesel dan *dry washing* (0,5% berat biodiesel) menggunakan adsorben magnesium silikat.

Tahap persiapan dimulai dengan pengecilan ukuran biji alpukat hingga 120 mesh lalu dikeringkan pada suhu 110°C untuk dihilangkan kandungan airnya, kemudian dilakukan ekstraksi dengan pelarut n-heksana dan distilasi untuk mendapatkan minyak murni. Minyak biji alpukat dilakukan *de-gumming* untuk penghilangan *gum* dengan penambahan H₃PO₄ 85% disertai pemanasan pada suhu 90 °C dan pengadukan selama 30 menit. *Refined oil* hasil *de-gumming*, dilakukan transesterifikasi dengan kondisi operasi dan variabel yang telah ditetapkan. Biodiesel yang dihasilkan, dimurnikan sesuai variabel metode yang telah ditetapkan. Pemurnian biodiesel dengan air, menggunakan aquadest (± 50 °C) disertai pengadukan, selama 5 menit. Lalu, dilakukan pemisahan dengan corong pisah untuk memisahkan antara biodiesel murni dengan sisa air pencuci. Biodiesel hasil pencucian dengan air, dihilangkan kandungan air dengan cara dipanaskan dalam oven. Sedangkan, untuk metode *dry washing*, dilakukan pengadukan selama 15 menit pada suhu 55 °C. Kemudian, dipisahkan antara biodiesel dengan adsorben menggunakan *filter vacuum pump*.



- Keterangan :
1. Kondensor
 2. Air keluar
 3. Statif dan klem holder
 4. Air masuk
 5. Termometer
 6. Labu leher tiga
 7. *Stirrer*
 8. *Waterbath*
 9. Pemanas

Gambar 3. Seperangkat Alat Transesterifikasi

4. Hasil dan Pembahasan

Tabel 3. Pengaruh suhu reaksi dan rasio mol minyak biji alpukat dengan metanol terhadap perolehan kadar metil ester pada metode pencucian dengan air

Suhu (°C)	Kadar Metil Ester (%)				
	Rasio mol minyak : metanol				
	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8
40	74,57	77,35	80,41	78,43	79,63
50	74,63	77,85	82,19	78,52	79,97
60	75,65	78,42	82,71	78,97	77,68

Tabel 4. Pengaruh suhu reaksi dan rasio mol minyak biji alpukat dengan metanol terhadap perolehan kadar metil ester pada metode *dry washing*

Suhu (°C)	Kadar Metil Ester (%)				
	Rasio mol minyak : metanol				
	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8
40	75,47	77,84	83,43	80,10	80,58
50	75,93	78,98	84,05	80,18	81,78
60	76,14	79,81	84,57	80,42	79,14

Pada penelitian ini, proses reaksi yang dilakukan adalah reaksi transesterifikasi tanpa melalui reaksi esterifikasi karena dalam uji kandungan FFA yang telah dilakukan, dihasilkan kandungan FFA sebesar 1,55 %. Syarat untuk melakukan proses transesterifikasi adalah kandungan FFA dalam *pretreated oil* harus < 2%. Jika kandungan FFA > 2%, perlu dilakukan proses esterifikasi sebelum melakukan tahap transesterifikasi (Ramadhas et al, 2004).

Pengambilan minyak dari biji alpukat digunakan ekstraksi pelarut. Ekstraksi pelarut dipilih karena mutu yang dihasilkan cukup bagus dan rendeman minyak yang dihasilkan sebesar 15% bila dibanding dengan mekanis (press hidrolis) karena pengambilan minyak dengan metode press hidrolis tidak menghasilkan rendeman minyak. Selanjutnya minyak direaksikan secara transesterifikasi menggunakan larutan natrium metoksida untuk memperoleh biodiesel. Setelah melalui proses transesterifikasi, didapatkan biodiesel (metil ester) dan gliserol. Dimana metil ester yang dihasilkan masih belum murni karena masih mengandung sisa reaktan (metanol) yang belum bereaksi, sisa gliserol dan sisa katalis. Biodiesel dicuci terlebih dahulu agar didapatkan kemurnian yang tinggi. Pada penelitian ini, digunakan dua metode pencucian, yaitu metode konvensional (*water wash system*) dan *dry washing*.

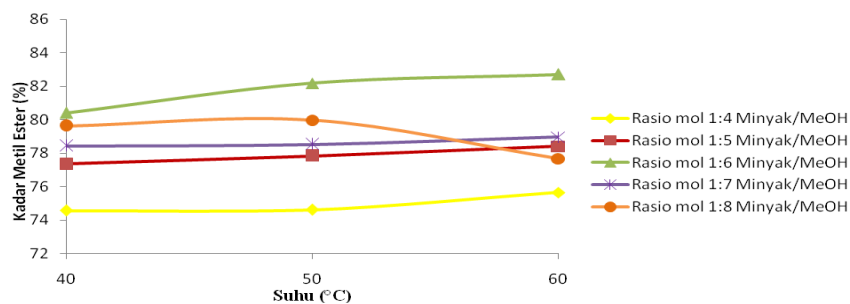
Biodiesel yang telah dicuci, dilakukan analisa kadar metil ester menggunakan analisa *Gas Chromatography* (GC) HP 6890 series dengan jenis

kolom HP-5 5% *Phenyl Methyl Siloxane*. Sebelum menganalisa sampel dengan GC, sampel dianalisa dengan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) untuk mengetahui jenis senyawa-senyawa dalam sampel. Setelah diketahui pembacaan *range retention time* untuk jenis senyawa metil ester barulah dilakukan analisa GC dengan kondisi kolom dan suhu yang sama dengan GC-MS.

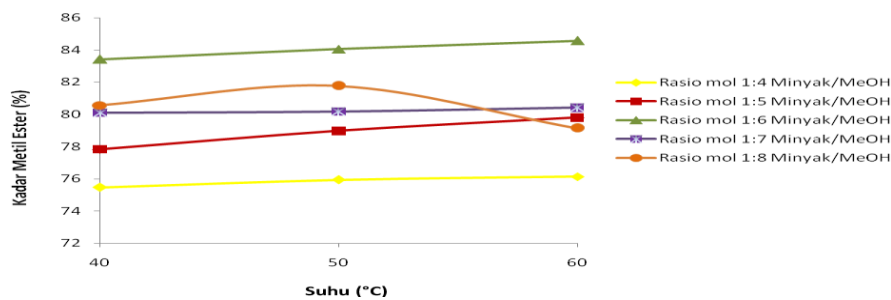
Metil ester yang dianalisis adalah kandungan metil oleat dan metil palmitat karena kandungan asam lemak terbesar pada minyak biji alpukat adalah asam oleat dan asam palmitat (Tabel 2) yang bereaksi membentuk metil ester.

Pengaruh suhu reaksi dan rasio mol minyak dengan metanol terhadap kadar metil ester

Menurut Satish lele (2002) proses transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, di antaranya suhu reaksi dan rasio mol minyak terhadap alkohol. Pembentukan ester diketahui terjadi pada suhu 45-60°C setelah 1 jam reaksi. Suhu reaksi disesuaikan dengan alkohol yang dipakai yaitu metanol. Untuk menghindari hilangnya reaktan (metanol), maka dipilih suhu reaksi di bawah titik didih metanol (64,7°C) sehingga metanol dapat bereaksi seluruhnya dan sempurna memberikan hasil ester yang maksimal. Suhu yang lebih tinggi dari ini akan menguapkan alkohol dan menghasilkan kadar metil ester yang rendah sebab reaksi ini bersifat eksotermis, sehingga kenaikan suhu akan menggeser kesetimbangan ke arah pereaksi.



Gambar 4. Pengaruh suhu reaksi terhadap perolehan kadar metil ester pada metode pencucian dengan air



Gambar 5. Pengaruh suhu reaksi terhadap perolehan kadar metil ester pada metode *dry washing*

Oleh karena itu, reaksi sebaiknya dilakukan pada suhu rendah (dibawah titik didih metanol) untuk menggeser kesetimbangan kearah hasil reaksi (metil ester) (Ma, Fangrui., 1999).

Pada **Gambar 4** dan **5**, menunjukkan kecenderungan yang sama untuk hasil kadar metil ester. Rasio mol 1:4 sampai 1:7 mengalami kenaikan kadar metil ester seiring dengan kenaikan suhu. Sedangkan pada rasio mol 1:8 pada kedua metode pencucian menunjukkan kadar metil ester menurun pada suhu 60°C karena metanol yang berlebih akan menyebabkan sulitnya pemisahan gliserol. Sisa gliserol masih terdapat pada biodiesel variabel ini sehingga mengurangi kadar metil ester yang terbentuk (Ma, Fangrui., 1999). Berdasarkan **Gambar 4**, diketahui bahwa kadar metil ester tertinggi dihasilkan pada rasio mol minyak terhadap metanol 1:6 dengan suhu reaksi 60°C. Kadar metil ester yang diperoleh sekitar 82 %. Begitu pula pada metode *dry washing* (**Gambar 5**), diketahui bahwa kadar metil ester tertinggi dihasilkan pada rasio mol minyak terhadap metanol 1:6 dengan suhu reaksi 60°C. Kadar metil ester yang diperoleh sekitar 84%.

Pada penelitian ini, digunakan dua metode pencucian, yaitu metode konvensional (*water wash system*) dan *dry washing*. Kadar metil ester yang terbentuk dari metode *dry washing* dibandingkan dengan kadar metil ester dari metode pencucian konvensional. Hasil tertinggi diperoleh pada metode

dry washing dengan kadar metil ester sekitar 84%. Metode pencucian dengan *dry washing* diterapkan untuk mengatasi kelemahan metode konvensional pencucian dengan air, dimana harus dilakukan proses pengeringan untuk menghilangkan sisa air pencuci yang masih terkandung dalam biodiesel sehingga membutuhkan proses yang lama. Pada *dry washing* digunakan adsorben magnesium silikat. Magnesium silikat mampu mengikat sisa reaktan (metanol), sisa katalis dan sisa gliserol yang masih terkandung dalam biodiesel. Magnesium silikat memiliki daya afinitas yang kuat dalam mengikat senyawa polar sehingga mampu mengikat sisa katalis, sisa metanol dan gliserol yang merupakan senyawa polar (www.wikipedia.com).

Biodiesel (metil ester) dengan kadar 84% diuji karakteristiknya dengan parameter yang dipakai adalah densitas, viskositas, indeks setana, *heating value*, *flash point*, dan *pour point*. Viskositas merupakan properti biodiesel yang paling penting karena akan mempengaruhi kerja mesin penginjekan bahan bakar. Pada suhu rendah, viskositas akan naik dan itu akan mempengaruhi aliran bahan bakar (Dermibas, 2008). *Flash point* adalah titik terbakarnya bahan bakar diesel setelah mencapai tekanan tertentu dalam mesin sehingga terbakar. Hasil analisa *flash point* masih dalam batasan yang diizinkan oleh SNI. Hasil analisa selengkapnya dijabarkan pada **Tabel 5**.

Tabel 5. Perbandingan karakteristik biodiesel dari minyak biji alpukat dengan standar biodiesel

No	Parameter	Satuan	Hasil Analisa	Harga Standar	Keterangan
1	Densitas pada suhu 15 °C	kg/m ³	877,68	850-890	FBI-SOI-03
2	Viskositas kinematik pada suhu 40 °C	mm ² /s	4,9581	2,3-6,0	SNI 04-7182-2006
3	<i>Flash point</i>	°C	184	100	SNI 04-7182-2007
4	<i>Pour point</i>	°C	-7	< 18	ASTM D97
5	<i>Heating value</i>	kcal/kg	9873,06	9321	-
6	Indeks setana	-	47,945	47	ASTM D6751-02

Pour point adalah suhu terendah yang masih memungkinkan terjadinya aliran bahan bakar. Dari hasil analisa didapatkan *pour point* biodiesel dari minyak biji alpukat adalah -7°C . Nilai ini masih berada dalam batasan nilai *pour point* berdasarkan ASTM D 97. Indeks setana pada hasil penelitian menunjukkan masih dalam rentang harga standar untuk biodiesel. Tiga faktor utama yang mempengaruhi keekonomisan suatu bahan bakar adalah *heating value*, tipe mesin (diesel atau *gasoline*), keefisienan mesin dalam mengubah energi dalam bahan bakar menjadi kerja (www.nationalbiodieselboard.com). Nilai kalor pada biodiesel cenderung tinggi tetapi masih lebih rendah dari petrodiesel (10.038,24092 kcal/kg), *gasoline* (10.986,91 kcal/kg) (Dermibas, 2008). Indeks setana menunjukkan seberapa cepat bahan bakar mesin diesel yang diinjeksikan ke ruang bakar bisa terbakar secara spontan (setelah bercampur dengan udara). Indeks setana yang tinggi menunjukkan bahwa bahan bakar dapat menyala pada temperatur yang relatif rendah (www.padusi.com).

5. Kesimpulan

Kesimpulan yang diperoleh pada penelitian ini adalah:

1. Biodiesel dari minyak biji alpukat diperoleh dengan proses transesterifikasi melalui metode pencucian *water wash system* dan *dry washing system*. Dari hasil pengujian karakteristik biodiesel didapatkan bahwa biodiesel dari minyak biji alpukat memenuhi standar sebagai bahan bakar alternatif
2. Kondisi optimum untuk mendapatkan kadar metil ester maksimum pada pembuatan biodiesel dari minyak biji alpukat didapatkan pada rasio mol minyak terhadap metanol 1:6 dan pada suhu reaksi 60°C
3. Metode pencucian yang paling baik dalam pembuatan biodiesel dari minyak biji alpukat adalah *dry washing* dengan perolehan kadar metil ester sebesar 84,57%, sedangkan pencucian dengan air menghasilkan kadar metil ester sebesar 82,71%.

Daftar Pustaka

- [1] Anonim, (1987), "Oil as byproduct of avocado", South African Avocado Growers' Association Yearbook,10, hal.59-162

- [2] Dermibas, Ayhan, (2008), "Progress and recent trends in biodiesel fuel", *Energy Conversion and Management*, Turkey, hal 1-31
- [3] Edy Darmawan dan Dedy, (2005), "Pembuatan biodiesel dari minyak biji jarak dengan proses transesterifikasi dan dengan katalis KOH", *Skripsi*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya.
- [4] Ikhuria, E.U. dan Maliki, M., (2001), "Characterization of avocado pear (*Persea americana*) and African pear (*Dacryodesedulis*) extract", *Biotechnology*, 7, hal.950-952.
- [5] Lele, Satish., (2004), "Biodiesel in India. Navi Mumbai", India
- [6] Ma, Fangrui., Milford, A., Hanna., (1999), "Biodiesel Productin:a review", *Biosource Technology*,7, hal.1-15.
- [7] Mulyani, Elly dan Rina Ratnasih, (2007), "Bioprospek Cerbera odollam Gaertn yang diambil dari Tiga Lokasi sebagai Bahan Baku Biodiesel", Program Studi Biologi, Institut Teknologi Bandung (ITB): Bandung, hal.1-19
- [8] Pramudita, Adhy Marwanto, (2007), "Pengaruh Metode Pencucian Di Dalam Pembuatan Biodiesel Dari Minyak Jarak Pagar Dengan Proses Transesterifikasi", *Skripsi*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya.
- [9] Ramadhas, A.S.,S. Jayaraj, C. Muraleedharan, (2004), "Biodiesel Production From High FFA rubber seed oil", *Fuel*, 84, hal.335-340
- [10] Zhang, Y., M.A.Dube et al., (2002), "Biodiesel Production from Waste Cooking Oil", Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89, hal.1-16.

www.nationalbiodieselboard.com
www.padusi.com
www.wikipedia.com
www.filtertechnik.co.uk/biodiesel

PEMBUATAN BIODISEL DARI MINYAK BIJI BUNGA MATAHARI

Rudi Hartono, Heri Heriyanto, Jayanudin, Arnes S.

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Jendral Sudirman Km. 3 Cilegon - Banten
Email : herfais@yahoo.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari proses pembuatan biodiesel dari minyak biji bunga matahari dan mencari suhu optimum pada proses alkoholisis minyak biji bunga matahari dengan katalisator NaOH. Proses pada penelitian ini adalah metode Foolfroop yang dibagi dalam dua tahap : tahap pertama reaksi alkoholisis minyak biji bunga matahari dengan $\frac{3}{4}$ methoxide dan tahap kedua adalah menambahkan $\frac{1}{4}$ methoxide pada hasil biodiesel tahap pertama.

Proses alkoholisis dijalankan dalam reaktor batch dalam labu leher 3 yang dilengkapi dengan magnetic stirrer, kondensor tegak, thermometer, dan alat pemanas berupa water batch. Tahap alkoholisis diawali dengan mereaksikan minyak biji bunga matahari dan $\frac{3}{4}$ methoxide pada suhu 50°C dan diaduk selama 1 jam. Kemudian dilanjutkan dengan penambahan $\frac{1}{4}$ methoxide pada hasil biodiesel tahap awal dan dipanaskan kembali pada suhu 50°C disertai pengadukkan selama 1 jam. Tahap akhir adalah pemisahan biodiesel dengan gliserol dengan metode pemisahan berat jenis. Produk yang diperoleh dianalisa karakteristiknya yaitu : viskositas, densitas, flash point. Peubah-ubah yang dipelajari meliputi variasi suhu pada kisaran 50°C – 65°C dengan interval 5°C dan rasio reaktan dengan perbandingan 1:4, 1:5, 1:6.

Berdasarkan hasil penelitian diambil kesimpulan bahwa reaksi alkoholisis optimum pada suhu 60°C dan rasio reaktan 1:6 dengan yield 58,7%. Dan hasil pengujian karakteristik biodiesel minyak biji bunga matahari adalah viskositas = 3,938 cSt, densitas = 0,828 gr/m, pH = 6 – 7, dan flash point = 130°C .

Kata kunci : alkoholisis, methoxide, foolfroop, biodiesel

Pendahuluan

Sumber energi minyak dan gas bumi tidak dapat diperbaharui kembali, persediaanya yang semakin menipis dan pengembangan produksinya terbatas. Sebelum krisis minyak bumi terjadi, harus ada bahan bakar alternatif yang dapat dikembangkan dan dimanfaatkan. Menghadapi semakin langkanya minyak bumi sedangkan kebutuhan bahan bakar diesel semakin meningkat seiring dengan peningkatan penggunaan mesin diesel, maka perlu dicari sumber-sumber lain diluar minyak dan gas bumi. Bahan bakar alternatif yang dimungkinkan adalah berasal dari minyak nabati yang terdapat pada tumbuh-tumbuhan misalnya kelapa, biji jarak, biji bunga matahari, kedelai, kacang tanah.

Di Indonesia, pemanfaatan minyak bumi dari tahun ke tahun semakin meningkat. Pada tahun 2007 dan paling lambat tahun 2015 Indonesia diperkirakan akan menjadi pengimpor penuh minyak bumi (PPE-ITB, 2003). Pemerintah telah membuat kebijakan energi nasional melalui Instruksi Presiden No. 10/2005 tentang penghematan energi, namun dalam prakteknya pemerintah belum bisa melakukan

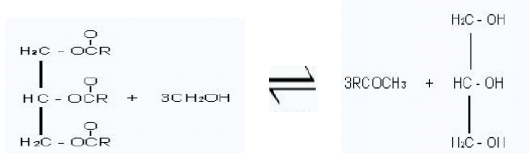
penghematan yang berarti. Terbukti dari jumlah penggunaan bahan bakar yang terus meningkat pada tiap tahunnya.

Selain sifatnya yang tidak dapat terbaharukan penggunaan bahan bakar fosil menyebabkan berbagai permasalahan lingkungan, terutama di kota-kota besar yang penuh dengan polusi asap kendaraan dan industri. Penggunaan BBM sebagai bahan bakar utama ikut memberi andil dalam kerusakan lingkungan yang terjadi. Emisi gas buang hasil pembuangan bahan bakar mengandung senyawa-senyawa yang membahayakan bagi kesehatan.

Proses alkoholisis minyak nabati sudah banyak dilakukan penelitian sejak tahun 1979, **Noureddin dan Zhu** pada tahun 1997 meneliti alkoholisis minyak kacang kedelai dan methanol. Pada rasio reaktan methanol : minyak, 6 : 1, katalisator 2 % dari berat minyak, variasi suhu yang dipelajari dari 30 sampai dengan 70°C . **Kusmiyati** (1999) meneliti alkoholisis minyak kapuk dan methanol dengan katalis zeolit aktif, hasil yang relatif baik diperoleh pada rasio reaktan metanol : minyak, 6 : 1, suhu 130°C , koversi mencapai $\pm 64\%$ dalam waktu 60 menit.

Metil ester adalah olekimia dasar turunan dari minyak dan lemak. Metil ester diproduksi dengan proses alkoholisis yaitu dengan mereaksikan minyak atau lemak dengan methanol atau biasa disebut dengan metanolisis. Proses metanolisis minyak atau lemak akan menghasilkan metil ester dan gliserol melalui pemecahan trigliserida (Farris, 1979). Metil ester adalah cairan berwarna yang mudah larut dalam alkohol tetapi tidak larut dalam air. Metil ester biasanya digunakan sebagai pembasah, campuran pelumas dan pelindung. Gliserol adalah cairan yang tidak berbau, tidak berwarna, hidroskopis, larut dalam air dan alkohol, tetapi tidak larut dalam eter, benzene, dan kloroform. Pada umumnya alkohol dengan atom karbon rendah lebih reaktif daripada alkohol dengan atom karbon tinggi (Kirk dan Othmer, 1978). Alkohol yang biasa digunakan dalam alkoholisis adalah methanol dan etanol. Methanol lebih sering digunakan karena harganya murah dan korosifitas terhadap alat lebih rendah. (widodo, 1993). Reaksi alkoholisis adalah reaksi yang berjalan lambat dan tidak disertai dengan perubahan energi yang besar (panas reaksi kecil). Untuk mempercepat reaksi sering digunakan katalisator Untuk menggeser reaksi ke kanan biasanya menggunakan alkohol berlebihan atau mengambil salah satu produk dari campuran (Groggin, 1985).

Reaksi alkoholisis antara minyak dengan methanol adalah sebagai berikut :



Trigliserida methanol NaOH metil ester gliserol

Beberapa faktor yang mempengaruhi reaksi alkoholisis antara lain waktu reaksi, suhu, katalisator, kecepatan pengadukan, konsentrasi.

1. Waktu

Makin lama reaksi, makin besar yield yang kan dihasilkan, ini disebabkan kesempatan zat-zat pereaksi untuk saling bertumbukan makin luas. Tetapi apabila yield sudah tidak berubah maka penambahan waktu reaksi tidak menguntungkan. Menurut Bailey (1945), konversi minyak nabati menjadi ester dapat mencapai 98% dalam waktu 60 menit. Selanjutnya Groggin (1958) mengatakan bahwa kalau waktu reaksi tidak terlalu lama, reaksi ke kiri dianggap sangat kecil sehingga diabaikan.

2. Suhu

Semakin tinggi suhu (sampai batas tertentu), makin cepat jalanya reaksi. Pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi dipengaruhi oleh

katalisator yang digunakan. Dengan katalisator basa reaksi terjadi pada suhu kamar, dengan katalisator asam suhu mendekati 100°C dan tanpa katalisator mencapai suhu 250°C (Kirk & Othmer, 1980).

3. Katalisator

Menurut Groggin (1958), pada reaksi alkoholisis minyak nabati, penambahan katalis sebesar 2 sampai 4 % dari berat atau volume dari minyak nabati. Dari hasil penelitian pemanfaatan minyak goreng bekas sebagai bahan baku metil ester dengan proses alkoholisis dengan metanol dan digunakan katalisator asam posfat, didapat bahwa pada perlakuan katalis 4 % terhadap minyak dan perbandingan pereaksi metanol : minyak, 6 : 1 diperoleh hasil kandungan metil ester yang tinggi, tetapi pada perlakuan katalis 2 % terhadap minyak dan pada perbandingan pereaksi yang sama, metil ester yang dihasilkan hanya selisih 0,3 % dibandingkan dengan perlakuan katalis 4 %.

4. Pengadukan

Suatu reaksi akan berjalan dengan baik, apabila terjadi pencampuran dengan baik yaitu dengan cara pengadukan yang bertujuan untuk menaikkan frekuensi proses tumbukan sehingga frekuensi tumbukan yang semakin besar menyebabkan kesempatan terjadi reaksi makin besar pula. Bambang (1991) meneliti alkoholisis minyak biji jarak, Faroug (1995) meneliti alkoholisis minyak biji nyamplung, keduanya menggunakan autoclaf, pencampuran dilaksanakan dengan kecepatan 50-150 rpm, kondisi yang relatif baik pada kecepatan pengadukan 100 rpm. Berdasarkan beberapa hasil penelitian, setiap kenaikan kecepatan pengadukan 10 rpm, rata-rata kenaikan konversi hanya sekitar 0,1-1,2 %.

5. Rasio Reaktan

Reaksi alkoholisis pada umumnya menggunakan alkohol yang berlebihan agar reaksi berjalan sempurna, karena menyebabkan reaksi bergeser ke kanan (Widodo, 1993). Selain itu pemakaian alkohol yang berlebih akan memperbesar frekuensi tumbukan, sehingga reaksi yang terjadi lebih baik, (Kirk & Othmer, 1980). Menurut Groggin (1958), menggunakan alkohol berlebih atau mengambil salah satu hasil reaksi akan bergeser keseimbangan ke kanan, dengan demikian di dapat hasil produk yang banyak diperoleh dari proses alkoholisis.

Yield yang relatif baik pada penelitian studi kinetika reaksi alkoholisasi katalitik minyak biji karet : kajian pengaruh suhu, dan rasio reaktan terhadap yield reaksi diperoleh rasio reaktan metanol : minyak, 6 : 1 pada suhu 120°C (Melani, 2003).

6. Konsentrasi

Kecepatan reaksi sebanding dengan besarnya konsentrasi reaktan (*Groggins, 1958*). Bila konsentrasi zat pereaksi diperbesar, maka kecepatan reaksi akan meningkat. Jumlah molekul yang bertumbukan akan bertambah, apabila zat pereaksi yang digunakan semakin murni, sehingga mempercepat terjadinya reaksi. Minyak yang dipakai semakin bersih dan kering serta alkohol dengan kadar yang tinggi (*Bailey, 1945*)

Karakteristik bahan bakar diesel yang diperlu diketahui antara lain :

1. Specific Gravity

Berat jenis merupakan suatu angka yang menyatakan perbandingan berat dari bahan bakar minyak pada tempoeratur tertentu terhadap air pada volume dan temperatur yang sama. Penggunaan *specific gravity* untuk mengukur berat atau massa minyak bila volumenya telah diketahui. Bahan bakar minyak pada umumnya mempunyai *specific gravity* antara 0,74 dan 0,96. dengan kata lain bahan bakar minyak lebih ringan dari pada air.

Diamerika Serikat, *specific gravity* umumnya dinyatakan dengan satuan yang lain yaitu derajat API (*American Petroleum Institute*). Air pada suhu 60°F mempunyai API *gravity* sebesar 10, API dan bahan bakar mempunyai API *Gravity* lebih besar dari 10° API.

2. Viskositas (*Viscosity*)

Viskositas adalah suatu angka yang menyatakan besarnya hambatan suatu bahan cair untuk mengalir atau ukuran besarnya tahanan geser dari bahan cair. Makin tinggi viskositas akan semakin kental atau lebih sulit mengalir. Kekentalan yang tinggi akan menyebabkan bahan bakar tidak akan terbakar dalam waktu singkat. Sebaliknya semakin encer atau viskositas yang kecil akan semakin mudah mengalir, tetapi jika viskositas terlalu kecil dapat mengakibatkan kebocoran pada pompa injeksi bahan bakar sehingga mesin harus menggunakan pelumas dengan viskositas tinggi untuk melumasi bagian-bagian bergerak pada sistem bahan bakar dan membantu perapat (seal) bagian-bagian yang bergerak untuk mencegah kebocoran.

3. Nilai kalori (*Calorific Value*)

Nilai kalori adalah suatu angka yang menyatakan jumlah panas/kalori yang dihasilkan dari proses pembakaran sejumlah tertentu bahan bakar dengan oksigen/udara. Nilai kalori bahan bakar minyak umumnya antara 18.300-19.800 Btu/lb atau 10.160-11.000 Kcal/kg. nilai kalori berbandingmg terbalik terhadap berat jenis. Pada berat yang sama, semakin berat jenis sutau minyak akan semakin rendah nilai kalorinya. Sebaliknya, semakin rendah berat jenis suatu minyak akan semakin besar nilai kalorinya. Nilai

kalori diperlukan karena dapat digunakan untuk menghitung jumlah konsumsi bahan bakar minyak yang dibutuhkan untuk suatu mesin dalam suatu periode. Nilai kalori umumnya dinyatakan dalam Kcal/kg atau Btu/lb.

$$\text{Nilai Kalor} = \frac{8100C + 3400(H - O/8)}{100} \text{ kcal/kg}$$

4. Titik Nyala (*Flash Point*)

Titik nyala adalah suatu angka yang menyatakan suhu terendah dari bahan bakar minyak dimana akan timbul pernyalaan api sesaat, apabila pada permukaan minyak tersebut didekatkan pada nyala api.

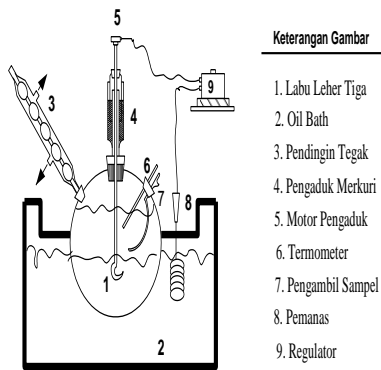
Kegunaan titik nyala sangat penting yaitu berhubungan dengan keamanan dari penimbunan minyak dan pengangkutan bahan bakar minyak terhadap bahaya kebakaran. Titik nyala sangat berpengaruh yang besar dalam persyaratan pemakaian bahan bakar minyak untuk mesin diesel atau ketel uap

Bahan dan Metode Penelitian

Penelitian pembuatan biodiesel dari biji bunga matahari menggunakan proses dua tahap. Bahan utama penelitian adalah minyak biji bunga matahari, alkohol (Methanol), katalis (NaOH), asam fosfat.

Proses alkoholisis minyak biji bunga matahari dijalankan secara batch dalam labu leher tiga, yang dilengkapi pemanas, pendingin balik, termometer dan pengaduk. Proses alkoholisis minyak biji bunga matahari ada dua tahap. Tahap pertama adalah reaksi antara minyak biji bunga matahari dan ¾ bagian metoksid (campuran metanol dan NaOH) selama satu jam pada suhu 60°C diikuti proses pengadukan. Kemudian didinginkan selama 12 – 24 jam dan pisahkan Glycerine dari larutan (Biodiesel yang belum sempurna). Tahap kedua adalah menambahkan ¼ bagian metoksid ke dalam reaktor yang berisi larutan biodiesel yang belum sempurna (hasil reaksi tahap satu). Proses tahap kedua berlangsung selama satu jam pada suhu 60°C dan diikuti dengan pengadukan. Kemudian didinginkan selama 12 jam untuk mendapatkan Glycerine. Pisahkan Glycerine dari larutan / Biodiesel. Senyawa biodiesel dengan warna coklat terang dibagian atas dan gliserol berwarna coklat tua berada di bagian bawahnya. Biodiesel dipisahkan kemudian dicuci atau dibilas dengan air panas. Biodiesel yang telah dicuci dipanaskan pada suhu 110°C selama 10 menit. Analisis karakteristik produk (Biodiesel) meliputi, viskositas, densitas, flash point, dan pH. Kemudian membandingkan sifat fisika biodiesel dengan minyak solar.

Rangkaian Alat yang digunakan, adalah :



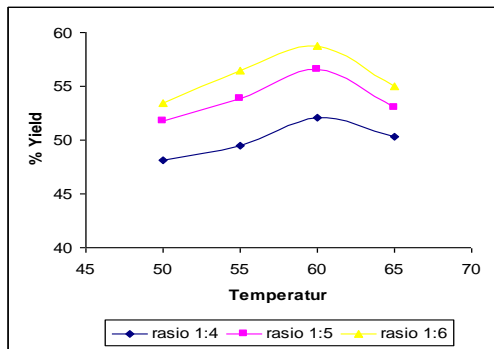
Keterangan Gambar

1. Labu Leher Tiga
2. Oil Bath
3. Pendingin Tegak
4. Pengaduk Merkuri
5. Motor Pengaduk
6. Termometer
7. Pengambil Sampel
8. Pemanas
9. Regulator

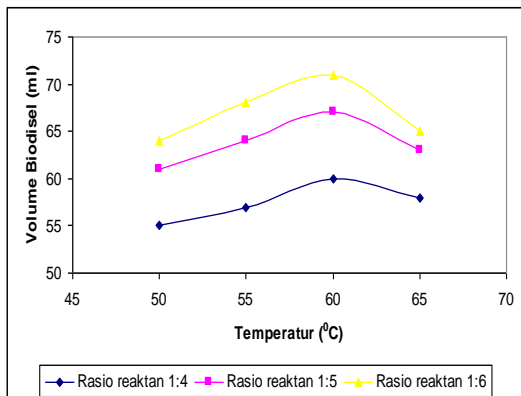
Gambar 1. Rangkaian alat pembuatan biodiesel

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh suhu reaksi terhadap perolehan biodiesel. Pada percobaan ini untuk mengetahui pengaruh suhu reaksi terhadap biodiesel yang dihasilkan, pada rentang waktu 60 menit dengan suhu (50°C, 55°C, 60°C, 65°C). Hasil yang didapat disajikan dalam Gambar 2 berikut :



Gambar 2. Pengaruh suhu terhadap perolehan % Yield biodiesel

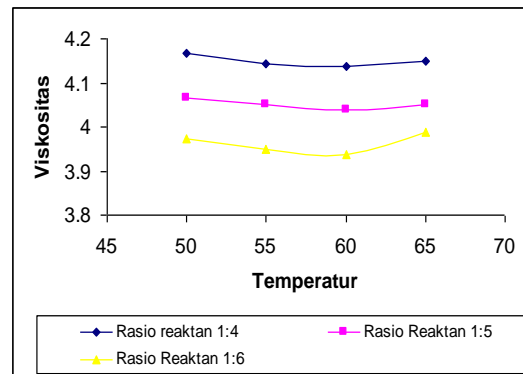


Gambar 3. Pengaruh suhu terhadap volume biodiesel

Dari Gambar 2 dan 3, diperoleh kondisi optimum pada variasi suhu terhadap biodiesel yang dihasilkan yaitu pada suhu 60°C dengan rasio reaktan 1:6 (58.78% yield biodiesel) dan

untuk volume biodiesel dihasilkan 71 ml, dilihat dari Gambar 2 dan 3 setelah melewati suhu optimum maka volume dan % yield biodiesel akan semakin kecil. Secara teori suhu reaksi tidak melebihi titik didih dari methanol, karena bila methanol menguap pada saat reaksi maka volume dan % yield metilester akan menjadi kecil, dan jika methanol semakin sedikit volumenya dalam reaksi akibat penguapan, maka reaksi transesterifikasi antara minyak biji bunga matahari dengan methanol akan berlangsung lambat. Perbandingan methanol dengan minyak haruslah tepat, terlalu banyak menggunakan methanol dapat menyebabkan biodiesel yang dihasilkan memiliki viskositas yang rendah dan titik nyala biodiesel turun.

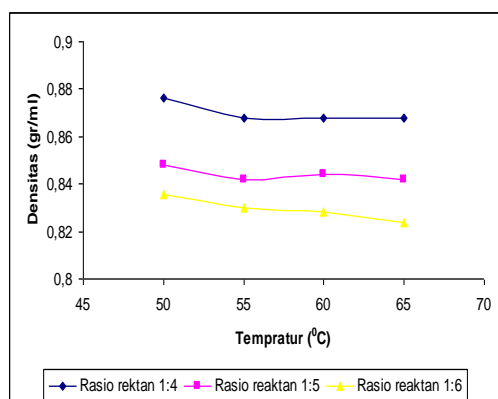
Pengaruh suhu terhadap viskositas. Percobaan ini untuk mengetahui pengaruh suhu reaksi terhadap viskositas biodiesel yang dihasilkan, pada rentang waktu reaksi 60 menit dengan suhu (50°C, 55°C, 60°C, 65°C). Hasil yang diperoleh disajikan dalam Gambar 4 berikut :



Gambar 4. Pengaruh suhu terhadap viskositas.

Dari Gambar 4, diperoleh kondisi optimum pada variasi suhu terhadap viskositas biodiesel yang dihasilkan yaitu pada suhu 60°C dengan waktu 60 menit. Setelah melewati suhu optimum maka hasil dari viskositasnya akan semakin besar. Secara teori suhu semakin tinggi viskositas semakin rendah. Hasil analisis menunjukkan pada suhu > 60°C viskositas cenderung naik secara perlahan-lahan.

Pengaruh suhu terhadap densitas. Percobaan ini untuk mengetahui pengaruh suhu reaksi terhadap densitas biodiesel yang dihasilkan, pada rentang waktu reaksi 60 menit dengan temperatur (50°C, 55°C, 60°C, 65°C). Hasil yang diperoleh disajikan dalam Gambar 5 berikut :



Gambar 5. Pengaruh suhu terhadap densitas

Dari Gambar 5, diperoleh kondisi optimum pada variasi suhu terhadap densitas biodiesel yang dihasilkan yaitu pada suhu 60°C dengan waktu 60 menit (58.78% yield) dan untuk volume yg dihasilkan 71 ml. dari Gambar 3. Setelah melewati suhu optimum maka hasil dari densitas akan semakin rendah dan melewati batas densitas biodiesel yang diizinkan. Secara teori semakin tinggi suhu densitas semakin rendah karena zat yang dipanaskan akan merekah, posisi akan mengembang sehingga zat yang dipanaskan akan lebih ringan. Suhu reaksi tidak dapat melebihi titik didih dari metanol, karna bila metanol menguap maka % yield metilester menjadi kecil, dan jika metanol menguap maka reaksi transesterifikasi antara metanol dan minyak biji bunga matahari akan berjalan lambat. Perbandingan metanol dan minyak biji bunga matahari haruslah tepat, terlalu banyak metanol yang digunakan akan menyebabkan biodiesel mempunyai nilai densitas yg rendah dan titik nyala biodiesel turun.

Analisis karakteristik terhadap kualitas biodiesel yang dihasilkan

Hasil analisis karakteristik terhadap kualitas biodiesel untuk parameter yang diuji adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Karakteristik biodiesel hasil penelitian

NO	Parameter	Hasil peneliti an	Standar Biodise l	Solar
1	Viskositas, 40°C (cSt)	3,9 – 4,1	1,9 – 6	1,6 – 5,8
2	Densitas (gr/ml)	0,824 – 0,876	0,86 – 0,9	0,82 – 0,87
3	Flash poin (°C)	130	> 100	157
4	pH	6 - 7	7	7

Dari perbandingan diatas, dapat dilihat bahwa biodiesel yang dihasilkan dalam penelitian ini telah memenuhi beberapa parameter yang ada

untuk biodisel, sedangkan untuk standar solar/petrodiesel di Indonesia sudah cukup mendekati. Dan untuk parameter yang lain dalam standar biodisel yang disebutkan dalam laporan ini tidak diuji pada penelitian ini. Hal ini disebabkan untuk pengujian beberapa parameter tersebut diperlukan alat yang tidak terdapat di lab.Kimia Organik FT.UNTIRTA dan diperlukan biaya yang cukup tinggi.

Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan :

1. Reaksi alkoholisis antara minyak biji bunga matahari dan methanol dengan katalis NaOH optimum dilakukan pada kondisi operasi sebagai berikut :
 - a. Suhu reaksi 60°C
 - b. Waktu reaksi 60 menit
 - c. Rasio reaktan 1:6
2. Nilai uji pada kondisi optimum adalah sebagai berikut :
 - ✓ Viskositas = 3,938 cSt
 - ✓ Densitas = 0,828 gr/ml
 - ✓ Flash point = 130°C
 - ✓ pH = 6 – 7
3. %Yield yang terbentuk pada kondisi optimum yaitu 58.78 %

Daftar Simbol

C	= karbon
O	= Oksigen
H	= hidroegn
R	= gugus alkyl
OH	= hidroksi
H ₂ SO ₄	= asam sulfat
HCl	= asam klorida

DAFTAR PUSTAKA

- Bailey, A.E.1945 . “Industrial Oil and fat Product”. 2 ed. Interscience Publisher. Inc. New York
- Bambang, W 1991. “Alkoholisis Minyak Biji Jarak Dalam Reaktor Kolom Berpulsa secara Sinambung ditinjau dari segi kinetika”. Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada Yogyakarta
- Haryanto, B. ”Bahan Bakar Alternatif Biodiesel”. 2002. Fakultas Teknik, Teknik Kimia, Universitas Sumatera Utara.
- Faroug. 1995. “alkoholisis Minyak Biji Nyamplung dengan Metanol memakai Katalisator Amberlyst-15 pada Suhu diatas Titik Didih Normal”. Laporan Penelitian Universitas Gadjah Mada Yogyakarta (tidak dipublikasikan)

- Griffins, R.C. 1955. "Technical Method of analysis". 2 ed. Mc Graw-Hill Book Company, Inc, New York
- Groggin, P.H. 1958. Unit Processes in Organic Syntesis". 5 ed. Mc. Graw-Hill Publishing Company New York
- Hawley, G.G. 1971. "The Condensed Chemical Dictionary. 5 ed. Van Nostran Reinhold Company, London
- Kirk, R.E and Othmer, D.F. 1978. Encyclopedia of Chemical Technology". Vol. 5. Interscience Encyclopedia. Inc. New York
- Kirk, R.E and Othmer, D.F. 1980. "Encyclopedia and Chemical Technology". Vol 9. ed. John Wiley and Sons New York
- Kusmiyati, 1999. "Alkoholisis Minyak Biji kapuk dan Metanol menggunakan Katalisator Zeolit". Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada Yogyakarta (Tidak dipublikasikan)
- Melani, Ani. 2003."Studi Kinetika Alkoholisis Katalitik Minyak Biji Karet : kajian Pengaruh Waktu, Temperatur, dan Rasio Reaktan terhadap Konversi Reaksi"Program Pascasarjana Universitas Sriwijaya, Palembang.

PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK GORENG BEKAS DENGAN PROSES CATALYTIC CRACKING

Luqman Buchori
Widayat

Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNDIP
Jl. Prof. Sudarto, SH, Tembalang – Semarang, Telp./fax. (024)7460058
E-mail: luqmanbuchori@undip.ac.id

Abstrak

Minyak bumi merupakan sumber energi yang tak dapat diperbarui dan suatu saat akan habis. Kenyataan yang demikian mendorong berbagai negara melakukan langkah - langkah penghematan dan melakukan berbagai penelitian untuk mendapatkan bahan bakar baru sebagai pengganti minyak. Bahan bakar baru tersebut adalah biodiesel dimana bahan bakar ini dapat digunakan sebagai alternatif baru pengganti solar untuk mesin diesel. Biodiesel merupakan bahan bakar pengganti minyak solar yang dapat diproduksi dari minyak nabati. Di sisi lain minyak goreng bekas (jelantah) yang merupakan buangan dari industri makanan, restoran dan rumah tangga memiliki potensi yang tinggi untuk dijadikan bahan bakar, mengingat kandungan atom karbon dan hidrogennya tinggi. Biodiesel umumnya diperoleh dari proses esterifikasi dan transesterifikasi dari minyak nabati. Namun bahan baku minyak goreng bekas kurang ekonomis jika menggunakan proses esterifikasi dan transesterifikasi karena reaksi samping antara katalis basa dengan minyak dapat menyebabkan terbentuknya sabun. Salah satu proses pembuatan biodiesel adalah dengan proses perengkahan berkatalis pada minyak goreng bekas (jelantah). Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh ukuran katalis zeolit alam (0.125mm; 0.3375mm; 0.425mm; 0.85mm; 1.18mm), dan konsentrasi asam (2N; 3N; 4N) yang digunakan terhadap produk yang akan dihasilkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada konsentrasi asam 4N dan ukuran katalis 0.125mm diperoleh hasil optimal yang mendekati karakteristik spesifikasi solar.

Kata kunci : biodiesel, jelantah, catalytic cracking, zeolite alam

Abstract

Crude oil is a source of energy which is not be renewable. This fact motivates so much countries in economizing on fuel. Many researches have been done to gets another fuel substitute the crude oil. Biodiesel is represented as fuel instead of diesel fuel, and it is produced from vegetable oil. In the other side, ex-cooking oil is waste-product from food industry, restaurant and household which is potential to be alternative fuels because of the high contents of carbon and hydrogen atoms. Commonly the biodiesel made from vegetable oil by esterification and transesterification process. But if using esterification and transesterification process to ex-cooking oil material, it is not economically feasible because the process makes another reaction between alkaly catalist and oil to produce soap. One of biodiesel process is catalytic cracking of the ex-cooking oil. This research is aimed to analyze zeolite catalyst size effect (0.125mm; 0.3375mm; 0.425mm; 0.85mm; 1.18mm), and acid concentration on the product (2N; 3N; 4N). This result shows that at 4N acid concentration and 0.125 mm zeolite catalyst size is optimal which can reach diesel specification.

Key words : biodiesel, ex-cooking oil, catalytic cracking, natural zeolite

1. Pendahuluan

Bahan Bakar Minyak (BBM) di Indonesia merupakan salah satu produk yang banyak dibutuhkan oleh masyarakat. Dengan bertambahnya penduduk maka semakin meningkat pula konsumsi akan kebutuhan BBM tersebut, sehingga cadangan energi dari minyak bumi semakin menipis dan suatu saat bisa habis. Di sisi lain, bahan bakar minyak sendiri banyak menghasilkan gas buang yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan sehingga perlu dicari bahan bakar yang akrab lingkungan.

Banyak peneliti telah menguji kemungkinan – kemungkinan penggunaan minyak nabati sebagai pengganti bahan bakar baik secara langsung maupun sebagai bahan pencampur. Diantaranya adalah Gerhard Knothe yang meneliti tentang pengolahan minyak tanaman, lemak hewan dan minyak jelantah secara transesterifikasi menjadi biodiesel (BAPEDALDA kota makassar, 2003). Kemudian perusahaan NANKO di Jepang membuat mesin diesel pembangkit listrik dengan bahan bakar dari minyak goreng jelantah yang telah disaring dan kemudian ditambah methanol. Supranto dkk, meneliti tentang pengaruh suhu dan perbandingan pereaksi pada pembuatan metil ester biodiesel dari distilat asam lemak sawit (Supranto dkk, 2003). Herawan meneliti tentang kemungkinan penggunaan kelapa sawit untuk minyak pelumas mesin otomotif, alat – alat hidrolik dan kompresor. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa ester asam lemak dari kelapa sawit dapat disintesis menjadi pelumas dengan cara esterifikasi metil ester asam lemak kelapa sawit dengan poliol (Nama dagang : TMP - Ester) (Kompas, 22 Oktober 2001). Djaeni dkk, meneliti tentang penggunaan minyak goreng bekas menjadi biodiesel dengan cara transesterifikasi. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa zeolite yang telah diaktivasi dengan asam sulfat mempunyai kemampuan sebagai katalis dalam proses transesterifikasi minyak nabati bekas menjadi biodiesel (Djaeni dkk, 2004). Bismo, meneliti prospek ozonosasi etil ester dari minyak nabati untuk bahan bakar mesin diesel. Penelitian ini menyimpulkan bahwa reaksi ozonisasi dapat mengubah sifat – sifat dan atau karakteristik dari ester yang berasal dari minyak – minyak nabati seperti kelapa sawit, minyak sawit, minyak kedelai dan minyak matahari (Bismo, 2004).

Minyak merupakan trigliserida yang tersusun atas tiga unit asam lemak, berwujud cair pada suhu kamar (25°C) dan lebih banyak mengandung asam lemak tidak jenuh sehingga mudah mengalami oksidasi. Minyak yang berbentuk padat biasa disebut dengan lemak. Minyak dapat bersumber dari tanaman, misalnya minyak zaitun, minyak jagung, minyak kelapa, dan minyak bunga matahari. Minyak dapat juga bersumber dari hewan, misalnya minyak ikan sardin, minyak ikan paus dan

lain-lain (Ketaren, 1986). Minyak sayur adalah jenis minyak yang digunakan dalam pengolahan bahan pangan, biasanya terbuat dari kelapa maupun kelapa sawit. Komposisi minyak goreng dari kelapa sawit seperti disajikan dalam tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit (Ketaren, 1986)

Asam Lemak	Kandungan
Asam miristat	1.1 - 2.5
Asam palmitat	40 - 46
Asam stearat	3.6 - 4.7
Asam oleat	39 - 45
Asam linoleat	7.0 - 11

Penggunaan minyak nabati berulang kali sangat membahayakan kesehatan. Hal ini dikarenakan selain semakin banyaknya kotoran yang terkandung dalam minyak goreng akibat penggorengan bahan makanan sebelumnya dan semakin banyaknya senyawa – senyawa asam karboksilat bebas di dalam minyak serta warna minyak goreng yang semakin tidak jernih jika dipakai berulang kali. Selama proses penggorengan, terjadi pemanasan dan minyak berubah menjadi berwarna gelap karena terjadinya reaksi kimia yang dapat menghasilkan sekitar 400 senyawa kimia yang umumnya bersifat karsinogenik (Boyd dan Margaret, 1996). Sedangkan pembuangan minyak goreng bekas secara langsung ke lingkungan akan menimbulkan pencemaran. Komposisi minyak goreng bekas dari kelapa sawit, disajikan dalam Tabel 2.

Catalytic cracking atau perengkahan berkatalis adalah suatu cara untuk memecah hidrokarbon kompleks menjadi molekul yang lebih sederhana yang dapat meningkatkan kualitas dan kuantitas produk dan juga dapat menurunkan jumlah residu yang dihasilkan.

Ada tiga tipe dari proses *catalytic cracking* yaitu *Fluid catalytic cracking* (FCC), *moving – bed catalytic cracking*, dan *thermoform catalytic cracking* (TCC).

1. *Fluid catalytic cracking*

Yaitu proses perengkahan dimana minyak dipecah dengan adanya katalis yang ada didalam reaktor dengan jalan menjaga aliran fluida dalam proses tersebut.

2. *Moving-bed catalytic cracking*

Proses ini hampir sama dengan proses *fluid catalytic cracking*. Perbedaannya terletak pada perlakuan katalis yang dipindahkan secara kontinyu untuk dijatuhkan kedalam reaktor dan kemudian diregenerasi.

3. *Thermoform catalytic cracking*

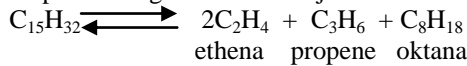
Proses ini dilakukan dengan cara memanaskan minyak terlebih dahulu,

kemudian dialirkan hingga mencapai reaktor bed katalitik. Dalam reaktor ini uap akan terpisah dari katalis dan mengirimnya ke kolom fraksinasi.

(SET laboratories, 1999)

Zeolite cracking catalyst

Cracking adalah suatu cara untuk memecah rantai molekul hidrokarbon yang besar menjadi molekul yang lebih kecil. Pemecahan ini menggunakan suhu dan tekanan yang tinggi tanpa adanya katalis, atau suhu dan tekanan yang rendah dengan menggunakan katalis. Keunikan dari reaksi ini adalah molekul hidrokarbon dihancurkan secara acak untuk menghasilkan campuran hidrokarbon yang lebih kecil. Suatu misal hidrokarbon C₁₅H₃₂ dapat dipecah dengan zeolite menjadi :



(Clark, 2003)

Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh ukuran katalis zeolit alam (0.125 mm;

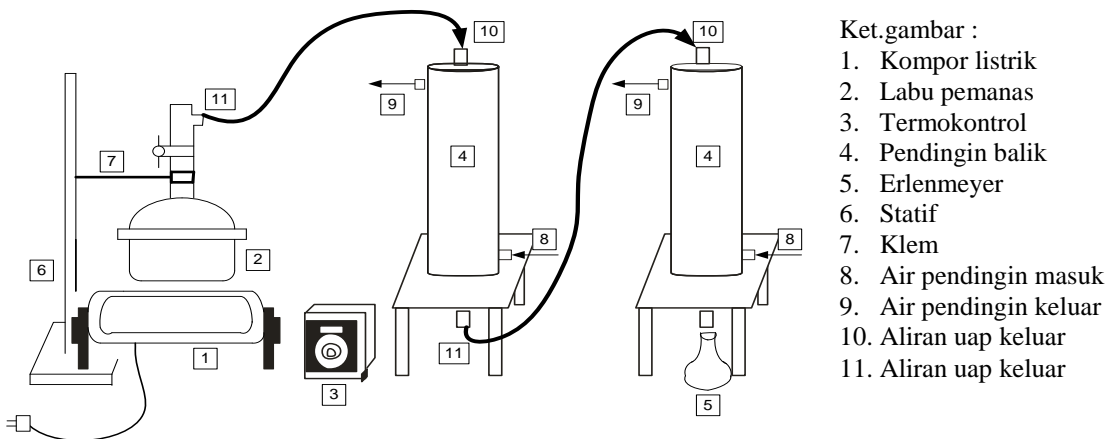
0.3375 mm; 0.425 mm; 0.85 mm; 1.18 mm), dan konsentrasi asam (2N; 3N; 4N) yang digunakan terhadap produk yang akan dihasilkan.

2. Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah labu pemanas yang dilengkapi dengan temperatur kontrol dan pendingin balik. Langkah pertama yang dilakukan adalah preparasi katalis zeolit dengan cara menghancurkan hingga sesuai dengan ukuran yang telah ditentukan. Kemudian dilakukan proses aktivasi zeolite menggunakan larutan H₂SO₄ pada berbagai konsentrasi. Aktivasi ini bertujuan untuk memurnikan zeolite dari senyawa-senyawa yang terkandung di dalamnya seperti modernite, clipotilotile dan senyawa - senyawa lainnya. Senyawa ini dapat mengganggu atau mengurangi penyerapan ion pada zeolite. Katalis selanjutnya dikeringkan dan dimasukkan ke dalam oven pada suhu 110^oC selama 2 jam. Proses perengkahan dilakukan seperti pada Gambar 1.

Tabel 2. Karakteristik Minyak Goreng Bekas (Sidjabat, 2004)

No	Karakteristik	Hasil analisis	Metode uji
1.	Spesifik gravitas, 60/60 ^o F	0.9225	ASTM D-1298
2.	Viskositas Kinematik, 100 ^o C, cSt	50.47	ASTM D-445
3.	Warna	>3.5	ASTM D-1500
4.	Bilangan Asam total, mg KOH/gr	5.289	ASTM D-664
5.	Residu karbon, %-brt	0.314	ASTM D-189
6.	Asam lemak bebas, %-brt	4.2	-
7.	Komposisi as.lemak, %-brt :		
	- Asam Laurat	1.606	
	- Asam palmitat	14.939	
	- Asam margarat	3.959	
	- Asam Stearat	13.121	
	- Asam Oleat	32.192	
	- Asam linoleat	5.022	
	- Asam arkhidat	2.585	

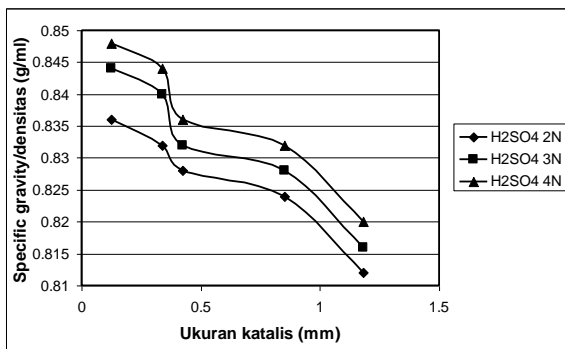


Gambar 1. Rangkaian Alat Pembuatan Biodiesel dengan *Catalytic Cracking*

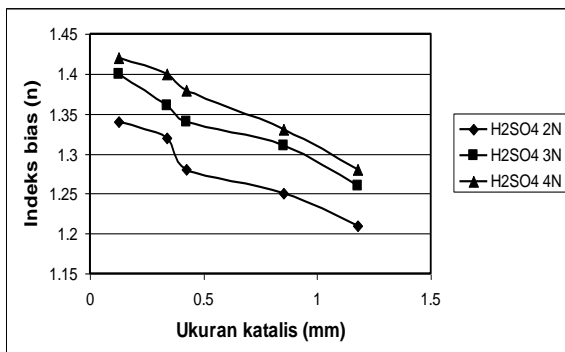
Minyak goreng bekas bersama dengan zeolite yang telah diaktifasi selanjutnya dipanaskan pada temperatur 250°C dalam labu pemanas yang telah disetting dengan temperatur kontrol. Uap minyak goreng bekas yang telah direndahkan oleh zeolite kemudian didinginkan, sehingga uap tersebut terkondensasi. Reaksi dihentikan ketika komposisi minyak dalam labu pemanas sudah habis atau sudah tidak mengeluarkan uap cair. Cairan hasil kondensasi kemudian ditampung untuk dianalisa secara kuantitatif dan kualitatif sesuai dengan respon yang diamati. Uji kuantitatif meliputi specific gravity, indeks bias dan viskositas sedangkan Uji kualitatif dilakukan untuk mengetahui senyawa komponen penyusunnya dengan menggunakan *Analysis Gas Chromathograph Mass Spectrofotometry* dan nilai kalor bahan bakarnya dengan *Bom Calorimeter*.

3. Hasil dan Pembahasan
Pengaruh ukuran katalis

Analisis pengaruh ukuran katalis pada produk biodiesel proses *catalytic cracking* minyak jelantah, untuk hubungannya dengan specific gravity/densitas disajikan pada Gambar 2.

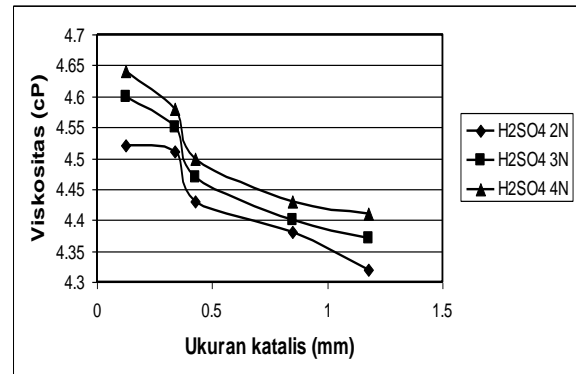


Gambar 2. Grafik Hubungan ukuran katalis zeolite alam (0,125mm; 0,3375mm; 0,425mm; 0,85mm; 1,18mm) dengan spesifik graviti (gr/ml)



Gambar 3. Grafik Hubungan ukuran katalis zeolite alam (0,125mm; 0,3375mm; 0,425mm; 0,85mm; 1,18mm) dengan Indeks Bias (n)

Sedangkan hubungan ukuran katalis dengan Indeks bias disajikan pada Gambar 3, dan pada Gambar 4 disajikan hubungan ukuran katalis dengan viskositas.



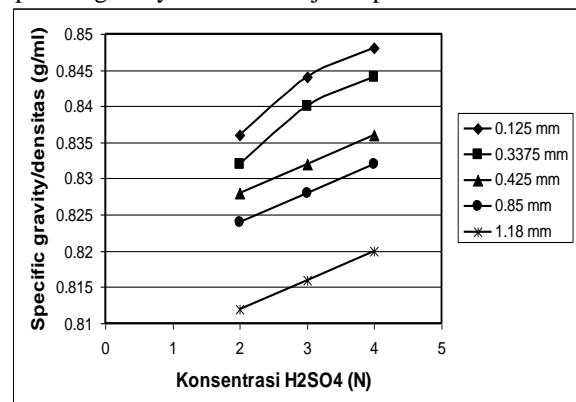
Gambar 4. Grafik Hubungan ukuran katalis zeolite alam (0,125mm; 0,3375mm; 0,425mm; 0,85mm; 1,18mm) dengan viskositas (cP)

Dari ketiga grafik tersebut, terlihat jelas bahwa semakin kecil ukuran katalis maka nilai karakteristik dari spesifik gravity/ densitas, indeks bias dan viskositasnya semakin mendekati nilai spesifikasi dari bahan bakar solar, Hal ini dikarenakan semakin kecil ukuran zeolite, maka ukuran pori zeolite semakin luas, sehingga frekuensi tumbukan dengan atom minyak goreng akan semakin besar dan akibatnya aktifitas perengkahan zeolite dalam memutuskan rantai semakin baik. Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius: (Levenpiel, 1985)

$$k = A \exp (- Ea/RT)$$

Pengaruh konsentrasi asam

Analisis pengaruh konsentrasi asam pada produk biodiesel proses *catalytic cracking* minyak jelantah, untuk hubungannya dengan specific gravity/densitas disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik Hubungan konsentrasi H₂SO₄ (2N; 3N; 4N) dengan spesifik gravity/densitas (gr/ml)


```

Data : RIZKY.D01
Sample      : Biodiesel Rizky Widyo Laksito
ID          : 11028
Operator    : dom
Method File Name : RIZKY.MET

**** Peak Report ****
PKNO R.Time I.Time - F.Time      Area      Height A/H(sec)  MK %Total Name
  1  2.849  2.800 - 2.942      9027237   4187558   2.156   1.84
  2  4.687  4.642 - 4.767     10703467   4052985   2.641   2.18
  3  7.220  7.158 - 7.300     17665757   8189816   2.157   3.60
  4  9.274  9.233 - 9.350     18902876   9291422   2.034   3.85
  5 10.575 10.550 - 10.958     5842839   2071943   2.820   1.19
  6 10.997 10.958 - 11.067    24442476  11823031   2.067   4.98
  7 12.178 12.125 - 12.242     6025455   3163937   1.904   1.23
  8 12.510 12.242 - 12.550    39246685  15461963   2.538   8.00
  9 13.384 12.550 - 13.433    33257453   6351813   5.236   6.78
 10 13.875 13.433 - 13.933    52308524  18436260   2.837   10.67
 11 14.667 13.933 - 15.083    26281949   1846746  14.231   5.36
 12 15.136 15.083 - 15.200    41169403  17937379   2.295   8.39
 13 15.667 15.633 - 15.708    6385677   1852610   3.447   1.30
 14 15.732 15.708 - 15.775    9189791   4155980   2.211   1.87
 15 15.875 15.775 - 15.917    5582065   1669979   3.343   1.14
 16 16.314 16.233 - 16.358    36904864  15917218   2.319   7.53
 17 16.417 16.358 - 16.483    22671114   9665196   2.346   4.62
 18 17.418 17.342 - 17.458    30375752  12993587   2.338   6.19
 19 17.535 17.458 - 17.600    6573399   2774213   2.369   1.34
 20 18.465 18.392 - 18.525    22806911  10416452   2.190   4.65
 21 19.459 19.383 - 19.517    19609823   8700456   2.254   4.00
 22 20.406 20.350 - 20.458    16084287   7251185   2.218   3.28
 23 21.310 21.242 - 21.367    12964976   6124873   2.117   2.64
 24 22.172 22.125 - 22.217     9868011   5012878   1.969   2.01
 25 23.002 22.958 - 23.050     6532167   3100707   2.107   1.33
-----
Total                490422956                100.00
    
```

Gambar 8. Hasil Analisa GCMS

Tabel 6. Hasil Analisa GCMS dengan waktu retensi 15,142

No.	Berat Molekul	Rumus Molekul	Nama Senyawa
1	197	C ₁₄ H ₂₉	Tetradekana
2	85	C ₁₁ H ₂₃	Undekana
3	268	C ₁₇ H ₃₆	Heptadekana
4	240	C ₁₇ H ₃₆	Heptadekana
5	240	C ₁₇ H ₃₆	Heptadekana

Tabel 7. Hasil Analisa GCMS dengan waktu retensi 23,008

No.	Berat Molekul	Rumus Molekul	Nama Senyawa
1	212	C ₁₅ H ₃₂	Pentadekana
2	268	C ₁₉ H ₄₀	Oktadekana
3	212	C ₁₅ H ₃₂	Pentadekana
4	254	C ₁₈ H ₃₈	Heptadekana
5	282	C ₂₀ H ₄₂	Eikosana

Tabel 8. Perbandingan Karakteristik Produk Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas dengan Spesifikasi Solar

No.	Karakteristik	Hasil Penelitian	Spesifikasi Solar	
			Min	Max
1	Spesifik Gravity, gr / ml	0.848	0.82	0.87
2	Viskositas kinematik, cP	4.64	4.5	5.8
3	Indeks Bias	1.42	1.3	1.45
4	Nilai Kalor, MJ / Kg	37.46	35	-

(Sidjabat, 2004)

Analisa GCMS menunjukkan bahwa luas area terbesar terdapat pada waktu retensi 13,875 dimana produk yang dihasilkan adalah C₁₄H₂₉ (Tetradekana), C₁₁H₂₃ (Undekana), C₁₅H₃₂ (Pentadekana) dan C₁₃H₂₈(Tridekana) yang menyerupai spesifikasi komponen penyusun bahan bakar solar (C₁₀ - C₂₀) (Indartono, 2005)

Dan analisa nilai kalor bahan bakar yang diperoleh pun menunjukkan nilai 37.46 MJ/ kg yang telah mencukupi spesifikasi minimum dari bahan bakar solar. Oleh karena itu dapat diasumsikan bahwa produk biodiesel yang dihasilkan dari minyak goreng bekas dengan proses *catalytic cracking* telah mencukupi batas minimum produk bakar solar.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diberikan kesimpulan sebagai berikut:

1. Minyak goreng bekas dapat menjadi produk biodiesel dengan cara perengkahan menggunakan katalis zeolite.

2. Zeolit yang telah diaktivasi dengan asam sulfat mempunyai kemampuan untuk merengkahkan minyak goreng bekas menjadi produk biodiesel.
3. Hasil optimum yang diperoleh dari produk biodiesel adalah yang dioperasikan dengan katalis zeolit alam yang berukuran 0.125 mm yang sebelumnya diaktivasi oleh asam sulfat dengan konsentrasi 4N.
4. Dari analisa GCMS didapatkan senyawa dengan komponen C₁₂-C₂₀ yang menyerupai komposisi senyawa penyusun bahan bakar solar (C₁₀-C₂₀)
5. Analisa nilai kalor bahan bakar yang diperoleh menunjukkan nilai 37.46 MJ/ kg yang telah mencukupi spesifikasi minimum dari bahan bakar solar.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Rizky Widyo Laksito dan Tri Wulandari yang telah membantu terlaksananya penelitian ini hingga selesai.

Daftar Pustaka

- [1] BAPEDALDA Kota Makassar, (2003), "Pengembangan Industri Biodiesel Sawit", Badan Pengendalian Dampak Lingkungan Daerah Kota Makasar, Sulawesi Selatan
- [2] Bismo, S., (2004), "Prospek Ozonisasi Etil Ester dari Beberapa Minyak Nabati untuk Bahan Bakar Mesin Diesel", *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses Teknik Kimia*, ISSN 1411 – 4216, Universitas Diponegoro Semarang
- [3] Budi, B. (1999), "Pirolisis Minyak Goreng Bekas Menjadi Bahan Bakar Alternatif Dengan Katalisator NaOH", *Laporan Penelitian*, Jurusan Teknik Kimia UNTAG Semarang.
- [4] Clark, Jim, (2003), "Cracking Alkanes", http://www.chemguide.co.uk/organicprops/cracking_alkanes_thermal_and_catalytic.htm.
- [5] Djaeni, M., Suherman, Robyansah dan Hermawan H., (2004), "Transesterifikasi Minyak Nabati Bekas Menjadi Biodiesel Menggunakan Katalis Zeolite", *Prosiding Seminar Nasional Kejuangan Teknik Kimia*, ISSN 1693 – 4393, UPN "Veteran". Yogyakarta
- [6] Fessenden, Ralph J and Fessenden Joan S., (1997), "Kimia Organik Jilid 2", Penerbit Erlangga, Jakarta
- [7] Gates, B.C, dkk, (1977), "Chemistry of Catalyst Processes", New York : Academic.
- [8] Germain, J. E., (1969), "Catalytic Conversion of Hydrocarbons", Academic Pres Inc.
- [9] Harian Kompas, "Biodiesel Jelantah dan Pelumas Sawit", <http://www.kompas.com/kompas - cetak / 0110 / 22 / daerah / bo25.htm>, 22 Oktober 2001
- [10] Indartono, Yuli, (2005), "Minyak Tanah Sebagai Pengganti Solar", <http://www.beritaiptek.com/zberita-beritaiptek>
- [11] Ketaren, S., (1986), "Minyak dan Lemak Pangan", Indonesia : UI – Press
- [12] Kusumo, Priyono dan M. F. Sri Mulyaningsih, (2004), "Kemungkinan Bahan Bakar Minyak Dari Minyak Goreng Bekas Melalui Proses Dekarboksilasi", *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses Teknik Kimia*, ISSN 1411 – 4216, UNDIP Semarang
- [13] Laniwati M., (1999), "Isomerisasi 1 – buten menggunakan zeolite alam asal malang Jawa Timur Sebagai Katalis", <http://www.lp.itb.ac.id/product/vol31no2/melia.html>.
- [14] Othmer, Kirk, (1978), "Chemical Engineering Encyclopedia", Volume 11, Mc Graw Hill Book Company, Singapore.
- [15] Sidjabat, O., (2004), "Pengolahan minyak goreng bekas menjadi Biodiesel", *Lembaran Publikasi*, LEMIGAS Jakarta
- [16] SET Laboratories, Inc., (1999), "Catalytic Cracking", http://www.setlaboratories.com/Cat_cracking.htm.
- [17] Setiawan, R. W., (1999), "Dekarboksilasi Sabun Dari Minyak Goreng Bekas Menjadi Bahan Bakar Minyak Menggunakan Pereaksi Soda Api", *Laporan Penelitian*, Jurusan Teknik Kimia UNTAG Semarang
- [18] Subagjo, (1998), "Zeolite", Laboratorium Konversi Termokimia, Institut Teknologi Bandung Indonesia.
- [19] Sumber Bratako, (2002), "Daftar Harga Katalis", Supplier Bahan Kimia. Semarang.
- [20] Supranto, Suhardi dan Purnomo, (2003), "Rancangan Proses Produksi Biodiesel Bahan Bakar Mesin Diesel dari Limbah Proses Pengolahan Minyak Goreng Berbasis Crude Palm Oil", *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses Teknik Kimia*, ISSN 1411 – 4216, Universitas Diponegoro Semarang
- [21] Tahar, A dan Soerawidjaja, T.H., (2003), "Evaluasi Teknis Pembuatan Biodiesel Dari Minyak Jelantah," *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses Teknik Kimia*, ISSN 1411 – 4216, UNDIP Semarang
- [22] The Breck Group, (1975), "Heterogeneous Catalysis and Zeolite Synthesis", http://www.umich.edu/~becklab/The_Breck_Group_-_Current_Research.htm.

NON-CATALYTIC BIODIESEL PRODUCTION IN A BUBBLE COLUMN REACTOR BY SEMI-BATCH AND CONTINUOUS PROCESS

Joelianingsih

Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Indonesia (ITI)
Jl. Raya Puspiptek, Serpong-Tangerang, 15420

Tatang H Soerawidjaya

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITB
Labtek 10, Jl Ganesa 10, Bandung 40132

Armansyah H Tambunan

Departemen Teknik Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB
Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680

Kamaruddin Abdullah

Departemen Teknik Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB
Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680

Abstract

The various process and research for biodiesel production have been developed to reduce the high cost of biodiesel and environmentally friendly. A Bubble Column Reactor has been developed to produce biodiesel by transesterification of palm oil without using any catalyst in the semi-batch and continuous process at 250, 270, and 290 °C and atmospheric pressure in the different system. The bubbles of superheated methanol continuously were blown into vegetable oil in the reactor. The methyl ester and glicerol as reaction products can be carried by methanol vapor in the gas phase while the palm oil as the reactant was retained in the liquid phase in the reactor. Product in the gas phase was condensed and then the unreacted methanol was separated. In this case, methanol was not only as reactant, but also as a bubbling gas and a carrier gas that has a same role with steam in the steam distillation process. Experimental results indicated that conversion and yield (in the semi-batch process) and productivity (in the continuous process) increased with the reaction temperature, but the purity of biodiesel (methyl ester content) decreased with the reaction temperature. Based on the completeness of the reaction (productivity of ME and GL), the optimum reaction temperature was 290 °C after 270 min reaction time in the continuous process. The purity of biodiesel that can be obtained in this experiment was 95.3 % w/w, this value is close to the minimum purity of biodiesel(96.5 % w/w) according to SNI 04-7182-2006.

Keyword : biodiesel, non-catalytic, bubble column, superheated methanol

Abstrak

Berbagai proses dan riset untuk memproduksi biodiesel telah dikembangkan untuk memperoleh proses produksi biodiesel yang murah dan ramah lingkungan. Suatu reaktor kolom gelembung telah dikembangkan untuk memproduksi biodiesel melalui transesterifikasi minyak sawit secara non-katalitik pada temperatur 250, 270, 290 °C dan atmosferik yang dioperasikan secara semi-batch maupun kontinyu dalam sistem yang berbeda. Metanol dalam fasa uap digelembungkan ke dalam reaktor yang berisi cairan minyak. Metil ester dan gliserol sebagai produk reaksi terbawa metanol dalam fasa uap sedangkan minyak tetap tertinggal di fasa cair dalam reaktor. Produk dalam fasa uap dikondensasikan untuk selanjutnya dipisahkan dari metanol tak bereaksi. Metanol selain berfungsi sebagai reaktan juga berfungsi sebagai gas pembuat gelembung dan gas pembawa seperti peran uap air dalam proses distilasi uap. Hasil penelitian menunjukkan semakin

tinggi temperatur reaksi, konversi dan yield (dalam sistem semi-batch) dan produktivitas (dalam sistem kontinyu) semakin besar namun kemurnian biodiesel yang dihasilkan semakin rendah.. Temperatur optimum yang dihasilkan dari proses secara kontinyu adalah 290 °C berdasarkan tingkat kesempurnaan reaksi yang ditandai dengan terbentuknya produk metil ester dan gliserol setelah waktu reaksi 270 menit. Kemurnian biodiesel yang dihasilkan mencapai 95,3% massa, nilai ini mendekati persyaratan kandungan minimal metil ester dalam biodiesel sebesar 96,5% sesuai SNI 04-7182-2006.

Kata Kunci : biodiesel, non-katalitik, kolom gelembung,, uap metanol

1. Introduction

Biodiesel has become more attractive recently because of its environmental benefits and the fact that it is made from renewable resources. Transesterification of triglycerides (TG) in vegetable oils with short-chain alcohol has long been a preferred method for producing biodiesel fuel. At present, most of the methods on transesterification reaction are in the employing of alkali catalyst (Freedman, et.al.,1984; Nouredin and Zhu 1997; Darnoko and Cheryan, 2000). This method has, however, drawbacks such as difficulties in the recovery of GL, the need for removal of the residual catalyst and the saponified product (soaps) to obtain biodiesel product by neutralization, washing and drying. Furthermore, oils containing free fatty acids and/or water are incompletely transesterified using alkaline catalyst. It prevents a maximum utilization of low-quality feed stocks such as waste frying oil and waste industrial oil. The disadvantages resulted from the use of a catalyst and its removal from the products can be eliminated if the non-catalytic transesterification reaction of vegetable oils with alcohol can be realized.

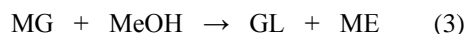
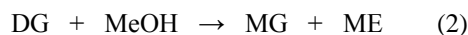
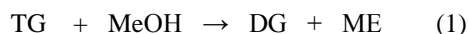
A Bubble Column Reactor (BCR) was developed to produce fatty acid methyl esters (FAME) by blowing bubbles of superheated methanol (MeOH) vapor continuously into vegetable oil without using any catalysts in the semi-batch and continuous process. The effects of reaction temperatures (250, 270, and 290 °C) on the conversion, yield of methyl esters (ME) and ME content (purity of biodiesel) under semi-batch mode operation are investigated. The mass of initial oil in the reactor was 200 g with the MeOH fixed flow rate of 4 g/min. In semi-batch mode operation, MeOH was continuously passed through a reactor containing vegetable oil, the concentration of MeOH in the gas does not change appreciably. Also reactant MeOH is absorbed and reacts slowly with component TG of the vegetable oil. With the passage of reaction time, the concentration of TG will fall but the concentration of MeOH will remain unchanged (Levenspiel, 1972).

In the continuous process, the effects of the MeOH feed flow rate (1.5, 3.0, and 6.0 mL/min) and

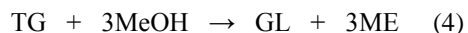
reaction temperatures (250, 270, and 290°C) on the biodiesel and glycerol (GL) productivity and the methyl esters (ME) content in the biodiesel product were evaluated on a laboratory-scale continuous-flow BCR system with a fixed liquid (palm oil) volume in the reactor of 200 mL. Palm oil and MeOH were pumped continuously to the reactor and product in the gas phase was removed continuously from the reactor.

2. Fundamental Theory

The transformation of raw materials into products of greater value by means of chemical reaction is a major industry, and a vast number of commercial products is obtained by chemical synthesis. Transesterification is a reaction in which TG, the main component of vegetable oils or animal fats, be reacted with short-chain alcohols, mainly MeOH to form FAME, now popularly known as biodiesel fuel. There are three stepwise reactions with intermediate formation of diglycerides (DG) and monoglycerides (MG) resulting in the production of 3 mol of methyl esters (ME) and 1 mol glycerol (GL) (Freedman, et.al.,1986; Diasakou, et.al., 1998). This kinetics mechanism can be represented by the following equations.



The overall reaction in the transesterification reaction as follow:



The reaction rate and maximum possible (or equilibrium) conversion of a chemical reaction are of primary concern in its commercial development. The reaction rate is a part of chemical kinetics study, but the conversion (or chemical-reaction equilibrium) is a part of chemical thermodynamics analysis. Both the reaction rate and conversion must be considered in the development of a commercial process for a chemical reaction such as in transesterification for biodiesel production. Many industrial reactions are not carried to equilibrium. In this

circumstance the reactor design is based primary on reaction rate. However, the choice of operating conditions may be still be determined by equilibrium consideration. In addition, the equilibrium conversion of a reaction provides a goal by which to measure improvements in the process. Similarly, it may determine whether or not an experimental investigation of a new process is worthwhile.

3. Metodologi

Materials

Refined palm oil was obtained from Spectrum Chemical Mfg. Corp., Gardena, New Brunswick, with the following characteristic: Iodine Value 50-55, free fatty acid (as oleic) 0.1% w/w, myristic acid, 0.5-5.9% w/w; palmitic acid, 32-47% w/w; stearic acid, 2-8% w/w; oleic acid, 34-44% w/w; linoleic acid, 7-12% w/w. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) grade MeOH and molecular sieves 4A 1/16 for transesterification experiment were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan.

Benzene and hexane (all HPLC grade) used in the Thin Layer Chromatography/Flame Ionization Detector (TLC/FID) analysis were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan. Benzene was used as developing solution, and hexane as solvent. Squalane (C₃₀H₆₂) as internal standard used in the TLC/FID analysis was purchased from Sigma-Aldrich Japan. Triolein, diolein, monoolein, oleic acid and metyl oleate used as standards were obtained from Sigma Chemical, St. Louis, MO. Acetonitrile (HPLC grade) as solvent and glycerol as standard compound used in the HPLC analysis were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan.

The semi-batch BCR system

Schematic flow diagram of the semi-batch laboratory-scale BCR reactor used in the experiment is shown in Fig. 1

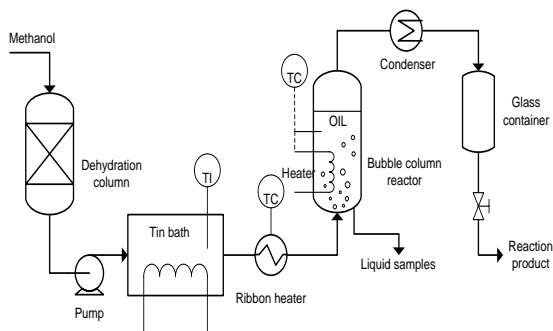


Fig.1. Schematic flow diagram of the semi-batch BCR system.

The BCR was a 500-mL four-necked flask (the diameter of flask is about 9.85 cm) equipped with a condenser, a pipe for methanol vapour feed and a temperature controller (TC). The reactor was placed in a mantle heater. The glass dehydration column was filled with the molecular sieves. A pump with a variable speed motor (model NPD-461, Nihon Seimitsu Kagaku Co., Ltd., Japan) was used to control charging rate of MeOH. The tin bath was placed on an electric stove. Temperature of tin bath was monitored by a temperature indicator (TI). Temperatures of superheated methanol supplied to the reactor and liquid in the reactor were controlled with the TC.

The reactor was initially charged with 200 g of the refined palm oil and heated to the desired temperature. Reactions were conducted at 250, 270, and 290 °C under atmospheric pressure. Liquid MeOH was pumped out of the dehydration column to the tin bath for vaporization. The MeOH vapor was taken through a ribbon heater and the reaction started by blowing the bubbles of superheated MeOH (0.1 MPa, 230-260 °C) continuously into the reactor at fixed flow rate of 4 g/min. Reacted products in gas phase were condensed and collected using a glass container. The reaction products were taken from the glass container every 20 min and then weighed (samples A). During the reaction course (300 min), 15 samples were collected. Liquid samples in the reactor were taken every 20 min to analyze TG, DG, MG and ME contents using TLC/FID.

The continuous-flow BCR system

Schematic flow diagram of the laboratory-scale continuous-flow BCR system used in the experiment is shown in Fig. 2.

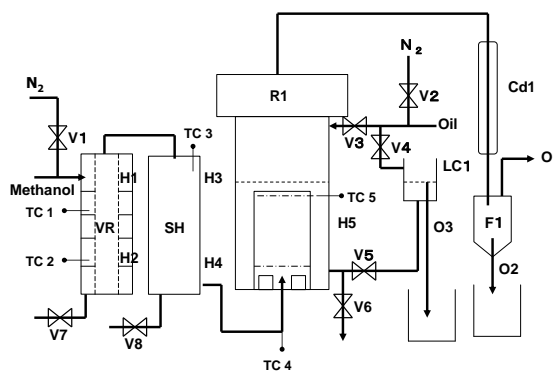


Fig.2. Schematic flow diagram of the continuous-flow BCR system.

The system consisted of a vaporizer (VR), a superheater (SH), a bubble column reactor (R1), a level controller (LC1), a condenser (Cd1) and a glass container for sample collector (F1). In order to control the flow in the process, the system was equipped with 8 valves (V1–V8).

The R1 is a bubble column with a draft (inner) tube installed with two perforated plate in the bottom and the top of the inner tube. Each of the perforated plate had 30 holes with the diameter of each hole was 4 mm. The inner tube had a diameter of 43 mm and a height of 90 mm. The inside and outside diameter of the column were 55 mm and 71 mm, respectively and height of the column was 210 mm. The nominal liquid hold-up in the column was about 200 mL. The material of the column and inner tube was 316 stainless-steel (316SS). The VR, SH and R1 were equipped with 5 electrical heaters (H1–H5) and 5 temperature controllers (TC 1 – TC 5). The LC1 was equipped with an inner pipe (O3). The F1 was equipped with one pipe in the bottom (O2) and one pipe in the top (O1).

The R1 was initially charged with about 200 mL of the refined palm oil via B1 and V5. Before charging of the oil, nitrogen gas (N₂) was flowed to fill MeOH pipe and R1 with N₂ via V1 and to fill oil pipe with N₂ via V2. During charging of the oil, N₂ flowed to oil pipe was stopped, but N₂ flowed to MeOH pipe was run to prevent the oil backflow to MeOH area. The N₂ was taken out via O1. The oil in the R1 was heated to the desired temperature. Liquid MeOH was pumped out of the storage glass at various flow rates (1.5, 3.0, and 6.0 mL/min) to the vaporizer for vaporization (flow of N₂ was stopped). First, the effect of the MeOH feed flow rate on the productivity was studied at the same reaction temperature (290°C). Then, the effect of reaction temperature (250, 270 and 290°C) on the productivity was studied at the optimum MeOH feed flow rate. The MeOH vapor was taken through a superheater and the reaction started by blowing the bubbles of superheated MeOH (0.1 MPa, 250, 270 and 290°C) continuously into the reactor. Palm oil will be pumped to the reactor continuously via V3 to maintain the level of oil in the reactor. The excess of oil will be removed via O3. Reacted products in gas phase were condensed and collected in the F1. The reaction products were taken from the F1 via O2 every 30 min and then weighed (samples A). During the reaction course (300 min), 10 samples were collected.

Analysis

The GL contents in the samples A were analyzed by an HPLC (JASCO, Tokyo, Japan), equipped with a model 880-PU pump, a degasser

DG-2080-53, a column oven CO-965, an intelligent sampler 855-AS, a recorder Borwin Software version 1.50 and a refractive index detector (GL Science, RI Model 408, Tokyo, Japan). A column (CAPCELL PAK NH₂ UG80, 25 cm in length x 4.6 mm in inner diameter, Shiseido, Tokyo, Japan) was used for separation. Samples A (0.5 mL) which had been filtered by using advantec filter (DISMIC-13 JP, PTFE 0.20 µm, Toto Roshi Kaisha, Ltd., Japan) were diluted with 1.5 mL solvent (acetonitrile : water = 85 : 15 vol) and then were put into the intelligent sampler. Mass of the samples was measured before and after dilution. The HPLC mobile phase consisted of a 85:15 volumetric mixture of acetonitrile and water was used as a carrier solvent. The HPLC pump was operated at 1 mL/min solvent, and the column temperature was kept at 40°C. The sample injection volume was 10 µL. Based on the results of the preliminary experiment, the glycerol contents in the liquid samples taken from the reactor were very small so it can be ignored.

TLC/FID was used to analyze contents of TG, DG (diglycerides), MG (monoglycerides), free fatty acids (FFA), and ME in the samples of reaction products without MeOH (Dermibas, 2002). Methanol contained in the samples A was evaporated using a rotary evaporator and then the biodiesel products were obtained (samples B). Each of samples B was weighed and its composition was analyzed using TLC/FID. Analyses were performed with an Iatroscan MK-5 Analyzer (Iatron Laboratories, Inc., Japan). The FID used hydrogen and air with flow rates of 160 mL and 2000 mL/min, respectively. Type SIII Chromarods were used as thin layer. Before being spotted, rods were scanned as blank on the instrument to obtain the proper degree of hydration. The samples B (20-30 mg) were diluted with 1 mL solvent (250 mg squalane in 50 mL hexane) and 1 µL of the solution was spotted on each rod. Five replicates were used for each solution. The rods were developed for 30 min (they were stored in a glass chamber in which the atmosphere was saturated with benzene vapor), oven dried at 110-130°C for 5 min and then analyzed on the Iatroscan. The mass fraction of TG, DG, MG, FFA and ME in the samples B was calculated based on the concentration of internal standard.

4. Results and Discussion

The fatty acid composition of palm oil used in this experiment was palmitic acid, 34.98% w/w; stearic acid, 13.78% w/w; oleic acid, 41.23% w/w; linoleic acid, 10.01% w/w. (The fatty acid composition of palm oil was analyzed by gas chromatography). Based on the

fatty acid composition, the average molecular weight of TG, DG, MG and ME from the palm oil was assumed to be 858, 603, 348 and 287, respectively.

The experiment results in semi-batch process

Change of component mass versus reaction time of the reaction product without MeOH and liquid in the reactor at 290 °C is given in Figs. 3 and 4. A typical curve at other temperatures (250 and 270 °C) followed a similar pattern.

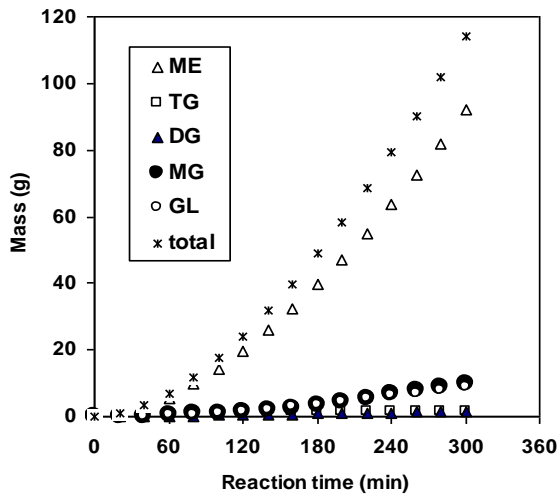


Fig. 3. Change of component mass of the reaction product at 290 °C

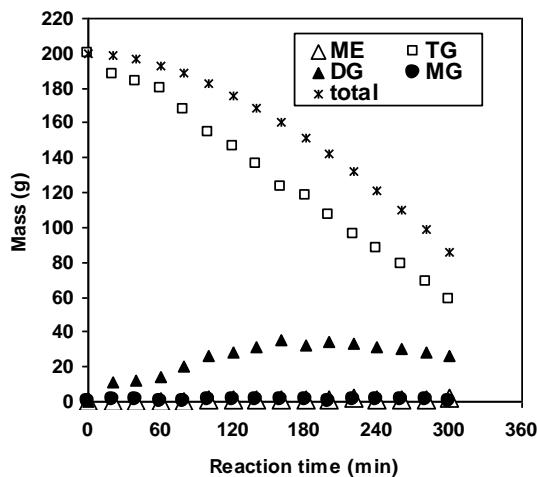


Fig. 4. Change of component mass of liquid in the reactor at 290 °C.

As shown in Figs. 3 and 4, almost all of ME and GL could be obtained in the reaction product. On the other hand, mass of TG in the reaction product was very small.

Based on the results shown in Figs. 3 and 4, concentration (% mol/mol) of each component in the total system (liquid in the reactor and reaction product) during the first 5 h at 290 °C was calculated and shown in Fig. 5. A typical concentration curve at other temperatures (250 and 270 °C) followed a similar pattern

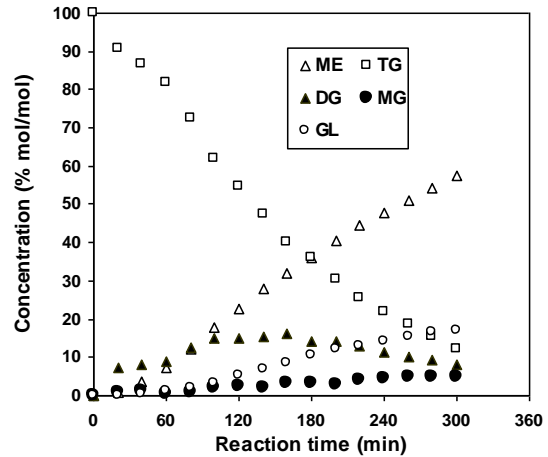


Fig. 5. Change of component concentration in the total system at 290 °C.

The increase in ME concentration was followed by an increase in GL concentration as it was liberated from TG molecules. Following an initial increase, the DG concentration decreased and after 300 min (5h) concentration of DG at 290 °C was 8.12%. Similar to DG, concentration of MG was initially increased, reached a maximum value, and decreased very slowly

The conversion of reaction (α) for the overall reaction in the total system of the transesterification process by semi-batch process is defined as the percentage (in mol) of the unmethyl esterified compounds (uME) which include TG, DG and MG converted to the end product (ME) per the total amount of initial oil (in % mol) :

$$\alpha = (C_{uME,0} - C_{uME,t}) / C_{uME,0} \times 100\%, \quad (5)$$

where $C_{uME,0} = 100\%$ (mol/mol), $C_{uME,0}$ and $C_{uME,t}$ are concentrations of uME in the total system at the initial point of the reaction and after the reaction time of t , respectively. The yield (Y) is defined as the mass percentage of ME in the reaction product per mass of initial oil. The conversion and yield of ME at 60, 180, and 300 min of reaction time are summarized in Table 1, along with the composition of the reaction products in the reactor.

Table 1. Summary of transesterification experimental results

T ^a (°C)	t ^b (min)	Composition in the reaction product (% w/w)				α (%)	Yield (% w/w)
		ME	MG	DG	TG		
250	60	74.67	2.29	4.48	18.56	4.03	1.25
	180	93.64	1.29	2.26	2.81	28.04	10.96
	300	95.17	2.19	1.50	1.15	55.07	27.43
270	60	77.93	4.09	8.27	9.71	5.52	1.89
	180	92.40	2.55	3.21	1.85	38.55	16.77
	300	92.61	2.59	3.97	0.84	68.27	40.36
290	60	80.04	4.35	7.36	10.16	6.61	2.71
	180	87.35	8.12	7.88	2.94	46.51	19.73
	300	87.47	8.48	9.39	1.59	74.53	45.93

^a reaction temperature

^b reaction time

The conversion of the reaction and yield of ME increased with reaction time and reaction temperature. The ME content (% w/w) in the reaction product increased with reaction time, however the ME content at the end of each experiment (300 min) decreased with reaction temperature. Most of the ME was obtained in the reaction product, while most of the TG was contained by liquid in the reactor. These results can be explained by using the steam distillation principle. Steam was used to dissolve a component that has a high boiling point so that the boiling point of component can be decreased and the component can be evaporated at lower temperature by using distillation process. In this case, MeOH has a same role with steam. **Table 2** shows the boiling point (T_b) and vapor pressure (P) of components in the transesterification of palm oil to biodiesel.

Tabel 2. The boiling point of components

Component	T _b (°C)	P (Pa)
Methanol	64.9 ^a	101300
Glycerol	64.9 ^a	101300
Methyl palmitate	338 ^b	101300
Methyl stearate	352 ^b	101300
Methyl oleate	349 ^b	101300
Methyl linoleate	366 ^b	101300
Tripalmitin	298 ^c	6.66
Tristearin	313 ^c	6.66
Triolein	235-240 ^d	2399
Trilinolein	-	-

^a Perry and Green, 1997

^b Yuan et.al., 2005

^c Swern, 1979

^d Weast and Astle, 1981

Tryglycerides of long-chain fatty acids have extremely low vapour pressure and can be distilled satisfactory only by molecular or short-path distillation. Therefore, their boiling points can be observed only under very high vacuum condition. Some of these data are shown in the **Table 2**. the vapor pressure of ME was much higher than TG at the same reaction temperature so the volatility of ME was higher than TG, therefore the ME could be obtained in the reaction product. The same reason could be applied for GL. The vapor pressure of MG is much higher than TG, therefore MG content in the reaction product increased with reaction temperature. This experiment shows that conversion and yield of ME at reaction temperature of 290 °C was the highest, but the quality was low due to the ME content in the reaction product (87.47% w/w after 300 min reaction time).

The experiment results in continuous process

The productivity of the transesterification process (P_r) by continuous process is defined as the amount of GL or ME (kg) produced per unit of liquid volume in the reactor (L) per unit time (h). **Figure 6** shows mass of the biodiesel product every 30 min reaction time at the various MeOH feed flow rate and 290 °C reaction temperature.

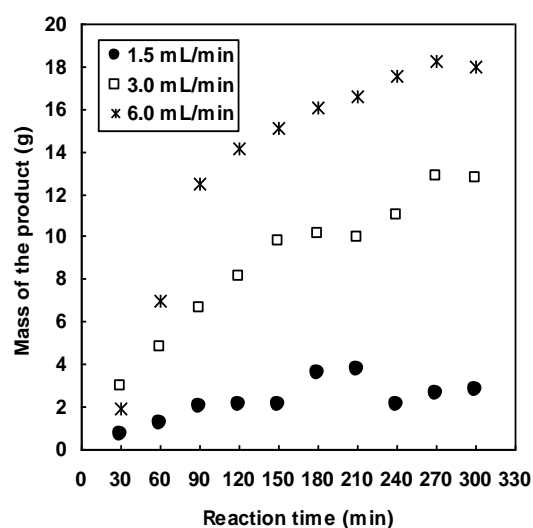


Fig. 6. Mass of the biodiesel product at the various MeOH feed flow rate at 290 °C.

As presented in **Fig. 6**, productivity increased with the reaction time and become constant after about 300 min of reaction time. Productivity increased with MeOH feed flow rate. In addition, only at 3.0 mL/min MeOH flow rate, the products consisted of two layers; ME in the upper layer and GL in the bottom layer after 270

min reaction time. At the 1.5 and 6.0 mL/min MeOH feed flow rate, the product consisted of only one (ME) layer. Productivity at the 3.0 mL/min (= 0.711 kg/L/h) MeOH feed flow rate was 0.014 kg GL/L/h and 0.128 kg ME/L/h after 270 min reaction time while the mass flow rate of oil was 0.13 kg/L/h.

In this case, MeOH was not only as reactant, but also as a carrier gas that extracted GL and ME from the liquid phase so that these products were separated from the reaction zone. If the MeOH feed flow rate was very fast (>3.0 mL/min), the contact between MeOH and oil was very short so that the role of MeOH as a carrier gas was more dominant than as a reactant. As a consequence, the transesterification reaction did not conduct completely, particularly the reaction of step 3 (Eq. (3)), namely the MG react with MeOH to form ME and GL. In addition, formation of ME and GL from MG is believed as a step which determines the reaction rate (the slowest reaction rate), since MG are the most stable intermediate compound (Warabi, et. al., 2004)

The productivity of ME in the continuous process is constant after a fixed reaction time, and at that time, conversion and yield can achieve almost 100%. **Figure 7** summarizes the experimental results of the effect of variations in the reaction temperature from 250-290°C on the mass of the reaction product without MeOH at the same MeOH feed flow rate (3.0 mL/min).

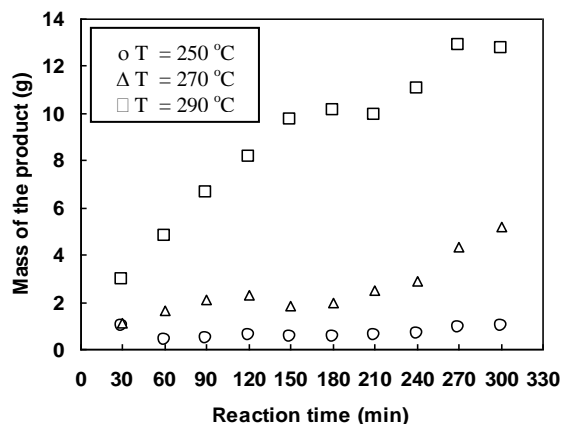


Fig.7. Mass of the biodiesel product at the various reaction temperature

The productivity of ME calculated from mass of the product in **Fig. 3** at reaction temperature 250, 270 and 290°C were 0.010, 0.052 (after 300 min reaction time) and 0.128 kg/L/h (after 270 min reaction time) respectively. Productivity of GL was not obtained at 250 and 270°C, but only obtained at 290°C. These results

show that at 250 and 270°C formation reaction of GL from MG was very slowly so that only ME that was produced from transesterification reaction step one and two as given by Eqs. (1) and (2). The normal boiling point of GL is 290°C, while the normal boiling points of ME are higher than normal boiling point of GL as shown in **Table 2**. Therefore, if the methyl esters can be obtained in the gas phase, GL formed in the liquid phase should also be obtained in the gas phase. Thus, the result implies that, at the reaction temperature of 250 and 270°C, the reaction was not completed and GL was not formed in the liquid phase. Regarding the completeness of the reaction (productivity of ME and GL), the optimum reaction temperature was 290°C with the MeOH feed flow rate of 3.0 mL/min.

The effect of the reaction temperature on the ME content in the product at the same MeOH feed flow rate (3.0 mL/min) is presented in **Fig. 8**.

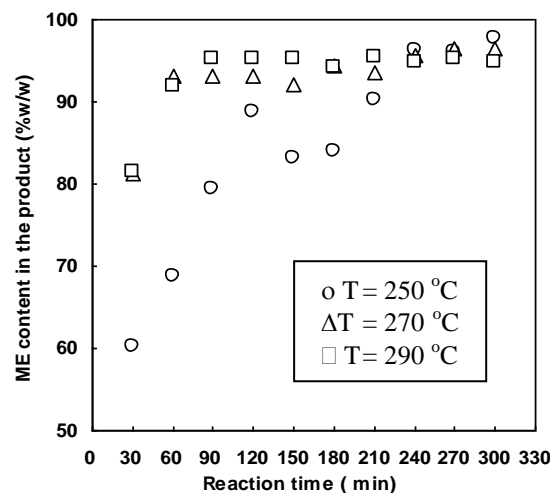


Fig.8. Effect of reaction temperature on the ME content in the product

The ME content increased with reaction time at the various of the reaction temperature. Initially, the ME content increased with reaction temperature, but after 210 min reaction time decreased with reaction temperature. Time needed to achieve the ME content > 94% w/w at 250, 270 and 290°C was 240, 180 and 90 min respectively. In the reaction kinetics principle, reaction rate increased with reaction temperature, so that time needed to achieve a stability of ME content was shorter. At the end of the reaction time (300 min), the ME content in the product at 250, 270 and 290°C was 97.7, 96.5 and 94.9% w/w respectively. In the principle of thermodynamics reaction (chemical reaction equilibrium), the exothermal characteristic of

transesterification explained the reason why this phenomenon occurred. The exothermal reaction has a characteristic that at lower temperature the equilibrium shift to the product, so that the ME content increased with decrease in reaction temperature at the end of the reaction time. In addition the principle of a BCR for transesterification of TG is similar to reactive distillation where the reaction products in the gas phase (GL and ME) continuously removed from the reactive zone, while TG as the reactants were remained in the reactive zone (liquid phase). The results of TLC/FID analysis at 290°C showed that the biodiesel product do not contain TG, but only a small amount of DG and MG.

5. Conclusion

A Bubble Column Reactor was developed to produce biodiesel by blowing bubbles of superheated MeOH vapor continuously into vegetable oil without using any catalysts in the semi-batch and continuous process. The experiment results in the semi-batch process showed that the conversion of the reaction and yield of ME increased with reaction time and reaction temperature. The ME content (% w/w) in the reaction product increased with reaction time, however the ME content at the end of each experiment (300 min) decreased with reaction temperature.

Preliminary results in the continuous process showed that the optimum MeOH feed flow rate was about 3.0 mL/min at 290°C reaction temperature for a BCR with a fixed liquid volume in the reactor of 200 mL. Productivity at the 3.0 mL/min (= 0.711 kg/L/h) MeOH feed flow rate was 0.014 kg GL/L/h and 0.128 kg ME/L/h while the ME content was 95.3% w/w after 270 min reaction time and the mass flow rate of oil was 0.13 kg/L/h. The productivity of ME increased with reaction temperature, but the ME content in the product decreased with reaction temperature. The GL product can not be obtained at 250°C and 270°C.

These results showed that the BCR has a principle as a reactive distillation. In reactive distillation both chemical conversion and separation of the product mixture are carried out simultaneously. This technique is especially useful for equilibrium-limited reactions (reversible reactions) such as transesterification of TG. Conversion can be increased far beyond what is expected by the equilibrium due to the continuous removal of reaction products (ME and GL) from the reactive zone (liquid in the BCR).

Acknowledgement

This paper is a part of the author's dissertation for Ph.D sandwich program between IPB (Bogor Agricultural University), Indonesia and The University of Tokyo, Japan. This program was funded by Technological and Professional Skills Development Sector Project (TPSDP) Batch III, the Ministry of National Education of Indonesia, ADB Loan No.: 1792-INO to Chemical Engineering Department of Institut Teknologi Indonesia. A part of this work was supported by Biomass Energy Project funded by the Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan.

List of Nomenclature

α	= The conversion of reaction, % mol/mol.
$C_{uME,0}$	= Unmethyl esterified compounds concentration at initial point of the reaction, % mol/mol.
$C_{uME,t}$	= Unmethyl esterified compounds concentration at t reaction time, % mol/mol.
P	= Pressure, Pa
P_r	= Productivity, $\text{kg m}^{-3}\text{s}^{-1}$
T	= temperature, °C
T_b	= the boiling point, °C
t	= reaction time, min
Y	= yield of methyl ester, % w/w

References

- [1] Darnoko, D. and Cheryan, M., (2000), "Kinetics of Palm oil Transesterification in A Batch Reactor", *J Am Oil Chemists' Soc*, 77(12), pp.1263-1267.
- [2] Demirbas, A., (2002), "Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol", *Energy Convers and Manage*, 43, pp.2349-2356.
- [3] Diasakou, M., Louloudi, A., Papayannakos, N., (1998), "Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil", *Fuel*, 77(12), pp.1297-1302.
- [4] Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., (1984), "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils", *J Am Oil Chemists' Soc*, 61, pp.1638-1643.
- [5] Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., (1986), "Transesterification Kinetics of Soybean Oil", *J Am Oil Chemists' Soc*, 63(10), pp.1375-1380.
- [6] Levenspiel, O., (1972), "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., Wiley, New York, pp. 448-449.

- [7] Nouredin, H. and Zhu, D., (1997), "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil", *J Am Oil Chemists' Soc*, 74, pp.1457-1463.
- [8] Perry, R. and Green, D., (Ed.), (1997), "*Perry's Chemical Engineer's Handbook*", 7th ed. McGraw-Hill.
- [9] Swern, D., ed., (1979), "*Bailey's Industrial Oil and Fat Products*", Vol 1. 4th ed. New York:Wiley.
- [10] Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., (2004), "Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols", *Bioresour Technol.*, 91, pp. 283-287.
- [11] Weast, R.C. and Astle, M.J.,(1981), "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", 62nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [12] Yuan, W., Hansen, A.C., Zhang, Q., (2005), " Vapor Pressure and Normal Boiling Point Predictions for Pure Methyl Esters and Biodiesel Fuels" , *Fuel*,84, pp. 943-950.

REAKSI DEKARBOKSILASI MINYAK JARAK PAGAR UNTUK PEMBUATAN HIDROKARBON SETARA FRAKSI DIESEL DENGAN PENAMBAHAN Ca(OH)_2

Setiadi

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UI
Kampus Baru UI Depok

Andres Suranto

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UI
Kampus Baru UI Depok

Abstrak

Reaksi dekarboksilasi minyak jarak pagar dengan penambahan Ca(OH)_2 berlebih untuk pembuatan hidrokarbon setara fraksi diesel telah dilakukan dalam penelitian ini. Reaksi dilakukan di dalam reaktor batch berbentuk silinder dengan panjang dan diameter berturut-turut 30 cm dan 3 cm pada tekanan 1 atm (kondisi atmosferik). Variasi komposisi umpan (*excess* Ca(OH)_2 0 – 200 % mol), temperatur reaksi saponifikasi (100 - 200 °C) dan temperatur reaksi dekarboksilasi (400 - 475 °C) dilakukan untuk mendapatkan kondisi yang optimum sehingga dihasilkan produk dengan konversi dan yield yang tinggi. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa reaksi dengan umpan *excess* Ca(OH)_2 100% mol, temperatur reaksi saponifikasi 200 °C dan temperatur reaksi dekarboksilasi 475 °C memberikan konversi terbesar yaitu 65,44%. Produk cair dianalisa menggunakan FTIR, menunjukkan adanya gugus keton namun tidak dijumpai adanya gugus karboksil. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi dekarboksilasi telah berhasil dilakukan. Analisa GC-MS menunjukkan yield hidrokarbon setara fraksi diesel sebesar 38,18%. Analisa sifat fisik yang meliputi densitas dan viskositas menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan telah memenuhi standar yang ditetapkan oleh Dirjen Migas (densitas 0,84 gr/ml, viskositas kinematik 4,27 cSt).

Kata kunci: dekarboksilasi, minyak jarak pagar, Ca(OH)_2 , saponifikasi

Abstract

Decarboxylation reaction of *Jatropha curcas* oil with Ca(OH)_2 excess for hydrocarbon-diesel-like fuel production was conducted in this research. The reaction was carried out in cylindrical batch reactor with length and diameter 30 cm and 3 cm respectively at pressure 1 atm (atmospheric pressure). Variation of feed composition (*excess* Ca(OH)_2 0 – 200 % mol), saponification temperature (100 - 200 °C) and decarboxylation temperature (400 – 475 °C) was committed to achieve optimum condition resulting product with high conversion and yield. Reaction with *excess* Ca(OH)_2 100% mol, saponification and decarboxylation temperature 200 °C and 475 °C respectively, gave the biggest conversion of 65,44%. Liquid product analyzed with FTIR showed that ketone group was found but not carboxyl. It indicated that the decarboxylation reaction was successful. The GC-MS showed that the yield of hydrocarbon-diesel-like fuel was 38,18%. The physical analysis of density and viscosity showed that product has fulfilled Dirjen Migas's standard (density 0,84 gr/ml, kinematic viscosity 4,27 cSt).

Keywords: decarboxylation, *Jatropha curcas* oil, Ca(OH)_2 , saponification.

1. Pendahuluan

Adanya kekhawatiran akan kelangkaan bahan bakar minyak mendorong masyarakat dunia untuk mencari bahan bakar alternatif. Salah satunya adalah dengan penggunaan bahan

bakar nabati. Bahan bakar nabati perlu dikembangkan karena merupakan sumber energi terbarukan. Minyak jarak pagar merupakan salah satu bahan bakar nabati yang prospektif untuk dikembangkan. Jarak pagar relatif mudah

ditanam, toleransinya tinggi terhadap berbagai jenis tanah dan iklim serta produksi minyaknya tinggi.

Penggunaan minyak nabati sebagai bahan bakar khususnya diesel dapat melalui beberapa cara yaitu: penggunaan minyak nabati secara langsung, melalui pencampuran dengan pelarut dan mikroemulsi, reaksi transesterifikasi dan pirolisis/perengkahan. Penggunaan minyak nabati secara langsung memiliki beberapa kekurangan, antara lain minyak nabati memiliki viskositas yang lebih tinggi, volatilitas yang rendah dan adanya kereaktifan rantai hidrokarbon tak jenuh. Penggunaan mikroemulsi dan beberapa pelarut sebagai campuran minyak nabati dapat menurunkan viskositas, namun dapat menyebabkan masalah pada performa mesin seperti deposit karbon dan kontaminasi pelumas. Reaksi transesterifikasi juga dapat menurunkan viskositas, namun masih memiliki bilangan asam yang tinggi bila dibandingkan dengan diesel komersial (Demirbas, 2003; Ma dan Hanna, 1999).

Dibandingkan dengan beberapa cara di atas, pirolisis/perengkahan kelihatannya merupakan cara yang paling sederhana dan efisien. Pirolisis dapat menghasilkan hidrokarbon yang mirip dengan bahan bakar minyak seperti *gasoline* dan diesel. Seperti yang dilakukan Lima et al yang melakukan pirolisis minyak nabati untuk mendapatkan hidrokarbon setara diesel. Dan juga Chang CC yang mendapatkan Hidrokarbon mirip *crude oil* dari pirolisis minyak nabati dan sabun minyak nabati (Chang dan Wan, 1047; Lima dkk, 2004).

Reaksi dekarboksilasi berhubungan dengan pirolisis, dimana rantai hidrokarbon dipatahkan dan gugus karboksil dihilangkan. Reaksi dekarboksilasi dapat dilakukan dengan bantuan katalis logam seperti yang dilakukan oleh Snare et al, yaitu dengan katalis Pd/C untuk mendapatkan hidrokarbon C17 dari reaksi dekarboksilasi asam stearat (Snare dkk, 2006). Reaksi dekarboksilasi dapat juga dilakukan dengan menggunakan *soda lime*, yang senyawa penyusunnya terdiri dari kalsium hidroksida, natrium hidroksida, kalium hidroksida, dan air (The Decarboxylaton, n.d.).

Karena senyawa penyusun *soda lime* sebagian besar adalah kalsium hidroksida, maka dalam penelitian ini dilakukan reaksi dekarboksilasi minyak jarak pagar menggunakan kalsium hidroksida berlebih. Penggunaan kalsium hidroksida berlebih ini dimaksudkan agar pertama-tama terjadi reaksi saponifikasi antara minyak jarak pagar dengan kalsium hidroksida membentuk garam lemak (garam kalsium). Selanjutnya dengan kalsium hidroksida

yang berlebih, akan terjadi reaksi dekarboksilasi antara garam lemak dan kalsium hidroksida.

Masalah yang akan dikaji dalam penelitian ini adalah bagaimana keefektivan reaksi dekarboksilasi antara minyak jarak pagar dengan Ca(OH)_2 berlebih sehingga dihasilkan produk hidrokarbon setara fraksi *diesel*.

Tujuan dari penelitian ini yaitu untuk menentukan variabel kondisi operasi yang optimum dalam reaksi dekarboksilasi campuran minyak jarak pagar dan Ca(OH)_2 sehingga didapatkan produk hidrokarbon setara fraksi *diesel* dengan konversi dan yield setinggi-tingginya.

Penelitian ini dibatasi dengan beberapa parameter berikut: bahan baku yang digunakan adalah minyak jarak pagar, senyawa basa yang ditambahkan adalah Ca(OH)_2 , reaksi dilakukan pada tekanan atmosferik dan rentang temperatur antara 400-475 °C, dan reaksi dilakukan di dalam reaktor *batch* dengan panjang 30 cm dan diameter 3 cm.

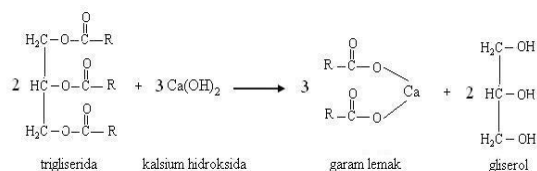
Dari hasil reaksi dekarboksilasi ini akan dihasilkan produk cair yang merupakan hidrokarbon rantai lurus dengan panjang rantai atom karbon antara 13-19. Hidrokarbon ini termasuk dalam fraksi diesel.

2. Teori Dasar

Reaksi Saponifikasi

Reaksi saponifikasi adalah hidrolisis suatu ester dalam kondisi basa untuk membentuk alkohol dan garam dari suatu asam karboksilat. Reaksi saponifikasi pada umumnya mengacu pada reaksi antara logam alkali (basa) dengan suatu minyak atau lemak untuk membentuk sabun.

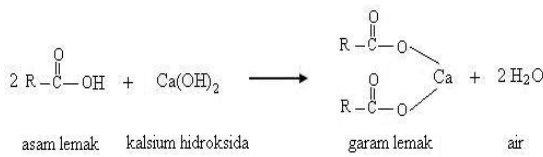
Dalam penelitian ini, akan direaksikan minyak jarak pagar yang senyawa penyusunnya berupa trigliserida, dengan basa kuat Ca(OH)_2 . Reaksi saponifikasi ini bertujuan untuk membentuk sabun (garam lemak) yang digunakan sebagai umpan untuk reaksi dekarboksilasi. Reaksi saponifikasi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Gambar 1. Reaksi Saponifikasi Trigliserida dengan Kalsium Hidroksida

Selain trigliserida, dalam minyak jarak pagar juga terkandung sejumlah kecil asam lemak bebas (*free fatty acid/FFA*). Asam lemak

bebas ini juga akan bereaksi dengan kalsium hidroksida menghasilkan garam kalsium dan air menurut reaksi berikut ini:



Gambar 2. Reaksi Asam Lemak dengan Kalsium Hidroksida

Garam kalsium hasil reaksi ini juga digunakan sebagai umpan untuk reaksi dekarboksilasi.

Reaksi Dekarboksilasi Menggunakan Soda Lime

Dekarboksilasi adalah penghilangan gugus karboksil (-COO-) dari suatu senyawa kimia dengan menghasilkan karbondioksida (CO₂). Dekarboksilasi dapat dilakukan secara termal, fotokimia, ataupun secara katalitik dengan bantuan katalis. Baik asam rantai terbuka maupun aromatik dapat mengalami reaksi dekarboksilasi.

Soda lime adalah campuran dari beberapa bahan kimia yang biasa digunakan di dalam lingkungan pernafasan tertutup. *Soda lime* dibuat dengan mencampurkan kalsium hidroksida ke dalam larutan natrium hidroksida yang terkonsentrasi dan kemudian memanaskannya sehingga terbentuk butir/bubuk putih.

Komponen utama penyusun soda lime adalah:

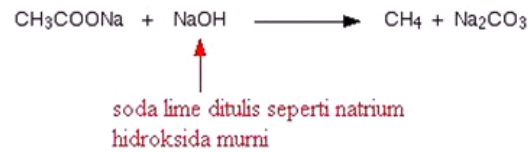
- Kalsium hidroksida, Ca(OH)₂ (sekitar 75%)
- Natrium hidroksida, NaOH (sekitar 3%)
- Kalium hidroksida, KOH (sekitar 1%)
- Air, H₂O (sekitar 20%)

Dalam dekarboksilasi menggunakan *soda lime*, gugus -COOH dari asam karboksilat maupun gugus -COONa dari garam asam karboksilat dihilangkan dan diganti dengan atom hidrogen.



Gambar 3. Reaksi Dekarboksilasi

Contoh: padatan garam natrium dari asam lemak dicampur dengan *soda lime* kemudian campuran tersebut dipanaskan, akan dihasilkan gas metana.



Gambar 4. Reaksi Dekarboksilasi Garam Natrium dengan Soda Lime

Reaksi ini juga dapat dilakukan untuk asam karboksilat, namun asam karboksilat tersebut harus dalam bentuk padatan. Sebagai contoh, benzena dapat dibuat dengan mereaksikan *soda lime* dengan padatan asam benzoat.



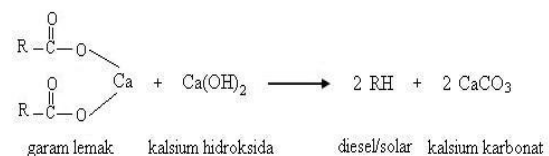
Gambar 5. Reaksi Dekarboksilasi Asam Benzoat dengan Soda Lime

Reaksi di atas dapat dibayangkan menjadi dua tahap reaksi. Pertama adalah reaksi antara asam benzoat dengan soda lime untuk menghasilkan natrium benzoat. Dan tahap selanjutnya adalah reaksi dekarboksilasi antara natrium benzoat dengan soda lime untuk membentuk benzena (The Decarboxylation, n.d.).

Reaksi Dekarboksilasi Menggunakan Kalsium Hidroksida

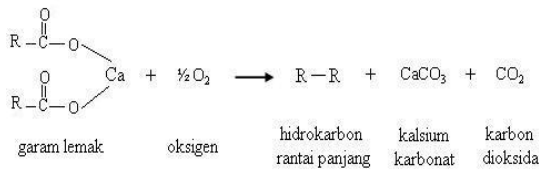
Penyusun utama *soda lime* adalah kalsium hidroksida. Oleh karena itu dalam penelitian ini akan dilakukan uji reaksi dekarboksilasi menggunakan kalsium hidroksida tanpa ada campuran dengan natrium hidroksida maupun kalium hidroksida. Sebagai umpan reaksi ini adalah garam lemak (sabun) hasil reaksi saponifikasi minyak jarak pagar dengan Ca(OH)₂. Selanjutnya garam lemak tersebut akan mengalami reaksi dekarboksilasi dengan Ca(OH)₂ yang dibuat berlebih. Dalam reaksi dekarboksilasi ini akan dihasilkan hidrokarbon rantai lurus dengan panjang atom karbon antara C13 – C19 yang merupakan fraksi diesel.

Reaksi dekarboksilasi yang terjadi adalah:



Gambar 6. Reaksi Dekarboksilasi Garam Kalsium dengan Kalsium Hidroksida

Reaksi dekarboksilasi ini dilakukan di dalam reaktor tanpa keberadaan oksigen (O₂). Oleh karena itu, sebelum terjadinya reaksi, ke dalam reaktor dialirkan gas nitrogen untuk menghilangkan udara dari dalam reaktor. Gas nitrogen merupakan gas yang sukar bereaksi (*inert*) sehingga tidak akan mengganggu jalannya reaksi dekarboksilasi. Jika di dalam reaktor terdapat oksigen, dimungkinkan akan terjadi reaksi yang tidak diharapkan yaitu terbentuknya hidrokarbon rantai panjang akibat bergabungnya dua alkil dari garam lemak seperti ditunjukkan dalam reaksi berikut ini:



Gambar 7. Reaksi Garam Kalsium dengan Oksigen

3. Eksperimental

Umpan yang akan digunakan pada penelitian ini adalah minyak jarak pagar dan Ca(OH)₂. Minyak jarak pagar dan Ca(OH)₂, setelah ditimbang kemudian dicampurkan dan diaduk hingga homogen di dalam *beaker glass*. Campuran inilah yang akan diumpankan ke dalam reaktor untuk terjadinya reaksi saponifikasi dan reaksi dekarboksilasi. Dalam penelitian ini akan dilakukan beberapa variasi umpan untuk mendapatkan kondisi yang optimum untuk menghasilkan *yield* yang tinggi. Variasi yang dilakukan adalah komposisi umpan stoikiometrik, komposisi umpan excess Ca(OH)₂ 50%, 100%, 150% dan 200% mol.

Rasio berat minyak dengan Ca(OH)₂ dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 1. Rasio Berat Minyak dengan Ca(OH)₂

Variasi Umpan	Rasio berat minyak dengan Ca(OH) ₂
Stoikiometrik	3,92
Excess Ca(OH) ₂ 50%	2,61
Excess Ca(OH) ₂ 100%	1,96
Excess Ca(OH) ₂ 150%	1,57
Excess Ca(OH) ₂ 200%	1,31

Perhitungan di atas dilakukan dengan asumsi berat molekul minyak jarak sebesar 870,8 gram/mol dan berat molekul Ca(OH)₂ sebesar 74 gram/mol.

Alat yang digunakan dalam uji reaksi dekarboksilasi ini adalah:

- 1) Reaktor
- 2) Pemanas/*furnace*

- 3) Tabung reaksi
- 4) Glass beaker 200 ml
- 5) Selang silikon

Reaktor yang digunakan berupa reaktor *batch*, terbuat dari *stainless steel* dengan ukuran diameter 3 cm dan panjang 30 cm. Sedangkan pemanas yang digunakan berupa pemanas listrik dengan daya maksimum 800 watt. Untuk mengetahui temperatur sistem reaksi, maka ditempatkan termokopel pada bagian tengah pemanas.



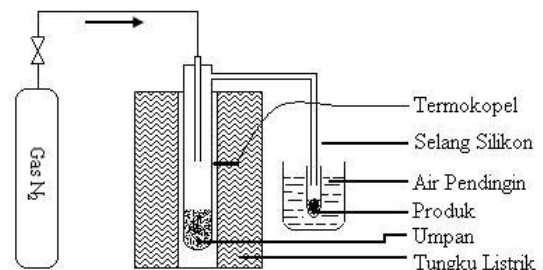
Gambar 8. Reaktor yang Digunakan untuk Uji Reaksi Dekarboksilasi

Prosedur penyusunan reaktor adalah sebagai berikut:

- 1) Mengisi reaktor dengan umpan (campuran minyak jarak pagar dan Ca(OH)₂)
- 2) Menutup reaktor dan kencangkan baut-bautnya.
- 3) Memasang reaktor ke sistem atau pada tempatnya.
- 4) Menyambungkan pipa nitrogen ke reaktor.
- 5) Memasang selang silikon sebagai tempat keluarnya produk.
- 6) Memasang tabung reaksi sebagai wadah untuk menampung produk cair reaksi.

Untuk lebih jelasnya skema susunan reaktor dapat dilihat pada gambar berikut:

Susunan Reaktor



Gambar 9. Skema Susunan Reaktor

Dalam uji reaksi dekarboksilasi ini, selain variasi umpan dilakukan juga variasi temperatur yaitu temperatur reaksi saponifikasi dan temperatur reaksi dekarboksilasi. Variasi temperatur dilakukan untuk mengetahui kondisi operasi yang optimum untuk menghasilkan *yield* yang tinggi.

Variasi yang dilakukan adalah sebagai berikut:

- Temperatur reaksi saponifikasi: 100, 150 dan 200 °C.
- Temperatur reaksi dekarboksilasi: 400, 425, 450 dan 475 °C.

Prosedur percobaan reaksi dekarboksilasi dapat dijelaskan sebagai berikut:

- 1) Mengisi reaktor dengan umpan.
- 2) Menyusun reaktor seperti terlihat pada gambar 9.
- 3) Mengalirkan gas nitrogen ke dalam sistem reaktor pada tekanan 1,0 bar untuk membersihkan reaktor dari udara luar.
- 4) Set suhu reaktor pada 100-200°C dan ditahan selama 20 menit untuk terjadinya reaksi saponifikasi.
- 5) Set suhu reaktor pada 400-475°C dan ditahan selama 90 menit untuk terjadinya reaksi dekarboksilasi.
- 6) Produk reaksi yang keluar ditampung dan kemudian ditimbang.
- 7) Mengalirkan gas nitrogen ke dalam sistem reaktor pada tekanan 2,5 bar untuk mengeluarkan produk yang masih tersisa di dalam reaktor.

Analisis Produk Hasil Reaksi

Ada tiga analisis yang akan dilakukan terhadap produk hasil reaksi, yaitu analisis jenis ikatan, analisis komposisi, dan analisis sifat fisik. Analisis jenis ikatan menggunakan FTIR. Analisis ini dilakukan untuk melihat dengan jelas gugus fungsi apa saja yang dimiliki oleh sampel yang dihasilkan dari proses reaksi dekarboksilasi, dan kemudian akan dibandingkan dengan gugus fungsi yang terdapat dalam minyak jarak pagar dan diesel komersial. Dari analisis ini dapat diketahui tingkat reaksi dekarboksilasi yang terjadi, yang dapat dilihat dari jumlah ikatan ester (gugus karboksil) yang terlepas dari kerangka ikatan.

Analisis komposisi menggunakan GC-FID. Analisis ini bertujuan untuk mengetahui secara kuantitatif senyawa-senyawa penyusun produk reaksi dekarboksilasi. Dengan demikian dapat diketahui *yield* dari hidrokarbon setara fraksi diesel. Bahan bakar fraksi diesel merupakan hidrokarbon dengan panjang rantai atom karbon C12-C20.

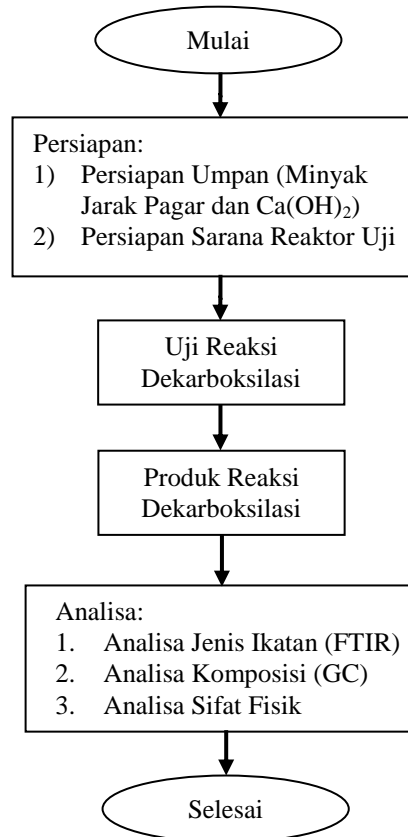
Sedangkan dalam analisis sifat fisik akan diukur dua parameter penting yaitu densitas dan viskositas. Selanjutnya nilai densitas dan viskositas ini akan dibandingkan dengan nilai densitas dan viskositas diesel komersial.

Sistem reaktor yang digunakan dalam penelitian ini ditunjukkan dalam gambar 10.



Gambar 10. Sistem Reaktor

Rencana diagram alir penelitian ini adalah sebagai berikut:



Gambar 11. Prosedur Penelitian

4. Hasil dan Pembahasan Produk Cair Reaksi Dekarboksilasi

Produk cair reaksi dekarboksilasi berwarna kuning agak kecoklatan, terdiri atas 3 komponen yang terpisah secara jelas, yaitu hidrokarbon, air dan gliserol.

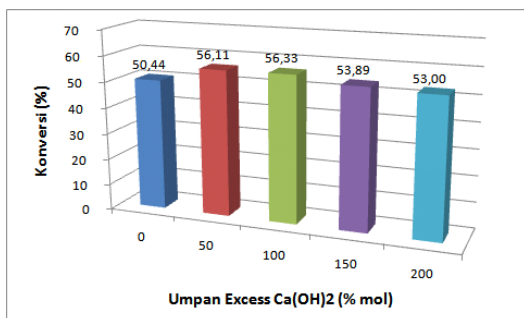


Gambar 12. Produk Cair Reaksi Dekarboksilasi

Air dan gliserol dapat dibedakan dari hidrokarbon karena keduanya tidak larut dalam hidrokarbon dan berada di bagian bawah botol disebabkan densitasnya yang lebih tinggi. Keberadaan air ini dapat diprediksi melalui reaksi yang ditunjukkan pada gambar 2. Sedangkan keberadaan gliserol telah ditunjukkan melalui reaksi pada gambar 1.

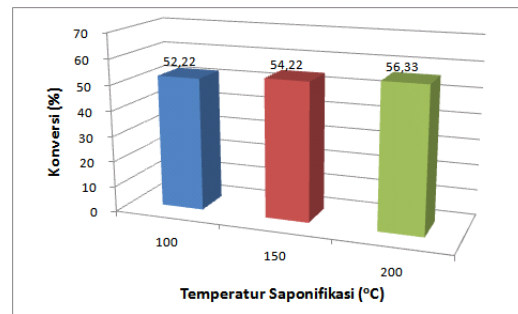
Produk Reaksi dengan Variasi Komposisi Umpan

Dalam variasi ini, temperatur reaksi saponifikasi dan temperatur reaksi dekarboksilasi dibuat tetap, yaitu 200°C untuk reaksi saponifikasi dan 450°C untuk reaksi dekarboksilasi. Berdasarkan gambar 13, penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pada umpan meningkatkan konversi sampai excess $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 100% mol. Namun, penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lebih lanjut ternyata menurunkan konversi. Pengaruh komposisi umpan ini ternyata kurang begitu signifikan karena konversi yang diperoleh tidak berbeda jauh. Komposisi umpan terbaik adalah excess $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 100% mol yang memberikan konversi sebesar 56,33%.



Gambar 13. Pengaruh Komposisi Umpan terhadap Konversi

Produk Reaksi dengan Variasi Temperatur Saponifikasi

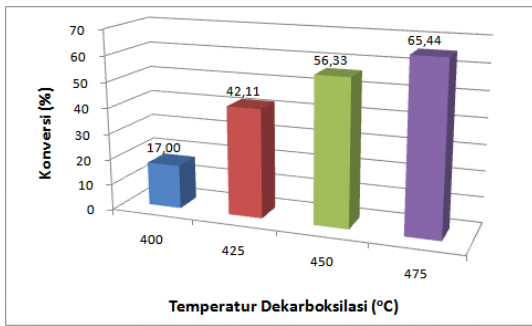


Gambar 14. Pengaruh Temperatur Saponifikasi terhadap Konversi

Dalam variasi temperatur saponifikasi, komposisi umpan dibuat tetap yaitu excess $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 100% mol, sedangkan temperatur reaksi dekarboksilasi 450°C. Berdasarkan gambar 14, semakin besar temperatur reaksi saponifikasi konversi juga semakin besar. Konversi terbesar diperoleh pada temperatur saponifikasi 200 °C yaitu 56,33 %. Konversi yang diperoleh dari variasi temperatur saponifikasi ini tidak jauh berbeda. Kenaikan konversinya hanya berkisar 2%. Hal ini menunjukkan bahwa variasi temperatur reaksi saponifikasi ini pengaruhnya tidak terlalu signifikan.

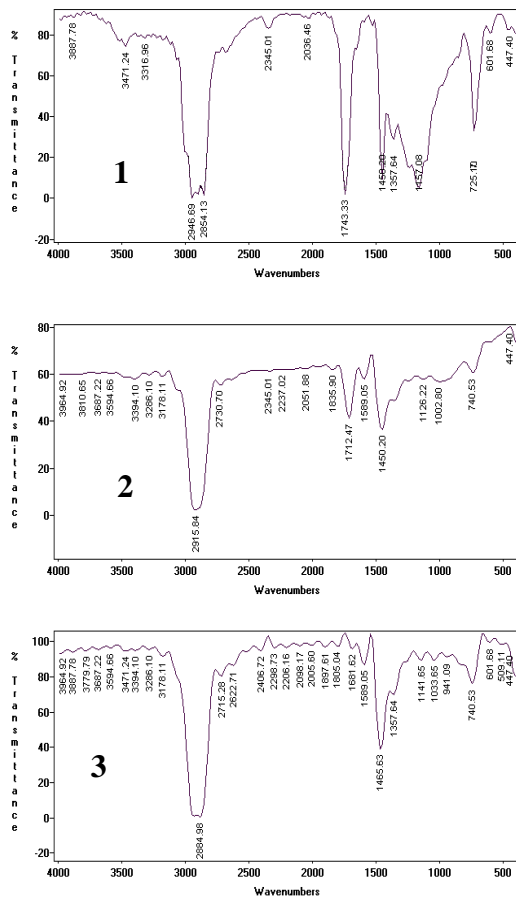
Produk reaksi dengan variasi temperatur dekarboksilasi

Dalam variasi temperatur reaksi dekarboksilasi, komposisi umpan yang digunakan adalah excess $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 100% mol, sedangkan temperatur reaksi saponifikasi 200°C. Dari gambar 15, ditunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur reaksi dekarboksilasi, konversi yang diperoleh juga semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa pada temperatur yang lebih tinggi reaksi dekarboksilasi berlangsung lebih sempurna. Seperti terlihat pada gambar 15, pengaruh temperatur dekarboksilasi sangat signifikan terhadap konversi yang diperoleh. Konversi terbesar diperoleh pada temperatur 475 °C yaitu 65,44 %.



Gambar 15. Pengaruh Temperatur Dekarboksilasi terhadap Konversi

Analisa FTIR



Gambar 16. Spektra FTIR (1) Minyak Jarak Pagar, (2) Hasil Reaksi Dekarboksilasi dan (3) Diesel Komersial.

Gambar 16.1 menunjukkan Spektra FTIR minyak jarak pagar. Berdasarkan gambar tersebut, gugus fungsi yang terdapat dalam minyak jarak pagar adalah gugus C–H uluran, C=O ester, C–O dan C–H tekukan. Gugus-gugus fungsi ini menunjukkan bahwa kandungan utama minyak jarak pagar adalah ester.

Gambar 16.2 menunjukkan spektra FTIR hasil reaksi dekarboksilasi. Dari gambar tersebut, spektra FTIR produk hasil reaksi dekarboksilasi berbeda dengan spektra FTIR minyak jarak pagar. Hal ini membuktikan telah terjadi reaksi yang menyebabkan perubahan senyawa yang terkandung di dalamnya.

Gugus fungsi yang terdapat dalam produk dekarboksilasi adalah C–H uluran, C=O keton, dan C–H tekukan. Gugus C=O dan C–O ester tidak terlihat pada spektra ini. Hal ini menunjukkan telah terjadi reaksi dekarboksilasi yang menghilangkan gugus karboksil (ester). Asam lemak penyusun trigliserida minyak jarak sebagian besar berupa asam lemak tak jenuh/memiliki ikatan rangkap. Namun dalam analisa FTIR ini tidak teridentifikasi adanya ikatan rangkap. Oleh karena itu dapat diprediksi telah terjadi reaksi hidrogenasi yang menjunjukkan ikatan rangkap tersebut.

Gambar 16.3 menunjukkan spektra FTIR diesel komersial. Spektra FTIR ini menunjukkan adanya gugus C–H uluran dan C–H tekukan. Senyawa alkena tidak terlihat dalam spektra ini. Tidak adanya gugus yang lain seperti gugus karboksil dan keton menunjukkan bahwa penyusun utama diesel komersial adalah senyawa alkana.

Spektra FTIR hasil dekarboksilasi memiliki kemiripan dengan spektra FTIR diesel komersial karena gugus fungsi yang dominan adalah gugus C–H. Perbedaannya hanya terdapat pada gugus keton yang dimiliki oleh hasil reaksi dekarboksilasi.

Analisa GC-FID

Dalam analisa GC-FID ini produk yang dianalisa adalah produk yang memiliki konversi terbesar. Tabel 2 menunjukkan komposisi senyawa hidrokarbon yang terkandung dalam produk cair reaksi dekarboksilasi.

Tabel 2. Persentase Senyawa Hidrokarbon dalam Produk Cair Reaksi Dekarboksilasi

Senyawa	Kandungan (% berat)
Heptana (C7)	0,74
Oktana (C8)	1,07
Nonana (C9)	1,01
Dekana (C10)	1,13
Undekana (C11)	1,58
Dodekana (C12)	4,29
Tridekana (C13)	2,72
Tetradekana (C14)	3,32
Pentadekana (C15)	4,83
Heksadekana (C16)	3,87
Heptadekana (C17)	6,71
Oktadekana (C18)	12,44

Nonadekana (C19)	5,92
Eikosana (C20)	14,24
Heneikosana (C21)	3,92
Dokosana (C22)	7,77
Trikosana (C23)	3,73
Tetrakosana (C24)	4,31
Pentakosana (C25)	8,01
Heksakosana (C26)	4,37
Heptakosana (C27)	2,53
Oktakosana (C28)	1,48
Total	100,00

Hasil analisa GC-FID menunjukkan bahwa produk cair reaksi dekarboksilasi terdiri atas senyawa hidrokarbon dengan panjang rantai atom karbon C7-C28. Padahal asam lemak penyusun trigliserida minyak jarak pagar yang merupakan sumber senyawa hidrokarbon, hanya memiliki panjang rantai atom karbon C14-C20. Dengan demikian, dapat diprediksi telah terjadi perengkahan dan penggabungan alkil asam lemak. Perengkahan akan membuat senyawa hidrokarbon menjadi lebih pendek sedangkan penggabungan alkil menyebabkan rantai karbon bertambah.

Dengan menganggap bahwa fraksi diesel terdiri atas hidrokarbon C12-C20, dari hasil analisa GC-FID ini diperoleh % berat fraksi diesel dalam produk cair reaksi dekarboksilasi sebesar 58,34%. Dengan memperhitungkan konversi produk cair reaksi dekarboksilasi sebesar 65,44%, maka *yield* hidrokarbon setara fraksi diesel yang diperoleh adalah 38, 18% menurut perhitungan berikut ini:

$$58,34\% \times 65,44\% = 38,18\% \quad (1)$$

Analisa Sifat Fisik

Analisa sifat fisik meliputi pengukuran densitas dan viskositas. Dari pengukuran ini diperoleh densitas produk cair reaksi dekarboksilasi sebesar 0,84 gr/ml atau 840 kg/m³. Densitas hasil reaksi dekarboksilasi ini telah memenuhi standar yang telah ditetapkan oleh Dirjen Migas, yang menetapkan densitas solar super adalah 820 – 860 kg/m³. Sedangkan dari pengukuran viskositas, diperoleh viskositas produk cair reaksi dekarboksilasi sebesar 4,27 cSt. Viskositas ini telah memenuhi standar yang ditetapkan oleh Dirjen Migas yang menetapkan viskositas solar super sebesar 2,0 – 4,5 cSt.

5. Kesimpulan

Penelitian ini menunjukkan bahwa hidrokarbon setara fraksi diesel dapat diperoleh melalui reaksi dekarboksilasi campuran minyak jarak pagar dengan Ca(OH)₂ berlebih.

Komposisi umpan terbaik untuk reaksi dekarboksilasi campuran minyak jarak pagar dengan Ca(OH)₂ adalah excess Ca(OH)₂ 100%. Variasi komposisi umpan pengaruhnya tidak begitu signifikan terhadap konversi produk cair yang diperoleh.

Semakin tinggi temperatur reaksi saponifikasi dan temperatur reaksi dekarboksilasi konversi hasil reaksi dekarboksilasi yang diperoleh semakin banyak. Pengaruh variasi temperatur saponifikasi tidak begitu signifikan terhadap konversi produk cair yang diperoleh. Namun variasi temperatur dekarboksilasi memberikan pengaruh yang sangat signifikan.

Analisa FTIR menunjukkan bahwa reaksi dekarboksilasi telah berhasil dilakukan karena produk cair reaksi dekarboksilasi tidak mengandung adanya gugus karboksilat dan ikatan rangkap.

Analisis sifat fisik menunjukkan bahwa densitas dan viskositas produk cair reaksi dekarboksilasi telah memenuhi standar yang ditetapkan oleh Dirjen Migas.

Daftar Acuan

- [1] Chang, CC & Wan SW. (1947). China's Motor Fuels from Tung Oil. *Journal of Ind. Eng. Chem.*, 39, 1543–1548.
- [2] Demirbas, Ayhan. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Journal of Energy Conversion and Management*, 44, 2093–2109.
- [3] Lima, Daniela G. et al., (2004). Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 987–996.
- [4] Ma, Fangrui., & Hanna, Millord A. (1999). Biodiesel production: a review. *Journal of Bioresource Technology*, 70, 1 – 15.
- [5] Snare, Mathias, et.al., (2006). Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Journal of Ind. Eng. Chem. Res*, 45, 5708 – 5715.
- [6] *The Decarboxylation of Carboxylic Acids and Their Salts.* (n.d.). <http://www.chemguide.co.uk>. diakses tanggal 10 April 2008.

SINTESIS BIODIESEL DARI MINYAK NABATI MELALUI RUTE NON ALKOHOL SECARA KONTINYU MENGGUNAKAN CANDIDA RUGOSA LIPASE

Heri Hermansyah, Rita Arbianti, Tania Surya Utami, Achmad Wafa
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok 16424 Tel. 7863515, 7863516
email: heri@chemeng.ui.ac.id

Abstrak

Candida rugosa yang telah diimmobilisasi pada support zeolit digunakan untuk menghasilkan biodiesel secara kontinyu dalam reaktor packed bed melalui rute reaksi non alkohol dengan mereaksikan metil asetat dan minyak nabati. Pada penelitian ini dilakukan uji aktivitas dengan memvariasikan laju alir dan jenis minyak nabati. Jenis minyak yang digunakan adalah minyak kelapa sawit, minyak kacang kedelai, minyak kelapa, minyak jagung, dan minyak canola. Uji stabilitas dilakukan untuk mengukur ketahanan biokatalis dalam reaksi ini. Konsentrasi reaktan dan produk diukur menggunakan HPLC. Hasil uji aktivitas menunjukkan bahwa pada laju alir 1 mL/jam diperoleh konversi biodiesel terbesar yaitu 91,12%, sedangkan untuk uji stabilitas konversi terbesar diperoleh dari minyak kelapa sawit yaitu 93,31%. Uji stabilitas menunjukkan bahwa biokatalis terimmobilisasi ini masih memiliki aktivitas yang bagus sampai 40 jam reaksi.

Kata kunci : Biodiesel, Minyak Nabati, Rute Non Alkohol, proses kontinyu

Abstract

Immobilized Candida rugosa using zeolit support was used to produce biodiesel continuously in packed bed reactor through non alcohol route by reacting methyl acetate and vegetable oil. Activity test was studied by varying the flowrate and type of vegetable oil. The vegetable oils used in this research are palm oil, soybean oil, coconut oil, corn oil, and canola oil respectively. Stability test was conducted to measure the endurance of the biocatalyst in the reaction. Concentration of the reactant and product was measured using HPLC. Activity test indicated that the largest conversion of 91,12% was obtained at flowrate of 1 mL/hour, whereas conversion stability test indicated that the largest conversion of 93,31% was obtained from palm oil. Stability test indicated that the immobilized biocatalyst still maintain activity after 40 hours.

Keyword : Biodiesel, vegetable oil, non alcohol route, continuous process

1. Pendahuluan

Salah satu sumber energi alternatif yang berpotensi adalah biodiesel yang merupakan bahan bakar alternatif untuk menggantikan bahan bakar mesin diesel. Teknologi pembuatan biodiesel adalah proses yang tidak rumit dan mudah dikembangkan. Biodiesel mempunyai beberapa kelebihan bila dibandingkan dengan bahan bakar mesin diesel. Kelebihan-kelebihan yang dimiliki biodiesel ditinjau sifatnya yang terbakar sempurna, tidak beracun, dan dapat

terdegradasi secara alami karena berasal dari bahan alam (Gerpen, 2006).

Bahan dasar pembuatan biodiesel berasal dari minyak nabati seperti minyak kedelai, minyak jarak, minyak zaitun, minyak kelapa (minyak goreng), dan minyak sayur lainnya (Ma, 1998). Pada minyak nabati ini, tersusun dari berbagai macam asam lemak (yang biasanya disebut trigliserida) yang bervariasi tergantung panjang dan tingkat kejenuhan ikatan (ikatan rangkap atau ikatan tunggal).

Pada umumnya produksi biodiesel dilakukan melalui reaksi transesterifikasi trigliserida (yang terdapat pada minyak nabati) dengan alkohol (umumnya metanol) menggunakan katalis basa (alkali). Namun, penggunaan katalis alkali ini mempunyai beberapa kelemahan diantaranya pemurnian produk yang bercampur homogen relatif sulit. Selain itu, katalis alkali tersebut akan bereaksi dengan trigliserida sehingga terjadi reaksi samping yaitu reaksi saponifikasi (penyabunan). Reaksi saponifikasi ini akan mengakibatkan proses pemisahan produk semakin sulit dan menurunkan rendemen sehingga biaya produksi meningkat. Untuk mengatasi masalah tersebut, maka diperlukan katalis yang tidak bercampur homogen dengan produk biodiesel dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik sehingga menghasilkan produk yang diinginkan (biodiesel) tanpa reaksi samping (Fukuda, 2001).

Penggunaan enzim lipase sebagai biokatalis untuk sintesis biodiesel memiliki prospek yang menguntungkan karena dapat memperbaiki kelemahan katalis alkali yaitu tidak bercampur homogen sehingga pemisahannya mudah dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik tanpa adanya reaksi samping yang tidak diinginkan. Selain kelebihanannya, penggunaan lipase sebagai katalis untuk sintesis biodiesel masih menyisakan masalah yang cukup besar. Lingkungan beralkohol seperti metanol menyebabkan lipase terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalisis menjadi buruk (Du, 2004). Untuk menyelesaikan masalah tersebut, dalam penelitian ini dilakukan sintesis biodiesel melalui rute non alkohol.

Pada sintesis biodiesel melalui rute non alkohol, metanol akan digantikan dengan metil asetat sebagai pengganti gugus metil. Penggantian ini diharapkan akan menjaga stabilitas dan aktivitas enzim selama berlangsungnya reaksi. Selain itu, produk samping dari reaksi rute non alkohol ini yang berupa triasetilgliserol mempunyai nilai ekonomi yang lebih tinggi bila dibandingkan produk samping reaksi alkohol yaitu gliserol (Du, 2004). Penggunaan biokatalis dan minyak goreng diharapkan mampu membuat sintesis biodiesel menjadi lebih layak secara ekonomis bila dibandingkan dengan proses konvensional (rute alkohol) (Watanabe, 2000).

2. Teori Dasar

Penggunaan katalis alkali menyisakan masalah dalam hal pemurnian produk sehingga diperlukan katalis heterogen dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik. Akhir-akhir ini, penelitian sintesis biodiesel menggunakan enzim lipase banyak dilakukan. Beberapa

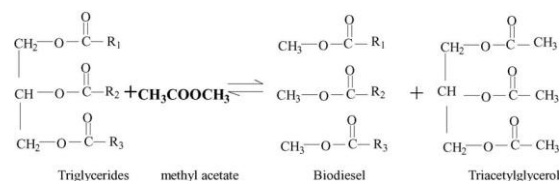
peneliti menggunakan lipase dari *Candida sp* (Shimada, 1999; Watanabe, 2000; Samukawa, 2000) *Pseudomonas sp* (Kaieda, 2001) dan *Rizhopus sp* (Kaieda, 1999).

Enzim lipase sebagai katalis untuk produksi biodiesel sangat menguntungkan karena mampu memperbaiki kelemahan katalis basa, yaitu:

1. Berbeda fasa dengan reaktan/produk baik dalam bentuk free atau terimobilisasi sehingga biokatalis dapat dipisahkan dengan mudah
2. Mampu mengarahkan reaksi secara spesifik tanpa adanya reaksi samping yang tak diinginkan seperti reaksi penyabunan

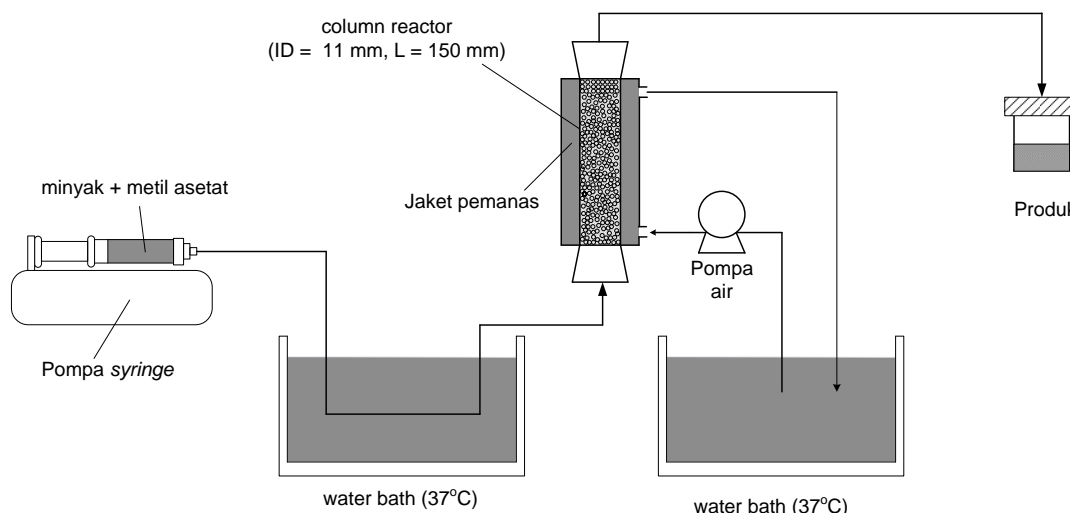
Selain kelebihanannya, penggunaan lipase sebagai katalis untuk sintesis biodiesel juga masih menyisakan masalah yang cukup besar. Lingkungan beralkohol seperti metanol menyebabkan lipase terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalisis menjadi buruk. Akibatnya biokatalis tersebut tidak bisa dipakai ulang. Hal ini mengakibatkan biaya produksi yang tinggi sehingga sintesis biodiesel menggunakan biokatalis belum bisa dilakukan secara komersial.

Untuk menyelesaikan masalah tersebut maka ditemukan teknologi baru yaitu sintesis biodiesel melalui rute non alkohol.



Gambar 1. Reaksi interesterifikasi minyak nabati melalui rute non alkohol (Du, 2004)

Dalam sintesis biodiesel rute alkohol, alkohol (metanol) berfungsi untuk mensuplai gugus alkil (metil). Sementara itu, dalam sintesis biodiesel melalui rute non alkohol, metanol dapat digantikan dengan metil asetat sebagai pengganti gugus metil. Penggantian alkohol dengan alkil asetat ini diharapkan mampu meningkatkan stabilitas enzim selama proses reaksi secara signifikan. Disamping itu, produk samping rute non alkohol ini yaitu triasetilgliserol mempunyai nilai jual yang lebih tinggi bila dibandingkan produk samping pada rute alkohol yaitu gliserol (Xu, 2004).



Gambar 2. Sistem reaktor untuk reaksi interesterifikasi menggunakan reaktor packed bed.

3. Metodologi

Bahan

Candida rugosa lipase dibeli dari Sigma-Aldrich. co.Ltd, Steinheim, Germany. Minyak yang dipakai dalam penelitian ini dibeli dari pasar lokal. Metil asetat dibeli dari Merck Schuchardt, Hohenbrunn, Germany bersifat murni dan telah dianalisa dengan kromatografi. Semua bahan dan pelarut dalam penelitian ini adalah murni dengan tingkatan analisis.

Imobilisasi Enzim Lipase

Membuat larutan lipase dengan memasukkan 0,4 gram serbuk lipase ke dalam 40 mL larutan *phosphate buffer*. Campuran ini diaduk dengan menggunakan magnetic stirrer pada 100 rpm selama 10 menit. Kemudian 6,51 gram zeolit yang telah dipreparasi dimasukkan ke dalam larutan lipase untuk diimmobilisasi selama 4 jam. Zeolit selanjutnya dipisahkan dari larutan lipase, dikeringkan dan siap dipakai.

Reaksi Interesterifikasi

Reaksi interesterifikasi dilakukan secara kontinyu dengan menggunakan reaktor packed bed yang telah diisi dengan lipase yang telah diimmobilisasi. Gambar 2 menunjukkan sistem yang digunakan untuk reaksi secara kontinyu. Kondisi operasi yang dipakai adalah suhu 37°C dan perbandingan mol antara minyak dengan dengan metil asetat adalah 1:12. Pada penelitian ini dilakukan dua percobaan, yaitu uji aktivitas dan uji stabilitas dari enzim lipase yang telah diimmobilisasi. Uji aktivitas dilakukan dengan memvariasikan laju alir untuk mengetahui kemampuan (aktivitas) dari biokatalis untuk menkonversi minyak menjadi biodiesel. Dari percobaan ini bisa dilihat seberapa besar kemampuan enzim lipase tersebut dapat

digunakan untuk menghasilkan konversi yang besar.

Uji stabilitas dilakukan dengan memvariasikan jenis minyak untuk mengetahui waktu pakai dari biokatalis pada masing-masing minyak. Dari percobaan ini bisa dilihat berapa lama atau seberapa kali enzim lipase tersebut dapat digunakan untuk menghasilkan konversi yang besar.

Analisa biodiesel

Larutan sampel diambil pada fasa minyak pada waktu interval tertentu. Kandungan metil ester pada campuran reaktan dan produk dianalisa dengan menggunakan sistem HPLC (L-6200A, Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan) yang dilengkapi dengan kolom C-18 (ukuran partikel 5,0 μm , i.d. 4,6 mm, panjang 0,15m, GL science, Inc., Tokyo, Japan) dan sebuah detector UV (L-4000, Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan) pada 205 nm.

Suhu kolom adalah 313 K. Metanol, isopropanol, dan heksana digunakan sebagai fasa penggerak, dan dialirkan pada 0,8 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ melalui kolom dengan teknik kemiringan. Software Microsoft Excel dan software lain digunakan untuk analisa data.

4. Hasil dan Pembahasan

Uji aktivitas

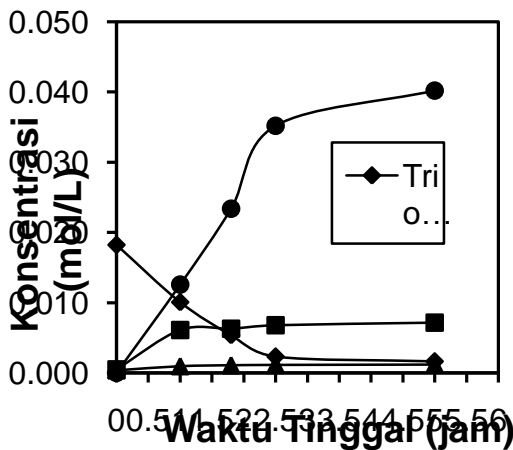
Untuk mengetahui pembentukan produk, maka dalam penelitian ini dilakukan variasi laju alir sehingga didapatkan jumlah konsentrasi biodiesel yang terbentuk dalam laju alir tertentu yang menunjukkan kinerja optimal dari enzim sebagai biokatalis. Laju alir yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1 mL/jam, 2 mL/jam, 4 mL/jam, dan 5 mL/jam. Dari variasi laju alir tersebut maka didapatkan waktu tinggal yang berbeda-beda. Semakin kecil laju alir yang

digunakan maka semakin besar waktu tinggal yang terjadi, begitu juga sebaliknya semakin besar laju alir maka waktu tinggal yang terjadi akan semakin kecil. Penggunaan laju alir yang besar juga mempunyai dampak yang serius terhadap biokatalis yang terimobilisasi di dalam reaktor. Semakin besar laju alir yang digunakan, maka semakin besar kemungkinan biokatalis yang terlepas dari supportnya (Hama, 2006). Hal ini disebabkan oleh semakin besarnya gaya gesek antara support dengan substrat sehingga menyebabkan katalis yang teradsorp pada permukaan *support* lepas.

Tabel 1. Waktu tinggal yang dihasilkan dari variasi laju alir

Laju Alir (mL/jam)	Waktu Tinggal (jam)
0	0
1	5
2	2,5
4	1,8
5	1

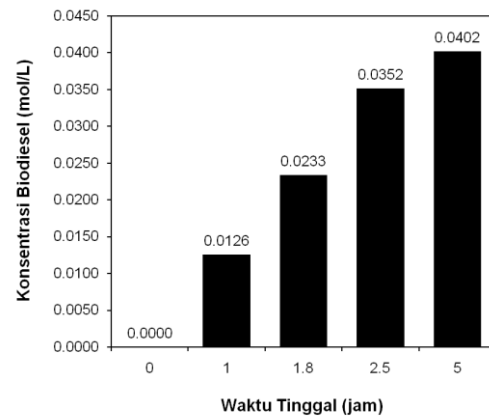
Gambar 2 adalah hasil dari reaksi interesterifikasi menggunakan minyak kelapa sawit dengan variasi laju alir.



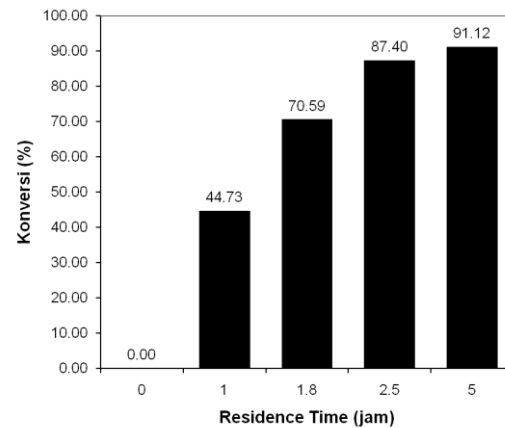
Gambar 3. Konsentrasi masing-masing komponen dalam reaksi sintesis biodiesel dengan substrat minyak kelapa sawit pada percobaan variasi laju alir (kondisi operasi yang digunakan, rasio mol reaktan = 1:12, T = 37 °C).

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa konsentrasi dari trioleat akan turun seiring meningkatnya waktu tinggal. Penurunan konsentrasi trioleat dikarenakan adanya sejumlah substrat yang membentuk menjadi biodiesel.

Peningkatan jumlah produk yang terbentuk terlihat dari meningkatnya konsentrasi biodiesel yang dihasilkan seiring bertambahnya waktu tinggal. Konsentrasi zat intermediet, dioleat dan monooleat, selama reaksi selalu rendah. Hal ini karena kedua zat intermediet tidak terakumulasi tetapi masing-masing langsung beraksi kembali untuk membentuk zat baru, yaitu monooleat dan triasetilgliserol.



Gambar 4. Konsentrasi biodiesel yang dihasilkan untuk masing-masing waktu tinggal (kondisi operasi yang digunakan, rasio mol reaktan = 1:12, T = 37 °C).



Gambar 5. Konversi dari masing-masing waktu tinggal (kondisi operasi yang digunakan, rasio mol reaktan = 1:12, T = 37 °C).

Gambar 3 dan Gambar 4 merupakan konsentrasi dan konversi dari tiap-tiap *residence time*. Berdasarkan Gambar 3 dan Gambar 4, terlihat bahwa konsentrasi biodiesel dan konversi terbesar adalah pada saat waktu tinggal 5 jam, yaitu mencapai 0,0402 mol/L dan 91,12%. Dengan kata lain waktu tinggal yang dibutuhkan untuk mensintesis biodiesel akan mempengaruhi produk yang dihasilkan. Waktu tinggal sangat berhubungan erat dengan besarnya laju alir yang

digunakan. Semakin besar laju alir yang digunakan maka waktu tinggal yang terjadi juga akan semakin menurun. Hal ini disebabkan karena semakin besar laju alir maka semakin cepat kontak antara katalis dengan substrat sehingga reaksi yang terjadi kurang optimal sehingga produk yang dihasilkan lebih sedikit.

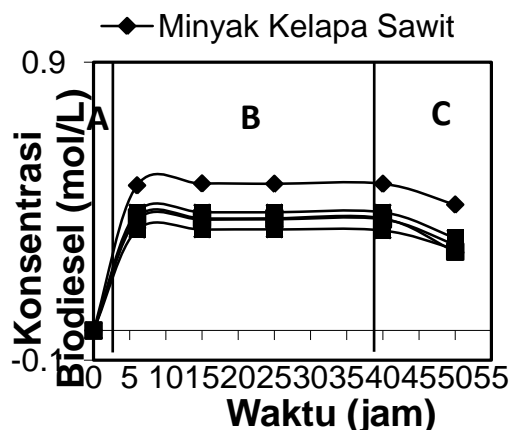
Uji Stabilitas

Pada percobaan ini dilakukan uji stabilitas dengan menggunakan enzim yang telah diimmobilisasi untuk mengetahui waktu pakai dari biokatalis. Dari percobaan ini dapat dilihat seberapa lama enzim lipase tersebut digunakan untuk menghasilkan konversi yang besar. Hal ini dilakukan untuk mengetahui kestabilan lipase yang terimmobilisasi dengan metode adsorpsi sebagai biokatalis dalam proses sintesis biodiesel.

Disamping itu tujuan utama dilakukannya pengujian stabilitas ini adalah untuk melihat apakah enzim tersebut dapat digunakan kembali dalam reaksi selanjutnya (*reuse*). Enzim yang dapat dipakai ulang inilah yang akan membedakannya dengan reaksi *free* enzim, dimana pada aplikasi *free* enzim, enzim yang dipakai akan ikut terbuang dan tidak bisa diregenerasi kembali, dan cenderung sulit dipisahkan dan mengotori produk akhir.

Dalam percobaan ini reaksi berlangsung pada reaktor *packed bed* melalui rute non alkohol, dengan memvariasikan minyak, yaitu minyak sawit, minyak jagung, minyak bunga canola, minyak kelapa, dan minyak kacang kedelai sebagai substrat, yang akan direaksikan dengan metil asetat sebagai pensuplai gugus alkil dalam reaksi interesterifikasi. Kondisi operasi yang digunakan pada variasi laju alir ini adalah perbandingan mol minyak terhadap metil asetat 1:12, suhu 37 °C, dan pada laju alir tetap yaitu 2 mL/jam.

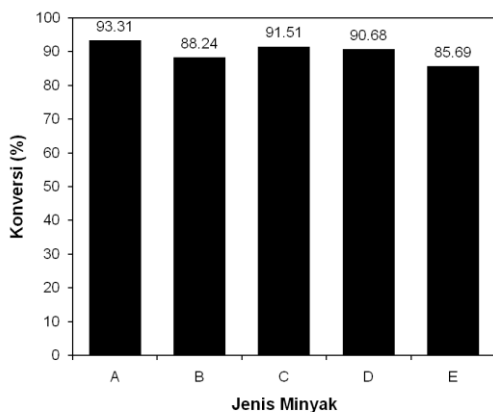
Untuk mengetahui pembentukan produk terhadap waktu, maka penelitian ini dilakukan dengan waktu reaksi 50 jam. Banyaknya jumlah konsentrasi biodiesel yang terbentuk dalam waktu tertentu juga dapat menunjukkan kinerja dari enzim sebagai biokatalis.



Gambar 6. Perbandingan konsentrasi biodiesel yang dihasilkan dari minyak kelapa sawit, minyak kacang kedelai, minyak jagung, minyak kelapa, dan minyak biji bunga canola. A merupakan fasa unsteady, B merupakan fasa steady, dan C merupakan fasa deaktivasi enzim. (Kondisi operasi, perbandingan rasio mol reaktan mol = 1:12, t = 50 jam, T = 37°C, laju alir = 2 mL/jam, residence time 2,5 jam)

Gambar 4 merupakan hasil uji stabilitas biokatalis selama 50 jam. Pada Gambar 4 dapat dilihat konversi reaktan dan produk terdapat 3 fase (Fatimah, 2008). Fase yang pertama disebut fase *unsteady* (fase belum stabil). Hal dapat dilihat pada waktu reaksi dari jam ke-0 sampai jam ke-6 (daerah A). Pada rentang waktu tersebut, konsentrasi biodiesel naik secara signifikan. Fase yang kedua adalah fase *steady* (fase kesetimbangan). Pada fase ini perubahan yang terjadi tidak terlalu signifikan bila dibandingkan dengan hasil pada rentang waktu berikutnya. Dari dari kurva-kurva tersebut terlihat bahwa titik kesetimbangan berada pada jam ke-6 karena setelah jam ke-6 perubahan konsentrasi semua komponen tidak terlalu signifikan. Fenomena ini disebabkan karena aktivitas lipase pada awal reaksi belum stabil sehingga membutuhkan waktu tertentu untuk mencapai aktivitas maksimumnya.

Bila dilihat pada kurva perbandingan produk biodiesel dari berbagai minyak, konsentrasi biodiesel yang dari jam ke-6 sampai jam ke-40 masih stabil (daerah B). Hal ini mengindikasikan bahwa kemampuan enzim untuk mengikat substrat masih sangat efektif dan belum mengalami penurunan. Fase yang ketiga adalah fase deaktivasi enzim (daerah C). Setelah jam ke-40, konsentrasi biodiesel yang dihasilkan mengalami penurunan yang signifikan. Pada saat inilah kinerja enzim sebagai biokatalis sudah terdeaktivasi, dimana enzim sudah tidak mampu lagi mengikat substrat dan enzim mengalami kejenuhan.



Gambar 7. Perbandingan konversi biodiesel yang dihasilkan menggunakan 5 jenis minyak berbeda pada saat $t = 40$ jam (kondisi operasi $T = 40$ °C, perbandingan mol minyak dengan metil asetat = 1:12, laju alir = 2 mL/jam, residence time 2,5 jam). Keterangan gambar: A.Minyak kelapa sawit, B.Minyak kacang kedelai, C.Minyak jagung, D.Minyak kelapa, E.Minyak biji bunga canola.

Bila kita melihat Gambar 5, konversi biodiesel yang dihasilkan pada masing minyak sangat bervariasi. Konversi terbesar yang dihasilkan adalah pada minyak kelapa sawit yaitu sebesar 93,31%.

5. Kesimpulan

Pada penelitian ini dilakukan 2 percobaan yaitu uji aktivitas dan uji stabilitas. Untuk uji aktivitas diperoleh konversi biodiesel terbesar pada laju alir terkecil. Hal ini menunjukkan semakin kecil laju alir yang digunakan semakin besar waktu tinggal yang terjadi sehingga kontak antara reaktan dengan semakin lama. Uji stabilitas untuk lipase terimmobilisasi dari sintesis biodiesel melalui rute non alkohol menunjukkan hasil bahwa sampai 40 jam reaksi, aktivitas biokatalis yang terimmobilisasi masih bagus. Konversi terbesar yang dihasilkan pada variasi minyak adalah pada minyak kelapa sawit yaitu sebesar 92,652%.

Daftar Pustaka

- [1] Du, W., Xu, Y., Liu, D., dan Zeng, J., (2004). "Comparative Study on Lipase-Catalyzed Transformation of Soybean oil for Biodiesel Production with Different Acyl Acceptors". *Journal of Molecular Catalyst B: Enzymatic* 30, hal. 125-129.
- [2] Fukuda, H., Kondo, A., and Noda, H., (2001). "Biodiesel Fuel Production by

Transesterification of oils". *J. Biosci. Bioeng.* 92, hal.405-416.

- [3] Gerpen, J. Van., (2006). " Biodiesel Production and Fuel Quality". Idaho: Biological and Agricultural Engineering, University of Idaho.
- [4] Halim, Siti Fatimah Abdul, Azlina Harun Kamaruddin, W.J.N. Fernando., (2008). "Continuous Biosynthesis of Biodiesel from Waste Cooking Palm Oil in a Packed Bed Reactor: Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Mass Transfer Studies". *Bioresource Technology* 100, hal. 710–716.
- [5] Hama,Shinji; et.al., (2006). "Biodiesel-fuel production in a packed-bed reactor using lipase-producing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles". *Biochemical Engineering Journal.* 34, hal. 273–278.
- [6] Kaieda, M., T. Samukawa , A. Kondo, Fukuda H., (2001). "Effect Methanol and Water Content on Production of Biodiesel Fuel from Plant Oil Catalyzed by Various Lipases in a Solvent Free System". *J. Biosci. Bioeng.* 91, hal. 12-15.
- [7] Ma, Fangrui, Hanna, Millford A., (1998). "Biodiesel production: a review". *Bioresource Technology*, 70, hal. 1-15.
- [8] Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., (1999). "Conversion of Vegetable oil to Biodiesel Using Immobilized *Candida Antartica* Lipase". *JAOCS* 76(7), hal. 789-793.
- [9] Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., Tominga, Y., (2000). "Continous Production of Biodiesel Fuel from vegetable oil Using Immobilized *Candida Antartica* Lipase". *JAOCS* 77(4), hal. 335-360.
- [10] Xu, Y., Wu, W., Liu, D. (2005). "Study on Kinetics of Enzymatic Interesterification of Triglycerides for Biodiesel Production with Methyl Acetate as the Acyl Acceptor". *Journal of Molecular Catalyst B: Enzymatic* 32, hal. 241-245.

EFEKTIVITAS KOMBINASI PROSES PERENDAMAN DENGAN AMONIAK DAN ASAM PADA PENGOLAHAN AWAL BIOMASSA SEBAGAI BAHAN MENTAH PEMBUATAN BIOETANOL

Tatang Hernas Soerawidjaja, Ronny Purwadi, Silvi Octavia
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Labtek X, Jl Ganesha 10, Bandung 40132
Email: silvioctavia@yahoo.com

Abstrak

Selulosa yang dimiliki oleh biomassa dapat digunakan sebagai bahan mentah pembuatan bioetanol dan menghindari persaingan dengan bahan pangan. Untuk itu selulosa diubah ke dalam bentuk monosakaridanya, yaitu glukosa dengan menggunakan enzim (proses sakarifikasi). Untuk memudahkan hidrolisis selulosa oleh enzim maka terlebih dahulu diproses melalui suatu pengolahan awal (pretreatment). Pengolahan awal yang dilakukan adalah kombinasi perendaman dengan menggunakan larutan amoniak dan larutan asam klorida encer, terhadap bahan lignoselulosa berupa tandan kosong kelapa sawit (TKS). Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa amoniak dapat dijadikan pelarut pada proses delignifikasi. Derajat delignifikasi TKS adalah pada kisaran 55 – 75 %. Sebagai tahap akhir dilakukan pengujian terhadap derajat kemudahan hidrolisis selulosa dalam bahan produk rendaman, menggunakan enzim selulase dengan aktifitas 0,396 FPU/ml. Hasilnya dibandingkan dengan hidrolisis selulosa dari kertas saring Whitman No.1 yang diberi perlakuan yang sama. Tanpa pretreatment hasilnya 14% glukosa yang terbentuk, sedangkan dengan satu jenis perlakuan saja memberikan hasil 28%, dan perendaman dengan amoniak yang dilanjutkan dengan hidrolisis asam mampu memberikan hasil 31 – 35 %.

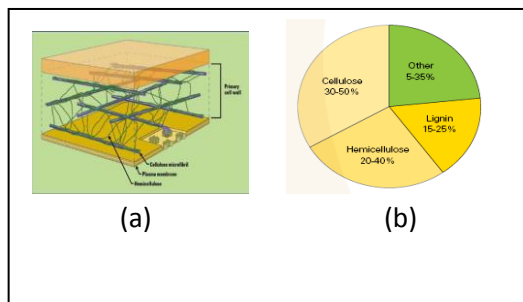
Kata kunci: *Pretreatment* biomassa, Derajat delignifikasi, Derajat kemudahan hidrolisis selulosa

1. Pendahuluan

Perkembangan penggunaan energi yang berbasis biomassa dipengaruhi oleh keinginan untuk mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar fosil, disamping sumber yang semakin berkurang juga emisi gas CO₂ yang besar sehingga dapat merusak lingkungan. Selain terbarukan dan ramah lingkungan, bahan baku energi ini mudah dijumpai di Indonesia. Posisi Indonesia sebagai negara berkembang dengan wilayah yang luas juga menjadi faktor pendukung perkembangan energi berbasis biomassa. PBB dalam laporannya

pada tahun 2006 menerangkan bahwa penerapan bahan bakar hayati (BBH) di negara berkembang sangat penting karena memiliki potensi untuk mengurangi kemiskinan, menciptakan pembangunan berkelanjutan, mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar minyak dan meningkatkan akses terhadap bahan bakar modern (Walter et al., 2007). Salah satu sumber energi berbasis biomassa yang sedang ramai dikembangkan adalah bioetanol dengan kadar di atas 99,5%, yang penggunaannya dicampur dengan bensin dan disebut dengan gasohol.

Biomassa memiliki komponen energi terbesar yaitu lignoselulosa, tersusun atas selulosa, hemiselulosa, dan lignin, yang saling terikat erat membentuk satu kesatuan. Lignoselulosa tersusun dari mikrofibril-mikrofibril selulosa yang membentuk kluster-kluster, dengan ruang antar mikrofibril terisi dengan hemiselulosa, dan kluster-kluster tersebut terikat kuat menjadi satu kesatuan oleh lignin sehingga tidak mudah untuk ditembusi oleh air ataupun enzim (Soerawidjaja. and Z.I.E.Amiruddin, 2007).



Gambar 1 Struktur lignoselulosa dalam dinding sel kayu, (a) dinding sel sederhana (Houghton et al., 2006), (b) komposisi umum komponen dalam lignoselulosa (Lee et al., 2007).

Komponen selulosa dan hemiselulosa dapat difermentasi menjadi bioetanol menggunakan mikroorganisme yang sesuai, dengan terlebih dahulu di hidrolisis oleh enzim (proses sakarifikasi) menjadi monomer-monomernya. Untuk memudahkan hidrolisis tersebut maka komponen-komponen lignoselulosa harus dipisahkan melalui suatu pengolahan awal (*pretreatment*), sehingga ketiga komponen lignoselulosa dapat dimanfaatkan secara terpisah dan maksimal. Penelitian-penelitian tentang *pretreatment* ini terus dikembangkan, karena dengan memberikan perlakuan awal ini dapat meningkatkan konversi komponen tersebut, terutama selulosa, dibandingkan tanpa *pretreatment*.

Ada beberapa cara pengolahan awal yang sudah dikenal luas, baik secara fisika maupun kimia. Secara fisika, penggilingan merupakan teknik yang paling banyak digunakan, namun teknik ini membutuhkan waktu yang panjang, energi yang besar, dan proses yang sangat mahal. *Steam explosion* lebih efektif dibandingkan penggilingan, tetapi membutuhkan energi yang sangat besar terutama dalam proses pembuatan *steam*. Secara kimia, pengolahan awal biasanya menggunakan asam atau basa kuat. Proses ini juga mahal dan sulit untuk keperluan *recovery* bahan (Wyman, 1996).

Pengolahan lain yang sering dibicarakan adalah menggunakan *Ammonia Fiber Explosion* (AFEX) yang dilakukan pada temperatur rendah, tetapi pada tekanan yang tinggi. Dimana efisiensi dari pengolahan ini akan semakin meningkat dengan meningkatnya tekanan proses. Dapat juga digunakan berbagai macam pelarut seperti pada proses organosolv, tetapi harga pelarutnya cukup mahal dan harus dilakukan pada peralatan bertekanan tinggi, maka proses ini akan memerlukan biaya yang besar (Wyman, 1996).

Oleh karena masing-masing *pretreatment* yang telah dibicarakan diatas masih mempunyai kelemahan-kelemahan, maka perlu dikembangkan suatu proses yang mampu menjawab semua kelemahan tersebut. Diharapkan proses ini dapat dilakukan pada keadaan ruang, terutama dapat diterapkan di Indonesia, tidak membutuhkan energi dan biaya yang besar, dan mudah dalam *recovery* bahan sehingga dapat digunakan kembali. Cao dkk (1996) melaporkan suatu metoda *pretreatment* baru, yaitu dengan cara perendaman dengan larutan NH_4OH pada kondisi ruang untuk memisahkan lignin, kemudian

dilanjutkan dengan hidrolisis hemiselulosa menggunakan asam klorida. Dengan demikian masing-masing komponen lignoselulosa terpisahkan dengan mudah, dan pelarutnya dapat diambil kembali. Padatan sisa berupa selulosa selanjutnya disakarifikasi dan difermentasi sehingga menghasilkan alkohol. Proses ini disebut proses $NH_3/HCl/SSF$ (Cao et al., 1996). Menurut Cao dkk (1996) proses ini sangat ekonomis dan sangat efektif untuk memudahkan hidrolisis selulosa menggunakan enzim selulase.

Cao dkk (1996) menggunakan tongkol jagung sebagai biomassa yang dikenai proses pengolahan awal diatas. Mengingat bahwa masing-masing biomassa mempunyai karakteristik yang berbeda antara satu dan yang lainnya, oleh karena itu dilakukan kajian tentang pemakaian metoda ini dengan menggunakan tandan kosong sawit (TKS) sebagai biomassa, dengan mengingat bahwa TKS merupakan limbah terbesar di Indonesia, setelah terlebih dahulu memverifikasi hasil yang diperoleh Cao dkk. Hal ini dimaksudkan untuk melihat sejauh mana keberhasilan proses Cao, terhadap tandan kosong sawit ini.

2. Material dan Metoda

2.1. Material

Tandan kosong sawit (tks) diambil dari Serang, Banten. Sebelumnya diberikan perlakuan awal yaitu pencucian menggunakan air suling untuk menghilangkan debu-debu yang melekat pada sampel, dan selanjutnya dikeringkan dengan menggunakan oven pada temperatur $50^{\circ}C$ selama ± 24 jam. Sampel yang telah dikeringkan siap untuk diproses, setelah sebelumnya dipotong-potong dengan ukuran ± 5 cm.

Tongkol jagung yang digunakan untuk memverifikasi hasil yang diperoleh Cao, dkk, diambil dari daerah Cicalengka, Kabupaten Bandung, Jawa Barat. Sampel ini juga diberi perlakuan yang sama yaitu pencucian dan pengeringan, tetapi ukuran sampel yang digunakan adalah ± 3 mm (5 dan 6 mesh).

2.2. Analisa Komposisi

Komposisi bahan mentah berupa tandan kosong sawit dan tongkol jagung dianalisis terlebih dahulu terutama kandungan selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Analisis ini dilakukan di Balai Besar Pulp dan Kertas, Bandung. Hasil analisisnya adalah sebagai berikut:

Tabel 1. Analisis komposisi bahan mentah

No.	Keterangan	Tongkol Jagung (% b)	TKS (% b)
1	Air	8,33	9,29
2	Hemiselulosa	31,93	22,03
3	Selulosa	33,78	31,80
4	Lignin	11,60	17,79
5	Abu	2,09	11,30

2.3. Metoda

Perendaman dengan Amoniak:

Bahan mentah (tandan kosong sawit dan tongkol jagung) sebanyak 20 gram direndam dalam 500 ml 2,9 M NH_4OH menggunakan gelas piala berukuran 1 liter dan ditutup dengan kertas *alluminium foil*, selama 24 jam pada kondisi ruang. Setelah selesai perendaman, bahan disaring. Filtrat berupa larutan NH_4OH yang mengandung lignin kemudian dievaporasi (proses penguapan) pada kondisi vakum, sehingga larutan NH_4H akan terpisah dari lignin. Dan residu berupa bahan yang telah kehilangan lignin (*delignified*

materials) selanjutnya dicuci menggunakan air suling hingga netral. Besarnya persentase berat yang berkurang setelah proses ini dibandingkan dengan persentase lignin bahan mentah dinyatakan sebagai derajat delignifikasi.

Hidrolisis Asam (HCl):

Delignified materials kemudian diberi perlakuan dengan 0,3 M HCl pada temperatur 98 – 100 °C selama 1 jam. Hal ini dimaksudkan untuk memisahkan hemiselulosa dari bahan. Setelah itu bahan kembali disaring dan dicuci hingga netral untuk menghilangkan sisa asam pada bahan selulosa yang tertinggal (residu).

Hidrolisis Enzim:

Residu bahan berupa padatan selulosa sebanyak 2 gram kemudian dihidrolisis dengan enzim selulase dengan aktifitas 0,396 FPU/ml dalam erlenmeyer 200 ml. Kondisi yang digunakan adalah pada temperatur 50°C dan pH 4,8 selama 48 jam.

Analisis Kadar Glukosa:

Glukosa yang diperoleh setelah perlakuan hidrolisis enzim selanjutnya dianalisis dengan menggunakan metoda Shaffer-Somogyi. Hal ini dinyatakan sebagai derajat kemudahan hidrolisis selulosa.

3. Hasil dan Pembahasan

Pemakaian tongkol jagung sebagai bahan baku dimaksudkan untuk memverifikasi penelitian yang dilakukan oleh Cao (1996). Oleh karena itu tongkol jagung hanya dikenai perlakuan dengan menggunakan amoniak pada konsentrasi 2,9 M (5% berat). Hal ini disebabkan karena perendaman dengan amoniak 2,9 M sudah memberikan hasil yang maksimal dan juga sesuai dengan apa yang diperoleh Cao.

Untuk tandan kosong sawit (tk) derajat delignifikasi yang diperoleh disarikan pada Tabel 2. Dengan pemakaian 2,9 M larutan amoniak lignin yang terlarut hanya 50 – 55 %. Hal ini menunjukkan bahwa hanya setengah dari kandungan lignin yang ada pada bahan mampu dilarutkan oleh pelarut. Untuk itu perlu dilakukan suatu tindakan yang dapat meningkatkan hasil perolehan. Secara teoritis, untuk meningkatkan hasil perolehan dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya ialah dengan meningkatkan konsentrasi pelarut dan/atau dengan pemanasan.

Tabel 2. Derajat delignifikasi TKS

No.	Konsentrasi Amoniak	Derajat Delignifikasi
1	2,900 M	50 – 55 %
2	4,542 M	65 – 70 %
3	5,083 M	65 – 70 %
4	5,624 M	40 – 50 %

Hasil-hasil yang diperoleh tersebut menunjukan bahwa konsentrasi amoniak 4,542 M (8% berat) dan 5,083 M (9% berat) memberikan hasil yang tertinggi yaitu 65 – 70 % lignin terikat pada pelarut. Namun hasil ini belum semaksimal seperti pada tongkol jagung. Kemungkinan besar adalah diakibatkan oleh struktur ligninnya yang berbeda dari struktur lignin yang ada pada tongkol jagung. Secara fisik kita dapat melihat bahwa TKS berupa serat yang cukup keras, karena itu struktur masing-masing komponennya berbeda dengan struktur pada tongkol jagung. Tetapi dalam penelitian ini tidak dilakukan analisa terhadap struktur ligninnya.

Dengan penggunaan konsentrasi yang lebih tinggi (5,624 M ≈ 10% berat) perolehan lignin justru berkurang. Penurunan hasil ini memerlukan kajian lebih lanjut, terutama terhadap struktur lignin

Hidrolisis asam menggunakan asam klorida encer (HCl 0,3 M), dimaksudkan untuk memisahkan hemiselulosa yang ada pada bahan lignoselulosa. Hemiselulosa juga bernilai ekonomis yang tinggi, dimana hemiselulosa dapat difermentasi menjadi alkohol, dirubah menjadi furfural, dan ksilosa pada hemiselulosa dapat dijadikan ksilitol, zat yang bermanfaat bagi tubuh.

Hidrolisis asam dilakukan pada temperatur 98 – 100 °C dan tekanan 1 atm selama 1 jam. Hasilnya dilaporkan dalam Tabel 3.

Tabel 3 memperlihatkan bahwa tongkol jagung yang dihidrolisis memberikan hasil yang maksimal. Hal ini diakibatkan oleh pemisahan lignin yang besar ($\pm 90\%$), sehingga asam klorida lebih mudah menghidrolisis hemiselulosa yang sudah terbebas dari lignin.

Tabel 3. Derajat hidrolisis menggunakan HCl 0,3 M

Bahan	Pelarut Basa	Derajat Hidrolisis
Tongkol jagung	Amoniak 2,9 M	> 99%
TKS	Amoniak	
	- 2,9 M	> 90%
	- 4,542 M	> 80%
	- 5,083 M	> 80%
	- 5,624 M	> 80%

Pada TKS nilainya bervariasi atau secara umum dapat disimpulkan proses ini hanya mampu menghidrolisis hemiselulosa dengan kisaran nilai > 80%. Hal ini disebabkan oleh kemampuan pelarut basa yang tidak optimal dalam melarutkan lignin yang membebat hemiselulosa dan selulosa. Maksudnya didalam serat TKS masih mengandung lignin yang cukup besar, yang diperkirakan akan menghambat proses-proses yang

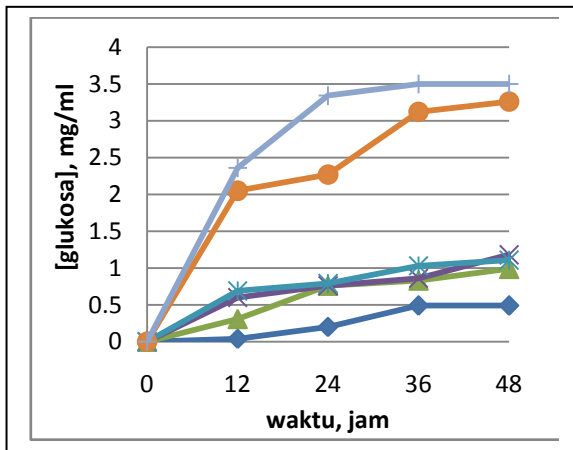
akan dilakukan selanjutnya terhadap serat TKS tersebut.

Secara fisik TKS yang telah direndam dengan basa dan kemudian dilanjutkan dengan hidrolisis asam, seratnya menjadi lebih rapuh. Sehingga ukuran bahan menjadi lebih kecil dan luas permukaan bahan yang akan kontak dengan enzim menjadi lebih besar, yang berarti dapat lebih mempermudah proses kerja dari enzim dalam menghidrolisis bahan tersebut.

Hidrolisis enzimatik dimaksudkan untuk menguji keefektifan proses-proses yang telah dilakukan sebelumnya (*pretreatment*) untuk memperoleh glukosa melalui hidrolisis selulosa oleh enzim. Disini digunakan enzim *cellulase*, yang merupakan suatu jenis enzim yang kompleks, yang mengandung endo 1-4- β -glukanase, exo 1-4- β -glukanase, dan β -glukosidase (*cellobiase*) (Chaplin, 2004).

Sebelum hidrolisis enzimatik terlebih dahulu dilakukan uji aktifitas terhadap. Hidrolisis ini dilakukan selama 48 jam pada temperatur 50°C dan pH 4,8. Tidak semua hasil perlakuan awal yang dikenai hidrolisis enzim. Disini sampel yang digunakan hanyalah sampel dengan tanpa perlakuan, hanya satu perlakuan saja, dan sampel dengan kedua perlakuan pada konsentrasi 2,9 M dan 4,542 M.

Pengujian kadar glukosa dilakukan pada empat titik yakni pada jam ke-12, 24, 36, dan 48. Penentuan kadar glukosa yang terbentuk dilakukan dengan menggunakan metode Shaffer-Somogyi. Hasilnya ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hidrolisis enzimatis tongkol jagung dan TKS pada berbagai proses *pretreatment* dibandingkan dengan kertas saring

(—♦— Tanpa treatment, —▲— NH₃ 4,542 M, —×— NH₃ 2,9 M+HCL, —*— NH₃ 4,542 M+HCL, —●— Tongkol Jagung, —+— Filter Paper)

Kertas saring yang digunakan adalah kertas saring Whitman No. 1 dan dalam hal ini dijadikan pembanding, karena kertas saring dianggap sebagai selulosa murni. Dalam waktu 48 jam, enzim hanya mampu menghasilkan 3,5 mg/ml glukosa dari kertas saring tersebut. Ini diakibatkan oleh aktifitas enzim yang sangat kecil (0,396 FPU/ml).

Secara umum dapat disimpulkan bahwa dengan dilakukannya *pretreatment* pada bahan yang mengandung lignoselulosa, dapat mempermudah hidrolisis enzimatis dalam merubah selulosa menjadi glukosanya. Dari Gambar 2 terlihat bahwa tongkol jagung memberikan

hasil kadar glukosa yang mendekati nilai kertas saring (3,26 mg/ml), artinya setelah *pretreatment* dilakukan terhadap tongkol jagung maka kandungan terbesar yang dimilikinya hanyalah selulosa. Dan membuat enzim lebih mudah menghidrolisis selulosa tersebut menjadi monomer glukosanya.

Tetapi pada TKS hasilnya tidak seperti yang diharapkan, dimana enzim hanya mampu menghidrolisis sedikit selulosa. Ini mungkin saja disebabkan oleh beberapa hal:

(a) Penghilangan lignin (delignifikasi) yang tidak maksimal

(b) Aktifitas enzim yang kecil

Bagaimanapun juga *pretreatment* mampu meningkatkan kadar glukosa yang diperoleh setelah enzimatis, jika dibandingkan tanpa perlakuan.

Karena kertas saring dianggap mewakili selulosa 100%, maka hasil perolehan glukosa dari kertas saring dijadikan pembanding untuk mengukur derajat kemudahan hidrolisis enzimatis terhadap tongkol jagung dan TKS, baik yang telah diberi perlakuan awal ataupun tanpa perlakuan awal. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 4, dimana tongkol jagung memberikan hasil yang jauh lebih tinggi dibandingkan TKS dengan berbagai macam perlakuan. Namun dari sini juga terlihat bahwa dengan memberikan perlakuan awal, maka enzim akan lebih mudah menghidrolisis selulosa dibandingkan tanpa perlakuan.

Tabel 4. Derajat kemudahan hidrolisis selulosa

	Derajat Kemudahan Hidrolisis Selulosa (dibandingkan dengan kertas saring) %
Tandan Kosong Sawit	
Tanpa treatment	14,00
NH ₃ 4,542 M	28,29
NH ₃ 2,9 M + HCL	33,71
NH ₃ 4,542 M + HCL	31,71
Tongkol Jagung	93,14
Kertas saring	100,00

4. Kesimpulan

Dari uraian diatas dapat disimpulkan beberapa hal, yaitu:

1. Amoniak dapat digunakan sebagai pelarut pada proses pemisahan lignin dari biomassa, khususnya tongkol jagung dan tandan kosong sawit. Tetapi untuk tandan kosong sawit hasil belum maksimal sehingga membutuhkan kajian lebih lanjut.
2. Biomassa yang telah diberi perlakuan awal berupa perendaman dengan basa dan hidrolisis asam, lebih mudah dihidrolisis oleh enzim dan memberikan hasil glukosa yang lebih tinggi dibanding tanpa perlakuan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Cao, N.J., Krishnan, M.S., Du, J.X., Gong, C.S., Ho, N.W.Y., Chen, Z.D., Tsao, G.T., 1996. Ethanol Production From Corn Cob Pretreated By The Ammonia Steeping Process Using Geneticakky Engineered Yeast. *Biotechnology Letters*, 18, 1013 - 1018.
- [2]. Chaplin, M., 2004. Glucose from Cellulose. *London South Bank University, Faculty of Engineering, Science and The Built Environment*.
- [3]. Houghton, J., Weatherwas, S., Ferrel, J., 2006. Breaking to Biological Barriers to Cellulosic Ethanol: A Joint Research Agenda.
- [4]. Lee, D., Owens, V.N., Boe, A., Jeranyama, P., 2007. Composition of Herbaceous Biomass Feedstock. In: N.C.S.G. Center (Ed.) South Dakota State University.
- [5]. Soerawidjaja, T.H., Z.I.E.Amiruddin, A., 2007. Mengantisipasi Pemanfaatan Bahan Lignoselulosa Untuk Pembuatan Bioetanol : Peluang dan Tantangan. Seminar Nasional Diversifikasi Sumber Energi Untuk Mendukung Kemajuan Industri Dan Sistem Kelistrikan Nasional, UNS – Surakarta.
- [6]. Walter, A., Cale, F.R., Bolzan, P.D., Piacente, E., Borgeds, K., Cunha, 2007. Market Evaluation : Fuel Ethanol. *IEA Bioenergy*.
- [7]. Wyman, C.E., 1996. Handbook On Bioethanol; Production and Utilization. Taylor & Francis, Washington, DC.

PENGARUH PERBANDINGAN BERAT SOLID DAN WAKTU REAKSI TERHADAP GLUKOSA TERBENTUK PADA HIDROLISIS BONGGOL PISANG UNTUK PEMBUATAN BIOETANOL

Sri Rahayu Gusmarwani

Grup Riset Energi Biofuel, STTNAS Yogyakarta
Jl. Babarsari Depok Sleman Yogyakarta 55281
gusmarwani@yahoo.com

M. Sri Prasetyo Budi

Grup Riset Energi Biofuel, STTNAS Yogyakarta
Jl. Babarsari Depok Sleman Yogyakarta 55281

Wahyudi Budi Sediawan

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UGM Yogyakarta
Jl. Teknik Utara Bulak Sumur Yogyakarta

Muslikhin Hidayat

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UGM Yogyakarta
Jl. Teknik Utara Bulak Sumur Yogyakarta

Abstrak

*Bioetanol adalah salah satu bentuk energi terbarukan yang masih terus dikembangkan sampai saat ini. Sumber energi bioetanol dapat berasal dari tanaman perkebunan pertanian, hutan atau bahkan limbah, baik limbah domestik maupun limbah pertanian yang jarang dimanfaatkan seperti bonggol pisang. Jumlah produksi bonggol pisang di Indonesia mencapai 107.500 ton per tahun. Selulosa yang terkandung dalam bonggol pisang mencapai 58,89% dapat diubah menjadi etanol melalui proses biologi dan kimia (biokimia). Untuk mengubah selulosa menjadi glukosa (gula) diperlukan proses hidrolisis dengan bantuan asam, misalnya asam sulfat (H_2SO_4), sedangkan untuk mengubah gula menjadi bioetanol dipergunakan enzim *saccharomyces cereviceae*. Dalam makalah ini disampaikan pengaruh perbandingan berat solid dan waktu hidrolisis terhadap glukosa yang terambil pada reaksi hidrolisis untuk mengubah selulosa pada bonggol pisang menjadi glukosa yang dilakukan pada suhu $120^{\circ}C$. 1000mL aquades dan 10 mL larutan asam sulfat pekat ditambahkan pada solid dengan perbandingan (solid:air) yang bervariasi dari 1:6.25, 1:5.88, 1:5.55, 1:5.25, 1:5, 1:4.75, 1:4.54, dan 1:4.375. Selanjutnya campuran dipanaskan dalam autoclave sampai suhu yang diinginkan tercapai ($120^{\circ}C$) dan dijaga konstan. Sampel diambil sebanyak 6 mL dan dilakukan setiap 10 menit sampai waktu 90 menit tercapai. Analisa glukosa yang terbentuk dilakukan dengan metode Lane-Eynon. Hasil glukosa yang paling baik didapatkan pada suhu $120^{\circ}C$ dalam waktu 80 menit dengan perbandingan solid:aquadest 1:5 yaitu sebesar 13080.16 mg/100 mL.*

Kata Kunci : bioetanol, bonggol pisang, hidrolisis

Abstract

*One of the promising biofuel is bioethanol which can be produced from cellulosic biomass such as agricultural residues like bonggol pisang. Production of bonggol pisang in Indonesia is about 107.500 ton annually. 58.89% cellulose material in bonggol pisang can be processed to produce bioethanol through biological and chemical processes. Sulfuric acid can be used in hydrolysis of cellulose material in bonggol pisang to produce sugars, and *saccharomyces cereviceae* can be used to fermentation of sugars to produced bioethanol. This paper presents the result of studies on effects*

of solid ratio and time in hydrolysis of bonggol pisang to produce sugars at 120C degree. 10 mL of sulfuric acid and 1000mL of water was mixed with various weight of bonggol pisang then heated in an autoclave. The liquid samples were taken at various time and its sugar contents were analyzed by Lane and Eynon Methode. The ratio solid was varied between 1:6.25, 1:5.88, 1:5.55, 1:5.25, 1:5, 1:4.75, 1:4.54, and 1:4.375 and the time was varied between 0 minute and 90 minutse with 10 minutes interval. The optimal result of glucose was 13080.16 mg/100 mL was achieved at 120C degree, in 80 minutes and 1:5 of solid ratio.

Keyword : bioethanol, bonggol pisang, hydrolysis

1. Pendahuluan

Salah satu permasalahan serius yang dihadapi oleh banyak negara saat ini adalah jumlah bahan bakar fosil yang sangat terbatas sementara kebutuhan terus meningkat. Di sisi lain pemanasan global yang diakibatkan oleh pemakaian bahan bakar fosil semakin terasa. Kedua hal ini mendorong dikembangkan bahan bakar alternatif yang bersifat terbarukan dan konservasi energi. Salah satu bentuk dari energi terbarukan adalah energi biomassa. Energi biomassa berasal dari bahan organik dan sangat beragam jenisnya. Sumber energi biomassa dapat berasal dari tanaman perkebunan atau pertanian, hutan, atau bahkan limbah, baik limbah domestik maupun limbah pertanian.

Biomassa dapat digunakan untuk sumber energi langsung maupun dikonversi menjadi bahan bakar. Penggunaan biomassa sebagai sumber energi ini tidak akan menyebabkan terjadinya penumpukan gas CO₂ karena gas CO₂ yang dihasilkan oleh reaksi pembakaran dipakai untuk pembentukan biomassa itu sendiri. Teknologi pemanfaatan energi biomassa yang telah dikembangkan terdiri dari pembakaran langsung dan konversi biomassa menjadi bahan bakar. Hasil konversi biomassa ini dapat berupa biogas, bioetanol, biodiesel, arang dan sebagainya. Bioetanol dan biodiesel dalam jangka panjang diharapkan dapat digunakan sebagai pengganti bahan bakar minyak (Megawati, 2007).

Bioetanol dapat dibuat dari biomassa berbasis pati atau berbasis lignoselulosa. Namun biomassa berbasis pati umumnya dimanfaatkan sebagai makanan atau pakan, sehingga pemanfaatannya sebagai bahan baku bioetanol dapat mengganggu penyediaan makanan atau pakan. Oleh karena itu, pemanfaatan biomassa berbasis lignoselulosa perlu dikembangkan. Contoh biomassa berbasis lignoselulosa adalah kayu, tongkol, bonggol dan lain sebagainya.

Etanol banyak digunakan sebagai bahan bakar cair nabati. Etanol adalah alkohol yang didapat dari fermentasi bahan-bahan yang mengandung gula, pati atau selulosa. Etanol merupakan bahan yang sangat penting karena merupakan bahan bakar cair dari sumber yang dapat diperbaharui (bioetanol). Bioetanol, tidak

seperti bensin, merupakan bahan bakar oksigenat yang mengandung 35% oksigen yang dapat mereduksi partikulat dan emisi NO_x dari hasil pembakaran (Demirbas, 2005).

Greer (2005) menyatakan bahwa bioetanol dapat digunakan sebagai substitusi sebagian ataupun keseluruhan bahan bakar bensin. Pencampuran bioetanol dengan bensin dapat menaikkan angka oktan pada bahan bakar itu. Bensin memiliki angka oktan kurang dari 90. Penambahan etanol ke dalam bensin sebanyak 10% akan menaikkan angka oktan pada kisaran angka 110. Sedangkan etanol murni memiliki angka oktan 112 (Wheals dkk., 1999). Efek samping penggunaan bioetanol sebagai bahan bakar akan menimbulkan gas berbahaya hasil pembakaran relatif lebih rendah daripada penggunaan bensin sebagai bahan bakar.

Manfaat pemakaian bioetanol di Indonesia yaitu memperbesar basis sumber daya bahan bakar cair, mengurangi impor bahan bakar minyak, menguatkan *security of supply* bahan bakar, meningkatkan kesempatan kerja, berpotensi mengurangi ketimpangan pendapatan individu dan antar daerah, meningkatkan kemampuan nasional dalam teknologi pertanian dan industri, mengurangi kecenderungan pemanasan global dan pencemaran udara (bahan bakar ramah lingkungan) serta berpotensi mendorong ekspor komoditi baru (Martono dan Sasongko, 2007).

Menurut Faith dkk., (1975), bioetanol dapat dibuat dari berbagai bahan baku, seperti gas hidrokarbon, bahan-bahan yang mengandung sakarosa (tebu, tetes, gula biet), bahan-bahan yang mengandung pati (ubi kayu, jagung, beras), maupun bahan-bahan yang mengandung selulosa (kayu, limbah pertanian, dan lain sebagainya).

Indonesia mempunyai potensi yang sangat besar untuk menghasilkan bioetanol mengingat bahan bakar nabati ini dapat memanfaatkan kondisi geografis dan sumber bahan baku dari berbagai tanaman yang tersedia di Indonesia. Salah satu tanaman yang dapat diproses menjadi bioetanol adalah tanaman pisang. Hampir di setiap tempat di Indonesia dapat dengan mudah ditemukan tanaman pisang. Semua bagian tumbuhan pisang dapat diolah dan dimanfaatkan khususnya sebagai bahan makanan.

Bagian tumbuhan pisang yang tidak banyak digunakan untuk bahan makanan adalah bonggol pisang. Jumlah produksi bonggol pisang di Indonesia mencapai 107.500 ton per tahun. Selulosa yang terkandung dalam bonggol pisang mencapai 58,89% dapat diubah menjadi etanol melalui proses biologi dan kimia (biokimia).

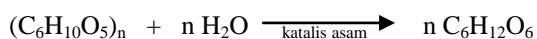
Studi ini bertujuan mencari kondisi optimum dalam pembuatan bioetanol dari bonggol pisang dengan tujuan utama mencari pengaruh perbandingan berat solid dan waktu hidrolisis terhadap glukosa terbentuk.

2. Teori Dasar

Senyawa karbohidrat dalam bentuk glukosa sudah lama dipakai sebagai bahan baku pembuatan etanol untuk kebutuhan industri makanan, kosmetik dan obat-obatan. Senyawa karbohidrat ini dapat ditemukan pada jagung, singkong, dan tetes tebu. Sedangkan sumber polisakarida tinggi dalam bentuk lignoselulosa relatif belum banyak diteliti untuk menghasilkan etanol. Senyawa selulosa tersebut memiliki potensi untuk diproses menjadi etanol. Penggunaan lignoselulosa sebagai bahan baku untuk memproduksi etanol dapat menurunkan biaya produksi dari segi harga bahan baku dibandingkan penggunaan gula dan jagung sebagai bahan baku (Wheals dkk., 1999).

Untuk mengubah selulosa menjadi glukosa (gula) diperlukan proses hidrolisis dengan bantuan asam, misalnya asam sulfat (H_2SO_4), sedangkan untuk mengubah gula menjadi etanol dipergunakan enzim *saccharomyces cereviceae*.

Reaksi hidrolisis selulosa menjadi glukosa sebagai berikut :



Pemilihan metode proses hidrolisis didasarkan pada jenis bahan baku dan perlakuan proses fermentasi yang akan dijalankan. Menurut Badger (2002) terdapat dua jenis proses hidrolisis yang dapat dijalankan, yaitu hidrolisis enzim dan hidrolisis kimiawi.

Proses hidrolisis kimiawi memiliki banyak keuntungan, yaitu biaya yang dibutuhkan relatif murah, karena harga bahan kimia yang dipakai lebih murah dibandingkan harga enzim. Selain itu, proses hidrolisis enzim membutuhkan waktu berhari-hari sedangkan hidrolisis kimiawi hanya memerlukan waktu yang relatif lebih cepat

(Taherzadeh dkk., 1997, Palmqvist dan Hahn-Hagerdal, 2000). Bahan kimia yang dapat dipakai untuk memecah rantai polimer pada selulosa dan hemiselulosa adalah larutan asam, baik itu larutan asam pekat ataupun larutan asam encer. Larutan asam yang dapat digunakan ialah asam sulfat dan asam klorida.

Proses hidrolisis lignoselulosa dengan asam encer pernah dicobakan pada proses Scholler dalam reaktor tangki berpengaduk dengan kondisi operasi; konsentrasi asam sulfat 0,5 %, tekanan 11-12 bar dan selama 45 menit. Hemiselulosa sebanyak 80 % w/w dapat terhidrolisis pada suhu di bawah $200^{\circ}C$ tetapi konversi maksimal dicapai pada suhu di atas $220^{\circ}C$ (Taherzadeh, 2003). Proses hidrolisis pada suhu di atas $220^{\circ}C$ mengakibatkan terbentuknya senyawa racun bagi pertumbuhan mikroorganisme di dalam proses fermentasi. Senyawa-senyawa kimia yang bersifat racun tersebut ialah jenis senyawa asam karboksilat, senyawa furan dan senyawa fenol.

Pada penelitian sebelumnya, Gusmarwani dkk.,(2009) telah meneliti pengaruh suhu pada hidrolisis bonggol pisang dengan katalis asam sulfat dengan suhu optimal yang didapat pada $120^{\circ}C$.

3. Metodologi

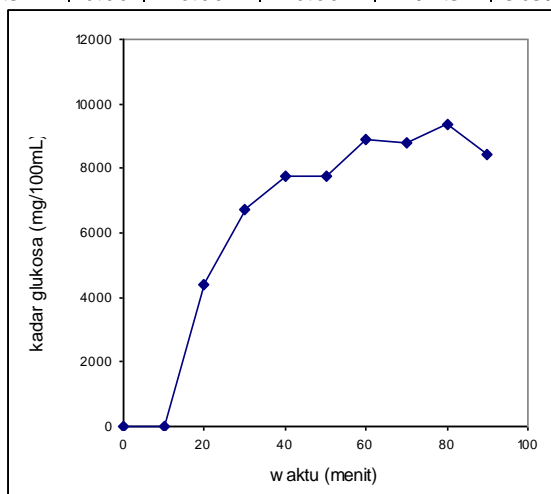
Percobaan diawali dengan memasukkan 160 g bonggol pisang dengan kadar air 13,68% kandungan hemiselulosa sebesar 43,49%, kadar selulosa 15,4% dan kadar lignin sebesar 10,3%, ke dalam reaktor (*autoclave*), disusul dengan menambahkan 1000 mL air dan 10 mL asam sulfat pekat. Kemudian reaktor ditutup dengan sempurna dan pemanas serta motor penggoncang dinyalakan. Selama reaksi berlangsung suhu akan naik terus dan saat mencapai suhu $120^{\circ}C$ suhu dijaga konstan. Pengambilan sampel dilakukan setiap 10 menit sampai waktu 90 menit tercapai. Selanjutnya konsentrasi glukosa dalam sampel dianalisa dengan metode Lane and Eynon. Percobaan diulangi untuk berat bonggol yang berbeda sehingga didapat hasil percobaan untuk variasi perbandingan berat solid dari 1:6.25, 1:5.88, 1:5.55, 1:5.25, 1:5, 1:4.75, 1:4,54, dan 1:4.375.

4. Hasil dan Pembahasan

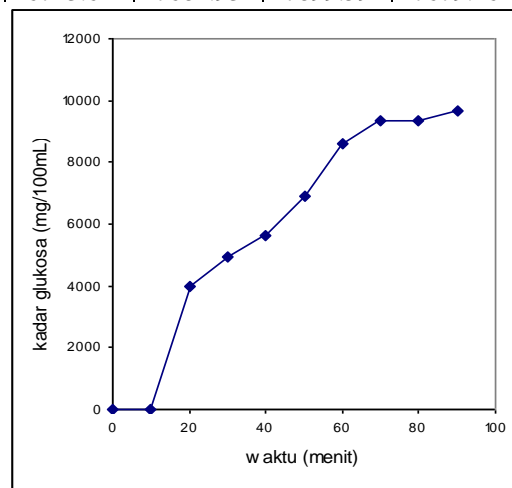
Hasil percobaan dapat dilihat pada tabel dan gambar 1-gambar 8 berikut ini.

Tabel kadar glukosa sampel (mg/100mL) pada perbandingan solid : air
(suhu 120°C , 1000 mL air, 10 mL asam sulfat)

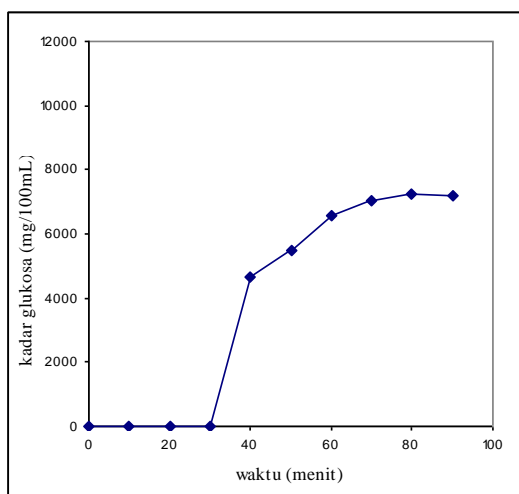
No	Solid : Air	Kadar glukosa (mg/100 mL) pada waktu reaksi 0 - 90 menit									
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	1:6.25	0.00	0.00	4402.63	6701.35	7764.44	7764.44	8902.68	8781.92	9373.77	8437.61
2	1:5.88	0.00	0.00	0.00	0.00	4654.59	5485.97	6549.54	7034.10	7261.90	7173.14
3	1:5.55	0.00	0.00	3985.67	4951.43	5639.37	6912.07	8599.43	9369.42	9369.42	9642.29
4	1:5.26	0.00	0.00	7709.23	9599.46	9937.88	10408.84	10613.64	10084.02	10285.70	9986.12
5	1:5.00	0.00	4529.80	4557.82	8703.13	8997.48	10285.70	11542.95	12836.43	13080.16	10909.54
6	1:4.76	0.00	0.00	4184.39	4706.48	7149.56	8264.88	9227.79	9584.16	10719.24	12757.19
7	1:4.54	0.00	0.00	0.00	4769.89	6528.41	7690.92	9093.96	10719.24	10719.24	11026.22
8	1:4.34	0.00	0.00	0.00	4491.34	5639.37	6723.61	7681.93	7899.59	7679.46	10358.93



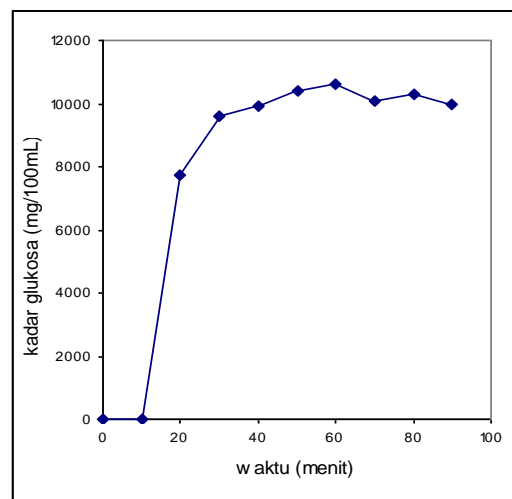
Gambar 1. kadar glukosa sampel (mg/100mL) pada perbandingan solid:air = 1:6.25



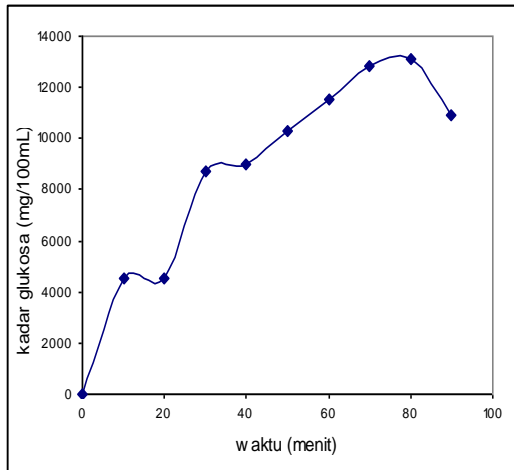
Gambar 3. kadar glukosa sampel (mg/100mL) pada perbandingan solid:air = 1:5.55



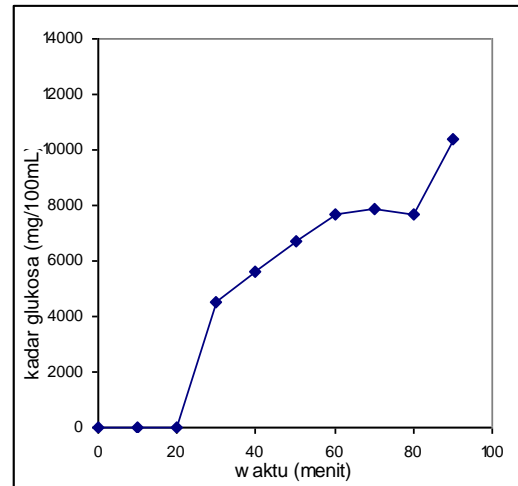
Gambar 2. kadar glukosa sampel (mg/100mL) pada perbandingan solid:air = 1:5.88



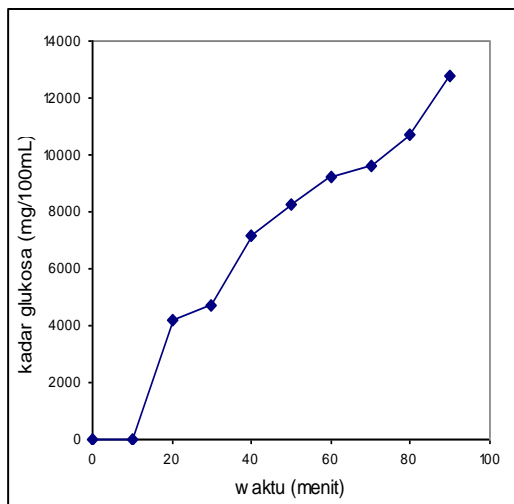
Gambar 4. kadar glukosa sampel (mg/100mL) pada perbandingan solid:air = 1:5.26



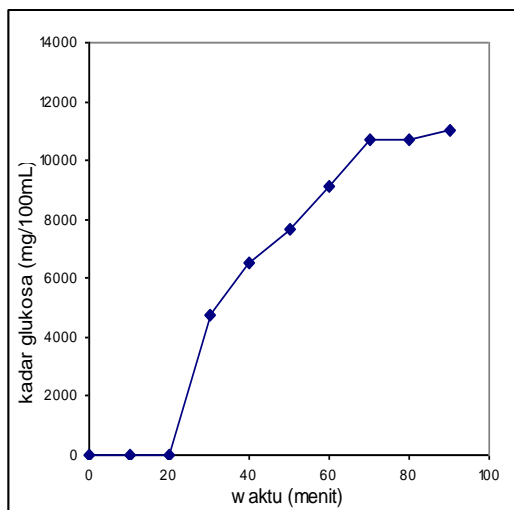
Gambar 5. kadar glukosa sampel (mg/100mL) pada perbandingan solid:air = 1:5.00



Gambar 8. kadar glukosa sampel (mg/100mL) pada perbandingan solid:air = 1:4.34



Gambar 6. kadar glukosa sampel (mg/100mL) pada perbandingan solid:air = 1:4.76



Gambar 7. kadar glukosa sampel (mg/100mL) pada perbandingan solid:air = 1:4.54

Dari tabel dan gambar 1-8 dapat dilihat bahwa semakin kecil perbandingan solid : air glukosa yang didapatkan semakin banyak. Pada perbandingan dibawah 1:5 glukosa yang didapatkan cenderung mengalami penurunan dikarenakan kontak solid dengan larutan kurang sempurna. Kondisi operasi yang terbaik dicapai pada perbandingan solid : air = 1:5 dengan waktu reaksi 80 menit dengan jumlah glukosa yang didapatkan 13080,16 mg/100mL.

5. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil adalah : glukosa terbanyak yang dapat terambil sebesar 13080,16 mg/100mL pada suhu 120°C, yaitu pada perbandingan solid 1:5, dan waktu reaksi 80 menit.

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini kami mengucapkan terimakasih kepada :

1. Jurusan Teknik Kimia Universitas Gajah Mada Yogyakarta yang telah mengijinkan kami untuk melakukan penelitian di laboratorium pemisahan bahan (OTK).
2. Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (DP2M) Ditjen Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional melalui program Hibah Penelitian Antar Perguruan Tinggi (Hibah Pekerti) pendanaan tahun anggaran 2009 yang telah membiayai penelitian ini

Daftar Pustaka

- [1] Badger, P. C., (2002), "Ethanol from Cellulose: A General Review", *Trends in New Crops and New Uses*, hal. 17-

- 21.
- [2] Budi, M.S.P., (1998), "Hidrolisis Pati Jagung dengan Katalisator HCl", *Jurnal Teknologi Nasional, Vol.3, No.1*.
- [3] Chalim, Anto dan Somad, (2005), "Energi Alternatif dari Tetes Tebu", *Agrinfo, 39:1-5*
- [4] Demirbas, A., (2005), "Bioetanol from Cellulosic Material : A Renewable Motor Fuel from Biomass", *Energy Source, 27:327 – 337*
- [5] Deptan, (2005), "Data Base Pemasaran Internasional Ubi Kayu", Departemen Pertanian, Jakarta
- [6] Desroisier, N. W., (1982), "Teknologi Pengawetan Pangan" edisi ketiga, UI Press, Jakarta, hlm. 318-341
- [7] Faith, W.L., Keyes D.B. and Clark, R.L., (1975), "Industrial Chemical", 3rd ed., John Wiley and Sons Inc., New York
- [8] Fessenden, F.J. and Fessenden, J., (1986), "Kimia Organik", edisi kedua, Erlangga, Jakarta, hal. 273-275
- [9] Gusmarwani, S.R., Budi, M.S.P., Sediawan, W.B., Hidayat, M., (2009), "Pengaruh Suhu Pada Hidrolisis Bonggol Pisang Dalam Rangka Pembuatan Bioetanol", *Prosiding Seminar Tjipto Utomo 2009*, hal B6.1-7.
- [10] Greer, D., (2005), "Creating Cellulosic Ethanol: Spinning Straw into Fuel", *Cellulosic Ethanol.htm, eNews Bulletin, April 2005*.
- [11] Hadi, S., (1998), "Pemanfaatan Kulit Pisang dengan Cara Fermentasi untuk Pembuatan Alkohol", *Bistek, edisi 06/th VI/Desember 1998*
- [12] Kurniasari, A., (2007), "Pengaruh Konsentrasi Inokulum dan Waktu Fermentasi terhadap Produksi Enzim Amilase oleh *Aspergillus Niger*", *Undergraduate Thesis, Biologi, Universitas Airlangga, Surabaya*
- [13] Martono, B. dan Sasongko, 07 Februari (2007), "Prospek Pengembangan ubi Kayu sebagai Bahan Baku Bioetanol di Propinsi Daerah Istimewa Yogyakarta", Dinas Pertanian Propinsi DIY, www.distan.pemda-diy.go.id/index2.php?option=content&task=view&id=269&pop=1&page=0
- [14] Megawati, (2007), "Etanol dari Lignoselulosa", *Profesional volum 1 No.5*
- [15] Palmqvist, E., and Hagerdal, B. H., (2000), "Fermentation of Lignocellulosic Hydrolysates. II: Inhibition and Detoxification", *Bioresource Technology, Elsevier, vol. 74, hal. 25-33*.
- [16] Perry, R.H., (1999), "Perry's Chemical Engineer's Handbook", McGraw-Hill Book Co., New York, hlm. 2-112
- [17] Shintawaty, A., (2006), "Prospek Pengembangan Biodiesel dan Bioetanol sebagai Bahan Bakar Alternatif di Indonesia", *Economic Review No.203 hlm.1-9*
- [18] Sudarmaji, S., Haryono, B. dan Suhardi, (1997), "Prosedur Analisa Untuk Bahan Makanan dan Pertanian", edisi keempat, liberty, Yogyakarta hlm.31-33
- [19] Syukur, S., (2004), "Studi Pendahuluan Biokonversi Pati Menjadi Glukosa Secara Sel Amobile", *Master Thesis, Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung*
- [20] Taherzadeh, M. J., Eklund, R., Gustafsson, L., Niklasson, C., and Liden, G., (1997), "Characterization and Fermentation of Dilute-Acid Hydrolyzates from Wood", *Ind. Eng. Chem. Res., American Chemical Society, vol. 36, pp. 4659-4665*.
- [21] W.B., (2006), "Presiden Diharap Segera Realisasikan Pengembangan Bioetanol", Kompas, 15 juni 2006, Jakarta
- [22] Winarno, F.G., (1980), "Pengantar Teknologi Pangan", Gramedia, Jakarta, hlm. 59-65
- [23] Wheals, A. E., Basso, L. C., Alves, D. M. G., and Amorim, H. V., (1999), "Fuel Ethanol after 25 Years", *TibTech, Elsevier, vol. 17, pp. 482-487*.
- [24] www.id.Wikipedia.org/wiki/pisang, "Pisang", 24 November 2007
- [25] www.indobiofuel.com cara % 20 membuat % 20 bioethanol% 20singkong.php, "Mengebor Bensin di Kebun Singkong", 12-1-2007

BIOGAS PRODUCTION KINETIC FROM CATTLE MANURE USING RUMEN FLUID AS INOCULUM

Budiyono^{1,2}, I N. Widiasta², S. Johari¹, and Sunarso¹

¹ Doctor Program in Animal Agriculture, Post Graduate Program, Diponegoro University,
Jl. Imam Bardjo, SH No. 5 Semarang

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Diponegoro University,
Jl. Prof. Sudarto, SH No. 1 Semarang

Telp. (024) 7460058; Fax. (024) 76480675; E-mail: budhi.66@googlemail.com

Abstract

In this study, biogas production kinetic was studied by performing a series laboratory experiment using rumen fluid of animal ruminant as inoculums. Cattle manure as substrate was inoculated by rumen fluid to the anaerobic biodigester. Laboratory experiments using 400 ml biodigester were performed in batch operation mode. Given 100 grams of fresh cattle manure was fed to each biodigester and mixed with rumen fluid by manure : rumen weight ratio of 1:1 (MR11). The operating temperatures were varied at room temperature and 38.5 °C. The cumulative volume of biogas produced was used to measure the biodigester performance. The research showed that the rumen fluid inoculated to biodigester gave significant effect to biogas production ($P < 0.05$). Rumen fluid inoculums caused biogas production rate and efficiency increase two to three times in compare to manure substrate without rumen fluid. With the rumen fluid inoculums, gave the kinetic parameters of biogas production i.e biogas production rate constants (U), maximum biogas production (A), and minimum time to produce biogas (λ) are 3.89 ml/(gVS.day); 172.51 ml/grVS; dan 7.25 days, respectively. While the substrate without rumen fluid gave the kinetic parameters U , A , and λ are 1.74 ml/(grVS.day); 73.81 ml/grVS; dan 14.75 days, respectively. The future work will be carried out to study the dynamics of biogas production if both the rumen inoculums and manure are fed in the continuous system.

keywords: rumen fluid, inoculums, anaerobic digestion, biogas production

1. Introduction

Energy is one of the most important factors to global prosperity. The dependence on fossil fuels as primary energy source has lead to global climate change, environmental degradation, and human health problems. In the year 2040, the world predicted will have 9–10 billion people and must be provided with energy and materials (Okkerse and Bekkum, 1999). Moreover, the recent rise in oil and natural gas prices may drive the current economy toward alternative energy sources such as biogas.

Anaerobic digestion (AD) is a technology widely used for treatment of organic waste for biogas production. AD that utilizes manure for biogas production is one of the most promising uses of biomass wastes because it provides a source of energy while simultaneously resolving ecological and agrochemical issues. The anaerobic fermentation of manure for biogas

production does not reduce its value as a fertilizer supplement, as available nitrogen and other substances remain in the treated sludge (Alvarez and Lide'n, 2008).

Numerous studies had been conducted by several researchers in order to optimize biogas yield in AD. An effort to improve biomass conversion efficiency and biogas yield conducted by several researchers i.e by improving contact between bacteria and substrate using stirring (Krylova et al., 1997; Callaghan et al., 1999; Karim, 2005); immobilizing microbe using fixed film reactor (Lo, et al., 1984; Vartak et al., 1997) as well as Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR) (Ndegwa et al., 2008); improving substrate composition by co-digesting with others substrate (Callaghan et al., 1999; Gelegenis et al., 2007; Lehtomaki et al., 2007); and controlling ammonia inhibition (Nielsen and Angelidaki, 2008). In addition, an effort to

optimize biogas yield also has been done by using two continuously stirred tank reactors (CSTR) in series (Boe, 2006; Kaparaju et al. (2009); selectively retaining the solids within the reactor by holding mixing prior to effluent removal (Kaparaju et al., 2008); pretreatment of manure by separating solids from digested material in order to improve biodegradability and accessibility (Liao et al. (1984; Kaparaju and Angelidaki, 2008; Moller, 2008); and improving bacterial nutritional requirement (Kayhanian and Rich, 1995; Demirci and Demirer. 2004)

Different with other researchers mentioned before, an effort to improve methane yield was carried out by increasing the inoculums content in biodigester (Luengo and Alvarez, 1988; Castillo et al., 1995; Sans, et al, 1995; Lopes, et al., 2004; and Forster-Carnero et al., 2008). Several results from these study i.e inoculums are substantially relevant in process kinetics of biogas production (Luengo and Alvarez, 1988); amount of methane produced seemed proportional to the initial cattle manure as inoculums (Castillo et al., 1995); a strong influence of the bovine rumen fluid inoculums on anaerobic biostabilization of fermentable organic fraction of municipal solid waste (Lopes et al., 2004); and the higher percentage of inoculums gave the higher production of biogas (Forster-Carnero et al., 2008). However, almost all of AD studied before, inoculums used were dominated by digested sludge from anaerobic digester. In addition, until right now, data concerning the study of the effect of inoculums content to biogas production rate are very limited.

Due to the highly anaerobic bacteria content in the rumen of the ruminant animals (Aurora, 1983) and the abundance of rumen waste disposal from slaughterhouse, this study focuses on the use of rumen fluid as inoculums in anaerobic digestion of cattle manure. Biogas production with cattle manure as substrate on slaughterhouse has special condition that rumen as inoculums is supplied continuously from rumen waste disposal. To our best knowledge, so far there is no academic literature available on using rumen fluid as inoculums in anaerobic digestion of cattle manure. The aim of the current work was to assess the effect of rumen fluid concentration to biogas production rate. Furthermore, kinetic parameters concerning biogas production rate at batch biodigester also will be studied and presented in this paper.

2. Materials and Methods

Sample preparation. The cattle manures and rumen fluids used in this research were taken randomly from slaughterhouse located on Semarang city. The fresh raw manure was collected from animal holding pen unit while rumen was collected from evisceration unit. Rumen fluid was prepared as follows: rumen content is poured to 100 L tank and added 25 liter tap water. Solid content then be separated from slurry by filter cloth. To assure that solid content in solution are dominated by bacteria, solution obtained then be filtered by 10 micron cartridge filter. Before using, all of raw manure collected is homogenized by mixing with propeller mixer. Raw manure and rumen fluid sample was analyzed its dry matter (DM) and volatile solid (VS) content by mean heating at 105 and 600 °C, respectively. DM and VS content of fresh cattle manure and rumen fluid are presented in Table 1.

Table 1. DM and VS characteristics of fresh cattle manure and rumen fluid

Parameter	Unit	Fresh manure	Rumen fluid
DM	%	22.75 ± 0.53	1.71 ± 0.03
VM	%	19.49 ± 0.13	1.50 ± 0.01

Experimental apparatus set up. A series laboratory test of 400 ml biodigester was operated in batch system. The main experiment apparatus consists of biodigester and biogas measurement. Biodigester were made from polyethylene bottle plugged with tightly rubber plug and was equipped with valve for biogas measurement. The temperature of biodigester was maintained at certain value thermostatically controlled electrically heated water bath. Biogas formed was measured by 'liquid displacement method' as also has been used by Yetilmezsoy and Sakar (2008). The schematic diagram of experimental laboratory set up as shown in Figure 1.

Experimental design. The influence of rumen fluid inoculums to biogas production rate was studied by comparing substrate mixed with and without rumen fluid as inoculums fed to the biodigester. Fixed 100 gram raw cattle manure were mixed with 100 ml of rumen fluid and fed to 400 ml anaerobic biodigester. In addition, 100 grams of the raw cattle manure were mixed with 100 ml of tap water and fed to the same anaerobic biodigester was used as control. The

cattle manure to rumen fluid (MR) weight ratio of 1:1 was chosen due to the optimum weight ratio of 1:1 according to Muryanto et al. (2006) and Balsam (2006). Operating temperature was varied at room temperature and 38.5 °C. The biogas performance was measured with respect to cumulative volume of biogas produced after corrected to standard pressure (760 mm Hg) and temperature 0 °C. All of treatment was carried out by triplication.

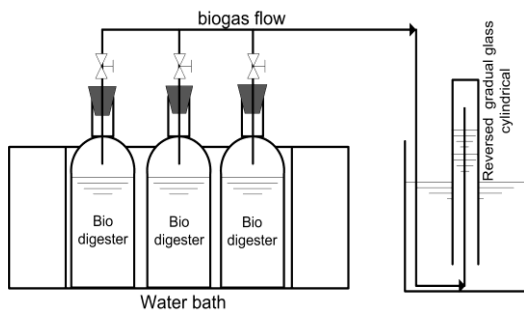


Figure 1. Schematic diagram of series laboratory batch assessment of anaerobic digestion

The experimental procedures. MR with certain ratio as research variables was fed to biogas digester and homogenized with mixer propeller. CO₂ gas was bubbled to biogas digester to assure that biogas digester in anaerobic condition. Biogas formed was measured every two days and stopped after biogas was insignificantly produced. The similar procedure was performed in three replications

Data analysis. Significance difference between treatments was determined statistically by Duncan Multiple Range Test (DMRT). Observation data concerning biogas volume as a time function was used for kinetic study of biogas production. Rate constants of biogas production were determined using non linear regression.

Model development for biogas production kinetic in batch mode

Biogas production kinetic in was studied by developing the equation closest to fundamental for biogas production in batch system. By assuming biogas production rate in batch condition is correspond to specific growth rate of methanogenic bacteria in the biogas digester, biogas production rate predicted will obey

modified Gompertz equation (Nopharatana et al., 2007) as follows:

$$M = P \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \dots \dots \dots (1)$$

In these equation, M is cumulative of specific biogas production, ml/grVS; P is biogas production potential, ml; R_m is maximum biogas production rate (ml/gVS.day); λ lag phase period (minimum time to produce biogas), day; and t cumulative time for biogas production, day. P, λ, and R_m constant can be determined using non linear regression. From the above equation, kinetic constant of biogas production rate will be expressed by R_m constant. The higher R_m exhibits higher biogas production rate.

3. Results and discussions

The influence of rumen fluid to cumulative biogas production

This research step was directed to study either the effect of liquid rumen to cumulative biogas production is significant or not. The substrate consists of 100 gram manure and 100 ml rumen (MR 11) was fed to the digester and compared to substrate of manure and water in equal weight ratio (MW 11). The research was carried out in triplication. The cumulative volume of biogas production was observed during 60 days as depicted in Figure 2(a). In other term, the cumulative biogas production per total VS added (specific biogas production) is presented in Figure 2(b).

Fig. 2 shows that, in general, biogas production rate tend to obey sigmoid function (S curve) as generally occurred in batch growth curve (this is especially more clearly for MW 11 sample). Biogas production is very slow at the beginning and the end period of observation. This is predicted due to the biogas production rate in batch condition is directly corresponds to specific growth rate of methanogenic bacteria in the biogas digester (Nopharatana et al., 2007). In the around of the first 12 days observation, biogas production is very low or indeed do not formed yet due to the lag phase of microbial growth. In the range of 12 to 50 days observation, biogas production is significantly increase due to exponential growth of microorganisms. After 50 days observation, especially for manure without

rumen fluid (MW 11), biogas production tend to decrease and this is predicted tend due to

stationary phase of microbial growth.

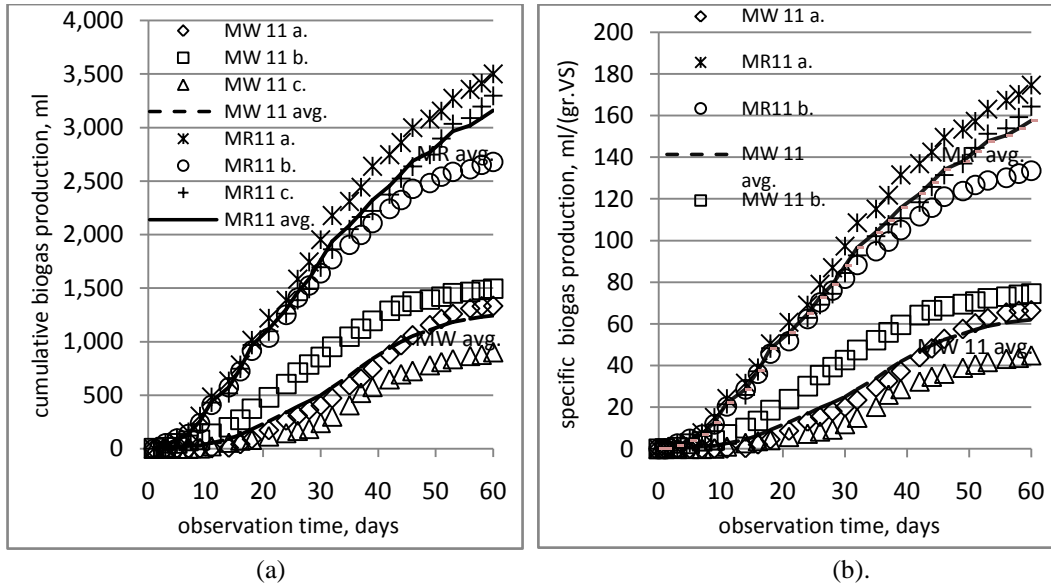


Figure 2. The influence of rumen fluid to biogas production; average from three bloc research with triplication; room temperature

From Fig. 2 (a) and (b) also can be seen that after 60 days observation still there is the tendency to increase biogas production and don't stop yet especially for manure mixed with rumen fluid (MR 11). This is predicted that the carbons contained by all waste constituents are not equally degraded or converted to biogas through anaerobic digestion. According to Richard (1996) and Wilkie (2005), anaerobic bacteria do not or very slow degrade lignin and some other hydrocarbons. In other word, the higher lignin content will lower biodegradability of waste. Animal manure such as waste used in this study include lignocellulosic rich materials, so anaerobically degradation also rather unoptimum (Nielsen, et al., 2004).

Figure 2(a) and (b) also shows that, generally, substrates consist of manure and rumen (MR11) exhibit higher biogas production than substrates contain manure and water (MW11). In other terms, specific biogas production per gram VS added (Fig. 2.b) of MR11 is higher than MW11. The same behaviour is also shown in average biogas production curve. In the 60 days observation, average biogas production observed from MW11 and MR11 substrates were around 60 and 160 ml/(grVS). This result shows that the presence of liquid rumen in feed cause cumulative biogas production more than twice fold in compare to

feed without liquid rumen. In other term, the substrates contain manure are statistically gave the significant effect to biogas production ($P < 0.05$). This is suggest that high concentration of anaerobic bacteria content in liquid rumen works effectively to degrade organic substrate from manure. According to Aurora (1983), rumen of the ruminant animals contains the highly anaerobic bacteria dominated by cellulolytic bacteria able to biodegrade cellulose material from manure. This is agree with other results of researcher before that amount of biogas produced seemed proportional to the initial inoculums (Castillo et al., 1995) and the bovine rumen fluid inoculums had a strong effect on anaerobic biostabilization of fermentable organic fraction of municipal solid waste (Lopes et al., 2004); as well as the higher percentage of inoculums gave the higher production of biogas (Forster-Carnero et al., 2008).

From Fig. 2 also can be seen that the line slope of MR11 curve is sharper than MW11 line. The implication is that, biogas production rate (ml/grVS.day) of MR11 is higher than MW11. This indicated that the addition of liquid rumen to feed will increase biogas production rate in compare to feed without liquid rumen. Similar with this results, inoculums are substantially relevant in process kinetics of biogas production (Luengo and Alvarez, 1988). Finally, the most

important finding from this research can be drawn the conclusion that the liquid rumen seeded to biodigester has significant effect to cumulative biogas production and biogas production rate. Mathematically, the discussion concerning the effect of inoculums to kinetics constant of biogas production rate will be presented in the further section.

The influence of rumen fluid to the kinetic of biogas production

As stated before, biogas production kinetic in was studied by developing the equation

closest to fundamental for biogas production in batch system. Kinetic constants of P , λ , and R_m from equation (1) can be determined using non linear regression. In this study, data obtained from the research before was solved numerically using non linear regression. Kinetic constants obtained are completely presented in Table 2. By plotting experimental data and simulation of the modified Gompertz equation (equation 1) will be obtained the graph as depicted in Fig. 3.

Table 2. Kinetic constans of biogas production rate

Treatments	U, (ml/gVS.d)	A, ml/(gVS)	λ , days
MR 11	3.89 ± 0.28	172.51 ± 6.64	7.25 ± 1.65
MW 11	1.74 ± 0.13	73.81 ± 4.01	14.75 ± 2.87

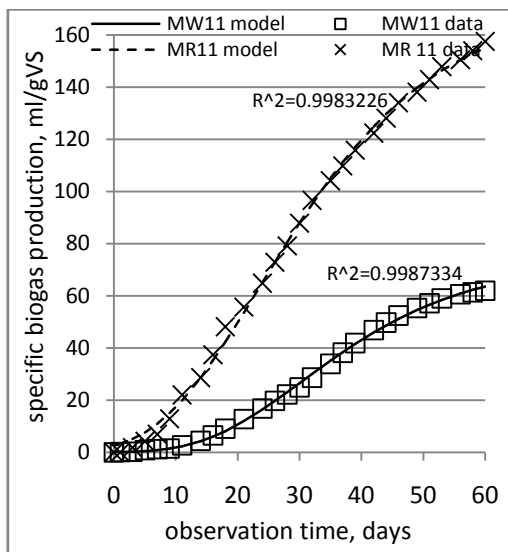


Figure 3. Comparison between data and calculation using kinetic model of Gompertz equation

From Table 2 and Figure 3 can be seen that the rumen fluid inoculated to biodigester cause significant effect to constant of biogas production rate. With the rumen fluid inoculums (MR11), gave the kinetic parameters of biogas production i.e biogas production rate constants (U), maximum biogas production (A), and minimum time to produce biogas (λ) are 3.89 ml/(grVS.day); 172.51 (ml/grVS); dan 7.25 days, respectively. While the substrate without rumen fluid (MW11) gave the kinetic parameters U, A,

and λ are 1.74 ml/(grVS.day); 73.81 (ml/grVS); dan 14.75 days, respectively. This results imply that rumen fluid inoculums caused biogas production rate and efficiency increase more than two times in compare to manure substrate without rumen fluid. Rumen fluid caused biogas production rate (U) increase from 1.74 to 3.89 ml/(gVS.d) and the biogas produced will increase from 73.81 to 172.51 ml/(gVS). Moreover, rumen fluid reduced the minimum time to produce biogas (λ) from 14.75 to 7.25 days. The ultimate question is why substrate with rumen fluid caused significant effect on biogas production? Several reasons may be able to be discussed as follows: (1). Rumen fluid contains high anaerobic bacteria either quantity and species in compare to anaerobic bacteria content in manure neat; and (2). The carbons contained by all of waste constituents (manure) are not equally degraded or converted to biogas through anaerobic digestion. Finally, the most important finding from this research can be drawn the conclusion that, mathematically, the rumen fluid seeded to biodigester has significant effect to cumulative biogas production and biogas production rate. All of these data are very important information due to design biogas plant in the implementation step. The further research, kinetic constant was studied at room temperature and 38.5 °C

The influence of temperature to kinetic constants

This research step was directed to study the influence of temperature to biogas production kinetic. The research was carried at room temperature and 38.5 °C and in 30 L volume of biodigester. The temperature of 38.5 °C was selected due to the fact that the rumen condition on animal ruminants is \pm 38.5 °C. The substrate consists of 12 kg manure and 12 L rumen fluid (MR11) was fed to the biodigester and compared

Table 3. The comparison of kinetic constants at room temperature and 38.5 °C

Treatments	U, (ml/gVS.d)	A, ml/(gVS)	λ , days
MW11 - room temperature	1.84 \pm 0.16	58.16 \pm 15.89	13.75 \pm 2.66
MR11 - room temperature	4.19 \pm 0.20	194.23 \pm 14.55	6.85 \pm 1.55
MW11 - 38.5 °C	5.68 \pm 0.67	136.60 \pm 9.21	9.07 \pm 1.56
MR 11 - 38.5 °C	9.49 \pm 1.45	418.26 \pm 25.67	4.46 \pm 1.31

Table 3 and Fig. 4 show that either at room temperature as well as at 38.5 °C, substrate contains rumen fluid (MR11) consistently exhibits higher biogas production rate than substrate without rumen fluid (MW11). In addition, either substrate with and without rumen fluid, anaerobic digestion at 38.5 °C exhibit higher biogas production rate than at room temperature. Increasing temperature from room temperature to 38.5 °C caused biogas production rate increase from 4.19 to 9.49 (ml/gVS.d) (MR11). Moreover, increasing temperature from room temperature to 38.5 °C has also caused biogas production rate increase from 1.84 to 5.68 (ml/gVS.d) (MW11). In term of maximum biogas production (A), increasing temperature from room temperature to 38.5 °C caused maximum biogas production MR11 and MW11 from 194.23 to 418.26 and 58.16 to 136.60 ml/(gVS), respectively. This is because due to general rule that temperature is a very important operational parameter in an AD processes. The optimum temperature for all of bacteria groups is the range of 35-40 °C (Wenxiu and Mengjie, 1989; <http://zorg-biogas.com/library/biogas-production-process>). In addition, the 38.5 C is predicted as optimum temperature of bacteria due to the fact that the rumen condition on animal ruminants is 38.5 °C. The temperature difference of \pm 2,5 °C can cause the decrease of the rumen microbial activity. This is agree with the overview conducted by Balsam (2006), that temperature variation around 2,5 °C can inhibit bacterial growth rate of methane former. However, the further intensive study is needed to access the optimum temperature of anaerobic

to manure substrate and water in equal weight ratio (MW11). The cumulative volume of biogas production was observed during 80 days observation as depicted in Figure 4. The experimental data obtained then is analyzed using non linear regression for determining kinetic constants as presented in Table 3. By plotting experimental data and simulation of the modified Gompertz equation (equation 1) will be obtained the graph as depicted in Fig. 4.

digestion especially for AD using rumen fluid as inoculum.

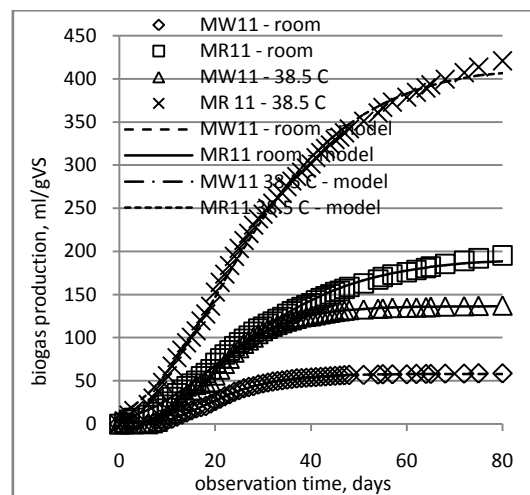


Figure 4. Comparison of biogas production kinetic at room temperature and 38.5 °C, volume of biodigester 30 L

4. Conclusions

Biogas production kinetic was studied by performing a series laboratory experiment using rumen fluid of animal ruminant as inoculums. The most important finding from this research is that the liquid rumen seeded to biodigester has significant effect to cummulative biogas production and biogas production rate. Rumen fluid inoculums caused biogas production rate and efficiency increase two to three times in compare to manure substrate without rumen

fluid. With the rumen fluid inoculums, gave the kinetic parameters of biogas production i.e biogas production rate constants (U), maximum biogas production (A), and minimum time to produce biogas (λ) are 4,3931 ml/(grVS.day); 194,4 (ml/grVS); dan 4,4 days, respectively. While the substrate without rumen fluid gave the kinetic parameters U, A, and λ are 2.59 ml/(grVS.day); 58.16 (ml/grVS); dan 9,4 days, respectively. Either at room temperature as well as at 38.5 °C, substrate contains rumen fluid (MR11) consistently exhibits higher biogas production rate than substrate without rumen fluid (MW11). The temperature of 38.5 C is predicted as optimum temperature of bacteria due to the fact that the rumen condition on animal ruminants is 38.5 °C. However, the further intensive study is needed to access the optimum temperature of anaerobic digestion especially for AD using rumen fluid as inoculum. The effect of liquid rumen concentration to biogas production will need to be studied in the next step research. In addition, the future work will be carried out to study the dynamics of biogas production if both the rumen inoculums and manure are fed in the continuous system.

References

- [1]. Alvarez, R. and G. Lide'n. 2008. The effect of temperature variation on biomethanation at high altitude, *Biores. Technol.* **99**: 7278–7284
- [2]. Angelidaki, I. and B.K Ahring. 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Water Research*, **28**(3): 727-731
- [3]. Angelidaki, I. and W. Sanders. 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev. Environ. Sci. Bio./Technol.* **3**: 117–129
- [4]. Anonimously. 2009. Biogas production process. (<http://zorg-biogas.com/library/biogas-production-process>). Downloaded on August 7, 2009, 0.800
- [5]. Aurora, S.P. 1983. *Microbial Digestion in Ruminants*. Indian Council of Agricultural Research, New Delhi
- [6]. Balsam, J. 2006. Anaerobic digestion of animal wastes: factors to consider. ATTRA-national sustainable agriculture information service. United States Department of Agriculture's, USA
- [7]. Callaghan, F.J., D.A.J. Wase, K. Thayanithy, and C.F. Forster. 1999. Co-digestion of waste organic solids - batch studies. *Bioresource Technol.* **67** (2), 117-122.
- [8]. Castillo, R.T., P.L. Luengo, and J.M. Alvarez. 1995. Temperature effect on anaerobic of bedding manure in a one phase system at different inoculums concentration, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **54**:55-66
- [9]. Demirci, G. G. and G. N. Demirel. 2004. Effect of initial COD concentration, nutrient addition, temperature and microbial acclimation on anaerobic treatability of broiler and cattle manure, *Bioresource Technology* **93**: 109–117
- [10]. Forster-Carneiro, T., M. Pérez and L. I. Romero. 2008. Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste. *Bioresource Technology* **99**(15): 6994-7002.
- [11]. Gelegenis, J., D. Georgakakis, I. Angelidaki, V. Mavris. 2007. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy*, **32**(13): 2147-2160
- [12]. Ghaly, E and E. A. Echiegu. 1993. Performance evaluation of an intermittent flow continuous mix anaerobic reactor operating on dairy manure. *Biomass and Bioenergy*, **4**(3):185-197
- [13]. Hansen, K.H., I. Angelidaki, and B. Ahring. 1999. Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure. *Water Research*. **33**(8): 1805-1810
- [14]. Hansen, K.H., I. Angelidaki, B. Ahring. 1998. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water research*, **32**(1): 5-12
- [15]. Hansen, T.L., J. E. Schmidt, I. Angelidaki, E. Marca, J. C. Jansen, H. Mosbæk, T. H. Christensen. 2004. Method for determination of methane potentials of solid organic waste, *Waste Management*, **24**(4):393-400
- [16]. Hartmann, H., Angelidaki, I., Ahring, B.K. 2000. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. *Wat. Sci. Technol.* **41**, 145–153
- [17]. Kaparaju, P. and Angelidaki, I., 2008. Effect of temperature and microbial activity on passive separation of digested cattle

- manure. *Bioresour. Technol.* **99**: 1345–1352
- [18]. Kaparaju, P., Buendía, I., Ellegaard, L., Angelidaki, I., 2008. Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresour. Technol.* **99**: 4919–4928
- [19]. Kaparaju, P., L. Ellegaard, I. Angelidaki. 2009. Optimisation of biogas production from manure through serial digestion: Lab-scale and pilot-scale studies, *Biores. Technol.* **100**: 701–709
- [20]. Kaparaju, P.L.N., Rintala, J.A., 2008. Effects of solid-liquid separation on recovering residual methane and nitrogen of a digested dairy cattle manure. *Bioresour. Technol.* **99**: 120–127.
- [21]. Karakashev, D., Batstone, D.J., Angelidaki, I., 2005. Influence of the environmental conditions on the methanogenic composition of anaerobic biogas reactors. *Appl. Environ. Microbiol.* **71**: 331–338.
- [22]. Karim, K., R. Hoffmann, K. T. Klassonb, M.H. Al-Dahhan. 2005. Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing, *Water Research* **39**: 3597–3606
- [23]. Kashyap, D.R., K.S. Dadhich, S.K. Sharma. 2003. Biomethanation under psychrophilic conditions: a review, *Biores. Technol.* **87**: 147–153
- [24]. Kayhanian, M. and D. Rich. 1995. Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements, *Biomass and Bioenergy*, **8**(6): 433-444.
- [25]. Krylova, N.I., R.E. Khabibouline, R.P. Naumova, and M.A. Nagel, M.A. 1997. The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **70** (1): 99-105
- [26]. Lehtomäki, A., S. Huttunen, J.A. Rintala. 2007. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cattle manure for methane production: Effect of crop to manure ratio, *Resources, Conservation and Recycling*, **51**: 591–609
- [27]. Liao, P.H., K.V. Lo, S.T. Chieng. 1984. Effect of liquid—solids separation on biogas production from dairy manure. *Energy in Agriculture*, **3**: 61-69
- [28]. Liu, D., D. Liu, R.J. Zeng, I. Angelidaki. 2006. Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. *Water Research*, **40**(11): 2230-2236
- [29]. Lo, K.V., A. J. Whitehead, P. H. Liao, N. R. Bulley. 1984. Methane production from screened dairy manure using a fixed-film reactor. *Agricultural Wastes*, **9**(3): 175-188
- [30]. Lopes, W. S., V. D. Leite, and S. Prasad. 2004. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. *Bioresource Technology* **94**(3): 261-266
- [31]. Luengo, P.L. and J. M. Alvarez. 1988. Influence of temperature, buffer, composition and straw particle length on the anaerobic digestion of wheat straw-pig manure mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, **1**(1): 27-37
- [32]. Møller, H.B., A.M. Nielsen, R. Nakakubo, H.J. Olsen. 2008. Process performance of biogas digesters incorporating pre-separated manure, *Livestock Science*, **112**: 217–223
- [33]. Muryanto, J. Pramono, Suprpto, K. Ekaningtyas, dan Sudadiyono. 2006. *Biogas, Energi Alternatif Ramah Lingkungan*. Cetakan 1, Balai Pengkajian Teknologi Pertanian (BPTP) Jawa Tengah, Ungaran
- [34]. Ndegwa, P.M., D.W. Hamilton, J.A. Lalman, and H.J. Cumba. 2008. Effects of cycle-frequency and temperature on the performance of anaerobic sequencing batch reactors (ASBRs) treating swine waste, *Bioresource Technology*, **99**: 1972–1980
- [35]. Nielsen, H.B. and I. Angelidaki. 2008. Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. *Bioresource Technology*. **99**(17):7995-8001
- [36]. Nopharatana, A., P. C. Pullammanappallil, W. P. Clarke. 2007. Kinetics and dynamic modeling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor, *Waste Management*, **27**: 595–603
- [37]. Okkerse, C. and H. V. Bekkum. 1999. From fossil to green. *Green Chem.*, **1**: 107–114
- [38]. Safley, Jr. L.M., R.L. Vetter and D. Smith. 1987. Operating a full-scale poultry manure anaerobic digester. *Biological Wastes*, **19**(2): 79-90
- [39]. Safley, Jr.L.M. and P.W. Westerman. 1992. Performance of a dairy manure anaerobic lagoon. *Bioresource Technology*, **42**(1): 43-52

- [40]. Safley, L.M. and Westerman, P.W., 1992. Performance of a low temperature lagoon digester. *Biores. Technol.* **41**: 167-175
- [41]. Sans, C., J. Mata-Alvarez, F. Cecchi, P. Pavan and A. Bassetti. 1995. Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions. *Bioresource Technology* **54**(2): 105-110
- [42]. Sarapatka, B. 1993. A study of biogas production during anaerobic fermentation of farmyard manure. *Biomass and Bioenergy*, **5**(5): 387-393
- [43]. Vartak, D.R., C. R. Engler, M. J. McFarland, and S. C. Ricke. 1997. Attached-film media performance in psychrophilic anaerobic treatment of dairy cattle wastewater, *Bioresource Technology* **62**: 79-84
- [44]. Webb, A.R. and F.R. Hawkes. 1985. Laboratory scale anaerobic digestion of poultry litter: Gas yield-loading rate relationships. *Agricultural Wastes*, **13**(1): 31-49
- [45]. Webb, A.R. and F.R. Hawkes. 1985. The anaerobic digestion of poultry manure: Variation of gas yield with influent concentration and ammonium-nitrogen levels. *Agricultural Wastes*, **14**(2): 135-156
- [46]. Wenxiu, T. and W. Mengjie. 1989. Experiment and research on a mesophilic anaerobic digester with dairy cattle manure in northern china. *Biomass*. **20**(1-2): 41-52

PENGARUH HYDRAULIC RETENTION TIME (HRT) DAN SIRKULASI TERHADAP PRODUKSI BIOGAS DALAM DIGESTER ANAEROB

Muchayat, Nonot Soewarno, Aulia Bachtiar, Lintang Retno P
Laboratorium Proses Pemisahan Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS
Jl. Teknik Kimia Kampus ITS Surabaya 60111

Abstrak

. Proses anaerobik yang terjadi dilakukan di dalam bioreaktor anaerob dengan tipe Up-Flow anaerobic filter dengan volume 500 L, reaktor tersebut menggunakan media sponge filter yang berfungsi sebagai tempat melekatnya mikroorganisme. Limbah yang digunakan adalah limbah pabrik bumbu masak (CARIN) dengan COD 150.000 ppm .

Tujuan penelitian adalah untuk mendapatkan produksi gas yang maksimal dengan variasi Organik Loading Rate (OLR) dan waktu sirkulasi. Feed dimasukkan ke dalam bioreaktor sesuai dengan variabel HRT yaitu 4, 6, 8 dan 10 hari, dilakukan sebanyak 5 kali sehari dengan selang waktu 3 jam setiap pemasukan dimulai dari jam 10.00 sampai 21.00. Setelah itu disirkulasi dengan waktu 30, 45, 60, 75, dan 90 menit.

Biogas yang dihasilkan berturut-turut mulai HRT 10 sampai 4 hari sebesar 0,38 m³/hari, 0,43 m³/hari, 0,56 m³/hari, dan 0,66 m³/hari. Untuk hasil COD reduksi masing-masing yaitu : 72 %, 71 %, 69 %, dan 68 %. Dari variabel tersebut didapatkan hasil yang optimum pada HRT 4 hari dengan waktu sirkulasi 75 menit. Peningkatan produksi gas sebesar 13,2 % terhadap waktu sirkulasi 30 menit dengan kalori yang dihasilkan 293,45 kkal / hari.

Kata Kunci : Hydraulic Retention Time (HRT), Sirkulasi , Bioreaktor Anaerob

Abstract

The Anaerobic processing is performed in the anaerob bioreactor using the type of Up flow anaerobic filter which has volume 500 L, this reactor uses sponge filter media that functions as a place for microorganisms attachment. Waste which we have used is a waste of cooking spice factory (CARIN) with COD concentration of 150,000 ppm.

The research objective is to obtain maximum gas production with a variety of Organic Loading Rate (OLR) and the circulation time. Feed Bioreaktor included in accordance with the HRT variables 4, 6, 8 and 10 days, performed a total of 5 times a day with an interval of 3 hours each entry starting from 10:00 hours until 21:00. After that circulated in time 30, 45, 60, 75, and 90 minutes.

Biogas is produced in a row starting HRT 10 to 4 days for 0.38 m³/day, 0.43 m³/day, 0.56 m³/day, and 0.66 m³/day. COD reduction for the results of each are: 72%, 71%, 69%, and 68%. These variables obtained from the optimum results in HRT 4 days with 75-minute circulation time. Increased gas production by 13.2% against the 30-minute circulation time of calories generated by 293.45 kcal / day.

Keyword : Hydraulic Retention Time (HRT), Circulation , Anaerob Bioreactor.

1. Pendahuluan

Kebutuhan energi dunia terutama yang bersumber pada bahan bakar fosil di dunia semakin meningkat seiring dengan perkembangan peradaban manusia. Meningkatnya kebutuhan tersebut tidak diikuti dengan peningkatan produksi justru yang terjadi sebaliknya, kapasitas produksi minyak nasional terus menerus mengalami penurunan, dan ini dapat menyebabkan posisi Indonesia sebagai negara pengimpor minyak tidak hanya untuk sementara waktu, tetapi akan menjadi selamanya. Saat ini kebutuhan minyak dalam negeri sudah mencapai 1,3 juta barrel per hari, sedangkan produksinya hanya 1,1 juta barrel per hari.

Salah satu jalan untuk menanggulangi harga minyak yang berubah dari waktu ke waktu maka pemerintah mengajak masyarakat untuk mengatasi masalah ini secara bersama-sama, dengan cara mencari sumber energi alternatif terutama energi terbarukan (*renewable*). Sumber-sumber energi yang ada di alam antara lain : batu bara, panas bumi, aliran sungai, angin, matahari, sampah serta sumber-sumber lain yang berasal dari tumbuh-tumbuhan seperti pohon jarak.

Pada umumnya penguraian bahan-bahan organik menjadi biogas meliputi beberapa tahapan proses yaitu Tahap pertama hidrolisa, dimana polimer-polimer organik diurai menjadi molekul-molekul sederhana. Termasuk glukosa, asam amino, asam organik, etanol, karbondioksida, dan hidrogen. Tahap kedua adalah asidifikasi, dimana terjadi pembentukan senyawa asetat, karbondioksida dan hidrogen oleh bakteri acetogen. Tahap Ketiga yaitu metanasi, dimana terjadi pembentukan gas metana dari senyawa asetat, ataupun dari hidrogen dan karbondioksida. Kisaran umum komposisi biogas yang dihasilkan dapat diketahui pada Tabel I.1

Tabel 1. Tabel kisaran komposisi biogas

Komposisi gasbio	Jumlah (%)
Metana (CH ₄)	54-70
Karbon dioksida (CO ₂)	27-45
Nitrogen (N ₂)	0.5-3
Hidrogen (H ₂)	1-5
Hidrogen sulfida (H ₂ S)	1.7-2.1
Oksigen (O ₂)	0.1-0.5

Biogas dihasilkan dari proses fermentasi bahan-bahan organik seperti kotoran hewan atau manusia, sampah, limbah domestik atau industri oleh bakteri anaerob. Salah satu sumber bahan

organik yang sangat baik untuk digunakan dalam pembuatan biogas yaitu limbah industri dan domestik. Pertimbangan bahwa limbah domestik maupun industri lebih baik dikarenakan limbah tersebut tersedia dalam jumlah dan kandungan bahan organik yang cukup besar. Dengan adanya aturan yang ketat terhadap pembuangan limbah agar tidak merusak maupun mencemari lingkungan yang ada disertai kebutuhan bahan bakar minyak oleh industri yang cukup besar, maka pemilihan biogas sebagai energi alternatif yang diperoleh dari hasil fermentasi limbah industri merupakan sesuatu yang menarik.

Pada penelitian sebelumnya hasil biogas yang didapatkan oleh Chaisri et.al [2] dalam hasil penelitian menunjukkan produksi biogas pada reaktor type UFAF sebesar 0,49 m³/kg.COD removal pada load 2,5 kg/m³.hari. Di Indonesia sendiri potensi pengembangan biogas yang berasal dari pengolahan limbah industri sangat baik meskipun belum ada data yang pasti mengenai besarnya volume limbah industri yang dihasilkan namun dapat diperkirakan bahwa volume limbah tersebut terus mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya jumlah industri yang menambah kapasitas produksinya maupun jumlah industri atau pabrik yang berdiri. Umumnya bahan buangan organik dari hasil proses industri mempunyai beban COD tinggi serta belum dimanfaatkan secara efisien. Diharapkan dari hasil penelitian ini akan diperoleh manfaat bagi masyarakat

Penelitian ini bertujuan untuk Mengetahui pengaruh variasi *Organik Loading Rate* (OLR) dan waktu sirkulasi terhadap produksi biogas yang dihasilkan. Serta untuk mengetahui apakah limbah yang digunakan dapat dikonversi menjadi biogas sehingga nantinya bisa berguna bagi masyarakat.

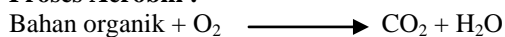
2. Teori Dasar

Kebutuhan energi yang semakin meningkat mengakibatkan banyak dilakukan pengembangan energi alternatif yang dapat diperbarui. Pembuatan *biogas* merupakan salah satu sumber energi alternatif yang dapat diperbaharui dan merupakan teknologi berdaya guna. Pada proses pengolahan limbah cair industri secara umum terbagi menjadi dua yaitu *primary treatment* dan *secondary treatment*. Pada *primary treatment* tidak memanfaatkan mikroorganisme untuk mengolah limbah melainkan dengan proses kimia maupun fisik, seperti penggunaan bak sedimentasi, screen, dan lain – lain dimana pada pengolahan ini bertujuan mengurangi padatan dan zat anorganik yang memiliki sifat racun dan berbahaya apabila langsung dibuang ke lingkungan. Pada *secondary treatment* dipergunakan mikroorganisme untuk

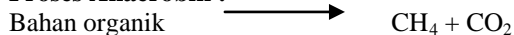
mengolah limbah secara biologis yang bertujuan menurunkan kandungan bahan organik dimana bahan organik tersebut menjadi sumber makanan yang selanjutnya dipergunakan untuk proses metabolisme dan reproduksi sel baru.

Adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

Proses Aerobik :



Proses Anaerobik :



Pengolahan limbah secara biologis dibedakan menjadi dua proses yaitu proses aerobik dan anaerobik. Perbedaan utama antara aerobik dan anaerobik yaitu pada proses aerobik berlangsungnya proses sangat tergantung dari ketersediaan oksigen, sedangkan dalam proses anaerobik tidak diperlukan oksigen karena oksigen justru akan menghambat jalannya proses.

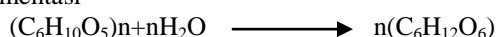
Adapun kelebihan utama yang dimiliki pada proses anaerobik dibandingkan dengan aerobik yaitu: a. Tidak diperlukan energi untuk aerasi seperti halnya pada proses aerobik (*aerated lagoon, activated sludge, RBC*).

b. Dihasilkan biogas yang dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif.

Proses penguraian bahan-bahan organik menjadi biogas melalui tiga tahapan yaitu:

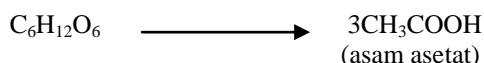
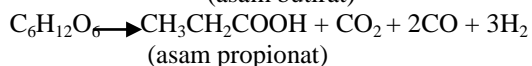
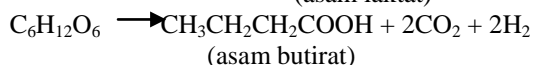
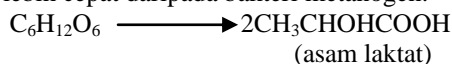
A. Tahap Hidrolisa

Pada tahap ini sebenarnya merupakan tahap persiapan, dimana polimer-polimer diuraikan menjadi molekul-molekul sederhana. Senyawa-senyawa yang termasuk tipe ini antara lain : senyawa asam organik, glukosa, etanol, CO₂ dan hidrokarbon yang dimanfaatkan sebagai sumber karbon dan energi oleh bakteri yang melakukan fermentasi



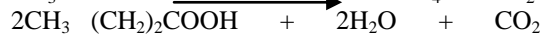
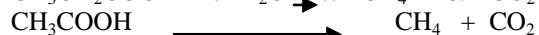
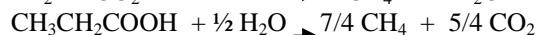
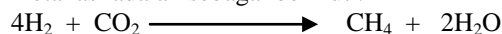
B. Tahap Asidifikasi

Senyawa-senyawa organik hasil tahap hidrolisa dicerna oleh bakteri acetogen menjadi asam-asam lemak yang mudah menguap (volatile fatty acid), misalnya laktat, butirir, propionate dan asetat, juga terbentuk karbondioksida dan hidrogen sehingga pada dasarnya pada tahap asidifikasi tidak terjadi reduksi COD. Bakteri acetogen relatif tahan terhadap perubahan pH dan temperatur serta memiliki pertumbuhan yang lebih cepat daripada bakteri metanogen.



C. Tahap Metanasi

Pada tahap metanasi, bakteri metanogen merombak senyawa-senyawa asam lemak yang mudah menguap (VFA), CO₂, dan H₂ hasil tahap asidifikasi menjadi gas metana yang merupakan tujuan utama. Bakteri metanogen bersifat anaerob dan peka terhadap perubahan pH, suhu dan konsentrasi. Reaksi yang terjadi pada tahap metanasi adalah sebagai berikut :



Mikroorganisme Yang Berperan

Bakteri-bakteri metanasi tidak dapat mengolah alkohol-alkohol serta asam-asam organik dalam bentuk lain selain asam asetat, propionat, butirir dan laktat (VFA). Dalam proses anaerobik seperti yang tertera diatas maka paling sedikit dibutuhkan tiga kelompok bakteri.

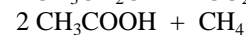
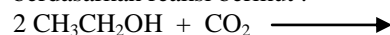
1. Bakteri hidrolisis dan acetogen

Bakteri – bakteri anaerobik yang termasuk dalam golongan ini adalah Bacteroides, Clostridia, Bifidobacteria, sedangkan jenis bakteri fakultatif adalah Enterobacteriaceae dan Streptococci.

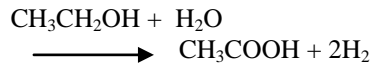
Pada awal proses penguraian aerob, bahan – bahan seperti polisakarida, lemak dan protein dihidrolisa oleh enzim *extraselluler* yang dihasilkan oleh bakteri . Gula dan asam –asam amino yang terbentuk kemudian difermentasikan menjadi asam asetat, propionat, butirir , H₂, CO₂ dan laktat. Konsentrasi H₂ memegang peranan penting di dalam mengontrol keberhasilan bakteri acetogen.

2. Bakteri acetogen penghasil H₂

Hingga tahun 1972 diduga bahwa bakteri metanasi mengolah secara langsung produk dari asidifikasi. Tetapi *bryant et al.* Menunjukkan bahwa *Methabobacillus omelianskii* bukanlah biakan murni, melainkan mixed-culture yang mengandung dua macam spesies. Produksi metanasi dari ethanol berdasarkan reaksi berikut :



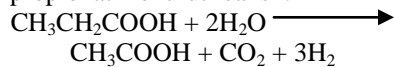
Spesies pertama dari *mixed-culture* tersebut mengoksidasi etanol menjadi asetat dan hidrogen menurut reaksi :



Bakteri kedua di dalam *mixed-cultured* tersebut adalah methanogen yang tidak dapat mengolah etanol tetapi mengolah H_2 berdasarkan reaksi :



Propionat, asam lemak berantai panjang, alkohol, beberapa senyawa aromatik seperti benzoat dan asam-asam organik lainnya diproduksi oleh bakteri acetogen dan juga didegradasi oleh bakteri acetogen bersama-sama dengan bakteri metanogen. Degradasi propionat menurut reaksi :



Bakteri-bakteri yang terlibat dalam proses ini adalah syntrophobacter wolinii (untuk mendegradasi propionat menjadi asam asetat, CO_2 , dan H_2) dan Synthrophomonas wolfii mengoksidasi asam lemak bersama dengan bakteri pengguna H_2 .

3. Bakteri Metanasi

Bakteri jenis ini harus berada dalam kondisi yang benar-benar anaerobik. Sebagian besar spesies – spesiesnya mengoksidasi H_2 dan mengurangi CO_2 agar menghasilkan metana dalam jumlah besar.

Properti Biogas

Biogas adalah gas yang dihasilkan dari fermentasi bahan-bahan organik.. Fermentasi merupakan proses penguraian bahan-bahan organik oleh bakteri pada kondisi anaerob (tanpa oksigen bebas). Bahan-bahan organik yang digunakan antara lain; kotoran hewan, kotoran manusia, limbah domestik atau industri yang dapat didegradasi oleh bakteri. Komponen utama biogas adalah metana. Umumnya keseluruhan gas yang dihasilkan tidak begitu berbau, tak berwarna dan dalam pengapian berwarna biru. Sifat fisika dan kimia biogas dan metana sebagai komponen utama adalah sebagai berikut.

- Sifat fisika dari gas metana :

Rumus kimia : CH_4

Berat molekul : 16.042

Titik didih pada 14,7 psia (760 nm): -161.49°C

Titik beku pada 14,7 psia (769 mm) : -182.48°C

Tekanan kritis : 45.802 atm

Suhu kritis : -82.5°C

Specific gravity : 0.415

Berwujud gas pada 25°C dan 1 atm

- Sifat kimia dari gas metana :

Tidak berbau dan berwarna

Tidak larut dalam air

Tidak beracun

Eksplorisif pada konsentrasi 10 – 15 %

Untuk menjaga keamanan maka penggunaannya dalam tempat tertutup, apabila gas ini bocor maka sisa pembakarannya mudah bercampur dengan udara terbuka. Jika dibandingkan dengan bensin, gas metana lebih sulit membakar, sehingga aman dipakai. Nilai oktan metan lebih tinggi daripada bensin, dan nilai kalornya 17 % lebih tinggi dari bensin.

- Sifat fisika dari gas bio :

BM rata-rata : 34

Titik didih pada 1 atm : -161.49°C

Titik beku pada 1 atm : -182.98°C

- Sifat kimia dari gas bio :

Tidak berbau dan berwarna.

Tidak beracun dan tidak larut dalam air.

3. Metodologi

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Proses Pemisahan, Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, bahan baku yang digunakan adalah produk samping industri bumbu masak. Prosedur penelitian ini adalah :

1. Persiapan Peralatan

Peralatan seperti diperlihatkan pada Gambar 2

2. Tahap Persiapan Bahan

A. Pembuatan Starter

Kotoran sapi dicampur dengan air, dimana perbandingannya adalah 1:2. Selanjutnya campuran tersebut diaduk hingga merata, kemudian disaring dengan menggunakan alat saring dan diambil filtratnya. Setelah itu dilakukan analisa pH untuk menentukan berapa banyak NaOH yang ditambahkan agar pH-nya 7. Analisa COD untuk menentukan besarnya nutrien yang perlu ditambahkan. Filtrat dari kotoran sapi di fermentasi dalam tangki starter selama 30 hari untuk selanjutnya digunakan sebagai starter.

B. Pembuatan Feed

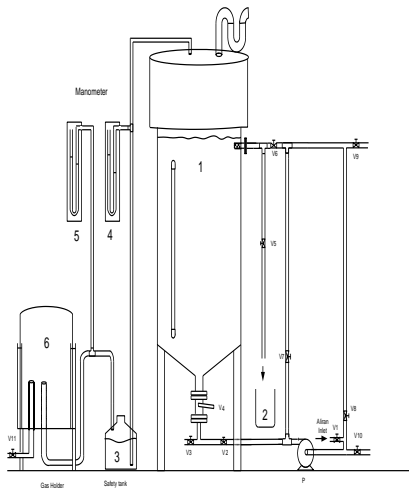
Feed awal diperoleh dengan cara mencampur limbah amina yang telah mengalami proses pretreatment dengan starter menurut perbandingan sesuai variabel, kemudian dilakukan analisa pH (untuk menentukan berapa banyak CH_4 penambahan NaOH supaya pH-nya sesuai), analisa COD, Volatile Fatty Acid, kandungan sulfur, kadar kalsium, MLSS dan MLVSS.

3. Tahapan Penelitian

- a. Memasukkan bahan ke dalam digester
- b. Melakukan fermentasi selama waktu yang ditentukan

- c. Melakukan analisa COD dan pH serta rasio C/N setiap hari selama waktu yang ditentukan.
- d. Melakukan pengamatan hasil produksi biogas setiap harinya dengan berbagai loading rate.

Penelitian dilakukan dengan menggunakan sistem anaerobic digester dengan proses batch dengan menggunakan pengaduk berupa sirkulasi dengan menggunakan pompa Feed yang telah dibuat dan dimasukkan ke dalam reaktor anaerobik digestion di fermentasi selama 10-15 hari, Selama proses fermentasi ini dianalisa COD, kandungan sulfur, dan volatile fatty acid. Lalu mengukur pH, temperatur dan produksi biogas tiap hari. Dan pada akhir operasi dilakukan analisa komposisi biogas dan *heating value*.



Ket. Gambar :

1. Tangki Methanator
 2. Penampung Effluent
 3. Safety Botle
 4. Manometer Methanator
 5. Manometer Gas Holder
 6. Gas Holder
- V = Valve
P = Pompa

Gambar 1. Peralatan yang digunakan untuk eksperimen

1. Metodologi Pembuatan Bahan Baku (limbah amina)
 - a. Memasukkan bahan baku ke dalam tangki penyimpanan feed
 - b. Menjaga NaOH hingga kondisi pH influent 6.8-7,2.
 - c. Menambah TSP sesuai dengan kebutuhan variabel.
 - d. Mengaduk hingga homogen

2. Metodologi Memasukkan Bahan Baku ke Dalam Tangki Methanator

- a. Menutup V-5, V-7, V-8, V-10 dan membuka V-1 dan V-2.
- b. Menyalakan pompa.
- c. Memasukkan bahan baku yang akan diuraikan ,masuk ke tangki methanator sesuai variabel yang ditetapkan.
- d. Mematikan pompa.
- e. Menutup kembali V-1 dan V-2.
- f. Membuka V-5 dan menutup V-6 untuk membuang effluent.

3. Metodologi sirkulasi

- a. Menutup V-4, V-7, V-9, V-1 dan membuka V-6, V-8, V-2, V-4.
- b. Menyalakan pompa selama waktu yang diinginkan.
- c. Mematikan pompa.

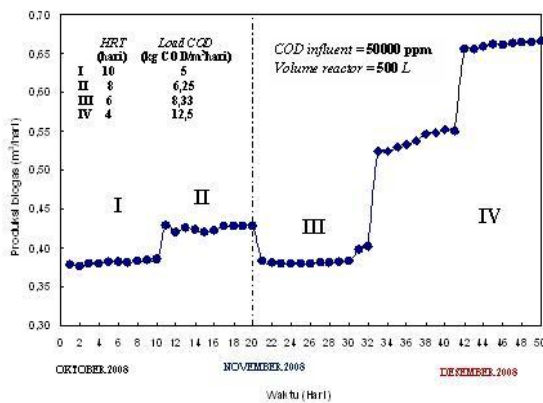
4. Hasil dan Pembahasan

Penelitian dilakukan untuk mempelajari pengaruh waktu tinggal substrat (*Hydraulic Retention Time = HRT*) dan waktu sirkulasi terhadap peningkatan biogas. Reaktor yang digunakan adalah bioreaktor dengan tipe *Up-Flow Anaerobic Filter (UFAF)* menggunakan media *sponge* sebagai filternya dengan volume sebesar 500 liter. Bahan baku adalah limbah hasil fermentasi dari pabrik bumbu masak (*carin*) dengan *COD* 150.000 ppm, dimana umpan masuk (*carin*) sebesar 50.000 ppm. Variabel penelitian meliputi HRT : 10 hari (*Load* : 5 kg/m³ hari), 8 hari (*Load* : 6,25 kg/m³ hari), 6 hari (*Load* : 8,33 kg/m³ hari), dan 4 hari (*Load* : 12,5 kg/m³ hari), dan serta waktu sirkulasi pada 30, 45, 60, 75 dan 90 menit.

Percobaan dilakukan dengan *COD* tetap yaitu 50.000 ppm. Produksi biogas mengalami peningkatan dari *load* 5 kg/m³hari ke 12,5 kg/m³hari. Pada *load* 5 kg/m³hari sampai 6,25 kg/m³hari produksi biogas meningkat (Tabel 1) tetapi pada *load* 8,33 kg/m³hari mengalami penurunan pada hari ke 20 sampai 33 dengan produksi sebesar 0,39 m³/hari karena kebocoran pada gas holder (Gambar). Kemudian dilakukan penelitian ulang (*load* 8,33 kg/m³hari) dihasilkan produksi gas sebesar 0,53 m³/hari kemudian meningkat hingga 0,666 m³/hari pada *load* 12,5 kg/m³hari. Peningkatan biogas terbesar adalah 22,4 % (Tabel 2) Hal tersebut dimungkinkan karena proses methanogenesis dan proses acidifikasi yang berlangsung dengan baik, sehingga semua *volatile fatty acid (VFA)* yang dihasilkan dapat diuraikan oleh bakteri methanogen menjadi biogas dengan baik (Tabel 2)

Tabel 2. Data produksi biogas terhadap load COD dan HRT.

Load (kg/m ³ .hari)	HRT (hari)	Produksi biogas (m ³ /hari)	Peningkatan biogas (%)
5	10	0,3914	-
6,25	8	0,4281	8,57
8,33	6	0,5516	22,4
12,5	4	0,666	17,2

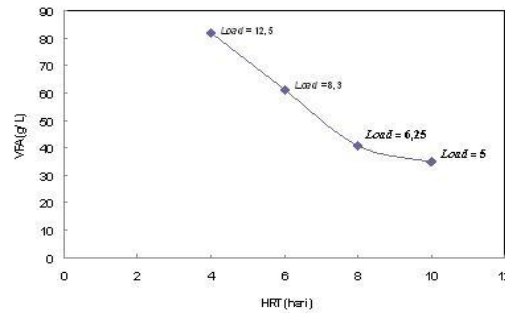


Gambar 2 . Laju produksi biogas terhadap waktu percobaan pada UFAF reaktor

Produksi gas meningkat seiring dengan kenaikan load. Dimana hasil maksimum biogas yang dihasilkan sebesar 0,666 m³/hari pada load 12,5 kg/m³ (Gambar 2). Semakin pendek HRT maka semakin besar load yang dimasukkan ke dalam reaktor serta Volatile Fatty Acid (VFA) yang dihasilkan juga semakin bertambah.

Penguraian material organik menjadi VFA tidak berubah, tetapi penguraian VFA menjadi methane menurun seiring dengan meningkatnya load. Hal tersebut menyebabkan terjadi akumulasi jumlah VFA dalam digester meningkat seiring peningkatan load. [2]

Semakin besar HRT dari percobaan maka effluent VFAnya semakin menurun (Gambar 3). Hal tersebut disebabkan load yang dimasukkan semakin sedikit sehingga akumulasi asam-asam lemak volatile (VFA) juga semakin kecil. Dalam hal ini peningkatan VFA dapat mengakibatkan kinerja dari sistem berubah (menjadi asam), maka perlu penambahan NaOH sebagai buffer pada umpan masuk agar pHnya netral berkisar antara 6,5-7.

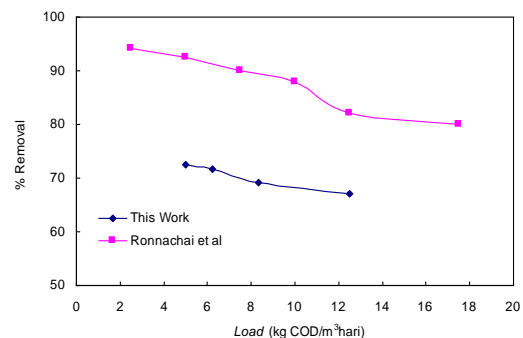


Gambar 3. Variasi dari VFA effluent yang terjadi terhadap kenaikan HRT

Bakteri *methanogen* membutuhkan tingkat keasaman pada kisaran pH 6,8 sampai 8,5 untuk merombak senyawa asam lemak volatile (VFA), CO₂ dan H₂ menjadi methane. Penurunan atau kenaikan pH yang melebihi batas toleransi tersebut dapat menghambat aktivitas bakteri *methanogen*, sehingga pH pada proses anaerob harus dijaga sesuai batas toleransi. [1]

Pengaruh Load COD terhadap persen removal

Penurunan penyisihan beban COD (% removal) menurun seiring bertambah Load. Pada Load 5 kg/m³hari diperoleh % removal sebesar 72 %, sedangkan pada Load 12,5 kg/m³hari diperoleh % removal sebesar 67 % (Gambar 4). Hal tersebut disebabkan COD yang belum teruraikan seluruhnya oleh mikroorganisme pada hari sebelumnya akan mendapatkan tambahan baru setiap harinya. Oleh karena itu jika dibandingkan konsentrasi organik yang keluar (effluent yang dianalisa) akan cenderung semakin besar dikarenakan adanya akumulasi.



Gambar 4. Pengaruh kenaikan load terhadap persen COD removal

Bahan organik pada tahap asidifikasi dirombak menjadi asam-asam lemak volatile (VFA) yang selanjutnya akan dirombak menjadi gas methane pada tahap methanasi. Semakin

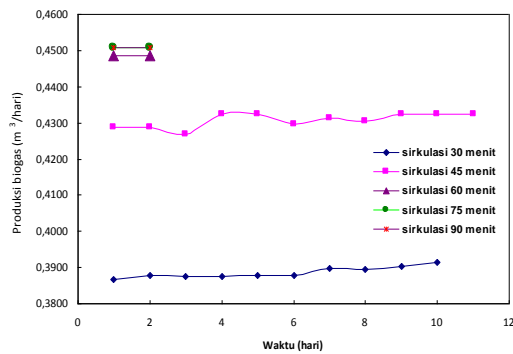
besar bahan organik yang dirombak menjadi VFA dan melebihi kemampuan bakteri *methane* untuk menguraikan senyawa asam-asam lemak *volatile* (VFA) mengakibatkan terjadinya akumulasi VFA, sehingga sistem di dalam reaktor menjadi turun dan COD removal menurun (Gambar 4).

Tabel 3. Hasil analisa COD pada berbagai variasi load

Load (kg/m ³ .hari)	HRT (hari)	COD influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	COD removal (mg/L)	COD removal (%)
5	10	50000	13845,6	36154,4	72,4
6,25	8	50000	14614,8	35385,2	71,7
8,33	6	50000	15460,9	34539,1	69,2
12,5	4	50000	16845,5	33154,5	67

Pengaruh waktu sirkulasi terhadap produksi biogas (m³/hari)

Upaya peningkatan produksi biogas juga dilakukan dengan cara membebaskan gas-gas yang telah terbentuk namun masih terperangkap pada media *filter sponge* dengan mengalirkan fluida ke arah atas (*up-flow*) melewati media filter dalam kurun waktu sirkulasi tertentu. Dengan banyaknya gas yang terbebas dari media filter sponge maka jumlah gas yang dihasilkan akan bertambah besar (Gambar 5).



Gambar 5. Produksi biogas yang dihasilkan terhadap waktu percobaan dengan variasi waktu waktu sirkulasi.

Semakin lama waktu sirkulasi, produksi biogas semakin meningkat kemudian konstan. Hal tersebut menunjukkan bahwa semua gas yang tertahan dalam media *sponge* sudah terbebaskan semua. Peningkatan produksi gas optimum sebesar 13,2% pada waktu sirkulasi selama 75 menit dengan nilai kalori sebesar 293,45 kkal, energi yang diperlukan 220,05 kkal. Sedangkan untuk waktu sirkulasi selama 60 menit kalori yang dihasilkan sebesar 282,09 kkal, membutuhkan energi 146,69 kkal. Jika dilihat dari segi ekonomisnya maka sirkulasi selama 60 menit lebih menguntungkan daripada 75 menit (Tabel 4).

Tabel 4. Hasil perhitungan konversi energi biogas

Waktu sirkulasi (menit)	Produksi biogas (m ³ /hari)	Peningkatan produksi gas (%)	Kalori yang dihasilkan (kkal)	Kalori yang dibutuhkan (kkal)
30	0,3914	-	-	-
45	0,4323	9,5	202,55	73,35
60	0,4485	12,7	282,09	146,69
75	0,4508	13,2	293,45	220,05
90	0,4508	13,2	293,45	293,39

*Catatan : hasil perhitungan berdasarkan waktu sirkulasi selama 30 menit.

Dari hasil penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa produksi biogas optimal pada sebesar 0,4508 m³/hari pada load 12,5 kg/m³.hari. Serta perlakuan waktu sirkulasi selama 75 menit dapat membebaskan semua gas yang tertahan dalam media sponge dengan peningkatan produksi biogas sebesar 13,2% terhadap waktu sirkulasi selama 30 menit.

5. KESIMPULAN

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan dan data yang didapat, dapat disimpulkan hal-hal sebagai berikut:

1. Produksi biogas perhari tertinggi didapatkan dalam percobaan ini sebesar 0,666 m³/hari (0,402 m³/kg COD removal hari).
2. Loading rate yang optimal di dapat dalam percobaan ini adalah pada saat loading rate sebesar 12,5 kg/m³.hari dan HRT 4 hari..
3. COD removal yang paling optimal yang di dapat di dalam percobaan ini mencapai 72 %.
4. Perlakuan resirkulasi yang optimum terjadi pada variabel sirkulasi 75 menit.
5. Peningkatan Produksi gas yang dihasilkan sebesar 13,2 % dengan nilai kalori 293,45 kkal dan energi yang dibutuhkan sebesar 220,05 kkal.

Daftar Simbol

- C/N = Nilai ratio antara Carbon dan Nitrogen
- COD = Chemical Oxygen Demand (mg/l)
- Fp = Faktor pengenceran
- HRT = Hydraulic Retention Time (Hari)
- OLR = Organik Loading Rate (kg/m³ hari)
- N = Normalitas (N)
- P = Tekanan gas (N/m²)
- P_{st} = Tekanan standart gas (N/m²)

- T = Temperatur gas ($^{\circ}\text{C}$)
T_{st} = Temperatur standart gas ($^{\circ}\text{C}$)
V = Volume reactor (L)
V_{st} = Volume standart gas (m^3)
 ΔHg = Perbedaan ketinggian gas holder (cm)
 ΔHm = Perbedaan ketinggian manometer (cm)
VFA = Volatile Fatty Acid (g/L)

Daftar Pustaka

- [1] Burke, P.E., Dennis, A., 2001. Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook. Environmental Energy Company, Olympia.
- [2] Chaisri, Ronnachai, Piyarat, B., Poonsuk, P., Sumate, C., 2007. Effect of Productions From Anaerobic Treatment of Palm Oil Mill Effluent in UASB and UFAF Reactors. Songklanakarin J.Sci. Technol. Suppl 2,311-323.
- [3] Lucas, Sughezzo., 2004. Anaerobic Treatment of Domestic Wastewater in Subtropical Regions, Thesis Wageningen University, Netherlands.
- [4] Nonot Soewarno, 1994. Pengolahan Campuran Air Limbah Pabrik Kertas dan Alkohol Secara Proses Anaerobik, Pusat Studi Kependudukan dan Lingkungan Hidup : ITS Surabaya.
- [5] Saraswati, dkk., 1995. Karakteristik Pengolahan Limbah Cair Industri dengan Reactor Hybractor Skala Pilot Plant Menunjang Program Kali Bersih (PROKASIH) dan Usaha Penyediaan Energi Terbarukan., Hibah Bersaing Perguruan Tinggi, Lembaga Penelitian Jurusan Teknik Kimia : ITS. Surabaya.

PENGOLAHAN SAMPAH ORGANIK UNTUK MEMPRODUKSI BIOGAS SEBAGAI ENERGI TERBARUKAN

Nonot Soewarno, Abas Sato, Muchayat
Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
Kampus ITS Keputih, Sukolilo, Surabaya
Email : ltd_tkits_sby@yahoo.com

Abstrak

Biogas banyak dikembangkan sebagai salah satu sumber energi alternatif dan terbarukan. Sampah merupakan sumber bahan organik yang dapat dikembangkan menjadi biogas, mengingat jumlahnya meningkat dari tahun ke tahun di tempat pembuangan sampah. Dalam penelitian ini akan dilakukan usaha untuk meningkatkan produksi biogas dari fermentasi sampah organik dan kotoran sapi sebagai starter. Penelitian dilakukan di dalam reaktor anaerobik dengan volume 153 liter pada suhu kamar mesophilik antara 25–30 °C, hydraulic retention time (HRT) 10, 15, 18, 22 dan 25 hari serta feed sampah yang masuk memiliki konsentrasi solid 1%, 3%, 5% dan 7%.

Hasil penelitian menunjukkan produktifitas biogas cenderung semakin tinggi pada feed dengan konsentrasi solid yang rendah, produksi tertinggi diperoleh pada konsentrasi solid 1% pada HRT 18 hari sebesar 401 liter biogas/kg sampah kering. Unjuk kerja reaktor dalam percobaan pada feed dengan kadar solid 5% atau lebih menghasilkan produksi biogas per volume reaktor cenderung semakin rendah dengan berkurangnya HRT. Percobaan juga dilakukan dengan penambahan urea di dalam feed dan hasilnya meningkatkan produktifitas biogas per kilogram sampah kering menjadi di atas 7%.

Kata Kunci : biogas, sampah organik, reaktor anaerobik

Abstract

Biogas has been developed as an alternative renewable energy. Municipal organic waste is a source of organic material that could be developed into biogas, considering the large amount increased from year to year in waste disposal. In this research, effort will be made to increase the production of biogas from the fermentation of organic waste with addition of water in the waste and cow manure as starter. Research were conducted in 153 liter anaerobic reactor at room mesophilic temperature between 25-30 °C, hydraulic retention time (HRT) of 10, 15, 18, 22 and 25 days and the waste feed has a solid concentration of 1%, 3%, 5% and 7%.

Experimental result demonstrate that biogas productivity were higher at lower solid concentration, the highest production were 401 liter biogas/kg dry waste, obtained at solid concentration in the feed of 1%, HRT 18 days. Experiment with solid feed content of 5% or more, he production of biogas per reactor volume tends to be lower with decreasing of HRT. Experiments were also done with the addition of urea in the feed and productivity of the biogas per kg dry waste increase to be more than 7%.

Keyword : biogas, organic waste, anaerobic reactor

1. Pendahuluan

Pada saat ini, Indonesia telah menjadi negara pengimpor minyak. Hal ini disebabkan karena semakin tingginya selisih antara ekspor

dan impor minyak. Disamping itu, kapasitas produksi nasional dalam beberapa tahun terakhir terus menerus mengalami penurunan. Data yang tercantum pada situs resmi pemerintah Indonesia menunjukkan bahwa

produksi minyak hanya 958 ribu barel per hari sedangkan kebutuhan minyak lebih dari 1 juta barel per hari [15]. Rendahnya produksi minyak ini akan menjadikan posisi Indonesia sebagai negara pengimpor minyak tidak hanya untuk sementara waktu, tetapi akan menjadi selamanya.

Berdasarkan data di atas, perlu dipikirkan usaha dalam pencarian dan penggunaan sumber energi alternatif, terutama yang dapat diperbarui (renewable). Biogas merupakan salah satu sumber energi alternatif yang telah banyak dikembangkan. Gas ini dapat dibuat dari berbagai macam limbah organik dibuat melalui proses penguraian secara anaerobik.

Bahan baku pembuatan biogas diantaranya adalah sampah organik yang dapat diperoleh dari tempat pembuangan sampah. Data sampah yang dibuang di tempat pembuangan akhir di perkotaan seperti Surabaya telah cukup besar seperti yang tercantum pada Tabel 1. Jumlah sampah yang telah cukup besar tersebut akan semakin membebani tempat pembuangan sampah sehingga perlu dilakukan usaha pengolahan sampah.

Tabel 1. Sampah kota Surabaya

Tahun	Jumlah sampah di Tempat Pembuangan Akhir (ton/hari)
2005	1200
2006	1610
2007	1485
2008	1480

Sumber : Informasi laporan penyelenggaraan pemerintahan daerah (ILPPD) kota Surabaya tahun 2006,2007,2008

Penelitian ini dilakukan sebagai salah satu usaha dalam pengolahan sampah, yaitu dengan memfermentasikan sampah menjadi biogas. Pada penelitian sebelumnya, hasil biogas yang didapatkan oleh Corral et. al. [1] dalam penelitian skala pilot menunjukkan produksi biogas rata-rata sebesar 62 m³ methana/ton kotoran sapi kering untuk jika menggunakan bahan baku kotoran sapi, 37 m³ methana/ton sampah kering untuk bahan baku sampah organik dan 172 m³ methane/ton sampah kering untuk gabungan antara kotoran sapi dan sampah organik. Dengan mengambil data hasil biogas untuk bahan baku sampah organik, yaitu 37 m³/ton sampah, nilai bakar methana 8.96 Mcal/m³, maka dengan sampah 1480 ton/hari, kadar air 58% dan kadar organik 39% [14], akan diperoleh nilai bakar sebesar 80.35 Gcal/hari. Jika dibandingkan dengan minyak tanah yang memiliki nilai bakar 9000 kcal/liter, dengan harga Rp. 4900/liter, maka akan setara dengan 8927 liter minyak tanah per hari atau didapatkan

penghematan sekitar 15,9 milyar rupiah setiap tahunnya.

Mengingat besarnya jumlah sampah dan potensi bahaya yang dapat ditimbulkan serta potensi ekonomi yang cukup besar maka usaha penelitian produksi biogas perlu dilakukan. Dalam penelitian ini akan dilakukan usaha untuk meningkatkan produksi biogas dari sampah organik, yang diambil dari tempat pembuangan sampah, dengan modifikasi proses fermentasi untuk menghasilkan biogas dengan menambah kadar air dalam digester dan dengan mencampurnya dengan kotoran sapi sebagai starter penumbuh bakteri metanogen. Volume biogas yang dihasilkan akan dicoba untuk ditingkatkan menjadi sekitar 200 m³/ton sampah kering

Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan produktifitas biogas dari sampah kota dengan starter kotoran sapi serta mendapatkan data kondisi optimum pembentukan biogas yang diperlukan untuk data perancangan digester anaerob. Biogas dari sampah ini akan menjadi sumber energi terbarukan dan diukur potensinya terhadap substitusi bahan bakar minyak. Selain itu hasil samping pengolahan sampah ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku kompos

2. Teori Dasar

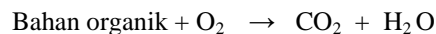
Prinsip Dasar Pembentukan Biogas Dari Bahan Organik

Pengolahan limbah secara biologis bertujuan menurunkan kandungan bahan organik dalam suatu air buangan dengan memanfaatkan aktifitas mikroorganisme pengguna bahan organik sebagai sumber makanan dengan mengkonversi sebagian karbon menjadi CO₂ dan sisanya menjadi bahan sel baru.

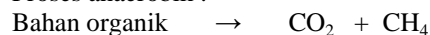
Pengolahan limbah secara biologis dibedakan menjadi dua proses yaitu proses aerobik dan anaerobik [7]. Pada proses aerobik berlangsungnya proses sangat tergantung dari adanya oksigen, sedangkan dalam proses anaerobik justru sebaliknya karena oksigen akan menghambat jalannya proses.

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

Proses aerobik :



Proses anaerobik :



Proses aerobik dilakukan oleh mikroorganisme dengan bekerja bersama-sama menguraikan bahan organik sedangkan pada proses anaerobik dilakukan menurut tahapan reaksi yang dilakukan oleh mikroorganisme yang berbeda.

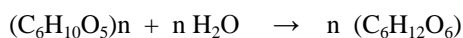
Secara umum tahapan reaksi anaerobik adalah [7] :

- Bahan organik → bahan organik kompleks larut + bahan organik sederhana
- bahan organik kompleks larut → bahan organik sederhana larut
- bahan organik sederhana larut → volatile rantai panjang + asam asetat
- asam volatile rantai panjang → asam asetat + H₂
- Asam asetat → CH₄ + CO₂
- 4H₂ + CO₂ → CH₄ + 2H₂O

Pada umumnya penguraian bahan-bahan organik menjadi biogas dianggap melalui tiga tahapan proses yaitu [7] :

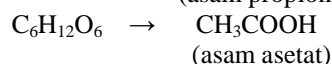
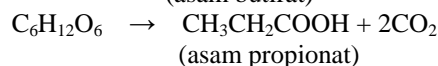
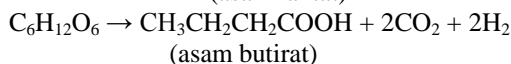
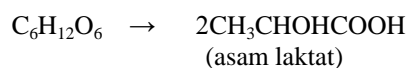
A. Tahap Hidrolisa

Pada tahap ini sebenarnya merupakan tahap persiapan, dimana polimer-polimer diuraikan menjadi molekul-molekul sederhana. Senyawa-senyawa yang termasuk tipe ini antara lain : senyawa asam organik, glukosa, etanol, CO₂ dan hidrokarbon yang dimanfaatkan sebagai sumber karbon dan energi oleh bakteri yang melakukan fermentasi



B. Tahap Asidifikasi

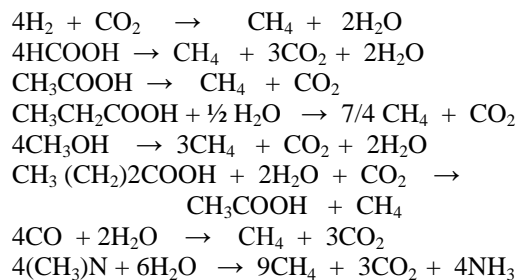
Senyawa-senyawa organik hasil tahap hidrolisa dicerna oleh bakteri acetogen menjadi asam-asam lemak yang mudah menguap (volatile fatty acid), misalnya laktat, butirir, propionate dan asetat, juga terbentuk karbondioksida dan hidrogen sehingga pada dasarnya pada tahap asidifikasi tidak terjadi reduksi COD. Bakteri acetogen relatif tahan terhadap perubahan pH dan temperature serta memiliki pertumbuhan yang lebih cepat daripada bakteri metanogen.



C. Tahap Metanasi

Pada tahap metanasi, bakteri metanogen merombak senyawa-senyawa asam lemak yang mudah menguap (VFA), CO₂, dan H₂ hasil tahap asidifikasi menjadi gas metana. Bakteri metanogen bersifat anaerob dan peka terhadap perubahan pH, suhu dan konsentrasi. Reaksi

yang dapat terjadi pada tahap metanasi adalah sebagai berikut :



Bakteri-bakteri metanasi tidak dapat mengolah alkohol-alkohol serta asam-asam organik dalam bentuk lain selain asam asetat, propionate, butirir dan laktat (VFA).

Terdapat beberapa faktor yang mengontrol konversi sampah menjadi gasbio di dalam digester anaerob, diantaranya adalah [7]

1. Jenis dari limbah yang akan diolah
2. Konsentrasi
3. Temperature
4. Kehadiran dari bahan beracun
5. pH dan alkalinitas
6. Hidraulic retention Time (HRT)
7. Solid Retention Time
8. Rasio dari makanan mikroba terhadap mikroorganisme
9. Rate dari digester loading
10. Rate dari pemindahan bahan beracun yang dihasilkan dari proses.

Pembentukan Gas pada Tempat Pembuangan akhir

Jika terjadi penumpukan sampah di tempat pembuangan akhir maka akan terjadi proses dekomposisi oleh mikroorganisme. Bagian atas yang berdekatan dengan udara luar akan terjadi secara anaerob dan bagian bawah akan terjadi secara anaerob. Gas utama pada proses aerobik adalah CO₂ sedangkan pada proses anaerobik adalah CH₄ dan CO₂. Jika penumpukan ini cukup tebal maka proses anaerobik akan lebih mendominasi

Pembentukan gas pada tempat pembuangan akhir terdapat beberapa fase [19] seperti yang ditunjukkan pada gambar 2. Penjelasan fase tersebut adalah :

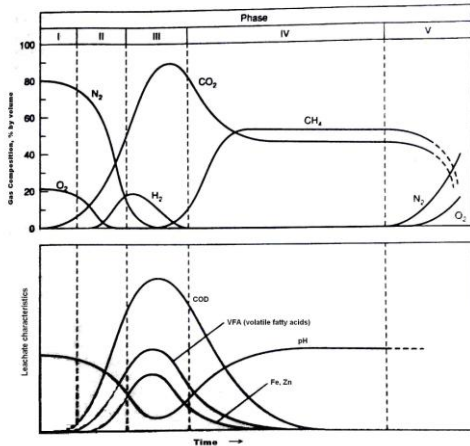
Fase 1 – Initial adjustment

Pada fase ini bahan organik yang terkandung di dalam sampah terdekomposisi secara aerobik karena masih tersedianya oksigen yang terjebak di dalam sampah

Fase 2 – Transition phase

Pada fase ini kadar oksigen mulai menurun dan kondisi anaerobik mulai terjadi.

Konversi nitrat dan sulfat menjadi gas nitrogen dan hidrogen sulfida mulai terbentuk. pH lindi mulai menurun karena mulai terbentuknya asam organik dan mulai terbentuknya gas CO₂ di dalam sampah



Gambar 1. Fase terbentuknya gas pada sampah

Fase 3 – Acid phase

Pada fase ini aktivitas mikroba semakin tinggi dengan produksi asam organik dalam jumlah yang signifikan dan menurunnya jumlah gas hidrogen. CO₂ adalah gas utama yang terbentuk pada proses ini. Proses yang terjadi adalah transformasi (hidrolisis) komponen dengan berat molekul besar menjadi komponen yang dapat digunakan oleh mikroorganisme menjadi energi. Selanjutnya dikonversikan menjadi bahan intermediate yang terutama adalah asam asetat dan komponen asam organik lain yang lebih kompleks. pH lindi dapat turun menjadi 5 atau lebih rendah karena adanya asam-asam ini. Karena pH turun maka beberapa komponen anorganik seperti logam berat akan larut di dalam lindi. Beberapa nutrient esensial juga dapat hilang terbawa lindi

Fase 4 – Methane fermentation phase

Pada fase ini mikroorganisme lainnya akan mengkonversikan asam asetat dan gas hidrogen yang terbentuk pada fase 3 menjadi gas CH₄ dan CO₂. Organisme yang bertanggungjawab pada proses ini sangat anaerobik dan diidentifikasi sebagai metanogen. Pada fase ini pembentukan asam dan gas methane berlangsung bersamaan meskipun pembentukan asam telah menurun. Derajat keasaman (pH) sampah mulai naik menjadi mendekati netral pada daerah 6.8 – 8. Bahan anorganik seperti logam berat juga akan berkurang di dalam lindi karena naiknya pH

Fase 5 – Maturation phase

Fase ini terjadi setelah material organik yang biodegradable telah dikonversikan menjadi CO₂ dan CH₄ pada fase 4. Pada fase

ini masih terjadi proses fermentasi dengan melepaskan gas CH₄ dan CO₂ dengan kecepatan yang sangat rendah karena sedikitnya bahan organik biodegradable yang tersisa

Lamanya masing-masing fase adalah bervariasi tergantung dari distribusi komponen organik, ketersediaan nutrient, kadar air dan derajat kepadatan

Penelitian produksi biogas dari sampah

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengolah sampah menjadi biogas [1,2,4,8,9,13,17]. Selain biogas, penelitian juga diarahkan untuk menghasilkan kompos [20], peningkatan degradasi bahan organik [3,13,], kinetika penguraian bahan organik [12,16,20] serta kondisi operasi reaktor anaerob [6,8,10,11,18].

Sosnowski et. al. [16] meneliti kinetika penguraian sampah dengan menggunakan bahan baku sewage sludge (SS) dan organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) di dalam reaktor anaerob dengan volume digester 40 L, menghasilkan produksi biogas secara kumulatif sebesar 180.5 L untuk SS, 232 L untuk co fermentation antara SS dan OFMSW serta 228,3 L untuk OFMSW.

Davidsson et. al [2] meneliti potensi yield gas methane dari bahan organik fraction of municipal solid waste (OFMSW) dengan kondisi thermophilic menghasilkan degradasi volatile solid 80% VS dengan yield methane antara 300-400 m³ CH₄/ton VS yang masuk

Elango et. al. [4] dengan menggunakan bahan baku Municipal solid waste (MSW) dan Domestic sewage pada suhu yang bervariasi antara 26 - 36 °C dengan (HRT) 25 hari menghasilkan maximum produksi biogas 0.36m³/kg Volatile Solid (VS) yang dimasukkan per hari, terjadi dengan organic feeding rate sebesar 2.9 kg of VS/m³/hari. Reduksi maksimum total solids (TS) (87.6%), VS (88.1%) dan chemical oxygen demand (COD) (89.3%) terjadi pada optimum organic loading rate sebesar 2.9 kg of VS/m³.hari

Gomez et. al [8] dengan menggunakan bahan baku primary sludge (PS) dan fruit and vegetable fraction of municipal solid wastes (FVMSW) menghasilkan produksi biogas sebesar 0.6–0.8 L/g VS yang dihilangkan

Hartmann et. al [9] dengan menggunakan HRT 14–18 hari dan organic loading rate (OLR) 3.3–4.0 g-VS/l/hari mendapatkan co-digestion antara OFMSW dan kotoran sapi dengan perbandingan 50% : 50% (VS:VS) menghasilkan biogas antara 0.63 – 0.71 L/g VS yang setara dengan 180-220 m³/ton

OFMSW. Penurunan Volatile solid VS sebesar 69–74% Hasil penelitiannya juga menunjukkan bahwa penggabungan dengan kotoran sapi akan meningkatkan ketersediaan nutrisi dan diversifikasi bakteri pada berbagai macam sampah sehingga akan mengoptimalkan proses penguraian. Gabungan antara kotoran sapi dan sampah memberikan produksi biogas yang lebih tinggi dan proses yang lebih stabil

Nopharatana et. al.[12] meneliti kinetika bahan terlarut dan tidak terlarut dengan skala pilot pada municipal solid waste (MSW) menemukan bahwa 48% total COD terkonversi menjadi biogas.

Sosnowski et. al.[17] melakukan penelitian dengan menggunakan dua reaktor. Reaktor pertama sebagai digester acidogenic dengan kondisi thermophilic dan yang kedua sebagai digester methanogenic dengan kondisi mesophilic. Bahan baku yang digunakan adalah OFMSW 25% dan Sewage sludge 75%. Produktifitas biogas bervariasi antara 0.4 – 0.6 L/g VSSadd tergantung dari substrat yang masuk

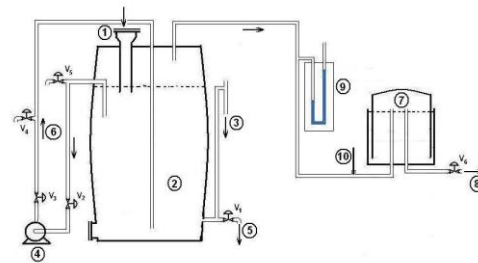
3. Metodologi

Penelitian produksi biogas dilakukan di dalam reaktor fermentasi berdiameter 56 cm tinggi 90 cm dengan volume total 220 liter, terbuat dari plastik polietilen. Volume cairan di dalam reaktor 153 liter. Reaktor dilengkapi dengan lubang pemasukan feed(1), terbuat dari pipa pvc berukuran 2 in, pipa aliran sirkulasi(6), pipa keluaran overflow(3) masing-masing terbuat dari pipa pvc berukuran 0.5 in dan pipa keluaran gas serta manometer pipa U(9) untuk pengukuran tekanan. Gas yang keluar dari reaktor ditampung di dalam gas holder(7). Volume biogas yang diproduksi setiap hari diukur dengan cara mengukur tinggi kenaikan gas holder. Untuk menjaga agar konsentrasi bahan yang ada di dalam reaktor dapat seragam maka reaktor dilengkapi pompa sirkulasi(4). Rangkaian peralatan penelitian dapat dilihat pada Gambar 2

Sampah diambil dari tempat pembuangan sampah pasar dan dipisahkan dari bahan anorganik untuk bahan baku pembuatan biogas, kemudian sampah diencerkan dengan air agar dapat dikecilkan ukurannya dengan menggunakan blender dan jika diperlukan dapat ditambah air kembali agar kadar solidnya sesuai dengan pada variabel yang diinginkan. Ditempat terpisah disiapkan kotoran sapi sebanyak 40 kg dan diencerkan dengan air dengan perbandingan kotoran sapi:air = 1:2 serta disaring menggunakan screen berukuran 2 mm. Campuran kotoran sapi dan air ini digunakan sebagai stater proses fermentasi sampai terbentuk

biogas. Kemudian, setiap hari dilakukan proses penggantian bahan organik dalam digester dengan memasukkan sejumlah beban sampah melalui lubang pemasukan feed(1), dengan volume yang sesuai variabel pada hydraulic retention time (HRT) dan konsentrasi solid di dalam umpan sampah. Setiap hari dilakukan pengukuran volume produksi biogas, tekanan gas, suhu, COD dan pH.

Penelitian dilakukan dengan hydraulic retention time (HRT) 10 – 25 hari dengan konsentrasi solid yang terkandung di dalam feed sebesar 1 – 7 %. Operasi reaktor dilakukan secara semikontinu dimana feed dimasukkan ke dalam reaktor setiap hari dan biogas yang dihasilkan dikeluarkan secara kontinu sedangkan reaktor beroperasi secara batch



- | | |
|---------------------------|----------------------|
| 1. Lubang pemasukan umpan | 6. Aliran sirkulasi |
| 2. Reaktor anaerob | 7. Gas holder |
| 3. Aliran overflow | 8. Aliran gas keluar |
| 4. Pompa sirkulasi | 9. Manometer |
| 5. Aliran drain | 10. Thermometer |

Gambar 2. Rancangan reaktor Biogas Anaerob

4. Hasil dan Pembahasan

Feed dan starter

Sampah organik yang digunakan sebagai feed dalam percobaan ini diambil dari tempat pembuangan sampah pasar. Campuran sampah yang diambil dari tempat pembuangan sampah dipisahkan komponen non organiknya kemudian dikecilkan ukurannya sampai berukuran 2 mm. Sebagian besar sampah berasal dari sayuran dan buah-buahan serta sedikit kertas dan makanan lainnya. Kayu tidak diikutkan sebagai feed karena menyulitkan dalam pengecilan ukuran yang menggunakan blender. Kadar air dalam sampah rata-rata sebesar 90%. Sebelum digunakan sebagai feed sampah akan diencerkan dahulu dengan air sampai kadar solidnya sesuai dengan variabel yang diinginkan

Untuk menumbuhkan bakteri methanasi dalam percobaan ini digunakan starter yang dibuat dari kotoran sapi. Kotoran sapi yang diambil dari peternakan sapi kemudian diencerkan dengan air. Untuk setiap 1 kg kotoran sapi ditambahkan 2 kg air. Total starter kotoran sapi yang digunakan adalah 40 kg. Sebelum digunakan sebagai feed starter campuran kotoran

sapi dan air disaring dengan menggunakan screen yang berukuran 2 mm

pH

Dalam proses penguraian bahan organik dalam sampah akan terbentuk asam-asam lemak volatile. Meskipun demikian pH liquid di dalam digester akan tetap terjaga pada sekitar 7 karena adanya protein dan berbagai komponen lainnya yang ada di dalam sampah yang memberikan efek buffer dalam reaktor [3]. Hal ini sesuai dengan percobaan yang dilakukan dimana pH digester yang diukur dengan menggunakan kertas pH indikator universal menunjukkan pH yang terjaga pada sekitar 7. Dengan demikian tidak diperlukan penambahan komponen basa untuk menjaga agar pH terjaga pada daerah optimum. Secara umum akan terjadi fluktuasi pH pada daerah 6.8 – 7.5 karena adanya akumulasi periodik asam lemak pada reaktor fase solid yang kemudian ditransfer untuk dikonsumsi oleh bakteri methanogenesis [1].

Potensi sampah untuk menghasilkan biogas

Dari penelitian yang dilakukan diperoleh hasil produksi biogas untuk setiap kilogram sampah seperti yang tercantum dalam Tabel 2. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kecenderungan produksi semakin tinggi pada feed konsentrasi solid semakin rendah. Seperti yang tercantum dalam tabel tersebut, semakin tinggi konsentrasi solid, biogas yang dihasilkan per satuan massa sampah semakin kecil, karena semakin tingginya konsentrasi solid maka akan diperlukan waktu yang lebih lama untuk mendegradasi bahan organik yang terkandung dalam sampah.

Pada percobaan dengan feed yang mengandung solid 1% dan 3% kecenderungan produksi biogas per satuan massa sampah cenderung tetap. Hal ini menunjukkan bahwa bakteri yang terkandung di dalam reaktor secara konstan masih mampu menguraikan bahan yang terkandung di dalam sampah. Untuk feed dengan konsentrasi solid 1% menunjukkan produksi biogas per satuan massa sampah yang tertinggi dibandingkan dengan feed pada konsentrasi solid yang lebih besar.

Tabel 2. Produksi rata-rata biogas, liter per kg sampah kering

%solid	HRT (hari)				
	10	15	18	22	25
1%	248.5	400.3	401.1		
3%		201.7	222.5	201.7	230.5
5%		90.2	115.0	143.3	164.7
7%			79.0	97.4	88.8
dengan penambahan urea, COD:N = 300:5					
5%			123.3		
7%				107.3	117.9

Pada percobaan dengan HRT 10 hari untuk konsentrasi solid 1% terjadi penurunan produksi biogas persatuan massa sampah, hal ini kemungkinan karena bakteri yang ada di dalam reaktor tidak cukup waktu untuk berkembang biak lebih banyak sehingga terbawa aliran keluar[6]. Percobaan untuk HRT yang lebih pendek tidak dilakukan karena dengan melihat percobaan pada HRT 10 hari akan dapat disimpulkan bahwa mengurangi HRT akan memperkecil produksi biogas

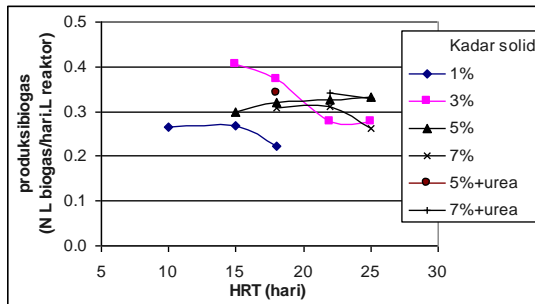
Penelitian telah dilakukan untuk konsentrasi solid 1% , 3%, 5% dan 7%. Untuk variabel konsentrasi solid 3% dan 5% telah dilakukan empat macam HRT. Data pengukuran laju produksi biogas rata-rata untuk setiap kilogram sampah yang dimasukkan menunjukkan bahwa laju produksinya cenderung semakin tinggi dengan bertambahnya HRT tetapi pada konsentrasi solid 3% nilainya tidak jauh berbeda untuk keempat macam HRT. Ini menunjukkan, dengan konsentrasi solid 3%, pertambahan HRT dari 15-25 hari tidak secara signifikan menambah laju produksi biogas per satuan massa sampah. Untuk konsentrasi solid 5% dan 7% dengan bertambahnya HRT cenderung akan menambah produksi biogas persatuan massa sampah, tetapi produksinya lebih rendah daripada feed dengan konsentrasi solid 3%. Penambahan konsentrasi solid yang lebih tinggi menunjukkan bahwa hal ini cenderung mengurangi yield produksi biogas per satuan massa sampah

Mengingat potensi yang cukup besar pada sampah yang dibuang ke tempat pembuangan akhir maka perlu dikembangkan usaha untuk membuat biogas dari sampah. Nilai bakar biogas dalam percobaan ini adalah sebesar 603.909 Btu/kft³ seperti yang dijelaskan pada seksi 4.5. Dengan mengambil data hasil percobaan 201 m³ biogas /ton sampah, yaitu pada percobaan HRT 15 hari dengan konsentrasi solid %r, maka dengan sampah 1480 ton/hari, kadar air 58% dan kadar organik 39% [14], akan diperoleh biogas dengan nilai bakar sebesar 295.7 Gcal/hari. Jika dibandingkan dengan minyak tanah yang memiliki nilai bakar 9000 kcal/liter, dengan harga Rp. 4900/liter, maka akan setara dengan 32.8 kliter minyak tanah per hari atau didapatkan penghematan sekitar 58,7 milyar rupiah setiap tahunnya

Unjuk kerja reaktor anaerobik

Untuk feed dengan konsentrasi solid 1% dan 3% menunjukkan produksi yang semakin meningkat dengan berkurangnya HRT. Semakin kecil HRT massa sampah yang dimasukkan semakin besar dan meningkatkan produksi

biogas. Untuk feed dengan konsentrasi solid 5% memiliki kecenderungan produksi biogas per hari yang semakin menurun dengan berkurangnya HRT. Hal ini menunjukkan meskipun beban COD per hari ditingkatkan, produksi biogas tidak bertambah karena kemampuan mikroorganisme dalam menguraikan bahan organik semakin menurun dengan semakin tingginya konsentrasi bahan organik



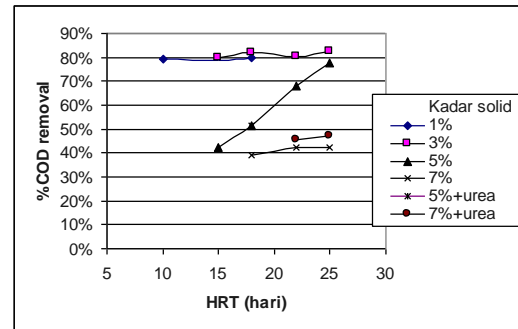
Gambar 3. Produksi rata-rata biogas, liter biogas per hari.liter reaktor

Potensi produksi biogas akan meningkat dengan peningkatan jumlah beban organik dalam feed tetapi pada beban organik yang tinggi akan menurunkan laju produksinya. Hasil ini hampir sama dengan dengan yang didapatkan Sosnowski et.al. [17] yang melakukan penelitian secara batch yang menghasilkan produksi kumulatif biogas yang semakin meningkat dengan meningkatnya proporsi sampah tetapi produksinya melambat pada beban organik yang tinggi dibandingkan beban organik rendah

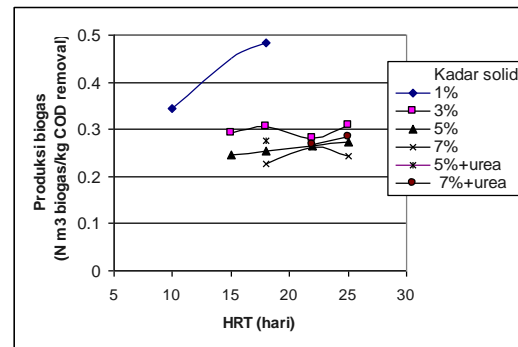
Dari percobaan yang dilakukan pada dua buah reaktor menunjukkan hasil produksi biogas yang berfluktuasi. Dari data yang diperoleh menunjukkan kecenderungan laju produksi lebih tinggi jika suhu lingkungan lebih tinggi. Suhu lingkungan selama berlangsungnya percobaan adalah antara 25 – 31°C. Suhu yang meningkat akan menyebabkan aktifitas bakteri meningkat sehingga menambah laju produksi gas[11]. Faktor suhu terhadap produksi biogas dalam penelitian ini tidak ditinjau sehingga tidak diketahui seberapa besar pengaruhnya. Dari data yang diperoleh pengaruh suhu terhadap produksi biogas tidak begitu tampak karena adanya faktor-faktor yang juga berpengaruh tetapi tidak ditinjau seperti kemungkinan terkonsentrasinya nutrisi pada tempat tempat tertentu di dalam reaktor yang menyebabkan konsentrasi bahan nutrisi di dalam reaktor anaerob tidak merata

Persentase pengurangan COD tidak jauh berbeda untuk feed dengan konsentrasi solid 3% dan 1% untuk keempat macam HRT seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Untuk feed dengan konsentrasi solid 5%, lamanya HRT mempengaruhi persentase pengurangan COD

dimana secara umum semakin lama HRT atau semakin rendah beban organik di dalam reaktor, persentase pengurangan COD menjadi semakin besar. Pengurangan ini tampak sangat nyata dan hampir linier dimana pada HRT 25 hari besarnya COD removal 77.6% dan pada HRT 15 hari COD removal menjadi 42.4%.



Gambar 4. Persentase Penghilangan COD



Gambar 5. Produksi biogas untuk untuk setiap kg COD yang dihilangkan

Produksi biogas untuk setiap kilogram COD yang dihilangkan ditunjukkan pada Gambar 5. Untuk percobaan dengan feed yang mengandung solid dengan konsentrasi 1% menunjukkan kecenderungan yang semakin tinggi dengan bertambahnya HRT, tetapi untuk feed dengan konsentrasi solid yang lebih tinggi, yield biogas per kilogram COD removal berada pada kisaran 0.24-0.3 m³/kg COD removal. Secara stokiometri pengurangan COD sebesar 1 kilogram akan menghasilkan biogas sekitar 0.42 m³ dengan kadar CH₄ 66%. Di dalam percobaan ini produksi biogas per kilogram COD lebih rendah dari dari hasil teoritis, hal ini kemungkinan disebabkan adanya gas-gas yang masih terjebak di dalam reaktor dan tidak terukur sebagai gas yang dihasilkan. Selain itu COD juga tidak dapat sepenuhnya mencerminkan komponen biodegradable yang ada di dalam sampah. Untuk feed dengan kadar solid 5%, dengan berkurangnya HRT terjadi penurunan yield biogas per kg COD removal, tetapi pengurangan ini tidak terlalu besar. Nilai ini berbeda dengan penurunan persentase COD removal, yang penurunannya hampir linier dari

77.6% menjadi 42.4%. Hal ini karena jumlah COD yang dihilangkan setiap harinya hampir tetap, yaitu sekitar 0.19 kg COD per hari, sehingga COD yang terkonversi menjadi biogas juga hampir sama.

Pengaruh penambahan urea

Usaha untuk meningkatkan produksi biogas telah dilakukan dengan cara meningkatkan kadar nitrogen di dalam feed sampah dengan penambahan urea sehingga perbandingan antara COD:N menjadi sekitar 300:5. Hasil percobaan dengan penambahan kadar nitrogen ini menunjukkan adanya peningkatan produksi biogas untuk setiap kilogram sampah kering sekitar 10% untuk feed dengan konsentrasi solid 7%. Ini terjadi pada HRT 22 hari dibandingkan dengan percobaan pada HRT 22 hari dengan tanpa penambahan urea. Demikian juga pada percobaan dengan konsentrasi solid 5% terjadi peningkatan produksi biogas sebesar 7.2%, yang terjadi pada percobaan dengan HRT 18 hari. Peningkatan kadar nitrogen menunjukkan penguraian bahan organik menjadi lebih optimal sehingga menghasilkan biogas yang lebih besar

Komposisi biogas

Biogas dari hasil penelitian ini diukur komposisinya pada Biro Proses dan Laboratorium PT Petrokimia Gresik dan hasilnya seperti tampak pada Tabel 3

Data dari literatur [10] menunjukkan bahwa kadar methana adalah sebesar 55-75%, karbon dioksida 30-45%, nitrogen 0-1% serta hidrogen sulfida 1-2%. Dari tabel tersebut menunjukkan kadar nitrogen hasil pengukuran jauh lebih tinggi daripada data yang tercantum dalam literatur. Hal ini dimungkinkan karena adanya kesalahan dalam mengambil sampel bahan sehingga nitrogen dari udara ikut masuk dalam sampel dan mempengaruhi pengukuran.

Jika dianggap kesalahan pengukuran karena adanya udara yang masuk ke dalam sampel pada saat pengambilan sampel yang akan diukur, maka konsentrasi methana yang sesungguhnya di dalam biogas dapat dihitung. Misalnya kadar nitrogen di dalam biogas maksimal 1% [10], maka nitrogen yang berasal dari udara sebanyak 15.73% dan oksigen dari udara sebanyak 4.18%. Jika sampel diambil pada suhu 29°C, pada suhu ini tekanan uap air 37.82 mbar, maka biogas akan mengandung uap air 3.73%. Total gas yang terkandung dengan perhitungan ini adalah 99.85%, cukup dekat dengan 100%. Jika dengan perhitungan ini persentase oksigen dan nitrogen yang berasal dari udara diabaikan, maka kandungan methana di dalam biogas sebenarnya adalah 68.3%

Tabel 3. Komposisi biogas hasil pengukuran

Komponen	% mol
N ₂	16.728
CH ₄	54.612
CO ₂	19.995
H ₂ S	0.600

Pengukuran lainnya telah dilakukan untuk menguji komposisi biogas yaitu dengan mengukur nilai bakar dan mengukur kandungan gas karbon dioksida dengan alat orsat. Nilai bakar biogas yang dihasilkan diukur juga di Biro Proses dan Laboratorium PT Petrokimia Gresik dan dihasilkan nilai bakar sebesar 603.909 Btu/kft³ pada suhu 60°F. Pengukuran kadar karbon dioksida di dalam biogas dengan menggunakan alat orsat menunjukkan konsentrasi rata-rata sebesar 31.3%. Jika dianggap komponen yang terkandung di dalam biogas 99%-nya adalah methana dan karbon dioksida maka kadar methana di dalam biogas akan sekitar 67.7%. Hasil dari kedua pengukuran tersebut menunjukkan konsentrasi methana yang berada pada kisaran 67-69%.

Dari pengukuran nilai bakar biogas dan pengukuran konsentrasi karbon dioksida menunjukkan biogas yang dihasilkan cukup baik untuk digunakan sebagai bahan bakar. Dengan mengambil data produksi biogas sekitar 201 liter/kg sampah kering sebagai hasil optimum, yaitu pada percobaan menggunakan feed dengan konsentrasi solid 3%, HRT 15 hari, maka dengan mengambil nilai bakar sesuai dengan hasil pengukuran dalam percobaan ini, setiap kilogram sampah akan dapat menggantikan minyak tanah sebanyak 120 mL. Dengan kata lain minyak tanah yang memiliki nilai bakar 9000 kcal/liter akan dapat tergantikan 12% dengan 1 kilogram sampah kering yang telah diolah menjadi biogas

5. Kesimpulan

1. Produksi biogas untuk setiap kilogram sampah kering yang masuk menunjukkan kecenderungan semakin tinggi pada konsentrasi solid yang rendah, dimana pada percobaan ini produksi tertinggi diperoleh pada konsentrasi solid 1% pada HRT 18 hari dengan produktifitas 401 liter biogas/kg sampah.
2. Untuk feed dengan kadar solid 5% atau lebih, memiliki kecenderungan produksi biogas per volume reaktor yang semakin rendah dengan berkurangnya HRT
3. Penambahan Urea untuk meningkatkan kadar nitrogen dalam reaktor, meningkatkan produksi biogas menjadi di atas 7% lebih besar daripada tanpa penambahan urea

Daftar Pustaka

- [1] Corral, Maritza Macias, Samani Z., Hanson A., Smith G., Funk P., Hui Yu, Longworth J. (2008), Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure, *Bioresource Technology*, doi:10.1016/j.biortech.2008.03.057
- [2] Davidsson A., Gruvberger C., Christensen T.H., Hansen T.L., Jansen J.C. (2007), Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste, *Waste Management*, Vol 27 p 406–414
- [3] Dinamarca S., Aroca G., Chamy R. and Guerrero L. (2003), The influence of pH in the hydrolytic stage of anaerobic digestion of the organic fraction of urban solid waste, *Water Science and Technology*, Vol 48 No 6 pp 249–254
- [4] Elango D., Pulikesi M., Baskaralingam P., Ramamurthi V., Sivanesan S. (2007), Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 141 , p 301–304
- [5] Fernandez A., Sanchez A. , Font X. (2005), Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin, *Biochemical Engineering Journal*, Vol 26 p 22–28
- [6] Fernandez J., Perez M., Romero L.I. (2008), Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), *Bioresource Technology*, Vol 99 p 6075–6080
- [7] Gerardi M.H. (2003), *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey
- [8] Gomez X., Cuetos M.J., Cara J., Moran A., Garcia A.I. (2006), Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate, *Renewable Energy*, Vol 31 p 2017–2024
- [9] Hartmann H., Ahring B.K. (2003), Phthalic acid esters found in municipal organic waste: enhanced anaerobic degradation under hyper-thermophilic conditions, *Water Science and Technology*, Vol 48 p 175-183
- [10] Igoni H.A., Ayotamuno M.J., Eze C.L., Ogaji S.O.T., Probert S.D. (2008), Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste, *Applied Energy*, Vol 85 p 430–438
- [11] Kim Jung Kon, Oh Baek Rock , Chun Young Nam, Kim Si Wouk (2006), Effects of Temperature and Hydraulic Retention Time on Anaerobic Digestion of Food Waste, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 102, No. 4, p 328–332.
- [12] Nopharatana A., Pratap C. Pullammanappallil, Clarke W.P. (2007), Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor, *Waste Management*, Vol 27 p 595–603
- [13] Parawira W., Murto M., Read J.S., Mattiasson B. (2005), Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste, *Process Biochemistry*, Vol 40 p 2945–2952
- [14] Savitri (2007), Analisis aliran massa sampah pada sistem persampahan kota Surabaya, *Master Tesis Teknik Manajemen Lingkungan*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
- [15] Sekretariat Negara Republik Indonesia, Produksi Minyak Januari 2009, http://www.indonesia.go.id/id/index.php/index.php?option=com_content&task=view&id=9187&Itemid=687
- [16] Sosnowski P., Smolka A.K., Kaczorek K., Ledakowicz S. (2008), Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes, *Bioresource Technology*, Vol 99 p 5731–5737
- [17] Sosnowski P., Wieczor A., Ledakowicz S. (2003), Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes, *Advances in Environmental Research*, Vol 7 p 609–616
- [18] Stroot P.G., Katherine D.M., Mackie R.I., Raskin L. (2001), Anaerobic Codigestion of Municipal Solid Waste and Biosolids Under Various Mixing Conditions I. : Digester Performance, *Water Research*, Vol. 35, No. 7, Pp. 1804–1816
- [19] Tchoobanoglous G., Theisen H., Vigil S.A. (1993), *Integrated Solid Waste Management, Engineering Principles and Management Issues*, McGrawHill, Inc , New York
- [20] Tosun I., Gonullu M.T., Arslankaya E., Gunay A. (2008), Co-composting kinetics of rose processing waste with OFMSW, *Bioresource Technology*, Vol 99 p 6143–6149

Produksi Biogas dari Jerami Padi dengan Penambahan Kotoran Kerbau

Rudi Hartono

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Cilegon.
Jalan Jendral Sudirman Km 3 Cilegon , 42435.
Telp : +62 254 372261, Fax : +62 254 395502
Email : rudiplcclg@yahoo.com

Teguh Kurniawan

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Cilegon.

Abstrak

Jerami padi merupakan produk sisa hasil pertanian yang jumlahnya melimpah. Namun pemanfaatan jerami masih terbatas untuk keperluan pakan ternak dalam jumlah yang sedikit. Usaha untuk meningkatkan nilai guna jerami yaitu dengan memfermentasikannya secara anaerob untuk tujuan menghasilkan biogas. Suatu penelitian telah dilakukan untuk menentukan rasio optimum jerami padi dan kotoran kerbau untuk memproduksi biogas dalam reaktor batch. Rasio komposisi jerami padi dan kotoran kerbau yang diuji adalah 1 : 3, 1 : 1 dan 3 : 1. Hasil penelitian menunjukkan bahwa laju produksi biogas optimum dihasilkan pada rasio 3:1, yaitu 6,5 ml/jam dengan komposisi $CH_4 = 59,6\%$ dan $CO_2 = 30,2\%$. dengan waktu fermentasi 30-40 hari

Kata kunci : biogas, jerami padi , kotoran kerbau.

Abstract

An experiment about biogas characteristics from the mixing of rice straw with buffalo dung has been successfully done. Batch digesters with 12 liter working volume have been used to study the parameter of biogas character. Variations of raw material composition between rice straw and buffalo dung in this experiment are as follows; 0%:100% in 1st digester, 25%:75% in 2nd digester, 50%:50% in 3rd digester, and 75%:25% in 4th digester. The observation during 60 days anaerobic reaction showed that the highest biogas flow, methane percentage, and temperature were produced by 4th digester as follows: 6,5 ml/jam; 59,6% and 29 °C. All digesters showed the highest methane percentage at 30-40 days.

Keyword : biogas, rice straw, buffalo dung.

1. Pendahuluan

Limbah pertanian dan peternakan memiliki dua potensi yang bertolak belakang, yaitu potensi yang merugikan dan potensi yang menguntungkan bagi manusia. Limbah tersebut berpotensi untuk memberi nilai tambah ekonomi bagi masyarakat petani jika dikelola dengan baik. Namun limbah tersebut juga akan menjadi masalah bagi masyarakat sekitar area pertanian khususnya dan manusia pada umumnya, jika pengelolaannya dilakukan dengan serampangan atau bahkan tidak dikelola sama sekali.

Populasi kerbau di Banten bagian selatan cukup besar. Di kabupaten pandeglang saja terdapat lebih dari 35000 ekor (BPS, 2005). Peternakan kerbau masih dikelola secara tradisional tersebar di antara keluarga-keluarga petani. Umumnya kerbau dimiliki oleh keluarga petani dengan jumlah 2 ekor, paling banyak 5 ekor per keluarga. Hampir tidak terdengar upaya pengolahan limbah yang dihasilkan dari aktivitas peternakan tradisional kerbau, padahal potensinya cukup besar.

Apabila dapat dipadukan pengolahan limbah peternakan dan pertanian dengan menggunakan sistem anaerob, maka berbagai keuntungan akan dapat diperoleh masyarakat. Keuntungan-keuntungan itu antara lain, masyarakat memperoleh produk pupuk dan energi biogas, terciptanya lingkungan yang higienis, berkurangnya emisi gas rumah kaca.

Biogas adalah gas yang dihasilkan dari aktivitas bakteri saat menguraikan bahan organik tanpa kehadiran oksigen, prosesnya disebut dengan proses anaerob. Bahan baku biogas adalah bahan-bahan organik seperti kotoran ternak, limbah pertanian, limbah industri, sampah kota dll. Proses pembentukan biogas melibatkan reaksi-reaksi yang kompleks. Secara garis besar proses anaerob dapat dibagi menjadi tiga tahapan, yaitu hidrolisis, asidogenik, dan metanogenik.

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses anaerobik adalah komposisi nutrien, kandungan oksigen terlarut, temperatur, pH, konsentrasi VS (*volatile solids*) dan rasio C/N.

2. Teori Dasar

Biogas adalah gas yang dihasilkan dari aktivitas bakteri saat menguraikan bahan organik tanpa kehadiran oksigen, prosesnya disebut dengan proses anaerob. Berikut ini disajikan komposisi senyawa biogas.

Tabel 1. Komposisi senyawa biogas

Senyawa	Rumus Kimia	Kadar (%)
Metana	CH ₄	50-70
Karbondioksida	CO ₂	30-40
Hidrogen	H ₂	5-10
Nitrogen	N ₂	1-2
Uap air	H ₂ O	0,3
Hidrogen Sulfida	H ₂ S	sisia

Sumber : Yadav and Hesse, 1981.

Bahan baku biogas adalah bahan-bahan organik seperti kotoran ternak, limbah pertanian, limbah industri, sampah kota dll. Pada Tabel 2 dan Tabel 3 berikut ini disajikan potensi biogas dari berbagai jenis bahan baku.

Tabel 2. Potensi biogas dari berbagai kotoran

Jenis Kotoran	Produksi gas per kg kotoran (m ³)
Sapi & Kerbau	0,023 – 0,040
Babi	0,040 – 0,059
Ayam	0,065 – 0,116
Manusia	0,020 – 0,028

Sumber : *Updated Guidebook on Biogas Development, 1984*

Tabel 3. Potensi biogas dari berbagai limbah pertanian

Jenis Limbah Pertanian	Kandungan Metana (%)
Bagas apel	50-57
Eceng gondok	52-76
Kentang	51.5
Bagas tebu	60-80
Kulit jeruk	50-55
Singkong	51-56

Sumber : Wiloso, 1996.

Kotoran kerbau merupakan salah satu bahan baku yang potensial untuk menghasilkan energi biogas. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk memperoleh

pengetahuan secara detail. Berikut ini hasil analisis yang dilakukan oleh Kalle dan Menon terhadap kotoran kerbau.

Tabel 4. Komposisi kotoran kerbau

Analisis	Sampel 1	Sampel 2
	Persen total	
Uap air	81	85
TS (Total solids)	19	15
	Persen berat kering	
Komponen-komponen		
Serat kasar	37	38
Protein	5,6	6,0
Lemak	1,4	2,0
Abu	16,3	19,0
<i>Volatile organic matter</i>	84	81
	Per gram padatan	
<i>Total bakteri anaerobik</i>	$1,2 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$

Sumber : Kalle, G.P. & Menon, K.K.G.

Proses pembentukan biogas melibatkan reaksi-reaksi yang kompleks. Secara garis besar proses anaerob dapat dibagi menjadi tiga tahapan, yaitu hidrolisis, asidogenik, dan metanogenik.

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses anaerobik

1. Komposisi nutrisi

Parameter penting pada proses anaerob adalah total bahan organik yang merupakan ukuran suatu material seperti karbohidrat, protein, dan lemak. Seluruh substrat itu dapat dikonversi menjadi asam-asam teruapkan dan metan.

2. Kandungan oksigen terlarut

Okisgen terlarut dalam digester anaerob dapat menghambat seluruh tahapan anaerob yang meliputi hidrolitik, asidogenik dan metanogenik.

3. Temperatur

Hampir seluruh aktivitas biologi dipengaruhi oleh temperatur. Temperatur dapat menghambat atau mempercepat pertumbuhan mikroba, penguraian bahan organik, produksi gas, penggunaan substrat, dan banyak aktivitas biologi lainnya. Salah satu alasannya adalah karena berbagai aktivitas biologi melibatkan reaksi-reaksi

berbantuan enzim, dan enzim sangat sensitif terhadap perubahan temperatur.

Berdasarkan temperatur operasinya, proses anaerob secara garis besar diklasifikasikan menjadi 3 yaitu : *mesofil*, *psycrofil*, dan *termofil*.

Umumnya digester anaerob beroperasi pada temperatur *mesofil* yaitu 20 s.d. 45 oC. Kondisi *mesofil* dipilih karena mikroba-mikroba di alam lebih banyak yang bersifat mesofil daripada *psychrofil* dan termofil. *Sludge retention time* (SRT) dalam digester *mesofil* juga lebih pendek daripada dalam digester *pschrofil* (4 s.d 6 minggu dibanding 12 minggu) sehingga proses anaerob dapat terjadi lebih cepat.

Temperatur *psycrofil* yaitu 5 s.d 25 °C. Karena temperatur relatif rendah SRT dari anaerob *psycrofil* berada dalam rentang 100 s.d. 400 hari atau lebih.

Temperatur termofil yaitu 50 s.d. 70 °C. Laju degradasi bahan organik pada temperatur tersebut lebih cepat daripada sistem *mesofil*. Oleh karena itu SRT nya juga sangat singkat, namun pengendalian temperatur lebih sulit dan mahal daripada *mesofil* dan *psycrophil*.

Dalam seluruh jenis temperatur anaerob, sangatlah penting untuk menjaga temperatur seragam di seluruh bagian tangki. Jika terjadi variasi temperatur, maka akan menghambat atau menonaktifkan bakteri anaerob tertentu termasuk bakteri metanogen yang memiliki rentang adaptasi temperatur sangat sempit.

4. pH

Karena aktivitas enzim sangat dipengaruhi oleh pH, setiap perubahan pH akan membawa perubahan pada sistem biologis. Umumnya mikroba anaerob beraktivitas pada pH optimum antara 6 s.d 7.5. Rentang pH yang cukup sempit ini dapat dikontrol oleh buffer alami berupa amonium (NH_4^+) dan bikarbonat (HCO_3^-). Ion amonium diperoleh dari deaminasi dari asam-asam amino dan material yang mengandung nitrogen dan amino lainnya seperti DNA, RNA, adenosin tripospat (ATP), dan enzim. Ion bikarbonat diperoleh dari karbondioksida yang diproduksi selama hidrolisis, pembentukan asam dan metanogenesis.

5. Konsentrasi VS (*volatile solids*)

Fraaksi VS dalam digester anaerob merupakan parameter yang penting dan dapat digunakan untuk perhitungan pembebanan. Semakin tinggi konsentrasi VS semakin tinggi pula pembebanan. VS merupakan bahan makanan untuk proses hidrolisis dan pembentukan asam secara anaerob.

Hubungan antara jumlah karbon dan nitrogen yang terdapat di dalam bahan-bahan organik ditunjukkan dengan istilah rasio karbon/nitrogen. Rentang rasio C/N antara 20 s.d 30 merupakan rentang optimum untuk proses penguraian anaerob. Jika rasio C/N terlalu tinggi, maka nitrogen akan dikonsumsi sangat cepat oleh bakteri-bakteri metanogen untuk memenuhi kebutuhan protein dan tidak akan lagi bereaksi dengan sisa karbonnya. Sebagai hasilnya produksi gas akan rendah. Di lain pihak, jika rasio C/N sangat rendah, nitrogen akan dibebaskan dan terkumpul dalam bentuk NH_4OH . NH_4OH akan meningkatkan nilai pH dalam digester anaerob. Jika pH lebih tinggi dari 8,5 maka populasi bakteri metanogen akan menurun.

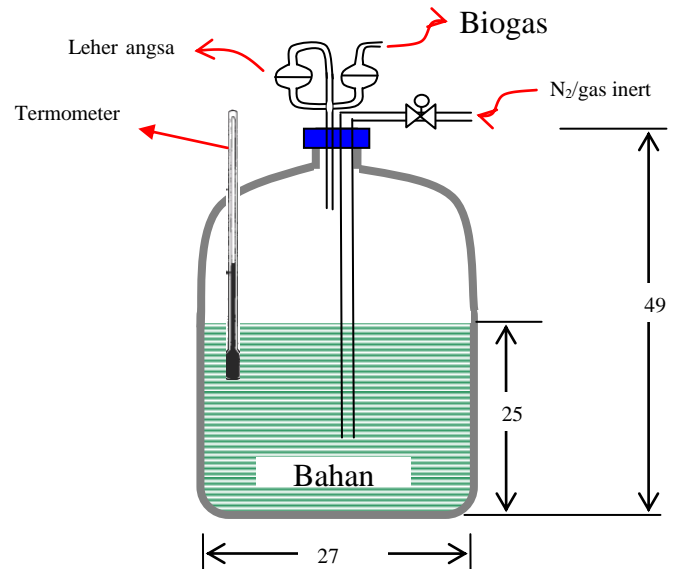
Bahan dengan rasio C/N tinggi dapat dicampur dengan rasio C/N rendah untuk memperoleh campuran yang sesuai dengan kebutuhan. Di Cina, untuk mencapai rasio C/N yang optimum, biasanya jerami padi ditambahkan pada dasar digester anaerob. Hal serupa dilakukan di Machan Wildlife Resort berlokasi di kota Chitawan, Nepal, kotoran gajah dicampur dengan kotoran manusia sehingga kadar C/N mencapai nilai optimum (Karki, Gautam and Karki, 1994).

3. Metodologi Penelitian

Jumlah variasi nisbah campuran kotoran kerbau dan jerami padi yang digunakan adalah empat buah. Analisis dilakukan terhadap komposisi biogas, MLSS dan laju alir volumetrik biogas. Waktu pengamatan Proses reaksi-reaksi Anaerob enam puluh hari.

Bahan dalam percobaan ini adalah kotoran kerbau, jerami padi, nitrogen peralatan utama Biodigester anaerob dengan kapasitas kerja 12 kg yang terdiri atas empat buah galon, empat leher angsa, selang, kerangan.

Peralatan pendukung yang digunakan Gas kromatografi (GLC) Oven Neraca massa Termometer Indikator universal gunting Peralatan gelas seperti gelas kimia, gelas ukur, tabung sampel



Gambar 1. Digester batch anaerob

Variabel berubah dalam penelitian ini adalah komposisi jerami dengan kotoran kerbau. Variabel terikat adalah laju alir, pH, komposisi biogas, temperatur.

Perlakuan awal diberikan terhadap jerami dan kotoran kerbau sebelum dimasukkan ke dalam digester. Jerami dipotong pendek-pendek sehingga berukuran sekitar 1 cm. Potongan jerami dan kotoran kerbau ditimbang Kemudian potongan jerami dicampurkan dengan kotoran kerbau dengan bantuan air sejumlah 6 kg.

Sebelum dimasukkan ke dalam digester, pada campuran tadi dilakukan pengujian MLSS (*Mixed Liquor Suspended Solid*). Setelah itu campuran dimasukkan ke dalam digester. Segera leher angsa dipasang dan gas nitrogen dimasukkan untuk mengusir oksigen yang berada dalam digester. Selanjutnya adalah proses anaerob hingga 60 hari lamanya.

Parameter-parameter yang diamati dalam masa 60 hari proses anaerob, yaitu temperatur, komposisi biogas, pH dan laju alir biogas. Temperatur digester senantiasa diamati setiap harinya. Setiap 10 hari dilakukan analisis komposisi biogas dengan menggunakan GC. Pada akhirnya dilakukan uji pH dan laju alir biogas yang dihasilkan.

4. Hasil & Pembahasan

Tabel 5 Komposisi Biogas Digester 1

Hari	Digester 1		
	%CH ₄	%N ₂	%CO ₂
10	5.9	68.28	25.9
20	6.93	71.45	22.1
30	8.4	70.32	21.1
40	10.62	68.97	20.4
50	1.69	76.09	22.22
60	1.46	76.33	22.19

Digester 1 = 100 % kotoran kerbau & 0% Jerami Padi

Tabel 6 Komposisi Biogas Digester 2

Hari	Digester 2		
	%CH ₄	%N ₂	%CO ₂
10	16.69	55.34	23.17
20	17.03	82.96	0
30	60.14	43.57	34.99
40	56.52	9.59	33.88
50	47.74	15.31	36.93
60	17.53	60.62	21.80

Digester 2 = 75 % kotoran kerbau & 25% Jerami Padi

Tabel 7 Komposisi Biogas Digester 3

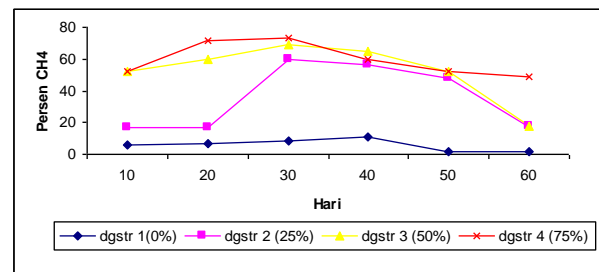
Hari	Digester 3		
	%CH ₄	%N ₂	%CO ₂
10	52.1	16.7	40.3
20	59.57	10.11	35.71
30	68.9	15.1	11.49
40	64.65	20.93	14.41
50	51.79	22.53	14.56
60	17.54	58.12	24.34

Digester 3 = 50 % kotoran kerbau & 50 % Jerami Padi

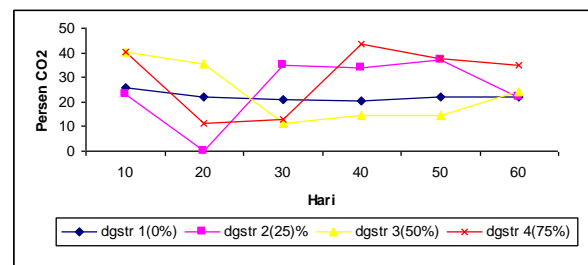
Tabel 8 Komposisi Biogas Digester 4

Hari	Digester 4		
	%CH ₄	%N ₂	%CO ₂
10	52.1	16.7	40.3
20	71.26	16.82	11.3
30	73.31	18.4	13.03
40	60.14	11.8	43.57
50	52.02	10.2	37.6
60	48.77	16.235	34.99

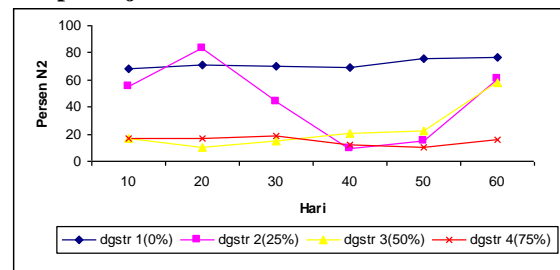
Digester 4 = 25% kotoran kerbau & 75 % Jerami Padi



Gambar 2. Persentase CH₄ pada berbagai komposisi jerami



Gambar 3. Persentase CO₂ pada berbagai komposisi jerami



Gambar 4. Persentase N₂ pada berbagai komposisi jerami

Tabel 9. Karakteristik biogas campuran jerami dan kotoran kerbau

Run	pH	T (oC)	Laju (ml/jam)	MLSS (g/l)
Digester 1	5	27.5	2.5	132
Digester 2	5	28	3.5	78
Digester 3	4	28	5	133
Digester 4	4	29	6.5	65

Dari gambar 2 dan tabel 4 dapat kita saksikan bahwa persentase metana (CH₄) tertinggi terdapat pada digester 4. Jika dirata-ratakan kandungan metana pada digester 4 mencapai angka 59,6 %. Dari gambar 3 dan tabel 4 juga untuk senyawa karbondioksida (CO₂) tertinggi pada digester 4, yaitu 30.13 %. Kenyataan ini diperkuat dengan laju alir biogas yang tertinggi dan temperatur juga pada digester 4 (tabel 5), yaitu 6.5 ml/jam dan 29 °C. Fenomena ini cukup mengejutkan. Kemungkinan rasio C/N dari jerami dan kotoran kerbau cukup rendah, sehingga penambahan jerami padi justru semakin mendekati pada rasio C/N optimum, yaitu 20-30. Selain itu juga, nutrisi berupa lemak, karbohidrat, dan serat yang terkandung dalam jerami masih lebih banyak daripada yang terdapat dalam kotoran kerbau.

Konsentrasi CH₄ paling tinggi terjadi pada hari ke-30 untuk digester 2, 3 dan 4. Sedangkan untuk digester 1 konsentrasi CH₄ paling tinggi terjadi pada hari ke 40. Hal itu menunjukkan bahwa bakteri metanogenik berada pada puncak populasi dan aktivitasnya pada hari ke 30-40.

Kondisi akhir pada digester 4 berada dalam suasana asam dengan pH 4 paling rendah diantara digester lainnya. Hal ini menandakan bahwa produksi asam asetat relatif lebih banyak dari yang lainnya. Kondisi asam tersebut juga berkaitan erat dengan tingginya laju alir biogas pada digester 4, mengingat asam asetat merupakan asal terbentuknya gas metan.

Temperatur operasi seluruh digester berada dalam rentang 27- 29 °C. Oleh karena

itu digester-digester tersebut dapat digolongkan ke dalam kelas *mesofil*. Pada kondisi operasi digester seperti itu bakteri metanogenik alami akan tumbuh dengan subur.

Optimasi komposisi campuran jerami dan kotoran kerbau tidak dapat dilakukan, karena profil laju alir biogas berupa persamaan linier. Butuh beberapa data dari komposisi jerami dan kotoran kerbau untuk memperoleh profil non linier, sehingga komposisi jerami dan kotoran kerbau dapat dioptimasi.

5. Kesimpulan

Kesimpulan

1. Laju produksi biogas maksimum terjadi pada digester 4 dengan komposisi jerami 75 % dan kotoran kerbau 25 %, yaitu 6,5 ml/jam.
2. Kandungan CH₄ maksimum terjadi pada digester 4, yaitu 59,6 %.
3. Temperatur maksimum terjadi pada digester 4, yaitu 29 °C.

Saran

1. Untuk penelitian yang akan datang perlu penambahan jumlah variasi (*run*) komposisi jerami dan kotoran kerbau.
2. Sebaiknya dilakukan pengukuran VFA dan rasio C/N masing-masing pada jerami dan kotoran kerbau.
3. Reaktor sebaiknya terhubung langsung dengan GC untuk menganalisis komposisi senyawa-senyawa yang terdapat dalam biogas.
4. Perlu dilakukan identifikasi bakteri yang terlibat selama proses anaerobik.

A. DAFTAR PUSTAKA

1. APHA (1992). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., American Public Health Association, Washington.
2. CBRI (1989). *The Biogas Technology in China*. Chengdu, China.
3. FAO/CMS (1996). *A System Approach to Biogas Technology*.

5. FAO/WHO (1991). *Joint FAO/WHO food standards programme*. Rome: Codex
6. Alimentarius Commission XII, Supplement 4, FAO.
7. Fiesinger, Tom (2005). *Biogas Distributed Generation Systems Evaluation And Technology Transfer The New York State Energy Research And Development Authority*. New York.
8. Gerardi, Michael H., (1994). *Wastewater Biology: The Life Processes*. Alexandria, USA.
9. Kalle, G.P. & Menon, K.K.G (1984). *Inhibition of Methanogenesis and Its Reversal During Biogas Formation from Cattle Manure*. J. Biosci., Vol 6, Number 3, pp 315-324. India.
10. Karki, A. B. (1984). *Biogas Training Course for Rural Development Workers of Kingdom of Lesotho*. FAO, Rome, Italy.
11. Karki, A. B., K. M. Gautam and A. Karki (1994). *Biogas for Sustainable Development in Nepal*. Paper presented at Second International Conference on Science and Technology for Poverty Alleviation organized by Royal Nepal Academy for Science and Technology (RONAST), Kathmandu, Nepal. 8-11 June 1994.
12. Pia Mähnert, Monika Heiermann, and Bernd Linke. *Batch- and Semi-continuous Biogas Production from Different Grass Species*. Leibniz-Institute of Agricultural Engineering Potsdam-Bornim
13. Rivard, C; Boone, D. (1995). *The Anaerobic Digestion Process*. Second Biomass Conference of the Americas; August 21-24, 1995, Portland Oregon. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, pp. 785-790.
14. Safley, L.M. et al. (1992). *Global Methane Emissions From Livestock and Poultry Manure*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency (EPA/400/1-91/048).
15. Thaurer, R.K., K. Jungermann and K. Dekker, (1977). *Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic Bacteria*. Bacteriological Reviews, 41:100-180.
16. United Nations (1984). *Updated Guidebook on Biogas Development-Energy Resources Development Series No. 27*. New York, USA.
17. United Nations, *Framework Convention on Climate Change* (1996). Subsidiary Body for Scientific and Technological Advice, National Communications. Geneva, Switzerland.
18. Wiloso, E.I., Basuki, T., Aiman, S. (1996). *Utilization of Agricultural Wastes for Biogas Production in Indonesia*. Traditional Technology for Environmental Conservation and Sustainable Development in the Asia-Pacific Region, Tsukuba, Japan.
19. Yadava, L. S. and P. R. Hesse (1981). *The Development and Use of Biogas Fertility through Organic Recycling*, FAO/UNDP Regional Project RAS/75/004, Project Field Document No. 10.
20. <http://www.globalchange.org:80/scial/196jul1d.htm>

ANALISIS KINERJA LINGKUNGAN PILIHAN PENGELOLAAN SAMPAH UNTUK ENERGI: SUATU STUDI *LIFE CYCLE ASSESSMENT*

Made Gunamantha

Fakultas MIPA Universitas Pendidikan Ganesha Singaraja
md_gunamantha@yahoo.com

Chafid Fandeli

Ilmu Lingkungan Sekolah Pasca Sarjana Universitas Gadjah Mada
Jl. Teknika Utara, Pogung Yogyakarta

Shalihuddin Djalal Tandjung

Ilmu Lingkungan Sekolah Pasca Sarjana Universitas Gadjah Mada
Jl. Teknika Utara, Pogung Yogyakarta

Sarto

Ilmu Lingkungan Sekolah Pasca Sarjana Universitas Gadjah Mada
Jl. Teknika Utara, Pogung Yogyakarta

Abstrak

Berbagai skenario sistem pengelolaan sampah telah dikembangkan dan dibandingkan untuk karakteristik aliran sampah yang dikelola di wilayah KARTAMANTUL (Yogyakarta, Sleman, Bantul) dengan menggunakan metodologi *life cycle assessment* (LCA). Metode pengelolaan sampah yang dipertimbangkan dalam skenario adalah *landfilling* tanpa dan dengan pemungutan energi, insinerasi, gasifikasi, dan *anaerobic digestion*. Jumlah sampah yang dikelola untuk tahun 2008 ditetapkan sebagai unit fungsi dari sistem yang diamati. *Life cycle inventory* (LCI) dilakukan dengan melibatkan vektor multidimensi pada masing-masing metode pengolahan dalam sistem pengelolaan sampah. Produksi energi dan inventori emisi dihitung dan emisi diklasifikasikan kedalam kategori dampak pemanasan global, asidifikasi, eutrofikasi, dan pembentukan oksidan fotokimia. Indikator kategori dampak dikuantifikasi dengan faktor ekuivalensi dari emisi yang sesuai untuk menentukan kinerja lingkungan dari masing-masing skenario. Normalisasi dan pembobotan tidak dipertimbangkan. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa kecuali asidifikasi pada semua kategori dampak skenario 5 menunjukkan kinerja terbaik. Nilai kinerja lingkungan yang ditunjukkan skenario ini untuk masing-masing kategori meliputi : potensi terhadap pemanasan global -167,9816 CO₂_ek/uf, asidifikasi -2,7968 SO₄_ek/uf, eutrofikasi -0,1618 PO₄_ek/uf, dan pembentukan oksidan fotokimia -0,1585 etilena_ek/uf. Analisis sensitivitas juga telah digunakan untuk menguji perubahan hasil dalam berbagai variasi masukan tetapi tidak mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap hasil secara keseluruhan. Penelitian ini juga menunjukkan bahwa gambaran secara lengkap kinerja lingkungan sistem pengelolaan sampah dapat disediakan dengan menggunakan LCA.

Kata Kunci : sistem pengelolaan sampah, *Life cycle assessment*, *Life cycle inventory*

Abstract

Different solid waste management system scenarios were developed and compared for municipal solid waste management system (MSWM) KARTAMANTUL region by using life cycle assessment (LCA) methodology. The solid waste management methods considered in the scenarios were landfilling without or with energy recovery, incineration, gasification, and anaerobic digestion. The goal of the study was to assessment of environmental performance of solid waste to energy management options that can be used in KARTAMANTUL region. The ammount of solid waste

treated in 2008 was defined as a unit function from system studied. The life cycle inventory analysis carried out by including the multi dimension vector for each treatment method in the MSWM system. Energy production and inventory emissions were calculated and classified into impact categories; global warming, acidification, eutrophication, and photochemical oxidant. Impact categories indicator were quantified with equivalence factors of relevant emissions to develop the environmental profiles of each scenario. Normalisation and weighting was not considered. The results of study indicated that in most of the categories (except acidification), scenarios 5 given the best environmental profiles. Profile environment indicator indicated in this scenarios for each impact categories are -167,9816 CO₂_eq/fu for global warming potential, -2,7968 SO₄_eq/fu for acidification potential, -0,1618 PO₄_eq/fu for eutrophication potential, and -0,1585 etilena_eq/fu for photochemical oxidant potential. Sensitivity analysis has been used to test the influence variety of organic biowaste input to the results but none have effect on the overall result. This study showed also that the complete description of environment profiles of the solid waste management system can be provided with LCA used.

Keyword : *Municipal solid waste management system, Life cycle assessment, Life cycle inventory*

1. Pendahuluan

Paradigma pengelolaan sampah saat ini lebih menekankan pada konservasi sumber daya khususnya energi (McDougall et al., 2001). Berbagai pilihan pengelolaan sampah untuk energi telah tersedia. Walaupun demikian dalam membuat keputusan strategi baru berkaitan dengan sistem pengelolaan sampah dan energi adalah penting untuk mempertimbangkan implikasinya terhadap lingkungan. Oleh karena itu suatu alat analisis lingkungan diperlukan untuk mengeksplorasi informasi-informasi relevan sehingga dapat diambil keputusan yang lebih baik.

Penelitian ini bertujuan untuk mengaplikasikan pendekatan metodologi *life cycle assessment* (LCA) sebagai alat analisis untuk membandingkan berbagai skenario pilihan pengelolaan sampah untuk energi. Metodologi *life cycle assessment* (LCA) adalah metode yang telah distandarisi dan dikembangkan dari prinsip-prinsip teknik kimia dan analisis energi (Boustead et al., 1996 dan Hertwich et al., 2002 dalam Arena et al., 2003). Struktur LCA terdiri dari empat fase yang berkontribusi sebagai suatu pendekatan terpadu (ISO 14040, 1997): (1) Penentuan tujuan dan ruang lingkup, meliputi penentuan tujuan dan keluasan studi, unit fungsi dan batasan sistem, serta pilihan yang dipertimbangkan; (2) Analisis inventori (*life cycle inventory*, LCI) meliputi pengumpulan dan penghitungan data masukan dan keluaran bahan dan energi dalam batasan sistem yang ditentukan. Aliran masukan dan emisi disebut dengan beban atau intervensi lingkungan (Clift et al., 2000). Menurut Clift et al. (2000) beban lingkungan ditentukan dari beban langsung yaitu beban yang berkaitan dengan sistem operasi pengelolaan (*foreground system*) ditambah beban tidak langsung yaitu beban yang berkaitan dengan penyediaan bahan dan energi untuk operasi pengelolaan sampah dikurangi dengan

beban yang dihindarkan yaitu beban yang berkaitan dengan aktivitas ekonomi yang digantikan dengan bahan dan/atau energi yang dipungut dari sampah; (4) Asesmen dampak (*life cycle impact assessment*, LCIA), yaitu untuk mengkuantifikasi dan mengevaluasi potensi dampak lingkungan dari sistem yang diamati; (4) Interpretasi, yaitu mengevaluasi hasil LCI dan LCIA dalam upaya untuk memperoleh rekomendasi dan kesimpulan.

LCA saat ini telah dipertimbangkan sebagai alat analisis lingkungan yang dapat digunakan untuk membandingkan berbagai skenario pengelolaan sampah (Clift et al., 2000; McDougall et al., 2001). Aplikasi LCA untuk tujuan tersebut dilakukan dengan mempertimbangkan beban lingkungan (emisi-emisi) baik yang dihasilkan langsung, tidak langsung maupun yang dihindarkan. Upaya ini dilakukan dengan pengembangan suatu model proses (model 'bahan-proses-produk') untuk melakukan apa yang disebut dengan fase inventori (LCI) dalam LCA. Berbagai model LCI untuk pengelolaan sampah telah dikembangkan seperti IWM2 (McDougall et al., 2001), ORWARE (Eriksson et al., 2002), dan WASTED (Diaz et al., 2006). Kecuali model WASTED, model-model tersebut umumnya kurang fleksibel hal ini disamping karena menggunakan *software* yang relatif mengkhusus juga keterbatasan di dalam memodifikasi parameter-parameter model. Adapun model WASTED memungkinkan pengguna untuk memodifikasi hampir semua parameter yang digunakan dalam simulasi. Oleh karena itu, model yang dikembangkan dalam penelitian ini mengacu pada model WASTED dengan beberapa modifikasi terhadap parameter model dan dengan memfokuskan pada pilihan pengelolaan sampah untuk energi.

Model digunakan untuk menilai profil lingkungan dari berbagai alternatif pilihan pengelolaan sampah yang diusulkan untuk aliran

sampah yang dikelola di wilayah KARTAMANTUL (Yogyakarta, Sleman, dan Bantul) Propinsi D.I. Yogyakarta.

2. Teori Dasar

Kerangka matematis untuk mengkuantifikasi beban dan dampak lingkungan yang menggambarkan fase LCI dan LCIA dalam LCA ditunjukkan pada bagian berikut.

Beban lingkungan

Secara umum beban lingkungan j (B_j) dari masing-masing proses pengolahan ditentukan dengan persamaan (Azapagic, 2002):

$$B_j = \sum_{i=1}^I b_{j,i} x_i \quad j=1, 2, 3, \dots, J \quad (1)$$

di mana $b_{j,i}$ beban j dari proses i yang terlibat dalam skenario (kg/ton atau kg/kWh) dan x_i adalah aliran massa atau energi yang berkaitan dengan proses tersebut (dinyatakan dalam ton dan kWh per unit analisis berturut-turut untuk aliran massa dan energi).

Bila persamaan (1) digunakan untuk menghitung beban lingkungan dalam sistem latar depan dan belakang maka diperoleh:

Sistem latar depan

$$(B_{j,n})_F = \sum_{m=1}^M b_{j,m} x_m \quad j=1, 2, \dots, J, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (2)$$

Sistem latar belakang

$$(B_{j,n})_B = \sum_{l=1}^L b_{j,l} x_l \quad j=1, 2, \dots, J, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (3)$$

Sistem latar belakang yang berkaitan dengan penghindaran beban

$$(B_{j,n})_A = \sum_{r=1}^R b_{j,r} x_r \quad j=1, 2, \dots, J, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (4)$$

di mana : $(B_{j,n})_F$ total beban lingkungan j dari sistem latar depan n , $(B_{j,n})_B$ total beban lingkungan j dari sistem latar belakang n , $(B_{j,n})_A$ total beban lingkungan j dari sistem latar belakang n yang berkaitan dengan penghindaran, $b_{j,m}$ beban j dari aktivitas m dalam sistem latar depan n , $b_{j,l}$ beban j dari aktivitas l dalam sistem latar belakang n , $b_{j,r}$ beban j dari aktivitas r dalam sistem latar belakang n yang berkaitan dengan penghindaran, x_m massa atau aliran energi dari aktivitas m dalam sistem latar depan n , x_l massa atau aliran energi dari aktivitas l dalam sistem latar belakang n , x_r massa atau aliran energi dari aktivitas r dalam sistem latar belakang n yang berkaitan dengan penghindaran. Total beban lingkungan baik dari sistem latar depan maupun latar belakang dapat dihitung sebagai :

$$(B_{j,n})_{F,B} = (B_{j,n})_F + (B_{j,n})_B - (B_{j,n})_A \quad j=1, 2, \dots, J, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (5)$$

atau substitusi persamaan (2), (3) dan (4) ke dalam persamaan (5) diperoleh persamaan :

$$(B_{j,n})_{F,B} = \sum_{m=1}^M b_{j,m} x_m + \sum_{l=1}^L b_{j,l} x_l - \sum_{r=1}^R b_{j,r} x_r \quad (6)$$

total beban lingkungan dinyatakan dengan persamaan :

$$(B_{j,n})_{F,B,A} = \sum_{i=1}^I b_{j,i} x_i \quad j=1, 2, \dots, J, \quad n=1, 2, \dots, N,$$

$$I = M + L - R \quad (7)$$

Kuantifikasi Dampak Lingkungan

Dalam LCA dampak lingkungan dihitung dengan persamaan (Azapagic, 2002) :

$$E_k = \sum_{j=1}^J e_{k,j} B_j \quad k=1, 2, \dots, K \quad (8)$$

di mana $e_{k,j}$ merepresentasikan kontribusi relatif dari beban B_j pada dampak E_k , sebagaimana yang telah ditentukan dengan pendekatan berorientasi masalah (*problem-oriented*) (Heijungs et al., 1992). Persamaan 8 dapat digunakan untuk menterjemahkan beban menjadi dampak lingkungan sehingga diperoleh:

Sistem latar depan

$$(E_{k,n})_F = \sum_{j=1}^J e_{k,j} (B_{j,n})_F \quad k=1, 2, \dots, K, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (9)$$

Sistem latar belakang

$$(E_{k,n})_B = \sum_{j=1}^J e_{k,j} (B_{j,n})_B \quad k=1, 2, \dots, K, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (10)$$

Sistem latar belakang yang berkaitan dengan penghindaran beban

$$(E_{k,n})_A = \sum_{j=1}^J e_{k,j} (B_{j,n})_A \quad k=1, 2, \dots, K, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (11)$$

di mana : $(E_{k,n})_F$ total dampak lingkungan k dari sistem latar depan n , $(E_{k,n})_B$ total dampak lingkungan k dari dampak sistem latar belakang n , $(E_{k,n})_A$ total dampak lingkungan k dari dampak sistem latar belakang n yang berkaitan dengan penghindaran, $e_{k,j}$ kontribusi relatif beban B_j pada dampak E_k , sebagaimana yang telah ditetapkan dengan pendekatan persoalan dalam LCA.

Oleh karena itu total dampak lingkungan dari sistem latar depan dan belakang dapat dihitung sebagai:

$$(E_{k,n})_{F,B \rightarrow A} = (E_{k,n})_F + (E_{k,n})_B - (E_{k,n})_A \quad k=1, 2, \dots, K \quad n=1, 2, \dots, N \quad (12)$$

atau substitusi persamaan 9, 10, dan 11 ke dalam persamaan 12 diperoleh :

$$(E_{k,n})_{F,B \rightarrow A} = \sum_{j=1}^J e_{k,j} (B_{j,n})_F + \sum_{j=1}^J e_{k,j} (B_{j,n})_B - \sum_{j=1}^J e_{k,j} (B_{j,n})_A =$$

$$(E_{k,n})_{F,B,A} = \sum_{j=1}^J e_{k,j} [(B_{j,n})_F + (B_{j,n})_B - (B_{j,n})_A] \quad (13)$$

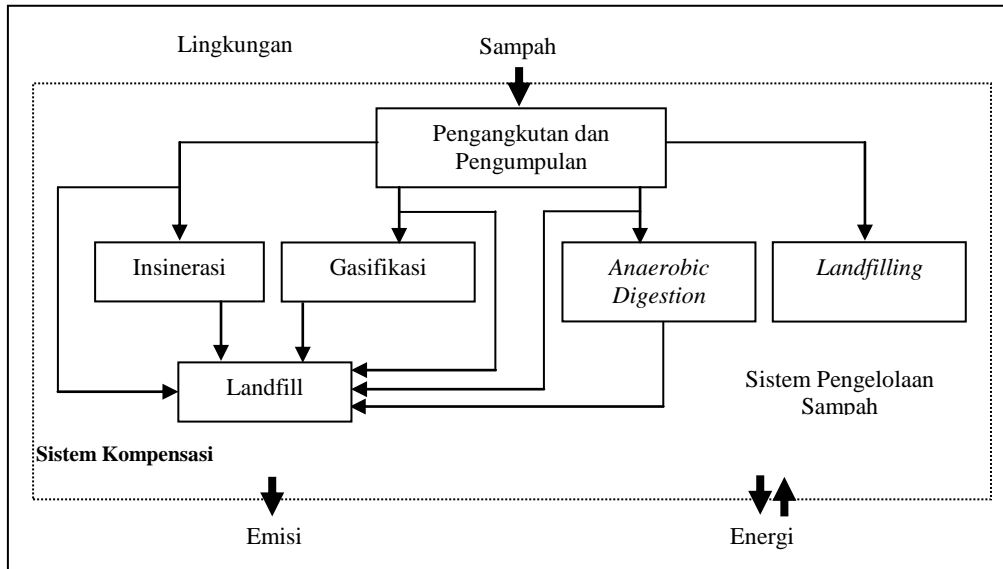
Selanjutnya total dampak dinyatakan dengan persamaan :

$$(E_{k,n})_{F,B,A} = \sum_{j=1}^J e_{k,j} (B_{j,n})_{F,B,A} \quad k=1, 2, \dots, K \quad (14)$$

3. Metodologi

Sesuai dengan tujuan dari penelitian, metodologi yang digunakan mengikuti prosedur

LCA yang terdiri dari empat fase (ISO 14040, 1997) : (1) penentuan tujuan dan ruang lingkup, (2) *Life cycle inventory* (LCI), (3) *Life cycle impact assessment* (LCIA), (4) *Interpretation*.



Gambar 1 Batasan sistem model (diadopsi dan dimodifikasi dari Diaz et al., 2006)

Penentuan tujuan dan ruang lingkup

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membandingkan berbagai pilihan pengelolaan sampah untuk energi dengan sistem pengelolaan yang ada saat ini untuk sampah yang dikelola di wilayah KARTAMANTUL. Jumlah sampah yang dikelola untuk tahun 2008 digunakan sebagai unit fungsi (uf). Adapun sistem hanya dibatasi pada proses pengolahan dan perluasan sistem hanya untuk menunjukkan kompensasi dari energi yang dihasilkan sebagaimana yang ditunjukkan dalam Gambar 1. Metode pengolahan yang dilibatkan dan skenario yang diusulkan ditunjukkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Distribusi sampah yang diolah pada masing-masing proses dalam skenario

Sistem Pengelolaan Sampah	Jumlah sampah yang diolah (ton)					
	S-0	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
Landfilling	400	-	50	50	50	50
Landfilling dengan pemungutan energi	-	400	-	-	-	-
Insinerasi	-	-	150	-	350	-
Gasifikasi	-	-	-	150	-	350
Anaerobic Digestion	-	-	200	200	-	-

Ket : S = Skenario

Life cycle inventory

Tahapan ini melibatkan dua aktivitas utama; pengumpulan data dan perhitungan melalui pengembangan model. Pengumpulan data meliputi data karakteristik sampah sebagai

masukan dan data yang diperlukan untuk mengembangkan parameter model. Data karakteristik sampah dikumpulkan melalui pengamatan lapangan dan laboratorium. Berdasarkan data yang dikumpulkan dilapangan, untuk tahun 2008 148860 ton (400 ton/hari) sampah dikelola di wilayah KARTAMANTUL. Data komposisi fisik dan kimia dari masing-masing komponen-komponen sampah ditunjukkan dalam Tabel 2.

Suatu model proses dari masing-masing metode pengolahan dikembangkan untuk melakukan fase *life cycle inventory* (LCI) dalam LCA. Model ditekankan pada mekanisme pengalokasian beban lingkungan dan produk dengan menggunakan vektor multi dimensi. Beban lingkungan dari masing-masing proses dinyatakan sebagai "vektor beban lingkungan". Pembentuk vektor ini terdiri dari semua beban yang dihasilkan oleh proses. Setiap aliran massa (kg) dalam proses harus dikaitkan dengan vektor, v (kg polutan/kg indikator elemen, kg polutan/total masukan, kg polutan/TS, kg polutan/kWh) atau satuan lainnya (mis : $m^3 CH_4/kg VS$) untuk produk. Pernyataan berikut menunjukkan suatu vektor, v , dimana beban lingkungan dan produk digabungkan bersama;

$$v = \begin{pmatrix} kg/kg \\ kg/kWh \\ Limbah padat \\ dll \end{pmatrix} \dots(15)$$

Emisi atau beban lingkungan dan produk dari proses terkait selanjutnya ditentukan sesuai dengan jenis dan proporsi kuantitas indikator elemen, aliran massa atau energi yang

dihadapkan. Dalam hal ini aliran massa M (kg) atau energi E (kw) dari suatu proses dikalikan dengan vektor terkait menghasilkan jumlah polutan atau produk P dari proses tersebut.

Tabel 2. Karakteristik aliran sampah yang dikelola di wilayah KARTAMANTUL

Parameter	Satuan	Plastik	Organik/ Biowaste	Kayu	Kertas	Tekstil	Karet dan Kulit	Pembalut
Komposisi****	% berat	14.69	60.99	2.18	6.46	5.32	2.12	2.74
Kadar air	% berat	17.89	84.83	40.15	38.93	41.72	8.43	25.77
Total solid (TS)	% berat	82.11	15.17	59.85	61.07	58.28	91.57	74.23
Volatile matter (Vm)	% bk	88.09	64.64	67.74	44.94	82.84	55.88	85.11
Abu	% bk	7.84	28.49	8.12	35.80	4.83	42.90	9.23
Karbon tetap (FC)	% bk	4.07	6.89	24.15	19.26	12.34	1.23	5.66
C-bio	% bk	0.00	40.415	44.530	32.53**	35.27**	32.26**	19.06***
C_fosil	% bk	61.44*			0.81**	23.51**	2.29**	34.49***
C	% bk	61.44*	40.415	44.530	33.340*	58.780	46.32*	53.56
N	% bk	0.00	4.765	2.680	1.980	1.840	3.81*	0.12
S	% bk	0.00	0.430	0.120	0.320	0.130	0.13*	0.00
Cl	gr/kg	1.59	10.27	3.705	0.78	4.53	9.58	3.04
Nilai Kalor	GJ/ton	30.70	2.26	2.42	12.4	130.34	25.45	13.99

Sumber : penelitian ini dan literatur

* Tchobanoglous et al. (1993) dengan penyesuaian terhadap kadar abu hasil pengamatan; ** IPCC (2006); *** Bjamadottir et al. (2002); **** Sisanya adalah logam, gelas, bahan berbahaya dan inert.

Emisi gas CO_2 , CO , CH_4 , N_2O , NO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S , HF , HCl , dan $NM VOC$ dipilih sebagai beban lingkungan. Emisi yang telah ditentukan tersebut dibagi menjadi dua bagian : *product-dependent* dan *process-dependent*. Pada emisi *product-dependent* diperlukan data komposisi elementer dari masing-masing komponen sampah dan koefisien transfer dari masing-masing elemen. Pada pendekatan *process dependent* vektor emisi ditentukan berdasarkan data yang diadopsi langsung dari literatur. Penentuan vektor emisi dengan pendekatan *product-dependent* hanya ditekankan pada proses pengolahan *thermal*. Demikian pula, vektor emisi yang ditentukan dengan pendekatan *product-dependent* hanya terbatas pada emisi polutan CO_2 , H_2S , SO_2 , HCl , N_2O , dan NO_x . Pada setiap beban lingkungan tersebut, unsur-unsur yang membatasi pembentukannya (*element indicator*) ditentukan. Setiap beban lingkungan memiliki satu indikator elemen. Hipotesis kunci dalam pendekatan ini mengasumsikan bahwa setiap elemen mengakibatkan pola emisi tertentu dengan kuantitas beban lingkungan $e_{i,j}$.

Emisi-emis lainnya dari proses thermal ditentukan dengan pendekatan *process-dependent*. Walaupun demikian, emisi-emisi *process-dependent* ini ditangani sebagai *pseudo-product dependent* yaitu dipertimbangkan terkait dengan elemen atau sifat tertentu dari bahan. Seperti misalnya; CO dan $NM VOC$ dikaitkan dengan kandungan C pada *input*. Adapun untuk proses *anaerobic digestion* vektor emisi

ditentukan dengan pendekatan pengalokasian berdasarkan kandungan total solid dari fraksi masukan (*organick biowaste*). Estimasi emisi dari proses *landfilling* ditentukan dengan menggunakan model LandGEM. Pada prinsipnya estimasi dengan model ini menggunakan pendekatan *process-dependent*. Kuantitas masing-masing emisi polutan yang dilepaskan ditentukan berdasarkan pengalokasian terhadap gas *landfill* yang dihasilkan. Demikian pula halnya dengan vektor emisi dari produksi listrik konvensional. Data yang diadopsi dari literatur ini dialokasikan berdasarkan jumlah energi listrik yang diproduksi (kWh). Emisi atau beban lingkungan selanjutnya ditentukan sesuai dengan jenis dan proporsi kuantitas indikator elemen yang dihadapkan. Dalam hal ini, jumlah masing-masing emisi yang dilepaskan per unit fungsi dapat ditentukan dari vektor tersebut.

Pada bagian berikut diuraikan analisis secara teknis dari proses berkaitan dengan parameter-parameter yang telah ditetapkan.

Landfilling. Produksi gas *landfill* diestimasi dengan menggunakan model LandGEM. Masukan yang diperlukan dalam model ini adalah tahun *landfill* dibuka dan ditutup, jumlah sampah yang ditimbun per tahun, nilai lokal konstanta laju timbulan metan (k), potensi kapasitas menghasilkan metan (Lo). Dalam penelitian ini k (thn^{-1}) ditentukan mengacu pada nilai yang ditetapkan IPCC sedangkan Lo ditentukan sebagai fungsi dari kandungan DOC (*Degradable organic carbon*).

DOC ditentukan berdasarkan kandungan C-bio dari komponen-komponen sampah. Estimasi Lo dilakukan dengan menggunakan model IPCC (IPCC, 2006). Dalam metode ini 10% dari metan diasumsikan mengalami oksidasi pada penutup permukaan *landfill* (IPCC, 2006). Kandungan gas metan dalam gas *landfill* diasumsikan 50% sedangkan konsentrasi gas-gas lainnya seperti CO, H₂S, NMVOC ditentukan berdasarkan konsentrasinya dalam gas *landfill* sesuai dengan yang ditetapkan dalam model LandGEM. Emisi gas lainnya (HCl dan HF) yang tidak diestimasi dalam model LandGEM. Emisi-emisi tersebut ditentukan dengan menggunakan faktor emisi berturut-turut 6 dan 2 mg/(m³ gas *landfill*) yang diperoleh dari Manfredi dan Christensen (2008). Emisi dari peralatan bakar diesel yang digunakan dalam operasional *landfill* untuk penyebaran dan pemadatan sampah dihitung dengan menggunakan faktor emisi dari Diaz dan Warith (2006). Mengingat emisis dari gas *landfill* terjadi dalam rentang waktu yang lama maka analisis dilakukan hingga periode 100 tahun. Emisi dihitung dengan mengintegrasikan potensi emisi selama 100 tahun. Hal ini konsisten dengan Diaz dan Warith (2006) dan Manfredi dan Christensen (2008).

Landfilling dengan pemungutan energi. Dalam metode ini, 50% dari gas *landfill* diasumsikan dikumpulkan dan diolah untuk menyingkirkan H₂S sehingga diperoleh gas *landfill* yang kaya CH₄ 97%. Pengumpulan dilakukan pada tahun ke 11 hingga tahun ke 40 (termasuk 10 tahun pasca operasional *landfill*). Pertimbangan ini didasarkan pada hasil estimasi jumlah produksi gas *landfill* dengan menggunakan model LandGEM. Gas *landfill* (biogas) selanjutnya digunakan untuk menggerakkan turbin gas dalam upaya menghasilkan listrik dengan kapasitas yang ditentukan. Kandungan energi dalam biogas dengan CH₄ 97% ini ditetapkan 36,6 MJ/m³ (Murphy and Power, 2007) dan efisiensi konversi menjadi energi listrik ditetapkan 30%. Kelebihan biogas dibakar dan dilepaskan langsung ke atmosfer. Demikian pula sisa dari biogas yang tidak dikumpulkan 10% di antaranya teroksidasi dan sisanya dilepaskan langsung ke atmosfer.

Faktor emisi dari pembakaran biogas dalam turbin gas meliputi CH₄ (430 mg/MJ), NO_x (100 mg/MJ), NMVOC (4 mg/MJ), CO (250 mg/MJ) diadopsi dari Baky dan Eriksson (2003) sedangkan HCl (38 mg/Nm³), SO₂ (6 mg/Nm³) diadopsi dari McDougall et al., (2001). Adapun faktor emisi pembakaran gas *landfill* dalam nyala api terbuka meliputi CO (39,7 g/kg), NO_x (162 mg/kg), dan SO₂ (931 mg/kg) diadopsi

dari Bjarnadotir et al. (2002). Emisi CO₂ baik yang dihasilkan dari pembakaran biogas dalam turbin gas maupun dalam nyala api terbuka tidak dipertimbangkan berkontribusi dalam efek gas rumah kaca (Cherubinni et al., 2008). Emisi dari operasional *landfill* ditentukan dengan cara yang sama dengan skenario 0. Kebutuhan energi internal mengacu pada Boer et al. (2005).

Anaerobic digestion. Fraksi organik *biowaste* terutama terdiri dari sisa makanan, daun dan rumput. Fraksi organik *biowaste* yang telah dihancurkan diteruskan ke fasilitas pengolahan *anaerobic digestion* untuk menghasilkan biogas dalam proses yang terkendali. Produksi biogas dikaitkan dengan efisiensi konversi biodegradabilitas *volatile solid (biodegradability volatile solid destroyed)* (Tchobanoglous et al., 1993) dan Murphy dan McKeogh (2004). Komposisi CH₄ dalam biogas diasumsikan 60%. Sebagaimana dalam skenario 1, CH₄ dalam biogas ditingkatkan konsentrasinya dengan menyingkirkan gas-gas impuritis sebelum digunakan untuk menggerakkan turbin gas hingga konsentrasi CH₄ 97%. Efisiensi konversi energi ditetapkan 40% terhadap kandungan energi dalam gas dan kebutuhan energi internal 37% dari energi listrik yang dihasilkan (Borjesson dan Borglund, 2006). Adapun kehilangan biogas karena kebocoran diasumsikan 10% (Baky dan Eriksson, 2003). Faktor emisi dari operasional sistem *anaerobic digestion* dialokasikan berdasarkan kandungan total solid. Faktor-faktor emisis tersebut meliputi CO₂ (15), CH₄ (4 kg/ton TS), NO_x (46 kg/ton TS), CO (11 kg/ton TS), NMVOC (3 kg/ton TS) (Borjesson dan Borglund, 2006).

Insinerator : Insinerasi dilakukan dengan pemungutan energi listrik. Energi listrik yang dapat dipungut dihitung berdasarkan kandungan *lower heating value (LHV)* sampah sesuai dengan efisiensi pemungutan energi yang telah ditetapkan dan dikurangkan dengan kebutuhan internal (Ribber et al., 2008). Efisiensi insinerasi diasumsikan 18 % dan kebutuhan energi internal 15% dari energi listrik yang dihasilkan (Murphy dan McKeogh, 2004). Estimasi jumlah *ash* yang dihasilkan baik *bottom ash* maupun *ash* dari pengolahan *flue gas* mengacu pada Sundqvist (1999). Faktor emisi CO₂, SO₂, NO_x, N₂O, NH₃, dan HCl dari insinerasi ditentukan dengan pendekatan *product-related* sedangkan CO dan NMVOC ditentukan dengan pendekatan *process-related* (Sundqvist, 1999). Data koefisien transfer untuk C, N, Cl, dan S yang diperlukan mengacu pada teknologi *grate* dengan sistem pemurnian gas yang diperoleh dari Hellweg et al., (2001).

Gasifier. Dalam metode ini efisiensi gasifikasi diasumsikan 34% dan kebutuhan

energi internal 20% dari energi listrik yang dihasilkan (Murphy dan McKeogh, 2004). Estimasi jumlah *char* yang dihasilkan ditentukan berdasarkan karbon tetap, abu, dan karbon dalam *volatile matter* yang tidak terkonversi (Jung dan Fontana, 2007). Teknologi gasifikasi adalah teknologi yang belum banyak diaplikasikan dalam pengelolaan sampah (Balgiorino et al., 2003) sehingga ketersediaan data terutama yang berkaitan dengan estimasi emisi dari teknologi ini juga masih terbatas. Oleh karena itu hanya emisi CO, CO₂, SO₂, H₂S, NO_x yang ditentukan dari proses ini. Dalam hal ini faktor emisi CO₂, SO₂, H₂S, NO_x dari gasifikasi ditentukan dengan pendekatan *product-related* yaitu menggunakan koefisien transfer C, S, dan N pada teknologi *Thermoselcet* yang diperoleh dari Hellweg et al. (2001). Adapun CO ditentukan dengan cara yang sama seperti halnya pada insinerasi.

Life cycle impact assessment (LCIA)

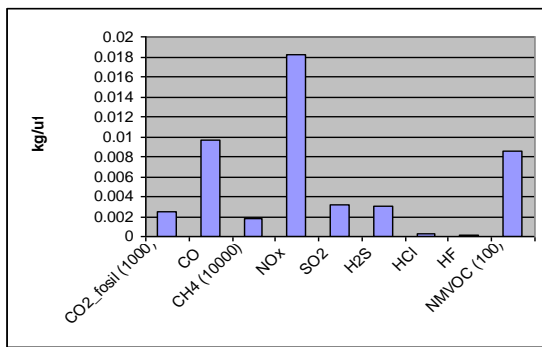
Data inventori yang dihasilkan dari model diklasifikasi ke dalam kategori dampak pemanasan global, asidifikasi, eutrofikasi, dan pembentukan oksidan fotokimia. Emisi gas CO₂, CH₄, CO, NO_x dikelompokkan ke dalam emisi-emisi yang berkontribusi terhadap kategori dampak pemanasan global; H₂S, HCl, HF, SO₂, NO_x dikelompokkan ke dalam kategori dampak asidifikasi; NO_x, NH₃ dikelompokkan ke dalam kategori dampak eutrofikasi; dan CO, NO_x, dan NMVOC dikelompokkan ke dalam kategori dampak pembentukan oksidan fotokimia.

Indikator kategori dampak dihitung sesuai dengan faktor ekuivalensinya dan dinyatakan dalam CO_{2_ekuivalen} untuk dampak pemanasan global, SO_{4_ekuivalen} untuk asidifikasi, PO_{4_ekuivalen} untuk eutrofikasi, dan etilena_{ekuivalen} untuk pembentukan oksidan fotokimia (Guine et al., 2001).

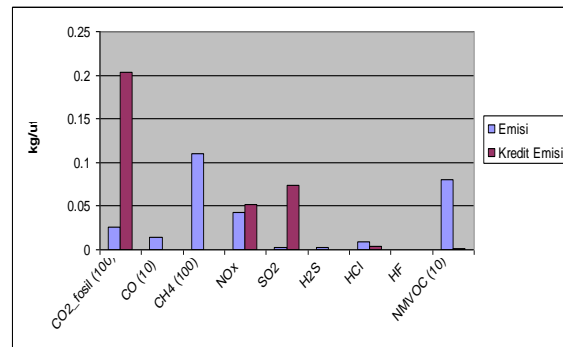
4. Hasil dan Pembahasan

Hasil inventori emisi ditunjukkan dalam Gambar 2. Kecuali diagram pada Gambar 2a, semua diagram selain menunjukkan potensi emisi dan penghindaran atau kredit emisi yang diperoleh dari masing-masing skenario. Nilai dalam kurung menunjukkan faktor pengali nilai yang ditunjukkan dalam ordinat. Potensi emisi yang ditunjukkan dalam Gambar 2 adalah total emisi dari proses-proses yang terlibat dalam skenario. Kredit emisi dari emisi yang dihasilkan dari produksi listrik konvensional ekuivalen dengan energi listrik yang dihasilkan.

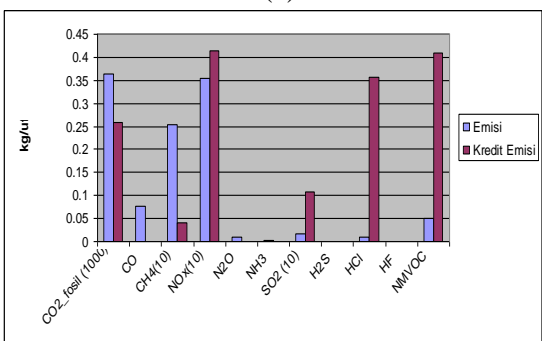
Adapun Jumlah energi (energi listrik) yang dapat dipungut ditunjukkan dalam Tabel 3. Jumlah energi tertinggi yang dapat dipungut diperoleh dalam skenario 5 (517,04 kWh/uf) diikuti oleh skenario 3 (467,40 kWh/uf), skenario 4 (290,83 kWh/uf), 2 (265,03 kWh/uf), dan skenario 1 (20,55 kWh/uf) menunjukkan pemungutan energi terendah. Perbedaan tersebut terutama diakibatkan oleh efektifitas dari proses pengolahan (effisiensi konversi dari masing-masing proses).



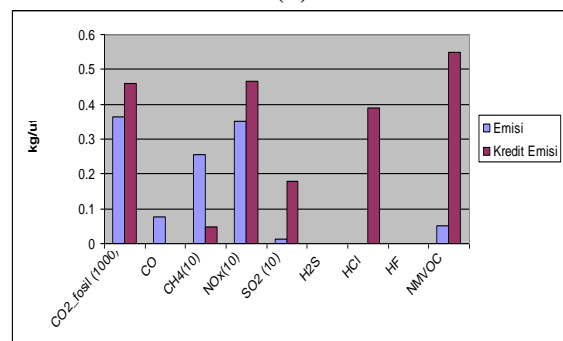
(a)



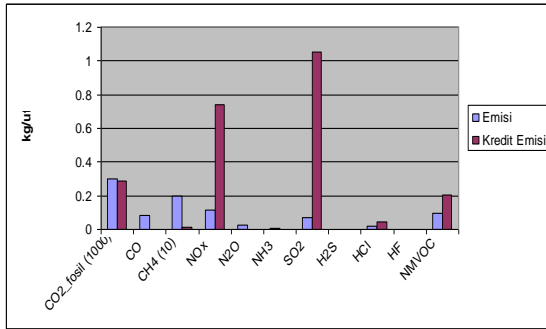
(b)



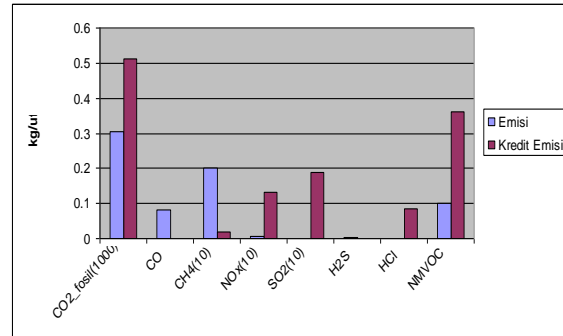
(c)



(d)



(e)



(f)

Gambar 2. Potensi dan Kredit Emisi dari Masing-masing Skenario; (a) Skenario 0, (b) Skenario 1, (c) Skenario 2, (d) Skenario 3, (e) Skenario 4, dan (f) Skenario 5

Tabel 3. Energi yang dapat Dipungut dan Kinerja Lingkungan dari Masing-Masing Skenario

Skenario	Energi yang dipungut (kWh/ton sampah)	GWP (kg CO _{2_ek} /ton sampah)	AP (kg SO _{2_ek} /ton sampah)	EP (kg PO _{4_ek} /ton sampah)	POCP (kg ethena_ek/ton sampah)
Skenario 0		374,2454	0,0221	0,0024	0,4097
Skenario 1	20,55	214,2085	-0,0669	-0,0012	0,3840
Skenario 2	265,03	154,6398	-0,8690	-0,0782	-0,0702
Skenario 3	467,40	-49,3280	-2,8135	-0,1467	-0,1532
Skenario 4	290,83	61,3772	-1,4297	-0,0787	-0,0671
Skenario 5	517,04	-167,9816	-2,7968	-0,1618	-0,1585

Potensi Dampak Lingkungan

Potensi dampak dari masing-masing skenario ditunjukkan dalam Tabel 3 dan Gambar 3. Kontribusi bersih (Tabel 3) diperoleh dengan menjumlahkan kontribusi dari masing-masing aktivitas yang terlibat dalam skenario dan dikurangkan dengan penghindaran GWP karena pemungutan energi sebagaimana yang ditunjukkan dalam Gambar 3.

Potensi pemanasan global (global warming potential, GWP)

Kontribusi terendah terhadap potensi pemanasan global ditunjukkan oleh skenario 4 (61,3772 kg CO_{2_ek}/uf) diikuti oleh skenario 2 (154,6398 kg CO_{2_ek}/uf), dan 1 (214,2085 kg CO_{2_ek}/uf) (Tabel 3). Walaupun demikian ketiga skenario tersebut menunjukkan mitigasi GWP dibandingkan dengan pengelolaan yang ada saat ini (skenario dasar) berturut-turut 83,60%, 58,68%, dan 42,76%. Nilai negatif yang ditunjukkan pada skenario 5 (-167,9816 kg CO_{2_ek}/uf) dan 3 (-49,3280 kg CO_{2_ek}/uf) menunjukkan adanya penghindaran terhadap GWP. Yang diperoleh sebagai kompensasi dari dihasilkan energi listrik (Gambar 3a). Bila perhatian hanya difokuskan pada indikator GWP skenario 5 merupakan pilihan terbaik.

Potensi asidifikasi (acidification potential, AP)

Semua skenario alternatif menunjukkan penghindaran terhadap potensi asidifikasi (AP)

(Tabel 3). Penghindaran tertinggi terhadap potensi asidifikasi ditunjukkan oleh skenario 3 (-2,8135 kg SO_{2_ek}/uf), diikuti oleh skenario, 5 (-2,7968 kg SO_{2_ek}/uf), 4 (-1,4297 kg SO_{2_ek}/uf), 2 (-0,8690 kg SO_{2_ek}/uf), dan 1 (-0,0669 kg SO_{2_ek}/uf). Pada skenario 2 dan 3 proses *anaerobic digestion* (AD) merupakan kontributor utama terhadap AP. Demikian pula halnya dengan skenario 4 dan 5 penghindaran terutama dikontribusi oleh kredit AP sebagai kompensasi dihasilkannya energi listrik (Gambar 3b). Dalam aspek indikator potensi asidifikasi, skenario 5 menunjukkan kinerja terbaik.

Potensi eutrofikasi (eutrophication potential, EP)

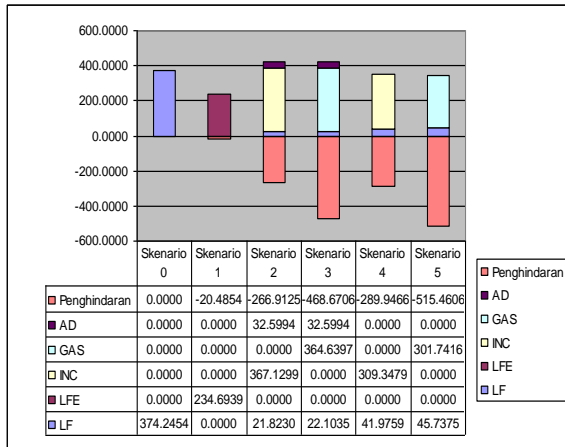
Seperti halnya pada potensi asidifikasi, semua skenario alternatif menunjukkan penghindaran terhadap potensi eutrofikasi (EP) (Tabel 3). Penghindaran tertinggi ditunjukkan oleh skenario 5 (-0,1618 kg PO_{4_ek}/uf) diikuti oleh skenario 3 (-0,1467 kg PO_{4_ek}/uf), 4 (-0,0787 kg PO_{4_ek}/uf), 2 (-0,0782 kg PO_{4_ek}/uf), dan 1 (-0,0012 kg PO_{4_ek}/uf). Proses AD memberikan kontribusi terbesar pada skenario 2 (0,4536 kg PO_{4_ek}/uf) dan 3 (0,4536 kg PO_{4_ek}/uf) terhadap EP (Gambar 3c). Demikian pula halnya dengan skenario 4 dan 5, pada kedua skenario ini kredit terhadap potensi eutrofikasi yang diperoleh dari produksi listrik lebih besar dari yang dikontribusikan baik oleh proses pengolahan insinerasi (0,0168 kg PO_{4_ek}/uf)

maupun gasifikasi (0,0054 kg PO₄_ek/uf). Bila indikator potensi eutrofikasi menjadi pertimbangan utama maka skenario terbaik ditunjukkan oleh skenario 5.

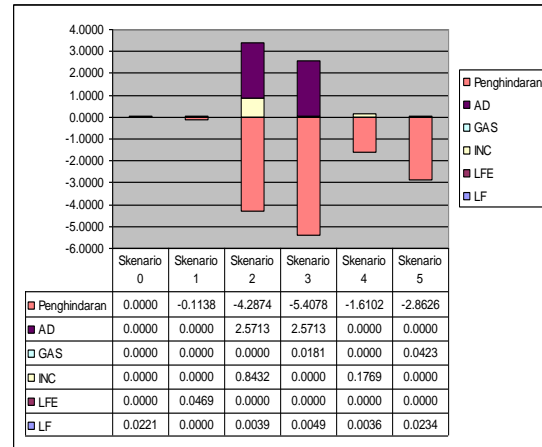
Potensi pembentukan oksidan fotokimia (photochemical oxidant potential, POP)

Skenario 1 menunjukkan kontribusi positif (0,3840 kg etilena_ek/uf) terhadap potensi oksidan fotokimia (POP) dimana terutama dikontribusikan oleh aktivitas *landfilling*. Adapun skenario 2, 3, 4, dan 5 menunjukkan penghindaran terhadap POP. Skenario 5 (-0,1585 kg etilena_ek/uf) menunjukkan penghindaran tertinggi diikuti oleh skenario 3 (-0,1532 kg

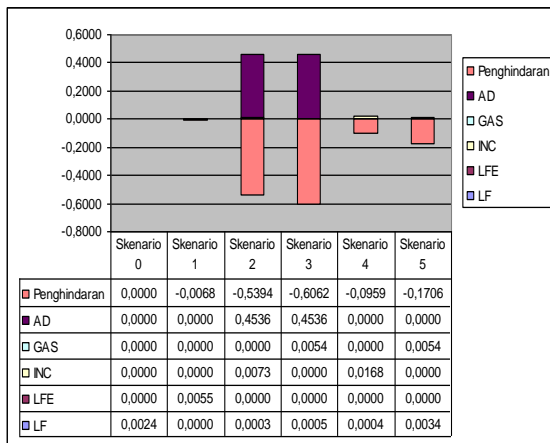
etilena_ek/uf), skenario 2 (-0,0702 kg etilena_ek/uf), dan skenario 4 (-0,0671 kg etilena_ek/uf) (Tabel 3). Proses pengolahan *anaerobic digestion* (AD) menjadi kontributor utama pada skenario 2 dan 3 (Gambar 3d). Demikian pula halnya dengan skenario 4 dan 5 kredit potensi pembentukan oksidan fotokimia lebih besar dibandingkan dengan yang dikontribusikan baik oleh proses pengolahan insinerasi maupun gasifikasi langsung termasuk *landfilling*. Bila potensi pembentukan oksidan fotokimia menjadi perhatian utama maka, kinerja terbaik ditunjukkan oleh skenario 5.



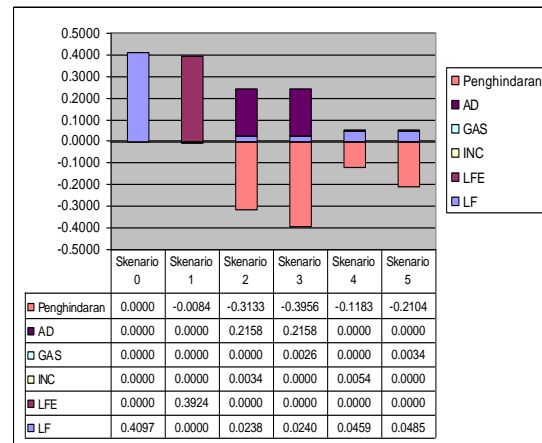
Gambar 3a. Kontribusi proses pada masing-masing skenario terhadap potensi pemanasan global (GWP)



Gambar 3b. Kontribusi proses pada masing-masing skenario terhadap potensi asidifikasi (AP)



Gambar 3c. Kontribusi proses pada masing-masing skenario terhadap potensi eutrofikasi (EP)



Gambar 3d. Kontribusi proses pada masing-masing skenario terhadap potensi pembentukan oksidan fotokimia (POP)

LF = *landfilling* tanpa pemungutan energi, LFE = *landfilling* dengan pemungutan energi, INC= insinerasi, GAS= gasifikasi, AD= *anaerobic digestion*.

Gambar 3. Kontribusi Proses pada Masing-Masing Skenario terhadap Potensi Dampak

Analisis sensitivitas

Analisis variasi komposisi bahan organik pada aliran sampah KARTAMANTUL

dilakukan dengan mengikuti pola variasi 50%, 55%, 60,99%, 65%, dan 70%. Adapun fraksi lainnya mengikuti secara proporsional dari

kondisi awal. Hasil simulasi menunjukkan bahwa variasi fraksi organik sampah tidak mempengaruhi urutan skenario berdasarkan kinerja lingkungannya (GWP).

5. Kesimpulan

LCA telah digunakan sebagai alat untuk menilai dan membandingkan berbagai skema pilihan sistem pengelolaan sampah yang dikelola di wilayah KARTAMANTUL, Propinsi D.I. YOGYAKARTA. LCA diaplikasikan melalui pengembangan model LCI sebagai tahapan kedua dalam LCA. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa :

- Dalam kaitannya dengan potensi pemanasan global, eutrofikasi, dan pembentukan oksidan fotokimia skenario 5 (Gasifikasi + *Landfilling*) ditemukan menunjukkan penghindaran tertinggi berturut-turut - 167,9816 CO₂_ek/uf, -0,1618 PO₄_ek/uf, - 0,1618 etilene_ek/uf.
- Dalam hubungannya dengan potensi asidifikasi skenario 3 (-2,8135 SO₂_ek/uf) ditemukan menunjukkan penghindaran tertinggi.

Hasil ini juga menunjukkan bahwa metodologi LCA memungkinkan untuk mengkonstruksi seperangkat data lingkungan dan menilai dampak lingkungan dari siklus hidup berbagai metode pengolahan untuk menunjang pembuatan keputusan dalam strategi pengelolaan sampah dan energi.

Daftar Pustaka

- [1] Arena U., Mastellone, M.L., Perugini., (2003), "The Environmental Performance of Alternative Solid Waste Management Options: a Life Cycle Assessment Study", *Chemical Engineering Journal*, 96, hal. 207–222
- [2] Azapagic, A., (2002), "Life-cycle Assessment: a Tool for Identification of More Sustainable Products and Processes", dalam : Clark J, Macquarrie D (eds) *Handbook of green chemistry and technology*. Blackwell Science, Oxford, hal. 62–85
- [3] Baky., dan Eriksson, O., (2003), "System Analysis of Organic Waste Management in Denmark", Environmental Project No. 822. Danish Environmental Protection Agency.
- [4] Belgiorno, V., De Feo, G., Rocca, C.D., dan Napoli, R.M.A., (2003), "Energy from Gasification of Solid Wastes", *Waste Management*, 23, hal. 1–15
- [5] Bjarnadóttir HJ., Guðmundur B., Friðriksson., Johnsen T., dan Sletsen., H. (2002). *Guidelines for the use of LCA in the waste management sector*. Nordtest Report TR 517. Finland.
- [6] Boer, D.E., Boer, D.J., dan Jager, J., (2005), "Waste Management Planning and Optimisation – Handbook for Municipal Waste Prognosis and Sustainability Assessment of Waste Management Systems", Ibidem Verlag, Stuttgart, Germany.
- [7] Borjesson, P., dan Borglund, M., (2006), "Environmental Systems Analysis of Biogas Systems—Part I: Fuel-Cycle Emissions. *Biomass and Bioenergy*, 30, hal. 469–485
- [8] Cherubini, F., Bargigli, S., dan Ulgiati, S., (2008), "Life Cycle Assessment of Urban Waste Management : Energy Performances and Environmental Impacts", The Case of Rome, Italy. *Waste Management*. xxx. xxx-xxx. ELSEVIER
- [9] Clift, R., Doig, A., dan Finnveden, G., (2000), "The Application of Life Cycle Assessment to Integrated Solid Waste Management. Part I Methodology", *Trans Institution of Chemical Engineer*, Vol 78, Part B, July 2000. hal 279–287.
- [10] Diaz, R., Warith, M., (2005), "Life Assessment of Municipal Solid Wastes: Development of the WASTED model", *Waste Management*, 26, hal. 886–901
- [11] Erksson, O., Frostell, B., Bjorklund, A., Assefa, G., Sundqvist, J, O., Granath, J., Carlsson, M., dan Baky, A., Thyselius, L. (2002), "ORWARE—a Simulation Tool for Waste Management", *Resources, Conservation and Recycling*, 36, hal. 287–307
- [12] Guinée, J.B., Gorrée, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., van Oers, L., Wegener Sleeswijk, A., Suh, S., Udo de Haes, H.A., de Bruijn, H., van Duin, R., dan Huijbregts, M.A.J., (2001), "Life Cycle Assessment: An Operational Guide to the ISO Standards" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Hardbound, ISBN 1-4020-0228-9; Paperback, ISBN 1-4020-0557-1. Leiden, Netherlands
- [13] Hellweg, S., Hofsteter, B.T., dan Hungerbuhler, K., (2001), "Modeling Waste Incineration for Life Cycle Inventory Analysis in Switzerland", *Environmental Modeling and Assessment* 6, hal. 219–235, 2001.
- [14] Heijungs, R., Guinée, J.B., Huppes, G., Lankreijer, R.M., Udo de Haes, H.A., dan Sleeswijk, A, W., (1992), "Environmental Life Cycle Assessment", Centre of

- Environmental Science, Leiden University. Leiden. The Netherlands CML.
- [15] IPCC., (2006), “2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories”, IGES Japan.
- [16] ISO 14040., (1997), “Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework”, International Standards Organisation Geneva, Switzerland.
- [17] ISO 14041., (1998), “Environmental Management—Life Cycle Assessment—Life Cycle Impact Assessment”. International Standards Organisation, Geneva, Switzerland.
- [18] Jung, C.G., dan Fontana, A., (2007), “Slow Pyrolysis vs Gasification : Mass and Energy Balances Using a Predictive Model”. CEB Working Paper No. 07/026 2007. Université Libre de Bruxelles – Solvay Business School – Centre Emile Bernheim ULB CP 145/01 50, avenue F.D. Roosevelt 1050 Brussels – BELGIUM
- [19] Kirkeby, J.T., Birgisdottir, H., Hansen, T.L., Christensen, T.H., Bhandar, G.S., dan Hauschild, M., (2006), “Environmental Assessment of Solid Waste Systems and Technologies: EASEWASTE”, *Waste Management & Research* 24, hal. 3–15
- [20] Liamsanguan, C., dan Gheewala, S.H., (2008), “The Holistic Impact of Integrated Solid Waste Management on Greenhouse Gas Emissions in Phuket”, *Journal of Cleaner Production*, 16, hal. 1865-1871
- [21] Manfredi, S., dan Christensen, T.H., (2008), “Environmental assessment of solid waste landfilling technologies by means of LCA-modeling”, *Waste Management*. xxx. . xxx–xxx
- [22] McDougall, F; White, P; Franke, M; dan Hindle, P., (2001). “*Integrated Solid Waste Management A Life Cycle Inventory*”, Blackwell Science Ltd. United Kingdom
- [23] Murphy, J.D., dan Power, N., (2007), A “Technical, Economic, and Environmental Analysis of Energy Production from Newspaper in Ireland”, *Waste Management*, 27, hal. 177–192
- [24] Murphy, J.D., dan McKeogh, E., (2004), “Technical, Economic and Environmental Analysis of Energy Production from Municipal Solid Waste”, *Renewable Energy*, 29, hal. 1043–1057
- [25] PLN., (2008), “Statistik PLN. Perusahaan Listrik Negara 2006”. <http://www.pln.go.id>. Diakses tanggal 12 April 2008
- [26] Ribber, C., Bhandar, G.S., dan Christensen, T.H., (2008), “Environmental Assessment of Waste Incineration in a Life-Cycle-Perspective (EASEWASTE)”, *Waste Management & Research*, 26, hal. 96–103
- [27] Sundqvist, J.O., (1999), “*Life Cycle Assessment and Solid Waste Guidelines for Solid Waste Treatment and Disposal in LCA. IVL*”, Swedish Environmental Research Institute Stockholm, Sweden.
- [28] Tchobanoglous, G., Theisen, H., dan Vigil, S., (1993), “*Solid Wastes Engineering Principles and Management Issues*”, McGraw-Hill. Singapore
- [29] USEPA., (2005), “*Landfill Gas Emission Model (LandGEM) Version 3.02 User’s Guide*”, U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington, DC 20460.
- [30] USEPA., (2006), “*Life Cycle Assessment Principles and Practice*”, U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268.

EFISIENSI DAN EFEKTIFITAS PRODUK BRIKET SAMPAH DENGAN PENGEMBANGAN ALAT PRESSING

Tri Poespowati

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITN Malang
Jl. Bend. Sigura-gura 2 Malang

Abstrak

Penelitian ini mengembangkan alat press multi tube pencetak briket sampah dengan 15 lubang cetakan. Proses yang dilakukan dalam briкетинg adalah karbonisasi, penghancuran, screening, pencampuran dengan binder, pressing, dan pengeringan, dengan variabel penelitian kuat tekan dan ukuran partikel karbon. Berbeda dengan menggunakan alat press sebelumnya yang hanya mempunyai single tube, secara visual briket yang dihasilkan memberikan tekstur tepi yang halus dan seragam dan mempunyai kepadatan yang sama. Walaupun ada beberapa hasil kehilangan berat sesudah drop test lebih dari 10 %, tetapi hasil terbanyak kehilangan berat adalah kurang dari 10 %, dan yang terbaik adalah briket dengan ukuran partikel 80 mesh. Hasil analisa briket berada dibawah ambang batas ketentuan bahan bakar padat. Didapatkan kandungan air rata-rata kurang dari 10 %, zat terbang sekitar 17% yang memberikan fuel ratio kurang dari 1,2, masa bakar sekitar 3 jam, dan suhu bakar mencapai rata-rata 500 C. Sedangkan analisa emisi gas hasil pembakaran briket juga menunjukkan nilai-nilai yang memenuhi syarat sebagai bahan bakar padat. Mereka adalah: CO sekitar 0,23 % volume, CO₂ sekitar 2,775 % volume, HC sekitar 200 ppm, dan O₂ sekitar 17,85 % volume.

Kata Kunci : alat press multi tube, sampah, drop test

Abstract

A multi tube MSW briquetting press modified by 15 moulds has been developed in this research over a range of carbon particle sizes and a range of mechanical pressures. The briquetting process consists of several steps: carbonizing, grinding, screening, binding, pressing, and drying. Different with the former result that utilised a single tube presser; visually, by using modified presser the briquettes texture were fine and mostly there were no crack at the surface of the briquettes. Moreover, modified presser produced hard and dense briquettes. Some results of weight lost after drop test were more than 10%, however the most results show that the weight lost were less than 10%, which the best briquette provided by particle size of 80 mesh. Generally speaking, the result gives a good briquette as a friendly solid fuel with moisture content less than 10%, volatile matter around 17% (fuel ratio less than 1,2), length of combustion about 3 hours, and combustion temperature of 500 C. Environmentally, the emissions of MSW briquette combustion are still acceptable. They were CO, CO₂, HC, and O₂ with the values of 0.23%, 2.775%, 200 ppm, and 17.85% respectively.

Keyword : multi tube presser, MSW, drop test

1. Pendahuluan

Penanganan sampah dengan dikonversi menjadi biogas atau kompos sudah dilakukan, namun sampah yang menggunung tetap berada dimana-mana. Pembakaran sampah secara tradisional atau dengan insinerator menyebabkan polusi udara dan mengganggu pernapasan.

Dengan penimbunan, rembesan air akibat hujan dan kelembaban sampah menyebabkan polusi air tanah, bau busuk, dan menjadi sumber berbagai penyakit bagi manusia [17]. Guna penanggulangan deforestasi akibat pemakaian kayu sebagai bahan bakar, briket sampah sudah digalakkan di negara-negara yang sedang

berkembang. Briket sampah bisa disebut sebagai salah satu bio-energi penting berbasis non-fossil fuel yang *renewable*, bersih, ekonomis, efisien dan ramah lingkungan.

Secara visual, kehalusan bagian tepi briket sampah dipengaruhi sempurna tidaknya selama proses pressing. Jika sisi tepi hasil briket banyak terdapat retak, hal ini akan memicu cepatnya briket pecah pada saat penyalaaan. Demikian juga, secara fisik kekuatan hasil briket ditentukan oleh baik tidaknya proses compacting atau pressing. Efektifitas hasil secara kuantitas juga dipengaruhi oleh proses pressing. Untuk skala rumah tangga, briket sampah dapat dilakukan dengan cara konvensional dengan menggunakan alat pressing yang sangat sederhana yang terbuat dari sisa bambu atau pipa paralon dengan sistem ungit seperti yang digunakan masyarakat di Afrika, tetapi kekompakan briket yang dihasilkan menjadi tidak seragam karena proses pressing menggunakan tenaga manusia yang tidak dapat diukur secara pasti berapa besar gaya tekan yang diberikan.

Alat press lain yang telah dikembangkan adalah sistem piston dilengkapi dengan dongkrak Poespowati [14], [15], dan [16]. Walaupun tenaga yang diperlukan selama proses pressing lebih ringan daripada alat pressing pertama, tetapi sama halnya dengan alat pertama, sistem piston ini juga terdapat kelemahan yaitu tidak dilengkapi dengan pengukur tekanan dan tidak efektif secara kuantita karena hanya diperoleh satu briket untuk satu kali penekanan. Disamping itu kekompakan hasil briket juga tidak seragam. Untuk maksud agar penelitian dapat memberikan hasil yang bermanfaat bagi masyarakat pengguna, maka tujuan dari penelitian adalah merancang alat pressing briket sampah yang efektif yang dapat menghasilkan briket dengan jumlah banyak dalam sekali pengepresan, dan briket yang dihasilkan mempunyai kekompakan yang seragam dan mempunyai tekstur tepi yang halus.

Proses pirolisa bahan padat menjadi bahan bakar briket dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu perlakuan awal sampah, kondisi karboniser (sistem sealing dan bukaan udara), kondisi operasi proses karbonisasi, ukuran partikel arang karbon, perbandingan antara binder dan arang karbon, jenis binder, tekanan pressing, moulding sistem, pengeringan, dan bentuk cetakan briket.

Untuk penelitian yang dilakukan dibatasi pada ukuran partikel karbon MSW dan sistem pressing, yaitu daya tekan serta presisi *mould* dan *dye*, *clearance* antara *mould* - *dye*, dan tinggi *mould*.

Tujuan dari penelitian yang dilakukan adalah menentukan tekanan pressing dan ukuran

partikel karbon yang optimum terhadap kekuatan briket sampah dan karakter nyala briket.

2. Teori Dasar

Biomass Briquette (BMB) telah banyak diaplikasikan di Negara-negara yang sedang berkembang seperti Nepal, dimana teknik pressing yang digunakan adalah dengan cara manual press untuk pasar local dan system hidrolik/pneumatic/listrik untuk skala komersial [6].

Beberapa Negara di Afrika seperti Uganda, Mali dan Malawi, masyarakat membuat dan menggunakan briket sebagai bahan bakar yang berasal dari residu biomassa seperti limbah pertanian, debu batubara, sawdust, kertas, dll. Proses pressing yang dilakukan sangat sederhana, yaitu alat press manual dari kayu yang dapat mengurangi konsumsi bahan bakar kayu sebesar 120 ton/tahun. Bentuk briket yang dihasilkan adalah silinder berlubang, dengan tujuan untuk mempercepat proses pengeringan dan mempermudah penyalaaan [1].

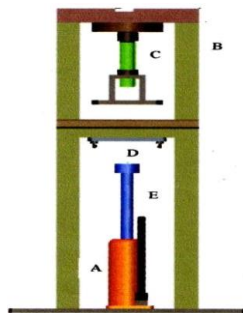
Ada tiga jenis mesin briket yang dapat dipertimbangkan [23], yaitu: (i) Screw Press, dimana briket di extruded melalui die longitudinal dengan menggunakan desain screw yang specific. Jenis ini memerlukan banyak energi tetapi menghasilkan briket yang berkualitas tinggi. India banyak melakukan penelitian tentang screw press dalam rangka untuk meminimalkan energi yang diperlukan. Briket yang dihasilkan dengan alat ini adalah antara 250 – 750 kg/jam. (ii) Hydraulic Press yang beroperasi secara tekanan hidrolis dalam piston dimana briket diextruded melalui die longitudinal. Mesin ini beroperasi sedikit lambat dengan tekanan lebih rendah. Briket yang dihasilkan mempunyai densitas rendah dengan hasil 40 kg/jam, namun dapat dibuat untuk rate sampai dengan 800 kg/jam. (iii) yang ketiga adalah Reciprocating Piston Press yang mendorong briket melalui die longitudinal. Alat ini sangat kuat dan tahan lama, mudah perawatan dan perbaikannya. Kapasitas produksi yang dihasilkan dapat mencapai 450 – 2200 kg/jam.

Sulawesi Tengah merupakan propinsi penghasil kelapa terbesar di Indonesia dimana 95% nya merupakan perkebunan kelapa rakyat. Dengan hasil yang sedemikian berlimpah maka limbah buah kelapa berupa tempurung kelapa juga berlimpah. Limbah ini dimanfaatkan oleh Pemerintah Daerah setempat untuk diolah menjadi briket karena permintaan briket untuk dalam negeri maupun luar negeri terus meningkat. Alat pressing yang digunakan di Sulawesi adalah jenis pres hidrolik dengan hasil briket berbentuk koin. Jumlah mesin pres yang digunakan adalah 6 (enam) buah dengan

kapasitas produksi tiap mesin adalah 24,3 ton/bulan. Sedang untuk briket bentuk kubus, digunakan 4 (empat) buah mesin pres dengan kapasitas produksi masing-masing mesin pres 18,2 ton/bulan [5]. Tidak ada informasi tentang berapakah kekuatan pressing dari alat yang digunakan. Subroto dkk. (2007) melakukan penelitian tentang gaya yang dikenakan pada proses pressing briket, menurut mereka kekuatan maksimum yang diberikan selama proses pressing adalah 150 kg/cm². Jika kekuatan pressing lebih dari 150 kg/cm², maka terjadi penurunan kekuatan mekanik dari material yang disebabkan karena batas kemampuan butiran untuk menahan penekanan dimana butiran akan pecah [3], [4]. Hal ini juga diperkuat oleh pernyataan Balitro Litbang yang mengatakan bahwa semakin besar beban penekanan akan mengakibatkan bulk density briket semakin besar yang memperkuat kekuatan mekanik, tetapi pada kondisi tertentu penambahan penekanan akan merusak struktur bahan dasar yang justru akan menurunkan kekuatan mekanik dari hasil [2].

Dalam rangka usaha pengembangan sentra pengguna briket batubara, BPPT melalui Balai Besar Teknologi Energi (B2TE) telah mengembangkan dan merancang mesin pres Briket Batubara skala kecil dan menengah seperti gambar dibawah ini [22]. Briket yang dihasilkan adalah berbentuk sarang tawon dan pillow. Sebagai tenaga penggerak adalah listrik.

Seperti yang diungkapkan diatas, Poespowati [14], [15], dan [16] telah melakukan beberapa tahap penelitian tentang briket sampah dengan menggunakan alat pressing jenis piston yang dilengkapi dengan dongkrak, seperti Gambar 1. dibawah ini. Alat ini tidak dilengkapi dengan pengukur tekanan, sehingga kekompakan briket yang dihasilkan tidak seragam, dan tidak efisien karena sekali tekan hanya menghasilkan satu briket. Dari penelitian-penelitian yang telah dilakukan diatas, ternyata tidak didapatkan informasi tentang berapa gaya tekan yang diperlukan untuk masing-masing alat. Sementara itu kuat tekan merupakan parameter penting untuk mendapatkan briket yang kompak.



Gambar 1. Manual Piston Press (Single Tube)

3. Metodologi

Bahan dan alat yang digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah: sampah organik (MSW), kanji, air, dan kerosene. Sedangkan pengembangan alat yang digunakan ditunjukkan dalam Gambar 2.



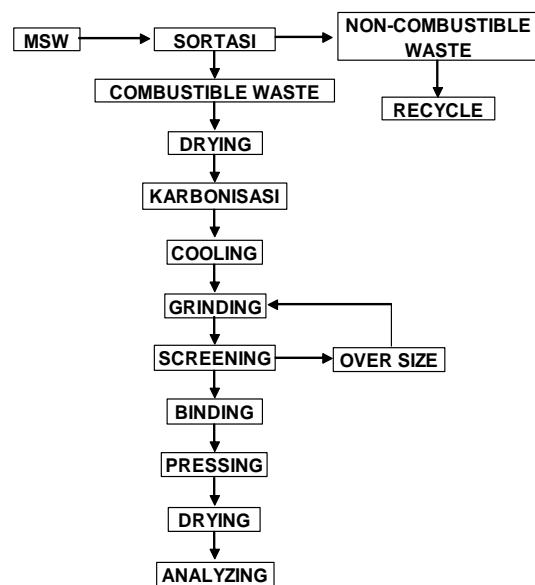
Gambar 2. Foto Instrumen Manual Pressing Multi Tube

Variabel penelitian

Variabel tetap adalah bahan baku briket MSW, berat bahan baku per mould 30 gram, jenis binder kanji, dan rasio binder dengan karbon 1 : 3. Sedangkan variabel berubah adalah: kuat tekan alat press 50, 100, 150, dan 200 kg/cm², dan ukuran partikel karbon 20, 40, 60, dan 80 Mesh.

Prosedur Penelitian

Digram penelitian yang dilakukan dapat dilihat dalam gambar 3 berikut.



Gambar 3. Diagram Alir Penelitian

Analisa Hasil Briket

Beberapa analisa yang dilakukan adalah:

Analisa Visual Tekstur: Dengan mengamati ada tidaknya kerusakan dan keretakan pada sampel briket yang dihasilkan setelah proses pengeringan dan mengamati kekenyalan briket setelah proses pengeringan.

Analisa Drop Test [11]: Menjatuhkan sampel briket dari ketinggian 1,5 meter diatas lantai yang beralaskan karet. Mengamati kondisi sampel setelah dijatuhkan dari ketinggian tersebut. Menghitung % massa briket yang hilang sesudah sampel dijatuhkan.

Analisa Kadar Air (Moisture Content) : Memanaskan briket kedalam oven pada suhu 105 °C dengan waktu tertentu dan berulang-ulang sampai didapatkan berat yang setimbang.

Analisa Zat Terbang (volatile matter): Menimbangnya sampel dalam cawan porselin. Membakar sampel yang telah ditimbang bersamaan dengan cawan porselin dalam furnace pada suhu 800 - 900 °C selama 15 menit. Mencatat berat sampel setelah pembakaran dan menghitung volatile matter dengan rumus: $VM = \frac{(gr \text{ briket awal} - gr \text{ sesudah pemanasan})}{(gr \text{ briket awal})} \times 100\% - MC$

Analisa masa bakar briket (burning life): Penyalaan awal menggunakan pemicu dari sumber api terbuka. Mencatat waktu yang diperlukan untuk masa pembakaran sampel briket dari awal pembakaran hingga habis terbakar keseluruhan tanpa proses forced convection.

Menentukan temperatur pembakaran (burning temperature): Menggunakan termometer infrared model ST652 PRECISE, sinar laser langsung diarahkan pada api pembakaran dengan jarak maksimal 1 meter.

Uji emisi gas buang [13]: Membakar briket dalam tungku pembakaran. Gas yang dilepaskan diuji dengan alat Uji Emisi Gas Buang merk Technotest model 488.

4. Hasil dan Pembahasan

Foto dari beberapa hasil briket dapat dilihat dalam gambar 4 berikut.



Gambar 4. Foto Hasil Briket MSW

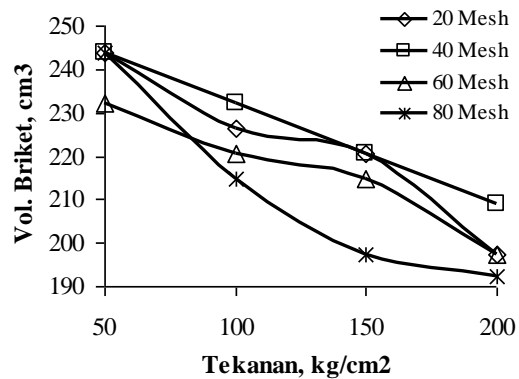
Analisa Pengamatan Visual Tekstur

Pengamatan secara visual terhadap tekstur hasil briket diberikan dalam Tabel 1. Secara umum pengamatan tekstur briket dapat dinyatakan bahwa semakin kecil ukuran partikel karbon atau semakin besar mesh partikel, memberikan tekstur yang lebih baik, sedikit sekali rongga antar partikel. Rongga antar partikel akan memberi efek selama proses pembakaran, semakin banyak rongga akan menyebabkan briket cepat pecah dan memperpendek waktu bakar.

Dari hasil kepadatan, semua variabel memberikan hasil yang sama yaitu briket yang keras dan tidak kenyal. Sementara itu untuk volume briket, dapat dilihat bahwa untuk masing-masing ukuran partikel, semakin besar tekanan pressing, semakin rendah volume briket. Hal ini karena dengan semakin kuat penekanan yang diberikan, maka semakin banyak kandungan air yang dapat dikeluarkan.

Tabel 1. Pengamatan Visual Tekstur

Ukuran Partikel	Daya Tekan, kg/cm ²	Tekstur Tepi	Volume cm ³
20 Mesh	50	Banyak sekali retak	243,846
	100	Banyak retak	226,429
	150	Sedikit retak	220,623
	200	Sedikit sekali retak	197,399
40 Mesh	50	Banyak sekali retak	243,846
	100	Banyak retak	232,234
	150	Sedikit retak	220,623
	200	Sedikit sekali retak	209,011
60 Mesh	50	Sedikit retak	232,234
	100	Sedikit sekali retak	220,623
	150	Sedikit sekali retak	214,817
	200	Sedikit sekali retak	197,399
80 Mesh	50	Sedikit sekali retak	243,846
	100	Sedikit sekali retak	214,817
	150	Sedikit sekali retak	197,399
	200	Sedikit sekali retak	192,345



Gambar 5. Diagram Volume Briket

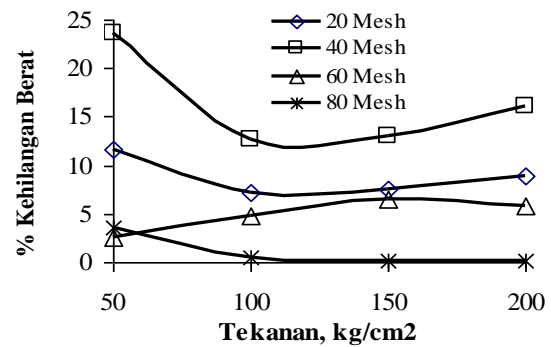
Tabel 1 dan Gambar 5 memberikan data pengamatan tentang volume briket dengan tekanan yang berbeda dan ukuran partikel arang yang bervariasi. Dapat dilihat bahwa perubahan volume briket terhadap tekanan menunjukkan trend yang sama untuk semua ukuran partikel karbon. Semakin besar tekanan yang diberikan selama proses pressing, semakin kecil volume briket yang dibeikan. Hal ini dapat dimengerti karena semakin besar tekanan yang diberikan, maka semakin banyak likuida yang dilepaskan. Dari empat kurva diatas, ternyata untuk ukuran partikel 80 Mesh meskipun mempunyai trend yang sama seperti tiga kurva lainnya, tetapi penurunan volume terjadi secara dramatis jika dibandingkan dengan tiga kurva lainnya. Hal ini dimungkinkan karena dengan semakin besar Mesh atau semakin kecil diameter partikel akan menyebabkan sebagian partikel akan lebih mudah hancur sebagai akibat kenaikan penekanan, sehingga mereka akan terikut likuida yang dilepaskan dan mengurangi volume briket.

Analisa Drop Test

Analisa drop test dimaksudkan untuk mengetahui kekuatan briket terhadap benturan sebagai akibat dijatuhkan dari ketinggian 1,5 m. Proses kehilangan berat akibat benturan dihitung dengan membandingkan hasil briket sebelum dan sesudah benturan. Hasil analisa drop test dengan diberikan dalam Tabel 2 dan Gambar 6. Menurut Briquette binder composition, U.S. Patent 6013116, batas kehilangan berat sesudah dropping test yang memenuhi syarat adalah kurang dari 10%. Dari Tabel 2 diatas ada beberapa data prosen kehilangan berat yang melebihi 10%, yaitu pada semua analisa dengan ukuran partikel 40 Mesh dan pada ukuran partikel 20 Mesh dengan daya tekan 50 kg/cm². Secara umum hasil yang terbaik adalah dengan ukuran partikel 80 Mesh. Kehilangan berat karena benturan yang terkecil diberikan oleh penekanan 150 kg/cm² dengan ukuran partikel karbon 80 mesh yaitu sebesar 0,0953 %. Sementara itu dengan tekanan 200 kg/cm² untuk ukuran partikel yang sama yaitu 80 Mesh, prosen kehilangan berat akibat benturan menjadi 0,2000 %. Hal ini sesuai dengan teori yang disampaikan oleh Subroto dkk. (2007) bahwa penekanan yang melebihi 150 kg/cm² akan merusak struktur bahan dasar yang akan menurunkan kekuatan mekanik dari hasil briket.

Tabel 2. Analisa Drop Test

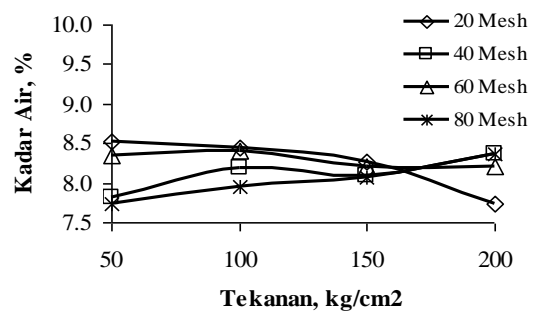
Ukuran Partikel	Daya Tekan, kg/cm ²	Berat awal Briket	Berat akhir Briket	% kehilangan berat
20 Mesh	50	29,6970	26,2949	11,4560
	100	29,5430	27,4327	7,1431
	150	29,4017	27,1739	7,5771
	200	29,7118	27,0704	8,8901
40 Mesh	50	28,8373	22,0145	23,6596
	100	29,5879	25,8602	12,5987
	150	30,5531	26,5628	13,0602
	200	30,2037	25,3645	16,0219
60 Mesh	50	28,3418	27,6316	2,5058
	100	29,7687	28,3512	4,7617
	150	30,3466	28,3931	6,4373
	200	28,2516	26,6196	5,7767
80 Mesh	50	29,2856	28,2112	3,6687
	100	28,2648	28,0954	0,5993
	150	28,6473	28,6200	0,0953
	200	30,2452	30,1847	0,2000



Gambar 6. Diagram % kehilangan berat

Analisa Kadar Air (Moisture Content)

Jika dilihat dari Tabel 3 dan Gambar 7 dibawah, kadar air sesudah proses pressing semuanya berada dibawah 10 %. Berarti hasil yang diperoleh cukup baik karena memenuhi standard kadar air yang terkandung dalam bahan bakar padat yaitu antara 10 – 20 %. Kadar air yang terkandung dalam briket mempengaruhi proses penyalaan briket, semakin tinggi kadar air semakin sulit proses penyalaannya.



Gambar 7. Diagram % Kadar Air

Tabel 3. Analisa Kadar Air

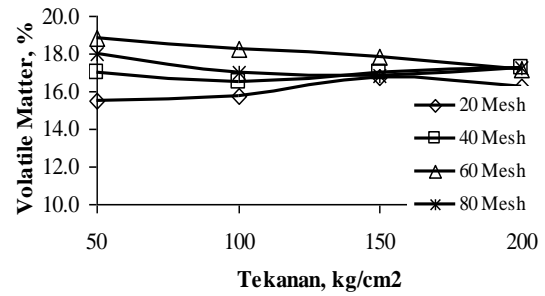
Ukuran Partikel	Daya Tekan, kg/cm ²	Kadar Air, %
20 Mesh	50	8,5166
	100	8,4440
	150	8,2701
	200	7,7410
40 Mesh	50	7,8079
	100	8,1806
	150	8,0931
	200	8,3605
60 Mesh	50	8,3400
	100	8,4075
	150	8,2099
	200	8,1997
80 Mesh	50	7,7293
	100	7,9523
	150	8,0806
	200	8,3692

Analisa Zat Terbang (Volatile Matter)

Dapat dilihat dari Gambar 8 dan Tabel 4 bahwa kadar zat terbang rata-rata adalah sekitar 17%. Perbedaan angka yang dihasilkan relatif tidak berarti. Kadar zat terbang mempunyai pengaruh terhadap kesempurnaan pembakaran dan kualitas api yang dihasilkan. Dalam kesempurnaan pembakaran ini kadar zat terbang harus dibandingkan dengan fixed carbon yang disebut sebagai fuel ratio. Dimana nilai fuel ratio harus lebih kecil dari 1,2, yang akan mempercepat proses pembakaran dan menghasilkan pengapian yang bagus.

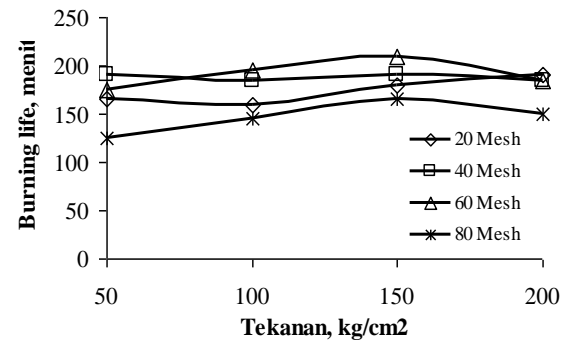
Tabel 4. Analisa Zat Terbang (Volatile Matter)

Ukuran Partikel	Daya Tekan, kg/cm ²	Volatile Matter, %
20 Mesh	50	15,5114
	100	15,7235
	150	16,7120
	200	16,2110
40 Mesh	50	16,9799
	100	16,4712
	150	17,0043
	200	17,2575
60 Mesh	50	18,8292
	100	18,2579
	150	17,8736
	200	17,2070
80 Mesh	50	17,9722
	100	16,9792
	150	16,8073
	200	17,2827



Gambar 8. Diagram % Volatile Matter

Analisa Masa Bakar (Burning life)



Gambar 9. Diagram Masa Bakar

Tabel 5. Analisa Masa Bakar

Ukuran Partikel	Daya Tekan, kg/cm ²	Masa Bakar
20 Mesh	50	165 menit
	100	160 menit
	150	180 menit
	200	190 menit
40 Mesh	50	190 menit
	100	185 menit
	150	190 menit
	200	185 menit
60 Mesh	50	175 menit
	100	195 menit
	150	210 menit
	200	185 menit
80 Mesh	50	125 menit
	100	145 menit
	150	165 menit
	200	150 menit

Dapat dilihat dari Tabel 5 dan Gambar 9 diatas bahwa masa bakar relatif menunjukkan nilai yang relatif hampir sama, perbedaan yang tidak signifikan dapat dimengerti karena pembakaran dari masing-masing briket dipengaruhi oleh start awal pembakaran, kelembaban udara, dan kecepatan angin. Sehingga dapat disimpulkan bahwa masa bakar dari briket secara umum adalah sekitar 3 jam.

5. Kesimpulan

Serangkaian penelitian telah dilakukan terhadap sampah rumah tangga (MSW) yang dikonversi menjadi bahan bakar padat alternatif. Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian yang telah dilakukan adalah:

- Secara kuantitatif, penggunaan pressing multi tube jauh lebih menguntungkan dari pada alat pressing sebelumnya karena dengan presseing multi tube dapat dihasilkan briket dengan jumlah banyak dengan sekali pressing dan tidak memerlukan energi yang besar.
- Secara kualitatif, hasil briket dengan pressing multi tube memberikan keseragaman yang lebih baik, baik dari volume maupun dari tekstur briket dengan tepi yang halus, yang dapat menghambat perengkahan briket selama proses pembakaran, sehingga lebih tahan lama.
- Walaupun ada beberapa hasil kehilangan berat sesudah drop test lebih dari 10 %, tetapi hasil terbanyak kehilangan berat adalah kurang dari 10 %, dan yang terbaik adalah briket dengan ukuran partikel 80 Mesh.
- Hasil analisa briket memberikan nilai-nilai yang berada dibawah ambang batas ketentuan bahan bakar padat. Didapatkan Moisture content rata-rata kurang dari 10 %, volatile matter sekitar 17% yang memberikan fuel ratio sangat kurang dari 1,2, masa bakar sekitar 3 jam, dan suhu bakar mencapai rata-rata 500 C.
- Sedangkan analisa emisi gas hasil pembakaran briket juga menunjukkan nilai-nilai yang memenuhi syarat sebagai bahan bakar padat. Mereka adalah: CO sekitar 0,23 % volume, CO₂ sekitar 2,775 % volume, HC sekitar 200 ppm, dan O₂ sekitar 17,85 % volume.

Ucapan Terima Kasih

Terimakasih disampaikan kepada LP2M Institut Teknologi Nasional Malang yang telah memberikan dana penelitian, baik untuk pelaksanaan, penulisan laporan, maupun untuk biaya diseminasi.

Daftar Pustaka

- [1] Action Sheet 77, "Making Fuel Briquettes from Everyday Waste", WWW.paceproject.net.
- [2] Anonymus (2006), http://balitro.litbang.deptan.go.id/vol_xvii_no_02_2006_01.pdf
- [3] Anonymus, <http://comment.ums.ac.id/601/1/1..subroto.pdf>.
- [4] Anonymus, <http://eprints.ums.ac.id/579/1/1..subroto.pdf>.
- [5] Badan Koordinasi Penanaman Modal Daerah Propinsi Sulawesi Tengah. "Proyek Industri Briket Arang Tempurung Kelapa", www.bkpm.sulteng.go.id.
- [6] Centre for Renewable Energy (CRE) and Alternative Energy Promotion Centre (AEPC), (2004), "Report on Workshop on Biomass Briquette (BMB)", Lalitpur Kathmandu.
- [7] Major, Billy Joseph & George Radu, (1998), "Briquette Binder Composition", *United States Patent. Patent No. 6.013.116*
- [8] Petra Cristian University, (2006), "Emisi Gas Buang", Online: [/jiunkpe/s1/mesn/2006/jiunkpe-ns-s1-2006-24401096-6237-premium-chapter3.pdf](http://jiunkpe/s1/mesn/2006/jiunkpe-ns-s1-2006-24401096-6237-premium-chapter3.pdf). (21 Mei 2009)
- [9] Poespowati, T., (2007), "Pembuatan Bahan Bakar Padat dari Sampah Domestik", *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses, Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Semarang*
- [10] Poespowati, T., (2008a), "Pengaruh Binder Terhadap Kekuatan Densifikasi MSW (Municipal Solid Waste)", *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia ITS Surabaya*
- [11] Poespowati, T., (2008b), "BMSW (Briket Municipal Solid Waste) Sebagai Alternatif Bahan Bakar yang Ramah Lingkungan dan Terbarukan", *Prosiding Seminar Nasional Green product "Pengembangan Teknologi Menuju Produk Ramah Lingkungan" PPLH Universitas Brawijaya*
- [12] Poulsen, O. M., et.al., (1996), "Collection of domestic waste. Review of occupational health problems and their possible causes", *National Institute of Occupational Health, Copenhagen, Denmark*.
- [13] www.ristek.go.id, Briket Batubara.
- [14] Young, P. and Khennas, S., (2003). "Feasibility and Impact Assessment of a Proposed Project to Briquette Municipal Solid Waste for Use as a Cooking Fuel in Rwanda", *Intermediate Technology Consultants (ITC). Consultancy Report to the Business Linkages. Challenge Fund (BLCF)*.

Pemanfaatan Sampah Organik Sebagai Bioenergi Serta Pemurnian Gas Hasil Produksi dengan Teknik Adsorpsi Untuk Mendapatkan Sumber Energi Alternatif

Ramli Thahir

Alwathan, Fitriyana

Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Samarinda, Jl. Cipto mangunkusumo
Kode Pos 75131; Telp./Fax. (0541)260355 ; [E-mail: ramli.thahir@yahoo.com](mailto:ramli.thahir@yahoo.com)

Tanggal diterima, 03 September 2009

Abstrak

Energi sangat dibutuhkan oleh semua lapisan masyarakat dalam menjalankan kehidupan sehari-hari. Energi berdasarkan sifatnya yaitu energi tidak dapat diperbaharui (energi yang berasal dari fosil) dan energi yang dapat diperbaharui (Energi yang di olah yang berasal dari Tumbuhan atau hewan). Mengingat kita tidak boleh tergantung pada energi dari fosil maka salah satu cara supaya tidak terjadi krisis energi, kita semua kalangan mengembangkan energi terbarukan yang salah satunya adalah biogas yang mempunyai keuntungan yaitu menyeimbangkan antara lingkungan dan energi.

Tujuan dari penelitian ini adalah mencari sumber energi alternatif dengan memanfaatkan sampah organik dan membandingkan antara jumlah starter terhadap produksi biogas.

Metode dari penelitian ini yaitu mencampur antara sampah organik, starter yang telah dibuat dan air dicampur dalam tangki fermentor yaitu I = 2:1:2 dan II = 1:1:2 starter yang telah dibuat dalam tangki fermentor. Proses anaerobic degestion dikondisikan secara alami kecuali pengadukan supaya konsentarsi organik homogen. Produk biogas dari anaerobic degestion dialirkan ke gas holder untuk mengkondisikan gas tetap pada kondisi 1 atm.

Dari hasil pengamatan selama 30 hari Volume total sampel 75 kg basis basah diperoleh produk biogas pada optimum untuk perbandingan 2:1:2 yaitu hari ke 15 dengan jumlah volume gas 2,73 82 liter, dengan volume total 41 liter dan 1:1:2 yaitu hari ke 9 dengan jumlah volume gas 22,6 liter, volume total 137 liter pada keadaan STP.

Kata Kunci : *Biogas, Anaerobic, starter*

1. Pendahuluan

Melihat komposisi sampah kota di Indonesia yang sebagian besar tergolong sampah hayati atau secara umum dikenal dengan sampah organik, termasuk didalamnya sampah dari sisa sayuran yang sudah membusuk yang banyak dijumpai di pasar tradisional. Bila ini dibiarkan maka bisa mengakibatkan pencemaran dan upaya untuk mengatasi hal ini salah satunya adalah dengan mengambil gas bio dari biogas dari hasil degradasi senyawa organik secara anaerobic yang dilakukan oleh mikroorganisme.

Gas Bio adalah salah satu energi yang dapat dikembangkan mengingat bahan bakunya cukup tersedia dan terbarukan, sehingga sangat mungkin untuk menggantikan energy dari fosil yang harganya semakin mahal yang membebani masyarakat menengah kebawah.

Pada sisi lain mengatasi permasalahan lingkungan dari bahan organik. Bahan organic sisa fermentasi dapat

dijadikan sebagai pupuk yang mempunyai nilai ekonomis.

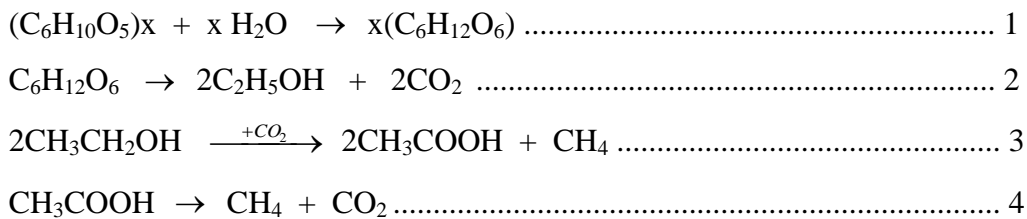
Dengan teknologi tertentu misalnya adsorpsi, gas methan dapat ditingkatkan konsentrasinya dari proses anaerobic digestion (54%-65%) menjadi lebih dari 90%, sehingga dapat dipergunakan untuk mengganti gas elpiji dari minyak bumi.

2. Teori Dasar

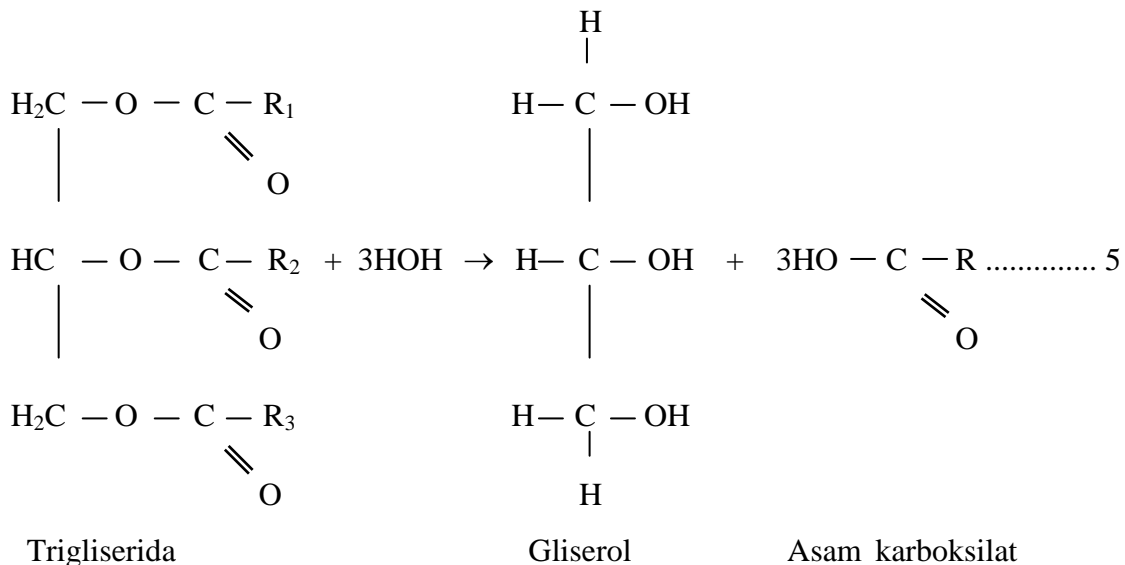
Proses Pembentukan Biogas

Anaerobic Digestion adalah proses dekomposisi dan pembusukan yang dilakukan oleh mikroorganisme, dimana senyawa organik terurai menjadi komponen senyawa kimia yang lebih sederhana tanpa menggunakan oksigen, tahap pembentukan biogas dari senyawa organik adalah sebagai berikut :

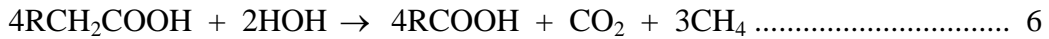
a. Karbohidrat



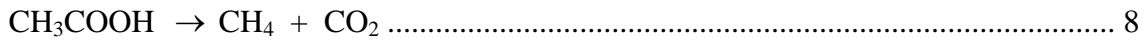
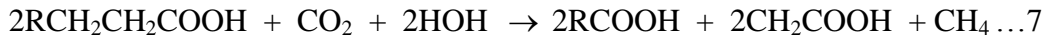
b. Lemak



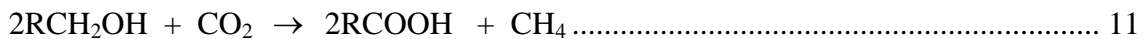
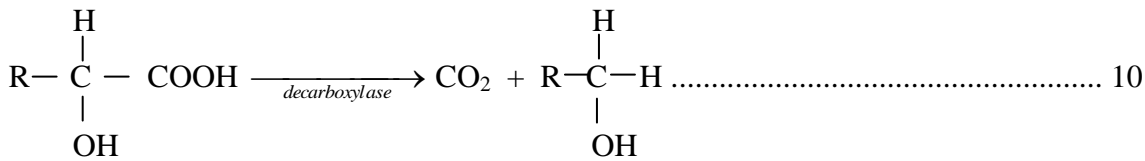
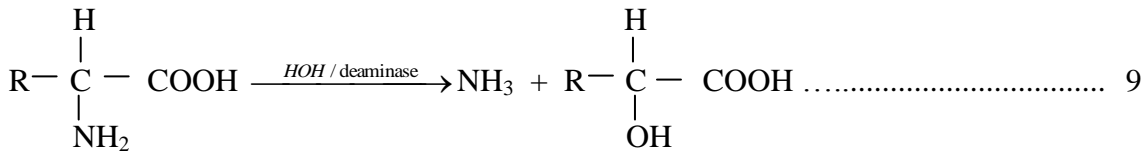
Hydrolysis asam :



atau Hydrolysis asam :



c). Protein.



Persyaratan Perubahan Senyawa Organik Menjadi Biogas

Perubahan senyawa organik menjadi biogas memerlukan persyaratan tertentu yang menyangkut:

1. Kandungan atau isi yang terkandung dalam bahan. Hal ini menyangkut nilai atau bandingan antara unsur C (karbon) dengan unsur N (nitrogen) yang secara umum dikenal dengan nama rasio C/N. Perubahan senyawa organik dari sludge menjadi CH₄ (gas metan) dan CO₂ (gas karbon dioksida) memerlukan persyaratan rasio C/N antara 20 - 25. Apabila menggunakan bahan dengan rasio-C/N tinggi merupakan indikasi nitrogen dikonsumsi secara cepat oleh bakteri methanogenik dan menghasilkan gas yang rendah. Ratio antara CH₄ : CO₂ = 65 : 35 tidak akan tercapai. Mungkin perbandingan tersebut bernilai 45 : 55 atau 50 : 50 atau 40 : 60 serta angka-angka lain yang kurang dari yang sudah ditentukan, maka hasil biogasnya akan mempunyai nilai bakar rendah atau kurang memenuhi syarat sebagai bahan energi. Juga sebaliknya kalau bahan yang digunakan dengan rasio C/N dibawah rendah, maka produksi biogas akan mempunyai bandingan antara CH₄ dan CO₂ seperti 90 : 10 atau nilai lainnya yang terlalu tinggi. Dengan nilai ini maka hasil biogasnya juga terlalu tinggi nilai bakarnya,

sehingga mungkin akan membahayakan pengguna. Hal lain yang perlu diperhatikan yaitu rasio C/N terlalu tinggi atau terlalu rendah akan mempengaruhi proses terbentuknya biogas, karena ini merupakan proses biologis yang memerlukan persyaratan hidup tertentu, seperti juga manusia.

2. Kadar air bahan yang terkandung dalam bahan yang digunakan, juga seperti rasio C/N harus tepat. Air berperan sangat penting di dalam proses biologis pembuatan biogas. Artinya jangan terlalu banyak (berlebihan) juga jangan terlalu sedikit (kekurangan).
3. Temperatur. Perkembang biakan sangat dipengaruhi oleh temperatur, terdapat rentang suhu yang cukup lebar untuk kehidupan mikroorganisme anaerob, proses Anaerobic Digestion dapat terjadi pada kondisi temperatur dengan range :
 - Kondisi Mesophilic, antara 20-45°C, umumnya 35°C.
 - Kondisi Thermophilic, antara 50-65°C, umumnya 55°C.

Temperatur digestion optimum dapat bervariasi tergantung pada komposisi feedstock dan tipe digester, namun pada kebanyakan proses Anaerobic Digestion sebaiknya dipertahankan konstan untuk mempertahankan rate gas yang diproduksi.

4. Kehadiran jasad pemroses, atau jasad yang mempunyai kemampuan untuk menguraikan bahan-bahan yang akhirnya membentuk CH_4 dan CO_2 . Dalam kotoran kandang, lumpur selokan ataupun sampah dan jerami, serta bahan-bahan buangan lainnya, banyak jasad renik, baik bakteri ataupun jamur pengurai bahan-bahan tersebut didapatkan. Tapi yang menjadi masalah adalah hasil uraiannya belum tentu menjadi CH_4 yang diharapkan serta mempunyai kemampuan sebagai bahan bakar. Maka untuk menjamin agar kehadiran jasad renik atau mikroba pembuat biogas (umumnya disebut bakteri metan), sebaiknya digunakan *starter*, yaitu bahan atau substrat yang di dalamnya sudah dapat dipastikan mengandung mikroba metan sesuai yang dibutuhkan.
5. Aerasi atau kehadiran udara (oksigen) selama proses. Dalam hal pembuatan biogas maka udara sama sekali tidak diperlukan dalam bejana pembuat. Keberadaan udara menyebabkan gas CH_4 tidak akan terbentuk. Untuk itu maka bejana pembuat biogas harus dalam keadaan tertutup rapat.
6. Nilai pH optimum untuk tahap acidogenesis berbeda dengan methanogenesis. Selama acidogenesis, terbentuk asam asetat, asam laktat, dan asam propionat, menyebabkan pH turun. pH tinggi dapat menghambat acidogenesis dan pH di bawah 6,4 dapat menjadi racun bagi bakteri pembentuk metana (range optimum untuk methanogenesis antara 6,6-7). Range pH optimum secara keseluruhan antara 6,4-7,2. Terbentuknya asam-asam organik volatile oleh bakteri acetogen selama dekomposisi dapat mengakibatkan pH cenderung turun, namun demikian penurunan tersebut diimbangi oleh degradasi asam-asam tersebut dan membentuk buffer bikarbonat selama proses pembentukan gas metan. Bila proses berjalan tidak seimbang sebagai contoh seperti perubahan kondisi yang mendadak, maka akan menyebabkan terganggunya gas metan dan produksi asam meningkat terus sehingga kapasitas buffer tidak bisa mengatasinya, sebagai akibatnya angka pH turun drastis.

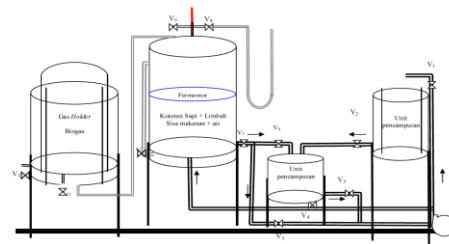
3. METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Samarinda, sedangkan bahan baku diambil dari sisa makanan dari warung dekat kampus yang di campur dengan starter. Proses produksi biogas dilakukan dengan menggunakan sistem anaerob digester dengan proses *batch*.

Penelitian yang dilakukan bersifat eksperimen, yaitu dengan mengamati perubahan volume pada gas holder yang di asumsikan sebagai dasar aktifitas perkembangan mikroorganisme.

Penelitian ini dilakukan dengan varibel dependen yaitu tinggi fermentor 78.4 cm diameter 40 cm, tinggi gas holder 50 cm, diameter gas holder 40 cm, tinggi tutup 55 cm, diameter tutup 35 cm, volume sampel 75 liter dan waktu fermentasi 30 hari. Sedangkan variable independen yaitu perbandingan antara sampah organik, starter dan air sebagai pelarut senyawa organik (2:1:2 dan 1:1:2).

Rancangan Penelitian



Gambar 1. Rancangan Percobaan

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

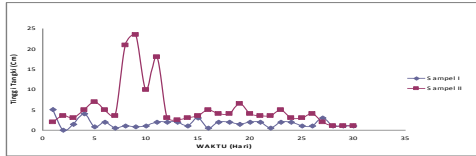
Penguraian bahan organik oleh mikroba dilangsungkan dalam sebuah tangki fermentor yang beroperasi secara batch, dimana sisa makanan dimasukkan setelah starter dibuat 5 hari yang berasal dari kotoran sapi 1:2. yang difermentasikan selama 30 hari.

Fermentasi bahan organik untuk membentuk biogas dibiarkan berlangsung secara alami kecuali pengadukan supaya konsentrasi sludge dalam fermentor homogen, nutrisi yang dibutuhkan oleh mikroba hanya diperoleh dari bahan baku yang digunakan tanpa adanya suplai nutrisi dari luar seperti penambahan urea dan TSP. Penambahan nutrisi tidak dilakukan karena untuk mengetahui seberapa lama mikroba mampu mendegradasikan bahan organik yang ada dalam umpan.

Untuk mengetahui waktu yang optimum pada produk biogas maka di buat grafik antara waktu dan volume gas untuk kedua perbandingan, sehingga dapat di ketahui dari grafik dengan melakukan pengambilan data setiap harinya. pengambilan data di lakukan jam 6 pagi, 12 siang 18 sore dan jam 12 malam kemudian dirata-ratakan.

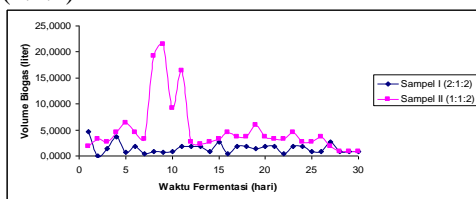
Pada variabel pertama mikroba naik dan turun secara drastis kenaikan pada hari pertama setinggi 50,1 cm hingga hari ke empat setinggi 40 cm, pada hari berikutnya

cendrung turun, sehingga di lakukan pengecekan pada alat karena di perkirakan terjadi kebocoran. Setelah kebocoran pada fermentor telah di perbaiki terlihat kinerja mikroba cendrung stabil pada range 6 dan diperoleh produk biogas yang optimum pada hari ke 15 tinggi gas holder 3 cm atau volume gas 2,7382 ml STP seperti pada gambar 2 atau 3.



Gambar 2. Hubungan antara tinggi gas holder (cm) Vs waktu fermentasi (hari)
pada variabel kedua lebih banyak terdapat produk biogas terutama pada hari ke 5 sampai hari ke 11. gas yang paling banyak di hasilkan pada hari ke 9, tinggi gas holder 23,5 cm atau volume gas 22,6 ml STP. Setelah melewati hari ke 11 gas yang di hasilkan menurun dari hari – hari awal fermentasi tetapi gas yang di hasilkan lebih tinggi dari variabel pertama..

Waktu fermentasi optimal yang dibutuhkan untuk pembentukan biogas dari campuran limbah sisa makanan adalah 26 hari. Melihat volume hasil anaerobic digestion gambar 5.2. selama 30 hari, Produksi biogas yang tinggi pada perbandingan II (2:1:2) yaitu 22,6 ml jauh lebih besar dibandingkan perbandingan I (1:1:2)



Gambar 3. Hubungan antara Volume gas holder (cm) Vs waktu fermentasi (hari)
Penambahan air sangat berperan penting dalam proses penguraian senyawa organik ini dapat dilihat dari volume produksi biogas yang dihasilkan dari perbandingan antara senyawa organik, starter dan air, starter.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil pengamatan yang dilakukan selama 30 hari dengan volume total sampel 75 kg basis basah diperoleh produk biogas optimum untuk perbandingan 2:1:2 yaitu hari ke 15 dengan jumlah volume gas 2,7 liter, dengan volume total 41 liter dan 1:1:2 yaitu hari ke 9 dengan jumlah volume gas 22,6 liter, volume total 137 liter pada keadaan STP.

Daftar Pustaka

- [1] Ammary, Baashar Y., “Nutrients Requirements in Biological Industrial Wastewater Treatment”, African Journal of Biotechnology, Vol. 3, 2004.
- [2] Bitton, Gabriel, “Waste Water Microbiology “ 2th. A John Wiley & Sons, Singapore, 1999.
- [3] Engineers Without Borders Sustainable Development Research Competition, “The Biogas Digester – A Sustainable Energy Production Technology for Rural Development of Sub-Saharan Countries”, 2004.
- [4] Haggmann, M., Heimbrand, E., Hentschel, P., “Determination of Siloxanes in Biogas from Landfills and Sewage Treatment Plants”, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Italy, 1999.
- [5] Lovisa, “Intensification Of The Biogas Process by Improved Process Monitoring and Biomass Retention”, Departement Of Biotechnology Lund University Sweden, 2000
- [6] Mikucki, J.A., Liu, Y., Delwiche, M., Colwell, F.S., Boone, D.R., “Isolation of a Methanogen from Deep Sediments That Contain Methane Hydrates, and Description of Methanoculleus submarinus sp. nov.”, Applied and Environmental Microbiology, 2003.

Masjhudi, “Produksi Biogas dari Tiga Jenis Kotoran Ternak pada berbagai suhu”, Jurnal

BPLHD Propinsi Jawa Barat, “Energi Alternatif” Bandung 2003

Harahap, F., Apandi, M., Ginting, S., “Teknologi Gas Bio”, Pusat Teknologi Pembangunan Institut Teknologi Bandung, Bandung, 1980.

Kadarwati, Sri, “Studi Pembuatan Biogas dari kotoran Kuda dan Samapah Organik, Skala Laboratorium”, Majalah P3TEK.

<http://www.vivisiomo.com>

<http://www.tigg.com/sitemap.html>

PENGARUH PENAMBAHAN FUNGI DALAM PROSES PRETREATMENT TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT MENJADI SUMBER ENERGI TERBARUKAN

Sri Rachmania Juliastuti

Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS

Kampus ITS Sukolilo, Surabaya (60111) Telp : (031)5946240

Email : juliaz30@chem-eng.its.ac.id

Nuniek Hendrianie

Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS

Kampus ITS Sukolilo, Surabaya (60111) Telp : (031)5946240

Email : nuniek@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

*Tandan kosong kelapa sawit merupakan limbah dengan kandungan lignoselulosa yang cukup tinggi, sehingga limbah ini berpotensi untuk digunakan sebagai sumber energi terbarukan antara lain biogas. Pemilihan ini memiliki kendala pada proses hidrolisa sehingga perlu dilakukan pretreatment selulosa sebelum pembuatan biogas. Pretreatment yang dilakukan adalah biological pretreatment dengan menggunakan fungi (fungi pretreatment) karena metode ini memberikan lebih banyak keuntungan dibandingkan dengan metode yang lain. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh penambahan fungi *Phanerochaete chrysosporium* terhadap pretreatment limbah tandan kosong kelapa sawit serta pengaruhnya terhadap kualitas dan kuantitas biogas.*

*Metode penelitian menggunakan dua tahapan utama yaitu fungal pretreatment, dan pembuatan biogas. Tandan kosong kelapa sawit digiling dan ditambah air dengan rasio 1:8. *P. chrysosporium* dibiakkan dalam PDA selama 7 hari kemudian dimasukkan ke dalam media preparation (pH 6) dan dihomogenisasi sehingga konsentrasi fungi 5×10^6 spora/ml. Kemudian ditambahkan fungi dengan konsentrasi sesuai variabel yaitu 0 %, 10 %, dan 20 % (w/w) dan dimasukkan ke dalam tangki pretreatment dengan aerasi dan pengadukan pada suhu 35-40°C, pH 4 - 4,5 selama 7 hari. Selain menyiapkan fungal pretreatment, juga melakukan persiapan starter untuk pembibitan pada biogas dengan perbandingan kotoran sapi dan air dengan perbandingan 1:2 kemudian difermentasi selama 5 hari. Limbah yang sudah melalui fungal pretreatment dicampur dengan starter dan air dengan perbandingan starter, limbah, dan air 1:2:4 ke dalam reaktor yang dijaga suhunya pada 30°C. Fermentasi pada reaktor ini dilakukan selama 15 hari*

.Hasil penelitian terbaik diperoleh pada penambahan 20% fungi yang menghasilkan peningkatan kadar glukosa pada limbah tandan kosong kelapa sawit yaitu sebesar 11,085% dari kadar glukosa awal 5,78 % dan penurunan kadar selulosa limbah tandan kosong kelapa sawit dari kadar awal 71,682 menjadi 41,346 %. Komposisi gas yang diperoleh ($CH_4=75,82\%$; heating value 11248 kkal/kg)

Kata Kunci : lignocellulose, fungal pretreatment, *Phanerochaete chrysosporium*, biogas

Abstract

*Bagasse and oil palm empty fruit bunches are high cellulosic waste and contain high enough in lignocellulosic compounds. These wastes are potentially used as renewable energy sources. This experimental work utilised bagasse and oil palm empty fruit bunches as raw material in biogas production. The choice in high cellulosic waste as raw material of biogas was restricted in hydrolyses process so cellulosic pretreatment should be added before biogas production. Biological pretreatment using fungi is chosen as pretreatment, because this method gives better result than others. The aims of this experimental is to know the performance of *Phanerochaete**

chryso sporium on the pretreatment of bagasse and oil palm empty fruit bunches, and also its effect on the biogas qualities and quantities.

Method used in this experimental work was divided into two steps which were fungal pretreatment, and biogas production. Bagasse waste was collected from sugar Plant (PT.PG. Tjandi), and oil palm empty fruit bunches was come from PT Sajang Heulang Angsana Mini Factory. Wastes were grinded and added with ratio of 1:8 water - P. Chryso sporium mixture, and it was inoculated in PDA for 7 days, then filled it into media preparation of pH 8, homogenised it until reached fungi concentration of 5×10^6 spora/ml. Waste sludge and fungi were filled into stirred and aerated pretreatment tank at temperature of 35-40°C, pH 4 - 4,5 for 7 days. Besides fungal pretreated was prepared, starter of biogas production process was made by mixing manure and water in ratio 1:2, then fermented for 5 days. Waste resulted from fungal pretreatment was mixed with starter and water in ratio of starter : waste and water as 1:2:4. Reactor temperature was kept constant of 30°C, and fermentation period was 15 days.

The best experimental result was reached at 20% fungi added, which reported increasing of glucose concentration on oil palm empty fruit bunches was 11,085 % from initial glucose of 5,78 %, and decreasing of cellulose was started from 71,682 became 41,346 %. The best gas composition reported that CH₄ of 75,82% and heating value of 11248 kkal/kg was reached by 20 % fungi added.

Keyword : lignocellulose, fungal pretreatment, Phanerochaete chryso sporium, biogas

1. Pendahuluan

Tandan kosong kelapa sawit merupakan limbah yang selama ini tidak banyak dimanfaatkan, sehingga dalam waktu yang relatif panjang keberadaan limbah tersebut mendatangkan masalah tersendiri antara lain pencemaran. Pemanfaatan limbah tersebut diharapkan akan mengurangi masalah serta mendatangkan keuntungan dengan menjadi tingginya nilai dari limbah tersebut. Tandan kosong kelapa sawit memiliki kandungan lignosellulosa yang cukup tinggi yang dapat didegradasi menjadi bentuk yang lebih sederhana yaitu glukosa sebagai sumber pembentukan biogas.

Lignosellulosa merupakan komponen utama tanaman yang menggambarkan jumlah sumber bahan organik yang dapat diperbaharui. Lignosellulosa terdiri dari selulosa, hemiselulosa, lignin yang mengandung unsur karbon (C), oksigen (O) serta hydrogen (H) dan beberapa bahan ekstraktif lain.(Suparjo,2008). Komponen CHO tersebut juga merupakan komponen pembentuk energi.

Namun, pemilihan limbah yang memiliki lignoselulosa sebagai bahan baku biogas memiliki kendala pada proses hidrolisa. Molekul selulose yang terkandung di dalam limbah berserat terdiri dari rantai panjang molekul glukosa dan hemicellulosa yang dilapisi lapisan lignin sehingga selulose sulit diuraikan/didegradasi menjadi monomer (glucose). Untuk mengatasi masalah ini, maka perlu dilakukan pretreatment cellulose yang terkandung dalam limbah sebelum dilakukan hidrolisa.

Degradasi komponen lignosellulosa melibatkan aktivitas sejumlah enzim seperti peroksidase, selulase, hemiselulase dan gula oksidase. Kapang *basidiomycetes* pelapuk putih dan beberapa spesies organisme lain dapat memproduksi enzim lignolitik bila ditumbuhkan pada media yang cocok. (Suparjo, 2008) Contoh dari kapang yang dapat digunakan adalah *Phanerochaete chryso sporium*, *Trametes versicolor*, serta *Pleurotus ostreatus*.

Berdasarkan penelitian sebelumnya, kondisi optimum *P. chryso sporium* dalam mendegradasi lignin serbuk kayu albasia adalah pada suhu 37°C, pH 4 dan waktu inkubasi 10 hari dengan laju degradasi 72,15% (Martina *et al.*, 2000). Pada penelitian yang dilakukan oleh Yang *et al.* menggunakan *wood pulp*, menunjukkan bahwa *P. chryso sporium* dapat mendegradasi 2.9 gram lignin per gram protein sel fungi per hari atau sekitar 200 mg lignin per gram mycelium per hari (asumsi kandungan protein dalam mycelium sebesar 15%).

Tujuan Penelitian

Memanfaatkan tandan kosong kelapa sawit sebagai bahan baku pembuatan biogas sekaligus memberikan solusi dalam penanganan limbah tersebut

Dan mengetahui kinerja fungi terhadap pretreatment tandan kosong kelapa sawit serta pengaruhnya terhadap kualitas dan kuantitas biogas.

Batasan Masalah

Percobaan dilakukan secara batch dan bakteri yang digunakan untuk pretreatment adalah *Phanerochaete chryso sporium*

Tinjauan Pustaka

Tandan kosong kelapa sawit (*Oil Palm Empty Fruit Bunch*) dari PT. Sajang Heulang Angsana Mini Factory) merupakan limbah padat yang dihasilkan oleh industri perkebunan kelapa sawit. Limbah tandan kosong kelapa sawit merupakan limbah yang memiliki kandungan lignoselulosa yang cukup tinggi.

Limbah ini memiliki tingkat ketersediaan yang berlimpah setiap tahunnya, dan penggunaannya masih terbatas. Kandungan lignoselulosa pada tandan kosong kelapa sawit diberikan sebagai berikut :

Tabel 1. Kandungan selulosa, hemiselulosa dan lignin dalam tandan kosong kelapa sawit

Komponen	% Berat
Alpha selulosa	44.2
Hemiselulosa	33.5
Lignin	20.4

Sumber : (Astima et al., 2002)

Tujuan pretreatment adalah menguraikan lignin dan hemiselulosa, reduksi kristal selulosa dan meningkatkan porositas bahan. Pretreatment harus memenuhi beberapa persyaratan, diantaranya adalah meningkatkan pembentukan glukosa, meminimalkan degradasi karbohidrat, memperkecil pembentukan *by product* yang dapat menjadi inhibitor dalam proses selanjutnya dan membutuhkan biaya murah (Sun Cheng, 2002).

2. Teori Dasar

Pretreatment Lignoselulosa

Kendala yang dihadapi dalam pengolahan *lignocellulotic material* menjadi biogas adalah keberadaan lignin dan hemiselulosa serta struktur dari selulosa yang dapat menurunkan efisiensi hidrolisa. Oleh karena itu perlu dilakukan pretreatment sebelum proses hidrolisa.

Pretreatment *lignocellulotic material* dapat dilakukan dengan beberapa metode, yaitu secara fisika (*physical pretreatment*), kimia-fisika (*physico-chemical pretreatment*), kimia (*chemical pretreatment*) dan biologis (*biological pretreatment*) (Sun Cheng, 2002).

Phanerochaete chrysosporium

Phanerochaete chrysosporium termasuk di dalam kelompok white rot fungi dan wood-decay fungi yang efektif dalam mendegradasi lignin, hemiselulosa dan selulosa. Fungi ini lebih mudah untuk diaplikasikan dalam berbagai industri. Pada umumnya, wood-decay fungi termasuk dalam kelompok mesophilic dengan temperature pertumbuhan

optimum antara 20 – 30°C dan temperature maksimum 45°C. Namun, *P. chrysosporium* dapat bertahan hingga temperature maksimum 50°C dengan temperature pertumbuhan optimum 40°C. Sedangkan pH optimum untuk metabolisme lignin oleh *P. chrysosporium* antara 4 – 4.5 (Philip et al., 1995).

3. Metodologi

Metodologi yang digunakan dalam penelitian ini ada 2 tahap yaitu Fungal Pretreatment dengan jenis fungi: *Phanerochaete chrysosporium*, Kondisi *Fungal Pretreatment* adalah Suhu : 35-40 °C, pH : 4-4.5, ratio bubur limbah (limbah : air) : 1 : 8 sedang variabel Fungal Pretreatment yang digunakan adalah Konsentrasi fungi : 0%, 10%, 20% (w/w), Waktu *fungal pretreatment* : 7 hari

Kemudian dilakukan Pembuatan Biogas (*Anaerobic Digestion*) dengan Variabel Pembuatan Biogas : ratio starter (kotoran sapi : air) 1 : 2 dan ratio feed (starter : limbah : air) 1 : 2 : 10

Prosedur Operasi

Fungal Pretreatment

Sebelum melakukan *fungal pretreatment*, perlu dilakukan analisa pendahuluan terhadap bubur limbah yang meliputi analisa kandungan total solid (TS), selulosa, dan glukosa. Bubur limbah kemudian dimasukkan ke dalam tangki *pretreatment* dan ditambahkan dengan 50 ml fungi. Kemudian dilakukan pengadukan dan aerasi selama 7 hari. Serta tangki dijaga pada suhu 35-40°C dan pH 4-4.5.

Bubur limbah yang telah melalui *fungal pretreatment* ini kemudian dianalisa kandungan selulosa, dan glukosanya.

Anaerobic Digestion

Limbah yang telah melalui proses fungal pretreatment dimasukkan ke dalam tangki pencampur. Kemudian dialirkan ke tangki penampung dan dijaga suhunya pada 30°C. Lalu zat tersebut dialirkan ke digester tank dan direaksikan selama 15 hari. Setiap hari dilakukan analisa temperatur, tekanan reaktor dan gas holder, pH serta volume gas. Jika temperatur dalam reaktor kurang, maka dilakukan pemanasan dengan mensirkulasi air ke dalam jaket yang dilengkapi dengan heater. Analisa pH dilakukan untuk menjaga pH dalam reaktor nilainya berkisar antara 6,8 - 7. Jika pH dalam reaktor kurang dari itu, ditambahkan NaOH ke dalam reaktor, kemudian dilakukan sirkulasi selama ± 5 menit agar terdistribusi secara merata. Selain itu juga dilakukan analisa COD, MLVSS, dan total solid tiap 5 hari sekali. Pada akhir operasi dilakukan analisa komposisi gas, heating value. Kebocoran reaktor diperiksa

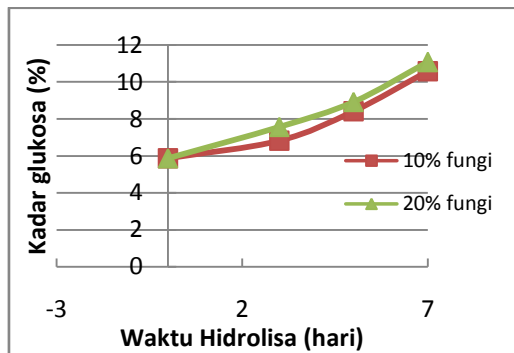
dengan cara menutup valve ke gas holder dan membuka valve ke manometer H₂O. Jika manometer terbuka tidak menunjukkan perubahan berarti reaktor mengalami kebocoran. Selanjutnya air sabun dioleskan di tiap sambungan perpipaan dan fermentor, jika terdapat gelembung berarti di situlah letak kebocoran.

4. Hasil dan Pembahasan

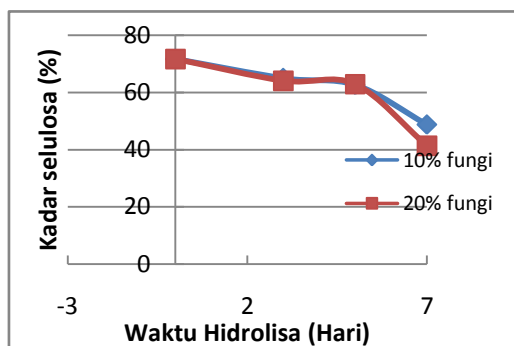
Beberapa hasil penelitian telah didapat baik pada proses pretreatment maupun proses pembuatan biogas.

Pada proses fungal pretreatment (selama 7 hari), kadar selulosa dan glukosa awal yang terdapat dalam tandan kosong kelapa sawit adalah 71.682 % dan 5.878 %.

Pada pretreatment ini, ditambahkan fungi sebesar 10% dan 20%. Untuk proses fungal pretreatment didapat beberapa hubungan antara waktu hidrolisa terhadap kenaikan kadar glukosa dan terhadap penurunan kadar selulosa seperti pada grafik – grafik di bawah ini.



Gambar 1. Hubungan antara waktu hidrolisa dengan kenaikan kadar glukosa

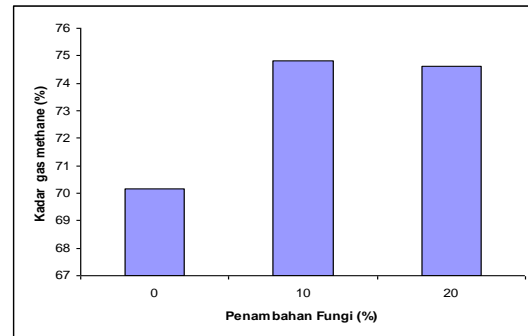


Gambar 2. Hubungan antara waktu hidrolisa dengan penurunan kadar selulosa

Hasil yang didapatkan pada pretreatment 7 hari dapat dilihat dari Gambar 1 yaitu kenaikan glukosa semakin meningkat dari hari ke hari. Peningkatan ini dibanding dengan penurunan kadar selulosa dalam bahan yang profilnya ditunjukkan pada Gambar 2. Hal ini

memperlihatkan peran fungsi *Phanerochaete chrysosporium* dalam degradasi lignoselulosa.

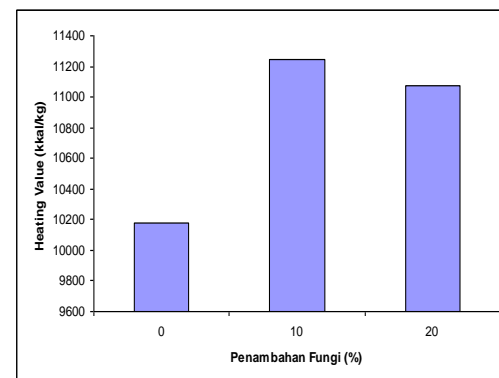
Kuantitas dan Kualitas Biogas Terbentuk



Gambar 3. Hubungan penambahan fungi dengan gas methane yang terbentuk

Fungal pretreatment limbah tandan kosong kelapa sawit selama tujuh hari diperoleh kadar methane untuk tanpa penambahan fungi sebesar 70,15%, penambahan 10% fungi sebesar 74,63%, sedangkan penambahan 20% fungi sebesar 75,82%.

Dari hasil penelitian tersebut dapat disimpulkan bahwa penambahan jumlah fungi sangat membantu untuk kenaikan kadar methane.



Gambar 3. Hubungan penambahan fungi dengan Heating Value

Dan untuk fungal pretreatment limbah tandan kosong kelapa sawit selama tujuh hari diperoleh *heating value* untuk tanpa penambahan fungi sebesar 10180 kkal/kg, penambahan 10% fungi sebesar 11074 kkal/kg, sedangkan penambahan 20% fungi sebesar 11248 kkal/kg.

5. Kesimpulan

Tandan kosong kelapa sawit dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan biogas. Peningkatan kadar glukosa dan penurunan kadar selulosa tertinggi terjadi pada penambahan 20% fungi, sedang kadar methane dan heating value tertinggi juga diperoleh pada

penambahan 20% fungi yaitu $CH_4 = 75,82\%$;
heating value 11248 kkal/kg

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih pada sdr M. Nur Taufik dan Julyafanny A yang telah membantu dalam penelitian ini di Laboratorium Limbah Industri Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS.

Daftar Pustaka

- [1] A.A, Astima, et al. (2002). "Preparation of Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunches via Ethanol Digestion : Effect of Acid and Alkali Catalysts", *Journal of Oil Palm Research*, 14, 9-14.
- [2] A, Dennis, Burke P.E. (2001). "Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook", Environmental Energy Company : Olympia.
- [3] C, Ann, Wilkie, Ph.D. (2005). "Anaerobic Digestion : Biology and Benefits", NRAES-176, p.63-72.
- [4] Eriksson, Karl Erik L, et al. (1994). "Cellobiose Dehydrogenase from the Fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Hemicula insolens*", Department of Biochemistry and Molecular Biology.
- [5] Keller, Fred A, Jenny Hamilton, and Quang A. Nguyen. 2003. "Microbial Pretreatment of Biomas", *Applied Biochemistry and Biotechnology* vol 105-108.
- [6] Lavarack, B.P., Griffin, G.J., Rodman, D. (2002). "The Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Hemicellulose to Produce Xylose, Arabinose, Glucose and Other Products", *Biomass Bioenergi*. 23, 367-380.
- [7] Martina, Atria, Nuryati Yuli, dan Mumu Sutisna. (.2002). "Optimasi Beberapa Faktor Fisik terhadap Laju Degradasi Selulosa Kayu Albasia (*Paraserianthus falcataria*) Nielsen dan Karboksimetil selulosa (cmo) secara Enzimatik oleh Jamu", *Jurnal Natur Indonesia* 4(2), 156-163.
- [8] [9] Stewart, Philip, et al.(1995). "Efficient Expression of a *Phanerochaete chrysosporium* Manganese Peroxidase Gene in *Aspergillus oryzae*", *Applicationt Environment Microbiology*.
- [10] Sun, Y. dan Cheng, J. (2002). "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production:", *Bioresour. Technol.* 83, 1–11.
- [11] Suparjo.(2008). "Degradasi Komponen Lignoselulosa oleh Kapang Pelapuk Putih", Jajo 66.wordpress. com
- [12] Zhang et al.(2006). "Outlook for Cellulase Improvement : Screening and Selection Strategies", *Biotechnology Advance* 24, 452-481.

PENGARUH PERBEDAAN BAKTERI DAN NUTRIEN TERHADAP PENURUNAN KONSENTRASI Cr(VI) DI TANAH MENGGUNAKAN METODE *SLURRY PHASE* *BIOREMEDIATION*

Sandy Budihartono, Felycia Edi Soetaredjo, Laurentia Eka Setiawan, Nancy Dian
Nugraheni dan

Raymond Prawira Adinugraha

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya

Jalan Kalijudan 37 Surabaya 60114, Tel. (031) 3891264, Fax. (031) 3891267, Email:

felyciae@yahoo.com

Abstrak

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh media dan jenis bakteri terhadap bioremediasi logam kromium dengan metode Slurry phase. Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat diketahui nutrisi dan bakteri terbaik untuk metode slurry phase pada proses bioremediasi tanah yang tercemar logam kromium(VI).

Variasi nutrisi atau media yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah Nutrient Broth (NB), dan nutrisi molase. Bakteri yang digunakan pada penelitian ini adalah Bacillus subtilis dan Pseudomonas putida. Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan variasi waktu inkubasi dengan variabel tetap yaitu sistem dengan perbandingan 3: 4: 3 untuk tanah: air : nutrisi, suhu inkubasi untuk proses bioremediasi ini pada suhu ruang, dan dengan pH 6,9-7,1 dan logam yang direduksi adalah Cr(VI).

Hasil dari penelitian ini didapat bahwa proses bioremediasi logam Cr(VI) dengan media molase lebih efektif dibandingkan proses bioremediasi dengan media Nutrient Broth (NB). Bakteri Bacillus subtilis lebih efektif mereduksi logam Cr(VI) dibandingkan bakteri Pseudomonas putida. Pada media NB, Bacillus subtilis mampu menurunkan kadar logam Cr(VI) dari 100 ppm menjadi 31,89 ppm dan untuk Pseudomonas putida dari 100 ppm menjadi 38,88 ppm. Untuk media molase, Bacillus subtilis mampu menurunkan dari 100 ppm menjadi 26,89 ppm dan untuk Pseudomonas putida dari 100 ppm menjadi 32,87 ppm.

Kata kunci : Bioremediasi, Slurry Phase, Nutrisi, Bakteri

Abstract

The objective of this research was to investigate the effect of nutrient and bacteria in chromium (VI) bioremediation using slurry phase method. The highest reduction of chromium would be the parameter to determine the chosen nutrient and bacteria for slurry phase method bioremediation.

Two type of nutrient (nutrient broth and molasses) and bacteria (Bacillus subtilis and Pseudomonas putida) were used in this research. Bioremediation time was varied until it was obtained constant reduction concentration. Fixed ratio of earth: water: nutrient was used (3:4:3), temperature bioremediation was at room temperature (30 °C), and initial pH was 6.9-7.1. Synthetic solution for chromium (VI) was K_2CrO_7 .

The result of this experiment showed that molasses as nutrient was more effective compare to nutrient broth since the chromium reduction was higher using molasses. Bacillus subtilis was found to be more effective to oxidize chromium (VI) become chromium (III), which is not toxic. Initial concentration of synthetic solution of Cr(VI) was 100 ppm, then reduced to 31.89 ppm for Bacillus subtilis and 38.88 ppm for Pseudomonas putida using nutrient broth. Initial

concentration of synthetic solution of Cr(VI) was 100 ppm, then reduced to 26.89 ppm for Bacillus subtilis and 32.87 ppm for Pseudomonas putida using molasses as nutrient.

Key words: bioremediation, slurry phase, nutrient, bacteria

1. Pendahuluan

Dengan adanya kemajuan jaman, berkembang pula perindustrian di dunia. Industri-industri tersebut selain menghasilkan produk juga menghasilkan limbah yang berbahaya dan beracun. Limbah beracun yang dihasilkan industri tersebut dapat berupa logam berat dimana logam berat tersebut dapat membahayakan kehidupan manusia [1,2].

Dampak logam berat terhadap kesehatan manusia sangat besar, contohnya logam kromium yang berasal dari beberapa industri. Keracunan logam kromium dapat menyebabkan gangguan fungsi ginjal, liver, sistem imunitas, paru-paru dan dapat mengakibatkan kanker [2-5].

Penanggulangan masalah pencemaran logam berat ini dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu dengan menggunakan *reverse osmosis*, *ion exchange*, *microfiltration*, dan penambahan bahan kimia, akan tetapi, cara-cara tersebut selain tidak efisien juga menghabiskan biaya yang besar [1, 5-7]. Oleh karena alasan-alasan diatas maka digunakanlah metode bioremediasi yang selain lebih mudah dilakukan juga lebih efisien. Bioremediasi adalah proses pembersihan pencemaran tanah dengan menggunakan mikroorganisme (jamur, bakteri) [7-8].

Metode *slurry phase bioremediation* mempunyai kelebihan yaitu lebih cepat proses reduksi logam berat [6-7]. *Slurry phase bioremediation* ini efektif untuk bioremediasi karena fasenya membuat kontak antara sel mikroba dengan logam berat, nutrient, dan oksigen lebih besar [7-9].

Metode bioremediasi dengan teknik *slurry phase* menggunakan mikroorganisme yang dapat mendegradasi logam berat yang terkandung di dalam tanah. Pertumbuhan mikroorganisme tersebut sangat dipengaruhi oleh nutrisi yang tersedia [10]. Media pertumbuhan bakteri dapat berupa *Nutrient Broth* (NB) [11], molase, dan lain-lain, dimana pada media tersebut terkandung nutrisi yang berbeda-beda yang dibutuhkan untuk pertumbuhan mikroorganisme [11-12]. Pemilihan media pertumbuhan mikroorganisme dapat mempengaruhi kecepatan proses bioremediasi. Tujuan penelitian ini adalah menentukan media yang tepat untuk proses bioremediasi yang optimal dengan cara membandingkan media *Nutrient Broth* (NB) dengan molase.

2. Tinjauan Pustaka

Logam Berat

Logam berat adalah logam yang memiliki densitas di atas 5 g/cm^3 [13]. Logam berat tidak dapat dihilangkan tetapi hanya dapat didegradasi yang semula berbahaya menjadi tidak berbahaya. Logam berat dapat diubah menjadi tidak berbahaya dengan memodifikasi karakteristik kimia dan fisiknya.

Terdapat dua jenis kromium (Cr) di dalam tanah yaitu Cr(III) dalam bentuk Cr^{3+} dan Cr(VI) dalam bentuk $(\text{CrO}_4)^{2-}$ yang mempunyai pH di atas enam dan $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ yang mempunyai pH di bawah enam. Cr(VI) ini lebih berbahaya jika dibandingkan dengan Cr(III) [5].

Treatment Logam Berat

Tujuan utama penghilangan logam berat ini adalah mengeliminasi atau mereduksi kontaminan sampai ke level yang tidak menyebabkan efek berbahaya kepada manusia maupun lingkungan. Berbagai macam cara telah dilakukan seperti *reverse osmosis*, *ion exchange*, *microfiltration*, dan penambahan bahan kimia, akan tetapi, cara-cara tersebut selain tidak efisien juga menghabiskan biaya yang besar (Tabel 1 dan 2) [1, 4-5]. Selain cara physicochemical, ada juga cara biotechnology (bioremediasi) yang bisa dilakukan. Keuntungan dari bioremediasi ini adalah pada pemisahan logam yang lebih

spesifik daripada cara fisika dan kimia serta bisa dilakukan secara in-situ. Melalui cara in-situ ini selain dapat menekan biaya yang dibutuhkan juga dapat menghindari penyebaran polusi yang disebabkan oleh pemindahan kontaminan [1, 6].

Bioremediasi

Bioremediasi adalah proses pembersihan pencemaran tanah dengan menggunakan mikroorganisme (jamur atau bakteri) [5-6].

Bioremediasi bertujuan untuk memecah atau mendegradasi zat pencemar menjadi bahan yang kurang beracun atau tidak beracun (karbon dioksida dan air). Agar proses bioremediasi ini dapat berjalan dengan baik, ada beberapa kondisi yang mempengaruhi, yaitu suhu proses harus cocok untuk pertumbuhan organisme, tersedia air yang cukup, adanya nutrisi (seperti Nitrogen(N), Fosfor (P), dan Karbon (C)) yang cukup memadai, perbandingan C:P pada material bernilai kurang dari 30:1, C:N bernilai 10:1, material yang digunakan lebih baik

bersifat natural, dan tersedia oksigen yang cukup banyak [6, 10].

Proses dari bioremediasi logam berat ini umumnya terdiri dari dua mekanisme, yaitu proses pengambilan aktif (active uptake) dan proses penyerapan pasif (passive uptake). Ion logam berat ini nantinya akan tersebar pada permukaan sel dan kemudian ion ini akan diikat oleh permukaan sel berdasarkan kemampuan daya afinitas kimia yang dimilikinya [14-15].

Slurry Phase Bioremediation

Tanah yang terkontaminasi ini dicampur di dalam tangki besar yang biasanya disebut bioreactor dengan air dan bahan tambahan lainnya kemudian diaduk untuk menjaga bakteri yang sudah ada dalam tanah tetap berkontak dengan kontaminan yang berada dalam tanah. Tahap selanjutnya adalah penambahan nutrient dan oksigen serta menjaga kondisi dalam bioreactor untuk menciptakan kondisi optimum untuk mikroorganisme agar mampu mendegradasi kontaminan. Setelah treatment ini selesai, air ini dihilangkan dari tanah kemudian dibuang atau ditreatment lebih lanjut jika masih mengandung kontaminan. Slurry phase biological treatment ini lebih cepat jika dibandingkan dengan proses treatment yang lainnya, khususnya pada kontaminan yang terdapat di tanah liat [6].

Bakteri

Bacillus subtilis (BS) termasuk bakteri gram positif dan diklasifikasikan sebagai bakteri obligate aerob, bakteri ini biasanya terdapat di tanah. Bakteri ini tumbuh pada rentang temperatur mesophilic. Temperatur optimumnya adalah 25-35°C. Dinding selnya berbentuk rigid pada bagian luarnya. Dinding sel ini juga mengandung peptidoglycan, yang merupakan polimer dari gula dan asam amino. Peptidoglycan ini sering juga disebut sebagai murein. Bahan penyusun murein yang lain adalah teichoic acids, lipoteichoic acids dan protein. Bakteri ini mempunyai rangka yang kuat, sehingga endospore bakteri ini terlindungi dan bakteri ini dapat mentoleransi keadaan lingkungan yang ekstrim. *Bacillus subtilis* memproduksi endospora yang tahan terhadap beberapa faktor lingkungan seperti panas, asam, garam dalam jangka waktu yang lama. Bakteri *Pseudomonas putida* (PP) merupakan bakteri gram negatif, aerobik yang berbentuk batang. PP adalah bakteri saprofit yang dapat ditemukan di air dan tanah dimana bakteri ini memegang peranan penting pada proses dekomposisi, biodegradasi, dan siklus dari karbon dan nitrogen. Bakteri ini mempunyai beragam metabolisme, termasuk kemampuan

untuk mendegradasi pelarut organik seperti toluen. Kemampuan yang dimiliki oleh PP digunakan untuk aplikasi bioremediasi, atau sebagai organisme untuk biodegradasi minyak. PP ini lebih dipilih dari pada *Pseudomonas* lainnya, karena PP lebih aman dan tidak berbahaya seperti *P. Aeusinosa* yang bersifat pathogen bagi manusia. Bakteri ini tumbuh pada suhu optimum 25-30°C.

Nutrisi Bakteri

Nutrisi ini dibagi menjadi dua, yaitu nutrisi makro dan nutrisi mikro. Nutrisi makro ini meliputi karbon, nitrogen, oksigen, hidrogen, fosforus, sulfur, potassium, dan magnesium, sedangkan untuk nutrisi mikro meliputi logam besi, zeng, mangan [12].

Nutrient Broth (NB)

Lactose Broth dan *Tryptic Soy Broth* merupakan nama lain dari *Nutrient Broth*, merupakan media pertumbuhan yang dapat digunakan untuk media pertumbuhan berbagai bakteri [11]. Media ini sebagian besar terdiri dari pepton dan hanya sedikit mengandung gula yang terdapat dalam D(+)-glucose [11].

Molase

Molase adalah sirup kental, lazimnya berwarna coklat gelap yang dihasilkan selama penyaringan gula. Pada umumnya molase pada pH 5,5-6,5 mengandung 30-40% berat sukrosa dan 15-20% berat gula pereduksi, kandungan tersebut yang akan menjadi sumber karbon bagi bakteri [16].

3. Metodologi Percobaan

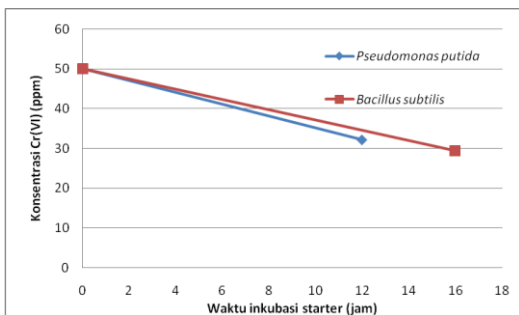
Sistem yang akan digunakan pada slurry phase bioremediation ini terdiri dari 60 mL starter yang telah dicampur dengan 50 ppm Cr(VI), 80 mL larutan K₂Cr₂O₇ sebanyak 121 ppm Cr(VI) dan 60 gr tanah. Sistem ini diinkubasikan pada suhu ruang dengan pH 6,9-7,1 kemudian dilakukan analisa dengan menggunakan spectrophotometer dengan rentang waktu setuap 3 jam. Langkah ini dilakukan 2 kali untuk media molase dan nutrient broth (NB). Adapun reagen yang digunakan modifikasi Vogel & AOAC 2000 Official Method Nutrients in Fertilizer.

Analisa untuk mengukur kadar kromium, digunakan reagen diphenylcarbazide. Mula-mula tanah dimuffle pada suhu 500°C selama 1jam, lalu dinginkan pada suhu ruang, kemudian ditambahkan 10ml HNO₃ dan dipanaskan diatas hot plate sampai mengering. Pada tanah yang telah mengering tersebut ditambahkan 1,6 ml H₂SO₄ 3M dan 10 ml aquadest kemudian disaring diatas labu ukur

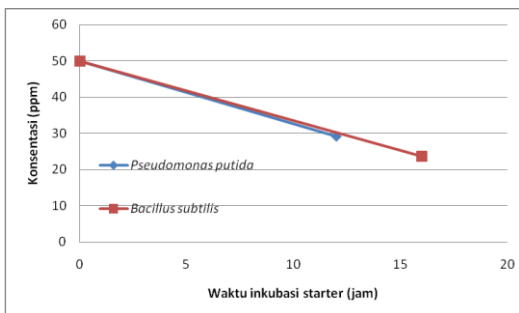
50ml. Ditambahkan 1 ml larutan diphenylcarbazide ke dalam labu ukur kemudian ditambahkan aquades sampai volume 50 ml. Larutan yang ada dianalisa menggunakan spectrophotometer pada panjang gelombang 543nm.

4. Hasil Percobaan dan Pembahasan

Untuk proses bioremediasi dengan menggunakan Bacillus subtilis, starter mula – mula diinkubasi selama 16 jam pada suhu 37°C dalam inkubator agar mencapai titik eksponensialnya. Bakteri dimasukkan pada sistem yang telah disiapkan, dan diambil sampel untuk dianalisa kadar kromium mula-mula. Analisa pada jam ke-0 waktu bioremediasi ini ternyata menunjukkan bahwa kadar kromium mula-mula yang seharusnya 100 ppm (campuran antara 50 ppm Cr(VI) yang ada di dalam starter dengan Cr(VI) yang ada didalam sistem) tidak lagi 100 ppm akan tetapi menjadi 79,3485 ppm untuk Bacillus subtilis dan 82,213 ppm untuk Pseudomonas putida hal ini menunjukkan bahwa selama starter tersebut diinkubasikan terjadi penurunan kadar Cr(VI) yang ada dalam starter tersebut (Gambar 1). Hal ini juga terjadi untuk media molase (Gambar 2).



Gambar 1. Penurunan kadar Cr(VI) selama inkubasi dalam Nutrient Broth

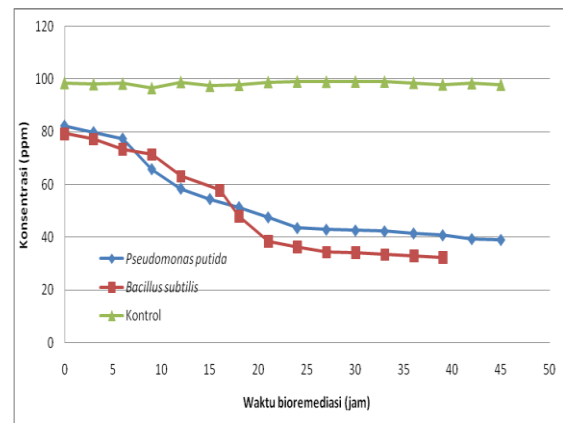


Gambar 2. Penurunan kadar Cr(VI) selama inkubasi dalam media molase

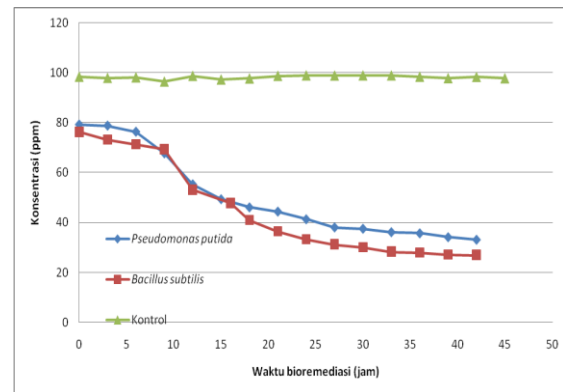
Proses bioremediasi dengan menggunakan Bacillus subtilis ini berlangsung secara optimum dalam kurun waktu 36 jam, hal ini dapat dilihat pada Gambar 2. Setelah jam ke-36, penurunan kadar Cr(VI) ini cenderung

konstan. Hal ini disebabkan bakteri yang ada telah mati karena kehabisan nutrient sehingga tidak dapat menurunkan kadar logam Cr(VI) yang ada pada sistem karena tidak adanya penambahan nutrient pada sistem selama proses bioremediasi.

Untuk proses bioremediasi dengan menggunakan Pseudomonas putida, mula – mula bakteri diinkubasikan selama 12 jam dengan suhu inkubasi 29°C pada inkubator untuk mencapai titik eksponensialnya (Gambar 1.) [17]. Setelah titik eksponensial ini tercapai, maka bakteri siap digunakan untuk proses bioremediasi.



Gambar 3. Bioremediasi logam Cr(VI) dengan menggunakan bakteri pada media Nutrient Broth



Gambar 4. Bioremediasi logam Cr(VI) dengan menggunakan bakteri pada media molase

Penurunan kadar logam Cr(VI) untuk proses bioremediasi dengan menggunakan Pseudomonas putida ini cenderung lambat jika dibandingkan pada proses bioremediasi dengan menggunakan Bacillus subtilis (Gambar 3.). Hal ini disebabkan perbedaan jenis bakteri yang digunakan, dimana Bacillus subtilis termasuk ke dalam golongan bakteri gram positif dan Pseudomonas putida termasuk kedalam golongan bakteri gram negatif. Bakteri gram

positif ini memiliki pori – pori yang lebih besar jika dibandingkan dengan bakteri gram negatif, hal ini menyebabkan proses penurunan kadar logam Cr(VI) yang terjadi lebih cepat pada bioremediasi yang menggunakan bakteri *Bacillus subtilis* dibandingkan dengan *Pseudomonas putida*. Pada Gambar 3. diatas dapat dilihat bahwa pada proses bioremediasi ini penurunan kadar logam Cr(VI) yang terjadi akibat aktifitas bakteri *Bacillus subtilis* dan *Pseudomonas putida*. Hal ini dibuktikan melalui kontrol yang dibuat tidak mengalami penurunan kadar logam Cr(VI).

Gambar-4 merupakan hasil bioremediasi dengan menggunakan *Bacillus subtilis* dan *Pseudomonas putida* dalam media molase 3%. Jika dibandingkan dengan media NB, maka dapat dilihat bahwa molase ini lebih efektif untuk bioremediasi. Hal ini dapat dilihat dari perbandingan pada Gambar 3 dan Gambar 4. Contohnya adalah pada saat jam ke 27, penurunan kadar logam Cr(VI) pada media NB adalah 54 ppm sedangkan pada media molase 3% sudah mengalami penurunan sampai 49 ppm. Perbedaan kecepatan penurunan kadar logam berat ini juga nampak pada bakteri *Bacillus subtilis* dimana pada media molase 3% penurunannya lebih cepat daripada yang ada dimedia NB. Contohnya pada jam ke 27, penurunan logam Cr(VI) pada media NB adalah 63 ppm dan pada media molase 3% sudah mencapai 53 ppm.

Pada umumnya bakteri membutuhkan nutrisi yang maksimum untuk pertumbuhan, dimana karbon merupakan nutrisi terbesar yang diperlukan bakteri yaitu sebesar 50% dari total nutrisi yang dibutuhkan. Dalam proses bioremediasi, agar bakteri dapat mereduksi logam berat dengan baik diperlukan kebutuhan nutrisi yang sesuai. Kebutuhan nutrisi bakteri yang sesuai untuk bioremediasi adalah C:N = 10:1 [6, 10], dimana kebutuhan akan karbon lebih besar dibandingkan dengan nitrogen. Molase ini mengandung total gula sebesar 54% sedangkan NB hanya mengandung total gula sebesar 4% [11]. Glukosa dan sukrosa pada nutrisi tersebut yang akan menjadi sumber karbon bagi bakteri, dalam hal ini kebutuhan bakteri akan karbon dapat dipenuhi secara maksimal pada molase. Molase memiliki lebih banyak kandungan karbon yang terdapat dalam gula, sedangkan kandungan nitrogen dalam molase sedikit. Pada NB, kandungan terbesarnya adalah nitrogen yang terdapat dalam protein. Molase memiliki komposisi yang lebih mendekati komposisi ideal dibandingkan dengan NB. Hal itu memungkinkan salah satu penyebab penurunan kadar logam berat yang terjadi dalam media molase ini lebih cepat

daripada penurunan kadar logam berat yang terjadi dalam media NB.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini didapatkan bahwa media molase lebih efektif dibandingkan proses bioremediasi dengan media Nutrient Broth (NB). Untuk proses bioremediasi, bakteri *Bacillus subtilis* lebih efektif dibandingkan bakteri *Pseudomonas putida*

6. Daftar Pustaka

1. Kosolapov, D.B., et al., Microbial Process of Heavy Metal Removal from Carbon-Deficient Effluents in Constructed Wetlands. *Eng. Life. Sci.*, 2004. 4(5): p. 403-411.
2. Kim, S.U., et al., Characterisation of heavy metal tolerance and biosorption capacity of bacterium strain CPB4 (*Bacillus* spp.). *Water science & technology*, 2007. 55(1-2): p. 105-111.
3. Wijanto, S.E. Limbah B3 dan kesehatan. [cited; Available from: <http://www.dinkesjatim.go.id/images/datainfo/200504121503-LIMBAH%20B-3.pdf>.
4. Wang, L., Q. Zhou, and G.H. Zheng, Optimizing cell preparation technique to enhance adsorption capacity of *pseudomonas putida*. *journal of environmental science and health*, 2005. 40: p. 2041-2055.
5. Dutta, S., *Environmental Treatment Technologies for Hazardous and Medical Wastes*, new delhi: McGraw-Hill.
6. Vidali, M., *Bioremediation. An overview. Pure and Applied Chemistry*, 2001. 73: p. 1163-1172.
7. Nano, G., A. Barroni, and R. Rota, Combined slurry and solid-phase bioremediation of diesel contaminated soil. *journal of Hazardous Materials*, 2003. B-100: p. 79-94.
8. (2008) *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. Slurry Phase Biological Treatment Volume*,
9. Clark, B. and R. Boopathy, Evaluation of bioremediation methods for treatment of soil contaminated with explosives in Louisiana Army Ammunition Plant Miden, Louisiana. *Journal of hazardous material*, 2007. 143: p. 643-648.
10. Todar, K. *Nutrition and growth of bacteria*. 2004 [cited; Available from: www.textbook.com.
11. Standard I Nutrient Broth 2003 [cited; Available from: www.merck.de.

12. Shuler, M.L. and F. Kargi, Bioprocess engineering basic concepts. 1992, new jersey: Prentice Hall. 52.
13. Bishop, P.L., Pollution Prevention : Fundamental and Practice. Vol. first. 2000, Singapore: McGraw-Hill. 39-40.
14. McLean, J. and T.J. Beveridge, Chromate reduction by pseudomonas Isolated from a site contaminated with chromate copper Arsenate. applied and environmental microbiology, 2001. 67(3): p. 1076-1084.
15. Ackerley, D.F., et al., Chromate-reduction properties of soluble flavoproteins from pseudomonas putida and escherichia coli. Applied and environmental microbiology, 2004. 70(2): p. 873-882.
16. Wiley, J.S., Encyclopedia of chemical technology. 3 ed. Molase, 1983, Taipei: Meiya
17. Ishibashi, Y., C. Cervantes, and S. Silver, chromium reduction in pseudomonas putida. Applied and environmental microbiology, 1990. 56(7): p. 2268-2270.

EBULLIOMETER SEDERHANA UNTUK PENGUKURAN TEKANAN UAP CAMPURAN ALKOHOL-ISOOCTANE SECARA AKURAT

Gede Wibawa*, Rama Oktavian, Vika Amidelsi, Ignatius Gunardi
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111

Abstrak

Alkohol digunakan sebagai zat aditif pada gasoline untuk meningkatkan bilangan oktan dan mengurangi polutan yang dihasilkan dari emisi gas buang kendaraan bermotor. Tetapi, alkohol mempunyai tekanan uap yang lebih tinggi daripada gasoline menyebabkan adanya peningkatan perhatian pada emisi dari campuran bahan bakar tersebut. Oleh karena itu, data eksperimen yang berkualitas penting diperlukan untuk mengembangkan model termodinamika yang digunakan dalam prediksi tekanan uap campuran alkohol-gasoline. Pada penelitian ini, ebulliometer baru dikembangkan untuk mengukur tekanan uap sistem ethanol-isoctane dan 1-butanol-isoctane pada berbagai komposisi secara akurat. Reabilitas dari peralatan eksperimen divalidasi dengan membandingkan data eksperimen terhadap data literatur untuk isoctane dan ethanol murni, serta sistem ethanol(1)-isoctane(2). Data yang diperoleh sesuai dengan data literatur dengan deviasi kurang dari 1,9%. Untuk campuran alkohol-isoctane, tekanan uap campuran meningkat dengan penambahan alkohol hingga konsentrasi 0,3 fraksi massa, kemudian konstan pada konsentrasi 0,3-0,6 fraksi massa. Tekanan uap menurun pada konsentrasi diatas 0,7 fraksi massa. Untuk sistem 1-butanol-isoctane, tekanan uap campuran menurun seiring dengan bertambahnya konsentrasi 1-butanol yang ditambahkan. Data eksperimen dikorelasikan dengan persamaan aktifitas koefisien model Wilson, NRTL, UNIQUAC dengan nilai average absolute deviation pada tekanan uap berturut-turut 3,5; 3,3; 6,1%.

Kata Kunci : Ebulliometer, Tekanan Uap, Isoctan, Alkohol .

Abstract

Simple alcohol is used as gasoline oxygenated additives to enhance the octane number and reduce pollutants from vehicle exhaust gases. However, alcohol has higher vapor pressure than gasoline causing raising concerns about the evaporative emission from the fuel mixtures. As a result, a qualified experimental data is important to developed thermodynamic models for accurate prediction of vapor pressure of fuel oxygenated mixtures. In this work, a new ebulliometer has been developed to measure accurately vapor pressure of ethanol-isoctane and 1-butanol-isoctane systems at various mixture compositions. Reliability of the experimental apparatus was validated by comparing the experimental data with published data for pure isoctane and ethanol, and the mixture of ethanol(1)-isoctane(2) system. Our data agreed well with the published data with uncertainties less than 1.9%. For mixture of alcohol-isoctane, the vapor pressure of the mixture was initially elevated by addition of alcohol until alcohol concentration reached 0.3 mass fraction, then is constant as proportion to alcohol concentration increased from 0.3 to 0.6%. Finally, the vapor pressure drops at concentration above 0.7%. For mixture of 1-butanol-isoctane system, the vapor pressure decreased by increasing proportion of 1-butanol concentrations. The experimental data were correlated by the activity coefficient models of Wilson, NRTL and UNIQUAC equations with average absolute deviation in vapor pressures of 3.5, 3.3 and 6.1 %, respectively.

Keyword : Ebulliometer, Vapor Pressure, Isooctane, Alcohol.

*corresponding author

1. Pendahuluan

Kebutuhan impor minyak bumi semakin meningkat seiring dengan tingginya konsumsi dari tahun ke tahun. Tahun 2002 konsumsi minyak bumi dapat mencapai angka 358.806.832 barrel/tahun kemudian di tahun 2004 mengalami kenaikan sekitar 5% menjadi 375.494.636 barrel/tahun. Sedangkan impor minyak bumi menunjukkan nilai 121.269.175,75 barrel/tahun dan terus meningkat menjadi 148.489.589,13 barrel/tahun pada tahun 2004. (menurut sumber datawarehouse ESDM tahun 2008).

Sesuai dengan Perpres 5/2006 Pasal 2 yang menyatakan bahwa sasaran kebijakan energi nasional adalah terwujudnya energi (printer) mix (salah satunya bahan bakar nabati/biofuel) yang optimal pada tahun 2025 menjadi lebih dari 5%. Dalam upaya tersebut maka pemanfaatan energi terbarukan menjadi prioritas sebagai substitusi BBM. Oleh karena itu diperlukan adanya pengembangan energi alternatif yang salah satunya adalah energi biomass yang bersumber dari pertanian.

Pada saat ini penambahan *oxygenated compound* seperti alkohol ke dalam bahan bakar (fuel) sedang digalakkan karena memiliki kemampuan meningkatkan bilangan oktan dari bahan bakar dan dapat mengurangi polusi. Akan tetapi campuran tersebut memiliki tekanan uap yang lebih tinggi daripada bahan bakar (gasoline) murni sehingga dapat menimbulkan kekhawatiran akan masalah emisi gas buang yang dihasilkan oleh kendaraan bermotor. Oleh karena itu diperlukan data eksperimen yang tepat untuk dapat mengembangkan model termodinamika yang sesuai untuk memprediksi tekanan uap campuran alkohol-gasoline.

Penelitian untuk pengukuran tekanan uap campuran bahan bakar hydrocarbon dengan senyawa alkohol telah dilakukan sebelumnya [1-4]. Pumphrey et al. [1] telah melakukan eksperimen untuk pengukuran tekanan uap campuran gasoline dengan empat senyawa alkohol pada suhu 100°F sebagai fungsi komposisi senyawa alkohol dalam gasoline. Akan tetapi pengukuran tekanan uap untuk campuran alkohol-gasoline pada berbagai suhu masih sangat diperlukan.

Pengukuran tekanan uap untuk zat murni dan campuran dilakukan dengan menggunakan ebuliometer. Pertama kali dikembangkan oleh Cotrell [5] menggunakan Cotrell Pump yang digunakan untuk mengukur titik didih dari larutan. Rogalsky dan Malanowsky [6] mengembangkan ebuliometer yang digunakan untuk mengukur kesetimbangan uap cair secara akurat. Akan tetapi pada dua ebuliometer awal ini perlu adanya koreksi perbedaan antara komposisi feed dan komposisi

pada saat steady state. Oleh karena itu Li et al. [7] mengembangkan ebuliometer dengan sudut inklinasi tanpa adanya analisa sampel untuk mengukur tekanan uap sistem chloform-ethanol-benzene. Besarnya sudut inklinasi ini akan berpengaruh pada keakuratan pengukuran suhu kesetimbangan.

Pada penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan suatu peralatan ebuliometer yang lebih sederhana mengacu pada ebuliometer sebelumnya [7] dengan menghilangkan sudut inklinasi dan dengan memperbesar volume dari cell nya sehingga perubahan komposisinya tidak terlalu signifikan atau dianggap tetap sehingga dapat digunakan untuk melakukan pengukuran tekanan uap secara akurat.

2. Teori Dasar

Konsep Termodinamika

Konsep Tekanan Uap Murni

Ketika suatu liquidida ditempatkan dalam suatu wadah akan teruapkan sebagian untuk menyeimbangkan tekanan dari uap yang ada diatas liquid yang pada saat kesetimbangan akan konstan. Tekanan yang konstan inilah yang disebut dengan tekanan uap jenuh.

Tekanan uap liquidida akan konstan pada suhu tertentu, dan akan meningkat dengan meningkatnya suhu hingga suhu kritisnya.

Ada beberapa metode untuk mengestimasi dan mengkorelasi tekanan uap dari liquid murni antara lain dengan menggunakan persamaan Clausius-Clayperon, persamaan Antoine, dan persamaan Wagner.

Persamaan Clausius-Calyperon

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_v}{R \Delta Z_v} \quad (1)$$

Jika $\frac{\Delta H_v}{R \Delta Z_v}$ konstan, maka integrasi

persamaan (1) akan menjadi

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

Persamaan Clausius-Clayperon merupakan korelasi yang paling sederhana untuk mendapatkan tekanan uap.

Persamaan Antoine [8]

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad (3)$$

Persamaan Antoine dapat diaplikasikan untuk range suhu yang tidak terlalu besar. Persamaan Antoine tidak dapat digunakan diluar range suhu.

Persamaan Wagner [9]

$$\ln P = \frac{a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^3 + d\tau^6}{Tr} \quad (4)$$

Dimana, $\tau = 1 - Tr$

Konsep Tekanan Uap Campuran

Tekanan uap parsial dari sebuah komponen di dalam campuran adalah sama dengan tekanan uap komponen tersebut dalam keadaan murni pada suhu tertentu dikalikan dengan fraksi molnya dalam campuran tersebut.

Persamaan untuk campuran dari sistem i dan j adalah:

$$\bar{P}_i = x_i \cdot P_i^0 \quad (5)$$

$$\bar{P}_j = x_j \cdot P_j^0 \quad (6)$$

Pada persamaan ini \bar{P}_i dan \bar{P}_j adalah tekanan uap parsial komponen i dan j dan Dalam suatu campuran gas, tiap gas mempunyai tekanan uapnya sendiri, dan ini disebut tekanan parsial yang independent.

Tekanan uap total dari sebuah campuran adalah sama dengan jumlah dari tekanan parsial individu tiap gas.

$$P = \bar{P}_i + \bar{P}_j \quad (7)$$

3. Metodologi

Bahan

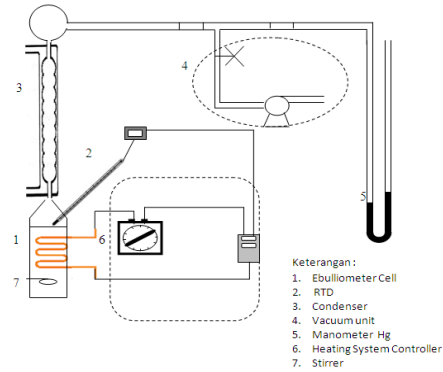
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain ethanol dengan grade pro analysi dengan kemurnian lebih dari 99,5% (MERCK), Isooctane dengan grade pro analysi (MERCK) kemurnian lebih dari 99,5% serta 1-butanol dengan grade pro analysi (MERCK) kemurnian lebih dari 99,5%. Properti bahan eksperimen ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1 Property Bahan Baku yang digunakan

Property	1-butanol CH ₃ (CH ₂) ₃ OH pro analysi	isooctane C ₈ H ₁₈ pro analysi	ethanol C ₂ H ₅ OH pro analysi
Distributor	Merck	Merck	Merck
Concentration (g/mol)	74,12	114,23	46,07
Purity (GC)	99,5%	99,5%	99,9%
Density (d 20°C/20°C)	0,809-0,812	0,691-0,696	0,790-0,793
Boiling range (°C)	116-119	98-100	78

Peralatan

Ebulliometer sederhana yang dikembangkan berdasarkan prinsip Quasi Static yang telah dijelaskan sebelumnya oleh Li et al. [7] ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Ebulliometer Sederhana

Ebulliometer sederhana ini mempunyai dimensi yaitu diameter ebulliometer cell 5,5 cm, tinggi 14 cm, volume 332,5 ml, volume liquid yang diisi 220 ml.

Persamaan error untuk mengoreksi komposisi liquid dengan komposisi kesetimbangan dinyatakan sebagai

$$\frac{x^0 - x}{x} = \frac{(R + \alpha)(K - 1)}{1 + r} \quad (8)$$

Dimana R adalah rasio refluks dan α adalah faktor liquid hold up, $\alpha = (N_g - RN_l)/N$, N_g and N_l jumlah mol yang ada di fase uap dan liquid pada saat terjadi kesetimbangan dan N adalah jumlah mol total, K adalah konstanta equilibrium. Ketika R mencapai nol atau dalam artian lain N_g mencapai nol persamaan 8 menjadi

$$\frac{x^0 - x}{x} = (K - 1)\alpha \quad (9)$$

Dengan memperbesar volume cell, jumlah zat, N akan menjadi lebih banyak sehingga harga α akan menjadi kecil jika mol yang menguap sedikit. Selain itu harga K untuk bahan bakar tidak lebih besar dari 3 [10]. Sehingga nilai deviasi $(x_0 - x)/x$ sangat kecil. Dengan kata lain perubahan komposisi selama pengukuran tekanan uap sangat kecil bahkan dianggap tetap.

Untuk pengukuran suhu digunakan sensor suhu berupa Sensor RTD Pt100 yang dihubungkan dengan display Shimaden SD 15 dengan ketelitian $\pm 0,1$ K. Untuk pengukuran tekanan uap digunakan manometer U dengan diameter 10 mm yang terisi oleh raksa dengan ketelitian pengukuran 0,1 cmHg. Untuk pengukuran komposisi campuran digunakan neraca analitik OHAUSS dengan akurasi 0,0001 gram.

Prosedur Eksperimen

220 ml campuran yang komposisinya diketahui dimasukkan ke dalam ebulliometer cell. Pertama kali membuat kondisi sistem menjadi vakum untuk menghilangkan udara dan

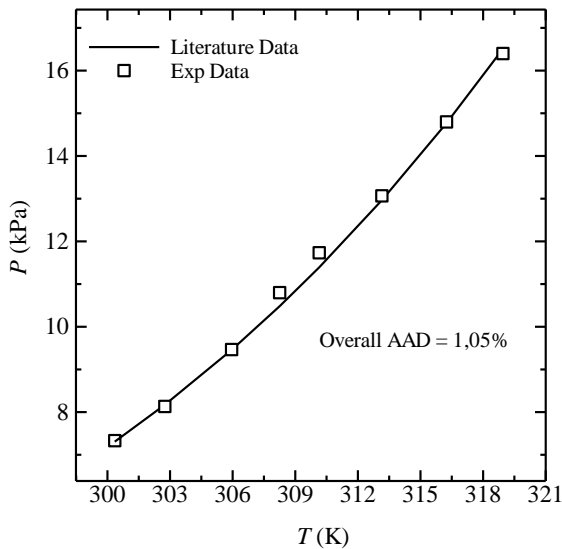
impurities yang ada pada ebulliometer cell. Kemudian dipanaskan hingga mencapai suhu equilibrium yang diinginkan. Setelah tercapai keadaan konstan, tekanan dicatat sebagai tekanan uap pada suhu kesetimbangan yang diinginkan. Prosedur ini diulangi pada berbagai suhu dan komposisi campuran.

4. Hasil dan Pembahasan

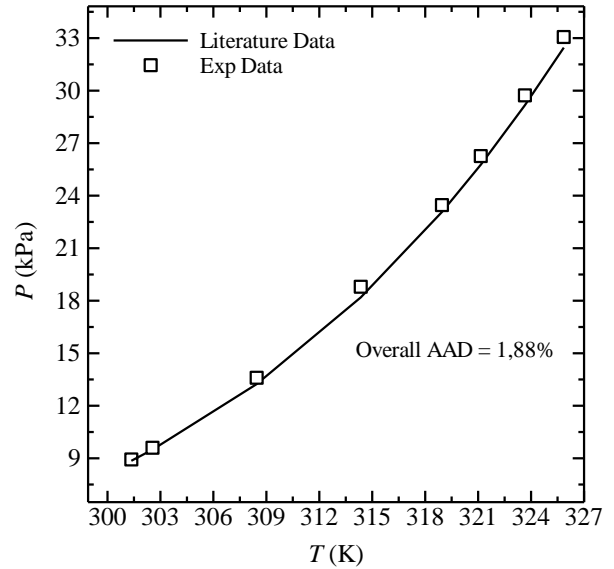
Tes Reabilitas Peralatan Ebulliometer

Reabilitas dari ebulliometer yang dikembangkan pada penelitian ini diuji dengan membandingkan data eksperimen tekanan uap dengan data literatur baik untuk liquidsa murni maupun untuk campuran. Persamaan Antoine [9] digunakan untuk ethanol murni, persamaan Wagner [10] untuk isooktan murni dengan konstanta yang diperoleh dari Poling et al [11], sedangkan untuk campuran dibandingkan dengan data eksperimen yang dilakukan oleh Golubkov et al. [12].

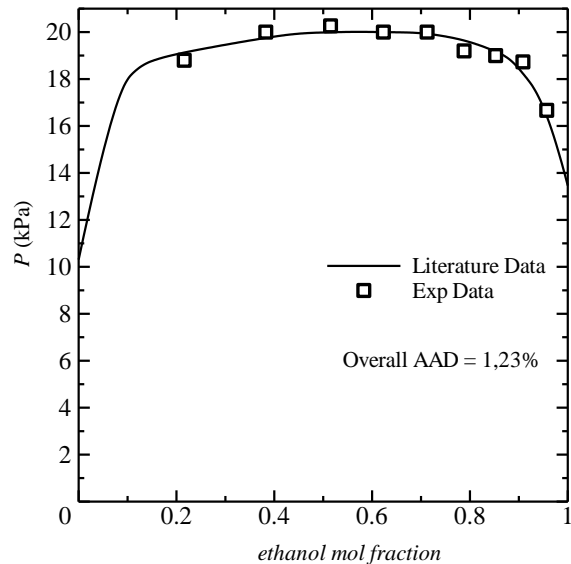
Perbandingan antara data eksperimen yang diperoleh dari penelitian ini dengan data literatur ditunjukkan oleh Gambar 2-4. Pada gambar tersebut menunjukkan bahwa data eksperimen sesuai dengan data literatur dengan deviasi yang dinyatakan sebagai Average Absolute Deviation (AAD) kurang dari 1,99%.



Gambar 2. Perbandingan data tekanan uap isooktan

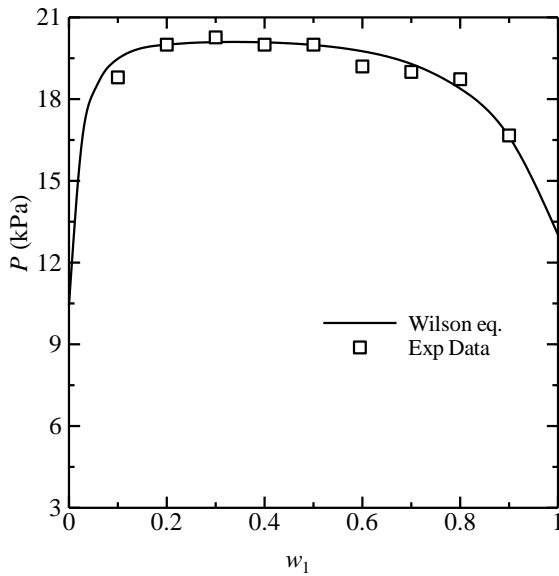


Gambar 3. Perbandingan data tekanan uap ethanol

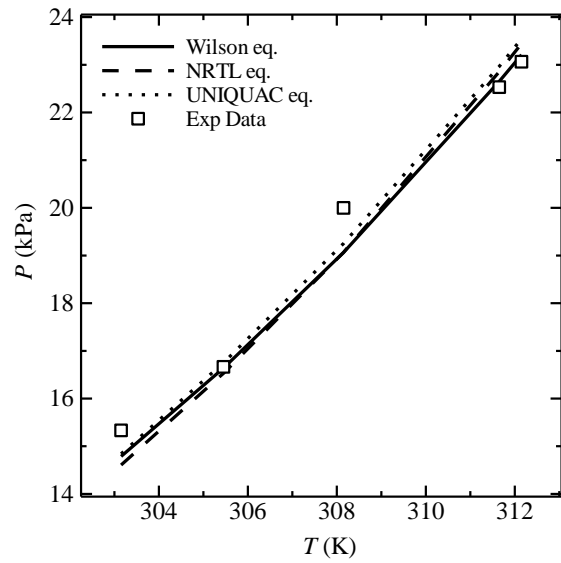


Gambar 4. Perbandingan data tekanan uap campuran ethanol-isooktan

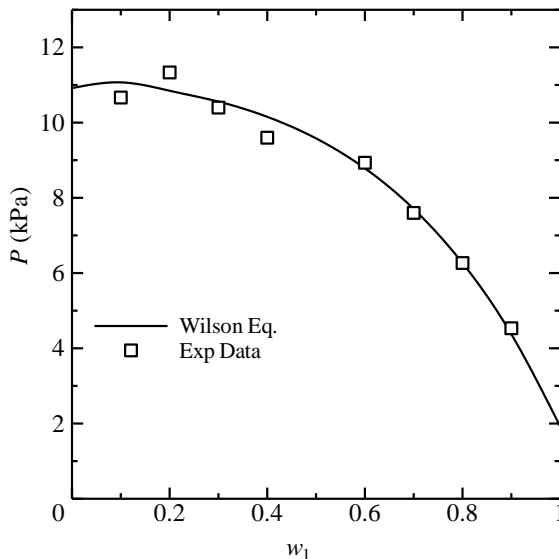
Tekanan uap campuran ethanol(1)-isooktan(2) dan 1-butanol(1)-isooktan(2) pada berbagai komposisi yang diperoleh pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 5-6. Untuk campuran ethanol(1)-isooktan(2) tekanan uap pada awalnya akan meningkat pada konsentrasi 0-0,3% fraksi massa ethanol akan konstan pada konsentrasi 0,3-0,6% fraksi massa ethanol. Dan pada akhirnya akan menurun pada konsentrasi diatas 0,7% fraksi massa ethanol. Untuk campuran 1-butanol(1)-isooktan(2) tekanan uap campuran akan menurun seiring dengan bertambahnya konsentarsi 1-butanol dalam isooktan.



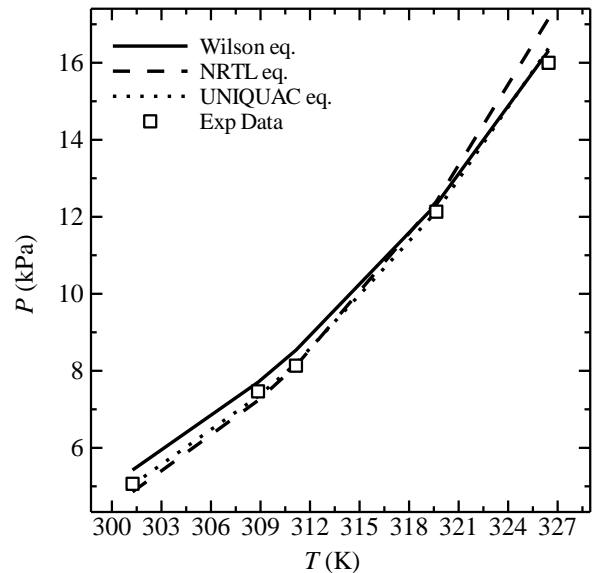
Gambar 5. Tekanan Uap Campuran ethanol(1)-isooktan(2) pada berbagai Konsentrasi Ethanol



Gambar 7. Perbandingan Data Eksperimen dan Korelasi Tekanan Uap ethanol-isooktan



Gambar 6. Tekanan Uap Campuran 1-butanol(1)-isooktan(2) pada berbagai Konsentrasi 1-Butanol



Gambar 8. Perbandingan Data Eksperimen dan Korelasi Tekanan Uap 1-butanol-isooktan

Data eksperimen yang diperoleh dari penelitian ini dikorelasikan dengan menggunakan persamaan koefisien aktifitas model antara lain persamaan Wilson, NRTL, dan UNIQUAC. Perbandingan antara data eksperimen dengan tiga persamaan koefisien aktifitas tersebut ditunjukkan pada Gambar 7-8. Dari gambar tersebut terlihat bahwa tiga persamaan koefisien aktifitas model yang digunakan dapat mengkorelasikan dengan baik data eksperimen untuk sistem ethanol-isooktan dan 1-butanol-isooktan.

Nilai deviasi untuk tiga persamaan dan untuk kedua sistem ditunjukkan pada Tabel 2. Dan untuk parameter interaksi biner untuk kedua sistem ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 2. Perbandingan model yang digunakan

Model	Overall AAD (%)	
	ethanol(1)-isooctane(2)	1-butanol(1)-isooctane(2)
Wilson	3,48	4,19
NRTL	3,29	4,74
UNIQUAC	6,09	4,82

Tabel 3. Perhitungan Parameter Model^a

System	Wilson	NRTL	UNIQUAC
EI	1,630,003	0,285	-363,998
	231,04	8475,26	1469,56
		1231,48	
BI	1951,79	0,182	-213,596
	163,47	8537,47	661,503
		1314,48	

^aEI, ethanol(1)-isooctane(2); BI, 1-butanol(1)-isooctane(2); Parameter model untuk Wilson, a_{12} , a_{21} ; NRTL, a , b_{12} , b_{21} ; UNIQUAC, u_{12} , u_{21}

5. Kesimpulan

Pada penelitian ini ebulliometer yang dikembangkan layak digunakan untuk mengukur tekanan uap untuk liquids murni maupun campuran secara akurat. Peralatan ini digunakan untuk mengukur tekanan uap campuran ethanol-isooktan dan 1-butanol-isooktan. Data eksperimen dapat dikorelasikan dengan baik menggunakan persamaan koefisien aktifitas model antara lain persamaan Wilson, NRTL, dan UNIQUAC.

Daftar Simbol

Huruf

a_{ij}	Parameter untuk Persamaan Wilson Model
b_{ij}	Parameter untuk Persamaan NRTL Model
ΔH_v	Enthalpy Penguapan, J/mol
K	Konstanta Kesetimbangan Uap Cair
N	jumlah mol total, mol
N_l	jumlah mol pada fase liquid, mol
N_g	jumlah mol pada fase uap, mol
P	Tekanan uap, kPa
\bar{P}	Tekanan Parsial, kPa
R	Reflux ratio
	Konstanta Gas, 8,314 J/(mol. K)
T	Suhu, K
u_{ij}	Parameter untuk Persamaan UNIQUAC Model
w	fraksi massa
x	fraksi mol di fase liquid
x^0	komposisi liquid
y	fraksi mol di fase uap
ΔZ_v	Compressibility factor, $Z_g - Z_l$

Superscript

⁰	murni (P_1^0 = tekanan uap komponen 1 murni)
--------------	-------------------------------------------------

Subscript

Cal	nilai perhitungan
Exp	nilai eksperimen
1,2	komponen ke-1,2

Daftar Pustaka

- [1] Pumphrey.J.A, Brand.J.I, Scheller.W.A. (2000). "Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends", *Fuel* 79. 1405-1411.
- [2] Fang.W, Sun.H, Guo.Y, Lin.R. (2005). "Investigation of bubble-point vapor pressures for mixtures of an endothermic hydrocarbon fuel with ethanol", *Fuel* 84. 825–831.
- [3] French.R, Malone.P . (2005). "Phase equilibria of ethanol fuel blends", *Fluid Phase Equilib.* 228–229 27–40.
- [4] Hatzioannidis. I, Voutsas. C. E, Lois. E, Tassios. P.D. (1998). "Measurement and Prediction of Reid Vapor Pressure of Gasoline in the Presence of Additives". *J. Chem. Eng. Data.* 43.386-392.
- [5] Cottrell, F.G. (1919). "On the determination of boiling points of solutions". *J. Am. Chem. Soc.* 41. 721-729.
- [6] Rogalski. M, Malanowski. S. (1980) "Ebulliometer Modified for The Accurate Determination of Vapor Liquid Equilibrium". *Fluid Phase Equilib.* 5. 97-112.
- [7] Li.H, Han.S, Teng.Y. (1995). "Bubble points measurement for system chloroform-ethanol-benzene by inclined ebulliometer". *Fluid Phase Equilib.* 113. 185-195.
- [8] Antoine. (1888). C. C. R. 107. 681,
- [9] Wagner. W. (1977) "A New Correlation Method Thermodynamic Data Applied to the Vapor Pressure Curve of Argon, Nitrogen, and Water. J. T. R. Watson (trans. and ed.). IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre, London.
- [10] Fang, W., Lei, Q. (2003). "Continuous thermodynamic correlation and calculation of vapor pressure and vapor–liquid equilibrium constant of hydrocarbon fuel fractions". *Fluid Phase Equilib.* 213, 125-138.
- [11] Poling, B.E, Prausnitz, J.M., dan O'Connell, J.P. (2001). "The Properties of Gases and Liquids, 5th edition". Singapore: McGraw-Hill International Editions,
- [12] Golubkov.I, A. Hull, B. Kronberg, J. Van Stam. (2005). "Alternative Fuel for Conventional Spark Ignition Engines based on a standard Gasoline, Ethanol and other Oxygenates". *IJER.* 7. 203-214.

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM TERNARY SYSTEM FOR WATER + PROPANOIC ACID + METHYL ETHYL KETONE

Endarto Y Wardhono

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Untirta-Banten
Jl Jendral Sudirman km 3 Cilegon - Banten
endarto_96@yahoo.co.id

Abstrak

Dara kesetimbangan cair-cair sistem terner campuran water + propanoic acid + methyl ethyl ketone diperoleh dari percobaan pada suhu 27, 35, 45 °C dan dengan cara prediksi menggunakan simulasi komputer dengan metoda equal area rule (EAR). Metoda ini digunakan untuk menentukan komposisi kesetimbangan fasa dari campuran liquid. Diagram kesetimbangan fasa yang diperoleh digambarkan pada kurva kelarutan tiga komponen dan garis tie line berdasarkan model persamaan NRTL dan UNIQUAC. Parameter model persamaan termodinamikanya diperoleh dengan metoda fitting terhadap data percobaan. Tingkat akurasi hasil perhitungan yang diperoleh kedua persamaan dibandingkan dengan data percobaan berdasarkan % RMSD-nya. Dimana persen deviasi terkecil 0.53 % dengan model persamaan NRTL dan 1.20 % untuk persamaan UNIQUAC percobaan yang berlangsung pada suhu kamar.

Kata Kunci : kesetimbangan cair-cair, equal area rule, NRTL, UNIQUAC

Abstract

Liquid-liquid equilibrium (LLE) data for the water + propanoic acid + methyl ethyl ketone ternary system were determined by experimentally at temperatures of 27, 35, 45 °C and simulation using computer program, in which the equal-area rule (EAR) method is used for calculating phase equilibrium of systems. Complete phase diagrams were obtained by determining the solubility curve and the tie lines. NRTL and UNIQUAC equations are fitted the experimental data. The comparison two models were compared with the values of the average rmsd phase composition error. However, the calculated values based on the NRTL model were found to be better than those based on the UNIQUAC model. The rmsd relative error in the solute distribution ratio was 0.53 % for NRTL as compared to 1.20 % for UNIQUAC at ambient temperature.

Keyword : liquid-liquid equilibrium, equal area rule, NRTL, UNIQUAC

1. Pendahuluan

Data-data kuantitatif tentang sifat kesetimbangan fase dari campuran fluida merupakan masalah yang sangat penting dalam termodinamika. Penentuan data-data tersebut dapat diperoleh melalui eksperimen campuran fluida tertentu pada kondisi operasi yang dikehendaki. Ketersediaan data eksperimen sering tidak memadai, baik untuk jenis sistem fluida maupun rentang operasinya. Methyl ethyl ketone (MEK) banyak digunakan sebagai agents untuk proses ekstraksi propanoic acid dari larutannya. Diagram kelarutan dari sistem ternar biasanya dianalisa menggunakan tie lines dan kurva binodal. Data diagram kesetimbangan sistem terner sangat penting untuk memahami sifat-sifat dari pelarut pada proses ekstraksi.

Equal area rule (EAR) yang dikembangkan oleh Eubank 1995, adalah suatu metode yang digunakan untuk menghitung dan memperkirakan kesetimbangan fase dari campuran cair-cair

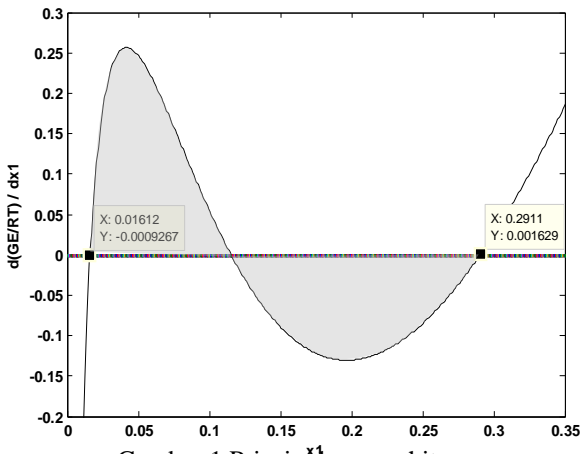
sistem terner. Metoda ini merupakan penyempurnaan dari semua metoda yang ada sebelumnya, dan memberikan hasil jauh lebih baik di jika ditinjau berdasarkan akurasi, kecepatan dan waktu iterasinya.

Endarto dan Kuswandi (2008) melakukan simulasi menggunakan metoda EAR untuk memprediksikan komposisi kesetimbangan cair-cair terner tipe 1 dan tipe 2 dari berbagai campuran dengan data korelasi yang sudah dipublikasikan sebelumnya menunjukkan hasil metoda EAR memberikan tingkat akurasi yang sangat baik bila di tinjau dari % RMSD-nya. Oleh karena itu tujuan dari penelitian ini adalah melakukan percobaan untuk menghasilkan data-data kesetimbangan cair-cair sistem terner dari campuran water + propanoic acid + MEK pada suhu 27, 35, 45 °C. Data korelasi diperoleh dengan cara fitting dari data percobaan yang akan digunakan sebagai acuan untuk melakukan simulasi dalam memperkirakan komposisi diagram

kesetimbangan fasa dari campuran menggunakan metoda EAR.

2. Teori Dasar

Kesetimbangan termodinamika adalah terdistribusinya komponen dalam semua fasa pada harga potensial kimia (μ) tertentu. Perhitungan kesetimbangan fase pada dasarnya bertujuan untuk menentukan komposisi setiap komponen dalam fase-fase kesetimbangan. Kondisi kesetimbangan yang sebenarnya terjadi jika dan hanya jika energi Gibbs pencampuran (*Gibbs energy of mixing*), $\Delta_m G$ atau ΔG , memiliki nilai minimum. Teknik yang menggunakan *Gibbs energy minimization* untuk menyelesaikan masalah kesetimbangan di klasifikasikan menjadi dua metode utama, garis tangen dan metoda luasan. Metoda yang menggunakan equal area rule (EAR) ditunjukkan pada gambar 1, merupakan pengembangan dari kriteria garis tangen yang dimodifikasi lebih sederhana dengan mengkonstruksikan luasan yang sama yang dibentuk dari turunan total energi Gibbs terhadap komposisinya tanpa memperhatikan derivative continuitynya. Prinsip dasarnya adalah apabila kurva energi Gibbs pencampuran yang dibentuk oleh garis horizontal melalui *trace of subcritical isotherm* memberikan luasan *van der waals loop* yang sama pada daerah diatas dan dibawah garis horizontal.



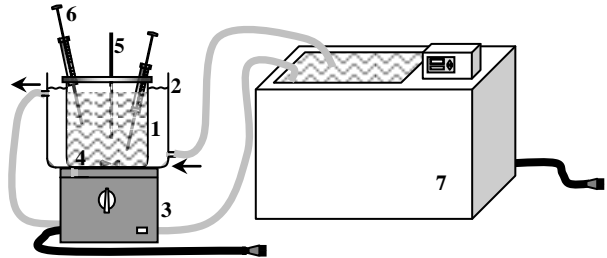
Gambar 1 Prinsip dasar perhitungan kesetimbangan dengan metoda EAR

Dimana *volume root* terendah menunjukkan *saturated liquid*, *volume root* tertinggi adalah *saturated vapor*, sedangkan *root* ditengah secara mekanis merupakan area yang tidak stabil sehingga dihilangkan.

3. Metodologi

Penelitian kesetimbangan cair-cair sistem terner ini dilakukan dengan cara melakukan percobaan untuk memprediksikan komposisi kesetimbangan sistem terner campuran water + propanoic acid + methyl ethyl ketone dengan

menggunakan peralatan bejana kesetimbangan berjaket yang dialiri sirkulasi air untuk menjaga agar suhu sistem konstan. Model parameter kesetimbangan menggunakan 2 model persamaan yaitu NRTL dan UNIQUAC.



Gambar 2 Rangkaian peralatan percobaan (1) beaker glass, (2) water bath, (3) hot plate, (4) magnetic stirer, (5) thermometer, (6) jarum spinal, (7) thermostat

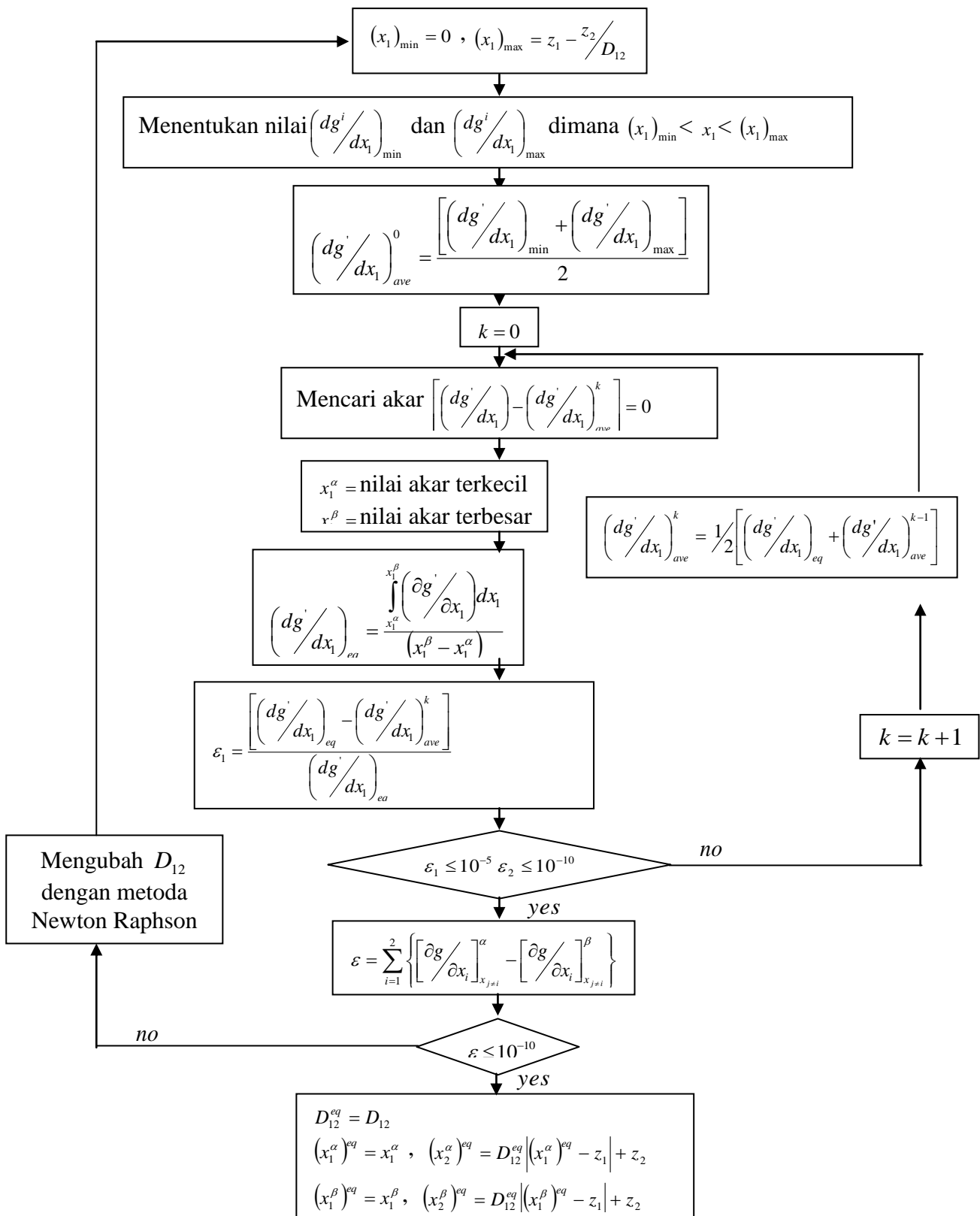
Komposisi kesetimbangan fase ditentukan dengan menggunakan analisa gas kromatografi. Data kesetimbangan yang diperoleh digunakan untuk membuat diagraf kelarutan sistem terner dan garis *tie lines* dari kurva *binodals*. Memembuat program perhitungan menggunakan perangkat PC (*Personal Computer*) dimana untuk menyelesaikan algoritma perhitungan menggunakan bahasa pemrograman *Matlab*® dan perhitungan %RMSD dikerjakan dengan *Microsoft Excel*®, flowchart algoritmanya ditunjukkan pada gambar 3.

4. Hasil dan Pembahasan

Hasil analisa GC dari perhitungan komposisi kesetimbangan fase dari campuran yang tidak saling larut pada beberapa rentang suhu percobaan 27, 35, 45 °C ditunjukkan pada tabel 1. Dimana lapisan cairan bagian atas adalah fase ekstrak (α) dan lapisan bawah fasa rafinat (β).

Tabel 1 Hasil analisa GC dari percobaan LLE dari campuran water + propanoic acid + MEK

suhu 27 °C					
fase ekstrak (α)			fase rafinat (β)		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
41.60	1.70	56.70	91.50	0.40	8.10
46.10	3.30	50.60	91.20	0.70	8.10
52.40	4.70	42.90	90.30	1.00	8.70
58.60	5.40	36.00	88.90	1.70	9.40
suhu 35 °C					
40.20	1.60	58.20	92.90	0.30	6.80
48.40	4.00	47.60	91.90	0.80	7.30
51.70	5.10	43.20	91.20	1.10	7.70
56.30	5.50	38.20	90.50	1.50	8.00
61.80	5.70	32.50	89.40	1.90	8.70
suhu 45 °C					
41.80	1.90	56.30	93.30	0.40	6.30
45.80	3.30	50.90	93.00	0.60	6.40
50.50	4.70	44.80	92.30	1.00	6.70
56.70	5.50	37.80	91.20	1.40	7.40
61.80	5.90	32.30	90.20	1.80	8.00



Gambar.3. Diagram alir prediksi LLE dengan equal area rule

Data korelasi dari model persamaan NRTL dan UNIQUAC diperoleh dengan cara fitting dari data percobaan untuk masing-masing suhu menggunakan software solver dari *Microsoft Excel*. Nilai nonrandom parameter persamaan NRTL ditetapkan $\alpha = 0.2$, dari hasil optimisasi diperoleh ditunjukkan pada tabel 2 dibawah ini.

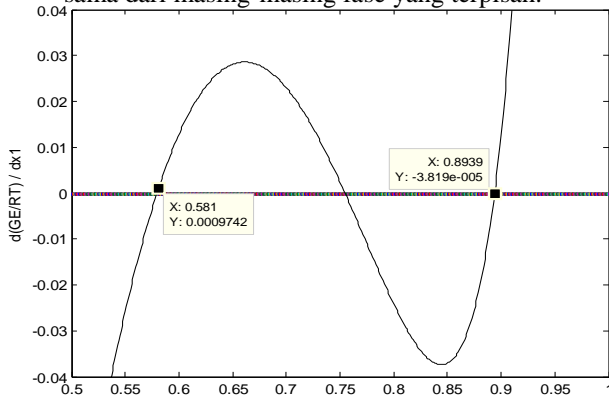
Tabel 2 Hasil optimisasi parameter model persamaan NRTL dari LLE sistem terner campuran water + propanoic acid + MEK

t / °C	i-j	A _{ij}	A _{ji}
27	1-2	1484.5	-657.54
	1-3	1204.1	117.57
	2-3	-524.73	535.34
35	1-2	1570.18	-757.18
	1-3	1269.8	138.6
	2-3	-374.7	72.29
45	1-2	1686.8	-790.66
	1-3	1329.7	111.06
	2-3	-355.17	137.27

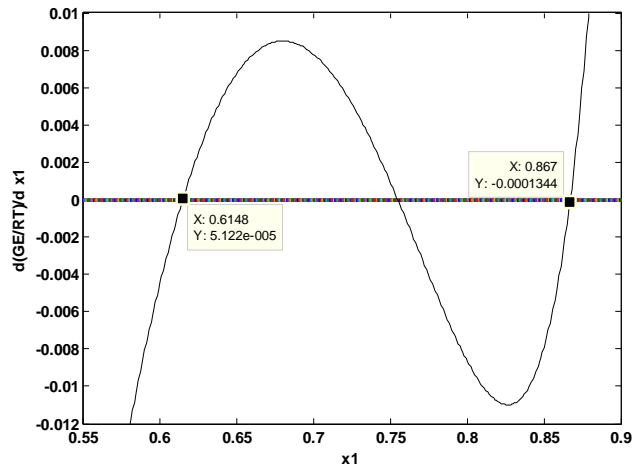
Tabel 3 Hasil optimisasi parameter model persamaan UNIQUAC dari LLE sistem terner campuran water + propanoic acid + MEK

t / °C	i-j	A _{ij}	A _{ji}
27	1-2	120.14	-142.34
	1-3	1.48	328.64
	2-3	91.94	-145.14
35	1-2	209.14	-155.44
	1-3	20.7	309.36
	2-3	192.44	-248.92
45	1-2	224.67	-207.78
	1-3	35.09	296.15
	2-3	87.45	-249.39

Perhitungan komposisi kesetimbangan dengan metoda EAR didasarkan pada bagaimana menentukan volume *saturated phase* dari persamaan keadaan. Pada keadaan setimbang kurva energi Gibbs yang dibentuk oleh garis horizontal melalui *trace of subcritical isotherm* memberikan luasan *van der waals loop* yang sama dari masing-masing fase yang terpisah.



Gambar 4 Contoh hasil perhitungan komposisi tie line pada suhu 27 °C model persamaan NRTL



Gambar 5 Contoh hasil perhitungan komposisi tie line pada suhu 27 °C model persamaan UNIQUAC

Hasil simulasi dengan metoda EAR ditunjukkan pada Gambar 4 dan 5. Akurasi hasil perhitungan komposisi *tie line* pada suhu 27 °C dengan model persamaan NRTL dan UNIQUAC jika dibandingkan dengan data hasil percobaan ditunjukkan pada tabel 4 sebagai berikut :

Tabel 4 perbandingan hasil simulasi penentuan komposisi tie line dengan data percobaan

data percobaan		NRTL		UNIQUAC	
x_1^α	x_1^β	x_1^α	x_1^β	x_1^α	x_1^β
0.586	0.889	0.581	0.893	0.614	0.867

Hasil perhitungan LLE dengan simulasi metoda EAR model persamaan NRTL dan UNIQUAC ditunjukkan pada tabel 5 dan 6 berikut;

Tabel 5 Data hasil simulasi LLE dengan metoda EAR model persamaan NRTL sistem water + propanoic acid + methyl ethyl ketone

Data percobaan suhu 27 °C					
fase ekstrak (α)			fase rafinat (β)		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
42.11	1.66	56.23	91.6	0.42	7.98
47.41	3.23	49.36	91.22	0.69	8.09
53.47	4.6	41.92	90.56	0.97	8.48
58.17	5.45	36.38	89.34	1.65	9.01
Data percobaan suhu 35 °C					
40.69	1.56	57.72	93.00	0.32	6.70
49.78	3.92	46.43	91.92	0.79	7.29
52.76	4.99	42.21	91.46	1.07	7.51
55.89	5.55	38.60	90.95	1.46	7.67
62.56	5.57	32.23	89.50	2.00	8.57
Data percobaan suhu 45 °C					
42.31	1.86	55.83	93.40	0.42	6.21
47.10	3.23	49.65	93.02	0.59	6.39
51.53	4.60	43.78	92.57	0.97	6.53
56.28	5.55	38.20	91.65	1.36	7.09
61.35	5.95	32.64	90.65	1.75	7.67

Tabel 6 Data hasil simulasi LLE dengan metoda EAR model persamaan UNIQUAC sistem water + propanoic acid + methyl ethyl ketone.

suhu 27 °C					
fase ekstrak (α)			fase rafinat (β)		
x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃
41.41	1.68	56.91	91.4	0.43	8.17
47.81	3.21	48.98	90.42	0.74	8.84
55.79	4.39	39.82	88.79	1.12	10.09
61.48	5.02	33.21	86.67	1.96	11.36
suhu 35 °C					
40.02	1.58	58.42	92.80	0.32	6.86
50.20	3.89	46.08	91.11	0.85	7.97
55.04	4.76	40.10	89.67	1.23	8.93
59.35	5.11	35.24	88.24	1.73	9.67
61.52	5.63	32.62	89.30	2.04	8.78
suhu 45 °C					
41.61	1.88	56.51	93.20	0.43	6.35
47.50	3.21	49.27	92.20	0.63	6.98
53.77	4.39	41.58	90.76	1.12	7.77
59.77	5.11	34.87	88.92	1.61	8.94
65.14	5.48	29.80	87.95	2.08	9.67

Kelebihan dari metoda EAR adalah memberikan algoritma perhitungan yang sederhana dan waktu iterasi yang relative cepat ± 5 menit jika dibandingkan dengan metoda yang ada sebelumnya. Hasil perhitungan kesetimbangan sistem terner berdasarkan tingkat akurasi jika dibandingkan dengan data percobaan dari masing-masing model persamaan ditunjukkan pada table 7.

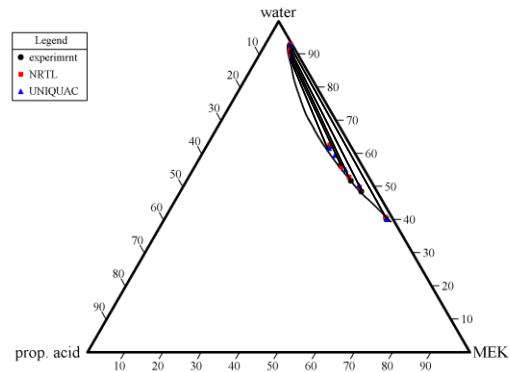
Tabel 7 Tingkat akurasi hasil perhitungan kesetimbangan cair-cair terner campuran water + propanoic acid + methyl ethyl ketone.

t / °C	%RMSD	
	NRTL	UNIQUAC
27	0.53	1.20
35	0.59	1.32
45	0.63	1.42

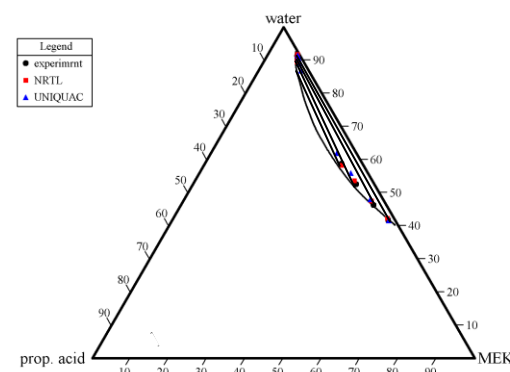
Secara keseluruhan dari hasil perhitungan yang diperoleh menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan yang cukup signifikan dari masing-masing model persamaan pada masing-masing suhu. Persamaan NRTL memberikan hasil yang lebih baik jika dibanding dengan persamaan UNIQUAC. Tingkat akurasi hasil perhitungan berdasarkan % RMSD terhadap data hasil percobaan Untuk persamaan NRTL suhu 27 °C % RMSD terkecil sebesar 0,53 %.

Diagram kesetimbangan fase adalah suatu kurva yang mencatat pengaruh suhu, tekanan, komposisi dan jumlah fase yang ada dalam suatu sistem kesetimbangan. Jumlah dan jenis fase yang ada pada beberapa kondisi tergantung dari jenis dan sifat senyawa organik yang ada didalamnya. Bila kondisi tekanan konstan, atau efek tekanan dapat diabaikan, maka

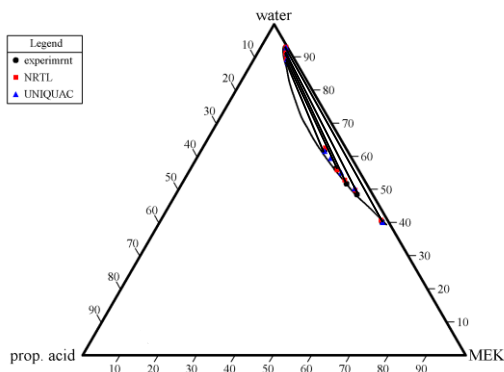
kesetimbangan cair-cair sistem biner dapat lebih mudah digambarkan dalam suatu diagram kelarutan, yaitu plot antara T vs x₁. Kurva-kurva binodal yang ada menunjukkan adanya komposisi-komposisi dari fase yang timbul bersamaan. Komposisi pada campuran tiga komponen atau sistem terner ditampilkan dalam bentuk diagram segitiga sama sisi dengan satuan tinggi yang *equivalent* dengan jumlah komposisinya. Komposisi masing-masing fase dalam kesetimbangan dihubungkan dengan suatu garis yang disebut dengan *tie lines* atau *connodals*. Sistem terner tipe satu memiliki satu pasang zat yang tidak saling larut (*immiscible*) dan dua pasang zat yang saling larut (*miscible*). Untuk kesetimbangan sistem terner dari campuran water + propanoic acid + methyl ethyl ketone merupakan sistem tipe satu. Diagram kesetimbangan pada masing-masing suhu ditunjukkan pada gambar 6-8.



Gambar 6 Diagram kestimbangan sistem terner 1 campuran water (1)-propanoic acid (2)-methyl ethyl ketone (3) suhu 27 °C



Gambar 7 Diagram kestimbangan sistem terner 1 campuran water (1)-propanoic acid (2)-methyl ethyl ketone (3) suhu 35 °C



Gambar 8 Diagram kestimbangan sistem terner 1 campuran water (1)-propanoic acid (2)-methyl ethyl ketone (3) suhu 35 °C

5. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian kesetimbangan cair-cair untuk system terner dari campuran water (1)-propanoic acid (2)-methyl ethyl ketone (3) adalah sebagai berikut :

1. Secara keseluruhan tingkat akurasi dari masing-masing model persamaan termodinamika berdasarkan % RMSD-nya tidak memberikan perbedaan yang cukup signifikan
2. Model persamaan NRTL memberikan hasil yang lebih baik di jika dibanding dengan persamaan UNIQUAC dengan total waktu iterasi ± 5 menit untuk sekali perhitungan titik-titik kesetimbangannya. jam.
3. Hasil perhitungan dengan tingkat kesalahan terkecil ditunjukkan pada suhu 27 °C menggunakan model persamaan NRTL sebesar 0,53 %, dan % kesalahan terbesar 1.42 % diperoleh pada suhu 45 °C model persamaan UNIQUAC.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih terhadap semua pihak yang telah membantu penyelesaian penelitian ini, semoga kerja sama kita selama ini dapat berlanjut dimasa yang akan datang dan apa yang telah kita hasilkan dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan di Indonesia

Daftar Simbol

- α = fase ekstrak
- β = fase rafinat
- T = suhu operasi
- x = fraksi mol komponen
- μ = potensial kimia
- P = tekanan

Daftar Pustaka

Daftar Pustaka ditulis sesuai urutan abjad dengan diberi nomor <10 pt>

1. Eubank, P.T , Nishawn S.M. Hanif, J.F. dan Kenneth R. H, **1995** "Equal Area Rule Methods for Ternary Systems", *Industrial Engineering and Chemical Research* Vol 34, hal 4562-4570.
2. Eubank, P.T , Elhassan, A.E., dan Maria A.B, Wallace B.W, **1992** "Area Method for Prediction of Fluid-Phase Equilibria" *Industrial Engineering and Chemical Research*, Vol 31 , hal 942-949.
3. Eubank, P.T and Hall, K, **1995** "Equal Area Rule dan Algorithm for Determining Phase Composition" , *AIChE Journal*, Vol 41, hal 924 – 927
4. Eubank, P.T, Shyu, G.S, Nishawn S. M. Hanif, J.F dan Kenneth R.H, **1996** "Maximum Partial Equal Area Rule Methods for Phase Equilibrium Calculations", *Industrial Engineering and Chemical Research* Vol 35, hal 4348-4353.
5. Ming Y, Robert S , Mohammad K. dan Ensheng Z, **2000** "A Highly Convergent Algorithm for Phase Equilibria Calculations of Ternary Polymer/Solvent Systems Using an Equal-Area Rule Method", *Industrial Engineering and Chemical Research*, Vol 39, hal 3932-3937.
6. Sorensen, J.M dan Arlt, W, **1980** "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection: Ternary and Quarternary System", *DECHEMA*, Vol. V, Part 2-3, Frankfurt-Germany.
7. Wardhono, Endarto Yudi dan Kuswandi, prediksi kesetimbangan cair-cair untuk sistem terner tipe satu dan tipe dua dengan area method dan equal area rule, thesis , ITS Surabaya 2008

MINIMUM MISCIBILITY PRESSURE ESTIMATION IN ENHANCED OIL RECOVERY BY THE MULTIPLE MIXING CELL METHOD

Tjokorde Walmiki Samadhi

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri ITB

Gedung Labtek X, Jl. Ganesha 10, Bandung 40132

Telp. (022)-2500989, Fax (022)-2501438, e-mail: twsamadhi@che.itb.ac.id

Abstract

A key engineering data in the design of miscible gas flooding enhanced oil recovery (EOR) system is the minimum miscibility pressure (MMP) of the injection gas. While the slim tube method is recognized as a reliable MMP measurement method, it is also time-consuming and expensive. This paper discusses the estimation of MMP using the multiple-mixing-cell (MMC) computation method, whereby the slim tube apparatus is represented by a series of equilibrium mixing-flashing cells. MMC calculations have been undertaken for simple CH_4 - C_3H_8 - $nC_{10}H_{22}$ and CH_4 - nC_4H_{10} - $nC_{10}H_{22}$ ternary system using the Peng-Robinson equation of state with and without the binary interaction term. Using no binary interaction parameters produces an MMP prediction with a good accuracy for the CH_4 - C_3H_8 - $nC_{10}H_{22}$ system. Incorporation of the binary interaction term reduces the MMP prediction accuracy, possibly due to the binary interaction parameters being not optimized for modeling the critical region behavior. The MMC method has also identified different miscibility development mechanisms. The CH_4 - C_3H_8 - $nC_{10}H_{22}$ represents EOR based on the condensing gas drive mechanism, while the CH_4 - nC_4H_{10} - $nC_{10}H_{22}$ is controlled by the vaporizing gas drive mechanism.

Keywords: miscible gas flooding, minimum miscibility pressure, multiple-mixing-cell

Introduction

With the increasing scarcity of new major oilfields, improvement of recovery from old fields by enhanced oil recovery (EOR) techniques is becoming increasingly attractive. One of the conventional methods of EOR involves the injection of a gas (CO_2 , methane and N_2 being the common gases for this purpose) at a reservoir pressure sufficiently high to produce miscibility of the advancing injection gas in the trapped crude oil. This method, called the miscible gas flooding, is based on the dramatic reduction in crude oil viscosity and rock-oil interfacial tension at the multiple-contact gas miscibility pressure. This threshold pressure is called the minimum miscibility pressure (MMP), and is a key engineering data in the design of miscible gas flooding EOR systems (Jessen et.al., 1998).

The currently accepted method of MMP determination is via the slim tube experimental method (Dong et.al., 2001). In this method, a long coiled tube packed with sand or glass beads is initially filled with the crude oil of interest. Gas at prescribed temperature, pressure and volume is injected into one end of the tube, and the oil displaced on the other end is collected. The MMP is then defined as the minimum pressure at which

95 %-volume of oil is displaced by a total injected gas volume of 1.2 times the pore volume of the tube (Zhao et.al, 2006).

The slim tube method is regarded as accurate, but it is also time-consuming and costly. In an effort to develop a more economical approach to MMP determination, various computational methods have been proposed. Among these, the multiple-mixing-cell (MMC) method (Metcalfe et.al., 1973) is regarded as prospective, due to its relative simplicity.

This paper discusses the mechanism of gas miscibility development in enhanced oil recovery, and examples of MMP calculation of two simple ternary systems representing two different miscibility development mechanisms.

Theoretical Background

In the MMC model, the slim tube is discretized into a series of equilibrium mixing cells (see Figure 1). Oil is initially uniformly distributed throughout all the cells. Injection gas is introduced as discrete pulses into the first mixing cell. A series of P-T flash calculation is then performed as the gas and liquid phases mix and equilibrate. Fluid volume in excess to the individual cell volume is then transferred to the

next cell, with the flashed vapor phase having the higher priority in the fluid partitioning and transferring.

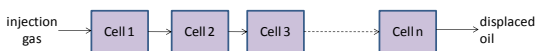


Figure 1. Multiple-mixing-cell model for the displacement of oil by gas

One pulse of injection gas represents one cell-to-cell batch calculation, and the batch calculation is repeated until all of the key tie lines of the vapor-liquid system are identified. For a ternary system, these tie lines consist of:

- initial tie line, which intersects the initial oil composition
- injection tie line, which intersects the injection gas composition

The above calculations are undertaken at varied total pressure, and the MMP is defined as the lowest pressure at which any of the above tie lines becomes critical, i.e. its length becomes zero (Zhao et.al., 2006).

By representing the slim tube measurement as a series of equilibrium mixing cells, the fundamental problem of MMP calculation is reduced to the proper selection of the thermodynamic equation of state describing the PVT properties of the vapor and liquid phases in the cells.

Methodology

The MMC calculation package was developed using the Intel Fortran language on Microsoft Windows platform. The package consists of several primary modules, including main menu for the definition of calculation parameters and handling of calculation results, cell-to-cell batch calculation, P-T flash calculation, and vapor-liquid equilibrium constants calculation.

The equation of state used in this work is the familiar Peng-Robinson cubic model. Two calculation modes were tried, namely without and with the inclusion of binary interaction terms in the equation of state. Without the binary interaction term, the equation of state effectively uses pure-component parameters only. This approach therefore focuses on the purely predictive capability of the equation of state. With the binary interaction term included in the calculation, the correlative aspect of the equation of state is included as well. This is due to the strictly empirical nature of the binary interaction parameter k_{ij} in the Peng-Robinson equation of state.

The ternary systems discussed in this paper are:

1. oil consisting of pure $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, displaced by a gas mixture of 85 %-mol CH_4 and 15 %-mol C_3H_8 at 310.93 K (Bette et.al., 1991)
2. oil consisting of 50 %-mol $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ and 50 %-mol $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, displaced by pure CH_4 at 344.0 K (Zhao et.al., 2006)

The binary interaction parameters k_{ij} are taken from published literature (Danesh, 1998), and are listed in Table 1.

Table 1. Binary Interaction Parameters for the Peng-Robinson Equation of State (Danesh, 1998)

No	Binary pair	k_{ij}
1	$\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$	0.014
2	$\text{CH}_4\text{-}n\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.013
3	$\text{CH}_4\text{-}n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0.050
4	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-}n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0.020
5	$n\text{C}_4\text{H}_{10}\text{-}n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0.001

Results and Discussion

The MMC calculation produces compositional path data, which indicate the overall fluid mixture, and equilibrium vapor phase and liquid phase composition along the series of mixing cells. Figure 2 is an example of the compositional path of the overall fluid mixture for the $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-}n\text{C}_{10}$ system at a total pressure of 200 bar, using non-zero k_{ij} . The key tie lines are indicated in the graph.

For each pressure, the lengths of all tie lines obtained in the cell-to-cell calculations are recorded. Figure 3 is an example of the tie line length profile for the $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-}n\text{C}_{10}$ system at 200 bar. Constant-length zones observed in the graph are associated with injection (at lower cell numbers) and initial (at higher cell numbers) tie lines. These zones represent key tie lines for the system.

As the MMC calculation is repeated for several increasing total pressures, lengths of key tie lines are plotted against total pressures. When the length of any of the key tie lines is sufficiently close to zero, the calculation is stopped. The MMP is then estimated by extrapolation. Figure 4.a and 4.b present the key tie line lengths as functions of pressure for the $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-}n\text{C}_{10}$ and $\text{C}_1\text{-}n\text{C}_4\text{-}n\text{C}_{10}$ system, respectively.

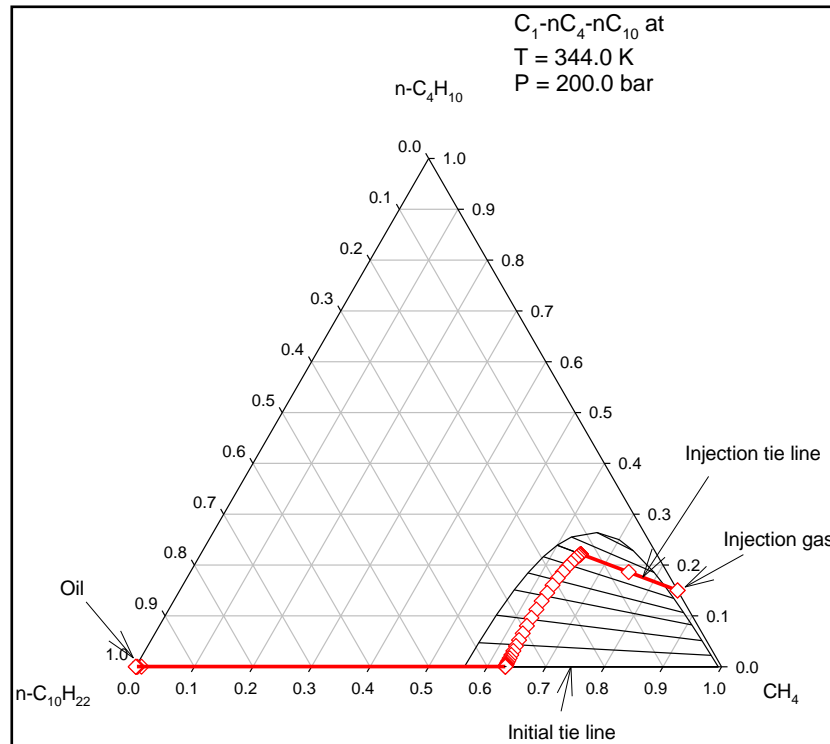


Figure 2. An example of the compositional path generated by the MMC calculation: C_1 - C_3 - nC_{10} ternary system at 310.93 K and 200 bar, using non-zero k_{ij}

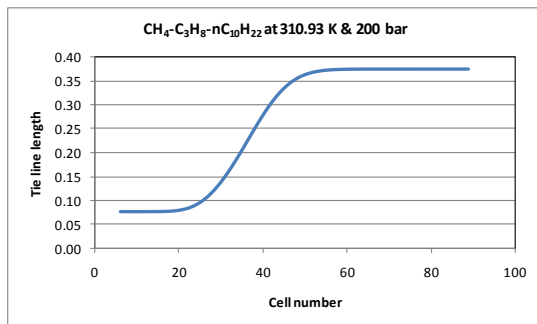


Figure 3. An example of tie line length profile generated by the MMC calculation: C_1 - C_3 - nC_{10} ternary system at 310.93 K and 200 bar, using non-zero k_{ij}

The two ternary systems represent two different gas miscibility development mechanisms. The miscibility development in the C_1 - C_3 - C_{10} system follows the Condensing Gas

Drive Mechanism (CGDM) (Neau et al., 1996). In this mechanism, an injection gas that is relatively rich in intermediate component (in this case, the injection gas is a mixture of 85 %-mol CH_4 and 15 %-mol C_3H_8) is contacted with an oil that is relatively lean in intermediate component. Upon repeated contact with the advancing gas, which is analogous to a co-current extraction process, the intermediate component condenses out from the gas so that the oil becomes enriched in intermediate component.

In the C_1 - C_4 - C_{10} system, a lean injection gas (in this case pure CH_4) is contacted with an oil that is relatively rich in intermediate component. As the gas pulse advances along the cells, the intermediate component vaporizes from the oil into the gas phase. Thus, as the mixing and flashing calculations advances along the cells, the composition of the gas approaches that of the oil. This displacement mechanism is called the Vaporizing Gas Drive Mechanism (VGDM)..

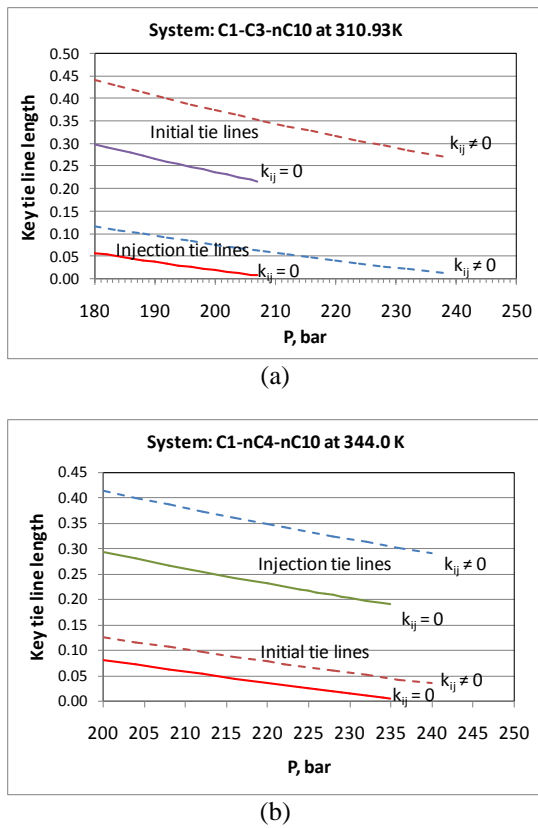


Figure 4. Key tie line lengths vs. pressure: (a) C₁-C₃-nC₁₀ at 310.93K (b) C₁-nC₄-nC₁₀ at 344.0 K

Figure 5 is a schematic representation of the ternary CGDM and VGDM systems. At MMP, the line connecting vapor and liquid compositions lie completely outside of the 2-phase envelope, implying that the vapor and liquid phases are miscible at any proportion.

By extrapolating the critical tie line (tie line with the shortest length) length in Figure 4 to zero, MMP values of both ternary systems may be estimated. These are compiled in Table 2. The MMP prediction for the C₁-C₃-nC₁₀ system using zero binary interaction parameters agrees well with the experimental MMP value of 206.9 bar (Bette et.al., 1991).

It turned out that incorporating the binary interaction parameters increases the calculated MMP value to more than 10% higher than the experimental value. This is somewhat surprising, since the binary interaction term is generally regarded as a ‘fudge factor’ which serves to correct any inaccuracy produced by using only pure-component parameters in a more or less empirical manner. A plausible explanation would be that the published k_{ij} values were not optimized with respect to the PVT and compositional

behavior in the vicinity of the critical region of each binary pair.

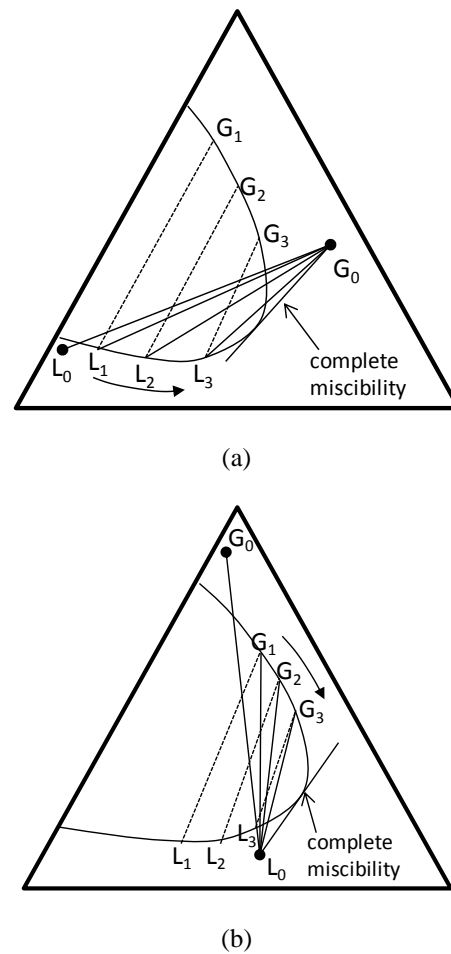


Figure 5. Gas-oil miscibility development mechanism: (a) Condensing gas drive (b) Vaporizing gas drive (Neau et.al., 1996)

Table 2. MMP Values Predicted by using Peng-Robinson cubic equation of state

	System	T, K	binary interaction term	MMP, bar
1	Oil: 100% n-C ₁₀ H ₂₂ Gas: 85% CH ₄ + 15% C ₃ H ₈	310.93	excluded	211.5
2	Oil: 100% n-C ₁₀ H ₂₂ Gas: 85% CH ₄ + 15% C ₃ H ₈	310.93	included	246.0

3	Oil: 50% nC ₄ H ₁₀ + 50% n- C ₁₀ H ₂₂ Gas: 100% CH ₄	344.00	excluded	237.0
4	Oil: 50% nC ₄ H ₁₀ - 50% n- C ₁₀ H ₂₂ Gas: 100% CH ₄	344.00	included	254.0

Conclusions

- The multiple-mixing-cell calculation is a viable method for the estimation of MMP of relatively simple model ternary homologous alkane systems, using the Peng-Robinson equation of state to calculate the equilibrium composition and volumetric properties of the oil and vapor phases.
- The incorporation of binary interaction terms in the equation of state increases the predicted MMP, which also reduces the accuracy of the prediction. This is hypothesized to be due to the binary interaction parameters being not optimized to model the PVT and compositional behavior near the critical region of each binary pair.
- The C₁-C₃-nC₁₀ and C₁-nC₄-nC₁₀ systems represent different mechanism of miscibility development: the C₁-C₃-nC₁₀ exhibits the Condensing Gas Drive mechanism (CGDM), while the C₁-nC₄-nC₁₀ follows the Vaporizing Gas Drive mechanism (VGDM).

References

[1] Bette, S., Hartman, K.J., and Heinemann, R.F. (1991), "Compositional Modeling of Interfacial Tension Effects in Miscible Displacement Processes", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 6, pp. 1-14.

[2] Danesh, A., (1998), "PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids", Elsevier, Amsterdam, p.360.

[3] Dong, M., Huang, S., Dyer, S.B., and Mourits, F.M., (2001), "A Comparison of CO₂ Minimum Miscibility Pressure Determination for Weyburn Crude Oil", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 31, pp.13-22.

[4] Jessen, K., Michelsen, M.L., and Stenby, E.H., (1998), "Global Approach for Calculation of Minimum Miscibility Pressure", *Fluid Phase Equilibria*, 153, pp.251-263.

[5] Metcalfe, R.S., Fussel, D.D., and Shelton, J.L., (1973), "A Multicell Equilibrium Separation Model for the Study of Multiple Contact Miscibility in Rich Gas Drives", *SPE Journal*, pp. 147-155.

[6] Neau, E., Avaullee, L., and Jaubert, J.N. (1996), "A New Algorithm for Enhanced Oil Recovery Calculations", *Fluid Phase Equilibria*, 117, pp.265-272.

[7] Zhao, G., Adidharma, H., Towler, B., and Radosz, M. (2006), "Using a Multiple-Mixing-Cell Model to Study Minimum Miscibility Pressure Controlled by Thermodynamic Equilibrium Tie Lines", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, pp. 7913-7923.

PENGUKURAN KESETIMBANGAN UAP-CAIR SISTEM AIR-TRIETILEN GLIKOL PADA TEKANAN 200, 400 DAN 600 MMHG

Kuswandi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya, Indonesia

Vidya Putra Adhytama

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya, Indonesia

Dedy Rahardian

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya, Indonesia

Adhy Marwanto

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya, Indonesia

Abstrak

Data kesetimbangan uap-cair untuk sistem air-trietilen glikol telah didapatkan secara eksperimen pada tekanan 200, 400 dan 600 mmHg. Eksperimen dilakukan dengan menggunakan Ebulliometer yang diadopsi dari Berro-Rogalski modifikasi dan dilengkapi dengan unit vakum. Alat ini telah diuji dengan membandingkan data kesetimbangan uap-cair sistem etanol-air pada tekanan atmosferik terhadap data literatur. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa data kesetimbangan uap-cair sistem air-trietilen glikol sangat dipengaruhi oleh tekanan dan tidak menampakkan adanya azeotrop. Model-model NRTL dan UNIQUAC dapat mengkorelasikan dengan baik untuk data kesetimbangan uap-cair sistem air-trietilen glikol pada tekanan yang dipelajari dimana model NRTL lebih baik dalam merepresentasikan data dibandingkan dengan model UNIQUAC.

Katakunci : Ebulliometer, TEG, NRTL, UNIQUAC

Abstract

Vapour-liquid equilibrium data for the binary system water + triethylene glycol were found experimentally at 200, 400 and 600 mmHg. The experiment was conducted using an Ebulliometer adopted from Berro-Rogalski modified ebulliometer and equipped with a vacuum unit. The apparatus was tested by comparing the vapour-liquid equilibrium data for the binary system ethanol + water at atmospheric pressure to literature data. The results show that the vapour-liquid equilibrium data for the binary system water + triethylene glycol are very influenced by the pressure and the system doesn't present an azeotrop. The vapour-liquid equilibrium data for the system water + triethylene glycol were correlated well by the NRTL and UNIQUAC models at that pressure where the NRTL model was better than UNIQUAC model for representation data.

Keyword : Ebulliometer, TEG, NRTL, UNIQUAC

1. Pendahuluan

Triethylene Glycol (TEG) pada industri pemrosesan gas alam banyak digunakan dalam proses dehidrasi (pengabsorb air). Hal ini diperlukan karena kandungan air pada aliran gas

dapat menyebabkan pembentukan hidrat pada kondisi suhu rendah yang dapat menyumbat valve dan fitting pada pipa gas. Selain itu, air dapat menyebabkan korosi ketika bereaksi dengan hidrogen sulfida atau karbon dioksida

yang biasanya muncul pada aliran gas. Proses yang paling efektif untuk menghilangkan air dari gas alam adalah dengan menggunakan TEG pada proses dehidrasi pada kolom absorber. (Tuw et.al, 2005)

TEG dalam proses absorpsi akan mengalami kondisi jenuh ketika menyerap air. Regenerasi TEG dapat dilakukan pada kondisi atmosferik dengan menggunakan stripper yang tergabung dengan absorber, sehingga sistem dapat berjalan kontinyu. Agar tidak melampaui suhu dekomposisi TEG maka pemisahan dioperasikan dengan menggunakan kolom distilasi dalam kondisi vakum untuk menurunkan titik didih TEG.

Dengan korelasi termodinamika modern dapat mempresentasikan kelakuan campuran tidak ideal seperti persamaan NRTL dan UNIQUAC. Perkiraan kesetimbangan sistem multikomponen dapat dilakukan hanya berdasarkan data percobaan sistem biner.

Data kesetimbangan uap-cair sistem biner air-TEG pada suhu, tekanan vakum, dan komposisi tertentu yang diperoleh dari eksperimen terbatas, sehingga perlu dilakukan penelitian untuk menentukan data-data kesetimbangan uap-cair sistem biner. Untuk mengetahui keakuratan data kesetimbangan uap-cair yang diperoleh, maka dilakukan tes konsistensi termodinamika seperti yang diusulkan oleh Herrington (1951) dan Wisniak (1994).

Rogalski dan Malanowski (1980) melakukan percobaan tentang kesetimbangan untuk sistem biner *n*-methylpyrrolidone(1)-cyclohexane(2), *n*-methylpyrrolidone (1)-butylbenzene(2), dan chlorobenzene(1)-hexane(2), menggunakan ebuliometer termodifikasi. Kesimpulan yang diperoleh dari percobaan tersebut adalah bahwa ebuliometer yang digunakan ternyata dapat menentukan data kesetimbangan uap-cair secara akurat untuk range suhu 300 K-500 K dan tekanan 5-300 kPa.

Berro dan Rogalski (1982) melakukan percobaan dengan menggunakan teknik baru ebuliometer untuk kesetimbangan uap-cair sistem biner *ethanol-n*-heptane dan *ethanol-n*-nonane. Kesimpulan yang diperoleh adalah alat ebuliometer yang baru dapat digunakan untuk menentukan data kesetimbangan uap-cair secara akurat dan konsisten secara termodinamika untuk sistem biner *ethanol-n*-heptane pada 343,17 K dan *ethanol-n*-nonane pada 343,21 K.

Gupta, et.al (1989) meneliti tentang sistem biner *benzene-triethylene glycol*, *toluene-triethylene glycol*, dan *benzene-n*-methylpyrrolidone dengan menggunakan Smith and Bonner Still pada tekanan isobaric 101,325 kPa. Kesimpulan yang diperoleh adalah bahwa

persamaan NRTL, Wilson, dan UNIQUAC yang digunakan untuk mengkorelasi data eksperimen yang diperoleh dapat diterapkan dengan baik pada perhitungan parameter interaksi antara ketiga sistem biner tersebut, yang mana dapat digunakan lagi untuk memprediksi kesetimbangan sistem ternernya.

Mostafazadeh, et al (2009) meneliti tentang kesetimbangan uap-cair sistem air-*triethylene glycol* (TEG), dan air-TEG-toluen pada tekanan 85 kPa. Kesimpulan yang diperoleh adalah bahwa persamaan NRTL, UNIQUAC, dan van laar yang digunakan untuk mengkorelasikan data eksperimen yang diperoleh dapat diterapkan dengan baik pada perhitungan parameter interaksi sistem biner tersebut. Namun untuk sistem terner hanya dapat menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk mengkorelasikan data eksperimen.

Permasalahan utama dalam proses pemisahan air-TEG adalah minimnya data-data kesetimbangan uap-cair sistem biner air-TEG pada tekanan vakum.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan data kesetimbangan uap-cair sistem biner air-*triethylene glycol* pada tekanan 200, 400, dan 600 mmHg, mengkorelasikan data eksperimen tersebut dengan model-model UNIQUAC dan NRTL.

Hasil penelitian ini dapat digunakan sebagai acuan dalam mengembangkan metode pemisahan secara distilasi untuk sistem air dan *triethylene glycol*.

2. Teori Dasar

Kesetimbangan uap-cair (VLE)

Untuk setiap komponen dalam campuran, kondisi kesetimbangan dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad \dots(1)$$

dengan, V = untuk fase uap

L = untuk fase liquid

$$y_i P = P_i^{sat} \gamma_i x_i \quad \dots(2)$$

Persamaan (2) merupakan syarat kesetimbangan untuk kondisi tekanan rendah.

Total energi Gibbs eksekusi G^E untuk larutan biner, mengandung n_1 mol komponen 1 dan n_2 mol komponen 2 di definisikan dengan :

$$G^E = RT(n_1 \ln \gamma_1 - n_2 \ln \gamma_2) \quad \dots(3)$$

Persamaan untuk mencari konstanta kesetimbangannya adalah

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \dots(4)$$

dimana

$$K_i = \frac{\gamma_i P^{sat}}{\phi_i P} \quad (i = 1,2,3 \dots N) \quad \dots(5)$$

dengan asumsi gas ideal, maka harga $\phi = 1$ dan persamaan menjadi :

$$K_i = \frac{\gamma_i P^{sat}}{P} \quad \dots(6)$$

Persamaan-persamaan koefisien aktivitas

Model energi Gibbs seperti NRTL, dan UNIQUAC sering digunakan untuk korelasi VLE campuran non-ideal seperti alkohol-hidrokarbon. Model ini membutuhkan parameter interaksi biner tiap rantainya (*pair*). Ini digunakan untuk problem campuran dengan *large number component*.

Model persamaan UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical)

Persamaan UNIQUAC dikemukakan oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan UNIQUAC dapat diaplikasikan untuk campuran liquid non-elektrolit yang mengandung fluida polar atau non-polar seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehid, asam organik dan air termasuk campuran larut sebagian. Persamaan tersebut dipisahkan menjadi dua bagian yaitu bagian kombinatorial yang terdiri dari parameter komponen murni saja untuk menghitung perbedaan bentuk dan ukuran molekul, serta bagian residual yang menggabungkan dua parameter biner tiap pasang molekul untuk menghitung interaksi molekul.

$$g = g^c + g^R \quad \dots(7)$$

Untuk sistem multikomponen :

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad \dots(8)$$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad \dots(9)$$

dimana i, j, k, = 1,2,3,...,N (komponen)

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \dots(10)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \dots(11)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right) \quad \dots(12)$$

dimana $u_{ii} = u_{jj} = u_{kk} = 0$

$$u_{ji} = u_{ij} \quad \dots(13)$$

dan z = 10 (ditetapkan)

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \ln_i^c + \ln \gamma_i^R \quad \dots(14)$$

$$\ln \gamma_i^c = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad \dots(15)$$

$$\ln \gamma^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad \dots(16)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \dots(17)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \dots(18)$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \quad \dots(19)$$

Model UNIQUAC dapat diterapkan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem multi komponen dengan parameter energi interaksi sistem biner. Keuntungan menggunakan Persamaan UNIQUAC adalah :

- Hanya mempunyai dua parameter yang dapat disesuaikan.
- Mempunyai ketergantungan yang lebih kecil terhadap suhu.
- Dapat diterapkan pada larutan dengan molekul-molekul yang besar atau kecil sebab variabel konsentrasi primer merupakan fraksi permukaan dan bukan fraksi mol.

Model persamaan NRTL (Non Random Two Liquid)

Persamaan NRTL dikemukakan oleh Renon dan Prausnitz (1968). Persamaan tersebut dinyatakan dengan :

$$\frac{G^E}{RT} = x_i x_j \left(\frac{\tau_{ji} G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{x_j + x_i G_{ij}} \right) \quad \dots(20)$$

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left[\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right]^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad \dots(21)$$

$$\ln \gamma_j = x_i^2 \left[\tau_{ij} \left[\frac{G_{ij}}{x_j + x_i G_{ij}} \right]^2 + \frac{\tau_{ji} G_{ji}}{(x_i + x_j G_{ji})^2} \right] \quad \dots(22)$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \quad \dots(23)$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21} \quad \dots(24)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad \dots(25)$$

Keuntungan menggunakan Persamaan NRTL, yaitu jumlah parameter dapat di kurangi dan disesuaikan melalui pendekatan fisik yang wajar.

Pengalaman menunjukkan bahwa Persamaan model NRTL ini memiliki keandalan yang konsisten dibanding Van Laar dan Margules dalam arti persamaan ini biasanya dapat menangani keadaan-keadaan yang sangat tidak ideal, hanya dengan dua atau tiga parameter yang dapat disesuaikan.

Tes konsistensi termodinamika

Data percobaan yang diperoleh dari penelitian tidak bisa langsung diolah tetapi harus dipastikan terlebih dahulu bahwa data percobaan tersebut akurat secara termodinamika. Untuk data percobaan kesetimbangan uap cair sistem biner atau multikomponen keakuratannya diuji dengan Persamaan Gibbs-Duhem. Uji keakuratan data hasil percobaan secara termodinamika dilakukan dengan cara koreksi terhadap Gibbs-Duhem untuk melihat seberapa besar penyimpangannya terhadap persamaan tersebut.

Secara umum penurunan dari Persamaan Gibbs-Duhem yang digunakan untuk menghitung konsistensi data.

$$\partial \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \quad \dots(26)$$

dimana :

γ = koefisien aktifitas dari Persamaan Gibbs-Duhem

γ^* = koefisien aktifitas dari data percobaan

Jika suku kanan dari persamaan tersebut bernilai nol atau suatu harga yang dapat ditoleransi penyimpangannya dari nol maka data dinyatakan konsisten. Sedangkan suku kiri dari persamaan di atas digunakan untuk mengukur secara langsung penyimpangan terhadap Persamaan Gibbs-Duhem.

Terdapat banyak sekali penggunaan metode uji konsistensi dalam termodinamika seperti metode tes luasan, tes pengenceran tak terhingga dan sebagainya. Salah satu metode uji konsistensi termodinamika yaitu Tes Luasan seperti dijelaskan di bawah.

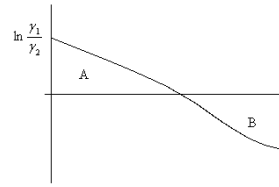
Tes luasan (Ekspansi Redlich - Kister dan Herrington) harga $\ln \gamma_1$ dan $\ln \gamma_2$

Tahun 1951 Herrington mengusulkan metode tes luasan yang didasarkan pada Persamaan Gibbs-Duhem, untuk sistem biner dinyatakan dengan persamaan:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{x_1=1} - \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{x_1=0} \quad \dots(27)$$

Koefisien aktivitas $\gamma_1 = 1$ untuk komponen murni ($x_1 = 1$) dan sebaliknya $\ln \gamma_1$ akan mendekati suatu harga limit tertentu yang dilambangkan dengan γ_1^∞ untuk $x_1 = 0$, sehingga menjadi :

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = 0 \quad \dots(28)$$



Gambar 1. Kurva Luasan Tes Konsistensi

Pada plot x_1 vs $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$, luas daerah di bawah sumbu x dan luas daerah di atas (A) dan bawah (B) sumbu x harus sama.

Karena adanya kesalahan dalam pengukuran maka didefinisikan harga deviasi :

$$D = 100\% \left| \frac{A - B}{A + B} \right| \quad \dots(29)$$

Kadang-kadang harga entalpi campuran tidak tersedia maka oleh Herington diberikan :

$$J = 150\% \frac{|T_{\max} - T_{\min}|}{T_{\min}} \quad \dots(30)$$

T_{\min} = titik didih terendah pada sistem isobar dalam range $x_1 = 0$ sampai $x_1 = 1$.

T_{\max} = titik didih tertinggi pada sistem isobar dalam range $x_1 = 0$ sampai $x_1 = 1$.

Konstanta 150 diperoleh dari analisa data panas campuran cairan organik.

$$|D - J| < 10 \quad \dots(31)$$

Bila telah memenuhi Persamaan (31) berarti data telah konsisten.

Metode Herington ini masih sebagai acuan untuk menguji konsistensi data percobaan (Wisniak, 1994).

Tes Luasan Wisniak

Wisniak mengusulkan J dihitung berdasarkan Persamaan Wilson dan Ekses Energi Gibbs.

Perkiraan ekses entalpi dalam Persamaan Wilson :

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^E}{RT} \right)}{\partial T} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots(32)$$

Dengan memasukan harga ΔG^E dari Persamaan Wilson diperoleh :

$$\Delta H = x_1 x_2 \left[\frac{A_{12}(\lambda_{12} - A_{21})}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} + \frac{A_{21}(\lambda_{21} - \lambda_{12})}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right] \quad \dots(33)$$

$$\text{Harga } J = \Delta H \frac{|T_{\max} - T_{\min}|}{RT_{\min}} \quad \dots(34)$$

Untuk memperkirakan ekses entalpi dari ekses energi Gibbs maka dibuat plot antara hasil percobaan ekses entalpi maksimum (ΔH_m) dengan ekses energi Gibbs maksimum (G_m^E), dan oleh Wisniak diperoleh :

$$\Delta H_m = -237,02 + 1,3863 \Delta G_m^E \quad \dots(35)$$

Baik entalpi dan energi Gibbs dalam satuan J/mol.

$$J = 34 \left| \frac{\Delta H_m}{\Delta G_m^E} \right| \left| \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}} \right| \quad \dots(36)$$

Kriteria konsistensi tetap menggunakan Persamaan (31) diatas (Wisniak, 1994)

3. Metodologi

Penelitian dilakukan dalam beberapa tahap. Pertama, melakukan kalibrasi peralatan ebulliometer terlebih dahulu dengan menggunakan sistem etanol (1) - air (2) kemudian membandingkan hasil data T-x,y hasil kalibrasi dengan data literatur Perry dan Green (1999). Selanjutnya dilakukan percobaan untuk memperoleh data T-x,y dengan sistem air (1) – TEG (2) dengan berbagai komposisi dan tekanan 200, 400 dan 600 mmHg. Kemudian dilakukan tes konsistensi termodinamika menggunakan tes luasan Herrington dan wisniak. Data yang sudah dites konsistensinya di korelasikan dengan parameter NRTL dan UNIQUAC untuk mendapatkan parameter interaksi.

Prediksi kesetimbangan uap-cair untuk sistem biner dari parameter interaksi dilakukan dengan perhitungan bubble T. Dari data T,x,y dibuat grafik kesetimbangan uap-cair T,x,y pada tekanan vakum.

Bahan

Aquabidestilata diperoleh dari PT Ikapharmindo Putramas pharmaceutical Laboratories, Jakarta. Etanol dengan kemurnian 99,9% dibeli dari Merck KGaA, Darmstadt, Germany. Trietilene glicol dengan kemurnian 99% diperoleh dari Amerada Hess Ltd, Ujung Pangkah, Gresik.

Alat

Peralatan utama yang digunakan adalah Ebulliometer Berro-Rogalski yang disederhanakan, seperti terlihat pada Gambar 2.

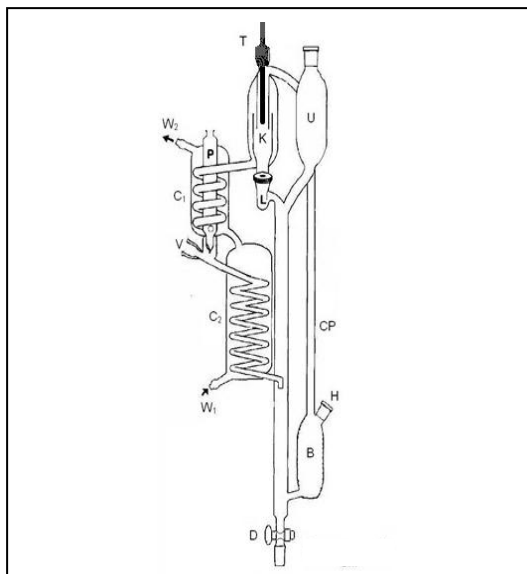
Alat ini dilengkapi dengan unit vakum untuk menjaga kestabilan tekanan sistem pada saat percobaan.

Untuk mengetahui suhu sistem digunakan Thermokopel Shimaden type SD 15, yang dilengkapi dengan digital display.

Prosedur percobaan

Pertama kami menyusun peralatan ebulliometer. Kemudian kami membuat campuran biner dari sistem yang dipelajari untuk berbagai komposisi mulai dari fraksi nol sampai satu. Setelah itu mengalirkan air pendingin melalui kondensor (C₁ dan C₂) dan memasukkan variabel larutan ke dalam tabung umpan (U) sampai tabung boiler (B) penuh ditandai dengan terendamnya ujung pipa dalam tabung boiler (B) lalu menjalankan pemanas pada boiler (B).

Setelah tercapai *steadystate* yang ditandai dengan stabilnya suhu (paling cepat selama 30 menit), suhu tersebut diukur dengan termokopel. Kemudian kami mengambil sampel fase cair (pada valve L) dan fase uap (pada valve V). Setelah itu kami melakukan analisa hasil kalibrasi dengan menggunakan Refraktometer.



Gambar 2. Ebulliometer

Keterangan :

- T : Thermokopel dengan display
- K : Tabung kesetimbangan
- L : Pengambilan sampel liquid
- P : Menuju ke Stabilizer
- W_{1,2} : Air pendingin
- C_{1,2} : Kondensor
- V : Pengambilan sampel uap
- D : Keran untuk drain
- B : Boiler yang dilengkapi Pemanas
- H : Lubang pemasukan batu didih
- CP : Pompa cottrell
- U : Tabung umpan

4. Hasil dan Pembahasan Uji Reliabilitas Ebulliometer

Karena ebulliometer telah mengalami beberapa modifikasi, maka ebulliometer perlu diuji kembali reliabilitasnya dengan menggunakan sistem biner yang telah diketahui data kesetimbangan uap-cairnya. Sistem biner yang dipilih untuk menguji reliabilitas ebulliometer adalah sistem etanol (1) – air (2).

Berdasarkan uji reliabilitas yang telah dilakukan, disimpulkan bahwa Ebulliometer Berro-Rogalski yang telah dimodifikasi masih konsisten dan layak digunakan. Hasil uji reliabilitas Ebulliometer ditampilkan oleh tabel 1 dan tabel 2.

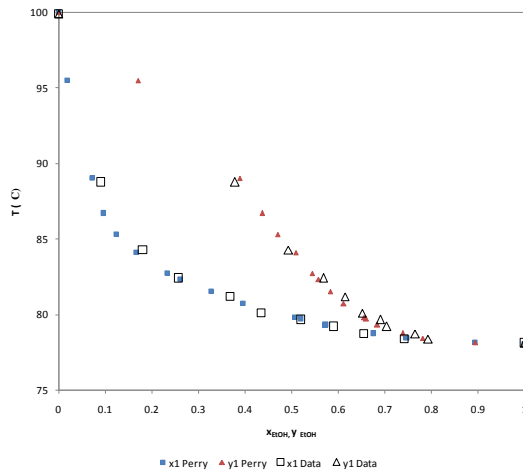
Tabel 1. Hasil konsistensi termodinamika sistem etanol (1) – air (2) dengan metode Herrington

Sistem	D (%)	J (%)	D-J (%)	Konsistensi
etanol - air	37.11	32.55	4.56	Konsisten

Tabel 2. Hasil konsistensi thermodinamika sistem etanol (1) – air (2) dengan metode Wisniak

Sistem	D (%)	J (%)	D-J (%)	Konsistensi
etanol - air	37.11	32.89	4.22	Konsisten

Selain itu, berdasarkan pengamatan visual, hasil yang didapatkan tidak menyimpang terlalu jauh dari data kesetimbangan etanol (1) - air (2) Perry (1999) seperti yang ditampilkan pada gambar berikut :



Gambar 3. Kurva kesetimbangan uap cair T-x-y sistem etanol (1) – air (2)

**Uji Konsistensi Termodinamika
Tes luasan Herrington**

Tes luasan Herrington dilakukan dengan memplot antara $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ terhadap x_1 . Luas daerah di atas dan di bawah sumbu x harus sama. Pengaruh entalpi pencampuran dihitung. Persamaan garis yang dibentuk sesuai dengan persamaan ekspansi Redlich-Kister, dimana konstantanya dihitung secara matriks. Hasil analisa uji konsistensi di tampilkan oleh Tabel 3.

Tabel 3. Hasil uji konsistensi thermodinamika dengan metode luasan Herrington

Tekanan (mmHg)	D (%)	J (%)	D - J (%)	Konsistensi
200	19.753	30.108	10.355	Tidak konsisten
400	17.433	23.178	5.745	Konsisten
600	20.280	32.550	12.270	Tidak konsisten

Menurut hasil uji konsistensi Herrington di atas, data kesetimbangan uap-cair pada variabel 400 mmHg konsisten. Sedangkan, data-data pada tekanan 200 dan 600 mmHg masih tidak konsisten.

Tes Luasan Wisniak

Wisniak mengevaluasi metode tes luasan Herrington, dan menemukan penyimpangan yang cukup besar terhadap perkiraan panas percampuran. Karenanya, Wisniak mengusulkan Persamaan (36) sebagai substitusinya. Berikut hasil uji konsistensi data percobaan berdasarkan metode luasan Wisniak.

Tabel 4. Hasil uji konsistensi thermodinamika dengan metode luasan Wisniak

Tekanan (mmHg)	D (%)	J (%)	D - J (%)	Konsistensi
200	19.753	12.663	7.090	Konsisten
400	17.433	13.642	3.791	Konsisten
600	20.280	7.388	12.892	Tidak konsisten

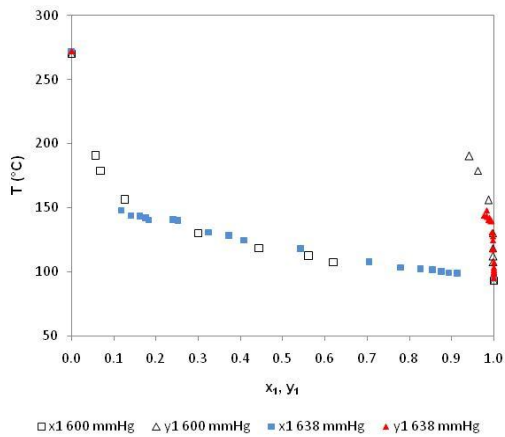
Menurut hasil uji konsistensi Wisniak di atas, data kesetimbangan uap-cair pada variabel 200 mmHg dan 400 mmHg konsisten. Sedangkan, data-data pada tekanan 600 mmHg masih tidak konsisten.

Dalam percobaan penelitian ini, terdapat beberapa hal yang diperkirakan menjadi sumber gangguan konsistensi data. Pertama adalah peristiwa *bumping* yang disebabkan oleh *superheating* pada boiler (B), yang dapat menyebabkan terkontaminasinya sampel liquida pada lubuk liquida (L).

Kedua adalah kurang sempurnanya insulasi yang diterapkan pada Ebuliometer, terutama pada bagian *cottrel pump* (CP) dan tabung kesetimbangan (K), sehingga dapat menyebabkan fase *vapor* mengembun dalam tabung kesetimbangan sebelum mencapai kondensor (C).

Dalam penelitian ini kami juga membandingkan data hasil penelitian kami pad tekanan 600 mmHg dengan penelitian terdahulu (Mostafazadeh et. al, 2009).

Berdasarkan Gambar 4 terlihat bahwa data percobaan kami mendekati data percobaan sebelumnya. Sehingga penelitian kami dapat dikatakan cukup akurat.



Gambar 4. Perbandingan Data Penelitian Terhadap Hasil Penelitian Mostafazadeh et. al (2009)

Parameter persamaan model NRTL dan UNIQUAC

Pada persamaan NRTL, optimasi hanya dilakukan pada dua parameter, yaitu b_{12} dan b_{21} , sedangkan parameter ketiga, α , ditentukan besarnya terlebih dahulu. Pada perhitungan, nilai α ditetapkan sebesar 0,1. Berikut tabel yang menampilkan parameter NRTL untuk tiap variabel tekanan dan parameter NRTL untuk semua variabel tekanan (selanjutnya kita sebut parameter ini dengan parameter global).

Tabel 5. Parameter persamaan model NRTL untuk sistem air (1) - TEG (2)

Tekanan (mmHg)	b_{12}	b_{21}	α
200	404	-598	0.1
400	623	-371	0.1
600	1208	233	0.1
200 - 600	623	-371	0.1

Pada Persamaan UNIQUAC, kedua parameter dicari tanpa penetapan harga awal. Berikut tabel yang menampilkan parameter UNIQUAC untuk setiap variabel tekanan.

Tabel 6. Parameter persamaan model UNIQUAC untuk sistem air (1) - TEG (2)

Tekanan (mmHg)	$u_{12}-u_{22}$	$u_{21}-u_{11}$
200	556	-388
400	552	-395
600	602	-301
200-600	560	-390

Dengan membandingkan nilai parameter yang didapat di atas dari kedua korelasi, NRTL dan UNIQUAC, maka dapat dilihat bahwa UNIQUAC memiliki parameter-parameter yang

lebih stabil terhadap perubahan tekanan bila dibandingkan dengan NRTL. Meskipun secara matematis lebih rumit dibanding NRTL, UNIQUAC menawarkan beberapa keuntungan, yaitu persamaan UNIQUAC hanya memiliki dua parameter, parameter UNIQUAC memiliki ketergantungan terhadap suhu yang lebih kecil. Pada percobaan penelitian ini, perubahan tekanan akan mengakibatkan perubahan *range* suhu titik didih larutan, dimana semakin besar tekanan, maka makin besar pula suhunya. Maka seperti yang telah disebutkan di atas, parameter UNIQUAC bersifat lebih stabil terhadap perubahan tekanan dan suhu dan karena variabel konsentrasi yang utama adalah fraksi permukaan (bukan fraksi mol), UNIQUAC dapat diterapkan pada larutan-larutan yang mengandung molekul-molekul besar atau kecil, termasuk polimer.

Dengan didapatkannya harga parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC, koefisien aktifitas untuk setiap komponen dapat dihitung kembali, sehingga kurva prediksi kesetimbangan uap-cair T-x,y dapat disusun untuk kemudian dibandingkan dengan data percobaan.

Deviasi pada perhitungan parameter korelasi NRTL didasarkan pada deviasi antara nilai G^E/RT hasil percobaan dengan G^E/RT hasil perhitungan. Deviasi tersebut ditampilkan pada tabel berikut :

Tabel 7. Deviasi G^E/RT data percobaan terhadap persamaan model NRTL

Tekanan (mmHg)	Tekanan 200, 400, 600 mmHg		Tekanan 200-600 mmHg	
	$\Delta G^E/RT$ rata-rata	$\Delta G^E/RT$ maksimum	$\Delta G^E/RT$ rata-rata	$\Delta G^E/RT$ maksimum
200	0.065	0.143	0.069	0.150
400	0.050	0.129	0.050	0.129
600	0.074	0.191	0.092	0.174

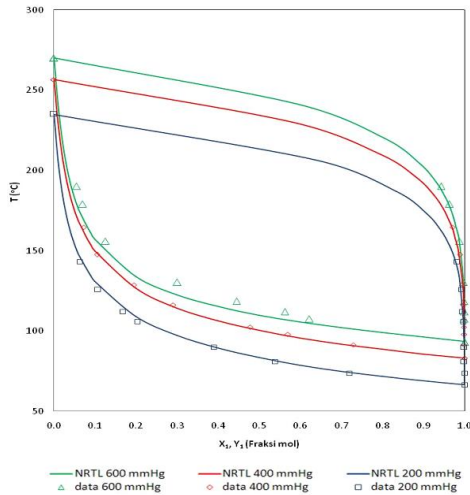
Dan berikut deviasi G^E/RT hasil percobaan terhadap hasil perhitungan berdasarkan persamaan model UNIQUAC.

Tabel 8. Deviasi G^E/RT data percobaan terhadap persamaan model UNIQUAC

Tekanan (mmHg)	Tekanan 200, 400, 600 mmHg		Tekanan 200-600 mmHg	
	$\Delta G^E/RT$ rata-rata	$\Delta G^E/RT$ maksimum	$\Delta G^E/RT$ rata-rata	$\Delta G^E/RT$ maksimum
200	0.055505	0.144232	0.055513	0.144251
400	0.044973	0.112302	0.045562	0.115415
600	0.057903	0.159381	0.081944	0.159010

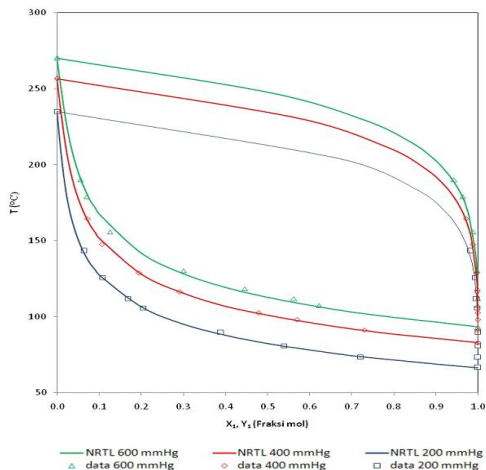
Kesetimbangan uap-cair sistem air (1) - trietilen glikol (2)

Berikut ditampilkan kurva kesetimbangan uap-cair sistem air (1) - trietilen glikol (2) berdasarkan parameter tiap variabel tekanan (200, 400 dan 600 mmHg):



Gambar 5. Kurva kesetimbangan uap-cair T-x-y sistem air (1) –TEG (2) dengan permodelan NRTL berdasarkan parameter tiap variabel tekanan (200, 400, dan 600 mmHg)

Dan berikut kurva kesetimbangan uap-cair sistem air (1) – trietilen glikol (2) berdasarkan parameter global (200-600 mmHg).



Gambar 6. Kurva kesetimbangan uap-cair T-x-y sistem air (1) –TEG (2) dengan permodelan NRTL berdasarkan parameter global (200-600 mmHg)

Dari kedua gambar di atas, secara visual, dapat diamati prediksi kesetimbangan uap-cair yang dihitung berdasarkan parameter global (200-600 mmHg) lebih akurat dalam merepresentasikan data penelitian. Tabel 9 dan 10 menunjukkan deviasi rata-rata data penelitian terhadap prediksi kesetimbangan uap cair untuk kedua parameter.

Nilai deviasi yang ditunjukkan Tabel 9 dan 10 juga menunjukkan bahwa prediksi NRTL berdasarkan parameter global (200-600 mmHg) dapat merepresentasikan data percobaan jauh lebih baik daripada parameter masing-masing variabel tekanan.

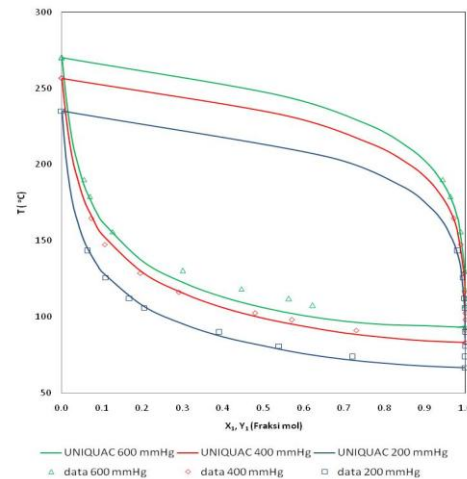
Tabel 9. Deviasi data percobaan terhadap prediksi kesetimbangan uap cair persamaan NRTL berdasarkan parameter tiap variabel tekanan (200, 400 dan 600 mmHg)

Tekanan (mmHg)	Δy_1 rata-rata	Δy_1 maksimum	ΔT rata-rata (°C)	ΔT maksimum (°C)
200	0.001197	0.006952	1.33	3.11
400	0.000540	0.002518	0.87	2.99
600	0.003638	0.017819	5.25	10.65

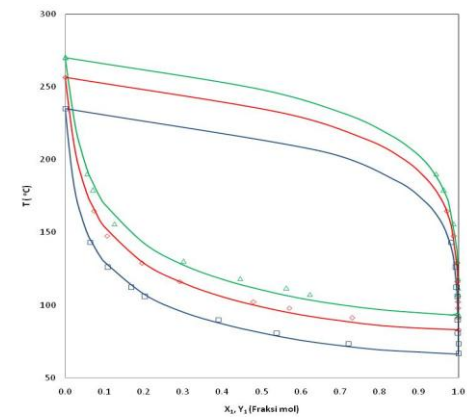
Tabel 10. Deviasi data percobaan terhadap prediksi kesetimbangan uap cair persamaan NRTL berdasarkan parameter global (200-600 mmHg)

Tekanan (mmHg)	Δy_1 rata-rata	Δy_1 maksimum	ΔT rata-rata (°C)	ΔT maksimum (°C)
200	0.000397	0.002444	0.46	1.24
400	0.000444	0.002953	0.49	1.97
600	0.001598	0.005187	1.59	2.70

Selain dengan model NRTL, data percobaan juga dikorelasikan dengan persamaan model UNIQUAC.



Gambar 7. Kurva kesetimbangan uap-cair T-x-y sistem air (1) –TEG (2) dengan permodelan UNIQUAC berdasarkan parameter tiap variabel tekanan (200, 400 dan 600 mmHg).



Gambar 8. Kurva kesetimbangan uap-cair T-x-y sistem air (1) –TEG (2) dengan permodelan UNIQUAC berdasarkan parameter global (200-600 mmHg)

Secara visual, dapat diamati, prediksi kesetimbangan uap-cair Persamaan UNIQUAC yang dihitung dengan parameter global (200-600 mmHg) juga lebih akurat dalam merepresentasikan data penelitian. Berikut tabel yang menunjukkan deviasi rata-rata data penelitian terhadap prediksi untuk masing-masing parameter.

Tabel 11. Deviasi data percobaan terhadap prediksi kesetimbangan uap cair persamaan UNIQUAC berdasarkan parameter tiap variabel tekanan

Tekanan (mmHg)	Δy_1 rata-rata	Δy_1 maksimum	ΔT rata-rata (°C)	ΔT maksimum (°C)
200	0.000905	0.005463	1.27	2.13
400	0.001333	0.004769	1.70	4.49
600	0.003540	0.018592	4.58	9.22

Tabel 12. Deviasi data percobaan terhadap prediksi kesetimbangan uap cair persamaan UNIQUAC berdasarkan parameter global

Tekanan (mmHg)	Δy_1 rata-rata	Δy_1 maksimum	ΔT rata-rata (°C)	ΔT maksimum (°C)
200	0.000903	0.005450	1.26	2.13
400	0.001179	0.004345	1.62	3.94
600	0.004965	0.011391	3.14	5.34

Serupa dengan Persamaan NRTL, Persamaan UNIQUAC berdasarkan parameter ketiga variabel tekanan (200-600 mmHg) juga menunjukkan akurasi yang lebih baik untuk mewakili data percobaan. Hal ini dapat diakibatkan oleh perhitungan pencarian parameter ketiga variabel tekanan (200-600 mmHg) lebih konvergen dibandingkan parameter tiap tekanan.

Dari gambar 7, Secara visual, dapat diamati bahwa prediksi kesetimbangan uap-cair dengan persamaan model UNIQUAC yang dihitung dengan parameter 200-600 juga cukup akurat dalam merepresentasikan data penelitian. Deviasi y_1 dan T yang ditampilkan pada Tabel 13 menunjukkan bahwa Persamaan UNIQUAC lebih akurat merepresentasikan data, dibandingkan dengan Persamaan NRTL.

Tabel 13. Deviasi data percobaan terhadap korelasi NRTL dan UNIQUAC

Tekanan (mmHg)	Δy_1 rata-rata		Δy_1 maksimum		ΔT rata-rata (°C)		ΔT maksimum (°C)	
	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC
200	0.001	0.001	0.007	0.005	1.3	1.3	3.1	2.1
400	0.001	0.001	0.003	0.005	0.9	1.7	3.0	4.5
600	0.004	0.004	0.018	0.019	5.2	4.6	10.6	9.2

Deviasi y_1 dan T yang ditampilkan pada Tabel 14 menunjukkan bahwa Persamaan NRTL dapat merepresentasikan data percobaan lebih akurat dibanding Persamaan UNIQUAC.

Tabel 14. Deviasi data percobaan terhadap persamaan NRTL dan UNIQUAC berdasarkan parameter global (200-600 mmHg)

Tekanan (mmHg)	Δy_1 rata-rata		Δy_1 maksimum		ΔT rata-rata (°C)		ΔT maksimum (°C)	
	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC
200	0.000	0.001	0.002	0.005	0.5	1.3	1.2	2.1
400	0.000	0.001	0.003	0.004	0.5	1.6	2.0	3.9
600	0.002	0.005	0.005	0.011	1.6	3.1	2.7	5.3

Setelah membandingkan akurasi prediksi kesetimbangan uap-cair oleh Persamaan NRTL dan UNIQUAC terhadap data percobaan, baik berdasarkan parameter korelasi tiap variabel tekanan (200, 400 dan 600 mmHg) dan parameter global (200-600 mmHg), maka dapat ditarik kesimpulan bahwa persamaan model NRTL lebih unggul dibanding UNIQUAC dalam merepresentasikan kesetimbangan uap-cair sistem air (1) - trietilen glikol (2). Menurut Walas (1985), walaupun Persamaan model UNIQUAC lebih rumit dan nilai parameternya cenderung tidak berubah terhadap perubahan temperatur (*built-in temperature dependence*), seringkali UNIQUAC tidak lebih baik dalam merepresentasikan data kesetimbangan uap-cair daripada model-model yang lebih sederhana, seperti NRTL dan Wilson.

5. Kesimpulan

Hasil pengukuran kesetimbangan uap-cair untuk sistem air-trietilen glikol telah didapatkan pada tekanan 200, 400 dan 600 mmHg dan tidak menampakkan azeotrop. Data tersebut dapat dikorelasikan dengan baik oleh model NRTL dan UNIQUAC. Model NRTL merepresentasikan kesetimbangan uap-cair lebih akurat dibandingkan dengan UNIQUAC.

Daftar Simbol

- A = Luas daerah di atas sumbu x pada tes luasan
- a_{ij} = Parameter aktivitas campuran biner
- B = Luas daerah di bawah sumbu x pada tes luasan
- b_{12}, b_{21} = Parameter NRTL
- f_i = Fugasitas
- G, g = Energi Gibbs molar
- H = Entalpi
- J = Persamaan tak berdimensi yang didefinisikan Herrington
- j = Parameter Persamaan UNIQUAC
- l = Parameter Persamaan UNIQUAC
- M = Properti termodinamika molar atau spesifik
- n = Jumlah mol
- P = Tekanan absolut
- P^{sat} = Tekanan uap jenuh
- q = Luas permukaan molekular pada persamaan UNIQUAC

R	= Konstanta gas ideal
r	= Volume molecular pada persamaan UNIQUAC
S	= Entropi
T	= Suhu
u_{12}, u_{21}	= Parameter UNIQUAC
V	= Volum molar
x	= Fraksi mol komponen dalam fase kesetimbangan
z	= Fraksi mol <i>overall</i> komponen

Huruf Greek

γ	= Koefisien aktivitas
ϕ	= Koefisien fugasitas
θ	= Area fraction
α	= Parameter untuk model NRTL
Δ	= Deviasi
τ	= Konstanta empiris untuk model NRTL dan UNIQUAC

Superscript

C	= Combinatorial
E	= Ekses
id	= Larutan ideal
ig	= Gas ideal
L	= Liquida
S	= Saturated
V	= Fase uap
R	= Residual
0	= Keadaan standar
-	= Properti parsial
\wedge	= Properti dalam larutan

Subscript

i, j, k, l, m	= Komponen dalam campuran
min	= Minimal
max	= Maksimal

Daftar Pustaka

- [1] Berro, C., and Rogalski, M., (1982), "A New Ebulliometric Technique Vapour-Liquid Equilibria in The Binary Systems Ethanol-n-Heptane And Ethanol-n-Nonane", *Elsevier Scientific Pub Company*, Amsterdam.
- [2] Gupta, S. K., et al., (1989), "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of The Systems: Benzene-Triethylene Glycol, Toluene-Triethylene Glycol And Benzene-N-Methylpyrrolidone", *Elsevier Scientific Pub Company*, Amsterdam.
- [3] Mostafazadeh, A.K., Rahimpour, M. R., and Shariati, A., (2009), "Vapor-Liquid Equilibria of Water + Triethylene Glycol (TEG) and Water + TEG + Toluene at 85 kPa", *J. Chem. Eng.*
- [4] Perry, R.H., and Green, D. (1999). "Perry's Engineers' Handbook", 7th ed., McGraw-Hill Book Company, New York.
- [5] Poling, B.E, Prausnitz, J.M., and O'conel, J.P., (2001), "The Properties of Gases and Liquids", 5th ed., McGraw-Hill International Editions, Singapore.
- [6] Rogalski, M., Malanowski, S., (1980), "Ebullimeters Modified for The Accurate Determination of Vapour-Liquid Equilibrium", *Elsevier Scientific Pub Company*, Amsterdam.
- [7] Smith, J.M, Van Ness, H.C., and Abbot, M.M., (2001), "Chemical Engineering Thermodynamics", 6th ed., McGraw-Hill International Edition, Singapore.
- [8] Twu, C.H, V. Tassone, Wayne D. Sim, S.Watanasiri, (2005), "Advanced equation of state method for modeling TEG-water for glycol gas dehydration", *Fluid Phase Equilib.* 228–229
- [8] Wisniak, Jaime., (1994), "The Herington Test for Thermodynamic Consistency", *Ind.Eng.Chem.Res.*

PENGUKURAN KONSTANTA HENRY TOLUEN DAN BENZEN DALAM MINYAK DAN AIR

Suhartono

Mahasiswa Program Doktor

Herri Susanto, Dwiwahju Sasongko dan Azis Trianto

Kelompok Keahlian Energi dan Sistem Pemroses Teknik Kimia, FTI-ITB

Jl. Ganesa 10 Bandung, tlp. (022) 2500989, email: herri@che.itb.ac.id

Abstrak

Penelitian dilakukan melalui percobaan absorpsi tar model dalam sebuah kolom absorber 200 mL dan diameter 3 cm dengan beberapa jenis cairan penyerap, yaitu: minyak sawit, minyak bunga matahari, minyak pelumas dan air. Toluena dan benzen dipilih sebagai tar model. Gas model yang tersusun dari udara dan uap tar model digelembungkan ke dalam cairan penyerap 50 mL. Absorpsi dilakukan pada suhu 30 dan 60 °C dan laju alir gas model 13,6 mL/min. Analisa dilakukan terhadap konsentrasi aliran gas model sebelum dan sesudah absorpsi. Analisa tersebut dilakukan dengan kromatografi gas. Konstanta Henry, $1/H$ sistem toluena-minyak pelumas dan toluena-minyak sawit pada suhu 30 °C dan laju alir gas 13,6 mL/min berturut-turut 155 dan 145 ($H=C_G/C_L$).

Kata Kunci : absorpsi, konstanta Henry, toluena, benzen

Abstract

Henry's constant for absorption of toluene or benzene in several kinds of liquid absorbent has been measured experimentally. Air containing toluene or benzene was bubbled through a liquid absorbent at a temperature of 30 and 60 °C. Dimensionless Henry's constants represented as $(1/H)$ toluene in palm oil, sunflower oil, lubricant oil and water were found to be 145, 121, 155 and 7 respectively, while that of benzene were 83, 67, 94 and 10. Thus those oils had much better absorption capacity than water which usually used in the VOC absorption.

Keyword : absorption, Henry's constant, toluene, benzene

1. Pendahuluan

Permasalahan yang sering dihadapi dalam aplikasi teknologi gasifikasi biomassa adalah kandungan tar yang terdapat dalam gas produser. Tar yang mengembun akan menyebabkan penyumbatan di dalam saluran perpipaan dan peralatan pada sistem pendingin dan pembersih gas produser. Salah satu teknik penyisihan tar dari gas produser di luar gasifier adalah dengan proses absorpsi.

Penelitian ini merupakan bagian dari pengembangan sistem pembersih gas hasil gasifikasi, berupa penyisihan tar dengan metoda absorpsi menggunakan berbagai cairan penyerap. Variabel kunci dari metoda ini berupa pemilihan cairan penyerap yang cocok untuk menyerap senyawa-senyawa tar. Pemilihan cairan penyerap tersebut harus memenuhi beberapa kriteria; (i) mempunyai kapasitas absorpsi yang besar, (ii)

viskositas rendah dan koefisien difusi yang tinggi, (iii) tekanan uap rendah dan (iv) murah. Cairan penyerap organik diperkirakan cocok sebagai cairan penyerap penyerap tar, karena senyawa-senyawa utama di dalam tar pada umumnya merupakan senyawa-senyawa organik yang mudah menguap (VOC, *volatile organic compound*).

Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan kemampuan beberapa cairan penyerap untuk menyerap senyawa-senyawa tar, melalui penentuan nilai konstanta Henry. Hasil-hasil penentuan nilai konstanta Henry, H dari data eksperimental digunakan sebagai kriteria pemilihan cairan penyerap.

2. Teori Dasar

Absorpsi merupakan satuan proses pemisahan dengan cara mengontakkan dua fasa

yang berbeda. Dalam fasa gas dan cairan, solut A diabsorpsi dari fasa gas ke dalam fasa cair. Proses tersebut melibatkan peristiwa difusi molekuler atau perpindahan massa solut A melalui gas diam yang tak berdifusi ke dalam suatu cairan, hingga mencapai kejenuhan di ke dua fasa tersebut. Agar dapat memprediksi konsentrasi solut dalam masing-masing fasa diperlukan data-data eksperimental sampai mencapai kejenuhan. Faktor-faktor yang mempengaruhi kejenuhan solut dalam cairan penyerap adalah suhu, tekanan dan konsentrasi.

Pada tekanan rendah dan kelarutan solut gas dalam fasa cair kecil, hukum Henry digunakan untuk mendapatkan hubungan antara konsentrasi kesetimbangan solut di fasa gas terhadap yang di fasa cair. Dengan mengasumsikan fasa gas sebagai gas ideal, nilai konstanta Henry tak berdimensi dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan (1).

$$H = \frac{C_G}{C_L} \quad (1)$$

Hukum Henry juga dapat dinyatakan sebagai kelarutan dalam besaran fraksi berat solut gas di dalam cairan penyerap pada tekanan parsial tertentu. Hubungan konstanta Henry fraksi berat (weight-fraction Henry's constant) dan solut dapat dihitung menggunakan Persamaan (2).

$$H = \frac{Py_A}{w_A} \quad (2)$$

dengan P tekanan total sistem, y_A fraksi solut A di fasa gas dan w_A fraksi berat solut A dalam cairan penyerap.

Konsentrasi solut di dalam cairan penyerap dihitung secara eksperimental dari selisih konsentrasi solut di fasa gas pada aliran gas masuk dan keluar absorber setiap waktu. Menggunakan hasil integrasi $C_{G,0}$ terhadap waktu dan neraca massa antara aliran masuk dan keluar absorber, konsentrasi gas terlarut di dalam cairan penyerap dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan (3).

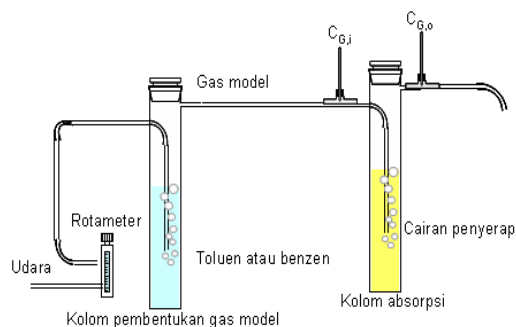
$$C_L V_L = Q_G \int_0^t (C_{G,i} - C_{G,o}) dt \quad (3)$$

dengan $C_{G,i}$ dan $C_{G,o}$ adalah konsentrasi solut di fasa gas saat masuk dan yang saat keluar absorber. Q_G adalah laju alir gas dan V_L volume cairan penyerap.

3. Metodologi

Percobaan absorpsi tar model dilakukan dalam skala laboratorium, peralatan percobaan secara skematik diperlihatkan Gambar 1. Gas model dibuat dengan mencampurkan benzen atau toluen murni dengan udara. Variasi konsentrasi toluen atau benzen dalam udara dibuat dengan cara mengalirkan udara pada berbagai laju alir ke dalam cairan toluen atau benzen murni di dalam sebuah kolom gelas gelembung.

Kolom pembuat gas model dan absorber berukuran 200 mL dan diameter 3 cm, dengan perbandingan tinggi cairan terhadap diameter 10. Kolom absorber dilengkapi dengan pipa pendistribusi dan penggelembung gas berdiameter 6 mm yang diletakkan di tengah. Laju alir gas model yang masuk ke dalam kolom absorber dilakukan dengan mengatur laju alir udara menggunakan *precision stainless steel needle valve* dan diukur menggunakan rotameter.



Gambar 1. Skema rangkaian alat percobaan

Campuran gas dengan konsentrasi gas model tertentu digelembungkan ke dalam kolom absorber berisi berbagai minyak dan air sebagai cairan penyerap. Lima puluh mL cairan penyerap digunakan di dalam kolom absorber tanpa penambahan cairan penyerap segar. Minyak sawit (pure palm oil), minyak bunga matahari (sunflower oil), minyak pelumas (lubrication oil) dan air digunakan sebagai cairan penyerap. Semua percobaan absorpsi toluen atau benzen dilakukan pada suhu cairan penyerap 30 atau 60 °C, dan laju alir gas model 13,6 mL/min. Cairan penyerap tersebut diganti ketika laju alir gas model atau dirubah.

Konsentrasi toluen atau benzen dalam aliran gas dianalisa setiap 30 menit menggunakan kromatografi gas dengan *flame ionization detector* (GC/FID), Shimadzu GC-8APF dilengkapi perekam chromopac C-CR6A. Suhu injektor 250 °C, kolom 100 °C dan detektor 250 °C.

4. Hasil dan Pembahasan

Sebuah contoh data percobaan pengukuran konsentrasi toluen dalam udara saat

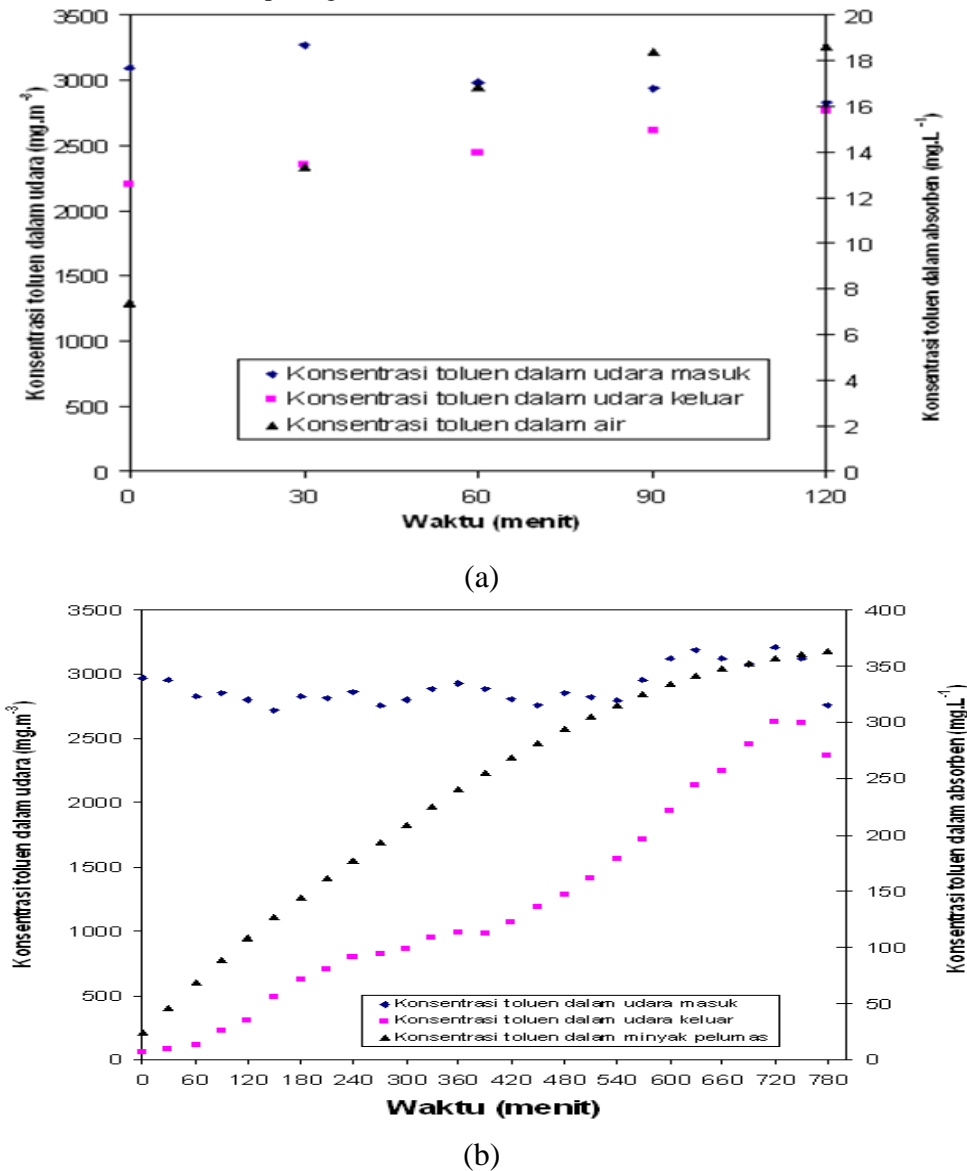
masuk dan keluar absorber dan dalam cairan penyerap disajikan pada Gambar 2. Konsentrasi jenuh dicapai setelah kira-kira 600 menit untuk setiap pasangan toluen-minyak dan benzen-minyak. Pasangan toluen-air dan benzen-air konsentrasi kejenuhan dicapai pada waktu kira-kira 150 menit. Contoh konsentrasi kejenuhan disajikan pada Tabel 1 dan 2.

Nilai-nilai konstanta Henry untuk masing-masing pasangan solut-cairan penyerap dihitung menggunakan persamaan (1) atau (2). Contoh nilai-nilai konstanta Henry hasil percobaan dan dari literatur disajikan pada Tabel 3. Nilai H ini merupakan besaran yang penting pada proses absorpsi gas, karena nilai H secara termodinamik memberikan arti bahwa komposisi toluen dan benzen fasa gas dan cair berada pada saat kejenuhan. Semakin besar nilai $1/H$ atau semakin kecil nilai H untuk pasangan solut-

cairan penyerap menunjukkan bahwa solut tersebut makin mudah terlarut di dalam cairan penyerap.

Minyak pelumas mempunyai kapasitas absorpsi paling tinggi dibanding cairan penyerap lainnya, ditunjukkan oleh nilai konstanta Henry, H terkecil untuk pasangan toluen-minyak pelumas dan benzen-minyak pelumas. Minyak sawit mempunyai kapasitas absorpsi lebih mirip dengan minyak pelumas. Air mempunyai kapasitas absorpsi lebih rendah, ditunjukkan oleh nilai konstanta Henry besar terhadap pasangan toluen-air dan benzen-air.

Dari semua kajian data percobaan yang didapat memperlihatkan bahwa urutan besarnya kapasitas absorpsi cairan penyerap terhadap toluen dan benzen sebagai berikut: minyak pelumas > minyak sawit > minyak bunga matahari > air.



Gambar 2. Konsentrasi toluen di dalam fasa gas dan cairan penyerap pada $Q_g = 13,6$ ml/min dan $T = 30$ °C; (a) sistem toluen-air;

(b) sistem toluen-minyak pelumas

Tabel 1. Konsentrasi toluen dan benzen pada saat jenuh pada $Q_g = 13,6 \text{ mL/min}$ dan $T = 30^\circ\text{C}$

	Toluen			Benzen		
	$C_{G,i}$ (mg/m^3)	$C_{G,o}$ (mg/m^3)	C_L (mg/L)	$C_{G,i}$ (mg/m^3)	$C_{G,o}$ (mg/m^3)	C_L (mg/L)
Minyak sawit	2815	2449	341	42520	37417	3120
Minyak bunga matahari	2976	2380	289	44351	42134	2821
Minyak pelumas	3123	2249	348	43975	31662	3590
Air	2830	2773	19	42518	40817	425

Tabel 2. Konsentrasi toluen dan benzen pada saat jenuh pada $Q_g = 13,6 \text{ mL/min}$ dan $T = 60^\circ\text{C}$

	Toluen			Benzen		
	$C_{G,i}$ (mg/m^3)	$C_{G,o}$ (mg/m^3)	C_L (mg/L)	$C_{G,i}$ (mg/m^3)	$C_{G,o}$ (mg/m^3)	C_L (mg/L)
Minyak sawit	2956	2737	308	44316	40770	3047
Minyak bunga matahari	3307	2751	266	44352	42106	2705
Minyak pelumas	2791	2112	333	43996	39156	3307
Air	2905	2773	16	45740	42995	422

Tabel 3. Konstanta Henry untuk toluen dan benzen dari data percobaan dan literatur

Sistem		1/H ($H = C_G/C_L$)			H ($y_{AP} [\text{atm}] = H \cdot w_A$)		
		Percobaan		Literatur	Percobaan		Literatur
		303 K	333 K	298 K	303 K	333 K	298 K
Toluen	Miyak sawit	145	135	-	1,7	1,8	-
	Minyak bunga matahari	121	97	-	1,9	2,4	-
	Minyak pelumas	155	158	-	1,6	1,6	-
	Air	7	6	4 ⁽⁶⁾	39,5	42,8	60.90 ⁽⁶⁾
	di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA)	-	-	2821 ⁽⁶⁾	-	-	0,04 ⁽⁶⁾
	n-Hexadecane	-	-	990 ⁽⁶⁾	-	-	0.20 ⁽⁶⁾
Benzen	Miyak sawit	83	75	-	3,4	3,8	-
	Minyak bunga matahari	67	64	-	4,1	4,2	-
	Minyak pelumas	94	78	-	3,1	3,7	-
	Air	10	10	-	30,1	31,1	-

Dalam upaya mempercepat evaluasi kecocokan cairan penyerap, sebuah pemodelan dan simulasi sedang dikembangkan atas dasar termodinamika kesetimbangan fasa. Pemodelan termodinamika tersebut menggunakan UNIFAC-Free Volume. Model yang telah diuji dalam berbagai kasus penyerapan VOC dalam kaitannya dengan pencegahan emisi uap-uap beracun ke lingkungan.

Pemodelan dan simulasi ini ternyata sangat praktis. Saat ini model masih memerlukan penyempurnaan, antara lain adalah penentuan

beberapa parameter di dalam formula “Free-Volume” yang akan divalidasi dengan data percobaan. Hasil-hasil sementara simulasi dengan model UNIFAC-Free Volume disajikan di [Hendriyana, dkk., 2009].

5. Kesimpulan

Nilai konstanta Henry pasangan toluen-minyak pelumas dan toluen-minyak sawit pada suhu 30°C dan laju alir gas $13,6 \text{ mL/min}$ berturut-turut 155 dan 145 ($H = C_G/C_L$). Merujuk pada nilai H hasil percobaan, minyak pelumas dan minyak sawit merupakan cairan penyerap

yang paling cocok untuk benzen dan toluen sebagai representasi tar dalam gas produser. Minyak pelumas dan minyak sawit mempunyai kapasitas absorpsi lebih baik dan waktu kejenuhan lebih lama daripada air yang telah biasa digunakan dalam sistem pembersihan gas hasil gasifikasi.

Ucapan Terima Kasih

1. Departemen Pendidikan Nasional Republik Indonesia melalui Beasiswa BPPS dan Program *Sandwich like*.
2. *Yayasan Bhakti Tanoto* melalui bantuan dana penelitian.
3. Prof. Dr. Takao Kokugan atas dukungan fasilitas selama penelitian di Laboratorium.

Daftar Simbol

$C_{G,i}$, $C_{G,o}$	konsentrasi gas masuk dan keluar (mg m^{-3})
C_L	konsentrasi senyawa terlarut dalam cairan penyerap (mg L^{-1})
C_L^E	konsentrasi senyawa terlarut dalam cairan penyerap saat jenuh (mg L^{-1})
C_G	konsentrasi senyawa terlarut dalam fasa gas (mg m^{-3})
H	konstanta Henry tak berdimensi atau dalam fraksi berat (atm/fraksi berat)
1/H	kelarutan
P	tekanan total (atm)
Q_G	laju alir gas (mL min^{-1})
V_L	cairan penyerap volume (m^3)
w_A	fraksi mol senyawa terlarut A dalam cairan penyerap
y_A	fraksi mol senyawa terlarut A dalam cairan penyerap
dt	waktu (menit^{-1})

Daftar Pustaka

- [1] Bay, K., Wanko, H., dan Ulrich, J., (2006), "Absorption of volatile organic compound in biodiesel", *Chemical Engineering Research and Design* 84 (A1), hal. 2-28.
- [2] Hendriyana, Suhartono, dan Susanto, H., (2009), "Thermodynamic study on vapour-liquid equilibrium of toluene and several types of oil cairan penyerap", Disajikan pada Regional Symposium on Chemical Engineering 2009, Manila.
- [3] Heymes, F., Manno-Demoustier, P., Charbit, F., Fanlo, J.-L., dan Moulin, P., (2006), "A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene", *Chemical Engineering Journal*, 115, hal. 225-231.
- [4] Iwai, Y., Anai, Y., dan Arai, Y., (1981), "Prediction of Solubilities for Volatile Hydrocarbons in Low-Density Polyethylene Using UNIFAC-FV Model", *Polymer*

Engineering and Science, 21, hal. 1015-1018.

- [5] Mackay, D., Shiu, W.Y., dan Sutherland, R.P., (1979), "Determination of air-water Henry's law constants for hydrophobic pollutants", *Environmental Science and Technology*, 13, hal. 333-337.
- [6] Ozturk, B. dan Yilmaz, D., (2006), "Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams", *Trans. IChemE*, 84(B5), hal. 391-398.
- [7] Vuong, M.D., Couvert, A., Couriol, C., Amrane, A., dan Le Cloirec, P., (2009), "Determination of the Henry's Constant and the Mass Transfer Rate of VOCs in Solvent", *Chemical Engineering Journal*, xxx, hal. xxx-xxx.

PENGUKURAN KELARUTAN SOLVEN KOMPLEKS DALAM LARUTAN POLIMER MENGGUNAKAN METODE QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE

Gede Wibawa*, Grastayana Suki, Dicky Afrizal, Kuswandi
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111

Abstrak

kelarutan dari tiga solven organik polar (dichloromethane, diethyl ether ethyl acetate) dan satu solven organik (nitrobenzene) dalam nonpolar polimer [polyisobutylene (PIB)] dan polimer polar [poly *n*-butyl methacrylate (PBMA) dan poly vinyl acetate (PVAc)] telah diukur dengan metode piezoelectric quartz crystal microbalance pada empat level temperatur (293.2, 313.2, 333.2, and 353.2 K). Peralatan utama Quartz Cristal Microbalance (QCM) terdiri dari empat bagian yaitu sorption cell, solvent tank, vacuum pump dan frequency counter. Kristal yang digunakan adalah AT-Cut 5 Mhz, diameter 5,5 mm dan ketebalan 0,3 mm. Fraksi massa pelarut dalam polimer dapat ditentukan dengan mengukur perubahan frekuensi kristal. Data solubilitas yang diperoleh dinyatakan dengan hubungan aktifitas solven dengan fraksi massa solven dalam larutan polimer pada range suhu eksperimen. Dari semua system yang dipelajari, kelarutan solvent dalam polymer semakin meningkat dengan semakin naiknya temperatur. Kelarutan solvent dalam polymer sangat dipengaruhi oleh polaritasnya. Kelarutan solven polar lebih besar pada polimer polar daripada pada polimer nonpolar. Kelarutan terendah pada solven nitrobenzene terjadi pada PVAc. Untuk system yang terdiri atas polimer polar (PBMA dan PVAc), ethyl acetate memiliki kelarutan yang terendah dari semua solven yang dipelajari. Sebagai tambahan, untuk semua system yang terdiri atas PVAc, kelarutan ethyl acetate meningkat dengan signifikan dengan kenaikan temperature. Data experiment dikorelasi menggunakan persamaan Flory-Huggins dengan overall Average Absolute Deviation 2.4 % dan 6.6 % untuk parameter interaksi tanpa fungsi temperatur dan parameter interaksi sebagai fungsi linier terhadap temperatur.

Kata Kunci : Kelarutan, Polimer, Solven, Piezoelectric, Flory-Huggins.

Abstract

The solubility of three polar organic solvents (dichloromethane, diethyl ether ethyl acetate) and one nonpolar organic solvent (nitrobenzene) in non-polar polymer [polyisobutylene (PIB)] and polar polymers [poly *n*-butyl methacrylate (PBMA) and poly vinyl acetate (PVAc)] were measured by the piezoelectric quartz crystal microbalance method at the four temperature levels (293.2, 313.2, 333.2, and 353.2 K). This experimental apparatus consist of four main parts, they are sorption cell, solvent tank, vacuum pump and frequency counter. The quartz-crystal sensors used in this work have specifications of 5 MHz, AT-cut, 5.5-mm diameter, and 0.3 mm thickness. The mass fraction of the solvent dissolved in the polymer was obtained by the measurement of frequency shifts. The solubility data was expressed by the relationship between activity of solvent and solvent mass fraction in polymer solution at the experimental temperatures. For all system studied, solubility increases with increasing temperature. The solubility of the solvents is strongly influenced by their polarities. The solubility of polar solvents is higher in the polar polymers than that of nonpolar polymer. The lowest solubility of nitrobenzene occurred in PVAc. For the system containing polar polymers (PBMA and PVAc), ethyl acetate has the lowest solubility for all solvents studied. In addition, for the system containing PVAc, the solubility of ethyl acetate increases significantly with increasing temperature. The experimental data were correlated using Flory-Huggins's equation with an overall Average Absolute Deviation in activities of 2.4 % and 6.6 % binary interaction parameters defined by temperature independent and linier function temperature respectively.

Keyword : Solubility, Polymer, Solvent, Piezoelectric, Flory-Huggins.

*corresponding author

1. Pendahuluan

Dalam perkembangan teknologi polimer, material polimer telah diproduksi untuk berbagai aplikasi seperti teknologi pesawat terbang, elektronika, otomotif, biomedis, peralatan rumah tangga dan masih banyak lagi aplikasi lainnya. Proses polimerisasi sendiri pada umumnya melibatkan pelarut yang mempunyai berat molekul rendah dan bersifat mudah menguap, sehingga mudah dihilangkan dari produk akhir agar produk yang dihasilkan memenuhi spesifikasi yang diinginkan. Dalam mendesain proses dan kondisi operasi dalam polymer plant diperlukan pengetahuan vapor-liquid equilibrium (VLE) sistem solven polimer. Disamping itu data tersebut berguna sebagai perangkat dalam pengembangan teori kelarutan untuk menghasilkan model-model termodinamika yang akurat.

Data VLE sistem solven-polimer telah dipublikasikan pada berbagai literatur dan salah satunya dalam Polymer Data Collection oleh Wen et al. (1992). Namun data tersebut masih sangat terbatas baik dalam jumlah dan kondisi experiment jika dibandingkan dengan banyaknya data yang tersedia untuk sistem non-polimer. Berdasarkan kenyataan tersebut, data VLE sistem solven-polimer perlu untuk terus diupayakan dan dikembangkan baik dari metode penelitian untuk menghasilkan data yang tepat dan akurat maupun jumlah sistem serta kondisinya.

Data solubilitas dari uap solvent pada polimer masih sangat terbatas bila dibandingkan dengan banyaknya data yang tersedia untuk sistem non polimer baik dari jumlah sistem maupun kondisi. Data tersebut sangat bermanfaat sebagai informasi fundamental dalam mendesain proses dan merancang peralatan serta kondisi operasi dalam industri polimer. Disamping itu data tersebut dapat juga digunakan sebagai dasar dalam mengembangkan teori kelarutan. Berdasarkan fakta tersebut, pengukuran kelarutan untuk sistem solvent solvent polymer sangat perlu untuk dilakukan.

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh data solubilitas tiga pelarut organik polar (dichloromethane, diethyl ether dan ethyl acetate) dan satu pelarut organik non polar (nitrobenzene) dalam polimer non polar [polyisobutylene (PIB)] dan polimer polar [poly n-butyl methacrylate (PBMA), dan polyvinylacetat (PVAc)] dengan metode Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance (QCM) pada temperature 293,2 K, 313,2 K, 333,2 K, dan 353,2 K. Data yang diperoleh dikorelasikan dengan persamaan Flory-Huggins (Flory dan Huggins, 1942).

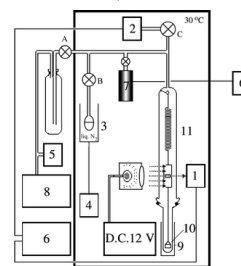
2. Teori Dasar

Metode Eksperimen Pengukuran Kelarutan Solvent Dalam Polymer

Metode eksperimen yang pada umumnya digunakan untuk menentukan solubilitas uap pelarut organik dalam polymer adalah metode Inverse Gas-Liquid Chromatography (IGC) dan metode penentuan kelarutan dengan mengukur perubahan berat polimer akibat penyerapan uap pelarut (gravimetric method).

Metode Inverse Gas-Liquid Chromatography (IGC) terdiri dari sebuah packed column pendek berisi material yang tidak reaktif sebagai tempat melapiskan polimer. Suatu gas inert dialirkan melalui kolom dengan waktu tinggal t_m , sedangkan sampel gas yang dialirkan meninggalkan kolom dengan waktu yang lebih lama karena terjadi reaksi dengan polimer. Kelebihan dari metode ini adalah pengukuran yang cepat. Namun beberapa faktor seperti flow rate gas, konsentrasi polimer, ukuran sampel, efek gas pembawa, dan lain-lain harus diperhatikan untuk memperoleh data termodinamika yang akurat (Kikic, 2000).

Metode gravimetri sendiri ada beberapa macam, antara lain: quartz spring balance, electronic microbalance dan quartz crystal microbalance (QCM). Pada teknik quartz spring balance, pengukuran kelarutan dilakukan terhadap perpanjangan pegas akibat perubahan massa polymer dalam sebuah wadah aluminium. Akan tetapi pada metode ini membutuhkan sampel polimer dalam jumlah besar dan membutuhkan banyak waktu untuk memperoleh data kesetimbangan. Sampel polimer yang dibutuhkan sebanyak 10-20 mg dan waktu yang dibutuhkan untuk mengeringkan polimer dan menghilangkan sisa pelarut antara 12 – 24 jam, sedangkan waktu untuk mencapai kesetimbangan ± 12 jam (Lieu et al., 1999).



Gambar 2.1 Quartz Spring Balance

Pada metode electronic microbalance terdiri dari tiga bagian peralatan utama yaitu pengukur kesetimbangan gravimetric, unit vakum dan unit penggerak pelarut. Jumlah pelarut yang diserap oleh polimer diukur dengan Sartorius M25D-V vacuum electromicrobalance (MB) yang dihubungkan dengan data processor.

Metode ini memiliki kelemahan yaitu waktu yang dibutuhkan untuk memperoleh data kesetimbangan cukup lama. Waktu yang dibutuhkan untuk mengeringkan polimer dan menghilangkan sisa pelarut adalah 3 jam, sedangkan waktu untuk mencapai kondisi kesetimbangan ± 3 jam (Kim, 1998).

Pada metode quartz crystal microbalance (QCM), perubahan massa polimer pada kristal akibat adanya pelarut yang terlarut dapat diketahui dengan mengukur perubahan frekuensi. Penggunaan quartz crystal microbalance sebagai sorption detector pertama kali diteliti oleh King (1969). Kemudian penggunaannya semakin luas diantaranya dalam menentukan solubilitas uap pelarut organik dalam polymer. Matsuoka et al. (1984) melakukan pengukuran kelarutan solvent benzene, toluene pada polymer poly isobutylene dengan menggunakan piezoelectric quartz sorption method. Masuoka et al. (1984) juga meneliti pengaruh tebal film pada quartz crystal dan diketahui bahwa $\pm 0,2-1,6 \mu\text{m}$ memberikan hasil yang akurat pada hasil kelarutan. Waktu yang dibutuhkan untuk pemvakuman dan menghilangkan impurities dan sisa pelarut yang terdapat di dalam equilibrium cell ± 2 jam, sedangkan waktu untuk mencapai kondisi kesetimbangan ± 10 menit (Masuoka et al. 1984). Wang et al. (1989) melakukan pengukuran solubilitas Benzene dan cyclohexana pada poly isobutylene. French et al., 1999 melakukan pengukuran aktifitas solvent dalam elastomer dengan menggunakan QCM. French et al. juga meneliti bahwa beroperasi pada kondisi lingkungan hingga suhu 180 C dan tekanan 60 bar. Wibawa et al. (2002) melakukan pengukuran terhadap kelarutan solvent organik polar dan non polar dalam polymer. Pada penelitian ini 4 sensor quartz crystal digunakan sekaligus di dalam equilibrium cell untuk mendapatkan data dengan lebih cepat. Price et al., 2006 melakukan penelitian tentang vapor sorption pada polymer solution. Metode ini juga sangat cocok untuk menghitung kelarutan solute yang sangat kecil (Guigard et al., 2001)



Gambar 2.2 Quartz Crystal Microbalance Sensor

Dikarenakan banyaknya keuntungan QCM dibandingkan dengan metode lain, maka penggunaan QCM juga semakin luas dan diaplikasikan tak hanya pada system solvent polimer. Bonner et al. (1975) pertama kali meneliti tentang equilibrium sorption of gases

dalam polymer pada temperature dan tekanan tinggi. Selanjutnya penelitian mengenai sorption of gases dalam polymer semakin banyak dilakukan antara lain oleh Wang et al. (1990), Wang et al. (1994), Oliveira (2004, 2005) dan Park (2004). Selain itu aplikasi QCM juga digunakan dalam pengukuran jumlah equilibrium sorption and diffusion rate of penetrant dalam polymer (Mikkilineni et al., 1995), dan untuk mempelajari interaksi supercritical fluid dengan polymer (Guigard et al., 2001 dan Kikic, 2008).

Hubungan Kesetimbangan Uap-Cair Dengan Aktifitas

Solubilitas uap pelarut dalam larutan polimer adalah kesetimbangan termodinamika antara fasa uap dan fasa cair sehingga salah satu syarat terjadinya kesetimbangan tersebut adalah isofugasitas yaitu fugasitas pelarut dalam fasa uap sama dengan fugasitas pelarut dalam fasa cair.

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (2.1)$$

dimana

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i y_i P \quad (2.2)$$

$$\hat{f}_i^L = a_i f_i \quad (2.3)$$

Karena polimer tidak mudah menguap maka fasa uap hanya terdiri dari pelarut murni, sehingga persamaan (2.2) menjadi:

$$\hat{f}_i^V = \phi_1 P \quad (2.4)$$

Fugasitas komponen liquid murni pada tekanan rendah bisa diperkirakan dengan persamaan berikut:

$$f_i = \phi_i^{sat} \cdot P_i^{sat} \quad (2.5)$$

sehingga persamaan (2.1) menjadi

$$\phi_1 P = a_i \phi_i^{sat} \cdot P_i^{sat} \quad (2.6)$$

Untuk tekanan rendah koefisien fugasitas bisa diperkirakan dengan persamaan virial sampai term ke 2 sehingga persamaan (2.6) menjadi:

$$a_1 = \frac{P}{P_1^{sat}} \exp \left[\frac{-B_1(P_1^{sat} - P)}{RT} \right] \quad (2.7)$$

dimana koefisien persamaan virial, B dapat dihitung dari korelasi Tsonopolous (Tsonopolous, 1974). Pada umumnya, solubilitas pelarut dalam polimer pada temperatur tertentu dinyatakan sebagai hubungan antara fraksi massa pelarut dalam polimer dengan aktifitas pelarut. Sehingga berdasarkan persamaan (2.7) aktifitas mengekspresikan tekanan kesetimbangan.

Persamaan Flory-Huggins

Penyimpangan negatif yang cukup besar dari hukum Raoult teramati dalam campuran cair sistem biner yang salah satu

komponennya mengandung molekul-molekul sangat besar (polimer) sedang lainnya mengandung molekul-molekul berukuran normal. Oleh karena itu hubungan kesetimbangan fase untuk sistem ini dapat digambarkan dengan teori Flory:

$$\Phi_1 = \frac{x_1 V_1^L}{x_1 V_1^L + x_2 V_2^L} \quad (2.8)$$

$$\Phi_2 = \frac{x_2 V_2^L}{x_1 V_1^L + x_2 V_2^L} \quad (2.9)$$

Dalam sistem pelarut-polimer fraksi volume sangat berbeda dari fraksi mol karena volume molar polimer jauh lebih besar daripada volume molar pelarut, maka untuk sistem tersebut digunakan fraksi massa sehingga,

$$\Phi_1 = \frac{w_1 / \rho_1}{w_1 / \rho_1 + w_2 / \rho_2} \quad (2.10)$$

dan :

$$\Phi_2 = \frac{w_2 / \rho_2}{w_1 / \rho_1 + w_2 / \rho_2} \quad (2.11)$$

dengan w_i fraksi massa komponen i dan ρ_i densitas komponen murni i .

Jika subskrip 1 menyatakan pelarut dan subskrip 2 untuk polimer maka aktifitas pelarut a_1 dihitung menggunakan persamaan Flory-Huggins sebagai berikut,

$$\ln a_1 = \ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 \quad (2.12)$$

Dimana χ adalah parameter interaksi antara pelarut dan polimer yang merupakan gaya antara segmen molekul-molekul solven dan polimer. Parameter interaksi tersebut dapat di fitting dari data eksperimen. (Flory dan Huggins, 1942)

3. Metodologi

Bahan

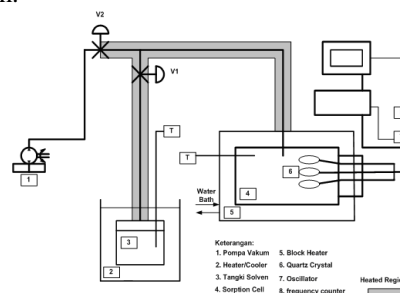
Solvent yang digunakan dalam eksperimen ini adalah Dichloromethane, Diethyl ether, ethyl acetate dan Nitrobenzene dan untuk polimer yang digunakan adalah poly *n*-butylmethacrylate (PBMA), poly isobutylene (PIB), poly vinyl acetat (PVAc). Polimer diperoleh dari Aldrich Chemical Co., Ins., dengan karakteristik seperti ditunjukkan pada Tabel 3:

Tabel 3.1 Karakteristik PIB dan PBMA (Wibawa et al., 2002)

Polymer	Tg/K	Tm/K	10 ³ M _w /g.mol ⁻¹
PIB	197,2	274,7	500
PBMA	288,2	-	337
PVAc	303,2	-	167

Peralatan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah Piezo Electric Quartz Crystal Microbalance yang ditunjukkan pada Gambar 3.1 dimana terdiri dari 4 bagian utama yaitu : sorption cell, tangki pelarut, frequency measuring section, dan vacuum section. Temperatur sorption cell dikontrol dengan water bath dan diukur dengan four-wire platinum resistance temperature detectors, kemudian dicatat oleh digital temperatur indicator (YOKOGAWA 7563) kays dengan ketelitian ±0,03 K. Temperatur solvent tank dikontrol dengan block Heater (untuk temperature diatas 298,15 K) dan termos es (untuk temperature dibawah 298,15 K) yang dihubungkan dengan temperature controllers (Shimaden CO., LTD Japan). Untuk menghindari terjadinya kondensasi uap pelarut, temperature saluran di tangki pelarut ke sorption cell diset (5-10) K lebih tinggi dari temperatur cell dengan memasang tape heater sepanjang aliran tersebut. Kristal yang digunakan untuk coating adalah AT-Cut 5 Mhz, diameter 5,5 mm dan ketebalan 0,3 mm.



Gambar 3.1 Skema peralatan Piezo electric quartz crystal microbalance.

Prosedur Eksperimen

Larutan polimer dibuat dengan prosedur sebagai berikut, polimer dilarutkan dalam larutan toluene sampai konsentrasi menjadi 1 % massa dan dipanaskan pada temperatur 80°C.

Kristal sebelum dilapisi polimer dimasukkan pada sorption cell dan pompa vakum dinyalakan untuk menghilangkan udara dan impurities. Kemudian valve V₂ dibuka dan valve V₁ ditutup, setelah ±120 menit maka frekuensi yang telah stabil dicatat sebagai data F₀.

Kemudian larutan polymer dilapiskan pada permukaan kristal yang bersih yang diletakkan secara horizontal dan dibiarkan kering pada temperatur ruang. Selanjutnya prosedur ini diulang untuk sisi kristal yang lain sampai ketebalan film yang diinginkan (0,2 – 1,6) μm dan sesuai dengan frequency shift untuk polymer coating ΔF₀ = (3000 – 8000 HZ) seperti yang

direkomendasikan oleh Masuoka et al. (1984). Tiga kristal yang telah dilapisi polimer sesuai dan dimasukkan ke dalam sorption cell. Udara dan impurities dikeluarkan dari sorption cell dengan menyalakan pompa vakum dan membuka Valve V₂, setelah ± 120 menit sampai fluktuasi frekuensi stabil dengan valve V₂ ditutup lalu temperatur sorption cell diatur dan frekuensinya dicatat sebagai F₁. Uap pelarut organik dimasukkan pada sorption cell dengan membuka valve V₁ lalu frekuensi dicatat setiap jangka waktu tertentu, ketika stabil frekuensi dicatat sebagai nilai F₂.

Pengolahan Data Eksperimen

Dari eksperimen diperoleh data-data F₀, F₁, F₂ temperatur tangki pelarut dan temperatur sorption cell. Selanjutnya dilakukan perhitungan untuk menentukan fraksi massa dan aktifitas.

Fraksi massa pelarut yang larut pada polimer ditentukan dengan menghitung ΔF₀ dan ΔF₁ dengan persamaan berikut:

$$\Delta F_0 = F_0 - F_1 \tag{3.3}$$

$$\Delta F_1 = F_2 - F_1 \tag{3.4}$$

fraksi massa dihitung dengan persamaan (3.2) Solubilitas uap pelarut polimer tercapai saat terjadi kesetimbangan. Untuk mencapai kondisi setimbang ini diperlukan interaksi pelarut polimer. Interaksi ini dinyantakan sebagai pelarut dalam polimer.

Aktifitas solvent dihitung menggunakan persamaan (2.7)

$$a_1 = \frac{P}{P_1^{sat}} \exp \left[\frac{-B_1(P_1^{sat} - P)}{RT} \right] \tag{2.7}$$

dimana P adalah tekanan kesetimbangan yang sama dengan tekanan uap pelarut pada temperatur solvent tank. P₁^{sat} adalah tekanan uap pelarut pada temperatur sorption cell dan R adalah konstanta gas umum. Tekanan uap dihitung menggunakan persamaan Wagner (Wagner et al., 1977). B₁ adalah koefisien virial kedua yang diperkirakan dari korelasi Tsouopoulos (Tsouopoulos, 1974).

Selanjutnya mengkorelasikan data eksperimen dengan persamaan flory huggins, persamaan 2.12:

$$\ln a_1 = \ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi\Phi_2^2 \tag{2.12}$$

Dengan

$$\Phi_1 = \frac{w_1 / \rho_1}{w_1 / \rho_1 + w_2 / \rho_2} \tag{2.10}$$

dan :

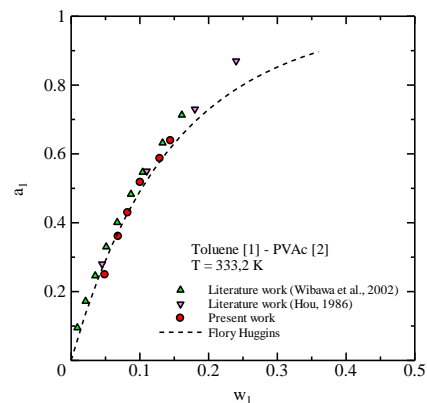
$$\Phi_2 = \frac{w_2 / \rho_2}{w_1 / \rho_1 + w_2 / \rho_2} \tag{2.11}$$

dengan w_i fraksi massa komponen i dan ρ_i densitas komponen murni i.

Densitas pelarut maupun polimer yang digunakan dalam perhitungan untuk mencari aktifitas dapat dihitung dengan persamaan Hankinson-Brobst-Thomson/HBT (Thomson et al., 1982) untuk menghitung densitas pelarut dan persamaan Taith (Taith, 1888) untuk polymer.

4. Hasil dan Pembahasan
Reabilitas Peralatan Quartz Crystal Microbalance

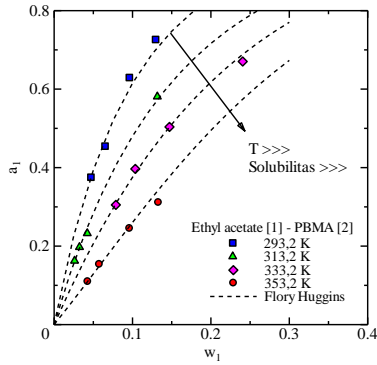
Reliabilitas peralatan quartz crystal microbalance yang digunakan dalam experiment ini dilakukan dengan melakukan pengukuran terhadap kelarutan solvent toluene dalam polimer polyvinylacetate kemudian membandingkannya dengan literatur (Hou, 1986; Wibawa et al., 2002). Dari hasil pengukuran didapatkan hasil yang sesuai dengan literatur seperti ditunjukkan pada Gambar 4.1.



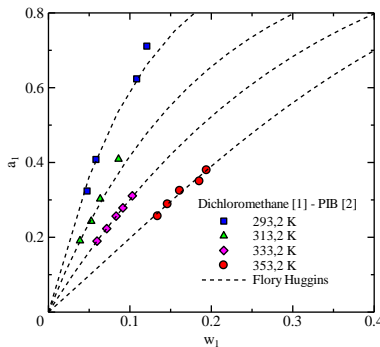
Gambar 4.1 Aktifitas toluene, a₁ dalam PVAc pada fraksi massa w₁ dibandingkan dengan literatur

Hasil Percobaan dan Pembahasan

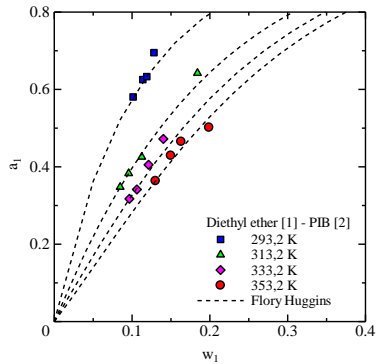
Data eksperimen kelarutan 4 solvent dalam 3 polimer untuk suhu 293,15; 313,15; 333,15 dan 353,15 K ditunjukkan pada Tabel 4.1 –4.4. Untuk system yang terdapat polimer Poly vinyl acetate (PVAc), pengukuran kelarutan pada suhu 293,15 K tidak dilakukan karena temperatur kesetimbangan berada dibawah temperatur gelas dari PVAc.



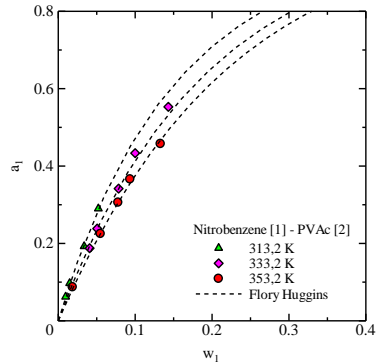
Gambar 4.2 Aktifitas Ethyl acetate, a_1 dalam PIB pada fraksi massa w_1



Gambar 4.3 Aktifitas dichloromethane, a_1 dalam PBMA pada fraksi massa w_1



Gambar 4.4 Aktifitas diethyl ether, a_1 dalam PIB pada fraksi massa w_1

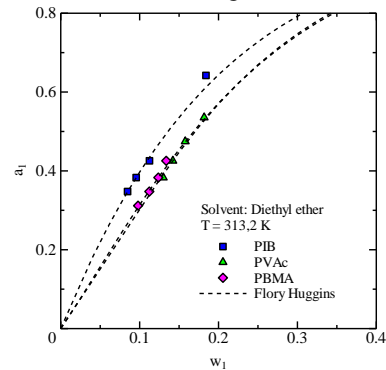


Gambar 4.5 Aktifitas nitrobenzene, a_1 dalam PVAc pada fraksi massa w_1

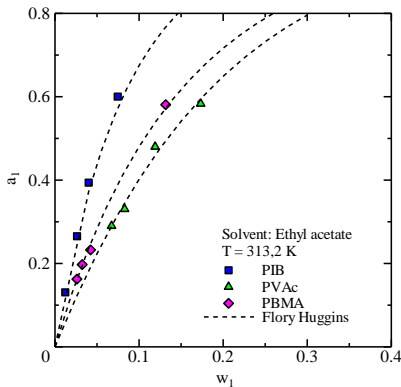
Dari semua sistem yang dipelajari, kelarutan solvent dalam polymer semakin meningkat dengan kenaikan suhu. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 4.2 untuk system solvent dichloromethane untuk polymer PIB, Gambar 4.3 untuk system solvent ethyl acetate dalam polymer PBMA, Gambar 4.4 untuk system solvent diethyl ether dalam polymer PIB dan Gambar 4.5 untuk system solvent nitrobenzene dalam polymer PVAc.

Kemudian dari hasil eksperimen diketahui bahwa kelarutan solvent dalam polymer dipengaruhi oleh polaritasnya. Solvent dichloromethane, ethyl acetate dan diethyl ether yang bersifat polar memiliki kelarutan yang rendah pada polymer polyisobutylene (PIB) yang bersifat non-polar. Sedangkan pada polymer polar (PBMA dan PVAc), solvent polar memiliki kelarutan yang lebih besar dibandingkan dalam PIB. Kelarutan solvent dalam PVAc lebih besar dibandingkan dalam PBMA. Hal ini disebabkan polymer PVAc memiliki polaritas yang lebih besar bila dibandingkan PBMA seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.6 – 4.8.

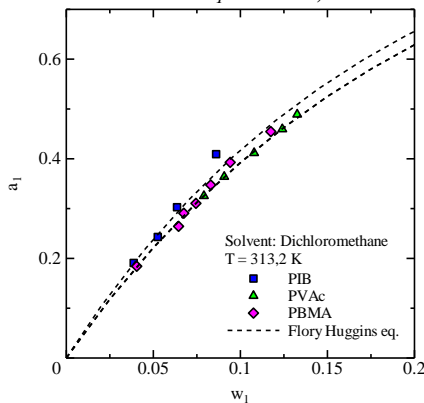
Pada solvent nitrobenzene yang bersifat non-polar, untuk semua sistem, kelarutan terendah pada polymer PVAc. Sedangkan kelarutan dalam PBMA lebih rendah bila dibandingkan PIB akan tetapi perbedaan kelarutannya tidak terlalu signifikan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.9. Hal ini disebabkan PBMA adalah solvent polar akan tetapi polaritasnya tidaklah terlalu besar, sehingga perbedaan kelarutannya dalam solvent non-polar tidaklah terlalu signifikan.



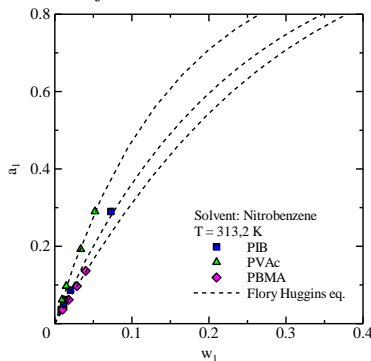
Gambar 4.6 Aktifitas diethyl ether, a_1 dalam berbagai polymer pada fraksi massa w_1 pada $T = 313,15\text{ K}$



Gambar 4.7 Aktifitas ethyl acetate, a_1 dalam berbagai polymer pada fraksi massa w_1 $T = 313,15$ K



Gambar 4.8 Aktifitas dichloromethane, a_1 dalam berbagai polymer pada fraksi massa w_1 $T = 313,15$ K



Gambar 4.9 Aktifitas nitrobenzene, a_1 dalam berbagai polymer pada fraksi massa w_1 $T = 313,15$ K

Dari semua system yang dipelajari, untuk system yang terdapat PIB dan PBMA, solvent ethyl acetate memiliki kelarutan yang paling rendah diantara solvent lainnya. Sedangkan ketiga solvent lainnya (dichloromethane, diethyl ether dan nitrobenzene) memiliki kelarutan yang tidak berbeda jauh. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 4.10 dan 4.11 Hal ini dapat dijelaskan menurut teori energi bebas Gibbs untuk pencampuran.

Jadi berdasarkan persamaan energi bebas Gibbs untuk pencampuran dari larutan polymer :

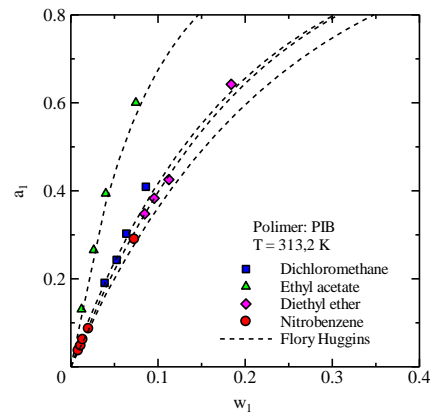
$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4.1)$$

Dimana ΔG_m adalah energi bebas Gibbs untuk pencampuran, ΔH_m adalah enthalpy pencampuran dan ΔS_m adalah perubahan entropy dikarenakan pencampuran.

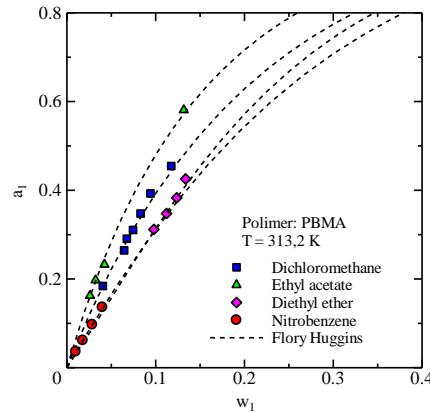
Ekspresi ΔS_m yang diperoleh Flory dan Huggins dituliskan sebagai berikut,

$$\Delta S_m = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (4.2)$$

k adalah konstanta Boltzmann, sehingga nilai ΔS_m ini akan selalu bernilai positif.



Gambar 4.10 Aktifitas tiap solvent, a_1 dalam PIB pada fraksi massa w_1



Gambar 4.11 Aktifitas tiap solvent, a_1 dalam PBMA pada fraksi massa w_1

Ekspresi ΔH_m yang diperoleh Flory dan Huggins dituliskan sebagai berikut,

$$\Delta H_m = z n_1 \phi_2 \Delta \omega_{12} \quad (4.3)$$

dimana $\Delta \omega_{12}$, perubahan internal energy untuk formation solvent polymer.

$$\Delta \omega_{12} = \omega_{12} - \frac{1}{2}(\omega_{11} + \omega_{22}) \quad (4.4)$$

ω_{ij} adalah energi interaksi dari kontak $i-j$.

$$\chi_{12} = \frac{zr_1\Delta\omega_{12}}{kT} \quad (4.5)$$

Dengan mensubstitusi persamaan (4.5) dalam persamaan (4.3), didapatkan

$$\Delta H_m = kT\chi_{12}n_1\phi_2 \quad (4.6)$$

Persyaratan agar suatu system saling larut adalah $\Delta G_m < 0$ harus terpenuhi, oleh karena itu maka nilai ΔH_m haruslah $\leq T\Delta S_m$.

Pada system ethyl acetate – PIB dan PBMA, didapatkan parameter interaksi χ_{12} persamaan flory huggins lebih besar nilainya dibandingkan dengan system solvent lainnya untuk polymer PIB dan PBMA. Berdasarkan persamaan 4.6, didapat bahwa untuk system ethyl acetate – PIB dan PBMA memiliki ΔH_m yang lebih besar daripada solvent lainnya dengan PIB dan PBMA. Dengan ΔH_m yang lebih besar, nilai ΔG_m akan lebih besar pula, sehingga kelarutannya juga semakin rendah.

Sedangkan untuk system Ethyl acetate – PVAc, nilai χ_{12} dari system ethyl acetate – PVAc seperti yang terdapat dalam tabel 4.5 berkurang dengan perubahan yang cukup besar dengan peningkatan suhu. Berdasarkan persamaan 4.6, nilai enthalpy pencampuran (ΔH_m) ethyl acetate dalam PVAc akan turun secara signifikan. Sehingga dengan meningkatnya suhu, ΔG_m akan semakin kecil, yang menyebabkan solubilitas meningkat.

Gambar 4.15 Pengaruh χ_{12} terhadap kelarutan

Pengaruh χ_{12} terhadap solubilitas ditunjukkan oleh gambar 4.15. Dapat dilihat pada gambar (a) bahwa semakin rendah nilai χ_{12} , maka solubilitasnya akan semakin besar kemudian pada gambar (b) semakin tinggi χ_{12} , solubilitas solvent dalam polymer semakin berkurang.

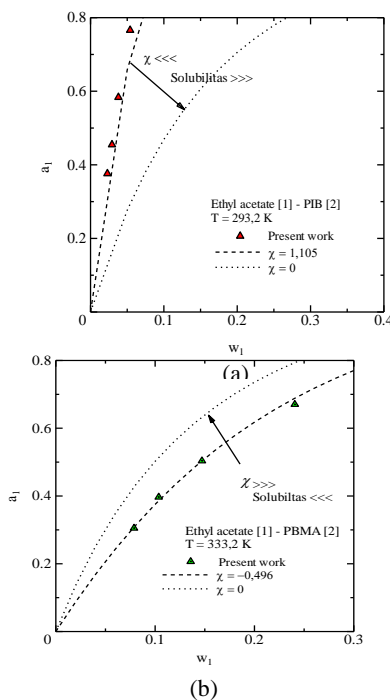
Hasil eksperimen yang diperoleh pada penelitian ini dikorelasikan dengan persamaan Flory-Huggins (2.5). Selain itu, dari korelasi didapatkan hubungan antara χ_{12} dengan T (K) sehingga didapatkan koefisien yang menyatakan hubungan antara χ_{12} dengan T (K) pada tiap-tiap suhu. Persamaan yang merepresentasikan hubungan antara χ_{12} dengan T (K) adalah sebagai berikut:

$$\chi_{12} = a + bT \quad (4.7)$$

Parameter interaksi dari persamaan Flory-Huggins di-fitting dengan data eksperimen dan kemudian di cari overall average deviation. Overall % AAD hasil percobaan diperoleh sebesar 2.44 % dan untuk hasil overall % AAD dengan menggunakan persamaan (4.6) diperoleh sebesar 6.60%. Parameter interaksi yang diperoleh dari penelitian ini dapat digunakan untuk menentukan aktivitas solvent dalam polymer dalam berbagai aplikasi teknik.

5. Kesimpulan

Dari penelitian mengenai kelarutan 4 solvent organic (dichloromethane, ethyl acetate, diethyl ether dan nitrobenzene) dalam 3 polymer [poly isobutylene (PIB), poly n-butyl methacrylate (PBMA), poly vinyl acetate (PVAc)] yang diukur pada temperatur 293,15; 313,15; 333,15 dan 353,15 K dengan menggunakan piezo-electric quartz sorption method diperoleh data kelarutan yang direpresentasikan sebagai hubungan aktifitas solvent, a_1 dan fraksi massa solvent, w_1 . Hasil eksperimen yang diperoleh pada penelitian ini dikorelasikan dengan persamaan Flory-Huggins. Overall % Average Absolute Deviation (AAD) antara aktifitas solvent hasil eksperimen dan perhitungan diperoleh sebesar 2.44 % dan diperoleh persamaan yang mengkorelasikan antara χ_{12} dengan T $\chi_{12} = a + bT$ dengan overall % AAD sebesar 6.60%.



Daftar Simbol

Huruf

a_1	aktifitas pelarut
B	second virial coefisien dari
C	konstanta universal persamaan HBT
f	fugasitas komponen murni
f	Fugasitas dari spesies i dalam larutan
F_0	frekuensi clean crystal
F_1	frekuensi setelah polymer coating
F_2	frekuensi pelarut terserap
ΔF_0	perubahan frekuensi (akibat polymer coating)
ΔF_1	perubahan frekuensi (akibat pelarut terserap)
ΔG_m	overall energi bebas pencampuran
ΔH_m	entalpi pencampuran
ΔS_m	combinatorial entropic
M_i	massa molar komponen i
M_w	berat molekul
Δm_0	perubahan massa (akibat polymer coating)
Δm_1	perubahan massa (akibat pelarut terserap)
P	Tekanan
Q_k	parameter permukaan gugus
R	Konstanta gas
R_k	parameter ukuran gugus
T_c	temperature kritis
T_g	temperature gelas
T_m	temperature lebur
T_R	reduced temperatur
V^*	volume karakteristik komponen murni
V	volume molar
V_s	volume liquid jenuh
V_R	fungsi reduced temperatur
V_1^L	Volume molar pelarut
V_2^L	Volume molar polymer
V_{wk}	volume Van Der Waals
v_i	banyak gugus tipe k dalam molekul i
v_{ij}	potensial system i-j molar grup volume
w_l	Fraksi massa pelarut
x	Fraksi mol liquid
y	fraksi mol uap
z	bilangan koordinasi

Yunani

ρ	densitas
Φ	fraksi site
θ_i	fraksi permukaan
τ_{ij}, τ_{ji}	tetapan empirik
γ	koefisien aktifitas
ω_{SRK}	faktor aksentrik
α	koefisien ekspansi thermal
ϕ	koefisien fugasitas komponen murni
ϕ	koefisien fugasitas dari spesies i dalam larutan

Superscript

L	fase cair
V	fase uap
Sat	saturated

Subscript

1	Pelarut
2	Polimer
i, j	indekskomponen

Daftar Pustaka

- Bonner, D. C.; Cheng, Y. A new method for determination of equilibrium sorption of gases by polymers at elevated temperatures and pressures. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 13 (1975) 259—264.
- Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- French, R. N.; Koplos, G. J. Activity coefficients of solvents in elastomers measured with a quartz crystal microbalance. *Fluid Phase Equilib.* 158—160 (1999) 879—892.
- Guigard, E.; Selma, Hayward, G.L., Zytner, R. G. and Stiver, W.H., Measurement of solubilities in supercritical fluids using a piezoelectric quartz crystal. *Fluid Phase Equilib.* 187—188. (2001) 233—246.
- Hou, A.-C. *Molecular Diffusion in Concentrated Polymer Solutions*. Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, PA, 1986.
- Huggins. M.L., *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 440: *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 1712.
- Kikic I.; Alessi P.; Cortesi A., Activity coefficients in Polycarbonate by Gas Chromatography, *Fluid Phase Equilib.* 169 (2000) 117—125.
- Kikic, I., Polymer-supercritical fluid interactions, *Journal of supercritical fluids* 47 (2008) 458—465.
- Kim J.; Joung K. C.; Yoo K.P.; Bae S. Y., Measurement and Correlation of Vapor Sorption Equilibria of Polymer Solutions, Seoul : 1998.
- King, W. H., Jr. Using quartz crystal as sorption detectors part 2. *Res./Dev.* 1969, May, 28—33.
- Kumar, S.K., Suter, U. W., and Reid, R. C., and Suter, U. W., *Macromolecules* 20 (1987) 2550.

- Lieu J.G.; Prausnitz J.M.; Gauthier M., Vapor-liquid Equilibria for Binary Solutions of Arborescents and Linear Polystyrenes, 1999.
- Masuoka H.; Murashige N.; Yorizane M., Measurement of Solubility of Organic Solvents in Polyisobutylene using the Piezoelectric-quartz Sorption Method, *Fluid Phase Equilib.* 18 (1984) 155—169.
- Mikkilineni, S. P. V. N.; Tree, D. A.; High, M. S. Thermophysical properties of penetrants in polymers via a piezoelectric quartz crystal microbalance. *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 750—755.
- Nanda V. S. and R Simha, *J.Chem.Phys.*, 41, 1884, 3870 (1964)
- Oliveira, N. S.; Oliveira, J.; Gomes, T.; Ferreira,A.; Dorgan, J.; Marrucho,: Gas sorption in poly(lactic acid) and packaging materials. *I. M. Fluid Phase Equilib* 222/223 (2004) 317.
- Oliveira, N. S.; Oliveira, J.; Gomes, T.; Ferreira,A.; Dorgan, J.; Marrucho. *Journal of Polymer science : part B: Polymer physics.* 44 (2006) 1010—1019.
- Park, K., Koh M., Yoon C., Kim Hakwon, Kim Hongdoo.: The behavior of quartz crystal microbalance in high pressure CO₂. *Journal of: supercritical Fluids* 29 (2004) 203—212.
- Paul, D.R. and Bucknall, C.B. *Polymer blends volume 1: formulation.* John Wiley & sons, INC. canada: 2000.
- Prausnitz, J.M, R.N. Lichtenthaler, E.Gomes de azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase equilibria*, 2nd ed., Prentice Hall, Englewoods Cliffs, NJ, 1986.
- Price, G.J., Haddon D. A., Bainbridge A, Buley, J. M.: Vapour sorption studies of polymer-solution thermodynamics using a piezoelectric quartz crystal microbalance. *Polymer International*, 55 issue 7 (2006) 816—824.
- Rodgers, P.A. *Journal of Applied Polymer Science* 48 (1993) 1061-1080.
- Sauerbrey, G. Verwendung von schwingquarzen zur wa"ngung du"nner schichten und zur mikrowa"ngung. *Z. Phys.* 155 (1959) 206—222.
- Taith P.G, *Physics and Chemistry of the Voyage of HMS Challenger*, London : 1888.
- Thomson, G. H., K. R. Brobst, and R. W. Hankinson: *AIChE J.*, 28 (1982) 671.
- Tsonopoulos, An empirical correlation of second virial coefficients, *AIChE Journal*, 1974.
- Wagner, W.: A New Correlation Method for Thermodynamic Data Applied to the Vapor-Pressure Curve of Argon, Nitrogen, and Water, J. T. R. Watson (trans. and ed.). IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre, London, 1977.
- Wang, N.; Takishima, S.; Masuoka, H. Solubility measurements of benzene and cyclohexane in molten polyisobutylene by the piezoelectric-quartz sorption method and its correlation by modified dual sorption model. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 15 (1989) 313—321.
- Wang, N.; Takishima, S.; Masuoka, H. Solubility measurements of gas in polymer by the piezoelectric-quartz sorption method and its correlation. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 16 (1990) 931—938.
- Wang, N.; Takishima, S.; Masuoka, H. Measurement and correlation of solubility of a high pressure gas in a polymer by piezoelectric quartz sorption CO₂ + PVAc and CO₂ + PBME systems. *International chemical engineering* 1994, 34.
- Wen, H.; Elbro, H. S; Alessi, P., *Polymer Solution Data Collection Part 2+3.* DECHEMA Chemistry Data Series, DECHMA : Frankfurt am Main , Germany, 1992a.
- Wibawa, G.; Hatano, R.; Sato,Y.; Takashima S.; and Masuoka H., Solubility of Seven Non Polar Organic Solvent in Four Polymers using the Piezoelectric Quartz Sorption Method. *J. Chem .Eng .Data*, 47 (2002) 1022—1029.
- Wibawa, G.; Hatano, R.; Sato,Y.; Takashima , S.; and Masouka H., Revision of UNIFAC Group Interaction Parameters of Group Contribution Models to Improve Prediction Result of Vapor Liquid Equilibria for Solvent -Polymer Systems. *Fluid Phase Equilib.* 202 (2002) 367—383.

Proses Pirolisis Katalisis Dari Ban Bekas Menjadi Bahan Bakar Cair

Faleh Setia Budi
Didi Dwi Anggoro

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Soedarto, SH., Tembalang Semarang, 50239, Email: anggoro@undip.ac.id

Abstrak

Produksi dari ban meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah kendaraan bermotor. Seiring dengan itu pula ban bekas yang dibuang ke lingkungan juga meningkat. Oleh sebab itu, diperlukan usaha untuk menjadikan ban bekas menjadi produk yang lebih berharga. Salah satunya adalah mengubah ban bekas menjadi bahan bakar cair melalui proses degradasi katalitis. Proses pirolisis dari ban bekas (jenis polimer polistirena) lebih sulit dilakukan daripada jenis termoplastik yang lain, karena masalah dalam struktur dan perengkahannya. Maka diperlukan katalis seperti HY dan ZSM-5 agar proses pirolisisnya lebih efektif. Katalis ini dapat menurunkan suhu reaksi, sehingga meningkatkan produk bahan bakar cairnya. Proses pirolisis katalisis dilakukan dalam reaktor unggun tetap dengan variasi suhu dan berat katalis, ban bekas diletakkan antara katalis HY dan ZSM-5, dimana HY diletakkan dibawah dan ZSM-5 diatas reaktor. Produk gas dikondensasikan menjadi produk cair. Produk cair terbanyak dihasilkan 17,7 ml, yang dihasilkan dari 50 gr ban bekas dan 1,5 gr katalis HY serta 1,5 gr ZSM-5 dijalankan pada suhu 600°C. Dengan analisa gas kromatografi dari produk cair didapatkan premium. Kondisi optimum didapatkan pada suhu reaksi 550°C dan berat katalis 1 gram. Pada kondisi ini banyak dihasilkan premium. Sebagai kesimpulan penelitian ini adalah ban bekas dapat dikonversi menjadi bahan bakar cair.

Kata kunci: ban bekas, pirolisis katalisis, HY, HZSM-5, bahan bakar cair

Abstract

The producing of tire is increased every year following increasing the amount of vehicles. In line with the wide uses of the tire, the waste tire disposed to the environment increases also. Therefore, it is necessary to change the waste tire becomes more valuable. One of them is making the liquid fuel from the waste tire by catalytic degradation. The pyrolysis process for waste tire (which is a kind of polymer called polystyrene) is more difficult compared to other termoplast, because of the structure and cracking pattern. So it required catalyst like HY and ZSM-5 in order to make the catalytic pyrolysis process more effective. The catalyst reduced the reaction temperature; hence the catalyst increased the liquid fuel product. The catalytic pyrolysis process carried out in packed bed reactor at various of temperature and weight of catalys by putting down the waste tire between HY and ZSM-5, where HY is placed in underside and ZSM-5 is on the top reactor. The gas product was condensed to liquid product. The highest liquid yield obtained from catalytic pyrolysis which is 17,7 ml, comes from 50 gr waste tire and catalyst HY and ZSM-5 both are 1,5 gr at temperature 600°C. By Gas chromatography of liquid product, the gasoline range is obtained. The reaction temperature at 550°C and 1 gram of catalyst weight are optimum condition, because under this condition the high gasoline range are obtained. The concluded of this study is the waste tire material could be converted into liquid fuel.

Keywords: waste tire, catalytic pyrolysis, HY, HZSM-5, liquid fuels

1. Pendahuluan

Dari British Petroleum (BP) 2005, tercatat kenaikan kebutuhan BBM dari 66,5 juta barrel/hari menjadi 83,9 juta barrel/hari dari tahun 1990 hingga 2005, atau naik sebesar 24,72 %. Laju kebutuhan bahan bakar akan semakin meningkat seiring meningkatnya pertumbuhan ekonomi dan pertambahan jumlah penduduk. Dari data tersebut dapat diperkirakan paling lambat tahun 2015, Indonesia akan menjadi pengimpor penuh minyak bumi (*net oil importer*). Oleh karena itu diperlukan suatu usaha untuk mencari alternatif penghasil bahan bakar.

Industri ban merupakan salah satu sektor industri yang paling mantap posisinya di Indonesia. Produksinya selain untuk kebutuhan dalam negeri, juga diperuntukkan bagi ekspor. Sementara produksi ban terus bertambah dari tahun ke tahun, sejalan dengan itu keberadaan ban-ban bekas yang sudah tidak terpakai tentu menjadi masalah sendiri untuk ditangani. Jika dibuang begitu saja, tentunya akan mencemari lingkungan sekitarnya mengingat ban bekas tidak dapat terurai dengan mudah secara biologis. Oleh karena itu, perlu dilakukan suatu usaha yang serius untuk menangani limbah ban bekas tersebut agar tidak menimbulkan masalah terhadap lingkungan.

Ban berbahan dasar karet, merupakan salah satu jenis polimer sintetis (Polystyrene). Ketika dipanaskan di atas suhu 450°C, maka polimer akan terurai menjadi molekul yang lebih kecil serta senyawa hidrokarbon cair yang kemudian dapat digunakan sebagai bahan bakar.

Proses ini dinamakan proses cracking dan berlangsung dengan bantuan katalis jenis Zeolite Y atau ZSM-5. Hal ini merupakan cara yang paling efektif untuk digunakan dalam pengolahan limbah ban-ban bekas di Indonesia.

Pembuatan bahan bakar cair dengan memanfaatkan limbah ban bekas merupakan suatu upaya pendayagunaan yang bernilai tinggi yang dapat memecahkan masalah krisis bahan bakar didalam negeri serta masalah pencemaran terhadap lingkungan hidup. Dimana di dalam karet ban bekas terdapat rantai karbon makromolekul yang akan diubah menjadi hidrokarbon rantai pendek melalui proses cracking menggunakan katalis zeolit Y atau ZSM-5. Dipilih proses cracking menggunakan katalis karena katalis dan reaktor yang tepat dapat mengontrol yield produk, distribusi produk, dan menurunkan suhu dan waktu reaksi sehingga menghemat biaya produksi.

Tujuan penelitian ini adalah sebagai studi eksperimen terhadap potensi limbah ban bekas sebagai bahan baku pembuatan bahan bakar cair selain itu diharapkan dapat mengetahui konversi yang dihasilkan pada proses pengolahan limbah ban bekas menjadi bahan bakar cair.

Sebagai hasil konkret yang ingin dicapai adalah memperoleh model persamaan empiris proses konversi limbah ban bekas menjadi hidrokarbon cair.

2. Fundamental

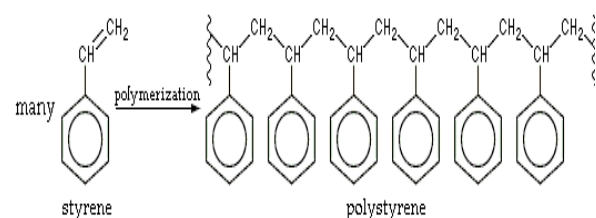
Industri ban merupakan salah satu sektor industri yang mantap posisinya di Indonesia. Produksinya semakin meningkat dari tahun ke tahun. Sejalan dengan itu, keberadaan ban-ban bekas yang sudah tidak terpakai tentu menjadi masalah sendiri untuk ditangani. Ban – ban bekas ini akan mencemari lingkungan sekitarnya dikarenakan ban bekas tidak dapat terurai dengan mudah apabila hanya dibiarkan begitu saja. Oleh karena itu, perlu dilakukan suatu usaha untuk dapat mengubah limbah ban bekas menjadi sesuatu yang lebih bermanfaat.

Ban berbahan dasar karet, merupakan salah satu jenis polimer sintetis (Polystyrene). Polystyrene tidak dapat dengan mudah direcycle sehingga pengolahan limbah polystyrene harus dilakukan secara benar agar tidak merugikan lingkungan. Proses perengkahan polystyrene merupakan salah satu cara untuk meminimalisir limbah polystyrene tersebut. Polystyrene adalah molekul yang memiliki berat molekul ringan, terbentuk dari monomer stirena yang berbau harum. Kelebihan polystyrene adalah ringan, keras, tahan panas, agak kaku, tidak mudah patah dan tidak beracun. Sifat fisis polystyrene disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Sifat Fisis Polystyrene

Densitas	1050 kg/m ³
Density of EPS	25-200 kg/m ³
Specific Gravity	1.05
Electrical conductivity (s)	10 ⁻¹⁶ S/m
Thermal conductivity (k)	0.08 W/(m·K)
Young's modulus (E)	3000-3600 MPa
Tensile strength (s _t)	46-60 MPa
Elongation at break	3-4%
Notch test	2-5 kJ/m ²
Glass temperature	95 °C
Melting point ^[1]	240 °C
Vicat B	90 °C ^[2]
Heat transfer coefficient (Q)	0.17 W/(m ² K)
Linear expansion coefficient (a)	8 10 ⁻⁵ /K
Specific heat (c)	1.3 kJ/(kg·K)
Water absorption (ASTM)	0.03-0.1
Decomposition	X years, still decaying

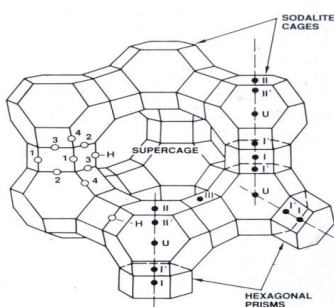
Polystyrene adalah polimer hidrokarbon parafin yang terbentuk dengan cara reaksi polymerisasi, dimana reaksi pembentukan polystyrene adalah:



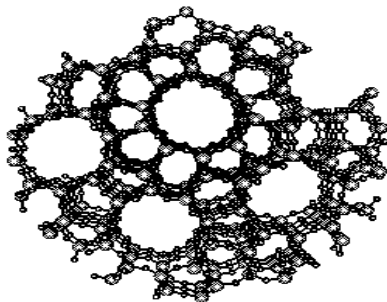
Gambar 1. Reaksi pembentukan polistirena

Proses produksi hidrokarbon cair dari Polystirene dapat dikerjakan dengan proses perengkahan (cracking). Proses perengkahan ini berlangsung pada suhu tinggi, sehingga diperlukan katalis (katalis HY dan ZSM-5) untuk menurunkan temperatur dan menyingkat waktu proses.

Struktur zeolit Y terdiri dari muatan negatif, kerangka tiga dimensi tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang bergabung membentuk oktahedra terpancung (*sodalite*). Jika 6 buah *sodalite* terhubung oleh prisma heksagonal akan membentuk tumpukan tetrahedral. Jenis tumpukan ini membentuk lubang besar (*supercages*) dan berdiameter $\sim 13\text{\AA}$. Lubang-lubang (*supercages*) dapat terbentuk dari 4 kristal tetrahedral yang tersebar, yang masing-masing mempunyai 12 cincin oksigen dan berdiameter $7,4\text{\AA}$. Lubang-lubang tersebut bila saling bersambung maka akan membentuk sistem pori-pori yang besar dari zeolit. Setiap atom aluminium di koordinat tetrahedral dalam kerangka membawa muatan negatif. Muatan negatif dalam kerangka ini digantikan oleh kation yang berada diposisi kerangka non spesifik. Zeolite ZSM-5 memuat sebuah system saluran zig zag silang-menyalang dari 10 cincin berangkai untuk menghasilkan system rongga tiga dimensi. Diameter pori berkisar antara $5,1 - 5,5\text{\AA}$. ZSM-5 memiliki struktur yang unik. Struktur tersebut memungkinkan reaksi berjalan lebih sempurna, karena waktu tinggal pereaktan akan lebih lama. Selain itu, ZSM-5 juga memiliki selektivitas yang tinggi terhadap reaktan dan produk. Struktur kerangka zeolit Y dan ZSM-5 disajikan pada gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Struktur kerangka satu unit sel zeolit Y



Gambar 3. Struktur membujur zeolit ZSM-5 (Scherzer,1990)

Cracking karet ban bekas pada suhu tinggi adalah proses paling sederhana untuk daur ulang karet ban bekas. Pada proses ini material polimer atau karet ban bekas dipanaskan pada suhu tinggi. Proses pemanasan ini menyebabkan struktur makro molekul dari karet terurai menjadi molekul yang lebih kecil dan hidrokarbon rantai pendek terbentuk. Produk yang dihasilkan berupa fraksi gas, residu padat dan fraksi cair, yang mengandung parafin, olefin, naphtha, dan aromatis.

Proses ini memiliki 2 masalah, yaitu masalah dalam distribusi produk dan masalah dalam penggunaan suhu tinggi yang menggunakan suhu lebih dari 900°C . Cracking menggunakan katalis merupakan metoda untuk penyelesaian masalah ini.

Proses pirolisis katalitik ini dilakukan dengan memanaskan campuran ban bekas dengan katalis pada suhu di atas 450°C pada tekanan atmosfer di dalam sebuah reaktor unggun tetap yang terbuat dari *stainless steel*. Gas yang dihasilkan dikondensasikan sehingga diperoleh bahan bakar cair. Untuk memperoleh yield produk cair yang optimum dan residu yang minimum digunakan optimasi design variabel dengan *Central Composite Design* pada metode RSM (*Respon Surface Methodology*). Produk berupa cairan dianalisa menggunakan *Gas Chromatography* (GC).

3. Metodologi

Penetapan Variabel

Variabel yang digunakan pada penelitian ini adalah karet ban bekas (*Polystirene*) dengan berat 50 gram, katalis zeolit HY dan ZSM-5, dan tekanan operasi 1 atm sebagai variabel tetap serta suhu dan berat katalis sebagai variabel berubah, dengan komposisi sebagai berikut. Rentang dan level variabel bebas disajikan pada Tabel 2 sedangkan data variabel percobaan menggunakan CCD dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 2. Rentang dan Level Variabel Bebas

Variabel Bebas	Range and Levels				
	Star point (- α)	Low level (-1)	Center level (0)	High level (+1)	Star point (+ α)
Suhu ($^\circ\text{C}$), X_1	479,3	500	550	600	620,7
Berat Katalis (gram), X_2	1	0,5	1	1,5	1

Tabel 3. Variabel Percobaan Menggunakan CCD

Run	Suhu (°C)	Berat Katalis (gram)
1	500	0,5
2	500	1,5
3	600	0,5
4	600	1,5
5	479,3	1,0
6	620,7	1,0
7	550	0,3
8	550	1,7
9	550	1,0
10	550	1,0

Respon.

Setelah waktu operasi tertentu, akan didapatkan produk berupa cairan dari hasil kondensasi dan gas serta produk sisa (residu padatan). Produk cairan diukur volume dan dianalisa dengan Gas Chromatography (GC) untuk mengetahui komponen penyusunnya serta komposisinya sedangkan produk sisa padatan diukur beratnya. Kemudian untuk produk cairan dihitung persen komposisinya sedangkan produk sisa padatan dihitung yieldnya.

Pada penelitian ini, bahan yang digunakan untuk setiap tempuhan adalah 50 gr potongan karet ban bekas, katalis HY dan ZSM-5 sesuai variabel. Kemudian untuk masing-masing tempuhan dihitung persen komposisi dan yield residunya, dengan persamaan seperti berikut :

$$\% \text{ komposisi} = \frac{\text{luas ret.time area}}{\text{luas total}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\% \text{ residu} = \frac{\text{berat residu} - (\text{berat katalis HY} + \text{berat katalis ZSM-5})}{\text{berat sampel ban bekas}} \times 100\% \quad (2)$$

Analisis Data.

Hasil yang diperoleh dan faktor-faktor yang berpengaruh dibuat model matematis empiris dan dioptimasi dengan menggunakan *Central Composite Design* pada metode RSM (*Response Surface Methodology*) yang dibantu dengan program komputer STATISTICA versi 6. Metode RSM adalah teknik statistika yang meliputi: (a) perancangan percobaan yang menyediakan perhitungan yang akurat, (b) pembuatan model matematika, (c) penentuan nilai optimum dari variabel bebas.

Kurva *response surface* dan *Contour plot* digunakan untuk mempresentasikan pengaruh variabel percobaan pada hasil yang diperoleh. Variabel bebasnya meliputi berat katalis dan suhu operasi sedangkan variabel tidak bebasnya meliputi waktu operasi, dan berat karet ban bekas. Koefisien-koefisien pada model empirik diestimasi dengan menggunakan analisis regresi multiarah. Kesesuaian model empirik dengan data eksperimen dapat ditentukan dari koefisien

determinasi (R^2). Untuk menguji signifikan atau tidaknya model empirik yang dihasilkan digunakan ANOVA (*Analysis of Variance*).

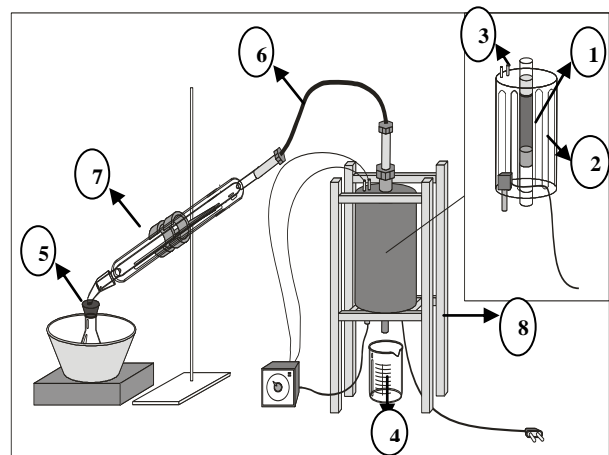
Bahan dan Alat.

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah karet ban bekas yang dipotong kecil-kecil dengan ukuran 1cm x 1cm dengan katalis zeolite HY dan ZSM-5.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebuah stainless tube reactor dengan panjang 50 cm dengan diameter 3 cm. Reaktor ini dihubungkan dengan pendingin liebig oleh sebuah selang tahan panas yang dilengkapi adaptor dan sebuah erlenmeyer vacuum. Reaktor tersebut dimasukkan ke dalam sebuah furnace electric yang sudah dilengkapi dengan pengontrol suhu. Keluaran reaktor yang berupa cairan hasil dari kondensasi disimpan dalam botol sampel untuk kemudian di analisa dengan menggunakan GC (gas chromatography).

Prosedur Percobaan.

Alat dirangkai sesuai dengan gambar rangkaian alat. Kemudian reaktor diletakkan dalam furnace electric yang dilengkapi dengan kontrol suhu. Di bagian bawah reaktor diletakkan beaker glass untuk menampung wax. Masukkan bahan baku ke dalam reaktor dengan susunan sebagai berikut : katalis zeolite HY dibagian bawah reaktor, *raw material* (karet ban bekas), katalis zeolite ZSM-5 dibagian atasnya. Ujung bagian atas reaktor dihubungkan dengan selang tahan panas untuk mengalirkan uap ke dalam pendingin, dan dari pendingin dihubungkan ke erlenmeyer vacuum sebagai penampung cairan. Produk yang keluar dari atas berupa gas yang setelah didinginkan akan menjadi cairan. Setelah didapatkan cairan, kemudian diukur volumenya. Sisa reaktan yang ada dalam reaktor ditimbang beratnya yang merupakan wax dan sisa katalis. Untuk produk cairan dianalisa menggunakan GC-832470 kolom Rtx-1301. Gambar rangkaian alat percobaan ditampilkan dalam gambar 4.



Gambar 4. Rangkaian Alat Utama

keterangan gambar 4:

1. Stainless Tube Reaktor
Spesifikasi : Panjang = 40 cm
Diameter = 3 cm
Bahan = stainless steel
2. Furnace electric
3. Pengatur suhu
4. Beaker glass penampung wax
5. Erlenmeyer vacuum
6. Selang tahan panas
7. Pendingin
8. Frame Penyangga

4. Hasil dan Pembahasan

Pada proses ini digunakan variabel tetap, yaitu 50 gram karet ban bekas dan tekanan 1 atm. Sedangkan variabel bebas (*independent variable*), yaitu suhu operasi (500 °C – 650 °C) dan berat katalis (0,5 gram – 1,5 gram). Katalis zeolite HY diletakkan di bagian bawah dalam reaktor, sedangkan zeolite ZSM-5 diletakkan dibagian atas dalam reaktor, karena zeolite HY berfungsi untuk membantu proses perengkahan zat padat (*wax*) sedangkan katalis ZSM-5 berfungsi untuk membantu reformasi gas yang dihasilkan pada proses perengkahan katalitik menjadi hidrokarbon cair. Adapun hasil percobaan dapat dilihat pada Tabel 4 sedangkan hasil percobaan proses perengkahan katalitik berdasarkan hasil analisa gas chromatography ditabulasikan pada tabel 5.

Tabel 4, Hasil Percobaan Proses Perengkahan Katalitik

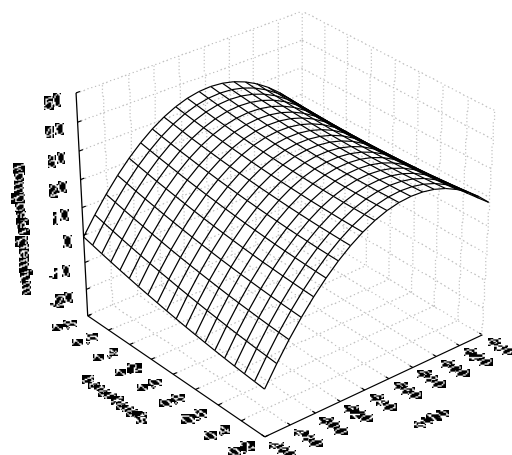
Run	Suhu X ₁ (°C)	Berat Katalis X ₂ (gram)	Volume Hasil Cairan (ml)	Berat Hasil Padatan (wax dan serbuk), gram
1	500	0,5	4	35,05
2	500	1,5	14,2	29,68
3	600	0,5	15,7	13,54
4	600	1,5	17,7	12,67
5	479,3	1,0	1,9	48,85
6	620,7	1,0	4,8	30,69
7	550	0,3	6,2	18,06
8	550	1,7	9,2	19,77
9	550	1,0	13	31,32
10	550	1,0	12,6	31,43

Tabel 5. Hasil Percobaan Berdasarkan Hasil Analisa Gas Chromatography

Run	Variabel bebas		Variabel bergantung		
	suhu X ₁ (°C)	Berat katalis, X ₂ (gr)	Komposisi premium, Y ₁ (%)	Komposisi M. tanah, Y ₂ (%)	Komposisi solar, Y ₃ (%)
1	500	0,5	11,42	30,14	57,37
2	500	1,5	13,07	24,75	61,13
3	600	0,5	26,82	29,99	43,46
4	600	1,5	23,24	24,20	51,44
5	479,3	1,0	9,07	23,99	63,76
6	620,7	1,0	27,82	20,48	49,42
7	550	0,3	31,80	15,18	50,63
8	550	1,7	41,29	15,75	41,02
9	550	1,0	30,93	18,77	47,64
10	550	1,0	30,93	18,77	47,64

Optimasi Kondisi Operasi Produk Premium.

Pengaruh antara suhu dan berat katalis terhadap komposisi premium dari reaksi pirolisis katalitik polistirene ditunjukkan pada Gambar 5. Kondisi operasi optimal diperoleh pada suhu 550°C dengan berat katalis 1 gram. Semakin tinggi suhu operasi akan memberikan komposisi premium yang semakin besar tetapi setelah mencapai suhu optimum (550°C), komposisi premium akan turun. Demikian juga dengan berat katalis, semakin besar berat katalis maka komposisi premium akan semakin besar. Hal ini dikarenakan semakin banyak katalis yang digunakan, maka proses cracking yang terjadi semakin baik.



Gambar 5. Pengaruh suhu dan berat katalis terhadap komposisi produk premium

Dengan metode ini, kondisi operasi optimum dari produk premium yang dihasilkan dari proses pirolisis katalitik karet ban bekas dengan menggunakan

katalis zeolite HY dan ZSM-5 dapat ditentukan. Berdasarkan hasil percobaan yang ditampilkan di Tabel 5 dapat dibuat model matematika empirik dengan menggunakan teknik analisa regresi multi arah.

Model matematika dari komposisi premium yang dihasilkan ditunjukkan oleh Persamaan (3).

$$Y_1 = -1093,24 + 3,90X_1 - 0,003X_1^2 + 26,89X_2 + 2,37X_2^2 - 0,05X_1X_2$$

Signifikansi dari model tersebut diuji dengan menggunakan ANOVA seperti yang ditampilkan pada Tabel 6.

Tabel 6. Tabel Anova untuk Produk Premium

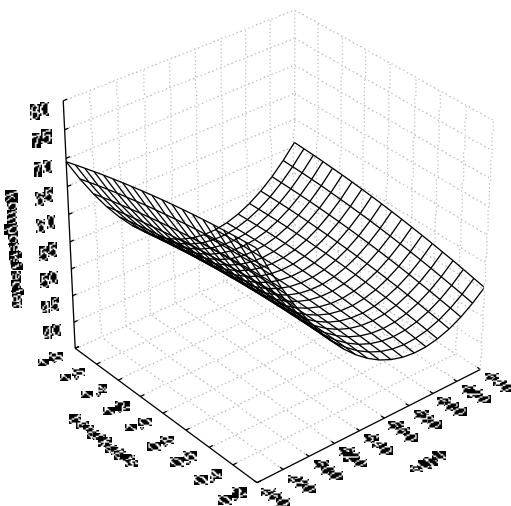
Sumber variasi	SS	df	MS	F-value
SS regresi	691,0198	5	691,0198	14,822484
SS error	186,4788	4	46,6197	
SS total	975,4993	9		
R ²	0,80884			

Hasil dari pencocokan model menunjukkan bahwa perhitungan F-value sebesar 14,822484 lebih besar dibandingkan F-tabel ($F_{0,05; 5, 4} = 6,26$). Sehingga persamaan tersebut signifikan pada tingkat kepercayaan 5 %.

Hasil dari pencocokan model dengan menggunakan metode ANOVA diperoleh harga $R^2 = 0,80884$. Dari harga R^2 yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa nilai R^2 mendekati satu, sehingga model matematik yang diperoleh signifikan dengan data percobaan.

Minimasi Produk Solar.

Pengaruh antara produk solar dari reaksi pirolisis katalitik polistirene terhadap suhu operasi dan berat katalis ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh suhu dan berat katalis terhadap komposisi produk solar

Minimasi produk solar dilakukan karena hasil yang diinginkan adalah produk premium. Kondisi operasi minimum untuk produk solar diperoleh pada suhu 550°C dan berat katalis 1 gram.

Produk solar pada proses pirolisis katalitik polistiren harus minimum supaya diperoleh komposisi produk premium yang tinggi. Model matematika empirik dari yield produk gas yang dihasilkan ditunjukkan oleh Persamaan (4).

$$Y_2 = 736,45 - 2,36X_1 + 0,002X_1^2 - 20,70X_2 - 1,49X_2^2 + 0,04X_1X_2$$

Signifikansi dari model tersebut diuji dengan menggunakan ANOVA seperti yang ditampilkan pada Tabel 7.

Tabel 7. Tabel Anova untuk Produk Solar

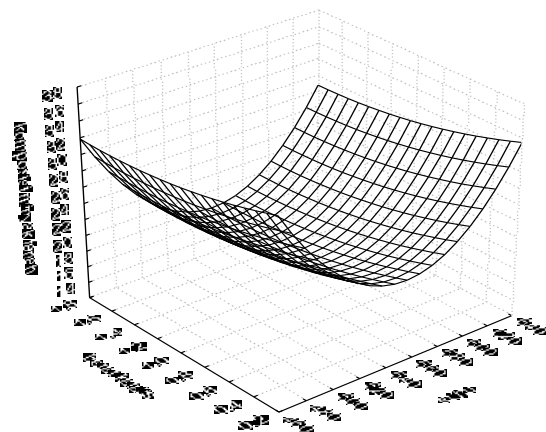
Sumber variasi	SS	df	MS	F-value
SS regresi	360,9642	5	360,9642	15,90791
SS error	90,7634	4	22,6909	
SS total	486,6375	9		
R ²	0,81349			

Hasil dari pencocokan model menunjukkan perhitungan F-value sebesar 15,90791 lebih besar dibandingkan F-tabel ($F_{0,05; 5, 4} = 6,26$). Sehingga persamaan tersebut signifikan pada tingkat kepercayaan 5 %.

Hasil dari pencocokan model dengan menggunakan metode ANOVA diperoleh harga $R^2 = 0,81349$. Dari harga R^2 yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa nilai R^2 mendekati satu, sehingga model matematik yang diperoleh signifikan dengan data percobaan.

Minimasi Produk Minyak Tanah.

Pengaruh antara komposisi minyak tanah dari reaksi pirolisis katalitik polistirene terhadap suhu operasi dan berat katalis ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Pengaruh suhu dan berat katalis terhadap komposisi minyak tanah

Minimasi produk minyak tanah dilakukan karena hasil yang diinginkan adalah produk premium. Kondisi operasi minimum untuk produk minyak tanah diperoleh pada suhu 550°C dan berat katalis 1,7.

Produk minyak tanah pada proses pirolisis katalitik polistirene diminimalkan supaya diperoleh komposisi produk premium yang tinggi. Model matematika dari komposisi produk minyak tanah yang dihasilkan ditunjukkan oleh Persamaan (5).

$$Y_3 = 493.10 - 1.70X_1 + 0.002X_1^2 - 4.10X_2 + 1.81X_2^2 - 0.004X_1X_2$$

Karakterisasi Produk Hidrokarbon Cair .

Dari hasil proses pirolisis karet ban bekas yang dilakukan pada variabel suhu dan katalis yang telah ditentukan diperoleh hasil berupa produk hidrokarbon cair yang kemudian dianalisa identifikasinya dengan menggunakan analisa GC. Hasil analisa GC dibandingkan dengan premium (standar yang ditentukan), diperoleh hasil yang mirip premium optimum pada suhu 550°C dan berat katalis 1 gram. Hasil kromatogram dengan GC untuk produk cair ditampilkan pada Gambar 8 dan 9.

Dari hasil percobaan, diperoleh bahwa dengan jumlah katalis yang tetap dan suhu yang semakin tinggi dihasilkan produk cair yang semakin banyak, hal ini disebabkan jumlah karet ban bekas yang dapat terdegradasi menjadi hidrokarbon cair menjadi semakin besar. Demikian pula dengan suhu yang tetap dan berat katalis yang semakin besar, hidrokarbon cair yang dihasilkan pun semakin banyak, ini dikarenakan semakin banyaknya gugus asam (yang berasal dari katalis zeolit) maka reaksi peruraian karet ban bekas menjadi senyawa yang lebih sederhana akan menjadi semakin baik.

Hasil dari Gas Chromatography dapat dilihat bahwa kondisi optimum untuk menghasilkan bahan bakar cair yang setara dengan premium adalah pada suhu operasi 550°C dan berat katalis masing-masing 1 gram.

5. Kesimpulan

Dari hasil percobaan yang diperoleh, dapat disimpulkan :

- Karet ban bekas jenis polystirene dapat dikonversi menjadi bahan bakar cair.
- Model persamaan empiris yang diperoleh dari hasil percobaan untuk jenis bahan bakar premium adalah:
 $Y_1 = -1093.24 + 3.90X_1 - 0.003X_1^2 + 26.89X_2 + 2.37X_2^2 - 0.05X_1X_2$
- Model persamaan empiris yang diperoleh dari hasil percobaan untuk jenis bahan bakar Solar adalah :
 $Y_2 = 736.45 - 2.36X_1 + 0.002X_1^2 - 20.70X_2 - 1.49X_2^2 + 0.04X_1X_2$
- Model persamaan empiris yang diperoleh dari hasil percobaan untuk jenis bahan bakar Minyak Tanah adalah :

$$Y_3 = 493.10 - 1.70X_1 + 0.002X_1^2 - 4.10X_2 + 1.81X_2^2 - 0.004X_1X_2$$

- Bahan bakar jenis premium optimum didapat pada suhu 550 °C dan berat katalis 1 gram.

Ucapan Terima Kasih

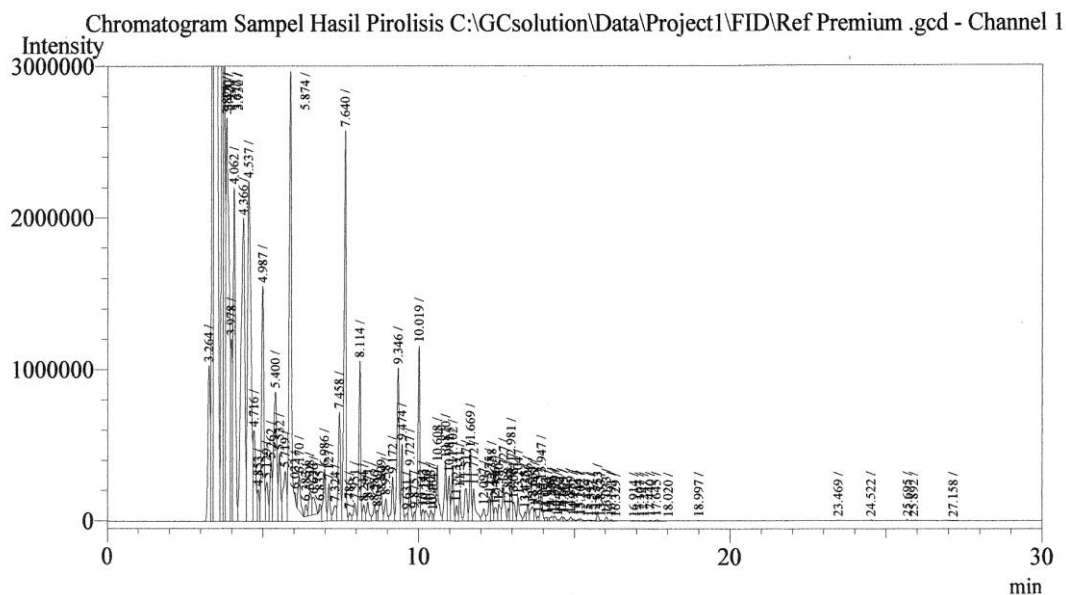
Terima kasih kami sampaikan kepada Dinas Pendidikan dan Kebudayaan Jawa Tengah yang telah membiayai penelitian ini dan Sdri. Reska Damayanthi serta Sdri. Retno Martini yang telah membantu penelitian ini hingga selesai dengan baik.

Daftar Simbol

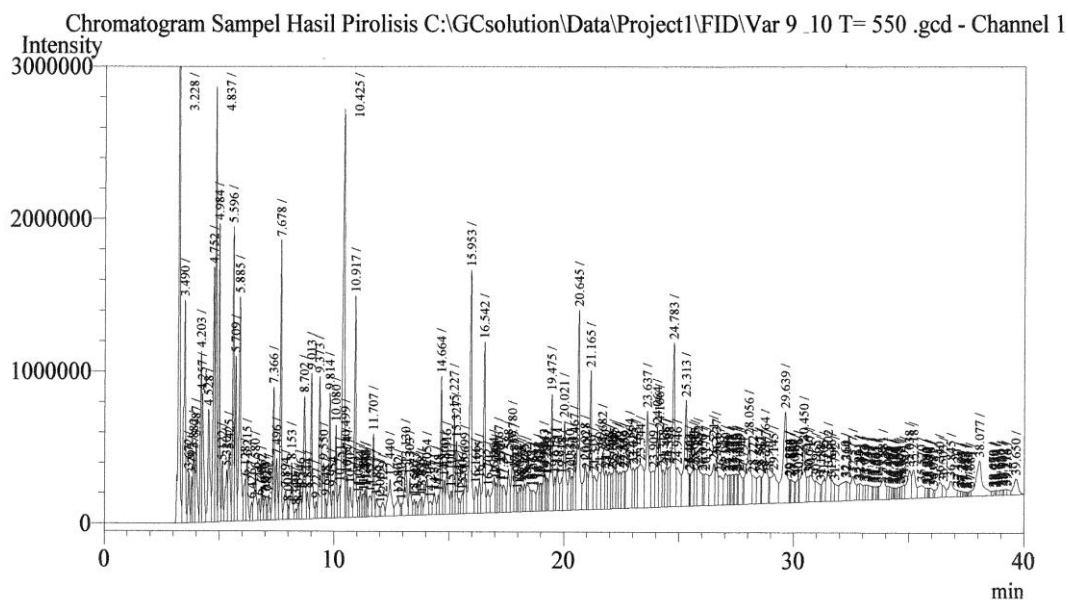
- Y_1 = komposisi premium (%)
 Y_2 = komposisi solar (%)
 Y_3 = komposisi minyak tanah (%)
 X_1 = suhu operasi (°C)
 X_2 = berat katalis (gram)

Daftar Pustaka

- [1] Belltrame, P. Et.al., (1989), “*Catalytic Degradation of Polymers*” Wiley and sons Ltd.
- [2] Busser, H., (1990), “*Pengantar ke Kimia Organik*”, Penerbit Djambatan, Jakarta, Hal.37
- [3] Chen, et.al., (1978), “Method for Treatment of Rubber and Plastic Wastes”, *United States Patent No. 4,108,730*
- [4] Didi Dwi Anggoro and Istadi, (2008), *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17(1): 39-44., Elsevier.
- [5] Nor Aishah Saidina Amin and Didi Dwi Anggoro, (2004), *Fuel*, Vol. 83, p.487-494, Elsevier Ltd.
- [6] Harborne, J.B., (1987), “*Metode Fotokimia. Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan*”, Penerbit ITB, Bandung, Hal.123-147
- [7] Hess, D., (1992), “*Plant Physiology*”, Spinger International, Student Edition, Page 99-116
- [8] Kusnawijaya, K., (1983), “*Biokimia*”, Penerbit Alumni, Bandung, Hal. 57-58
- [9] Lakistan, B., (1993), “*Dasar – Dasar Fisiologi Tumbuhan*”, Penerbit Raja Grafindo Persada, Hal. 156-170
- [10] Manitto, P., (1981), “*Biosintetis Produk Alami*”, Ellis Horwood Limited, Hal. 223-320
- [11] Morita, et.al., (1981), “Process for Hydrocracking a Waste Rubber”, *United States Patent No. 4,251,500*
- [12] Robinson, T., (1991), “*Kandungan Organik Tumbuhan Tinggi*”, Penerbit ITB Bandung, Hal.168-174
- [13] Salisbury, F.B. dan C.W. Ross., (1992), “*Fisiologi Tumbuhan jilid II. Tejemahan dari Plant Physiology*”, Oleh D.R. Lukman dan Sumaryono, Penerbit ITB Bandung, Hal. 91-103
- [14] Takahashi, et.al., (1995), “Method of Obtaining Hydrocarbon Oil from Waste Plastic Material or Waste Rubber Material and Apparatus for Carrying Out The Method”, *United States Patent No. 5,414,169*
- [15] Scherzer, H. Kaminsky, (1990), “*Hydrocarbon Process*”, 74, hal. 109.



Gambar 8. Chromatogram Premium



Gambar 9. Hasil Chromatogram pada Variabel 550°C dan Berat Katalis 1 gr.

Perengkahan Katalitik Asam Oleat Untuk Menghasilkan Biofuel Menggunakan HZSM-5 Sintesis

Nurjannah, Irmawati, Achmad Roesyadi, Danawati
Jurusan Teknik Kimia FTI ITS
E-mail : ljannah69@yahoo.com

Abstract

Oleic acid, the dominant fatty acid in palm oil, can be processed to produce biofuel which is renewable and environmentally friendly fuel. Oleic acid based palm oil underwent a catalytic cracking process to produce gasoline-like, kerosene-like and diesel-like fuels. The catalyst used was synthesized HZSM-5 which has Si/Al ratio of 243, surface area of 213,3524 m²/gr and pore size of 13,255 Å. The cracking process was carried out in a fixed bed microreactor under nitrogen atmosphere at flow rate ranges from 90-190 ml/min, temperature ranges from 370 - 500 °C for 75 minutes. The liquid products were analyzed using gas chromatography (GC). It was found that the highest yield was recovered during the process conducted at temperature 450 °C and N₂ flowrate of 150 ml/min; they were gasoline fraction 39.53%, kerosene fraction 18.70% and diesel fraction 4.20%, respectively.

Keywords: oleic acid, catalytic cracking, biofuel, HZSM-5

Perkembangan teknologi dan pesatnya pertumbuhan jumlah penduduk berakibat semakin meningkatnya kebutuhan energi yang sangat dibutuhkan dalam bidang transportasi dan industri, padahal minyak bumi merupakan bahan bakar fosil yang tidak dapat diperbaharui.

Bensin (*gasoline*), minyak tanah (*kerosene*) maupun minyak solar (*diesel oil*) merupakan bahan bakar fosil yang banyak digunakan pada alat transportasi, industri dan rumah tangga di Indonesia. Pemakaian bahan bakar tersebut kian hari kian meningkat tetapi tidak diimbangi dengan kemampuan penyediaannya sehingga mendorong upaya untuk mencari bahan bakar alternatif sebagai pengganti bahan bakar berbasis minyak bumi. Salah satu upaya yang dilakukan pemerintah adalah dengan mengeluarkan beberapa kebijakan melalui Instruksi Presiden No. 1/2006, Peraturan Presiden No. 5 tahun 2006. Dalam Inpres dan Pepres tersebut mengamanatkan pengembangan dan penggunaan bahan bakar alternatif lain yang dapat diperbaharui dan mengacu pada Rencana Umum Kebijakan Energi, untuk program jangka panjang sampai tahun 2020 dimana para pelaku energi berkewajiban untuk memanfaatkan energi terbarukan (*non-fossil fuel obligation*) serta penerapan kewajiban penghematan energi dan menggunakan teknologi efisien dan ramah lingkungan. [1]

Berbagai sumber energi baru yang dapat diperbaharui (*renewable resources*) dan dapat diandalkan adalah berasal dari berbagai jenis minyak nabati (minyak sawit, minyak jarak pagar, minyak kedelai, dll). Pemilihan minyak sawit sebagai sumber energi alternatif sangat tepat dilakukan di Indonesia karena saat ini Indonesia merupakan negara penghasil minyak kelapa sawit terbesar nomor dua di dunia setelah Malaysia. Dengan produksi sebesar 16 juta ton pertahun pada 2006, Indonesia memastikan diri untuk menjadi yang terbaik di Industri kelapa sawit di masa depan [2]. Dengan ketersediaan minyak sawit yang cukup banyak, maka minyak sawit merupakan salah satu bahan baku alternatif yang sangat potensial untuk membuat bahan bakar pengganti *gasoline*, *kerosene* dan solar, selain itu pembuatan bahan bakar yang dihasilkan dari minyak sawit telah diteliti lebih ramah lingkungan. Minyak sawit memiliki rantai hidrokarbon panjang yang mirip dengan minyak bumi. Hidrokarbon inilah yang memungkinkan untuk dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar nabati (*biofuel*). Komposisi minyak kelapa sawit ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1 Komposisi Minyak Kelapa Sawit

Nama Senyawa	Kadar (%)
1. Asam laurat	2,62
2. Asam miristat	2,06
3. Asam palmitat	35,45
4. Asam oleat	55,53
5. Asam stearat	4,11

Sumber : [3]

Tabel 2. Sifat fisik asam oleat

Rumus molekul	$C_{18}H_{34}O_2$
Nama lain	Cis-9-octadecenoic acid 18:1 cis-9
Berat molekul	282.4614 g/mol
Kelarutan	Tidak larut dalam air, larut dalam alcohol, eter dan beberapa pelarut organic.
Titik lebur	13 - 14 °C
Titik didih	360°C(633K) (760 mmHg)
Densitas	0.895 g/ml
Viscositas mPa·s (°C)	27.64 (25), 4.85 (90)
Specific Heat J/g (°C)	2.046 (50)

Sumber : [4]

Komposisi asam lemak dalam minyak sawit yang paling tinggi adalah asam oleat, 55 %. Kandungan asam oleat yang tinggi ini yang menjadi dasar pertimbangan penggunaan asam oleat sebagai bahan baku dalam penelitian perengkahan asam oleat. Asam oleat merupakan asam lemak rantai panjang tak jenuh yang tersusun dari 18 atom C dengan satu ikatan rangkap di antara atom C ke-9 dan ke-10. Asam oleat memiliki rumus kimia : $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ ($C_{18}H_{34}O_2$). Asam lemak tak jenuh ini mempunyai bentuk cis. Asam oleat membentuk cis karena mempunyai titik lebur yang rendah dan

mempunyai panas pembakaran yang tinggi. Secara komersial minyaknya berwarna kuning sampai merah dan dalam kondisi murni berwarna putih seperti air. Sifat-sifat fisik asam oleat dapat dilihat pada Tabel 2.

Berbagai proses telah dilakukan untuk menghasilkan biofuel diantaranya proses esterifikasi namun kelemahan proses ini adalah pada pemisahan biofuel dan gliserol, proses transesterifikasi, minyak nabati yang digunakan kandungan asam lemak bebasnya harus rendah, jika kandungan asam lemak bebasnya tinggi kebutuhannya katalis besar yang menyebabkan terbentuknya sabun sehingga menyulitkan dalam proses pemisahan. Proses perengkahan non katalis (thermal cracking) berlangsung pada suhu dan tekanan yang tinggi sehingga membutuhkan energi yang besar.

Saat ini mulai dikembangkan penelitian tentang pembuatan *biofuel* dari minyak nabati dengan proses perengkahan katalitik, proses ini merupakan suatu cara untuk memecahkan rantai karbon yang cukup panjang, menjadi suatu molekul dengan rantai karbon yang lebih sederhana, dengan beberapa tipe katalis [5]. Pada beberapa penelitian proses perengkahan minyak nabati dengan berbagai macam katalis menghasilkan berbagai jenis biofuel yang komposisinya dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya waktu reaksi, suhu reaksi, laju alir umpan, dan katalis [5].

Berbagai jenis katalis telah digunakan dalam proses perengkahan untuk menghasilkan biofuel diantaranya zeolit sintetis selain zeolit alam yang disebut faujasite. Saat ini terdapat zeolit alam yang dikenal sekitar 40 jenis dan lebih dari 150 jenis zeolit hasil sintesa. Tapi dari jumlah tersebut hanya ada beberapa yang diaplikasikan secara komersial [6]. Aplikasi dari zeolit dalam industri secara lengkap disajikan pada Tabel 3.

Beberapa katalis yang juga digunakan pada proses perengkahan yaitu HZSM-5, Zeolit β dan ultrastabil Y (USY). Dari ketiga jenis katalis ini ternyata HZSM-5 yang menghasilkan konversi dan yield produk yang terbesar, sebagaimana yang telah diteliti oleh [7], konversi katalitik minyak sawit menjadi berbagai jenis hidrokarbon dimana pada suhu 350°C laju umpan 1 h^{-1} katalis HZSM-5,

Tabel 3. Penggunaan zeolit dalam industri

Tipe zeolit	Dimensi pori (Å)	ukuran	Ratio Si / Al	Aplikasi
Zeolit A	4.1		2 -5	Pembuatan detergen
Faujasite	7.4		3 -6	Perengkahan berkatalis, hidro cracking
ZSM-5	5.2 X 5.8		200 – 300	Isomerisasi xylene, alkilasi benzene, catalytic cracking, catalyst dewaxing, konversi metanol
Mordenite	6.7 X 7.0		10 – 12	Hydro-isomerisasi, dewaxing

Sumber : [6] Sadeghbeigi,2000

konversi yang dihasilkan 99% yield gasoline 28,3% dan pada koindisi yang sama untuk katalis zeolit β konversinya 82% yield gasoline 22%, katalis USY konversi yang diperoleh 53% dan yield gasoline 7,3%.

Sedangkan menurut [8], konversi katalitik minyak sawit berdasar pada residu campuran asam lemak dengan katalis HZSM-5 menggunakan reaktor fixed-bed pada tekanan atmosfer, hasil yang diperoleh fraksi gasoline 44,4% berat pada laju umpan $3,66 \text{ h}^{-1}$ dan suhu reaksi 440°C . Pada pembuatan bahan bakar biodiesel dengan proses perengkahan dengan katalis zeolit dengan bahan baku minyak goreng berbasah dasar *Crude Palm Oil* menghasilkan produk antara $\text{C}_9 - \text{C}_{17}$ [9]. [10] meneliti tentang " *Selective Cracking of natural gasoline over HZSM-5 zeolite*". Proses perengkahan dilakukan pada reaktor katalitik fixed bed beroperasi pada laju alir kontinu dan tekanan atmosfer. Sebelumnya katalis Zeolit HZSM-5 diaktivasi pada 450°C selama 2 jam dengan laju alir nitrogen 20 ml/min. Percobaan dirancang untuk mempelajari pengaruh temperatur dan rasio katalis terhadap laju alir (W/F) terhadap selektifitas perengkahan dan konversi. Temperatur antara $350-450^\circ\text{C}$ dan W/F antara 5-17 gcat h/mol. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa selektifitas maksimum dan produksi massa tiap jam dari eten diperoleh pada temperatur 450°C dan rasio berat katalis dengan laju alir, (W/F) (7,2-8,2 gcat h/mol). Selektifitas maksimum propene diperoleh pada 350°C dan 7,0 gcat h/mol. Produksi massa untuk butene disukai pada temperatur tinggi 450°C dengan W/F 12,1 gcat h/mol, sedang selektifitas yang paling tinggi ditemukan pada temperatur rendah (350°C).

Zeolit ZSM-5 mempunyai sifat unik yaitu mempunyai ukuran pori $0,54 \times 0,57 \text{ nm}$ (\leq ukuran molekul hidrokarbon C_{11}), berstruktur dimensi tiga, bersifat organofil. Kombinasi ketiga sifat diatas menyebabkan ZSM-5

bersifat selektif terhadap pembentukan hidrokarbon $\leq \text{C}_{11}$, mempunyai umur katalis yang panjang serta tahan terhadap perlakuan panas dan asam [11].

Kebutuhan katalis perengkahan di Indonesia sangat besar dan selama ini dipenuhi dengan mengimpor dari negara lain. Indonesia memiliki bahan baku pembuatan katalis dalam jumlah yang besar sehingga Indonesia sebaiknya memulai pengembangan katalis perengkahan.

Dari Tabel 1. Komposisi minyak sawit konversi yang dihasilkan 99% yield gasoline 28,3% dan pada koindisi yang sama untuk yang paling tinggi adalah asam oleat, 55,3 % [3]. Kandungan asam oleat yang tinggi ini dapat dijadikan dasar pertimbangan untuk proses perengkahan asam oleat untuk menghasilkan biofuel dengan katalis zeolit HZSM-5.

METODE PENELITIAN

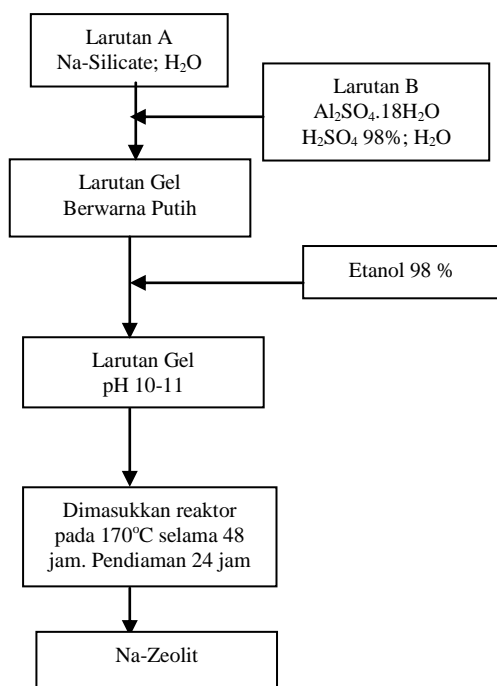
Prosedur Sintesa Katalis

Sintesa katalis dibuat dengan mengadopsi metode yang digunakan oleh [12].

Dibuat larutan A dalam beaker glass dengan komposisi (360 gram water glass(28,8% SiO_2 , 8,9% Na_2O , 62,4% H_2O) + 450 garm H_2O). Kemudian larutan B dibuat dalam beaker glass dengan komposisi (12,3 gram $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 30 gram H_2SO_4 98% + 600 gram H_2O). Larutan B kemudian ditambahkan ke dalam larutan A sedikit demi sedikit sambil diaduk agar pencampuran menghasilkan campuran yang homogen. Campuran akhir adalah gel yang berwarna putih.

Selanjutnya kepada gel yang homogen ini ditambahkan 124 gram etanol sedikit demi sedikit sambil diaduk. Kemudian gel terus diaduk selama 1 jam. pH gel dicek dengan kertas lakmus universal dan harus berkisar antara 10-11, jika tidak, dilakukan penambahan larutan H_2SO_4 atau NaOH hingga didapat pH

10-11. Gel dengan perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 94 ini kemudian masukkan dalam autoklaf dan dipanaskan pada suhu 170°C dan diaduk pada kecepatan 100 rpm selama 48 jam. Kemudian didiamkan selama 24 jam. Kristal yang terbentuk kemudian disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH filtrate pencucian sekitar 8. Kristal yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 14 jam. Kristal ZSM-5 siap untuk di karakterisasi. Skema sintesa katalis Na-Zeolit ditunjukkan pada Gambar 1

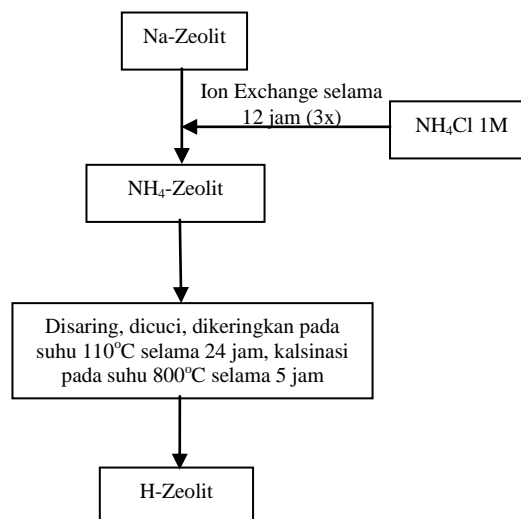


Gambar 1. Prosedur Sintesa Na-Zeolit

Pengubahan ke H-Zeolit

Katalis Na-Zeolit diubah menjadi bentuk H-Zeolit dengan cara pertukaran ion Na-Zeolit dengan larutan NH_4Cl 1M dengan perbandingan zeolit terhadap larutan NH_4Cl

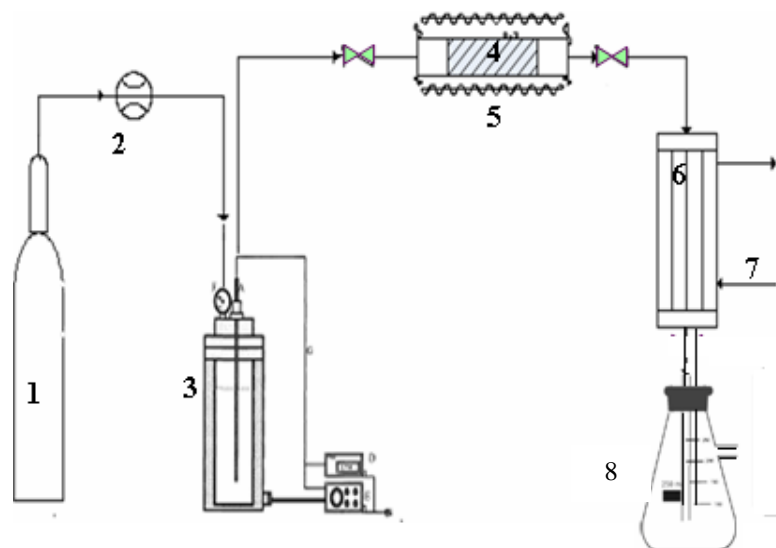
sebanyak 1:10 sebanyak tiga kali. H-Zeolit yang terbentuk disaring, dicuci dan dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam yang diikuti dengan kalsinasi dengan mengalirkan gas nitrogen pada suhu 550°C selama 5 jam. Skema pengubahan katalis Na-Zeolit menjadi H-Zeolit ditunjukkan oleh Gambar 2.



Gambar 2. Prosedur pengubahan Na-zeolit ad H-zeolit dengan Pertukaran ion

Tahap Proses Perengkahan

Proses perengkahan katalitik asam oleat dilakukan dalam mikro reaktor fixed bed pada suhu $(370-500)^\circ\text{C}$ dan laju alir umpan $(90-190)$ ml/min, tekanan 1 atm. Penelitian dilakukan dengan memanaskan minyak sawit dalam tangki umpan sampai suhu 350°C , kedalam tangki dialiri gas N_2 sebagai gas pembawa. Uap minyak dan gas N_2 akan mengalir kedalam reaktor fixed bed yang dilapisi dengan elemen pemanas dan berisi katalis ± 1 gram. Reaksi perengkahan dilakukan selama 75 menit. Rangkaian alat proses perengkahan asam oleat dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Rangkaian alat proses perengkahan asam oleat menjadi biofuel.

Tahap Analisa Produk

Produk hasil perengkahan dianalisa dengan gas kromatografi FID jenis kolom poraplotQ untuk produk fase cair. Analisa sifat fisik katalis dilakukan dengan metode *Brunauer Emmett Teller* (BET), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Atomic Adsorption Spectrofotometri* (AAS).

HASIL DAN PEMBAHASAN Karakterisasi Katalis

Karakterisasi dari katalis berupa analisa rasio si/Al menggunakan *Absorption Atomic Spectroscopy* (AAS), luas permukaan (surface area) dan ukuran pori rata – rata menggunakan metode *Brunauer Emmet Teller* (BET). Untuk mengetahui jenis dan struktur kristal yang terbentuk dengan difraksi sinar X (XRD). Hasil karakterisasi rasio Si/Al adalah 243 m/m, luas permukaan katalis 213,3524 m²/g dan ukuran pori rata-rata 13,255 Å. Katalis tersebut memenuhi kriteria dari katalis standar yang digunakan untuk perengkahan yang minimal berukuran 8^oA luas permukaan minimum yang disintesa telah melebihi dari 100 m²/g sehingga dapat digunakan dalam proses perengkahan. [13].

Gambar 4 menunjukkan hasil analisa XRD yang merupakan pola difragtogram HZSM-5

standar dan pola difragtogram HZSM-5 sintetis. Puncak HZSM-5 diamati pada nilai 20

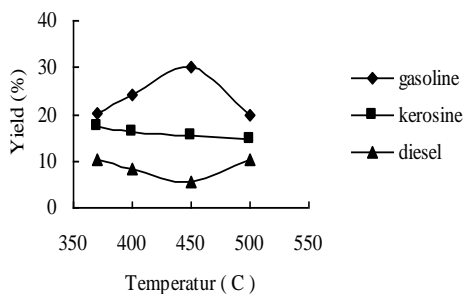
antara 7-9^o dan antara 22-25^o yang merupakan puncak yang spesifik dari HZSM-5. Berdasarkan hasil perbandingan antara pola difraktogram produk hasil sintesis dan pola difraktogram standar maka dapat disimpulkan bahwa keduanya memberikan pola difraktogram yang sama, sehingga dapat disimpulkan bahwa produk hasil sintesis yang terbentuk adalah HZSM-5.

Analisa Hasil Proses Perengkahan *Kromatogram Gasoline, Kerosin dan DieselKomersial.*

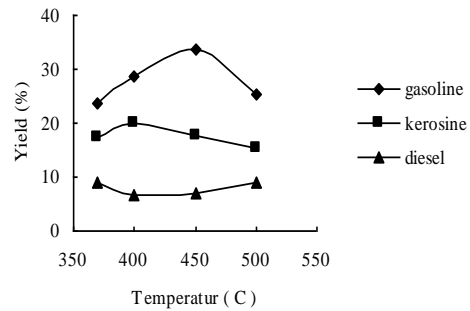
Kadar gasoline, kerosene dan diesel dalam produk cair hasil proses perengkahan dihitung berdasarkan % luas area dari analisa gas khromatografi (GC). Penentuan fraksi gasoline, kerosene dan diesel didasarkan pada waktu tambat (retention time) dari gasoline, kerosene dan diesel komersial. Untuk gasoline komersial *retention timenya* berada pada ≤ 12 untuk kerosine komersial berada pada $\geq 12 \leq 17,5$ dan diesel komersial berada pada $\geq 17,5 \leq 21$. Selanjutnya untuk analisis produk, hasil gasoline, kerosene dan diesel di klasifikasi berdasarkan pengelompokan *Retention time* seperti hasil analisa untuk gasoline, kerosene dan diesel komersial. Pada Gambar 5 untuk suhu 450^oC dan laju alir gas N₂ 150 ml/menit dapat dilihat dari kromatogram bahwa persen area fraksi gasoline 59.75 %, fraksi kerosin 27.26 % dan fraksi diesel 6.76 %

diesel tertinggi pada suhu 400°C kemudian terjadi penurunan dengan naiknya suhu, hal ini disebabkan karena aktivitas katalis pada suhu ini mampu merengkah rantai karbon asam oleat (C₁₈H₃₄O₂) menjadi senyawa C₁₇H₃₆ yang berada pada fraksi solar dan C₁₄H₃₀ pada fraksi kerosene dengan melepaskan gas CO₂ dan CO. Lebih lanjut pada Gambar 6, 7 dan 8 terlihat dengan semakin tinggi suhu reaksi, reaksi perengkahan akan berlangsung semakin cepat sehingga dihasilkan pula senyawa dengan rantai molekul yang lebih pendek. Hasil yang diperoleh memiliki yield fraksi gasoline tertinggi pada temperatur 450°C dan laju alir gas N₂ 150 ml/menit yaitu sebesar 39.53 %. Hal ini menunjukkan bahwa aktivitas katalis pada suhu 450°C dapat merengkah lebih lanjut komponen C₁₄H₃₀ menjadi senyawa paraffin dengan atom karbon yang lebih pendek (C₅-C₇).

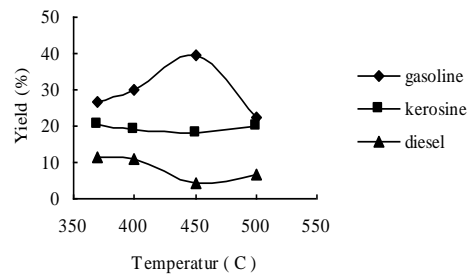
Pada Gambar 9 yaitu pada suhu 500°C dan laju alir 190 ml/menit terjadi penurunan prosentase fraksi gasoline. Hal ini menunjukkan bahwa dengan bertambah tinggi suhu dan laju alir maka waktu kontak antara reaktan dengan katalis lebih kecil, dan disebabkan pula terbentuknya hasil samping proses perengkahan yaitu deposit karbon pada reaksi perengkahan dimana terlihat pada produk reaksi perengkahan berwarna coklat kehitaman keruh dan endapan karbon ini tidak ditemukan dalam reaksi perengkahan pada suhu yang lebih rendah. Juga terjadi dekomposisi lanjut dari komponen asam oleat menjadi gas (C₁-C₄) dan produk gas meningkat karena bertambahnya produk perengkahan berupa gas CO, CO₂ dan H₂.



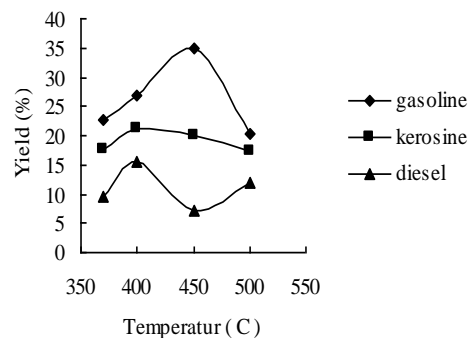
Gambar 6. Pengaruh Suhu Terhadap Yield pada Laju Gas N₂ 90 ml/min



Gambar 7. Pengaruh Suhu Terhadap Yield pada Laju Gas N₂ 120 ml/min



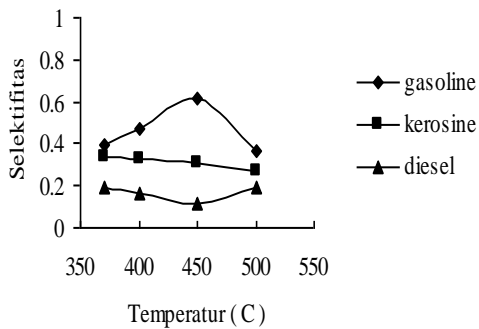
Gambar 8. Pengaruh Suhu Terhadap Yield pada Laju Gas N₂ 150 ml/min



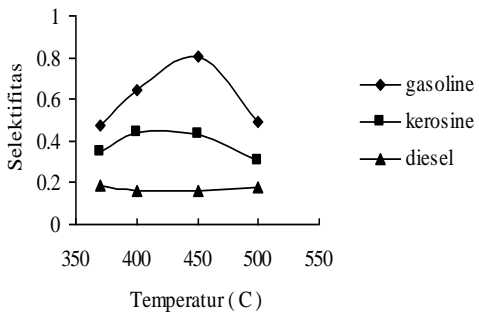
Gambar 9. Pengaruh Suhu Terhadap Yield Pada Laju Gas N₂ 190 ml/min

Pengaruh Suhu Terhadap Selektifitas Gasoline, Kerosine dan Diesel.

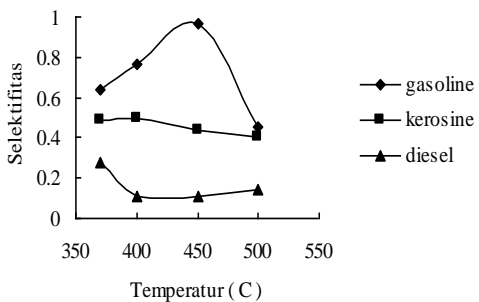
Gambar 10, 11, 12 dan 13 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya suhu reaktor selektifitas biofuel cenderung meningkat, namun pada suhu yang sangat tinggi selektifitas biofuel menurun, karena pada suhu yang sangat tinggi aktifitas katalis mulai menurun [14] Selektifitas maksimum fraksi gasoline diperoleh pada suhu 450°C dan laju alir gas N₂ 150 ml/min sebesar 0.97, fraksi kerosene dan diesel pada suhu 400°C dan laju alir gas N₂ 150 ml/min sebesar 0.6 untuk fraksi kerosene dan 0.2 untuk fraksi diesel.



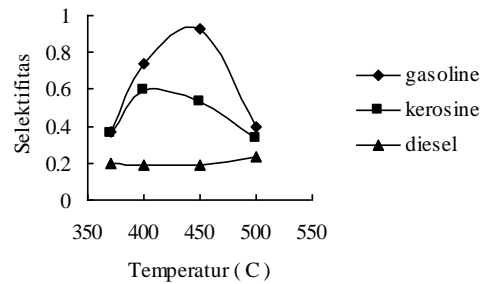
Gambar 10. Pengaruh Suhu Terhadap selektifitas pada Laju Gas N₂ 90 ml/min



Gambar 11. Pengaruh Suhu Terhadap selektifitas pada Laju Gas N₂ 120 ml/min.



Gambar 12. Pengaruh Suhu Terhadap selektifitas pada Laju Gas N₂ 150 ml/min.



Gambar 13. Pengaruh Suhu Terhadap selektifitas pada Laju Gas N₂ 190 ml/min.

KESIMPULAN

1. Katalis HZSM-5 yang disintesa menunjukkan puncak pada 2θ antara 7-9° dan antara 22-25° yang merupakan puncak yang spesifik dari HZSM-5 standar.
2. Yield fraksi gasoline tertinggi pada temperature 450°C dan laju alir gas N₂ 150 ml/menit yaitu sebesar 39.53 %.
3. Yield fraksi kerosine dan diesel tertinggi pada temperatur 400°C dan laju alir gas N₂ 190 ml/menit yaitu sebesar 21.19 % untuk kerosine dan 15.49% untuk diesel.
4. Selektifitas fraksi gasoline tertinggi pada temperature 450°C dan laju alir gas N₂ 150 ml/menit yaitu sebesar 0,97 fraksi kerosene dan diesel pada temperature 400°C dan laju alir gas N₂ 190 ml/menit yaitu sebesar 0.6 untuk kerosine dan 0.2 untuk diesel.
5. Aktivitas katalis pada temperatur 450°C dapat merengkah komponen C₁₄H₃₀ menjadi senyawa paraffin dengan atom karbon yang lebih pendek (C₅-C₇).
6. Aktivitas katalis pada temperatur 400°C mampu merengkah rantai karbon asam oleat (C₁₈H₃₄O₂) menjadi senyawa C₁₇H₃₆ yang berada pada fraksi solar dan C₁₄H₃₀ pada fraksi kerosene.
7. Proses Perengkahan katalitik asam oleat dengan katalis HZSM-5 sintesis mengarah pada pembentukan fraksi gasoline dan kerosene, sedikit fraksi diesel.

Daftar Pustaka

- [1] Kebijakan Pengembangan Energi Terbarukan dan Konversi Energi (Energi Hijau) at <http://tfugm2002.wordpress.com>, diakses 24 Pebruari 2007.
- [2] Forum Biodiesel at <http://www.apolin.blogspot.com>, diakses 26 Juni 2007.
- [3] Dedy (2008), "Proses Hydrocrecking Minyak kelapa sawit dengan Katalis Ni/Zeolit", *Tesis Teknik Kimia*, ITS, Surabaya.

- [4] Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia siaran pers No. 24/HUMAS DESDM/2008.
- [5] Charusiri, S. & Vitidsant, T., 2005, “*Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over Sulfated Zirconia*”, *Energy and Fuels*, Vol 19, 1783-1789.
- [6] Sadeghbeigi, R., 2000, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, 2nd edition, Gulf Publishing Company, Houston., Texas.
- [7] Twaiq., Farouq, A., Noor, Z., Asmawati, Mohamed, A. R. & Bhatia, S., 2003, “Catalytic Conversion of Palm Oil over Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 for the Production of Liquid Hydrocarbon Fuels”, *Fuel Processing Technology*, Vol 84, 105-120.
- [8] Ooi, S. Y., Zakaria, R., Mohamed A. R. & Bhatia, S., 2004, “Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel”, *Biomassa and Bioenergy*, Vol 27, 477-484.
- [9] Widayat (2005), ”Pembuatan Bahan Bakar Biodiesel dengan Proses Perengkahan Berkatalis Zeolit dan Bahan Baku Minyak Goreng Berbahan Dasar Crude Palm Oil”, *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia*, Institut Teknologi Sepuluh November Surabaya.
- [10] Souza, M. J. B., Fernades, F. A. N., Pedrosa, A. M. G. & Araujo, A. S., 2008, “Selective Cracking of natural gasoline over HZSM-5 zeolite”, *Fuel Processing Technology*, Vol 89, 819-827.
- [11] Subagio, 1993, “Zeolit I, Struktur dan Sifat – Sifatnya”, *Warta Insinyur Kimia*, Vol 7, No.3.
- [12] Plank, Charles, J., “Methode for Producing Zeolite”, United State Patent 4,341,748, 1990.
- [13] Bekkum, V., Flaningen, E. M & Jansen, J. C., 1991, *Introduction to Zeolite Science and Practice*. New York, Elsevier.
- [14] Qadariah, L., 2003, “Preparasi dan karakterisasi Cu/Ni/Ga-HZSM-5 untuk konversi metana”, *Tesis Teknik Kimia*, ITS, Surabaya.

PENGUKURAN TEKANAN UAP SISTEM TERNER ETHANOL-N-BUTANOL-ISOOCTANE MENGGUNAKAN INCLINED EBULLIOMETER

Gede Wibawa*, Zul Akbar AP, Agung Rasmito, Hyung Woo Lee dan Kuswandi
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 60111, Telp : 031-5946240, Fax : 031-5999282
Email: gwibawa@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Kelarutan dari tiga solven organik polar (dichloromethane, diethyl ether, ethyl acetat) dan satu solven organik (nitrobenzene) dalam nonpolar polimer [polyisobutylene (PIB)] dan polimer polar [poly n-butyl methacrylate (PBMA) dan poly vinyl acetate (PVAc)] telah diukur dengan metode piezoelectric quartz crystal microbalance pada empat level temperatur (293.2, 313.2, 333.2 dan 353.2 °K). Peralatan utama Quartz Cristal Microbalance (QCM) terdiri dari empat bagian yaitu sorption cell, solvent tank, vacuum pump dan frequency counter. Cristal yang digunakan adalah AT-Cut 5 Mhz, diameter 5,5 mm dan ketebalan 0,3 mm. Fraksi massa pelarut dalam polimer dapat ditentukan dengan mengukur perubahan frekuensi kristal. Data solubilitas yang diperoleh dinyatakan dengan hubungan aktifitas solven dengan fraksi massa solven dalam larutan polimer pada range suhu eksperimen. Dari semua system yang dipelajari, kelarutan solvent dalam polymer sangat dipengaruhi oleh polaritasnya. Kelarutan solven polar lebih besar pada polimer polar daripada pada polimer nonpolar. Kelarutan terendah pada solven nitrobenzene terjadi pada PVAc. Untuk system yang terdiri atas polimer polar (PBMA dan PVAc), ethyl acetate memiliki kelarutan yang terendah dari semua solven yang dipelajari. Sebagai tambahan, untuk semua sistem terdiri atas PVAc, kelarutan ethyl acetate meningkat dengan signifikan dengan kenaikan temperature. Data eksperimen dikorelasi menggunakan persamaan Flory-Huggins dengan overall Average Absolute Deviation 2.4% dan 6.6% untuk parameter interaksi tanpa fungsi temperatur dan parameter interaksi sebagai fungsi linier terhadap temperatur.

Kata kunci: tekanan uap, alkohol, gasoline, blending, ebulliometer

Abstract

Vapor pressure of ethanol hydrocarbon systems is important for application of gasoline-ethanol blending. In the ethanol-gasoline blending process, ethanol is required to enhance octane number of gasoline. Since vapor pressure of ethanol is higher than that of gasoline and heating value of ethanol is lower than that of gasoline, increasing ethanol concentration in the blend causing problems in storage and combustion of the fuel. Butanol is alcohol family has a good to be developed due to closer properties to gasoline than ethanol. In this work, vapor pressure of binary systems (isooctane-ethanol, isooctane-n-butanol, ethanol-n-butanol) and ternary systems (isooctane-ethanol-n-butanol systems) have been measured in the range temperatures from 303.15 to 318.15 K using inclined ebulliometer apparatus. Reliability of the experimental apparatus were tested by comparing experimental data with the published data for pure substances (isooctane and ethanol) and binary mixture (isooctane-ethanol). The results shows that vapor pressure of the mixture significantly. The vapor pressure of isooctane-ethanol-n-butanol system may be estimated accurately using Wilson equation with binary interaction parameter pairs obtained from binary data.

Keywords: vapor pressure, alcohol, gasoline, blending, ebulliometer

*Corresponding author

1. Pendahuluan

Akhir-akhir ini biofuel merupakan alternatif yang mendapat banyak perhatian di berbagai negara untuk mengurangi impor minyak dimana keunggulan dari biofuel dibandingkan bahan bakar minyak dari fosil tersebut adalah terbarukan dan dapat diproduksi secara nasional karena lahan yang tersedia cukup luas. Disamping itu biofuel dikenal sebagai energi yang ramah lingkungan karena dari berbagai studi telah menunjukkan bahwa pada proses pembakaran terjadi penurunan secara substansial kadar CO dan hidrokarbon yang tidak terbakar.

Walaupun ethanol/bio-ethanol mempunyai nilai oktan (*octane rating*) lebih tinggi dan emisi yang lebih bersih dibanding gasoline, namun ethanol/bioethanol juga mempunyai kelemahan yaitu nilai kalor (*heating value*) yang rendah. Lebih rendahnya nilai kalor (*heating value*) ethanol daripada nilai kalor gasoline akan berdampak pada daya mesin, yaitu daya mesin berbahan bakar ethanol akan lebih rendah daripada daya mesin kendaraan berbahan bakar gasoline. Oleh karena itu perlu ditambahkan entrainer yang mempunyai nilai kalor yang lebih tinggi untuk meningkatkan nilai kalor bioethanol dalam hal ini digunakan *n*-Butanol. Properties dari Ethanol, *n*-butanol dan gasoline dapat dilihat pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Properties ethanol, 1-butanol dan gasoline.

Properties	Ethanol	1-Butanol	Gasoline
Sp. Gravity, 60/60 F	0.794	0.814	0.720-0.775
Heating Value [MJ/l]	21.1 - 21.7	26.9 – 27.0	32.2 – 32.9
RON	106 – 130	94	95
MON	89 – 103	80 – 81	85
Rvp@5% / 10% [psi]	31 / 20	6.4 / 6.4	7.8 / 15
Oxygen [% wt]	34.7	21.6	2.7

Sumber : www.bp.com

Salah satu properti dari biofuel seperti yang ditunjukkan pada tabel tersebut adalah vapor pressure yang umumnya dinyatakan dengan Reid Vapor Pressure (RVP)

Vapor pressure (tekanan uap) adalah salah satu properti termodinamika yang sangat penting dalam pengembangan energi campuran

gasoline-alkohol. Berbagai penelitian telah dilakukan meliputi dari jenis sistem dan kondisi maupun peralatan yang digunakan.

Janaszewski dkk (1982) meneliti metode pengukuran tekanan uap total secara isothermal dengan sistem yang diteliti yaitu campuran biner ethanol dan t-butanol dengan n-hexane, n-heptane dan n-octane pada 313,15 K.

Peng dkk (1996) meneliti solubilitas air dalam campuran gasoline dan oksigenated. Dari data eksperimen yang diperoleh menunjukkan bahwa toleransi air terhadap gasoline dapat ditingkatkan pada saat jumlah karbon dari alkohol oksigenat ditingkatkan mulai dari 1 sampai 3 karbon.

Pumphrey dkk (2000) meneliti pengukuran dan prediksi tekanan uap dari blending alkohol-gasoline. Untuk semua sistem yang diteliti, tekanan uap gasoline dapat ditingkatkan dengan menambahkan alkohol dan kemudian menurun pada saat jumlah alkohol ditingkatkan.

Sun dkk (2005) melakukan penelitian tekanan uap pada titik didih untuk campuran hidrokarbon endotermic dengan ethanol. Hasil penelitiannya menyatakan bahwa penambahan ethanol memberikan efek critical pada tekanan uap fuel.

French dan Malone (2005) meneliti tentang phase equilibria ethanol fuel blends. Penambahan ethanol ke dalam hidrokarbon memberikan efek pada volatilitas.

Penelitian lain tentang tekanan uap telah banyak dilakukan, diantaranya Bourasseau dkk (2004) meneliti pengukuran dan prediksi tekanan uap 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (pristane). Ben-makhlouf-Hakema dkk (2006) meneliti pengukuran dan prediksi tekanan uap isothermal dan fungsi Ekses dari 3,5 dan 2,6 dimethylpyridine with toluene. Zhao dkk (2006) meneliti pengukuran tekanan uap sistem biner dan terner larutan yang mengandung ion fosfor. Mariana dkk (1996) meneliti tekanan uap dan energi gibbs ekses campuran biner ethylbenzene-cyclooctane. Ben-makhlouf-Hakema dkk (2005) meneliti pengukuran dan prediksi tekanan uap dan fungsi ekses dimethylpyridine + n-hexane, n-heptane dan n-octane. Bureau dkk (2001) meneliti pengukuran dan prediksi tekanan uap untuk heavy ester.

Li dkk (1995) mengukur titik didih sistem Chloroform-ethanol-benzene dengan menggunakan ebulliometer yang dilengkapi dengan stirrer. Xu dkk (2005) meneliti kesetimbangan isothermal dan isobaric dari α -pinene+n-butanol+n-octane dengan menggunakan ebulliometer yang dilengkapi dengan stirrer. Li dkk (1997) meneliti kesetimbangan isothermal dan isobaric dari

ethanol+benzene+n-hexane dengan menggunakan ebulliometer dengan stirrer. Penelitian lain yang juga menggunakan ebulliometer yang dilengkapi dengan stirrer adalah yang dilakukan Tan dkk (2004). Wu dkk (2006), Yi dkk (2005) serta Li dan Han (1997).

Dari penelitian yang telah dilakukan menunjukkan pengukuran tekanan uap alkohol-gasoline dapat dilakukan dengan menggunakan ebulliometer yang dilengkapi dengan stirrer. Berdasarkan uraian dari diatas terlihat bahwa pengaruh alkohol pada properti gasoline yang bersifat non ideal dan kompleks, sehingga penelitian lebih lanjut sangat diperlukan untuk mengungkap secara detail kelakuan dari campuran tersebut.

Selain itu jelas bahwa yang menjadi permasalahan dalam blending alkohol-gasoline adalah rendahnya nilai kalor dari ethanol, sehingga bioethanol yang dihasilkan mempunyai nilai kalor yang rendah. Disamping itu kelarutan ethanol dalam gasoline sangat terbatas karena struktur kimia berbeda dimana ethanol merupakan senyawa polar sedangkan gasoline terdiri dari golongan cyclo alkane dan aromatis. Oleh karena itu untuk meningkatkan nilai kalor bioethanol maka perlu ditambahkan n-butanol yang merupakan turunan dari alkohol yang mempunyai ikatan yang lebih panjang dari ethanol yang secara ilmiah mempunyai kelarutan yang lebih besar dari ethanol dalam gasoline dan mempunyai nilai kalor yang lebih besar ke dalam campuran ethanol-gasoline. Walaupun n-butanol mempunyai nilai kalor yang lebih tinggi dari ethanol, tetapi n-butanol mempunyai kelemahan yaitu tekanan uapnya yang rendah. Berdasarkan masalah tersebut, maka perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui tekanan uap blending alkohol-gasoline (ethanol - n-butanol - isooctane). Model-model termodinamika menggunakan zat murni dalam pemodelannya, tetapi gasoline adalah senyawa kompleks sehingga dimodelkan dengan isooctane karena 80% gasoline adalah isooctane.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan data properti termodinamika (tekanan uap) dari sistem biner isooctane-ethanol, isooctane-n-butanol, ethanol-n-butanol dan sistem terner isooctane-ethanol-n-butanol.

2. Teori Dasar

Persamaan Wilson hanya mengandung parameter biner walaupun digunakan untuk campuran sistem multi komponen. Persamaan wilson dapat digunakan untuk larutan ideal maupun larutan yang sangat tidak ideal. Untuk campuran-campuran biner sangat tidak ideal,

misalnya larutan-larutan alkohol dengan hidrokarbon, persamaan Wilson lebih baik.

Pada tahun 1964, Wilson mengemukakan model energi Gibbs untuk sistem biner yang diturunkan dari :

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum [x_i \ln(\sum x_j A_{ij})]$$

dimana :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT} \quad (i \neq j)$$

adapun bentuk persamaan koefisien aktivitas untuk model Wilson adalah:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right]$$

Parameter-parameter Wilson di atas dapat digunakan untuk memprediksi persamaan-persamaan sistem terner. Pada sistem terner persamaan yang digunakan adalah:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum x_i \ln(\sum x_j \Lambda_{ij})$$

Bentuk koefisien aktivitas yang digunakan adalah

$$\ln \gamma_i = -\ln(\sum x_j \Lambda_{ij}) + 1 - \sum \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum x_j \Lambda_{kj}}$$

Persamaan untuk mencari konstanta kesetimbangannya adalah

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} \quad K_2 = \frac{y_2}{x_2}$$

Dimana :

$$K_i = \frac{\gamma_i P^{sat}}{\phi_i P} \quad (i = 1, 2, 3 \dots N)$$

dengan asumsi gas ideal, maka harga $\phi = 1$ dan persamaan menjadi :

$$K_i = \frac{\gamma_i P^{sat}}{P}$$

Persamaan NRTL diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan NRTL dapat digunakan untuk sistem yang larut sebagian maupun yang larut sempurna. Persamaan ini dapat dipakai secara luas untuk VLE, LLE, dan VLLE untuk berbagai jenis zat, misalnya campuran hidrokarbon jenuh dan spesies polar,

campuran senyawa nonpolar, maupun spesies nonpolar dan polar, campuran air dan spesies polar, dan campuran alkohol dengan spesies nonpolar. Untuk sistem non ideal yang moderat (penyimpangan sedang), persamaan ini tidak lebih baik dari persamaan Van Laar dan Persamaan *three-suffix* Margules. Tetapi campuran non ideal atau untuk sistem yang larut sebagian persamaan ini dapat mewakili data eksperimen secara cukup baik.

Persamaan NRTL untuk sistem biner yaitu sebagai berikut

$$\frac{G^E / RT}{x_1 x_2} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

dengan $G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$; $G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$;

$$\text{dan : } \tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

dimana α , b_{12} , dan b_{21} adalah parameter spesifik untuk tiap pasangan yang tidak dipengaruhi oleh komposisi dan temperatur. Dalam persamaan di atas, $G_{12} \neq G_{21}$, $\tau_{12} \neq \tau_{21}$, $G_{11} = G_{22} = 1$ dan $\tau_{11} = \tau_{22} = 0$

Persamaan NRTL untuk sistem terner adalah :

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum x_i \frac{\sum \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum G_{ki} x_k}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum G_{ki} x_k} + \sum \frac{G_{ij} x_j}{\sum G_{kj} x_k} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum G_{kj} x_k} \right)$$

Persamaan UNIQUAC pada dasarnya merupakan kelanjutan dari teori quasi-Chemical dari Guggenheim untuk campuran nonrandom yang diaplikasikan untuk larutan yang mengandung molekul-molekul yang berbeda ukuran. Persamaan ini juga dapat digunakan untuk sistem cair yang larut sempurna maupun larut sebagian. Persamaan ini dapat diaplikasikan untuk campuran cair nonelektrolit, baik polar maupun non polar, seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehyd, dsb. Dalam persamaan ini besaran tak berdimensi

$g = G^E / (RT)$ dipisahkan menjadi dua suku penjumlahan, yaitu g^c (combinatorial atau konfigurasi) yang mencakup kontribusi perbedaan ukuran dan bentuk molecular dan kontribusi entropi dominan dan suku g^R (residual) yang mencakup kontribusi interaksi energik molekular dan kontribusi entalpi campuran :

$$g = g^c + g^R$$

Fungsi g^c mengandung parameter komponen murni saja, sedangkan fungsi g^R meliputi dua parameter biner untuk setiap pasangan molekul.

Untuk sistem multikomponen (Reid dkk, 1988):

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}$$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)$$

Dimana $i, j, k, = 1, 2, 3, \dots, N$ (komponen)

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right)$$

dimana $u_{ii} = u_{jj} = u_{kk} = 0$

$u_{ji} = u_{ij}$ dan $z = 10$ (ditetapkan)

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^c = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$$

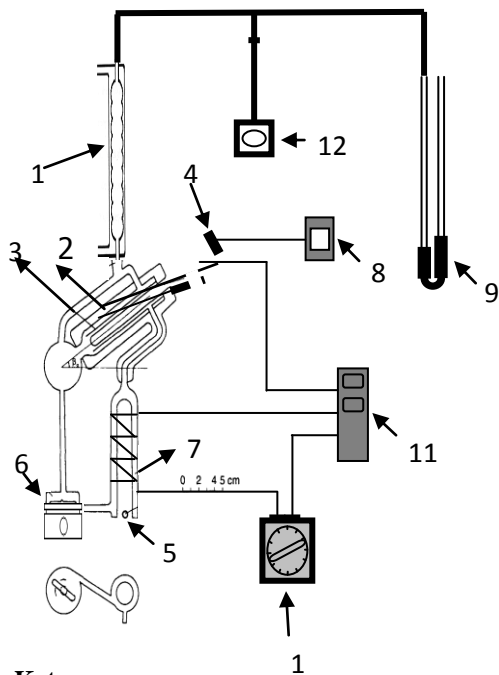
$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li}$$

3. Eksperimen

Eksperimen dilakukan untuk mendapatkan data P - T - x campuran sistem biner isooctane-ethanol, isooctane-*n*-butanol, ethanol-

n-butanol dan sistem ternern isooctane-ethanol-*n*-butanol dengan menggunakan alat inclined ebulliometer yang dilengkapi dengan stirrer mengacu pada peralatan yang dilakukan Li dkk (1995). Kondensor berfungsi untuk mengkondensasikan uap yang terbentuk. Uap yang terkondensasi kemudian bercampur kembali dengan bahan sebelumnya dan dengan bantuan magnetik stirrer untuk menjaga bahan tetap homogen. Untuk sistem kontrol suhu digunakan kontroller suhu shimaden SR64 dengan akurasi 1°C yang dihubungkan dengan input sebuah termokopel yang diletakkan di equilibrium cell dan output sebuah regulator pemanas. Untuk pengukuran suhu kesetimbangan menggunakan RTD sokitech dengan akurasi 0.1 °C. Peralatan ebulliometer yang digunakan dalam eksperimen ini secara skematik ditunjukkan dalam Gambar 1.



Keterangan :

1. Kondensor
2. Equilibrium cell
3. Lubang tempat Termokopel
4. RTD Sokitech
5. Feed Inlet
6. Stirrer
7. Kawat Heater
8. Display Temperatur Shimaden SD15 akurasi 0,1
9. Manometer raksa
10. Regulator pemanas
11. Kontroller suhu Shimaden SR64 akurasi 1°C.
12. Pompa Vakum

Gambar 1. Diagram Skematik Ebulliometer

3.1. Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah :

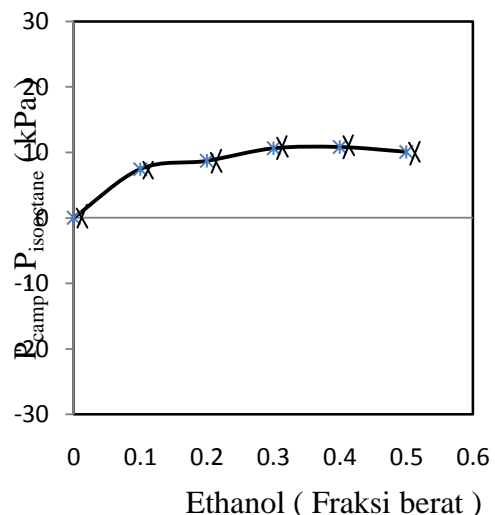
- Ethanol PA, Purity 99.9%, Merck, Jerman
- Isooctane PA, Purity 99.5%, Merck, Jerman
- *n*-Butanol PA, Purity 99.5%, Merck, Jerman

4. Hasil dan Pembahasan

Dari penelitian ini didapatkan data tekanan uap sistem biner isooctane-ethanol, isooctane-*n*-butanol, ethanol-*n*-butanol dan sistem ternern isooctane-ethanol-*n*-butanol.

4.1. Sistem isooctane(1)-ethanol(2)

Penambahan ethanol ke dalam isooctane menjadi campuran isooctane-ethanol dengan fraksi ethanol 0.1(berat), menyebabkan tekanan uap campuran isooctane-ethanol naik menjadi lebih besar dari tekanan uap isooctane murni. Pengaruh komposisi ethanol di dalam campuran isooctane-ethanol dapat dilihat pada **Gambar 2**.

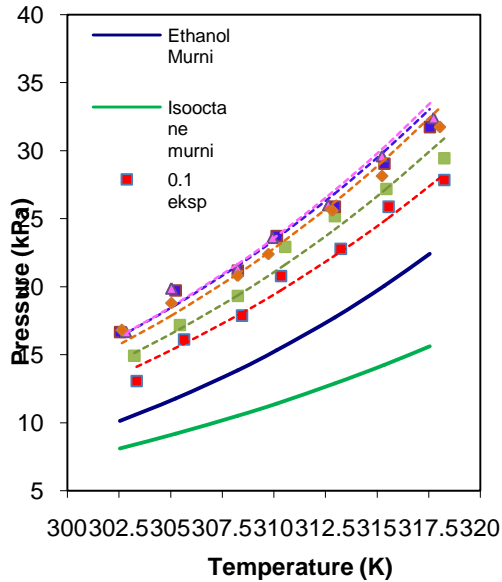


Gambar 2. Pengaruh komposisi ethanol terhadap tekanan uap campuran isooctane-ethanol pada suhu 308.15 °K

Dari **Gambar 2** terlihat bahwa dengan penambahan sedikit ethanol ke dalam isooctane akan menaikkan tekanan uap isooctane. Kenaikan tekanan uap campuran isooctane-ethanol ini sebanding dengan peningkatan jumlah ethanol dalam campuran. Dari konsentrasi 0.1 – 0.3 (fraksi berat ethanol) terlihat kenaikan tekanan uap yang cukup signifikan. Tetapi pada saat fraksi ethanol 0.3 sampai dengan 0.5, tekanan uap campuran isooctane-ethanol relatif stabil, sehingga penambahan ethanol tidak lagi menaikkan tekanan uap campuran. Pada fraksi tekanan 0.3–

0.5 adalah puncak kenaikan tekanan uap yang disebabkan oleh penambahan ethanol dengan perubahan tekanan uap maksimum 10 kPa.

Data eksperimen isooctane-ethanol ini kemudian dikorelasikan dengan persamaan Wilson, NRTL dan UNIQUAC. Ilustrasi pengaruh konsentrasi ethanol terhadap tekanan uap campuran ditunjukkan pada **Gambar 3**.

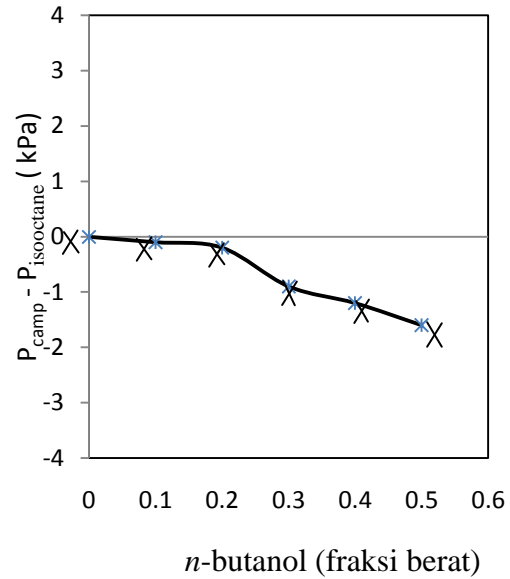


Gambar 3. Tekanan uap campuran isooctane-ethanol pada berbagai konsentrasi (fraksi berat ethanol) eksperimen dan persamaan Wilson.

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa semua tekanan uap untuk campuran 0.1 – 0.5 (fraksi berat) berada di luar range tekanan uap ethanol murni dan tekanan uap isooctane murni. Semua tekanan uap campuran isooctane-ethanol dari fraksi berat 0.1 – 0.5 berada lebih tinggi dari tekanan uap ethanol murni. Hal ini menunjukkan bahwa campuran isooctane-ethanol adalah campuran yang sangat tidak ideal. Korelasi menggunakan persamaan Wilson, NRTL, dan UNIQUAC memberikan deviasi Absolute Relative Deviasi (ARD) antara eksperimen dan model yaitu model Wilson 3.25%, NRTL 3.65%, UNIQUAC 3.53%.

4.2. Sistem isooctane(1) – n-butanol(3)

n-butanol adalah senyawa alkohol yang memiliki tekanan uap yang sangat rendah. Ketika dicampur dengan isooctane akan menurunkan tekanan uap dari isooctane. Pengaruh komposisi n-butanol terhadap tekanan uap isooctane ditunjukkan pada **Gambar 4**.



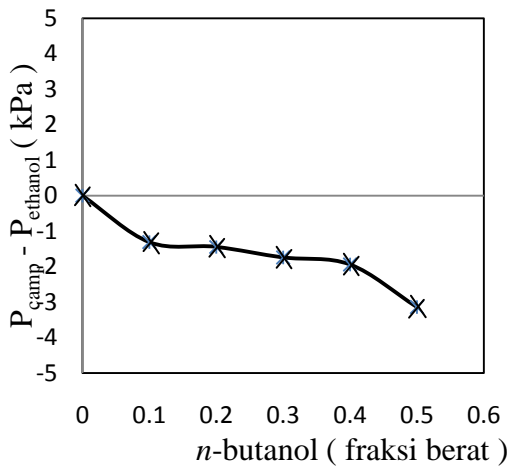
Gambar 4. Pengaruh komposisi n-butanol terhadap tekanan uap campuran isooctane-n-butanol pada suhu 308.15 °K.

Dari **Gambar 4** terlihat bahwa dengan penambahan n-butanol dari 0.1 – 0.2 (fraksi berat) ke dalam isooctane menyebabkan penurunan tekanan uap relatif kecil. Tetapi pada fraksi 0.3 – 0.5, tekanan uap campuran isooctane-n-butanol mengalami penurunan tekanan uap yang cukup besar.

Data biner isooctane-n-butanol dikorelasikan dengan persamaan Wilson, NRTL, dan UNIQUAC.

4.3. Sistem ethanol(2) – n-butanol(3)

Ethanol dan n-butanol merupakan satu senyawa alkohol dimana n-butanol mempunyai tekanan uap yang sangat rendah dibanding ethanol. Ketika n-butanol dicampur dengan ethanol yang mempunyai tekanan uap yang lebih tinggi, maka tekanan uap campuran ethanol-n-butanol akan turun. Penurunan tekanan uap campuran ethanol-n-butanol ini sebanding dengan jumlah n-butanol di dalam campuran. Hal ini dapat dilihat pada **Gambar 5**.

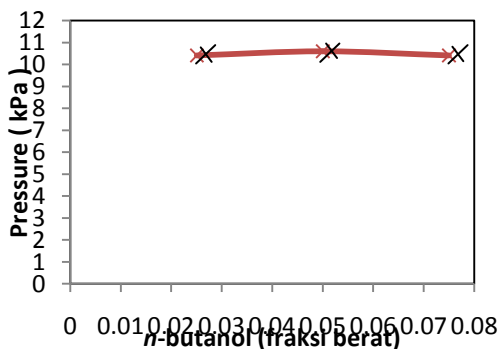


Gambar 5. Pengaruh komposisi *n*-butanol terhadap tekanan uap campuran ethanol-*n*-butanol pada suhu 308.15 °K.

Dari hasil korelasi menggunakan persamaan Wilson, NRTL dan UNIQUAC maka didapatkan parameter-parameter biner. Parameter biner digunakan untuk memprediksi sistem terner.

4.4. Sistem terner isooctane(1)-ethanol(2)-*n*-butanol(3)

Eksperimen sistem terner dilakukan dengan variabel perubahan jumlah komposisi *n*-butanol di dalam campuran isooctane-ethanol-*n*-butanol. Komposisi ethanol di dalam campuran adalah 5% (berat). Komposisinya yaitu isooctane 0.925, ethanol 0.05, *n*-butanol 0.025(fraksi berat). Kemudian komposisi *n*-butanol ditingkatkan sampai 0.075 fraksi berat.

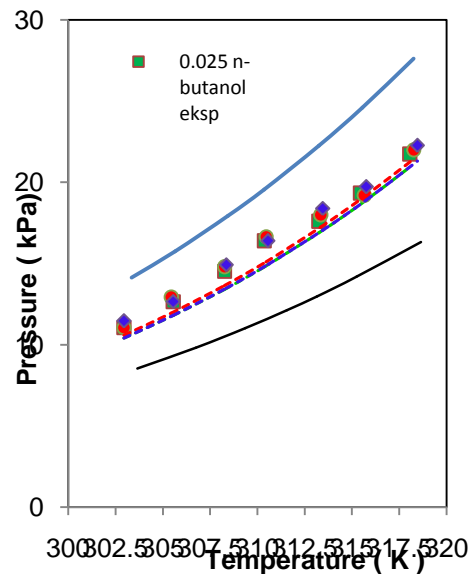


Gambar 6. Pengaruh komposisi *n*-butanol di dalam campuran isooctane-ethanol-*n*-butanol pada suhu 302.95 K. (ethanol = 0.05 fraksi berat).

Gambar 6 menunjukkan bahwa komposisi *n*-butanol 0.025 – 0.075 (fraksi berat) tekanan uap campuran relatif stabil. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan komposisi *n*-butanol dalam

campuran isooctane-ethanol-*n*-butanol dari fraksi berat *n*-butanol 0.025 – 0.075 tidak merubah tekanan uap campuran (perubahan sangat kecil). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan *n*-butanol ke dalam campuran isooctane-ethanol-*n*-butanol dapat dilakukan pada fraksi *n*-butanol 0.025 – 0.075, ethanol 0.05 (fraksi berat) dalam hubungannya untuk mengurangi konsumsi gasoline (isooctane).

Perbandingan hasil prediksi terner persamaan Wilson dengan hasil eksperimen ditunjukkan pada **Gambar 7**.



Gambar 7. Perbandingan antara hasil prediksi Wilson dengan eksperimen terner. (Fraksi berat ethanol = 0.05)

Tekanan uap campuran terner isooctane-ethanol-*n*-butanol dengan komposisi *n*-butanol 0.025 – 0.075 (fraksi berat) lebih tinggi dari tekanan uap isooctane murni, tetapi di bawah tekanan uap campuran isooctane-ethanol (fraksi ethanol = 0.1). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan *n*-butanol ke dalam campuran isooctane-ethanol dapat dilakukan untuk menurunkan tekanan uap campuran. Dari gambar 7 terlihat bahwa hasil prediksi Wilson tidak terlalu berbeda dengan hasil eksperimen dengan ARD 6.1 %.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan :

1. Reabilitas alat ebulliometer untuk mengukur tekanan uap sistem biner isooctane-ethanol, isooctane-*n*-butanol, ethanol-*n*-butanol dan sistem terner isooctane-ethanol-*n*-butanol telah divalidasi dengan data literatur tekanan uap murni dan campuran dengan rata-rata ARD 3.3%.

2. Diperoleh data tekanan uap sistem biner isooctane-ethanol, isooctane-*n*-butanol, ethanol-*n*-butanol dengan fraksi berat 0.1–0.5 dan sistem terner isooctane-ethanol-*n*-butanol dengan fraksi berat berurutan isooctane, ethanol, *n*-butanol (0.925, 0.05, 0.025); (0.9, 0.05, 0.05); (0.875, 0.05, 0.075) pada suhu 303.15 K – 318.15 K.
3. Penambahan ethanol di dalam campuran biner isooctane-ethanol dapat menaikkan tekanan uap campuran isooctane-ethanol melebihi tekanan uap murni ethanol. Hal ini menunjukkan bahwa campuran isooctane-ethanol adalah campuran yang sangat tidak ideal.
4. Penambahan *n*-butanol di dalam campuran isooctane-*n*-butanol dan campuran ethanol-*n*-butanol dapat menurunkan tekanan uap campuran tersebut.
5. Penambahan *n*-butanol di dalam campuran terner isooctane-ethanol-*n*-butanol dapat menurunkan tekanan uap campuran tersebut, tetapi perbedaannya sangat kecil antara fraksi berat *n*-butanol 0.025-0.075.
6. Dari korelasi data sistem biner dengan persamaan Wilson, NRTL dan UNIQUAC, persamaan Wilson memberikan error ARD yang paling kecil yaitu 3,25% untuk campuran isooctane-ethanol, dan error ARD 3,68% untuk campuran ethanol-*n*-butanol. Sedangkan untuk campuran isooctane-*n*-butanol, persamaan UNIQUAC memberikan error ARD yang paling kecil yaitu 3.21%.
7. Data parameter biner sistem isooctane-ethanol, isooctane-*n*-butanol, ethanol-*n*-butanol digunakan untuk memprediksi sistem terner isooctane-ethanol-*n*-butanol dengan menggunakan persamaan Wilson, NRTL dan UNIQUAC. Dari hasil prediksi, persamaan Wilson mempunyai error ARD yang paling kecil yaitu 6.1 %.
3. Ben-makhlouf-Hakema, H., Ait-Kaci, A., Jacques, J. (2005), "Vapour Pressures and Excess Functions of (3,5;2,6)dimethylpyridine + *n*-hexane, *n*-heptane and *n*-octane Measurement and Prediction", *Fluid Phase Equilib*, 232, 189–206.
4. Bourasseau, E., Sawayab, T., Mokbel, I., Joseb, J. dan Ungerera, P. (2004), "Measurement and Prediction of Vapour Pressures of 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane (pristane) Experimental and Monte Carlo simulation results", *Fluid Phase Equilib*, 225, 49–57.
5. Bureau, N., Jose, J., Mokbel, I., dan Hemptinne, J.C. (2001), "Vapour Pressure Measurements and Prediction for Heavy Esters", *J. Chem. Thermodynamics* 33, 1485–1498.
6. French, R. dan Malone, P. (2005), "Phase Equilibria of Ethanol Fuel Blends", *Fluid Phase Equilib*, 27–40.
7. Golubkov, I., Hull, A., Kronberg, B. dan Stam, J. V. (2006), "Alternative Fuel for Conventional Spark Ignition Engines Based on a Standard Gasoline, Ethanol and Other Oxygenates". *IJER*.
8. Janawszewski, B., Oracz, P., Goral, M. dan Warycha, S. (1982), "Vapour-Liquid Equilibria. An Apparatus for Isothermal Total Vapour Pressure Measurements Binary Mixtures of Ethanol dan t-Butanol with n-Hexane, n-Heptane, and n-Octane at 313,15 K", *Fluid Phase Equilib*, 9, 295-310.
9. Li, H., Han, S. dan Teng, Y. (1995), "Bubble Points Measurement for System Chloroform-Ethanol-Benzene by Inclined Ebulliometer", *Fluid Phase Equilib*, 113, 185-195.
10. Li, H., dan Han, S. (1997), "Vapor – Liquid Equilibria for the Quaternary System Ethanol + Acetone + Benzene + Hexane" *J. Chem. Eng. Data*, 42, 655-657.
11. Li, H. dan Han, S. (1997), "Isothermal and Isobaric (vapor +liquid) Equilibria of (ethanol+benzene+n-hexane)" *J. Chem. Thermodynamics*, 9, 921-927
12. Mariana, T., Barhala, A., Dumitru I., Marchidan, Ortansa L. (1996), "Vapour

Daftar Pustaka

1. Abrams, D. S dan Prausnitz, J. M. (1975), "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", *AIChE J.*, 21, 116-128.
2. Ben-makhlouf-Hakema, H., Ait-Kaci, A. dan Jacques, J. (2006), "Isothermal Vapour Pressures and Excess Functions of 3,5- and 2,6-dimethylpyridine with toluene Measurement and Prediction" *Fluid Phase Equilib*, 242, 1–9.

- Pressures and Excess Gibbs Energy of Ethylbenzene-cyclooctane Binary Mixtures”, *Fluid Phase Equilib*, 126, 127-134.
13. Peng, C., Lewis, K.C dan Stein, F.P. (1996), “Water Solubilities in Blends of Gasoline and Oxygenates”, *Fluid Phase Equilib*, 116, 437-444.
 14. Reid, R. C., Prausnitz, J.M., dan Poling, B. E. (1988), *The Properties of Gases and Liquids*, Fourth Edition, McGraw-Hill International Edition, Singapore.
 15. Renon, H. dan Prausnitz, J. M. (1968), “Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures”, *AIChE J.*, 14, 135-144.
 16. Sun, H., Fang, W., Guo, Y. dan Lin, R. (2005) “Investigation of Bubble-point Vapor Pressures for Mixtures of an Endothermic Hydrocarbon Fuel with Ethanol”, *Fuel*, 84, 825–831.
 17. Tan, T., Li, H., Wang, C., Jiang, H., dan Han, S. (2004), “Isothermal and Isobaric Vapor-liquid Equilibria for the Binary System Trimethylbenzoquinone+n-Hexanol” *Fluid Phase Equilib*, 224, 279-283.
 18. Pumphrey, J. A., Brand, J.I. dan Scheller, W. A. (2000), “Vapour Pressure Measurements and Predictions for Alcohol-Gasoline Blends”, *Fuel*, 79, 1405-1411.
 19. Wagner, W. (1977), “A New Correlation Method for Thermodynamic Data Applied to the Vapor-Pressure Curve of Argon, Nitrogen, and Water”, IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre, London.
 20. Wilson, G. M. (1964), “A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing” *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127-130.
 21. Wu, L., Wang, C., Hu, X., Li, H. dan Han, S. (2006), “(Vapour + Liquid) Equilibria for (2-ethoxypropene + acetone) and (2-ethoxypropene + butanone)” *J. Chem. Thermodynamics*, 38, 889-892.
 22. Xu, Z., Li, H., Wang, C., Liang, W. dan Han, S. (2005), “Isothermal and Isobaric (vapour+liquid) Equilibria of (α -pinene+n-butanol+n-octane)”, *J. Chem. Thermodynamics*, 37, 201-204.
 23. Yi, W., Wang, C., Li, H., dan Han, S. (2005), “Isothermal and Isobaric Vapor-liquid Equilibria of the Ternary System of 2,2 -Dimethoxypropane + Acetone + Methanol” *J. Chem. Eng. Data*, 50, 1837-1840.
 24. Zhao, J., Jiang, X. C., Li, C. X., dan Wang, Z. H. (2006), “Vapor Pressure Measurement for Binary and Ternary Systems Containing a Phosphoric Ionic Liquid” *Fluid Phase Equilib*, 247, 190–198.

THERMODYNAMIC MODELING ON GRATE COMBUSTION OF MIXED PALM SHELL AND EMPTY BUNCH FUEL IN A STEAM BOILER

Yazid Bindar

Chemical Engineering Department, Faculty of Industrial Technology, ITB
Jl. Ganesha 10, Bandung 40132

Helen Adelina

Chemical Engineering Department, Faculty of Industrial Technology, ITB
Jl. Ganesha 10, Bandung 40132

Abstract

This paper presents thermodynamic modelling of grate boiler using mix palm shell and empty bunch as fuel. The palm oil wastes combustion processes include moisture evaporation, palm oil waste pyrolysis/devolatilization, gases combustion, and char combustion. Devolatilization products are estimated in a general way by complying with mass balance of ultimate and proximate analysis. They consist of gases (CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , H_2 , H_2O , H_2S and NH_3), tar (phenol), and char (carbon only). Thermodynamic model is developed by using the ASPEN Plus process simulator. The effects of biomass moisture content, excess air ratio, pre-heating of air combustion, and the primary air ratio on combustion process are presented. This study indicates that primary air ratio gives a significant effect on the combustion temperature. This model can be applied as the preliminary study for any solid fuels combustion process by using any thermodynamic based process simulators without extensive prior knowledge of the solid fuels.

Keyword: biomass combustion, devolatilization, thermodynamic modeling

Abstrak

Makalah ini mempresentasikan model termodinamik grate boiler dengan menggunakan campuran cangkang dan tandan kosong sawit sebagai bahan bakar. Proses pembakaran limbah padat sawit tersebut meliputi penguapan kandungan air, pirolisa/devolatilisasi, pembakaran gas-gas dan pembakaran arang. Produk-produk devolatilisasi diperkirakan dalam cara yang umum dengan menggunakan neraca massa analisis ultimat dan proksimat. Produk-produk devolatilisasi tersebut terdiri dari gas-gas (CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , H_2 , H_2O , H_2S dan NH_3), tar (phenol), dan arang (hanya karbon). Model termodinamik dibangun dengan menggunakan simulator proses ASPEN Plus. Pengaruh kandungan air, rasio udara berlebih, pra-pemanasan udara pembakar, rasio udara pembakar primer, dan panas buang terhadap proses pembakaran dikaji dalam makalah ini. Hasil simulasi mengindikasikan bahwa rasio udara pembakaran primer memberikan pengaruh yang penting terhadap temperatur pembakaran. Model ini dapat diaplikasikan untuk kajian awal proses pembakaran berbagai bahan bakar padat dengan menggunakan simulator proses berbasis termodinamik tanpa memerlukan pengetahuan yang luas tentang bahan bakar padat tersebut sebelumnya.

Kata kunci : pembakaran biomassa, devolatilisasi, pemodelan termodinamik

1. Introduction

In the recent years, the utilization of biomass as an alternative renewable energy sources has been increased due to energy security and the environment concern. Biomass is considered as carbon neutral fuel since CO_2 from biomass combustion is absorbed equally through photosynthetic reactions. Biomass also has low sulfur and ash content compared to fossil fuels which result in low emission of SO_x and particulate matters.

Biomass can be converted into useful form energy by two main processes: thermo-chemical and bio-chemical/biological (McKendry, 2002). Thermo chemical process is one of the most common and convenient method. This includes direct combustion, pyrolysis, and gasification. Combustion is responsible for over 97% of the world's bio-energy production (Demirbas, 2004). Fixed bed combustion of biomass on a grate is commonly applied in boilers to generate heat and electricity. The advantages of the system are minimum fuel pre-treatment, very flexible with the respect to fuel properties, relatively well-known technology and low construction and running cost (Faaij, 2004; Yang, 2005).

In order to gain understanding about combustion process as a basis and technical guide for the optimized design and operation, numerous models for biomass and waste conversions have been developed (Fatehi, 1994; Kaer, 2004; Kaer, 2005; van der Lans, 2000; Thunman, 2002; Bruch, 2003; Zhou, 2005; Yang, 2007; Huai, 2008; Yang, 2008). These models involved zero-dimensional, one-dimensional, and two-dimensional geometries. Most of the models require empirical information (kinetics, heat and mass transfer), thus limiting application to a specific case for which the data are valid (Bruch, 2003).

Model based on thermodynamic equilibrium calculations are needed to predict the theoretical performances of biomass combustion process on a grate by considering any process parameter for engineering purpose. This model is valuable because it provides thermodynamic limits as a guide to process design. This model can be developed in a general way and easily applied for several widely used thermodynamic base process simulator such as ASPEN Plus, HYSYS, Chemcad, Pro II, etc. Thermodynamic models have been applied by several workers for gasification process (Nikoo, 2008; Shen, 2008; Mitta, 2006; Yuehong, 2005; Mathieu, 2002; Li, 2000). None of thermodynamic models dedicated for the combustion process are reported.

In this paper, thermodynamic modeling of mixed palm shell and empty bunch as fuel of

boiler for small scale power plant of 3.5 MW is developed by using ASPEN Plus Simulator. Palm oil is one of biomass source which widespread cultivated in Indonesia. In 2007, the plantation produced 70.8 million tons of Fresh Fruit Bunch (FFB) and generated 16.3 million tons of Empty Fruit Bunch (EFB), 8.5 million tons of fiber, and 5.1 million tons of shell as solid wastes (Santosa, 2008). The effect of biomass moisture, excess air, primary air ratio, air preheating and heat loss on the combustion process are also presented.

2. Fundamental

Direct combustion on grate-boiler involves the oxidation of biomass with excess air, giving hot flue gases which are used to produce steam in the heat exchange sections of boilers. The steam is used to produce electricity in a Rankine cycle. The combustion process in a grate fired biomass furnace can be divided into two different stages; drying, pyrolysis, and char oxidation take place in different zones on and above the grate (primary combustion chamber) while the volatile oxidation in the secondary combustion chamber. The boiler system is shown by Figure 1.

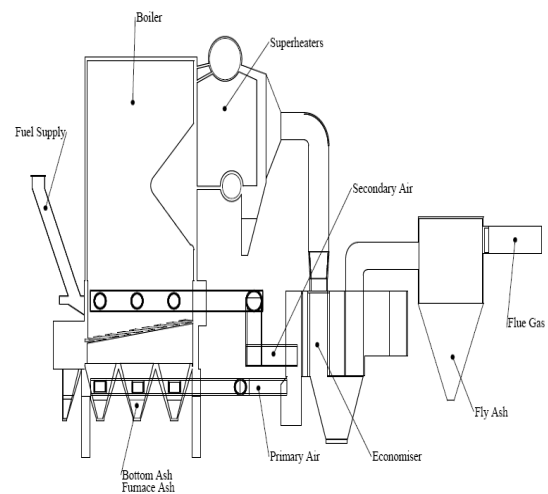


Figure 1. Grate-Boiler System

Drying

Biomass usually contains moisture either as liquid water stored in the pores due to capillary forces or as water bound to the biomass structure by intra-molecular forces. Biomass firstly experiences the drying process after entering the furnace. According to Yang et al. (Yang, 2004), moisture is generally removed at 105°C in the palm oil waste pyrolysis.

Pyrolysis/devolatilization

Devolatilization and volatiles combustion are the main steps in combustion process. The volatile fraction of biomass contributes a significant proportion to the total amount of heat released during combustion and hence in reactor design and operation. There are numerous model have been developed to predict devolatilization products composition. They are mainly based on kinetics, heat and mass transport. However, the literature on the chemical kinetics of biomass pyrolysis is difficult to apply because of widely variable temperature conditions, heat and mass transfer limitations, residence time, ambient atmospheres, and composition of biomass (Di Blasi, 1998).

Network coal devolatilization models also have been adopted for biomass. Bio-FGDVC uses as a classification method a modified van Krevelen diagram based on the parameter H/C and O/C. Bio-FLASCHAIN uses as a basis the chemical constituent species cellulose and lignin, and these are linked to the biomass analysis (Niksa, 2000). These models describe accurately the chemistry of the devolatilization process. They assume that the biomass macromolecule is constituted of different lumped groups and the macromolecular structure changes during devolatilization to produce gas, tar, and char. Unfortunately, the availability and validation of these models are still limited (Dupont, 2009).

In this paper, devolatilization products compositions are estimated in a general way by complying with mass balance of ultimate and proximate analysis. This approach provides a constraint on the product composition. According to Ragland, the standard procedure for proximate analysis is more representative of combustion on a grate (Ragland, 1991). The heat of combustions of the devolatilization products released is assumed to be the same as that for the biomass caloric value. These two approaches were also applied by Fletcher et al. for coal gasification (Fletcher, 2000). The element and mass balances involved ultimate and proximate analysis dry free ash basis can be expressed as the following:

$$C: \quad Y_{C,ultimate} = Y_{Char} + \sum_{i=1}^N \frac{12Y_{i,VM}}{MW_i} \quad (1)$$

$$H: \quad Y_{H,ultimate} = \sum_{i=1}^N \frac{Y_{i,VM}}{MW_i} \quad (2)$$

$$O: \quad Y_{O,ultimate} = \sum_{i=1}^N \frac{16Y_{i,VM}}{MW_i} \quad (3)$$

$$N: \quad Y_{N,ultimate} = \sum_{i=1}^N \frac{14Y_{i,VM}}{MW_i} \quad (4)$$

$$S: \quad Y_{S,ultimate} = \sum_{i=1}^N \frac{32Y_{i,VM}}{MW_i} \quad (5)$$

Mass Balance:

$$Y_{Char} + \sum_{i=1}^N Y_{i,VM} = 1 \quad (6)$$

$Y_{i,VM}$ = mass fraction of each component of volatile matters;

MW_i = molecular weight of each component of volatile matters;

Y_{char} = mass fraction of char (as fixed carbon)

Char and volatile combustion

Char combustion occurs in the primary combustion zone by the primary air combustion, while the volatile matters released from devolatilization are burnt in the secondary combustion zone by the secondary air.

3. Methodology

The modeling approach which is used throughout this work is given in Figure 2. The characteristics of palm oil wastes and the base case parameters are shown in the Table 1 and Table 2, respectively. A brief description for each part of combustion process is provided in the following.

Drying

In this modeling, drying is assumed occur at a constant evaporation temperature (110°C) which implicated that no water evaporates below the evaporation temperature and temperature in the drying section remains constant.

Pyrolysis/devolatilization

The palm oil wastes pyrolysis occurs mainly at 200-500°C (Yan, 2005; Yang, 2004; Luangkiattikhun, 2008). Gaseous products, as identified by FTIR, are primarily CO₂, CO, CH₄, H₂O, and a few organics (Abdullah, 2007; Abdullah, 2008; Li, 2007; Yang, 2004; Yang, 2006). The tars contain high fraction of phenol based compounds (Islam, 1999; Li, 2007; Sukiran, 2009; Yang 2006).

Based on the palm oil waste pyrolysis works above, in this paper, the devolatilization temperature of 375°C is selected as the calculation base, at which mostly volatile temperature is released out of the palm oil waste particles. The products consist of gases (CO₂,

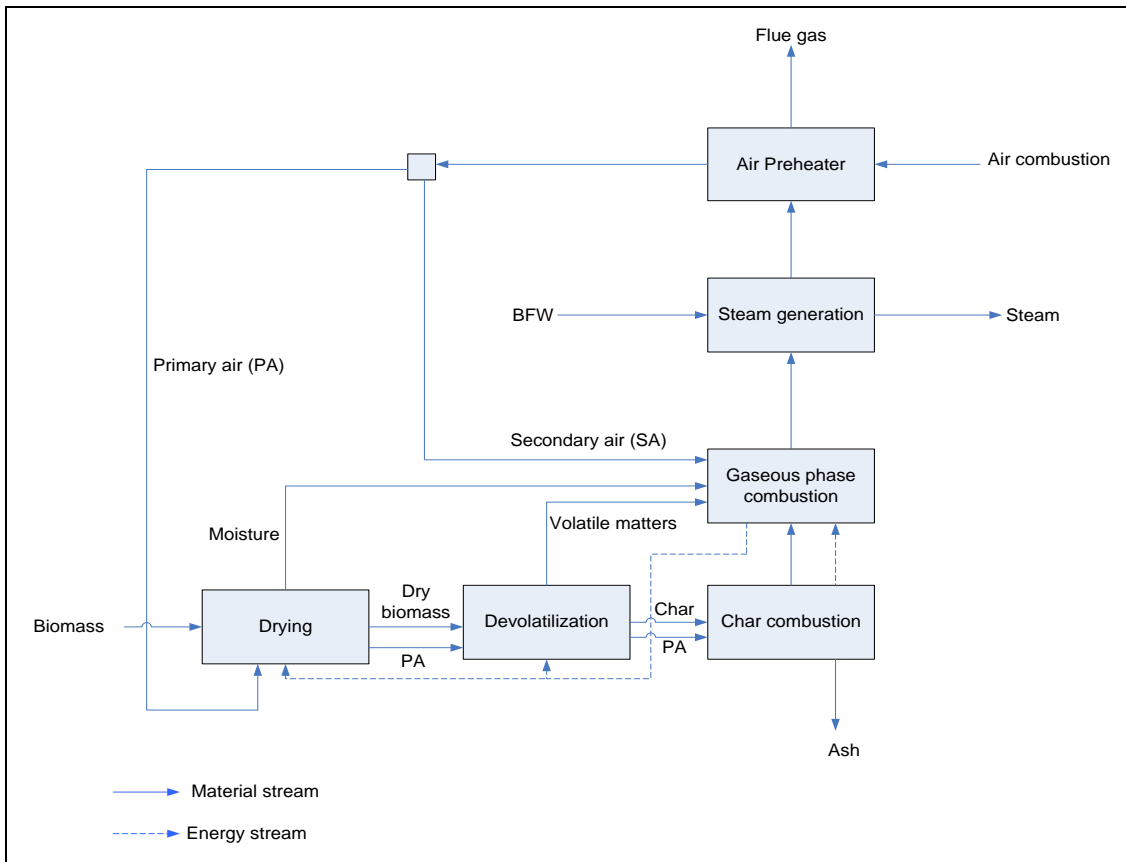


Figure 2. Biomass Combustion Modeling Scheme

Table 1. Proximate and Ultimate of Palm Oil Wastes

	Proximate analysis ^a				Ultimate analysis ^b					LHV, kcal/kg
	M	VM	A	FC	C	H	N	S	O	
Shell	20	59.36	1.86	18.78	52.4	6.5	0.5	0.1	38.6	4057.5
EFB	50	38.7	1.65	9.65	45.93	6.33	0.43	0.12	43.46	2021.1

a: as received; b: dry basis; M: moisture; VM: volatile matter; A: Ash; FC: Fixed carbon

Table 2. Baseline Condition

Parameter	Specification
Combustor Pressure	atmospheric
EFB rate	4.95 ton/h (50% moisture)
Shell rate	2.97 ton/h (20% moisture)
Ambient air temperature	25°C (21%-vol O ₂ and 71%-vol N ₂)
Air preheated	180 °C
Excess air ratio	35%
Steam pressure at superheater outlet	42 barg
Steam temperature at superheater outlet	380°C
Steam rate	22 ton/h
Steam exhaust pressure	102 mmHg(a)
Steam exhaust temperature	52°C
Boiling Feed Water, BFW	105°C
Heat loss (% total biomass heat combustion)	1%

Char and volatile combustion

The following assumptions are considered in the char and volatile combustions: combustion processes are steady state and reach thermodynamic equilibrium. Thermodynamic equilibrium approached by using the Gibbs energy minimization method; ash is as inert material and does not participate in chemical reactions.

4. Results and Discussion

Devolatilization products

Table 3 shows the yields of biomass devolatilization. The yields of gas, char, and tar plus H₂O show good agreement with the experimental results by Yang et al. for palm shell (Yang, 2006) and Sukiran et al. for EFB (Sukiran, 2009). However, there is a discrepancy in the gas products composition. In this work, the composition of CH₄ and C₂H₄ are higher than the experimental results of shell palm pyrolysis but the yield of CO₂ is lower (the experimental results of CH₄, C₂H₄, and CO₂ compositions are around 4.2%, 0.5%-mol, and 68%, respectively); whilst the gas product composition of EFB pyrolysis was not reported by previous works in the temperature range of 300-400°C. The same tendency was also found in the model developed by Lee et al. and Yan et al. (Lee, 2007; Yan, 2005). In those works, the modeling results overestimated the yields of CH₄ and H₂ but underestimated the yields of CO₂ and CO. CO started to evolve at the temperature higher than 400°C.

Generally, devolatilization is considered as a neutral energy process. However, by comparing the value of the biomass HHV and the heat of combustion of devolatilization products in this modeling, it is shown that devolatilization is endothermic process both for palm oil shell and EFB. The energy losses for palm shell and EFB devolatilizations are around 12%.

The effect of primary air ratio and air combustion temperature

The effect of primary air ratio and air combustion temperature on the primary zone

(zone I) and secondary zones (zone II) combustion temperatures are shown by Figure 2a and Figure 2b, respectively. The simulation is carried out by varying primary air ratio from 0.3 to 0.7 and air combustion temperature from ambient temperature up to 250°C. From figure 2a, it is shown that the primary combustion zone temperature decreases with increasing the primary air ratio. This indicates that the amount of primary air for char combustion is excess. Consequently, the temperature decreases due to the heating of the nitrogen content in the air combustion. Only primary air ratio of 0.3 and 0.4 give the primary zone temperatures above 800°C for the air combustion temperature below 180°C. It means that with those primary air ratios, char gasification/combustion can be sustained (Nussbaumer, 2003). Above this point, the temperatures obtained by char combustion are below 800°C, except for the air combustion temperature of 180°C and higher. This result show good agreement with experimental observation for biomass and simulated municipal solid wasted combustion in packed beds (Yang, 2004). According to this work, increasing primary air flow initially increases the process rates but causes a decrease in the rates beyond a certain point (the critical air flow rate). In the other hand, the primary air ratio below 0.3 gives the very low temperatures (the results are not shown). With low primary air ratio, the amount of oxygen in the primary air is not sufficient to convert all char on the fuel bed. The heat generated by char combustion is less than the heat transferred to the primary air. Furthermore, combustion becomes unstable below a critical primary air excess (Nussbaumer, 2003). From this result, the primary air ratio suitable for the combustion process is in the range of 0.3 and 0.4.

The air combustion temperature also affects the combustion temperature both in Zone I and Zone II. From figure 2a and 2b, there are shown that the higher air combustion temperature, the higher the temperature of primary zone and secondary zone. It is obvious that low temperature results in low conversion rate which in turn to the lower heat generated by the combustion.

Table 3 Devolatilization Products of Palm Oil Waste

Biomass	pyrolysis product, % wt			gas product composition (%mol)					VM exp	VM calc
	char	gas	Tar + H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₄		
EFB	19.3%	45.4%	32.0%	10.4%	35.6%	34.1%	1.5%	13.0%	0.774	0.774
Shell	23.5%	20.3%	53.9%	24.4%	22.4%	36.8%	1.5%	14.9%	0.742	0.742

VM exp : Volatile matter based on experiment; VM calc : Volatile matter based on calculation results

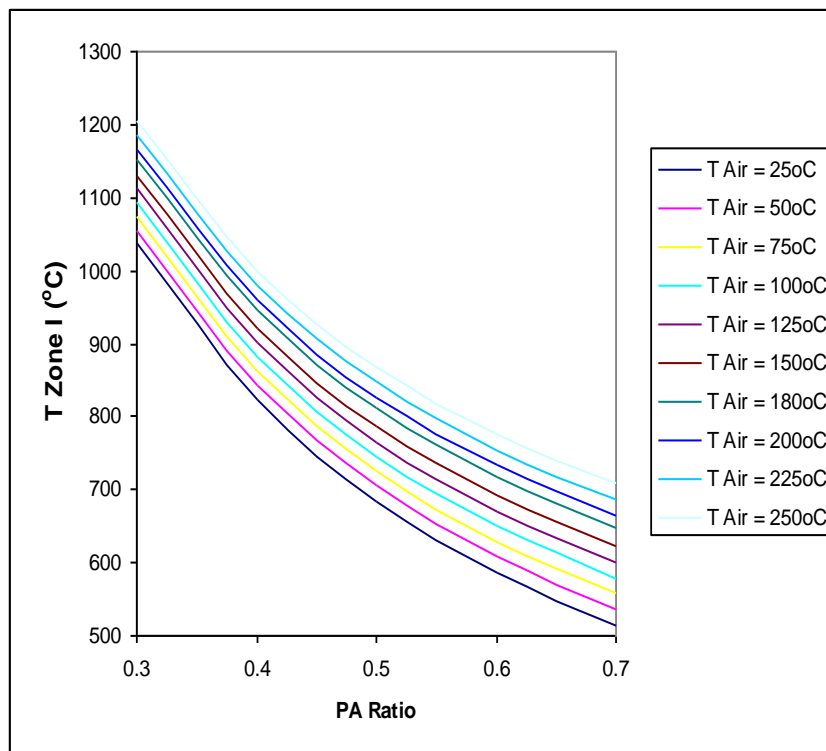


Figure 2a. The effect of primary air ratio and the air combustion temperature on the combustion temperature Zone I

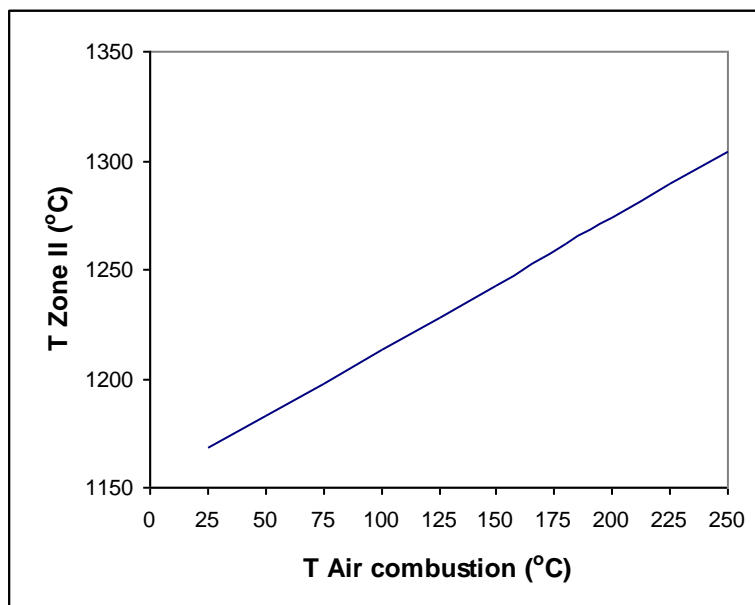


Figure 2b. The effect of the air combustion temperature on the combustion temperature Zone II

The Effect of Excess Air Ratio

Figure 3 shows the effect of excess air ratio on the secondary combustion and flue gas out of the preheater temperatures. Sensitivity analysis is carried out by varying the excess air ratio from 0 to 1.4 at the primary air ratio of 0.4. From Figure 3, it is shown that the higher the excess air ratio, the lower the combustion temperature. The higher excess air ratio, the more nitrogen and combustion products should be heated during the combustion process. The lower combustion temperature leads to the lower flue gas temperature at the constant heat supplied for generating steam and preheating the air combustion. The maximum excess air ratio allowed in this system is about 1.4. Above this point, the heat exchanged by the flue gas is not sufficient to preheat the air combustion up to the temperature 180°C (the simulation results are not shown). For the excess air ratio more than 1.4, hot flue gas can only preheat the air combustion below 180°C, thereby leading to the lower combustion temperature.

The Effect of Biomass Moisture

The effects of biomass moisture on biomass rate, the secondary zone (Zone II) temperature, the flue gas out of the preheater temperature and boiler efficiency are shown in the Table 4. It is shown that the higher moisture content, the lower combustion temperature and efficiency. In other hand, it leads to high fuel usage generating large flue gas amount. Since the vaporization of moisture uses energy released from the combustion process, it lowers the combustion temperature. The maximum moisture content allowed to sustain combustion is around 60% for EFB and 30% for palm oil shell. Above this point, insufficient energy is liberated by combustion to accommodate evaporation and product heating. High moisture content will lengthen evaporation time during the combustion process. It results in the decay of ignition and lower chemical reaction rate (van Loo, 2002).

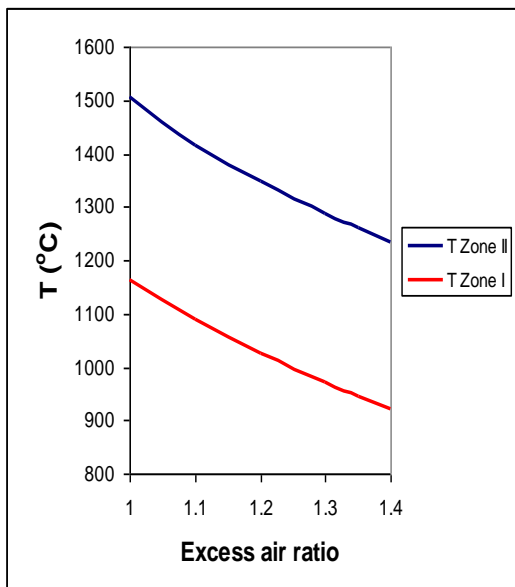


Figure 3a. The Effect of Excess Air Ratio on The Combustion Temperature

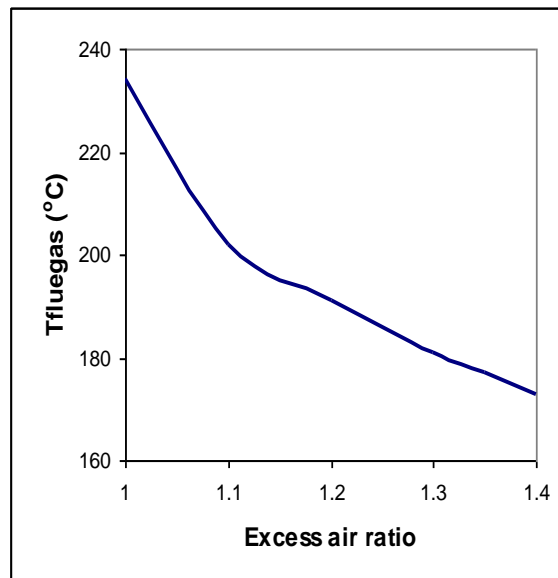


Figure 3b. The Effect of Excess Air Ratio on The Flue Gas Temperature

Table 4. The Effect of Biomass Moisture Content

EFB		Shell		T Zone I	T Zone II	Tfluegas	Efficiency
% Moisture	Rate tonnes/h	% Moisture	Rate tonnes/h	(°C)	(°C)	(°C)	(%)
0.6	6.19	0.3	3.93	917	1220	226	69
0.5	4.95	0.2	2.97	945	1262	177	75
0.4	4.13	0.2	2.93	990	1306	164	76
0.2	3.09	0.10	2.36	1095	1399	148	80

5. Conclusion

A thermodynamic modeling of boiler using mix palm oil wastes empty bunch and shell in small scale power plant with capacity of 3.5MW is carried by using ASPEN Simulator. The simulation result shows that primary air ratio plays an important role in combustion stability. The recommended primary air ratio for this small power plant is in range of 0.3 and 0.4. The maximum excess air ratio allowed to accommodate the air preheating up to the temperature of 180°C is about 1.4. The maximum moisture content of EFB and shell are 60% and 30%, respectively. This model is good enough as a preliminary study to predict the combustion temperature in the two-stage combustion of grate boiler. Further developments are needed in applying this model in other applications of biomass combustion for a better prediction to the reality.

Reference

- [1] Bruch, C., Peters, B., Nussbaumer, T., (2003), "Modelling Wood Combustion Under Fixed Bed Conditions", *Fuel* 82, p. 729–738
- [2] Demirbas, A., (2004), "Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels", *Progress in Energy and Combustion Science* 30, p. 219–230
- [3] Di Blasi, C., (2008) "Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis", *Progress in Energy and Combustion Science* 34, p. 47–90
- [4] Faaij, A.P., van Ree, R., dkk., (1997), "Gasification of Biomass Wastes and Residues for Electricity Production", *Biomass and Bioenergy* 12, p. 387-417
- [5] Faaij, A.P., (2004), "Biomass combustion", *Encyclopedia of Energy*, Vol.1, Elsevier, p. 175-191
- [6] Kær, S. K., (2004), "Numerical Modelling of A Straw-Fired Grate Boiler", *Fuel* 83, p.1183–1190
- [7] Kær, S. K., (2005), "Straw Combustion on Slow-Moving Grates—A Comparison of Model Predictions with Experimental Data", *Biomass and Bioenergy* 28, p.307–320
- [8] van der Lans, R.P., Pedersen L.T., dkk., (2000), "Modelling and Experiments of Straw Combustion in A Grate Furnace", *Biomass and Bioenergy* 19, p. 199-208
- [9] Lee, D.H., Yang, H., Yan, R., Liang, D. T., (2007), "Prediction of Gaseous Products from Biomass Pyrolysis through Combined Kinetic and Thermodynamic Simulations", *Fuel* 86, p.410–417
- [10] van Loo, S., Koppejan, J., (2002), *Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*; Twente University Press: Twente,; ISBN 9036517737
- [11] Luangkiattikhun, P., Tangsathitkulchai, C., Tangsathitkulchai, M., (2008), "Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis of Oil-Palm Solid Wastes", *Bioresource Technology* 99, p. 986–997
- [12] Mathieu, P., Dubuisson, R., (2002), "Performance Analysis of A Biomass Gasifier", *Energy Conversion and Management* 43, p. 1291–1299
- [13] McKendry, P., (2002), "Energy Production from Biomass (part 2): Conversion Technologies", *Bioresource Technology* 83, p. 47–54
- [14] Nikoo, M. B., Mahinpey, N., (2008), "Simulation of Biomass Gasification in Fluidized Bed Reactor Using ASPEN PLUS", *Biomass and Bioenergy* 32, p.1245–1254
- [15] Nussbaumer, T., (2003), "Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction", *Energy Fuels* 17 (6), p. 1510-1521
- [16] Ragland, K.W., Aerts, D.J., (1991), "Properties of Wood for Combustion Analysis", *Bioresource Technology* 37, p. 161 - 168
- [17] Shen, L., Gao, Y., Xiao, J., (2008), "Simulation of Hydrogen Production from Biomass Gasification in Interconnected Fluidized Beds", *Biomass and Bioenergy* 32, p. 120-127
- [18] Sukiran, M.A., Chin, C.M., Abu Bakar, N.K.,(2009), "Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches," *American Journal of Applied Sciences* 6 (5), p. 869-875

-
- [19] Thunman, H., Leckner, B., (2003), “Co-current and Counter-current Fixed Bed Combustion of Biofuel—A Comparison”, *Fuel* 82, p. 275–283
- [20] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., dkk., (2006), “Mechanism of Palm Oil Waste Pyrolysis in A Packed Bed”, *Energy Fuels* 20 (3), p. 1321-1328
- [21] Yang, Y. B., Ryu, C., dkk, (2005), “Effect of Fuel Properties on Biomass Combustion. Part II. Modelling Approach—Identification of The Controlling Factors”, *Fuel* 84, p. 2116–2130
- [22] Yang, Y.B., Sharifi, V.N., Swithenbank J., (2004), “Effect of Air Flow Rate and Fuel Moisture on The Burning Behaviours of Biomass and Simulated Municipal Solid Wastes in Packed Beds,” *Fuel* 83, p. 1553–1562
- [23] Yin, Rosendahl, L., Kær, S. K., dkk., (2007), “Modeling and Experiments of Biomass Combustion in A Large-Scale Grate Boiler”, *International Conference on Power Engineering*, October 23-27, Hangzhou, China
- [24] Yuehong, Z., Hao, W., Zhihong, X., (2006), “Conceptual Design and Simulation Study of A Co-Gasification Technology”, *Energy Conversion and Management* 47, p. 1416–142
- [25] Zhou, H., Jensen, A.D., Glarborg P., dkk., (2005), “Numerical Modeling of Straw Combustion in A Fixed Bed”, *Fuel* 84, p. 389–403

PERBANDINGAN PROSES PEMBUATAN BIODIESEL DIDALAM REAKTOR BATCH DAN FIXED BED REAKTOR DENGAN KATALIS PADAT ALUMINA BERBASIS LOGAM

Susila Arita
Dosen Jurusan Teknik Kimia FT-Unsri
Dosen Pascasarjana Unsri
Peneliti Utama Rusnas PEBT Unsri

Abstrak

Proses pembuatan biodiesel dengan katalis padat sudah mulai di teliti oleh para peneliti misalnya Schuchard et al., 1997,1998, Suppes et al., 2000, Fang Chai et al., 2007, Rohm Haas, Wei Z., 2008, Masakazu Toda, 2005, Satoshi F. 2004, Samart, 2009, Gryglewicz, 1999, etc. Umumnya reaktor yang digunakan adalah "fixed bed reactor", kondisi operasi yang digunakan cukup tinggi antara 200 s/d 350°C, dan sampai sekarang hasil penelitian ini masih dalam skala laboratorium. Sebagian besar dari hasil penelitian diatas menyatakan bahwa dengan reaksi solid esterifikasi biaya bahan baku lebih rendah, fleksibilitas proses naik, yield biodiesel lebih tinggi, kemurnian biodiesel dan gliserol lebih tinggi dan prosesnya lebih aman dan sederhana.

Pada penelitian ini peneliti mencoba untuk meneliti performance/kinerja dua jenis reaktor (batch reactor dan fixed bed reactor) yang digunakan untuk memproduksi biodiesel menggunakan katalis padat alumina berbasis logam untuk digunakan pada reaksi transesterifikasi pada suhu antara 55-65°C, volume reaktor batch 1 liter, jumlah katalis padat 1%, 1,5% dan 2 % dari jumlah bahan baku, waktu reaksi bervariasi : 1 jam, 2 jam dan 3 jam dan pelarut yang digunakan adalah methanol (30% dari volume trigliserida). Sedangkan Fixed bed reactor panjang 30 cm, diameter 1 inch dengan waktu sirkulasi sama (1-3 jam). Performance reaktor dilihat dari yield produk dan kualitas produk yang dihasilkan. Parameter produk yang di analisa adalah angka asam, FFA, angka penyabunan dan viskositas biodiesel.

Dari hasil penelitian yang dilakukan disimpulkan bahwa katalis padat alumina berbasis logam berperan cukup aktif untuk memproduksi biodiesel, semakin lama waktu reaksi semakin tinggi konversi yang dihasilkan pada masing-masing jenis reaktor. Pada penelitian ini didapatkan konversi tertinggi dengan reaktor batch adalah 94,4 % dengan waktu sirkulasi 3 jam, jumlah katalis 2%. sedangkan dengan fixed bed reactor hanya 91% dengan sirkulasi waktu yang sama dengan reaktor batch. Kualitas biodiesel yang masuk standar adalah hasil produk dari fixed bed reactor sedangkan untuk batch reaktor angka asam masih cukup tinggi (>0.8).

Kata kunci : katalis padat, alumina, transesterifikasi, biodiesel

Abstract

Biodiesel production using solid catalyst was started by researchers as Schuchard et al., 1997.1998, Suppes et al., 2000, Fang Chai et al., 2007, Rohm Haas, Wei Z., 2008, Masakazu

Toda, 2005, Satoshi F. 2004, Samart, 2009, Gryglewicz, 1999, etc, typically using fixed bed reactor at 200°C - 350°C in laboratory scale. Most of the research results stated that the esterification reaction of solid raw material can lower cost, increase process flexibility, higher yield of biodiesel, higher biodiesel and glycerol purity and more secure and simplify process.

In this study researchers examining the performance of two reactors types (batch reactor and fixed bed reactor) to produce biodiesel. The transesterification reactions use dense alumina-based catalyst metals at 55-65°C. The batch reactor volume is 1 liter, with variation of solid catalyst (1%, 1.5% and 2% v triglycerides) and reaction time (1, 2, and 3 hours) using methanol as solvent (30% v triglycerides). The fixed bed reactor is 30 cm length, 1 inch diameter with same circulation time (1-3 hours). Reactor performance evaluated from product yield and quality of product (acid number, FFA, saponification number and viscosity).

Results conclude that the alumina-based solid catalyst metals can affect biodiesel production. The longer reaction time yield higher reaction conversion in each type of reactor. The highest conversion obtained using batch reactor (94.4%) in 3 hours of circulation time and 2% catalyst. The fixed bed reactor conversion is 91% in the same circulation time. Biodiesel production from fixed bed reactor met SNI quality standard, while the acid number from batch reactor production is still quite high (> 0.8).

Keywords: solid catalyst, alumina, transesterification, biodiesel

1. Pendahuluan

Teknologi pembuatan biodiesel berbahan minyak nabati baik yang “edible” seperti CPO, Coconut oil, minyak biji kapas, minyak bunga matahari dll, atau yang “inedible” seperti minyak jarak pagar, minyak biji karet dll. sudah teruji. Prosesnya dapat dilakukan dengan katalis basa ataupun katalis asam atau tanpa katalis, kondisi operasi yang rendah maupun tinggi semuanya dapat menghasilkan metil ester atau biodiesel. Sehingga program pengembangan untuk mencari bahan bakar alternative menjadi sangat intens dilakukan oleh pemerintah, peneliti maupun pengusaha dan pengembang energi.

Pengembangan Bahan Bakar Nabati tentunya di harapkan dapat menyerap tenaga kerja (*Pro-Job*), mengurangi tingkat kemiskinan (*Pro-Poor*) dengan demikian akan dapat memperkuat sistim Ekonomi Nasional (*Pro-Growth*) serta memperbaiki lingkungan (*Pro-Planet*), karena BBN berpotensi menghasilkan devisa (Bahan Bakar Nabati merupakan global commodity), berpotensi mengurangi subsidi BBM dan memperkuat fiskal APBN, dan berpotensi menambah pengamanan terhadap pasokan energi yang diperlukan, juga berpotensi memperbaiki lingkungan, sehingga pembangunan ekonomi kian sustainable.

Biodiesel adalah produk untuk menggantikan petroleum diesel (petrodiesel) dari sumber minyak nabati, minyak hewani, minyak makan bekas yang dapat di perbaharui. Contoh bahan baku yang dipakai : minyak kedelai (*Frazier Barnes*), minyak canola,

minyak rappees, minyak cottonseed, minyak biji kembang matahari, beef tallow, pork lard, lemak kuning dan minyak jagung.

Secara umum biodiesel harus dapat diterima sebagai substitusi, pengganti atau diblending dengan petrodiesel, tapi costnya harus bisa bersaing dengan petrodiesel: baik dari segi ekonomi, energy dan maupun lingkungan.

Proses pembuatan biodiesel yang sudah berkembang saat ini yang mudah diikuti dan dilakukan adalah proses reaksi esterifikasi atau transesterifikasi dengan katalis fase liquid asam ataupun bersifat basa dengan suhu dan tekanan reaksi yang rendah. Namun dalam perkembangannya proses pemisahan dan pemurnian masih terkendala dengan adanya lapisan emulsifier pembentukan sabun pada bahan baku dengan kandungan yang cukup tinggi seperti pada minyak jarak pagar atau minyak CPO off grade. Untuk menghindari permasalahan diatas para peneliti telah mulai berpaling dengan menggunakan katalis padat. Dari hasil penelitian menunjukkan dengan katalis padat tersebut yield produk lebih besar, angka asam dan kandungan gliserol total lebih rendah dari pada menggunakan katalis basa (KOH dan NaOH), produk biodiesel dan gliserol lebih murni, lebih ramah lingkungan, sehingga biaya produksi biodiesel jadi lebih ekonomis.

Penggunaan katalis padat sudah banyak dilakukan oleh para peneliti. *Schuchard et al., 1997,1998* telah mencoba guanidine (organik polimer) sebagai katalis pada reaksi

transesterifikasi, dengan sistem kontinu dan telah menghasilkan *patent p93246, 1984*. Pada penelitian ini problem yang ditemui aktifitas katalis mulai mengalami kerusakan setelah 1 jam reaksi, sehingga reaksi yang dihasilkan tidak komplit sehingga pemisahan fase jadi lebih sulit. *Suppes et al., 2000* telah menggunakan CaCO_3 dengan reaksi sistem batch berbahan baku lemak sapi dan minyak kedelai, pelarut yang digunakan diethylene glycol (DEG). Walaupun hasilnya belum jelas. Kerusakan CaCO_3 di sebabkan oleh degradasi thermal pada suhu tinggi, sehingga disarankan suhu reaksi tidak boleh $> 220^\circ\text{C}$. Lancaster (Windham, NH), IOWA Limestone Co (Des Moines, IA.) daftar yang berpotensi menjadi katalis : $\text{Tl}(\text{OR})_4$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Sn})_2\text{O}$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , ZnO , CH_3COOCa , CHCOOBa .

Fang Chai et al., 2007 mengembangkan reaksi katalitik heteropolyacid (HPA) $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ untuk memproduksi biodiesel dari *Eruca Sativa Gars. Oils* (ESG oil) dengan methanol dan suhu reaksi yang bervariasi. Mereka mempelajari optimasi kondisi reaksi seperti : waktu reaksi, temperatur, rasio minyak dan methanol, jumlah katalis. Hasil penelitian menunjukkan aktifitas yang hampir sama dengan hasil reaksi dengan katalis basa ataupun asam, dan pemisahan produk lebih mudah. Dan kesimpulan yang lebih penting mereka mendapatkan aktifitas katalis tidak dipengaruhi oleh kandungan FFA dan kandungan air minyak nabati. Pada reaksi esterifikasi dapat berjalan pada temperatur rendah dan waktu reaksi lebih pendek. Biodiesel yang dihasilkan masuk pada standar ASTM.

Rohm Haas, menggunakan katalis amberlist BD 20 pada reaksi esterifikasi dengan kandungan FFA tinggi misalnya untuk crude vegetable oils, lemak binatang, lemak, fatty acid distillate dan matrial recycle dengan range FFA 0.5-100%, mereka mendapatkan untuk semua bahan baku diatas didapat konversi yang signifikan. Mereka menyimpulkan dengan reaksi solid esterifikasi ini biaya bahan baku lebih rendah, fleksibilitas proses naik, yield biodiesel lebih tinggi, kemurnian biodiesel dan gliserol lebih tinggi dan prosesnya lebih aman dan sederhana. Paten (pending) : AMBERSEP™ BD19, AMBERLITE™ BD10DRY™, AMBERSEP™ BD50.

Wei Z., 2008, menggunakan cangkang telur yang dikalsinasi pada proses pembuatan katalis dengan suhu tertentu, lalu katalis cangkang telur ini mereka aplikasikan pada reaksi

transesterifikasi trigliserida, Mereka observasi dan investigasi struktur dan aktivasinya. Mereka menemukan aktifasi yang tinggi dengan kualitas biodiesel yang cukup baik.

Masakazu Toda, 2005, mengembangkan katalis padat dari gula untuk memproduksi biodiesel. Mereka melihat tingginya performance katalis terhadap kualitas produksi biodiesel yang dihasilkan, katalisnya mudah di recycle.

2.Fundamental

Reaktor batch adalah reaktor berpengaduk dimana bahan baku di masukkan secara bersama-sama kedalam reaktor. Selama reaksi berlangsung tidak ada umpan atau produk yang dimasukkan.

Secara umum persamaan material balance :

$$r_i \text{ inlet} = r_i \text{ outlet} + r_i \text{ yg hil karna bereaksi} + r_i \text{ terakumulasi}$$

r_i adalah kecepatan reaktan

Selama reaksi berlangsung inlet dan outlet = 0

Maka persamaan reaktor batch menjadi :

r_i yang hilang =kecepatan reaktan terakumulasi

$$(-r_A)V = \frac{dN_A}{dt} \dots\dots (1)$$

$$N_A = N_{Ao}(1 - X_A) \dots\dots (2)$$

Persamaan (2) di substitusi ke dalam pers (1) didapatkan persamaan berikut :

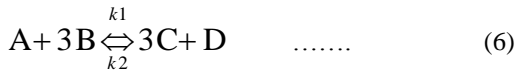
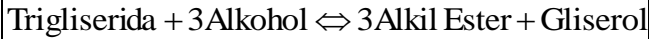
$$(-r_A)V = N_{Ao} \frac{dX_A}{dt} \dots\dots (3)$$

$$t = N_{Ao} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \dots\dots (4)$$

Sehingga didapatkan persamaan desain untuk reactor batch untuk $\epsilon_A = 0$ (densitas konstan) adalah sebagai berikut :

$$t = C_{Ao} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \dots\dots (5)$$

Untuk menyelesaikan persamaan diatas harus di ketahui laju reaksi. Laju reaksi tergantung dengan tipe reaksi yang sedang terjadi. Untuk reaksi transesterifikasi menggunakan katalis homogen, stoikiometri reaksinya adalah sebagai berikut :



$$-r_A = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_2 C_C^\gamma C_D^\theta \quad \dots\dots (7)$$

Stoikiometri reaksi menunjukkan reaksi diatas adalah reaksi reversible, tapi pada prakteknya di lapangan pelarut methanol di berikan secara berlebihan dengan tujuan laju reaksi lebih cepat dengan konversi reaktan menjadi produk lebih besar. Maka reaksi cenderung kekanan sehingga kesetimbangan reaksi sulit dicapai, sehingga reaksi menjadi reaksi kesatu arah saja yaitu irreversible. Sehingga persamaan (7) dapat ditulis seperti di bawah ini:



$$-r_A = k_1 C_A^1 C_B^n \quad \dots\dots (9)$$

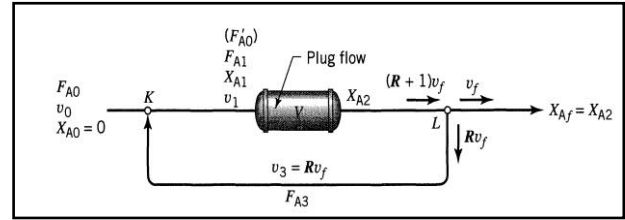
n menyatakan kalau B di tambahkan berlebihan yang tidak sesuai dengan hukum stoikiometri reaksi, sehingga C_B di tentukan dari C_{B0}-b/a (C_{A0}X_A).

Leven spiel menyatakan bila salah satu reaktan di tambahkan berlebihan (excess) terhadap reaktan yang lain maka reaktan tersebut dapat diabaikan sehingga laju reaksi hanya tergantung pada reaktan dengan mol terkecil. Maka persamaan (9) menjadi persamaan reaksi elementer yang sederhana berorde 1 seperti dibawah ini:

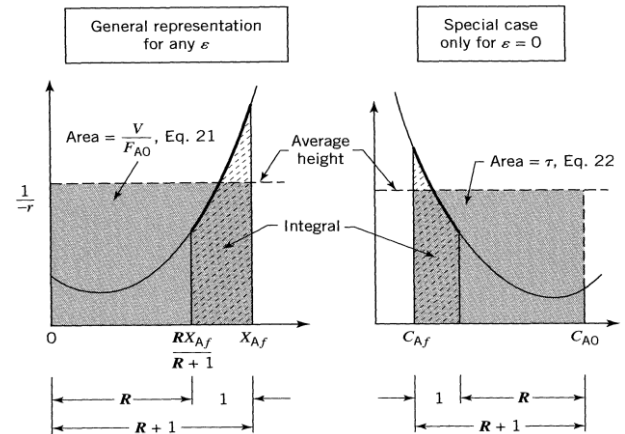
$$-r_A = k_1 C_A^1 \quad \dots\dots (10)$$

Sedangkan Fixed Bed Reactor (FBR) merupakan reaktor yang di buat dari pipa PVC 1” panjang 30 cm, yang di letakkan secara horizontal ke dalam waterbatch sehingga panas reaksi dapat di jaga konstan. Katalis yang berbentuk bubuk (200 μm) dimasukkan kedalam kertas saring lalu dimasukkan kedalam pipa, sehingga katalis tidak akan ikut pada aliran. Sistem yang digunakan adalah reactor recycle yang diharapkan hasilnya akan mendekati hasil reactor berpengaduk.

Skema Recycle Reactor untuk sistem kontinu menurut Leven Spiel (bab 6) adalah sebagai berikut:



Gambar. Nomenklatur Recycle Reactor



Gambar. Representasi ketika densitas/volume campuran reaksi tidak berubah atau konstan

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \int_{\frac{R}{R+1} X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\begin{matrix} R=0 & & R=\infty \\ \downarrow & & \downarrow \\ \frac{V}{F_{A0}} = \int_A^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} & & \frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{Af}}{-r_{Af}} \\ \text{--- plug flow ---} & & \text{--- mixed flow ---} \end{matrix}$$

Persamaan Performance Recycle Reactor

2. Metodologi Penelitian

Reaktor batch yang digunakan pada penelitian adalah reaktor berpengaduk dengan volume 1 liter yang terbuat dari flexyglass, dimana bahan baku trigliserida (CPO) dan campuran katalis dengan pelarut di masukkan secara bersama-sama kedalam reaktor. Selama reaksi berlangsung tidak ada umpan atau produk yang dimasukkan. Suhu reaksi 55-60°C, waktu reaksi 1-2-3 jam, % w katalis 1-1.5-2% w.

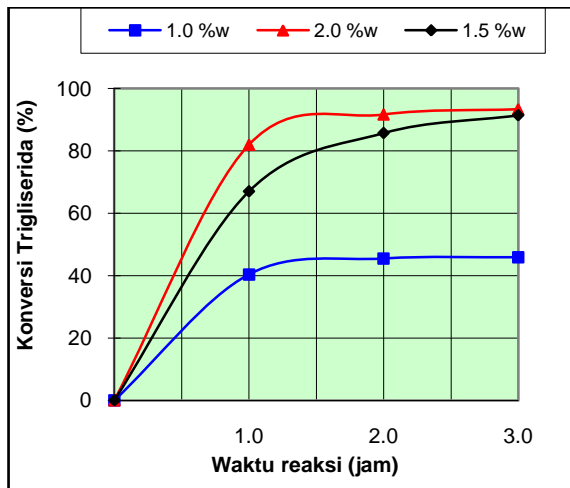
Sedangkan Fixed Bed Reactor (FBR) merupakan reaktor yang di buat dari pipa PVC 1” panjang 30 cm, yang di letakkan secara horizontal di dalam waterbatch sehingga panas reaksi dapat di jaga konstan. Katalis yang berbentuk bubuk (dp 200 μm) dimasukkan kedalam kertas saring lalu dimasukkan kedalam pipa, sehingga katalis tidak akan ikut pada

aliran. Sistem yang digunakan adalah reactor recycle yang diharapkan hasilnya akan mendekati hasil reactor berpengaduk. Suhu reaksi 55-60°C, waktu recycle 1-2-3 jam, % w katalis 1-1.5-2%w dan laju alir 150×10^{-6} l/jam.

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil penelitian awal ini dapat dilihat seperti dibawah ini, dimana yang diteliti adalah apakah katalis padat yang di gunakan dalam proses reaksi pembuatan biodiesel dapat bekerja efektif, didalam sistem batch berpengaduk dan reaksi batch recycle dalam bentuk pipa dilihat dari konversi biodiesel yang dihasilkan.

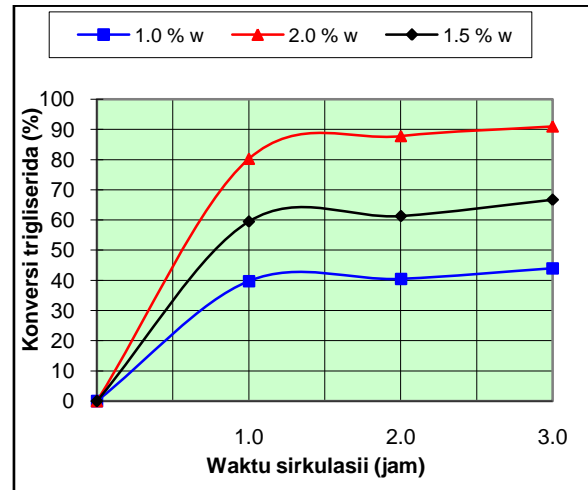
Konversi trigliserida yang dihasilkan didalam reaktor batch berpengaduk.



Grafik.1. Pengaruh waktu reaksi dan % berat katalis terhadap konversi trigliserida menjadi biodiesel didalam reaktor batch

Dari grafik diatas terlihat untuk massa katalis 1.0% dan 2% konversi yang didapatkan semakin konstan, sedangkan untuk massa katalis 1.5%w sampai waktu 3 jam kenaikan konversi masih terjadi walaupun semakin lama waktu reaksi kecepatan reaksinya semakin perlahan. Pada awal reaksi sampai 1 jam pertama Laju reaksi sangat cepat, puncak reaksi berada diinterval waktu antara 1,5-1,7 jam, namun untk katalis 1,5%w puncak reaksi ada pada waktu reaksinya 3 jam. Konversi tertinggi (94,4%) dihasilkan pada massa katalis 2% w dengan waktu reaksi 3 jam.

Konversi trigliserida yang dihasilkan didalam fixed bed reaktor recycle.



Grafik.2. Pengaruh waktu reaksi dan % berat katalis terhadap konversi trigliserida menjadi biodiesel didalam reaktor batch

Didalam fixed bed reactor dg recycle, konversi mulai konstan pada waktu reaksi yang sama yaitu antara 1.5-1.7 jam, dan semakin besar jumlah katalis semakin tinggi konversi trigliserida menjadi biodiesel (91%). Diketahui bahwa didalam fixed bed reactor, dengan katalis padat yang kompak, akan membuat adanya pressure drop yang cukup besar dalam sistem reaksi, sehingga sulit untuk mencapai titik keseimbangan, namun dengan sistem recycle yang cukup lama dan porositas internal katalis cukup besar, maka pressure drop akan membantu distribusi reaktan menuju site aktif katalis lebih cepat.

5. Kesimpulan dan saran

Dari hasil penelitian dengan menggunakan 2 tipe reactor dalam pembuatan biodiesel dapat disimpulkan sebagai berikut :

Dengan reaktor batch berpengaduk konversi trigliserida menjadi biodiesel lebih besar dari pada dengan fixed bed reactor, RBB (reactor batvh berpengaduk) 94,4% dan FBR (fixed bed reactor) 91 % pada waktu reaksi dan massa katalis yang sama. Ini membuktikan bahwa pengadukan merupakan salah satu parameter yang sangat penting dalam proses produksi biodiesel, namun untuk skala industri tipe RBB kurang diminati karena energi yang dibutuhkan sangat besar. Pada FBR walaupun recycle sudah berlangsung cukup lama, namun koefisien difusivitas liquid-solid tidak cukup untuk membuat katalis padat berfungsi dengan efektif.

Saran

Ini adalah penelitian awal untuk mengetahui berfungsi tidaknya katalis jenis alumina berbasis logam untuk mempercepat terjadinya reaksi trigliserida menjadi biodiesel, kedepan sebaiknya penelitian ini di lanjutkan dengan menentukan laju reaksi katalitik baik dalam RBB atau juga dalam FBR.

4. Daftar Pustaka

1. Fang Chai, Fenghua Cao, Fengying Zhai, Yang Chen, Xiaohong Wang , Zhongmin Su, "Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst"
2. GRYGLEWICZ S,"Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts", Bioresource technology ISSN 0960-8524
3. Masakazu Toda, Atsushi Takagaki, Mai Okamura, Junko N. Kondo, Shigenobu Hayashi, Kazunari Domen, & Michikazu Hara¹Green chemistry: "Biodiesel made with sugar catalyst", *Nature* **438**, 178 (10 November 2005)
4. Rohm Hass AMBERLYST™ BD20, "Solid Catalyst FFA Esterification Technology", Science Direct, 2008
5. **Satoshi Furuta, Hiromi Matsuhashi, and Kazushi Arata**, "Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor", **Biomass and Bioenergy** Volume 30, Issue 10, October 2006, Pages 870-873
6. **Satoshi Furuta, Hiromi Matsuhashi and Kazushi Arata** "Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure", **Catalysis Communications**, Volume 5, Issue 12, December 2004, Pages 721-723
7. **Wei Z, Xu C, Li B.** "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production", *Bioresour Technol.* 2009 Jun;100(11):2883-5. Epub 2009 Feb 7.

PENGARUH TAHAPAN PROSES PEMBUATAN BIODIESEL TERHADAP PENURUNAN PERSENTASE FREE FATTY ACID

Susila Arita, Fitri Hadiah, Leily Nurul K
Dosen Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya
Peneliti RUSNAS PEBT UNSRI

Abstrak

Teknologi yang sudah dikenal dalam proses pembuatan Biodiesel adalah proses reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Dari beberapa referensi baik nasional maupun internasional menyatakan bahwa biasanya reaksi esterifikasi dilakukan bila persen FFA di dalam bahan baku minyak nabati lebih besar dari 2%. Bila kandungan persen FFA-nya lebih kecil dari 2% maka dilakukan proses reaksi transesterifikasi.

Pada penelitian ini dicoba untuk menganalisa bagaimana perubahan persen FFA yang terjadi pada setiap tahapan masing-masing reaksi menggunakan bahan baku CPO standar dengan persen FFA awal adalah 4,45%, dimana tahapan proses yang digunakan bervariasi dengan kondisi operasi yang telah ditentukan.

Dari hasil penelitian terlihat penurunan persen FFA sepanjang tahapan reaksi yang terjadi. Penurunan % FFA yang terbesar adalah bila proses reaksi dilakukan dengan 2 (dua) tahapan reaksi esterifikasi dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan persen FFA akhir didapat 0,21% (masuk SNI Biodiesel).

Kata Kunci : esterifikasi, transesterifikasi, CPO, % FFA

Abstract

Esterification and transesterification reactions are well known technology in biodiesel production. Several references cited that esterification reactions are usually carried out when the percent of FFA in vegetable oil (raw materials) is greater than 2%. Transesterification reactions is applied if FFA percentage is lower than 2%.

This study attempted to analyze FFA fluctuation in each reaction phase using standard CPO as raw material with 4.45% initial FFA. Each process is using stage variation with defined operating conditions.

Results shown that FFA percentage decline seen during reaction stages. Highest FFA reduction occurred when reaction is performed with 2 (two) esterification followed by transesterification with 0.21% FFA (met the Biodiesel SNI).

Keywords: esterification, transesterification, CPO,% FFA

1. Pendahuluan

CPO (Crude palm Oil) standar yang banyak digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel umumnya memiliki persen FFA diatas 4%. Sedangkan menurut Ramadhas

(2005) bila bahan baku yang digunakan untuk pembuatan biodiesel adalah minyak mentah yang mengandung kadar asam lemak bebas (FFA) tinggi (yakni lebih dari 2%), maka perlu dilakukan proses praesterifikasi terlebih dahulu

untuk menurunkan kadar asam lemak bebas. Karena kadar FFA yang cukup tinggi pada CPO standar tersebut dapat menyebabkan terbentuknya sabun pada saat reaksi transesterifikasi. Maka pada proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan CPO standar dengan persen FFA lebih dari 4% perlu terlebih dahulu dilakukan proses praesterifikasi dan esterifikasi.

Reaksi esterifikasi berkatalis asam berjalan lebih lambat, namun metode ini lebih sesuai untuk minyak atau lemak yang memiliki kandungan asam lemak bebas relatif tinggi ((Freedman, Pryde dan Mounts, 1984) dan (Fukuda dkk., 2001)). Karena, dari bentuk reaksi di atas, FFA yang terkandung di dalam trigliserida akan bereaksi dengan methanol membentuk metil ester dan air. Jadi, semakin berkurang FFA, methanol akan bereaksi dengan trigliserida membentuk metil ester. Penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Aksoy, Karahman, karaosmanoglu, dan Civelekoglu, (1998) dan Ju (2003) menunjukkan bahwa esterifikasi berkatalis asam dapat digunakan pada bahan baku minyak bermutu rendah atau memiliki kandungan asam lemak bebas tinggi.

Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, maka perlu adanya penelitian lanjutan mengenai pengaruh tahapan proses (pretreatment dan esterifikasi) terhadap kadar FFA biodiesel hasil reaksi. Pada penelitian ini dicoba untuk menganalisa bagaimana perubahan persen FFA yang terjadi pada setiap tahapan masing-masing reaksi yang dilakukan dengan bahan bakar nabati CPO standar dengan persen FFA awal adalah 4,45%, dimana tahapan proses yang digunakan bervariasi dengan kondisi operasi yang telah ditentukan. Tahapan-tahapan proses yang akan dilakukan dalam pembuatan biodiesel adalah pretreatment Trans, pretreatment Ester Trans, pretreatment Ester Ester Trans, Trans, Ester Trans, Ester Ester Trans. Dengan adanya tahapan pretreatment dan esterifikasi terlebih dahulu sebelum dilakukan transesterifikasi, diharapkan biodiesel yang dihasilkan memiliki kadar FFA rendah (sesuai standar SNI).

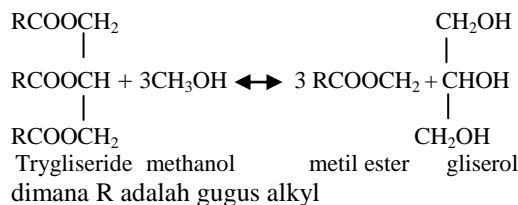
2. Fundamental

Biodiesel adalah senyawa ester alkil dari minyak nabati dengan alkohol yang dihasilkan melalui proses transesterifikasi/esterifikasi dan mempunyai sifat fisika mendekati minyak solar/diesel. Biodiesel (*methyl ester*) terbentuk melalui reaksi antara senyawa ester (CPO) dengan senyawa alkohol (metanol) sehingga terbentuk senyawa ester baru (*methyl ester*).

Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester. Turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat. Ester asam karboksilat ialah suatu senyawa yang mengandung gugus -CO₂R dengan R dapat berupa alkil maupun aril. Esterifikasi dikatalisis asam dan bersifat dapat balik (Fessenden, 1981). Reaksi esterifikasi mengkonversi asam lemak bebas yang terkandung di dalam trigliserida menjadi metil ester. Namun, membentuk campuran metil ester dan trigliserida. Reaksi esterifikasi menurut J. Van Gerpen, dkk (2004) ditunjukkan pada reaksi dibawah ini:



Reaksi transesterifikasi secara umum merupakan reaksi alkohol dengan trigliserida menghasilkan methyl ester dan gliserol dengan bantuan katalis basa. Alkohol yang umumnya digunakan adalah methanol dan ethanol. Untuk menggeser reaksi ke kanan biasanya menggunakan alcohol berlebihan. Dalam percobaan ini, methanol diberikan berlebihan dibanding gliserida maka reaksi yang terjadi bisa dianggap reaksi searah (Hui, 1996). Mekanisme reaksinya sebagai berikut :



Reaksi ini cenderung lebih cepat membentuk metyl ester dari pada reaksi esterifikasi yang menggunakan katalis asam. Namun, bahan baku yang akan digunakan pada reaksi transesterifikasi harus memiliki asam lemak bebas yang kecil (< 2 %) untuk menghindari pembentukan sabun.

Pada penelitian ini tahapan yang dilakukan meliputi pretreatment, esterifikasi dan transesterifikasi. Proses pretreatment dilakukan sebagai tahapan awal untuk mengurangi kadar FFA dalam CPO, dengan menambahkan asam. Kadar FFA setelah pretreatment menentukan besarnya komposisi reaktan dan katalis pada proses selanjutnya. Komposisi reaktan dan katalis yang digunakan pada proses esterifikasi yang untuk sampel 100 gr Trigliserida mengikuti rumusan sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \text{Berat methanol} &= 2,25 \times \text{FFA dari Trigliserida} \\ \text{Berat H}_2\text{SO}_4 &= 0,05 \times \text{FFA dari Trigliserida} \end{aligned}$$

Proses transesterifikasi yang dilakukan setelah esterifikasi sangat tergantung kepada persen FFA hasil esterifikasi. Jumlah reaktan dan katalis pada proses transesterifikasi mengikuti rumusan berikut:

Bila nilai FFA > 1%

Berat methanol = 15% dari berat trigliserida
Berat KOH = (FFA x (197/0.86) + 1% berat trigliserida

Bila nilai FFA < 1%

Berat methanol = 15% dari berat trigliserida
Berat KOH = 1% dari berat trigliserida

3. Metodologi

Bahan baku :

- 1) Minyak kelapa sawit (CPO)
- 2) Metanol 96% sebagai reaktan
- 3) HCL untuk proses pretreatment
- 4) H₂SO₄ untuk reaksi esterifikasi
- 5) KOH untuk reaksi transesterifikasi
- 6) Alkohol netral 96% Netral terhadap PP untuk titrasi
- 7) NaOH untuk titrasi
- 8) Indikator Phenol Phetalin (PP)
- 9) Aquadest

Peralatan penelitian :

Peralatan yang digunakan adalah satu set peralatan kondensasi, labu leher tiga, stirer dan hot plate dan peralatan lainnya.

Proses pretreatment

Proses pretreatment minyak kelapa sawit dilakukan dengan cara mencampurkan larutan asam sebanyak 1% dari bahan baku yang akan di proses. Bahan baku dan larutan asam direaksikan dalam reaktor yang berlangsung secara batch yang dikondisikan pada temperatur 55 °C dan waktu reaksi 30 menit (kondisi operasi berdasarkan riset yang telah dilakukan sebelumnya) Selanjutnya dilakukan pemisahan dan analisa nilai FFA. Hasil analisa FFA dari proses pretreatment ini akan menentukan besarnya komposisi reaktan dan katalis untuk proses selanjutnya.

Proses esterifikasi

Proses esterifikasi minyak kelapa sawit dilakukan dengan cara mereaksikan minyak kelapa sawit dengan methanol sebanyak $2,25 \times FFA$ dari trigliserida dan ditambahkan katalis asam (H₂SO₄) sebanyak $0,05 \times FFA$ dari trigliserida kedalam reaktor berpengaduk. Reaksi yang terjadi dalam reaktor berlangsung secara batch yang dikondisikan pada temperatur 55 °C dan waktu reaksi 1 jam. Selanjutnya dilakukan pemisahan dan analisa nilai FFA. Hasil analisa FFA dari proses esterifikasi ini

akan menentukan besarnya komposisi reaktan dan katalis untuk proses selanjutnya.

Proses Transesterifikasi.

Proses transesterifikasi merupakan proses akhir dari pembuatan biodiesel, proses ini dilakukan dengan cara mereaksikan trigliserida dengan methanol dan ditambahkan katalis basa (KOH). Besarnya komposisi reaktan dan katalis ditentukan dari nilai FFA trigliserida, dengan cara :

- Bila nilai FFA > 1%

(methanol) = 15% x Berat Trigliserida

(KOH) = (FFA x (197/0.86) + 1% berat trigliserida.

- Bila nilai FFA < 1%

(methanol) = 15% x Berat Trigliserida

(KOH) = 1% x Berat Trigliserida

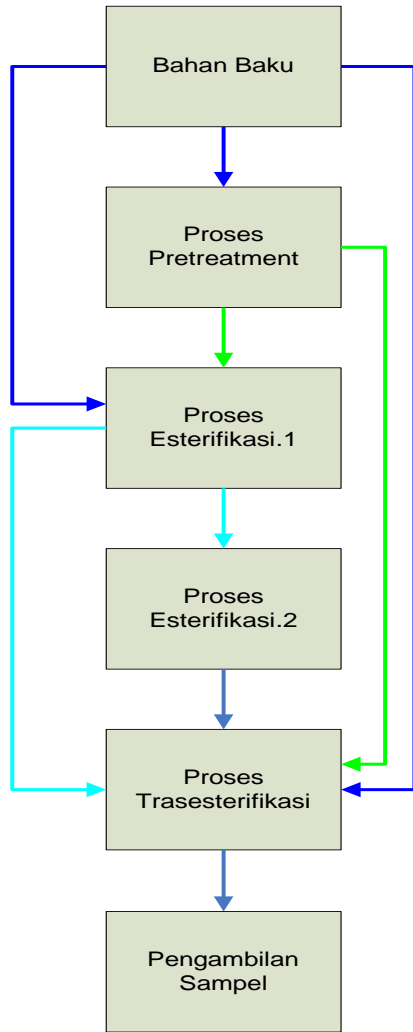
Reaksi yang terjadi dalam reaktor berlangsung secara batch yang dikondisikan pada temperatur 55 °C dan waktu reaksi 1 jam. Selanjutnya dilakukan pemisahan dan analisa metil ester.

Rancangan penelitian

Pembuatan biodiesel dilakukan dengan berbagai tahapan proses yang berbeda dengan waktu dan kondisi reaksi yang sama, adapun tahapan proses yang dilakukan adalah :

- S1 = Proses Pretreatment – Esterifikasi.1 – Transesterifikasi.
- S2 = Proses Pretreatment – Esterifikasi.1 – Esterifikasi.2 – Transesterifikasi.
- S3 = Proses Pretreatment – Transesterifikasi.
- S4 = Esterifikasi.1 – Transesterifikasi.
- S5 = Esterifikasi.1 – Esterifikasi.2 – Transesterifikasi.
- S6 = Proses Transesterifikasi.

**Bagan Alir Tahapan
 Proses Pembentukan Biodiesel**

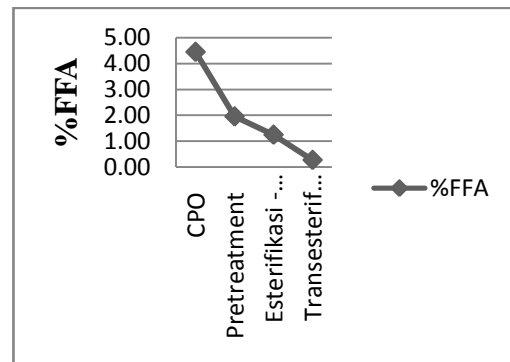


ester yang dihasilkan dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester

Dari Gambar 4.1 di atas dapat kita lihat bahwa kandungan FFA yang paling kecil terdapat pada sampel-4 (S-4). Dengan perlakuan tahapan proses Esterifikasi.1 dan dilanjutkan dengan proses transesterifikasi. FFA awal CPO adalah 4,45 dan setelah mengalami tahapan proses tersebut, kandungan FFA mencapai 0.21. Berikut tabel dan grafik penurunan hasil analisa sampel-sampel terhadap kandungan %FFA pada metil ester, dengan berbagai tahapan proses :

Tabel 4.2 %FFA sampel-1 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-1 (S-1)	%FFA
CPO	4.45
Pretreatment	1.96
Esterifikasi – 1	1.25
Transesterifikasi	0.28

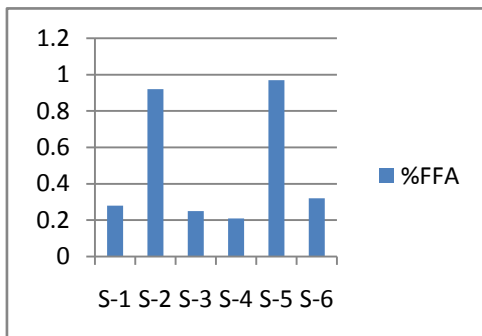


Gambar 4.2 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-1.

4. Hasil dan Pembahasan

Berikut tabel dan diagram hasil analisa kandungan FFA pada metil ester, dengan berbagai tahapan proses.

Tabel 4.1 %FFA biodiesel yang dihasilkan dengan berbagai tahapan proses



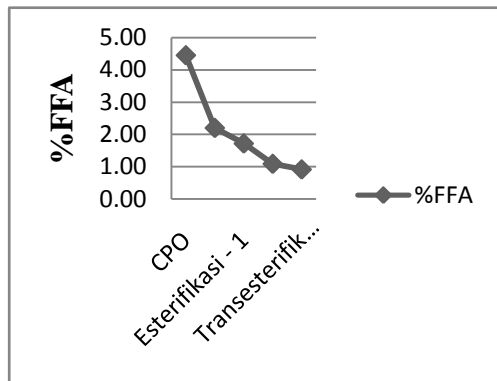
GaGambar 4.1 Diagram batang %FFA metil

Pada Gambar 4.2 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, setelah dilakukan proses pretreatment %FFA mengalami penurunan mencapai 1.96, dilanjutkan proses Esterifikasi-1 dan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.28.

Proses	%FFA CPO	% FFA pada ME
S-1	4.45	0.28
S-2	4.45	0.92
S-3	4.45	0.25
S-4	4.45	0.21
S-5	4.45	0.97
S-6	4.45	0.32

Tabel 4.3 %FFA sampel-2 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-2 (S-2)	%FFA
CPO	4.45
Pretreatment	2.20
Esterifikasi – 1	1.72
Esterifikasi – 2	1.09
Transesterifikasi	0.92

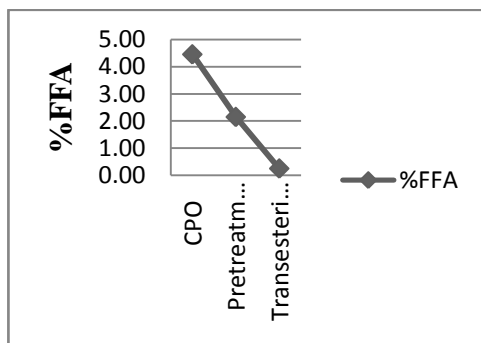


Gambar 4.3 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-2.

Pada Gambar 4.3 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, setelah dilakukan proses pretreatment %FFA mengalami penurunan mencapai 2.20, dilanjutkan proses Esterifikasi-1, esterifikasi-2, dan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.92.

Tabel 4.4 %FFA sampel-3 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-3 (S-3)	%FFA
CPO	4.45
Pretreatment	2.15
Transesterifikasi	0.25



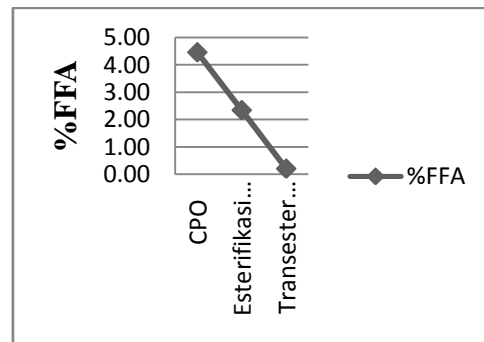
Gambar 4.4 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-3.

Pada Gambar 4.4 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, setelah dilakukan proses

pretreatment %FFA mengalami penurunan mencapai 2.15, dilanjutkan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.25.

Tabel 4.5 %FFA sampel-4 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-4 (S-4)	%FFA
CPO	4.45
Esterifikasi – 1	2.34
Transesterifikasi	0.21

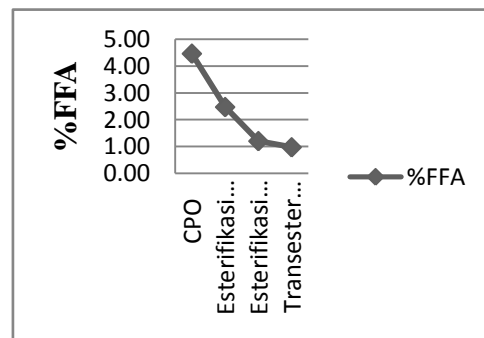


Gambar 4.5 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-4.

Pada Gambar 4.5 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, setelah dilakukan proses esterifikasi-1 %FFA mengalami penurunan mencapai 2.34, dilanjutkan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.21.

Tabel 4.6 %FFA sampel-5 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-5 (S-5)	%FFA
CPO	4.45
Esterifikasi – 1	2.47
Esterifikasi – 2	1.20
Transesterifikasi	0.97

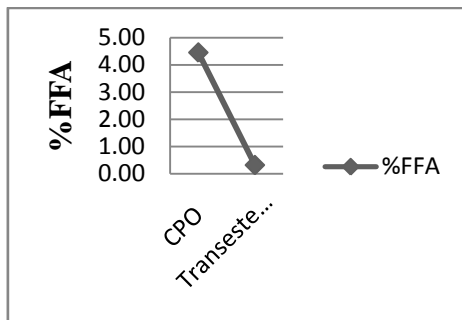


Gambar 4.6 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-5.

Pada Gambar 4.6 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, setelah dilakukan proses Esterifikasi-1 %FFA mengalami penurunan mencapai 2.47, dilanjutkan proses Esterifikasi-2 dan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.97.

Tabel 4.7 %FFA sampel-6 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-6 (S-6)	%FFA
CPO	4.45
Transesterifikasi	0.32



Gambar 4.7 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-6.

Pada Gambar 4.7 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, kemudian dilakukan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.32.

5. Kesimpulan

Berdasarkan variasi tahapan proses pembentukan biodiesel yang dilakukan, maka didapatkan tahapan proses yang paling baik untuk pembuatan biodiesel dengan bahan baku CPO adalah pada sampel-4, yaitu proses Esterifikasi-1 dan dilanjutkan proses Transesterifikasi.

6. Daftar Pustaka

Aksoy, H.A., Kahraman, I., Karaosmanoglu, F., dan Civelekoglu, H., 1998. Evaluation of Turkish Sulphur Olive Oil as and Alternative Diesel Fuel. *J. Biosci. Bioeng*

Alamsyah, Andi Nur. 2006. *Biodiesel Jarak Pagar*. Bahan Bakar Alternatif yang Ramah Lingkungan. Jakarta : Agromedia.

Fogler, H. Scott. 1992. *Element Of Chemical Reaction Engineering 2nd ed*. New Jersey : Prentice – Hall, Inc.

Nuramin, M. 2006. *Biodiesel Bahan Bakar Alternatif Minyak Diesel Solar yang Ramah Lingkungan*. Jakarta : PT. Kreatif Energi Indonesia.

Prihandana, R, dkk. 2006. *Menghasilkan Biodiesel Murah*. Jakarta : Agromedia Pustaka.

Style, P. 2005. *Washing Biodiesel*. Diakses pada tanggal 2 Agustus 2007 dari <http://www.google.com>

_____. 2007. *Spesifikasi Biodiesel sesuai SNI 04-7182-2006*. Diakses pada tanggal 2 Agustus 2007 dari <http://www.google.com>

OTK

Peristiwa Perpindahan dan Unit Operasi Teknik Kimia

DESTABILISASI SISTEM EMULSI DETOL-ASPHALTENE-RESIN MENGGUNAKAN AGEN PENDEMULSI METHYL TRIOCTYL AMMONIUM CHLORIDE

Bambang Pramudono

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro Semarang
Jl. Prof. Sudarto, SH. , Kampus Tembalang Semarang, 50239
Telp : (024)7460058 ; e-mail : pramudono@undip.ac.id

Abstrak

Adanya kandungan surfaktan alam dalam minyak mentah (*crude oil*) seperti asphaltene, resin, dan wax akan menyebabkan emulsi minyak mentah menjadi stabil, yang akibatnya menimbulkan berbagai masalah pada eksplorasi minyak bumi. Hal ini dapat mengurangi efisiensi produksi, oleh sebab itu kajian tentang pemecahan emulsi menjadi penting untuk menjawab permasalahan tersebut. Salah satu cara pemecahan emulsi tersebut adalah demulsifikasi secara kimia. Berkenaan dengan hal tersebut, telah dilakukan penelitian yang mengkaji pengaruh variabel-variabel proses pemecahan emulsi secara kimia pada sistem emulsi minyak mentah buatan (*synthetic crude oil emulsion*) dengan menggunakan methyl-trioctyl ammonium chloride (Tamac) sebagai agen pendemulsi. Parameter-parameter yang dikaji meliputi : konsentrasi agen pendemulsi, salinitas aqueous phase, dan kecepatan putaran homogenizer. **Sebagai bahan kerja adalah** emulsi minyak mentah sintesis yang dibuat dengan cara mengemulsikan campuran decane dan toluene (detol) dengan air garam (brine) yang distabilkan oleh surfaktan alam (asphaltene dan resin). Uji kestabilan emulsi dilakukan dengan metode 'bottle test', yaitu mengukur persentase fase air atau fase minyak yang terpisah sebagai fungsi waktu. Hasilnya menunjukkan bahwa semua parameter yang dikaji berpengaruh terhadap kestabilan emulsi.

Katakunci : destabilisasi emulsi, minyak sintesis, Tamac.

Abstract

The presence of natural surfactant in the crude oil such as asphaltene, resin, and wax caused the crude oil emulsion to be stable. As a consequence, it causes various problems in the exploration work. It decreases production efficiency, so a study on emulsion breaking is important to solve that problems. Chemical demulsification is a method to breaking the emulsion. Relation to the matter, the experiment has conducted to study the influence of process variables in emulsion breaking on synthetic crude oil emulsion using methyl-trioctyl ammonium chloride (Tamac) as demulsifier. Parameters study include: demulsifier concentration, salinity of aqueous phase, and homogenizer speed. As a starting material is the synthetic crude oil emulsion that was made by emulsifying a mixture of decane and toluene (detol) with the brine solution stabilized by natural surfactant (asphaltene and resin). Emulsion stability test was conducted by using a 'bottle test' method, which measures the percentage of water or oil separation as a function of time. The results indicate that all parameters studied influence on the emulsion stability.

Keywords : emulsion destabilization, synthetic oil, Tamac.

1. PENDAHULUAN

Emulsi didefinisikan sebagai suatu sistem yang mengandung dua fase cair yang tidak bercampur (*immiscible*), dimana salah satu fase terdispersi ke dalam fase yang lain sebagai butiran cairan (*droplets*). Cairan yang terdispersi disebut fase terdispersi (*dispersed phase*) sedang cairan yang mengelilingi disebut fase kontinu (*continuous phase*) [1]. Dalam praktek sehari-hari adanya emulsi bisa dikehendaki maupun tidak dikehendaki kehadirannya tergantung manfaat atau kegunaannya. Sebagai contoh pada industri makanan, kosmetik, farmasi, dan cat, sistem emulsi yang stabil sangat diperlukan, sebaliknya pada industri petroleum terutama pada eksplorasi minyak mentah adanya emulsi sangat tidak diharapkan.

Emulsi minyak mentah pada industri petroleum biasanya dalam bentuk emulsi air dalam minyak (*water-in-oil emulsion*), dimana minyak mentah (*crude oil*) sebagai fase kontinu dan air (yang mengandung berbagai garam terlarut) sebagai fase terdispersi. Emulsi ini distabilkan oleh zat-zat kimia alami yang terkandung dalam minyak mentah itu sendiri, seperti : asphaltene, resin, wax, asam karboksilat, porphyrin, dan phenol, yang dikenal sebagai *interfacial active components* atau surfaktan alam [2-4]. Adanya surfaktan alam dapat menyebabkan emulsi minyak mentah menjadi stabil, di mana akan menimbulkan berbagai masalah seperti biaya pemompaan yang tinggi akibat viskositasnya yang besar, terjadi korosi pada jaringan pipa dan peralatan kilang akibat fase air (*oilfield brine*) mengandung kadar garam terlarut yang tinggi [5-7]. Akibat semua masalah ini dapat mengurangi efisiensi produksi, oleh sebab itu kajian tentang pemecahan emulsi penting untuk menjawab permasalahan tersebut.

Sebagaimana telah dilaporkan oleh peneliti dalam banyak pustaka bahwa surfaktan alam terutama asphaltene, resin dan wax berperan aktif dalam menstabilkan emulsi minyak mentah [7, 8-12]. Asphaltene mempunyai jumlah gugus fungsional yang cukup untuk menetrasi antarmuka tetes air-minyak dan membentuk lapisan yang kuat sebagai penghalang butiran-butiran air untuk bergabung (*coalescence*) [13-14]. Pemecahan emulsi (*demulsification*) prosesnya tidak secara eksak kebalikan dari proses pembentukan emulsi (*emulsification*). Demulsifikasi adalah proses yang terdiri dari beberapa langkah dimana butiran-butiran cair (*droplets*) mengalami proses penggumpalan (*flocculation*), penggabungan (*coalescence*), dan pemisahan dari dua cairan yang tidak bercampur (*immiscible liquids*) akibat kerusakan lapisan zat-zat penstabil emulsi (*emulsifiers*) pada antarmuka (*interface*). Pemecahan emulsi secara kimia

(*chemical demulsification*) adalah demulsifikasi dengan jalan penambahan zat kimia, yang dikenal dengan nama *demulsifier* [15].

Pada prinsipnya pemecahan emulsi minyak mentah dapat dilakukan dengan jalan destabilisasi terhadap *interfacial active components* yang ada dalam minyak mentah tersebut, sehingga sistem emulsi tidak stabil dengan ditandai terpisahnya fase air dari fase minyak. Beberapa teknik pemecahan emulsi telah dikembangkan dimana salah satu metodenya adalah dengan menggunakan cara kimia, yaitu dengan menambahkan agen pendemulsi (*chemical demulsifier*). Agen pendemulsi harus mempunyai kemampuan untuk terserap pada permukaan antarmuka air dan minyak, dan mengganti posisi lapisan film antarmuka yang dibentuk oleh surfaktan alam, sehingga emulsi menjadi tidak stabil. Proses demulsifikasi hanya bisa terjadi apabila lapisan antarmuka pecah akibat penambahan *demulsifier* [16]. Pada sistem emulsi air dalam minyak, ada tiga kemungkinan yang terjadi dengan penambahan demulsifiers [17, 18]: (1) demulsifier yang ditambahkan tidak cukup untuk memecah emulsi; (2) demulsifier yang ditambahkan berlebihan, sehingga meskipun dapat memecah emulsi namun kelebihan demulsifier akan terbawa pada aliran keluar dari fase air yang mengakibatkan terjadi proses emulsi kembali (*reemulsification*) menjadi emulsi minyak dalam air.

Meskipun sudah banyak hasil kajian mengenai demulsifikasi secara kimia, namun aspek fundamental dari karakterisasi demulsifikasi hingga kini belum menunjukkan hasil yang memuaskan, terutama pada pemecahan emulsi minyak mentah yang mempunyai kandungan senyawa yang kompleks [19]. Agen pendemulsi yang cocok dipakai untuk memecahkan emulsi minyak mentah dari suatu jenis, belum tentu cocok dipakai untuk emulsi minyak mentah dari jenis yang lain [17]. Faktor-faktor yang mempengaruhi proses pemecahan emulsi secara kimia terdiri dari faktor dalam (*internal factors*) yang meliputi karakteristik (sifat-sifat kimia dan fisikokimia) dari minyak mentah maupun demulsifier itu sendiri, dimana faktor-faktor ini tidak mudah diubah atau dikendalikan [3, 20]. Faktor-faktor lain merupakan *external factors* yang dapat dikendalikan yaitu kondisi operasi misalnya temperature, pH, salinitas air pembentuk emulsi, jenis pelarut demulsifier, *solid particles*, umur emulsi dan sebagainya [5, 21, 22].

Makalah ini mengkaji *external factors* yang berpengaruh pada pemecahan emulsi secara kimia dengan menggunakan agen pendemulsi methyl trioctyl ammonium chloride (Tomic) terhadap emulsi minyak sintesis Detol (campuran decane dan toluene) yang distabilkan oleh asphaltene dan resin.

2. BAHAN DAN METODE

2.1 Bahan

Semua bahan kimia yang dipakai dalam percobaan ini didapat dari pabrik pembuatnya tanpa ada perlakuan atau pemurnian lebih lanjut, kecuali

asphaltene dan resin yang didapat dengan cara memisahkan komponen tersebut dari contoh minyak mentah (*crude oil*). Bahan-bahan yang digunakan tersebut terdaftar pada Tabel 1.

Tabel 1. Bahan kimia yang digunakan dalam percobaan.

Kegunaan	Bahan Kimia	Kemurnian (% w/w)	Sumber
<i>Synthetic Oil</i>	Decane	99,0	BDH
	Toluene	99,9	Fluka
<i>Synthetic Oilfield Brine</i>	NaCl	> 99,8	R&M Chemicals
Pemisahan <i>Surface Active Components</i>	Pentene	99,9	J.T. Beker
	Methanol	99,9	Mallinckrodt
	Dichloromethane	99,9	Mallinckrodt
	Silica gel (130-270 mesh)		Aldrich Chem.
<i>Demulsifier</i>	Methyl trioctyl ammonium chloride	90,0	Merck

2.2 Metode

2.2.1 Model Sistem

Percobaan ini menggunakan sistem emulsi minyak sintetis, yaitu campuran minyak sintetis (*Synthetic Oil*), *Synthetic Oilfield Brine*, dan interfacial active components (1,0 % asphaltene, 10 % resin). Minyak sintetis berupa campuran yang mengandung 70% vol. Decane dan 30% vol. Toluene yang dikenal dengan nama Detol. *Synthetic Oilfield Brine* dibuat dengan jalan melarutkan sejumlah berat NaCl kedalam air distilat sesuai salinitas yang dikehendaki.

2.2.2 Pemisahan Asphaltene dan Resin

Minyak mentah ditambah pentane dengan perbandingan 1:5 diaduk selama 10 menit pada suhu kamar. Campuran kemudian dibiarkan setimbang selama 1 jam dan setelah itu disentrifugasi pada 3000 rpm selama 10 menit untuk memisahkan asphaltene. Asphaltene yang mengendap kemudian dipisahkan dari cairannya dengan jalan penyaringan atau dekantasi. Untuk memisahkan resin, ke dalam supernatant ditambahkan adsorbent silica dalam jumlah yang cukup sampai larutan mendekati jernih.

Resin yang terjerap oleh silica, dipisahkan dengan jalan melarutkannya ke dalam solven dichloromethane yang mengandung 7 % methanol. Selanjutnya resin didapat dengan jalan menguapkan campuran methanol-dichloromethane tersebut [7]. Asphaltene dan resin yang didapat dari hasil pemisahan dipakai sebagai zat pengemulsi pada sistem emulsi minyak sintetis.

2.2.3 Preparasi Emulsi dan Demulsifikasi

Emulsi dibuat dengan jalan mencampur *Detol* dan *synthetic oilfield brine* dengan perbandingan volume tertentu dan sejumlah surfaktan alam (1 % asphaltene dan 10 % resin). Campuran tersebut diemulsikan dengan menggunakan Ultra Turrax T-25 homogeniser yang dilengkapi batang pendispersi model S25N-25G pada kecepatan homogenizer tertentu selama 2 menit. Proses demulsifikasi dilakukan dengan menambahkan sejumlah tertentu demulsifier (sesuai dengan konsentrasi yang akan dicoba) ke dalam sistem emulsi tersebut. *Performance* dari demulsifier ditentukan dengan jalan mengukur persentase air dan minyak yang terpisah dari emulsi sebagai fungsi waktu. Proses demulsifikasi dilakukan pada berbagai kondisi variable yang dikaji sebagaimana disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Rancangan percobaan dengan berbagai kondisi operasi

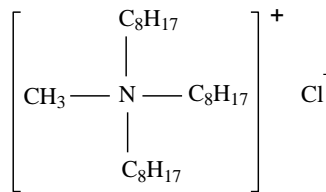
Percobaan	Konsentrasi demulsifier (ppm)	Salinitas (‰)	putaran homogenizer (rpm)	Respons
Variasi konsentrasi	0	10	8000	Persentase fase minyak / air terpisah setiap saat
	100	10	8000	
	500	10	8000	
	800	10	8000	
Variasi salinitas	800	0	8000	Persentase fase minyak / air terpisah setiap saat
	800	5	8000	
	800	10	8000	
	800	20	8000	
Variasi putaran homogenizer	800	10	1000	Persentase fase minyak / air terpisah setiap saat
	800	10	8000	
	800	10	10000	
	800	10	13000	

Temperatur : 30 °C
 Perbandingan fase minyak dan fase air = 1 : 1
 Emulsifier : 1% asphaltene dan 10% resin

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Unjuk kerja demulsifier dalam memecah emulsi ditunjukkan oleh persentase air atau minyak yang terpisah dari sistem emulsi pada waktu tertentu. Semakin tinggi persentase air/minyak yang terpisah menunjukkan bahwa proses pemecahan emulsi berlangsung dengan baik. Sebagai pembanding dilakukan proses pemecahan emulsi tanpa penggunaan demulsifier (dengan kata lain konsentrasi demulsifier 0 ppm) untuk menegaskan adanya pengaruh konsentrasi.

Methyl trioctyl ammonium chloride (Tomac) tergolong cationic surfactant, dari garam ammonium quartener, mempunyai struktur molekul seperti ditunjukkan pada Gambar 1.

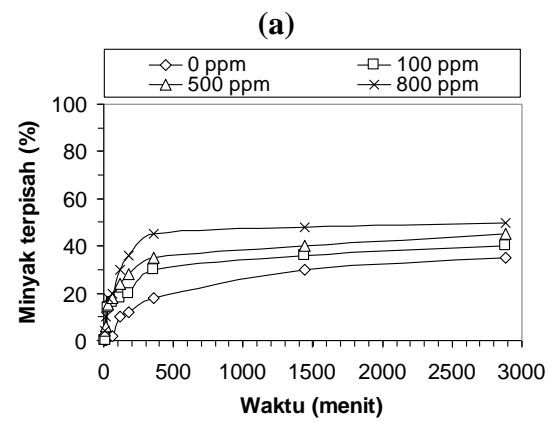
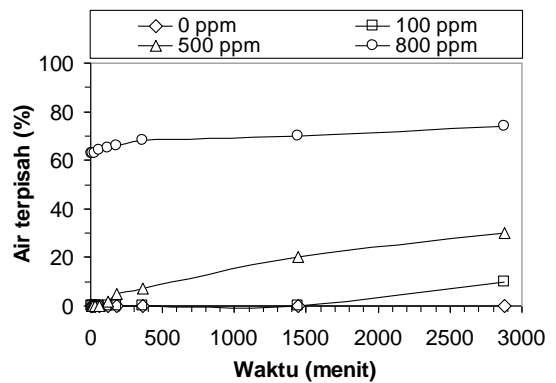


Gambar 1. Struktur molekul methyl trioctyl ammonium chloride (Tomac)

Molekul Tomac dibentuk dari trioctylamine dan methylchloride, sehingga gugus *hydrophobic* (yang tidak suka pada air) terdiri dari 3 rantai octyl bermuatan positif dan 1 rantai methyl yang bermuatan negative yang bersifat *hydrophilic* (yang suka pada air, memungkinkan Tomac berpenetrasi ke

lapisan antarmuka (*interface*) air dan minyak menggeser kedudukan molekul emulsifier.

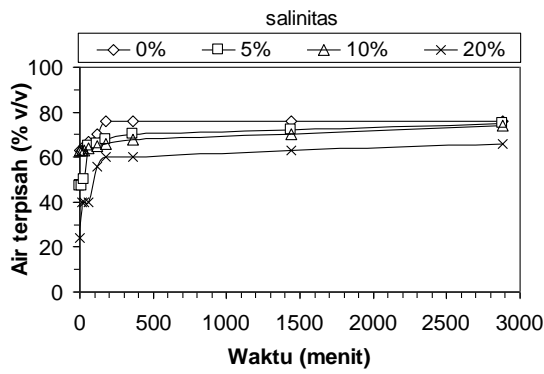
Gambar 2 menunjukkan pengaruh konsentrasi Tomac terhadap % air / minyak yang terpisah.



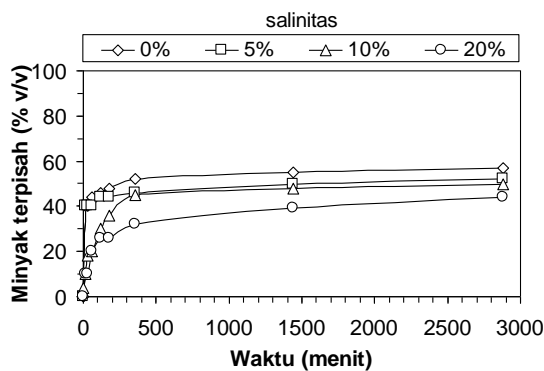
Gambar 2. Pengaruh konsentrasi demulsifier: (a) Persentase air terpisah; (b) minyak terpisah

Hasilnya menunjukkan bahwa secara umum makin tinggi konsentrasi, makin besar persentase air yang terpisah dari emulsi. Pemakaian konsentrasi Tomac sebesar 800 ppm dapat memisahkan air dari emulsinya sekitar 74% setelah 48 jam. Pada saat yang sama pemakaian Tomac dengan konsentrasi 500 ppm dan 100 ppm hanya dapat memisahkan air masing-masing sebesar 30% dan 10%, bahkan percobaan blanko tanpa demulsifier menunjukkan bahwa belum ada air yang terpisah. Pengaruh yang sama juga ditunjukkan oleh Gambar 2b yaitu persentase minyak yang terpisah. Dari Gambar 2 menunjukkan bahwa pada menit awal fraksi minyak yang terpisah cukup besar, sedangkan setelah 6 jam relatif tidak ada pemisahan lagi. Konsentrasi demulsifier yang tinggi akan mendesak molekul emulsifier dan banyak mengisi lapisan antar muka (*interface*) fase minyak dan air, sehingga pada bagian di mana konsentrasi demulsifier tinggi, tegangan antarmuka menjadi kecil. Akibatnya lapisan antar muka menjadi tipis dan mudah pecah atau bergabung (*coalescence*).

Gambar 3a dan 3b menunjukkan pengaruh salinitas *aqueous phase* terhadap fraksi air dan minyak yang terpisah.



(a)

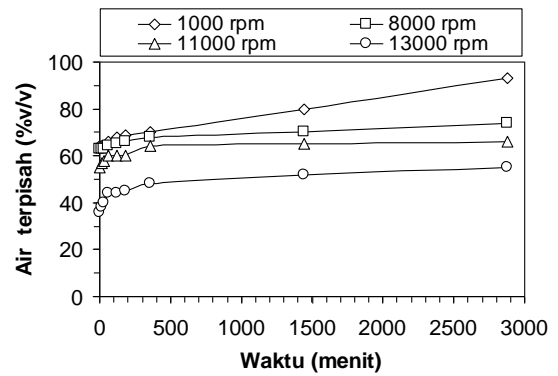


(b)

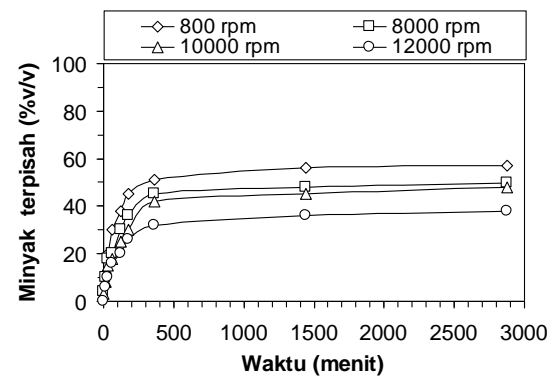
Gambar 3. Pengaruh salinitas *aqueous phase*: (a) Persentase air terpisah; (b) minyak terpisah.

Hasilnya menunjukkan bahwa makin tinggi salinitas *aqueous phase*, makin kecil persentase air atau minyak yang terpisah dari emulsi. Hal ini menunjukkan bahwa makin tinggi salinitas, emulsi makin stabil. *Aqueous phase* dengan salinitas nol (*aquades*) menunjukkan kondisi yang paling tidak stabil. Makin besar salinitas menyebabkan adanya larutan elektrolit yang bermuatan dalam sistem emulsi. Demulsifier methyl trioctyl ammonium chloride (Tomac) tergolong *cationic demulsifier* yang gugus polarnya bermuatan positif. Dengan demikian efektivitas dari Tomac ini akan berkurang, karena demulsifier akan diikat oleh anion dalam larutan *aqueous phase*.

Kajian tentang kecepatan pengadukan (*homogenizing speed*) terhadap kestabilan emulsi, yang diketahui dari banyaknya fraksi air dan minyak yang terpisah disajikan berturut-turut pada Gambar 4a dan 4b.



(a)



(b)

Gambar 4. Pengaruh *homogenizer speed*: (a) Persentase air terpisah; (b) minyak terpisah

Kedua grafik menunjukkan fenomena yang sama, yaitu makin tinggi kecepatan pengadukan, makin kecil persentase air maupun minyak yang dapat dipisahkan, atau dengan kata lain makin stabil suatu emulsi. Makin tinggi putaran homogenizer, ukuran

droplet yang terbentuk makin kecil, sehingga membentuk mikroemulsi yang secara termodinamika mempunyai sifat stabil.

Dari kajian parameter konsentrasi, salinitas aqueous phase, dan kecepatan *homogenizing*, pemecahan emulsi dengan menggunakan Tomac sebagai agen pendemulsi hanya dapat memisahkan air dan minyak dari sistem emulsinya, berturut-turut sebesar 74% dan 50%, pada *homogenizing speed* 8000 rpm. Persentase pemisahan sebesar itu hampir dicapai dalam waktu yang singkat (waktu-waktu awal). Hal ini artinya bahwa efektivitas demulsifier Tomac cukup besar.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut: Konsentrasi demulsifier berpengaruh pada proses pemecahan emulsi. Makin tinggi konsentrasi agen pendemulsi (*demulsifier*), makin baik proses demulsifikasi. Makin tinggi salinitas *aqueous phase*, makin stabil emulsi. Putaran homogenizer pada pembentukan emulsi berpengaruh pada kestabilan emulsi. Makin tinggi putaran homogenizer, makin kecil ukuran *droplet*, sehingga emulsi makin stabil.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Shinoda, K. dan Friberg, S.E., (1986), "Emulsion and Solubilization", Wiley, N.Y.
- [2] Schildberg, Y., Sjoblom, J. dan Christy, A.A., (1995), *J. Disp. Sci. and Tech.*, 16(7), hal. 575-605.
- [3] Johansen, E. J., Magnarskjarvo, I., Lun, T., Sjoblom, J., Soderlund, H. dan Bostrom, G., (1989), *Colloids and Surface*, 34, hal. 353-370.
- [4] Urdahl, O., dan Sjoblom, J., (1995), *J. Disp. Science and Technology*, 16(7), hal. 557-574.
- [5] Thompson, D.G., Taylor, A.S. dan Graham, D.E., (1985), *Colloid and Surfaces*, 15, hal. 175-189.
- [6] Fordedal, H., Schildberg, Y., Sjoblom, J. dan Volle, J.L., (1996), *Colloids and Surfaces*, 106, hal. 33-47.
- [7] Ese, M-H., Sjoblom, J., Fordedal, H., Urdahl, O. dan Ronningsen, H.P., (1997), *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123-124, hal. 225-232.
- [8] Ali, M.F. dan Alqam, M.H., (2000), *Fuel*, 79, hal. 1309-1316.
- [9] Khadim, M.A. dan Sarbar, M.A., (1999), *J. Pet. Sci. Eng.*, 23, hal. 213-221.
- [10] Hammami, A., Ferworn, K.A. dan Nighswander, J.A., (1998), *Pet. Sci. and Tech.*, 16, hal. 227-249.
- [11] Gu, G., Xu, Z., Nandakumar, K. and Masliyah, J.H., (2000), *Fuel*, 81, hal. 1859-1869.
- [12] Sjoblom, J., Mingyuan, L., Christy, A.A. dan Ronningsen, H.P., (1995), *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 46, hal. 261-272.
- [13] Zaki, N.N., Abdel Raouf, M.E. dan A. Abdel-Azim, A.A., (1996), *Polymer for Advance Technologies*, 7, hal. 805-808.
- [14] Zaki, N.N. dan Al-Sabagh, A., (1997), *Tenside Surf. Det.*, 34, 12-17.
- [15] Lissant, K.J., (1988), *Colloids and Surfaces*, 29, hal. 1-5.
- [16] Zaki, N.N., Abdel-Raouf, M.E. dan Abdel-Azim, A.A., (1996), *Monatshefte fur Chemie*, 127, hal. 1239-1245.
- [17] Sharma, I.C., Haque, I. dan and Srivastava, S.N., (1982), *Colloid & Polymer Sci.*, 260, hal. 616-622.
- [18] Little, R.C., (1974), *Fuel*, 53, hal. 246-252.
- [19] Das, P.K. dan Hartland, S., (1990), *Chem. Eng. Comm.*, 92, hal. 169-181.
- [20] Sjoblom, J., Urdahl, O., Hoiland, H., Christy, A.A. dan Johansen, (1990), *Progr. Coll. Polym. Sci.*, 82, hal. 131-139.
- [21] Partal, P., Guerrero, A., Berjano, M. dan Gallegos, C., (1997), *J. of the American Oil Chemists' Society*, 74 (10), hal. 1203-1212.
- [22] Strassner, J.S., (1968), *J. Pet. Technol., Mar.*, hal. 303-312

Simulasi Pengaruh Ukuran Partikel dalam Gasifikasi Batubara Kualitas Rendah Berbasis Computational Fluid Dynamics (CFD)

Tantular Nurtono*, Nuur Faridatun Hasanah, Ida Meipurwati, Susianto, Sugeng Winardi

Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya 60111

Abstrak

Makalah ini menjelaskan proses gasifikasi batubara kualitas rendah yang diteliti dengan metode simulasi berbasis CFD karena metode eksperimental yang detail sangat sulit dan tidak fleksibel karena gasifikasi batu bara yang kompleks. Kompleksitas tersebut meliputi reaksi bertingkat, multifasa, sangat cepat, dan suhu tinggi dimana tergantung dari desain peralatan dan pola alir fluida. Gasifikasi ini menarik dipelajari karena menghasilkan energi dan syngas yang kaya H_2 dan CO untuk industri lain. Strategi baru dalam makalah ini memperhitungkan reaksi kimia multi phase dan dinamika gerakan partikel menyajikan informasi rinci tentang distribusi suhu, efisiensi reaksi, dan kandungan gas hasil gasifikasi memberikan alternatif pemecahan masalah dalam mengoptimalkan kondisi operasi gasifikasi berbahan baku batu bara kualitas rendah. Dalam meningkatkan unjuk kerja gasifikasi tersebut telah dikaji kondisi distribusi ukuran partikel batu bara ($35 - 80 \mu m$) dengan laju massa yang sama. Geometri gasifier yang digunakan berbentuk silinder dengan panjang gasifier 3 m dan diameter 20 cm. Serbuk batu bara diinjeksikan secara co-current dengan gas (campuran oksigen dan uap air). Hasil simulasi menunjukkan bahwa suhu keluar batu bara makin tinggi dengan mengecilnya ukuran batu bara, demikian juga dengan kandungan gas CO . Suhu tertinggi yang dicapai oleh ukuran partikel terkecil ($35 \mu m$) adalah 1150 K dengan kandungan gas CO tertinggi sebesar 52 %. Namun ukuran partikel sedikit memberikan pengaruh terhadap hasil gas H_2 . Hasil tersebut tervalidasi dengan hasil percobaan oleh Brown et al (1988).

Kata Kunci : gasifikasi, batu bara, CFD, partikel

Abstract

This paper describes the gasification process of low rank coal by use of simulation method based on CFD because the detail experimental method is very difficult and not flexible due to the complexity of coal gasification. The complexities are parallel-multiphase-instantaneous reactions and high temperature gradient that depend on the gasifier design and fluid flow pattern. Since gasification produces energy and syngas (H_2 and CO), gasification is an interesting process to be studied by means of new CFD strategies that considered multiphase chemical reaction and particle movement. This strategy has been performed to show the detail information of gasification mechanism that can give the recommendation for low rank coal gasification process improvement. The downdraft gasifier in present study has a cylindrical geometry (0.2 m in diameter and 3 m of length). The pulverized coal in various particle size distributions (the mean particle diameter is $35 - 80 \mu m$) was injected co-currently with mixed gas (O_2 and steam). The specified initial and boundary condition has been applied prior the calculation. The results are displayed as temperature distribution and mass fraction distribution of syngas. The outflow gas temperature and CO composition increase with the decreasing of particle size. The maximum syngas temperature of 1150 K was reached for the smallest particle ($35 \mu m$) used in the present study. In other hand, the particle size gave small effect on H_2 production. Finally, the present results are in a good agreement with the experimental results of Brown et al (1988).

Keyword : gasification, coal, CFD, particle

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan negara dengan cadangan batubara yang melimpah yang sebagian besar memiliki kualitas rendah dengan kadar air dan sulfur yang tinggi. Batubara jenis ini belum dimanfaatkan secara optimal. Dengan ketersediaan bahan baku yang melimpah tersebut dan kebutuhan akan energi yang besar, maka proses gasifikasi dalam entrained flow gasifier yang memiliki kapasitas besar dan sederhana merupakan reaktor yang sesuai. Namun demikian, gasifier untuk skala komersial masih memerlukan penelitian lebih lanjut karena banyak aspek yang belum dipertimbangkan dan penelitian gasifikasi secara detail baik dalam skala laboratorium maupun untuk *scale-up* secara eksperimental sangat sulit karena variasi kecepatan laju reaksi yang dihasilkan dari laju pemanasan yang tinggi dan reaksi yang cepat. Dengan demikian, metode penelitian yang fisible adalah dengan menggunakan model simulasi numerik, yang memungkinkan kita untuk mendapatkan kondisi operasi optimum dalam gasifier. Hal ini sangat didukung dengan data-data kinetika reaksi antar senyawa-senyawa kimia dalam gasifier telah ada meskipun dikembangkan secara terpisah.

Penelitian berbasis simulasi telah dikembangkan oleh beberapa peneliti dalam banyak literatur. Brown et al (1988) melakukan penelitian secara eksperimental dan simulasi dua dimensi (2D) untuk berbagai variasi kualitas batu bara. Liu et al. (2001) melakukan simulasi 2D untuk mengetahui pengaruh rasio oksigen terhadap batubara. Bockelie et al. (2001) mensimulasikan dua sistem gasifikasi yaitu *single stage* dan *two stage*. Pada penelitian ini disebutkan bahwa banyak faktor yang akan mempengaruhi karakteristik gasifikasi, yaitu ukuran partikel, perlakuan *slurry pre-heat*, penggunaan *dry* dan *wet feed*, tekanan operasi pada sistem, penggunaan model reaksi kimia yang digunakan, perbedaan jenis batubara yang digunakan, serta ukuran *gasifier*. Chen et al (2000) melakukan penelitian secara eksperimental tentang efek ukuran partikel batubara pada proses gasifikasi steam dan proses pirolisis. Silaen et al (2008) telah mempelajari efek turbulensi dan model devolatilisasi pada simulasi gasifikasi batu bara.

Makalah ini menjelaskan simulasi gasifikasi batubara kualitas rendah dengan faktor-faktor yang belum pernah dipertimbangkan sebelumnya yaitu dengan sifat gas yang compressible sebagai ideal gas, sifat fisik gas dan partikel batu bara sebagai fungsi temperatur dan komposisi campuran, serta yang terpenting adalah variasi distribusi ukuran partikel batu bara.

2. Teori Dasar

Proses gasifikasi batu bara dimodelkan dengan mempertimbangkan phenomena-phenomena devolatilisasi, reaksi heterogen antara partikel dengan gas, dan reaksi homogen antar gas, serta dinamika partikel dan gas yang dijabarkan dalam paragraph berikut.

Proses gasifikasi diawali dengan mekanisme devolatilisasi yaitu terlepasnya moisture content dan volatile matter (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , dan CH_4). Makalah ini menggunakan the two competing rates model atau model Kobayashi (Kobayashi et al, 1977) untuk mengakomodasi mekanisme ini.

Setelah komponen volatile dari partikel menguap sempurna, surface reaction dimulai dengan adanya fraksi gas yang menjadi reaktan pada reaksi di permukaan char. Reaksi heterogen yang dipertimbangkan adalah;

- char- O_2 reaction (Field, 1969)
$$C + 0.5O_2 \longrightarrow CO$$
- water-gas reaction (Mayers, 1934)
$$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$$
- Boudouard reaction (Goetz et al., 1982)
$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$$

Reaksi heterogen di atas dimodelkan dengan model shringking core,

Pada saat yang bersamaan, reaksi homogen antara komponen-komponen gas juga dipertimbangkan, yaitu:

- shift conversion (Singh and Saraf, 1977)
$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$
- methane-steam reforming reaction (Zahradnik and Grace, 1974)
$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$
- fuel gas combustion (Siminski et al., 1972)
$$CO + 0.5 O_2 \longrightarrow CO_2$$

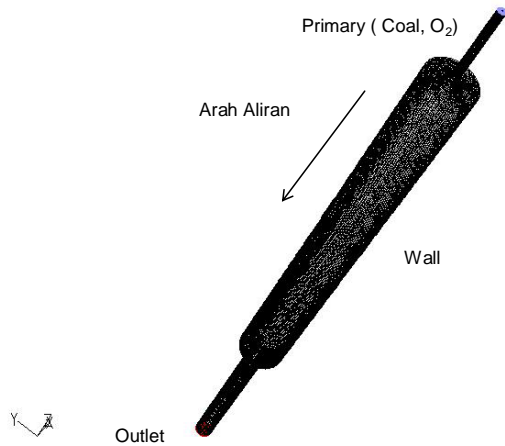
Dimana model kinetika reaksi fasa gas ini didekati dengan model finite rate chemistry dan Eddy-Dissipation Model.

Model-model mekanisme proses gasifikasi ini, diselesaikan secara simultan dengan model dinamika fluida (sebagai gas ideal) dan partikel menggunakan pendekatan finite volume secara komputasional (CFD) termasuk sifat aliran turbulen (model $k-\epsilon$). Dalam perhitungan CFD, hukum kekekalan massa, momentum, energi dan fraksi massa spesies diterapkan baik untuk fluida dan partikel.

Dengan metode CFD dinamika partikel sebagai fasa diskrit dimodelkan dengan mempertimbangkan sifat fisik partikel khususnya distribusi ukuran partikel (Rosin-Rammler Diameter Distribution Method) dan gaya-gaya yang mempengaruhi gerakan partikel, antara lain gaya inersia, drag, dan gravitasi. Selain itu, proses perpindahan panas antar fasa baik secara konduksi, konveksi dan radiasi juga dimodelkan.

3. Metodologi

Metode numerik dalam makalah ini diselesaikan dengan software ANSYS 12 CFD. Gasifier dengan diameter 0.2 m dan panjang 3 m dimodelkan seperti nampak pada Gambar 1, dimana jumlah cell adalah 573760 dengan maksimum volumenya 0.0046 m³.



Gambar 1, Model gasifier.

Perhitungan dilakukan secara segregated dengan menerapkan kondisi batas yang meliputi dinding didalam gasifier sebagai adiabatic wall bersuhu konstan 1400 K, saluran inlet batubara-oksigen sebagai mass flow inlet (mass flow inlet = 0,0066 kg/s, temperature inlet = 1200 K, turbulen intensity = 3,36, hydraulic diameter = 0,0024 m), dan saluran outlet gas sebagai pressure outlet. Sifat fisik batu bara yang mewakili batu bara kualitas rendah diatur menurut komposisi analisa proximate dan ultimate seperti pada Tabel 1.

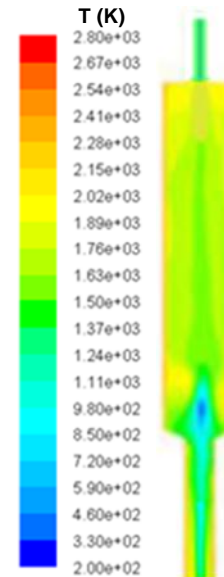
Tabel 1. Komposisi batu bara.

Proximate Analysis (wt%)	
Fixed Carbon	40,4
Ash	5,8
Moisture	15,0
Volatil Matter	38,8
Ultimate Analysis (wt%)	
Ash	5,2
H	4,5
C	65,1
N	1,1
S	0,5
O	23,6

4. Hasil dan Pembahasan

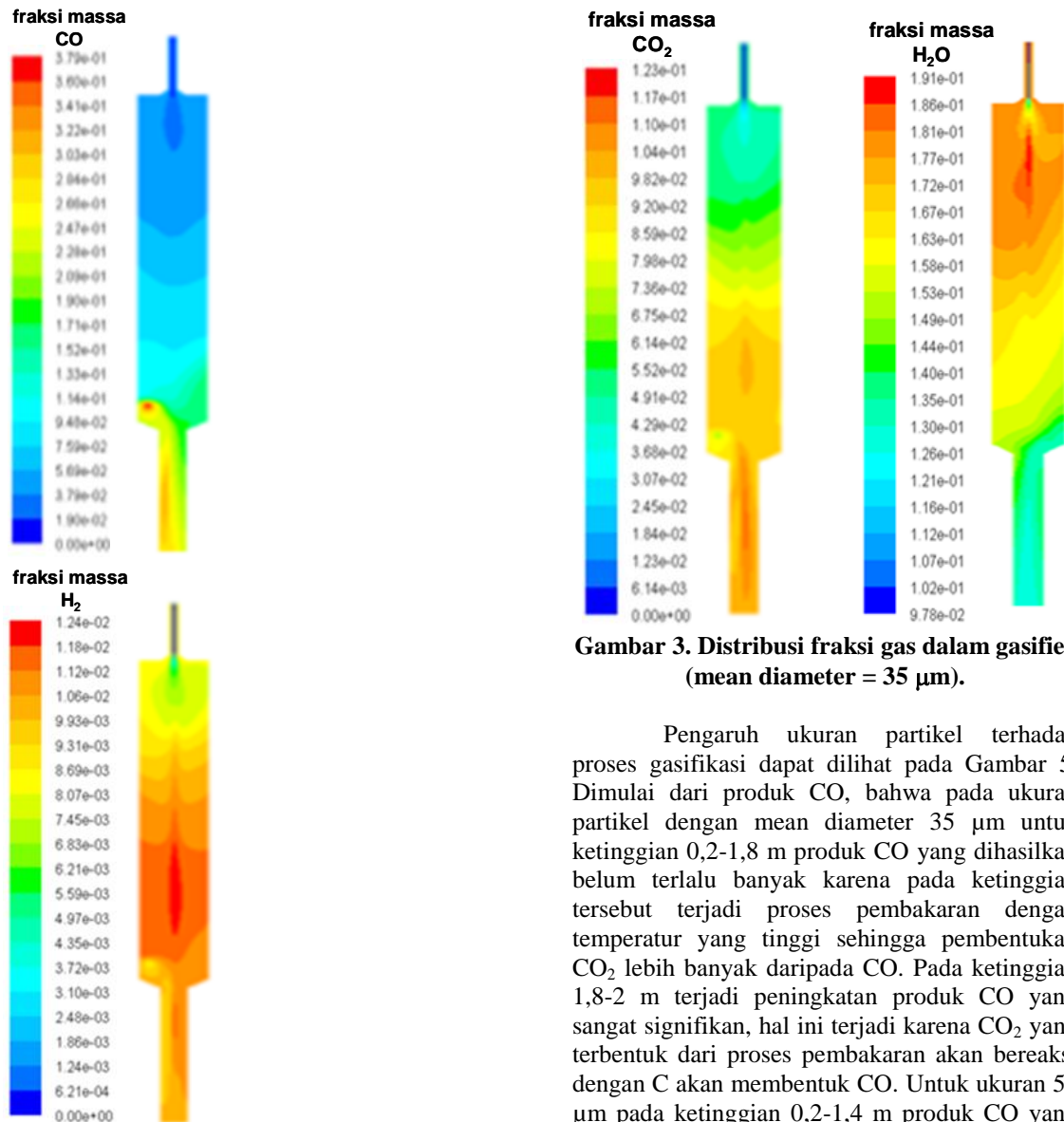
Hasil simulasi gasifikasi batu bara menunjukkan terjadinya kenaikan temperatur beberapa saat setelah batu bara memasuki gasifier, seperti nampak pada Gambar 2. Hal ini menunjukkan bahwa proses gasifikasi batubara mulai terjadi pada bagian dekat ujung burner

dimana terjadi pencampuran yang sangat cepat. Kenaikan suhu tersebut disebabkan terjadinya reaksi pembakaran, yaitu char bereaksi dengan oksigen membentuk CO dan CO₂,



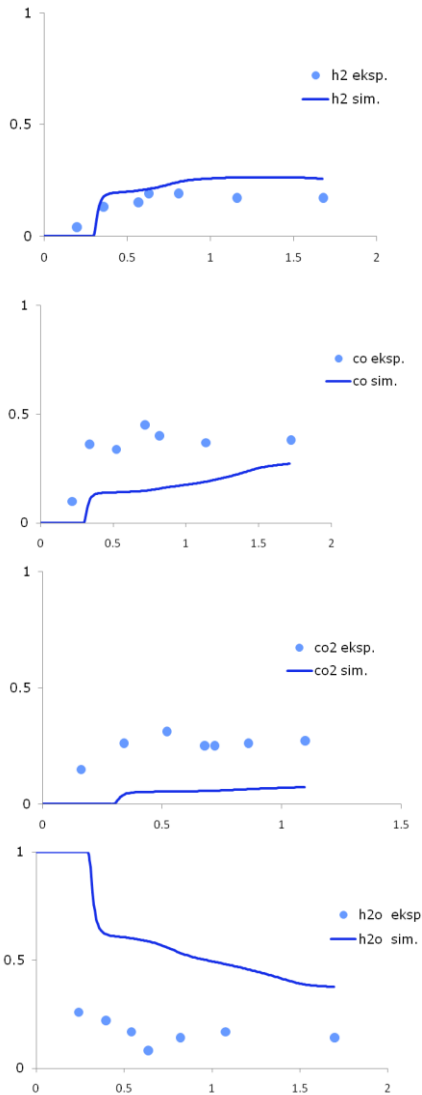
Gambar 2, Distribusi suhu dalam gasifier (mean diameter = 35 μm).

Gambar 3 menjelaskan tentang distribusi gas hasil gasifikasi. Pembentukan CO meningkat sepanjang gasifier yang menunjukkan bahwa kondisi gasifier dapat mencegah pembentukan CO₂. Kecenderungan yang sama juga ditunjukkan oleh hasil gasifikasi berupa gas H₂. Hal ini menegaskan bahwa prediksi berdasar mekanisme reaksi *water gas-shift*, karbon dengan *steam*, dan metan dengan steam berhasil dengan baik. Namun, produk H₂ yang dihasilkan tidaklah sebanyak produk CO yang hampir 50%. Kecenderungan pembentukan CO₂ meningkat pada ketinggian 0,3-1,6 m, di mana pada bagian gasifier ini char bereaksi dengan O₂ menghasilkan CO₂. Pembakaran yang terjadi berlangsung efektif pada ketinggian tersebut sehingga pembentukan CO₂ semakin banyak. Selanjutnya CO₂ akan bereaksi dengan C menghasilkan CO sehingga terlihat terjadi penurunan konsentrasi CO₂. Distribusi H₂O di dekat burner meningkat pada ketinggian 0 -0,5 m sampai mencapai nilai tertentu karena proses devolatilisasi yang energinya diperoleh dari reaksi heterogen dan homogen yang bersifat eksotermis. Selanjutnya, konsentrasi H₂O menurun seiring dengan bereaksi H₂O baik dengan char dan fraksi gas yang lain membentuk CO dan H₂. Hasil simulasi ini tervalidasi dengan baik dengan hasil percobaan oleh Brown et al (1988) seperti tampak pada Gambar 4.

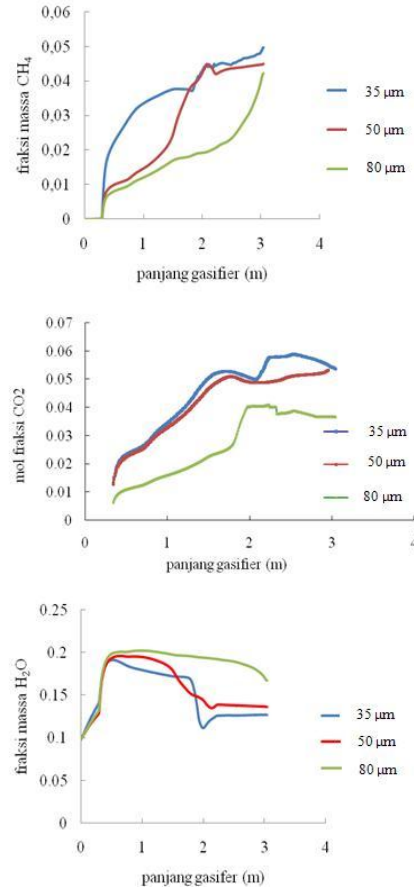
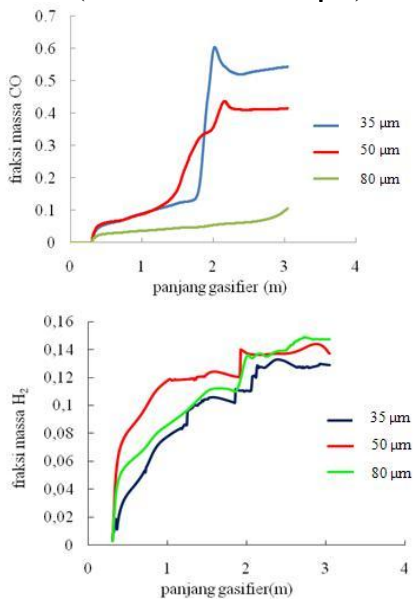


Gambar 3. Distribusi fraksi gas dalam gasifier (mean diameter = 35 μm).

Pengaruh ukuran partikel terhadap proses gasifikasi dapat dilihat pada Gambar 5. Dimulai dari produk CO, bahwa pada ukuran partikel dengan mean diameter 35 μm untuk ketinggian 0,2-1,8 m produk CO yang dihasilkan belum terlalu banyak karena pada ketinggian tersebut terjadi proses pembakaran dengan temperatur yang tinggi sehingga pembentukan CO₂ lebih banyak daripada CO. Pada ketinggian 1,8-2 m terjadi peningkatan produk CO yang sangat signifikan, hal ini terjadi karena CO₂ yang terbentuk dari proses pembakaran akan bereaksi dengan C akan membentuk CO. Untuk ukuran 50 μm pada ketinggian 0,2-1,4 m produk CO yang dihasilkan belum terlalu banyak karena pada ketinggian tersebut terjadi proses pembakaran dengan temperatur yang tinggi sehingga pembentukan CO₂ lebih banyak daripada CO. Pada ketinggian 1,4-2,2 m terjadi peningkatan produk CO yang sangat tinggi karena CO₂ yang terbentuk dari proses pembakaran akan bereaksi dengan C membentuk CO. Pada ketinggian 0,2-1 m untuk ukuran partikel 80 μm produk CO yang dihasilkan belum terlalu banyak karena pada ketinggian tersebut terjadi proses pembakaran dengan temperatur yang tinggi sehingga pembentukan CO₂ lebih banyak daripada CO. Namun pada ketinggian 1-3 m produk CO yang dihasilkan cenderung naik namun tidak menunjukkan kenaikan signifikan karena reaksi pembentukan CO lebih lambat daripada reaksi pembentukan CO₂.



Gambar 4. Fraksi gas di bagian poros gasifier (mean diameter = 35 μm).



Gambar 5. Hubungan antara ukuran partikel dengan fraksi gas hasil gasifikasi.

Untuk ukuran batubara 35 μm produk H₂ terdistribusi dengan merata hampir diseluruh gasifier. Reaksi juga berlangsung dengan cepat. Keadaan seperti ini hampir sama untuk ukuran batubara 50 μm tetapi berbeda untuk ukuran batubara 80 μm . Untuk batubara ukuran 80 μm reaksi terjadi sedikit terlambat sehingga produk H₂ hanya terdistribusi dibagian hampir tengah hingga bagian bawah gasifier saja. Untuk ukuran partikel 35 μm dan 80 μm pada panjang gasifier 0,2-2 m diketahui bahwa proses pencampuran antara batubara dengan oksigen sudah terjadi, secara otomatis reaksi antara karbon dengan oksigen dan reaksi-reaksi yang lain juga terjadi dalam hal ini reaksi pembentukan produk H₂ sudah terjadi. Inilah yang menyebabkan produk H₂ semakin meningkat seiring panjang gasifier. Pada panjang gasifier 2-3 m produk H₂ yang dihasilkan naik secara signifikan dan pada akhirnya konstan.

Laju produksi CH₄ pada daerah sepanjang gasifier 0,3–2 m untuk semua ukuran partikel cenderung mengalami kenaikan tetapi ukuran partikel 35 μm memperlihatkan adanya perbedaan. Hal ini menunjukkan bahwa pada ukuran partikel 35 μm reaksi yang terjadi lebih

cepat daripada ukuran partikel 50 dan 80 μm . Selanjutnya tetap mengalami kenaikan untuk semua ukuran partikel pada panjang gasifier 2-3 m, tetapi untuk ukuran 80 μm reaksi yang terjadi mengalami perlambatan. Adanya kenaikan dan perlambatan itu dipengaruhi oleh distribusi temperatur. Terjadi kenaikan pada ukuran partikel 35 μm karena temperatur reaksi merata di sepanjang gasifier sedangkan perlambatan karena temperatur reaksi tidak merata bahkan hampir terjadi di bagian akhir gasifier. Peningkatan produk di sepanjang gasifier dikarenakan konversi karbon menjadi CH_4 jauh lebih besar dibandingkan pemakaian CH_4 pada reaksi CH_4 dengan steam. Selain itu produk CH_4 juga dipengaruhi oleh reaksi pembentukan H_2 pada reaksi sebelumnya (*water gas shift reaction*, *water gas reaction*). Semakin besar produk H_2 yang dihasilkan maka CH_4 juga akan meningkat hasilnya.

Fraksi massa H_2O untuk ketiga ukuran partikel, pada ketinggian 0 -0,5 m H_2O meningkat yang diperoleh dari proses devolatilisasi. Selanjutnya H_2O mengalami penurunan konsentrasi karena terjadi reaksi antara char dengan H_2O . Hal ini terlihat pada ketinggian 0,5-1,7 m. Dan pada ketinggian 1,7-3 m konsentrasi H_2O kembali turun tetapi untuk ukuran partikel 35 dan 50 μm lalu menunjukkan kecenderungan yang konstan. Untuk ukuran partikel 35 μm pada daerah sekitar 2 m terdapat kenaikan konsentrasi yang disebabkan oleh terbantuknya steam dari reaksi H_2 dan O_2 pada suhu tinggi. Pada ukuran partikel 80 μm penurunan konsentrasi H_2O tidak signifikan hal ini disebabkan karena reaksi heterogen antara char dan steam kurang berjalan dengan baik, sehingga pembentukan H_2 pun tidak banyak.

Suhu gas keluar gasifier berkisar antara 700 K hingga 1200 K, untuk ukuran batubara 35 μm temperatur keluar mencapai 1150 K, untuk ukuran batubara 50 μm temperatur keluar mencapai 1065 K dan ukuran batubara 80 μm temperatur keluar mencapai 742 K. Pada proses gasifikasi itu membutuhkan temperatur yang tinggi, namun setelah semua reaksi terjadi, temperature mendekati outlet semakin turun.

5. Kesimpulan

Hasil simulasi menunjukkan bahwa suhu pendekatan komputasional dapat menjelaskan secara rinci proses gasifikasi batu bara yang komplek. Suhu gas produk gasifikasi makin tinggi dengan mengecilnya ukuran batu bara, demikian juga dengan kandungan gas CO dan H_2 . Suhu tertinggi yang dicapai oleh ukuran partikel terkecil (mean diameter 35 μm) adalah 1150 K dengan kandungan gas CO tertinggi sebesar 52 %

dan H_2 sebesar 13 %. Namun ukuran partikel sedikit memberikan pengaruh terhadap hasil gas H_2 .

Ucapan Terima Kasih

Makalah ini dihasilkan dari penelitian yang didanai oleh Program Riset Dasar dari kementerian Negara Riset dan Teknologi (KNRT) dengan nomer registrasi pendaftaran RD-2009-3580 dan nomer kontrak 01070/I2.7/PM/2009.

Daftar Pustaka

- [1.] Bockelie, M.J., Denison, M.K., Chen, Z., Linjewile, T., Senior, C.L., Sarofim, A.F. (2001). CFD modeling for entrained flow gasifiers. <http://www.reaction-eng.com>.
- [2.] Brown, B.W., Smoot, L.D., Smith, P.J., Hedman, P.O. (1988). Measurement and prediction of entrained-flow gasification processes. *AIChE Journal*, 34, pp. 435-446.
- [3.] Chen, C., Horio, M., and Kojima, T. (2000). Numerical Simulation of Entrained Flow Coal Gasifiers, *Chemical Engineering Science*, 55, pp. 3861-3833.
- [4.] Field, M.A. (1969). Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1200 °K and 2000 °K. *Combustion and Flame*, 13, pp. 237-252.
- [5.] Goetz, G.J., Nsakala, N.Y., Patel, R.I., Lao, T.C. (1982). Combustion and gasification characteristics of chars from four commercially significant coals of different rank. *Combustion Engineering*, Inc., Windsor, CT.
- [6.] Jiménez, S., Ballester, J. (2007). Study of the evolution of particle size distributions and its effects on the oxidation of pulverized coal. *Combustion and Flame*, 151, pp. 482-494.
- [7.] Kobayashi, H., Howard, J.B., Sarofim, A.F. (1977). Coal devolatilization at high temperatures. *Symposium (International) on Combustion*, pp. 411-425.
- [8.] Liu, X.J., Zhang, W.R., Park, T.J. (2001). Modelling coal gasification in an entrained flow gasifier. *Combustion Theory and Modelling*, 5, pp. 595-608.
- [9.] Mayers, M.A. (1934). The rate reduction of carbon dioxide by graphite. *Journal of American Chemical Society*, 56, pp. 70-76.
- [10.] Silaen, A., Wang, T. (2008). Effects of Turbulence and Devolatilization Models on Gasification Simulation. *Proceeding of the 25th International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, USA, September 29 – October 2, 2008.

- [11.] Siminski, V.J., Wright, F.J., Edelman, R.B., Economos, C., Fortune, O.F. (1972). Research on methods of improving the combustion characteristics of liquid hydrocarbon fuels. AFAPL TR 72-4 vol 1 and 2 (Wright Patterson Air-Force Base, OH: Air Force Aeropropulsion Laboratory).
- [12.] Singh, C. P. P., and Saraf, D. N. (1977). Simulation of high-temperature water-gas shift reactors. *Ind. Eng. Chem.Process Des. Dev.*, 16, pp. 313-319.
- [13.] Zahradnik, R.L., Grace, R.J. (1974). Chemistry and physics of entrained coal gasification. *Coal Gasification in Advances in Chemistry Series, 131*, p. 126.

STUDI PENGGUNAAN MEMBRAN BERSLOT UNTUK MEMPRODUKSI EMULSI MINYAK/AIR

Putu Doddy^{1,*}, Ester Susanti², Debby Mariana³
^{1,2,3} Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya
Jalan Raya Kalirungkut, Surabaya 60292

Abstrak

Emulsi adalah suatu sistem dispersi dua zat cair yang tidak tercampur. Jika sistem dispersi ini tidak stabil, maka partikel terdispersi akan bergabung satu sama lain membentuk lapisan terpisah. Ketidakstabilan emulsi ini akan semakin tinggi jika ukuran partikel yang terdispersi besar dan distribusi ukuran partikel tidak seragam. Di industri, pembuatan emulsi umumnya dilakukan dengan menggunakan bantuan proses pengadukan dengan kecepatan yang sangat tinggi di mana hal ini akan sangat merugikan jika bahan yang akan diproses memiliki sifat sensitif terhadap tekanan sehingga produk menjadi rusak. Permasalahan sensitifitas bahan dan ketidakstabilan emulsi merupakan faktor utama yang mempengaruhi kualitas produk yang dihasilkan. Oleh karena itu banyak cara yang telah dikembangkan untuk mengatasi hal ini. Salah satunya adalah dengan penggunaan teknologi membran khususnya teknologi membran emulsifikasi, dimana emulsi dilewatkan melalui pori-pori membran. Dengan penggunaan membran diharapkan ukuran partikel emulsi menjadi lebih kecil sehingga emulsi menjadi lebih stabil dan produk menjadi lebih tahan lama. Selain itu dalam proses ini bahan emulsi tidak mengalami gaya yang besar yang dapat merusak produk. Parameter yang digunakan sebagai ukuran keberhasilan proses dalam membran adalah fluks permeat dan distribusi ukuran partikel. Salah satu jenis membran simetris yang efektif untuk memproduksi emulsi adalah membran mikrofiltrasi berslot yang akan digunakan dalam penelitian ini. Untuk meningkatkan kestabilan emulsi yang dihasilkan, maka ditambahkan surfaktan dengan konsentrasi tertentu. Dari hasil percobaan didapatkan bahwa penggunaan membran dapat memberikan ukuran dan distribusi partikel emulsi yang lebih kecil dan seragam. Dalam percobaan ini emulsi minyak dalam air yang paling stabil adalah pada konsentrasi umpan 10% (b/b) dan konsentrasi surfaktan 3% (b/b) dengan ukuran partikel berkisar antara 3,5 – 13,5 μm dimana ukuran pori membran berslot adalah 28 μm . Nilai fluks semakin menurun apabila konsentrasi umpan dan surfaktan yang digunakan besar.

Kata kunci: emulsi, mikrofiltrasi, membran berslot

Abstract

Emulsion is a dispersion system, which consist of two or more immiscible liquids. If this system is not stable, particle dispersed will coalesce and will form separates layer. The degree of instability of emulsion will be greater if size of dispersed particles is not uniform. In industry, production of emulsion is done by using high speed homogenizer, which will be able to destruct the product. So some technology has been developed to overcome this problem. One of such technology is membrane emulsification technology, where the emulsion is flowed through pore of membrane. By using membrane, it is expected that the size of particles will be smaller and more uniform. In this technology, flux and particle size distribution are used to assess the successful of this technology during emulsion production. This research has used slotted pore microfiltration membrane to produce emulsion. This membrane has symmetric pore structure. To enhance the stability of emulsion, some surfactants have been used in this experiment. From the experiments, it has been proved that membrane could produce emulsion, which has small and uniform size of particles. Emulsion with feed concentration of 10 % w/w and concentration of surfactant 3 % w/w has the highest degree of stability with particle sizes in the range of 3.5 – 13.5 microns. Fluxes were decreased during the experiment if we use higher feed and surfactant concentration.

Keywords : emulsion, microfiltration, slotted membrane

1. Pendahuluan

Perkembangan teknologi di industri kimia saat ini menuntut adanya suatu teknologi yang dapat mengatasi permasalahan yang dihadapi. Di industri pangan, khususnya industri pengolahan minyak, salah satu produk yang dihasilkan adalah emulsi yang akan digunakan sebagai bahan baku untuk memproduksi bahan konsumsi. Emulsi adalah suatu sistem dispersi dua zat cair yang tidak tercampur. Cairan yang satu terdispersi menjadi partikel - partikel kecil dalam cairan yang lain. Jika sistem dispersi ini tidak stabil, maka partikel - partikel ini akan bergabung satu sama lain membentuk lapisan terpisah. Ketidakstabilan emulsi ini akan semakin tinggi jika ukuran partikel yang terdispersi besar dan distribusi ukuran partikel tidak seragam. Di industri, pembuatan emulsi umumnya dilakukan dengan menggunakan bantuan proses pengadukan dengan kecepatan yang sangat tinggi di mana hal ini akan sangat merugikan jika bahan yang akan diproses memiliki sifat sensitif terhadap tekanan sehingga produk menjadi rusak. Bahan - bahan sensitif tersebut umumnya adalah bahan pangan.

Permasalahan sensitifitas bahan dan ketidakstabilan emulsi merupakan faktor utama yang mempengaruhi kualitas produk yang dihasilkan. Oleh karena itu banyak cara yang telah dikembangkan untuk mengatasi hal ini. Salah satunya adalah dengan penggunaan teknologi membran khususnya teknologi membran emulsifikasi. Teknologi membran emulsifikasi adalah suatu teknik untuk memproduksi emulsi dengan melewati emulsi melalui pori-pori membran. Dengan penggunaan membran diharapkan ukuran partikel emulsi menjadi lebih kecil sehingga emulsi menjadi lebih stabil dan produk menjadi lebih tahan lama. Selain itu dalam proses ini bahan emulsi tidak mengalami gaya yang besar yang dapat merusak produk. Jenis membran yang dapat digunakan diantaranya adalah mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi. Parameter yang digunakan sebagai ukuran keberhasilan proses dalam membran adalah fluks permeat dan distribusi ukuran partikel.

Penurunan fluks pada membran ultrafiltrasi jauh lebih besar dibandingkan dengan penurunan fluks yang terjadi pada membran mikrofiltrasi karena ukuran porinya yang lebih kecil. Penyumbatan pori - pori tersebut umumnya dialami oleh membran yang memiliki struktur asimetris (ukuran pori di permukaan atas tidak sama dengan ukuran pori di permukaan bawah membran) yang umumnya terbuat dari bahan polimer. Oleh sebab itu dalam memproduksi emulsi membran yang memiliki struktur pori simetris lebih disukai karena akan memperkecil kemungkinan terjadinya fouling.

Salah satu jenis membran simetris yang efektif untuk memproduksi emulsi adalah membran mikrofiltrasi berslot yang akan digunakan dalam penelitian ini. Membran ini memiliki struktur pori berbentuk celah (*slot*) yang memungkinkan dihasilkannya fluks permeat yang lebih besar serta kemungkinan fouling lebih kecil dibandingkan dengan membran berstruktur pori bulat (*circular*). Penelitian ini akan menitikberatkan pada upaya pemanfaatan membran mikrofiltrasi berslot dalam memproduksi emulsi minyak dalam air dan air dalam minyak dengan ukuran partikel yang seragam melalui proses *Premix Membrane Emulsification* sehingga diperoleh emulsi dengan ukuran partikel yang seragam (monosized emulsion) yang dapat digunakan untuk berbagai proses lain. Pada penelitian ini membran digunakan untuk menghasilkan emulsi dengan ukuran dan distribusi partikel yang seragam. Untuk meningkatkan kestabilan emulsi yang dihasilkan, maka ditambahkan surfaktan dengan konsentrasi tertentu.

Hingga saat ini cukup banyak penelitian yang telah dilakukan untuk mempelajari fenomena-fenomena yang terjadi dan parameter-parameter yang cocok digunakan dalam pembuatan emulsi dengan membran emulsifikasi. Secara garis besar, penelitian - penelitian tersebut dapat dikategorikan ke dalam dua jenis yaitu penelitian menggunakan metode *premix membrane emulsification* dan emulsifikasi membran *cross-flow*. Sedangkan jenis membran yang digunakan bermacam-macam tergantung pada jenis emulsi dan laju produksi yang ingin dihasilkan.

Nakashima dkk merupakan salah satu perintis penelitian membran emulsifikasi. Penelitiannya dilakukan dengan mendispersikan suatu fase ke dalam fase lain dengan ditekan melalui pori-pori membran. Tetapan yang keluar dari permukaan membran menghasilkan emulsi dengan distribusi ukuran partikel yang sempit.. Kemajuan yang cepat dalam teknik mikro dan teknologi semi konduktor memungkinkan pengembangan *microchannel* yang Nakajima dkk terapkan dalam teknologi emulsifikasi. Pembentukan sel dengan ukuran sama pada *microchannel* emulsifikasi diterapkan pada teknologi emulsifikasi. Oleh karena tidak ada gaya tambahan untuk menghasilkan tetapan yang diperlukan, kondisi proses dalam *microchannel* emulsifikasi lebih ringan daripada membran emulsifikasi. Pada tahun 1995, Katoh dkk membuat percobaan pembuatan emulsi makanan dengan menggunakan sistem membran emulsifikasi. Pada emulsi yang disiapkan dengan sistem membran emulsifikasi, dispersi diameter partikel tergantung dari diameter pori membran

serta dibutuhkan pemilihan jenis dan konsentrasi surfaktan tertentu. Dispersi diameter partikel dikontrol dan konsentrasi surfaktan ditingkatkan kira-kira 100 kali dengan menggunakan membran hidrofobik (Katoh dkk, 1995). Pada penelitian yang lain, membran gelas berpori juga telah dikembangkan dan digunakan untuk memproduksi emulsi. Membran gelas berpori, yang disiapkan dengan pemisahan fase komposisi gelas, tersedia sebagai elemen pengemulsi dimana emulsi berukuran seragam dapat diperoleh dengan ukuran partikel yang berbeda dan emulsi air dalam minyak dalam air dengan yield yang tinggi (Nakashima dkk, 2000). Membran mikropori merupakan hasil pengembangan yang dilakukan oleh Lambrich dan Schubert pada tahun 2004 dan cukup banyak digunakan oleh para peneliti untuk memproduksi emulsi. Di tahun 2005, Schadler dan Windhab mempelajari mengenai emulsifikasi membran secara kontinyu dengan menggunakan sistem membran dengan jarak pori terkontrol. Partikel terbentuk pada pori dan ditekan ke fase kontinyu. Untuk rasio kecil dari jarak pori terhadap ukuran pori, penggabungan droplet (*coalescence*) pada permukaan membran dapat terjadi. Untuk menghindari koalesen pada permukaan membran, sebuah membran dengan jarak pori terkontrol dikembangkan dan dikombinasi dengan perlakuan khusus pada permukaannya. Tetesan droplet diamati dengan menggunakan dua buah kamera dari sisi atas dan sisi samping. Dari percobaan diperoleh kesimpulan bahwa semakin tinggi kecepatan rotasi, semakin kecil partikel yang dihasilkan dan semakin sempit distribusi ukurannya. Rasio fase tidak mempengaruhi hasil yang merupakan sebuah keuntungan bila dibandingkan dengan membran yang tidak berputar (statis) (Schadler dan Windhab, 2005).

Penelitian terbaru di tahun 2007 ialah yang dilakukan oleh Kosvintsev dkk dimana mereka melakukan serangkaian tes terhadap ukuran partikel dan keseragamannya tanpa kehadiran gaya geser permukaan dengan menggunakan membran berpori antara 7 dan 60 μm dan jarak yang seragam antar pori sebesar 80 dan 200 μm . Dari serangkaian percobaan disimpulkan bahwa gaya apung atau *buoyancy* dan gaya kapiler terjadi pada saat proses emulsifikasi. Pada serangkaian tes, minyak bunga matahari diinjeksi ke dalam air dan ketika laju injeksi emulsifikasi ditingkatkan, diketahui bahwa ada titik dimana distribusi tetesan paling kecil atau sempit. Pori yang digunakan dalam percobaan Kosvintsev dkk ini adalah 80 dan 200 μm , titik dimana distribusinya paling sempit ialah ketika bilangan Weber sebesar 1.5×10^{-2} dimana bilangan Weber ditetapkan dengan

menggunakan diameter tetesan daripada diameter pori (Kosvintsev dkk, 2007).

Kemudian pada tahun 2008, Surh dkk melakukan penelitian *premix membrane emulsification* untuk memproduksi lesitin yang distabilkan oleh emulsi minyak dalam air menggunakan membran gelas berpori Shirasu dimana ukuran pori membrannya adalah 8 μm . Karakterisasi struktur emulsi seperti distribusi ukuran partikel, diameter partikel rata-rata dan morfologi diukur dengan menggunakan sinar laser dan mikroskop optis. Ketika jumlah melewati membran meningkat 1-5, flux transmbran menurun dari 30 menjadi $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Surh dkk, 2008).

Dari penelitian-penelitian tersebut, terlihat bahwa potensi penggunaan membrane dalam pembuatan emulsi sangatlah besar dan memiliki beberapa keunggulan. Di masa yang akan datang masih terus dibutuhkan penelitian – penelitian lain untuk mengeksplorasi peluang pemanfaatan membran jenis lain seperti membrane logam berslot dalam proses pembuatan emulsi. Karena membran berslot memiliki struktur pori yang seragam ditinjau dari ukuran pori dan jarak antar pori, sehingga berpotensi untuk dapat menghasilkan ukuran partikel yang seragam.

Berdasarkan uraian di atas, penelitian ini mengangkat permasalahan untuk mengetahui tingkat keberhasilan membran berslot dalam memproduksi emulsi dengan ukuran partikel kecil dan distribusi ukuran partikel yang baik, serta mengetahui pengaruh konsentrasi umpan minyak ataupun air serta konsentrasi surfaktan terhadap fluks dan distribusi ukuran partikel.

2. Teori Dasar

Teknologi membran emulsifikasi adalah suatu teknik untuk memproduksi emulsi dengan melewatkan emulsi melalui pori-pori membran. Dengan penggunaan membran diharapkan ukuran partikel emulsi menjadi lebih kecil sehingga emulsi menjadi lebih stabil dan produk menjadi lebih tahan lama. Selain itu dalam proses ini bahan emulsi tidak mengalami gaya yang besar yang dapat merusak produk. Jenis membran yang dapat digunakan diantaranya adalah mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi. Parameter yang digunakan sebagai ukuran keberhasilan proses dalam membran adalah fluks permeat dan distribusi ukuran partikel (Nakashima, dkk., 2000).

Keuntungan dari proses ini adalah konsumsi energi yang rendah, kontrol ukuran droplet dan distribusi ukuran droplet rendah dan tegangan geser yang diperlukan rendah. Keunggulan teknologi ini sangat ditentukan oleh pemilihan jenis membran yang tepat. Oleh karena itu, penting untuk memahami proses

pembentukan dan pengaruh dari tiap parameter seperti jenis dan ukuran pori membran.

Pembentukan droplet yang dihasilkan dapat divisualisasi dengan *high speed camera*. Dengan kamera ini, 10.000 gambar tiap detik dapat diambil, sehingga dimungkinkan untuk mempelajari pengaruh dari pori membran yang berbeda. Di samping pengaruh geometri pori, pengaruh surfaktan yang berbeda dapat dipelajari.

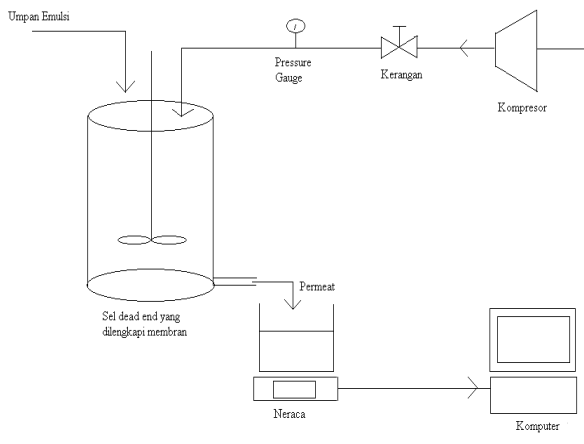
Proses pembuatan emulsi dengan membran emulsifikasi dapat dibedakan menjadi:

1. Emulsifikasi membran *pre-mix (premix membrane emulsification)* di mana emulsi ditekan melalui pori membran untuk mengurangi ukuran droplet.
2. Emulsifikasi membran *cross-flow* di mana fase terdispersi (misalnya minyak) secara langsung ditekan melalui pori-pori membran untuk memperoleh droplet.

3. Metodologi

Penelitian ini dilaksanakan dalam serangkaian percobaan di laboratorium untuk menguji kinerja membran mikrofiltrasi berslot dengan ukuran pori 28 mikrometer yang dioperasikan secara *dead end* dalam memproduksi emulsi minyak dalam air ataupun air dalam minyak. Emulsi dibuat dengan mendispersikan minyak ke dalam air dan air ke dalam minyak dengan berbagai konsentrasi yang berbeda. Percobaan filtrasi ini dilakukan dengan menggunakan tipe operasi aliran *dead end* dengan *pressure drop* 0,3 mbar. Umpan, permeat dan sisa yang diperoleh selama percobaan kemudian dianalisa fluks dan ukuran serta distribusi partikel minyak dan air dengan menggunakan mikroskop. Sedangkan fluks permeat diukur tiap 10 detik dengan gelas ukur.

Adapun skema peralatan percobaan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

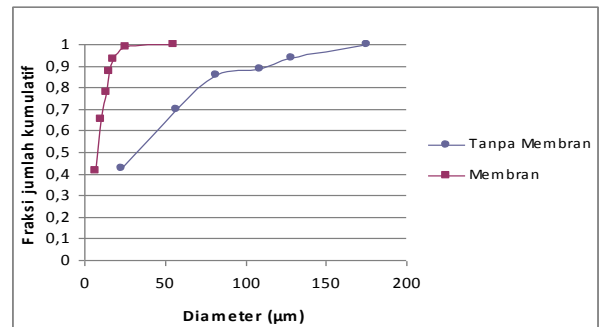


Gambar 1. Skema Peralatan Percobaan

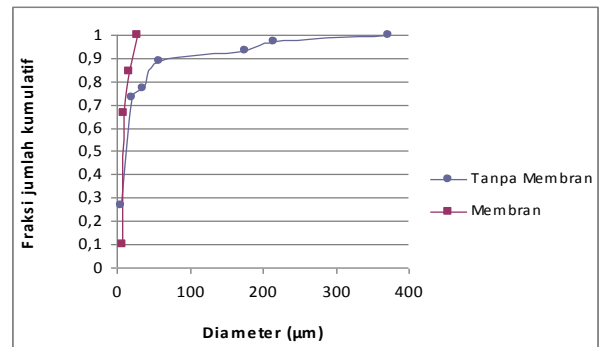
4. Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini telah dilakukan pembuatan emulsi minyak dalam air dan air dalam minyak dengan berbagai variasi konsentrasi umpan serta konsentrasi surfaktan untuk memperoleh kondisi emulsi yang stabil, dengan ukuran partikel yang seragam. Emulsi stabil dimana partikel tidak mudah berkoalesens dengan partikel lainnya dan juga tidak mudah pecah membentuk partikel yang lebih kecil. Ukuran partikel yang seragam akan membuat emulsi lebih stabil. Kondisi tersebut diperoleh dengan membandingkan terlebih dahulu antara ukuran partikel emulsi tanpa dilewatkan dan setelah dilewatkan membran. Dengan demikian dapat diketahui pengaruh membran terhadap keseragaman ukuran partikel produk emulsi.

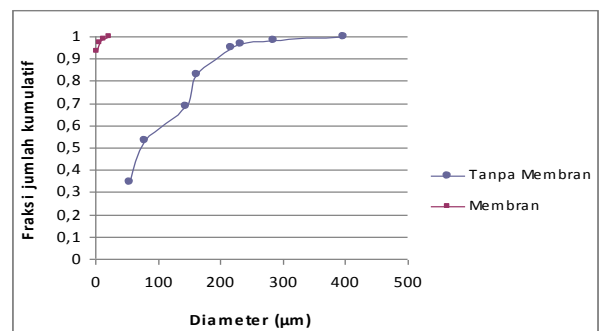
4.1. Produksi emulsi dengan dan tanpa membran



(a)



(b)



(c)

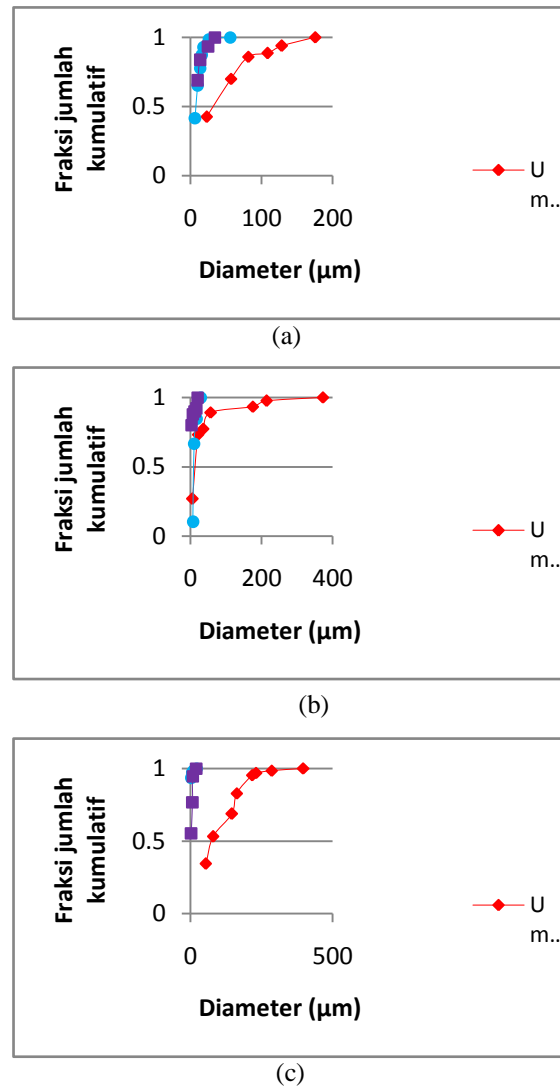
Gambar 2. Distribusi partikel dengan konsentrasi minyak, (a) 10% berat; (b) 15% berat; dan (c) 20% berat

Gambar 2 menunjukkan distribusi ukuran partikel yang tidak dilewatkan membran (umpan) dan dilewatkan membran (permeat). Ukuran partikel yang dilewatkan membran memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan ukuran partikel yang tidak dilewatkan membran. Ini terlihat dari bentuk kurva partikel yang tidak melewati membran yang cenderung lebih ke kanan. Selain itu, dari segi distribusi partikel yang telah melewati membran lebih homogen dibandingkan partikel yang tidak melewati membran. Hal ini dapat dilihat dari pendeknya kurva pada partikel yang telah melewati membran.

Lebih kecilnya ukuran partikel yang telah melewati membran dibandingkan tidak melewati membran disebabkan oleh partikel yang tidak melewati membran hanya bergantung pada pengadukan konstan saja. Pengadukan konstan akan membentuk partikel di mana ukurannya bergantung besarnya konsentrasi umpan. Setelah menggunakan membran, partikel yang sebelumnya telah diaduk semakin terseleksi sehingga partikel memiliki ukuran yang tidak jauh berbeda dengan pori membran. Dengan menggunakan membran, ukuran partikel emulsi yang dihasilkan lebih kecil yaitu berkisar antara 2 – 28 μm dan distribusi ukuran partikel lebih homogen. Semakin kecil partikel emulsi kemungkinan kontak partikel sejenis semakin kecil. Hal ini berarti emulsi menjadi lebih stabil. Membran yang digunakan dalam percobaan ini adalah membran logam dengan ukuran pori 28 μm .

4.2. Pengaruh konsentrasi umpan terhadap ukuran dan distribusi partikel emulsi minyak dalam air

Perbedaan ukuran partikel minyak dalam emulsi minyak dalam air dapat dipengaruhi oleh kecepatan pengadukan dan konsentrasi umpan. Oleh sebab itu pada kecepatan pengadukan konstan, perbedaan konsentrasi umpan akan mempengaruhi perbedaan ukuran dalam umpan juga. Seperti terlihat pada gambar di bawah ini,

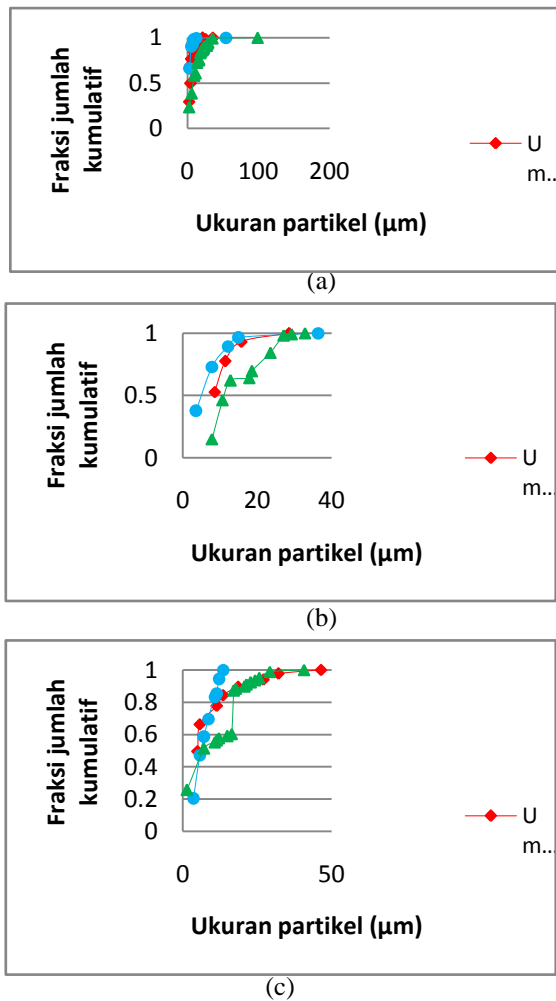


Gambar 3. Distribusi partikel pada emulsi minyak dalam air dengan konsentrasi minyak, (a) 10% berat, (b) 15% berat, dan (c) 20% berat

Dari gambar 3 terlihat bahwa semakin besar konsentrasi umpan maka ukuran partikel semakin besar pula serta jumlah partikel semakin banyak seperti pada gambar 3. Ukuran partikel yang besar mempunyai gaya tarik dan kekuatan mekanik antar partikel besar sehingga partikel cenderung menyukai partikel sejenisnya. Hal ini tidak baik untuk kestabilan emulsi. Dari ketiga konsentrasi di atas, konsentrasi 10% memiliki ukuran partikel yang cukup homogen dan stabil untuk emulsi. Untuk konsentrasi 15% distribusi ukuran partikel tidak merata dilihat dari jumlahnya pada gambar mikroskop. Sedangkan konsentrasi 20% partikel homogen tetapi ukuran partikel terlalu besar yang dikhawatirkan akan mudah berinteraksi dengan partikel sejenisnya membentuk partikel dengan ukuran yg lebih besar lagi.

Selain itu dapat dilihat bahwa ukuran partikel minyak pada permeat dan sisa hampir sama. Ini dapat disebabkan oleh pengambilan sisa sampel minyak yang terlalu dekat dengan membran. Emulsi minyak dalam air tanpa menggunakan surfaktan membuat fase minyak dan air semakin cepat memisah. Minyak yang berada di dekat membran merupakan minyak yang berasal dari bagian kaya dengan air. Ukuran partikel minyak dalam fase air ini sangat kecil dibanding ukuran partikel minyak dalam fasa minyak yang berada di atas fase air. Selain itu, ukuran partikel minyak dari bagian kaya air lebih kecil dari pori membran sehingga lolos sebagai permeat. Dengan demikian, ukuran partikel pada sisa yang diperoleh hampir sama dengan ukuran partikel pada permeat.

4.3. Pengaruh konsentrasi surfaktan terhadap kestabilan ukuran dan distribusi partikel emulsi minyak dalam air pada konsentrasi 10% berat

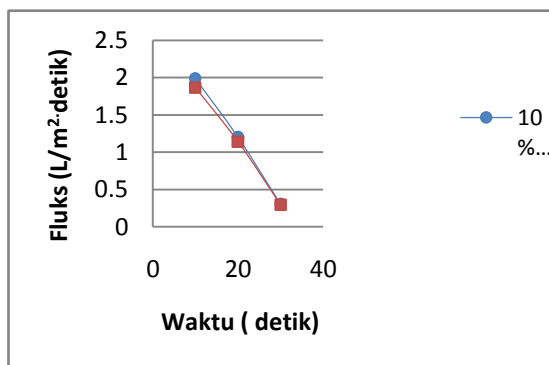


Gambar 4. Distribusi partikel pada emulsi minyak dalam air pada konsentrasi minyak 10% berat, dengan konsentrasi surfaktan;

(a) 1% berat, (b) 2% berat, dan (c) 3% berat

Dalam penelitian ini, dilakukan analisa distribusi ukuran partikel pada umpan dan permeat serta sisa pada konsentrasi emulsi minyak dalam air 10%, serta variasi konsentrasi surfaktan 1%, 2% dan 3% menggunakan mikroskop. Dari perbandingan distribusi ukuran partikel pada umpan, permeat, dan sisa secara keseluruhan dapat dilihat bahwa ukuran partikel pada umpan dan sisa lebih besar dibandingkan permeat. Ini disebabkan setelah melewati membran partikel terdeformasi. Sedangkan pada konsentrasi surfaktan 2% partikel akhir ada yang berukuran besar, ini dikarenakan partikel berkoalesens dengan partikel lainnya. Deformasi ataupun koalesens partikel terjadi akibat ketidakstabilan emulsi. Kestabilan tersebut dipengaruhi oleh lamanya pengadukan, konsentrasi umpan dan surfaktan yang digunakan. Konsentrasi umpan besar menyebabkan gaya tarik antar molekul besar sehingga emulsi tidak stabil. Besarnya surfaktan mempengaruhi ketidakstabilan emulsi. Semakin besar konsentrasi surfaktan maka mampu untuk mengabsorb partikel emulsi tersebut sehingga dapat membentuk lapisan film yang berfungsi menurunkan tegangan antar muka sehingga usaha untuk bergabung dengan partikel sejenis akan terhalang. Sedangkan pengadukan merupakan cara membentuk kestabilan emulsi secara fisik. Lamanya pengadukan akan mempertahankan bentuk ukuran partikel pada pengadukan konstan.

4.4. Analisa fluks terhadap waktu Pengaruh konsentrasi umpan terhadap nilai fluks emulsi minyak dalam air



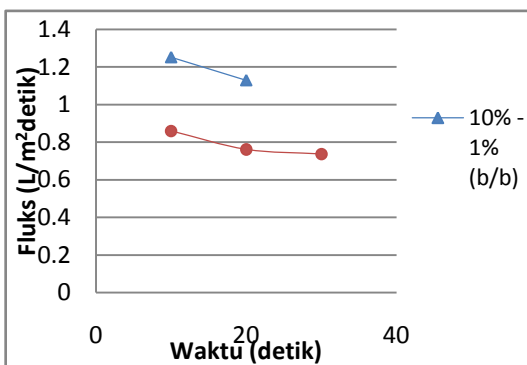
Gambar 5. Pengaruh konsentrasi umpan terhadap nilai fluks emulsi minyak dalam air

Dari gambar 5 di atas dapat dilihat bahwa nilai fluks semakin kecil seiring dengan meningkatnya konsentrasi umpan. Untuk emulsi minyak dalam air nilai fluks yang melewati membran berpori 28 μm pada konsentrasi umpan

10% berkisar 0,31 – 1,99 ($L \cdot m^{-2} \cdot detik^{-1}$), sedangkan konsentrasi umpan 15% berkisar 0,29 – 1,89 ($L \cdot m^{-2} \cdot detik^{-1}$). Hal ini dikarenakan semakin meningkatnya konsentrasi umpan maka partikel emulsinya pun semakin banyak. Dengan semakin banyaknya partikel emulsi ini maka polarisasi konsentrasi semakin cepat terjadi sehingga nilai fluks semakin kecil.

Pada saat awal proses filtrasi belum ada deposit partikel yang berada di permukaan membran. Tetapi, semakin lama semakin banyak partikel minyak yang tertahan di permukaan membran sehingga akan terbentuk polarisasi konsentrasi yang akan menghalangi jalannya permeat melewati membran. Dengan demikian, kenaikan konsentrasi menyebabkan nilai tahanan total filtrasi meningkat terutama tahanan *pore blocking*, adsorpsi dan polarisasi konsentrasi.

Pengaruh konsentrasi surfaktan terhadap nilai fluks emulsi minyak dalam air



Gambar 6. Pengaruh konsentrasi surfaktan terhadap fluks emulsi minyak dalam air dengan konsentrasi minyak 10% (b/b) dengan surfaktan 1% & 2% (b/b)

Jumlah konsentrasi surfaktan juga mempengaruhi nilai fluks. Dari gambar 6 di atas dapat dilihat bahwa nilai fluks semakin kecil dengan meningkatnya konsentrasi surfaktan. Hal ini dikarenakan, dengan semakin besarnya konsentrasi surfaktan emulsi menjadi semakin stabil sehingga emulsi sulit melewati membran karena sulit terdeformasi. Hal ini mengakibatkan terbentuknya lapisan di atas permukaan membran. Emulsi yang tertahan di permukaan membran semakin lama akan membentuk suatu lapisan di permukaan membran yang menyebabkan nilai fluks semakin menurun.

5. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan terlihat bahwa teknologi membran emulsifikasi dapat digunakan untuk menghasilkan produk emulsi dengan ukuran partikel yang kecil dan seragam, sehingga emulsi yang dihasilkan menjadi lebih stabil. Semakin besar konsentrasi

umpan emulsi maka emulsi semakin tidak stabil. Semakin besar konsentrasi surfaktan maka emulsi semakin stabil. Serta semakin besar konsentrasi umpan dan konsentrasi surfaktan maka nilai fluks akan semakin kecil.

Daftar Pustaka

1. Belitz, H.D., Grosch, W., 1987, *Food Chemistry*, Springer Verlag, Germany
2. Katoh, R, Asano, Y., Furuya, A., Sotoyama, K., Tomita, M., 1995, Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system, *Journal of Membrane Science*, 113, issue 1, pp. 131-135.
3. Kosvintsev, S.R., Gasparini, G., Holdich, R.G., 2008, Membrane emulsification : droplet size and uniformity in the absence of surface shear, *Journal of Membrane Science*, 313, issues 1-2, pp. 182-189.
4. Lambricht, U., Schubert, H., 2004, Emulsification using microporus systems, *Journal of Membrane Science*, 257, issues 1-2, pp. 76-84.
5. Nakashima, T., Shimizu, M., Kukizaki, M., 2000, Particle control of emulsion by membrane emulsification and its applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 45, issue 1, pp. 47-56.
6. Rosen, Milton, 1989, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd edition, Wiley Interscience Publication, New York.
7. Schadler, V., Windhab, R.J., 2005, Continuous membrane emulsification by using a membrane system with controlled pore distance, *Desalination*, 189, pp. 130-135.
8. Surh, Jeonghee, Jeong, Y.G., Vladislavljevic, G.T., 2008, On the preparation of lecithin-stabilized oil-in-water emulsions by multi-stage premix membrane emulsification, *Journal of Food Engineering*, 89, issue 2, pp. 164-170.
9. Xu, J.J., Luo, G.S., Chen, G.G., Wang, J.D., 2005, Experimental and theoretical approaches on droplet formation from a micrometer screen hole, *Journal of Membrane Science*, 266, issues 1-2, pp. 121-131.

PENGARUH BERBAGAI BENTUK DAN UKURAN PARTIKEL SOLID AMMONIUM SULPHATE TERHADAP LAJU PENGERINGAN

Raditya Caesaryanto

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya

Salman Al Rasyid

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya

Ali Altway

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya

Kuswandi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya

Margono

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya

Susianto

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Surabaya

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari secara teoritis pengaruh bentuk partikel terhadap laju pengeringan dengan menggunakan model difusi pengeringan isothermal dari partikel-partikel solid. Pada umumnya partikel solid yang dikeringkan mempunyai berbagai bentuk dan ukuran. Dalam penelitian ini digunakan ukuran partikel yang bervariasi: bola dan silinder dengan berbagai ratio tinggi terhadap diameter. Bentuk partikel dinyatakan sebagai sphericity.

Persamaan differential parsial yang menyatakan difusi unsteady state uap air dalam partikel diselesaikan secara analitis dengan menggunakan metode pemisahan variabel dan fasilitas Matlab. Penyelesaian model unsteady-state ini dapat dinyatakan sebagai plot laju pengeringan terhadap kandungan moisture, laju pengeringan versus waktu pengeringan atau kandungan moisture rata-rata didalam partikel versus waktu pengeringan. Dari hasil prediksi simulasi ini dapat disimpulkan bahwa partikel dengan sphericity terkecil, 0.69, yang sesuai dengan partikel bentuk silinder dengan $H/D=1/4$) memberikan laju pengeringan, dinyatakan dalam laju kg air yang menguap per kg solid kering, yang terbesar. Hasil prediksi simulasi cukup dekat dengan data Yliniemi (1999)

Kata kunci: Laju pengeringan, uap air, waktu pengeringan, sphericity .

ABSTRACT

The aim of this work is to study theoretically the effect of particle shape on rate of drying using isothermal drying diffusion model of solid particles. Often solid particles to be dried have various shape and size. Shape are varied in this study: sphere and cylindrical with various heights to diameter ratio. The shape of particles are represented as sphericity.

Partial differential equations describing unsteady state diffusion of moisture in the particles were solved analytically using separation of variable methods under Matlab facility. The solution of unsteady-state modeling could be presented as plots of rate of drying versus moisture content, or moisture content versus drying time. The work conclude that particle with lowest sphericity (cylindrical particle with $H/D=1/4$) gives highest drying rate. The simulation result for spherical particle agrees very well with Yliniemi data (1999)

Key words: Rate of drying, moisture content, drying time, sphericity .

1. Pendahuluan

Laju pengeringan dipengaruhi oleh kondisi udara pengering, bentuk dan ukuran partikel yang dikeringkan. Perpindahan massa terjadi bila terdapat kontak antara solid dan udara pengering. Prosesnya adalah terjadi perpindahan massa dari permukaan partikel kedalam aliran udara pengering. Terdapat tiga periode di ddalam proses pengeringan, yaitu (1) periode pemanasan pendahuluan, (2) periode laju pengeringan konstan dan (3) periode pengeringan falling-rate. Dalam periode pemanasan pendahuluan, suhu solid dan permukaannya lebih rendah dari pada suhu keseimbangan. Dalam periode pertama, suhu solid dan laju pengeringan naik secara cepat, dan berlangsung dalam waktu yang singkat. Dalam periode kedua, prosesnya adalah penguapan massa dari permukaan partikel secara laju pengeringan konstan. Kandungan uap air kritis didapat pada periode transisi antara laju konstan dan dan periode falling rate. Kandungan uap air akan menurun secara linear yang dimulai dari titik kritis ini. Proses pengeringan dipengaruhi baik oleh kondisi luar, misalnya suhu, kecepatan dan humidity udara pengering, dan oleh mekanisme pengeringan di dalam solid. Dalam periode laju konstan maka kondisi luar yang mengontrol laju pengeringan, tetapi dalam periode falling rate maka mekanisme perpindahan uap air di dalam solid yang dominan [Ylienemi, 1999; Strumillo dan Kudra, 1986]. Laju pengeringan pada periode ini sangat dipengaruhi oleh sifat patikel padat seperti porositas, bentuk, ukuran dan sifat higroskopik nya. Penelitian proses pengeringan pada periode ini telah banyak dilakukan oleh peneliti terdahulu (Garside dkk, 1970; Alkpinar dan Dincer, 2005; Haghi, 2001,2003, 2007). Namun kajian mengenai pengaruh bentuk partikel terhadap laju pengeringan belum banyak diulas. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengkaji secara teoritis pengaruh bentuk

partikel terhadap laju pengeringan partikel padat.

2.Pengembangan Model Matematik

Model difusi dari pengeringan partikel padat untuk berbagai bentuk partikel (bentuk bola dan silinder dengan beberapa aspek perbandingan) telah dikembangkan dalam paper ini. Asumsi-asumsi yang kita gunakan dalam pengembangan model sebagai berikut : materialnya adalah homogen dan isotropis pada skala makro, perpindahan dari air bebas dijelaskan dengan hukum Fick, kondisi isothermal, dan kandungan moisture berkesetimbangan pada permukaan.

Pertama kita tinjau model difusi pengeringan untuk partikel silinder dengan perbandingan tinggi dan diameter (H/D) = 4. Dalam kasus ini, difusi moisture dalam partikel diasumsi hanya terjadi kearah radial. Kemudian, neraca massa diferensial moisture dalam partikel kondisi tak steady dapat ditunjukkan pada persamaan (1),

$$\frac{\partial^2 X_p}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial X_p}{\partial r} = \frac{1}{D_e} \frac{\partial X_p}{\partial t} \quad (1)$$

Dengan kondisi awal dan kondisi batas ditunjukkan pada persamaan (2),

$$X_p(r,0) = X_{p0}, \quad X_p(0,t) = finite, \quad X_p(R,t) = X_{pe} \quad (2)$$

Didefinisikan,

$$M = \frac{X_p - X_{pe}}{X_{p0} - X_{pe}} \quad \rho = \frac{r}{R} \quad \theta = \frac{tD_e}{R^2} \quad (3)$$

Didapatkan persamaan (4),

$$\frac{\partial^2 M}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial M}{\partial \rho} = \frac{\partial M}{\partial \theta} \quad (4)$$

Dengan kondisi awal dan kondisi batas ditunjukkan dalam persamaan (5),

$$M(\rho, 0) = 1, \quad M(0, \theta) = \text{finite}, \quad M(1, \theta) = 0 \quad (5)$$

Penyelesaian dari persamaan (4), dengan kondisi awal dan kondisi batas seperti pada persamaan (5) dengan metode pemisahan variabel yang diberikan pada persamaan (6).

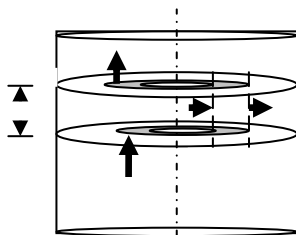
$$M(\rho, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} 2 \frac{1}{\lambda_n J_1(\lambda_n)} J_0(\lambda_n \rho) \exp(-\theta \lambda_n^2) \quad (6)$$

Dimana λ_n 's adalah akar-akar positif dari $J_0(\lambda_n \rho) = 0$. Selanjutnya kadar moisture rata-rata didalam partikel dan laju pengeringan bisa diperoleh dari persamaan (7) dan (8),

$$\frac{\langle X_p \rangle - X_{pi}}{X_{p0} - X_{pi}} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\lambda_n^2 J_1(\lambda_n)} \exp\left(-\frac{D_e t}{R^2} \lambda_n^2\right) \left[J_1(\lambda_n) + \frac{1}{\lambda_n} J_0(\lambda_n) + \frac{1}{\lambda_n^2} \right] \right\} \quad (7)$$

$$-\frac{d\langle X_p \rangle}{dt} = (X_{p0} - X_{pi}) \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{4 D_e \lambda_n^2}{R^2 J_1(\lambda_n)} \left[J_1(\lambda_n) + \frac{1}{\lambda_n} J_0(\lambda_n) + \frac{1}{\lambda_n^2} \right] \exp\left(-\frac{D_e t}{R^2} \lambda_n^2\right) \right\} \quad (8)$$

Kedua, kita tinjau model pengeringan difusi dari partikel padatan silinder dengan perbandingan tinggi dan diameter (H/D) = 1. Dalam kasus ini, difusi dari moisture dalam partikel adalah ke arah radial dan axial (lihat gambar 1). Kemudian, persamaan differensial parsial yang mendeskripsikan proses difusi moisture dalam partikel yang ditunjukkan pada persamaan (9).



Gambar 1, Difusi moisture dalam partikel silinder dengan H/D = 1

$$\frac{\partial^2 X_p}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial X_p}{\partial r} + \frac{\partial^2 X_p}{\partial z^2} = \frac{1}{D_e} \frac{\partial X_p}{\partial t} \quad (9)$$

Beberapa dimensi yang digunakan

$$\frac{X_p - X_{pe}}{X_{p0} - X_{pe}} = M; \quad \rho = \frac{r}{R}; \quad \xi = \frac{z}{L}; \quad \theta = \frac{t D_e}{R^2} \quad (10)$$

Kemudian persamaan (9) dapat ditulis sebagai persamaan (11),

$$\frac{\partial^2 M}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial M}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 M}{\partial \xi^2} = \frac{\partial M}{\partial \theta} \quad (11)$$

Kondisi awal dan kondisi batas dari persamaan (11) ditunjukkan dalam persamaan (12),

$$M(\rho, \xi, 0) = 1, \quad M(0, \xi, \theta) = \text{finite}, \\ M_\xi(\rho, 0, \theta) = 0, \\ M(1, \xi, \theta) = 0, \quad M(\rho, 1, \theta) = 0 \quad (12)$$

Penyelesaian dari persamaan (11) dengan kondisi awal dan kondisi batas yang ditulis pada persamaan (12) ditunjukkan pada persamaan (13)

$$M(\xi, \rho, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} 2 \frac{J_0(\lambda_n \rho)}{\lambda_n J_1(\lambda_n \rho)} \cos\left(\frac{2n-1}{2} \pi \xi\right) \exp\left[-\left\{\left(\frac{2n-1}{4} \pi\right)^2 + \lambda_n^2\right\} \theta\right] \quad (13)$$

Kadar moisture rata-rata didalam partikel dan laju pengeringan bisa diperoleh sebagai berikut,

$$\langle X_p \rangle = (X_{p0} - X_{pi}) \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{2}{\lambda_n J_1(\lambda_n)} \left[J_1(\lambda_n) + \frac{1}{\lambda_n} J_0(\lambda_n) - \frac{1}{\lambda_n^2} \right] \frac{2 \sin\left(\frac{2n-1}{4} \pi\right)}{(2n-1)\pi} \right] \exp\left[-\left\{\left(\frac{2n-1}{4} \pi\right)^2 + \lambda_n^2\right\} \theta\right] \quad (14)$$

$$-\frac{d\langle X_p \rangle}{dt} = (X_{p0} - X_{pi}) \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{2}{\lambda_n J_1(\lambda_n)} \left[J_1(\lambda_n) + \frac{1}{\lambda_n} J_0(\lambda_n) - \frac{1}{\lambda_n^2} \right] \frac{2 \sin\left(\frac{2n-1}{4} \pi\right)}{(2n-1)\pi} \right] \left(\frac{D_e}{R^2}\right) \left\{ \left(\frac{2n-1}{4} \pi\right)^2 + \lambda_n^2 \right\} \exp\left[-\left\{\left(\frac{2n-1}{4} \pi\right)^2 + \lambda_n^2\right\} \theta\right] \quad (15)$$

Ketiga, kami tinjau model difusi pengeringan dari partikel silinder dengan perbandingan H/D = 1/4. Dalam kasus ini, difusi moisture dalam partikel hanya ke arah axial dan ditunjukkan pada persamaan (16).

$$\frac{\partial^2 X_p}{\partial z^2} = \frac{1}{D_e} \frac{\partial X_p}{\partial t} \quad (16)$$

Menggunakan dimensi variable seperti yang sebelumnya, kemudian kita mempunyai persamaan tak berdimensi seperti berikut,

$$\frac{\partial^2 M}{\partial \xi^2} = \frac{\partial M}{\partial \theta} \quad (17)$$

Dengan kondisi awal dan batas seperti berikut,

$$M(\xi, 0) = 1, M_\xi(0, \theta) = 0, M(1, \theta) = 0 \quad (18)$$

Penyelesaian persamaan (17) dengan kondisi awal dan kondisi batas yang telah ditulis pada persamaan (18), sehingga didapatkan persamaan (19).

$$M = \frac{X_p - X_{pi}}{X_{p0} - X_{pi}} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{-4(-1)^n}{(2n-1)\pi} \right] \cos\left(\frac{2n-1}{2}\pi\xi\right) \exp\left(-\frac{2n-1}{2}\pi\right)^2 \theta \quad (19)$$

Kadar moisture rata-rata didalam partikel dan laju pengeringan bisa diperoleh sebagai berikut,

$$\frac{\langle X_p \rangle - X_{pi}}{X_{p0} - X_{pi}} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{-8(-1)^n}{(2n-1)^2\pi^2} \right] \exp\left(-\frac{2n-1}{2}\pi\right)^2 \theta \left[\sin\left(\frac{2n-1}{2}\pi\right) \right] \quad (20)$$

Akhirnya, kami tinjau model pengeringan difusi dari partikel padat bentuk bola dengan asumsi difusi hanya kearah radial yang dijelaskan secara matematis seperti persamaan (21).

$$\frac{\partial X_p}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 X_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X_p}{\partial r} \right) \quad (21)$$

Dengan menggunakan variabel tak berdimensi seperti persamaan (3), kita mempunyai persamaan sebagai berikut,

$$\frac{\partial M}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial^2 M}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial M}{\partial \rho} \right) \quad (22)$$

Dan kondisi awal dan kondisi batas adalah,

$$M(\rho, 0) = 1, M(0, \theta) = finite, M(1, \theta) = 0 \quad (23)$$

Penyelesaian dari persamaan ini sebagai berikut

$$M = \frac{X_{p0} - X_p}{X_{p0} - X_{pi}} = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \exp(-n^2\pi^2\tau) \frac{\sin(n\pi\xi)}{\xi} \quad (24)$$

Kadar moisture rata-rata didalam partikel dan laju pengeringan bisa diperoleh sebagai berikut,

$$\langle X_p \rangle = X_{p0} - (X_{p0} - X_{pi}) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2\pi^2\tau) \quad (25)$$

$$-\frac{d\langle X_p \rangle}{dt} = (X_{p0} - X_{pi}) \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{-8(-1)^n}{(2n-1)^2\pi^2} \right] \left(\frac{2n-1}{2}\pi \right)^2 \left(\frac{D_e}{R^2} \right) \left[\sin\left(\frac{2n-1}{2}\pi\right) \right] \exp\left(-\left(\frac{2n-1}{2}\pi\right)^2 \theta\right) \quad (26)$$

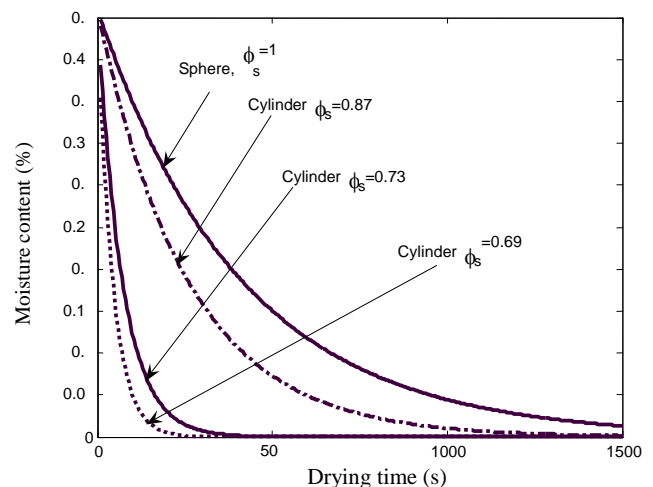
3. Hasil dan pembahasan

Hasil prediksi kandungan moisture rata-rata dalam partikel dan laju pengeringannya dengan berbagai bentuk ditunjukkan dalam gambar 2 sampai dengan gambar 6. Bentuk partikel dianggap sebagai bola pejal yang didefinisikan oleh Wadell pada tahun 1935 sebagai rasio dari luas permukaan dari bola (dengan volume yang sama seperti partikel yang diberikan) dengan luas permukaan dari partikel :

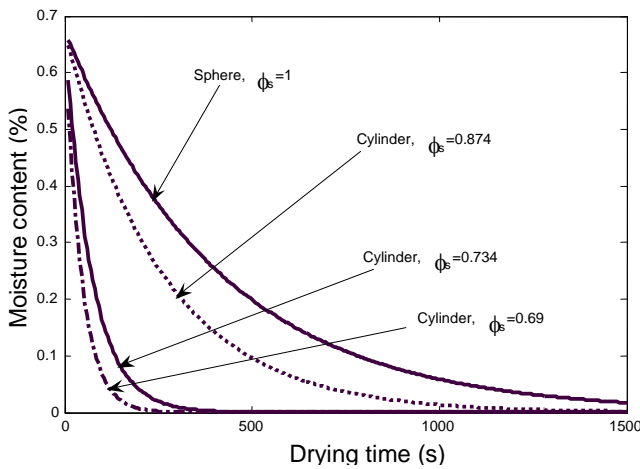
$$\phi_s = \frac{\pi^{\frac{1}{3}} (6V_p)^{\frac{2}{3}}}{A_p} \quad (27)$$

Nilai koefisien difusitas efektif partikel yang digunakan dalam penelitian ini adalah 5×10^{-10} m²/s yang sesuai dengan nilai difusitas efektif partikel pupuk ammonium sulfat yang diperoleh dari penelitian sebelumnya.

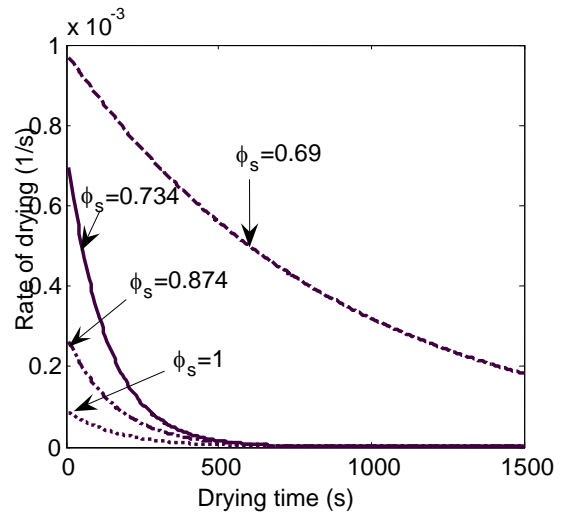
Grafik antara kandungan moisture dengan waktu pengeringan ditunjukkan pada Gb.4 dengan kandungan moisture awal 0.51% dan suhu udara kering 388 K. Kandungan moisture dari partikel bola (sphericity = 0.69) akan menurun secara signifikan dari pada partikel yang lain. Atau, dengan kata lain, laju pengeringan dari partikel silinder dengan sphericity paling rendah (0.69) adalah yang paling besar dibandingkan dengan partikel lain



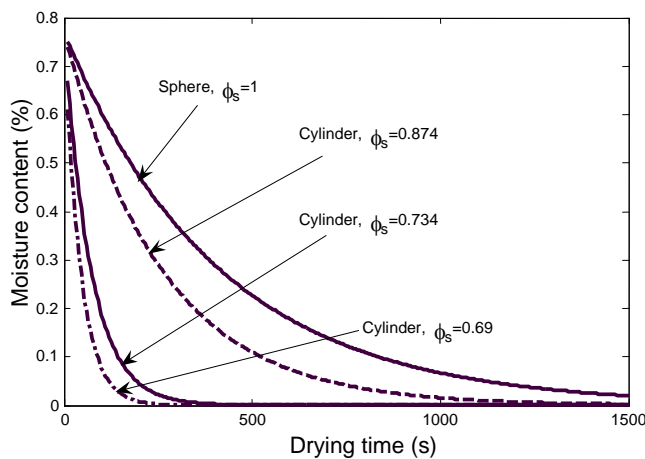
Gb 2. Plot moisture content (%) vs waktu pengeringan (s) dimana temperatur udara pengering dan moisture content awal berturut-turut pada 388 K dan 0,51%.



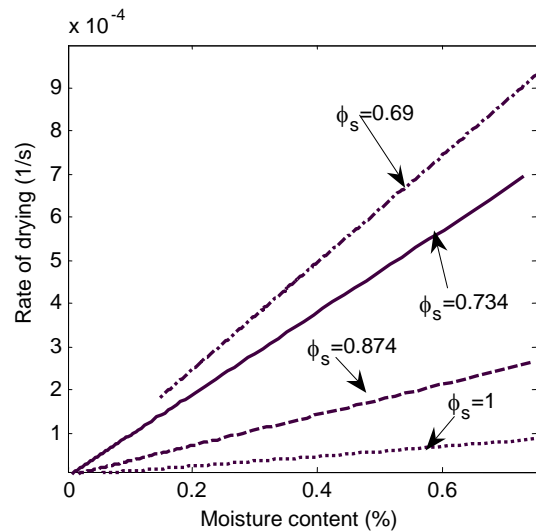
Gib. 3. Plot moisture content (%) vs waktu pengeringan (s) dengan temperatur udara dan moisture content awal berturut-turut pada 388 K dan 0,675%.



Gib.5 Laju pengeringan vs waktu pengeringan dengan variasi sphericity dengan diameter ekuivalen 185 micr meter



Gib. 4. Plot moisture content (%) vs waktu pengeringan (s) dengan temperatur gas dan moisture content awal berturut-turut pada 388 K dan 0,77%.



Gib.6 Laju pengeringan dalam berbagai sphericity dengan diameter ekuivalen 185 micro meter

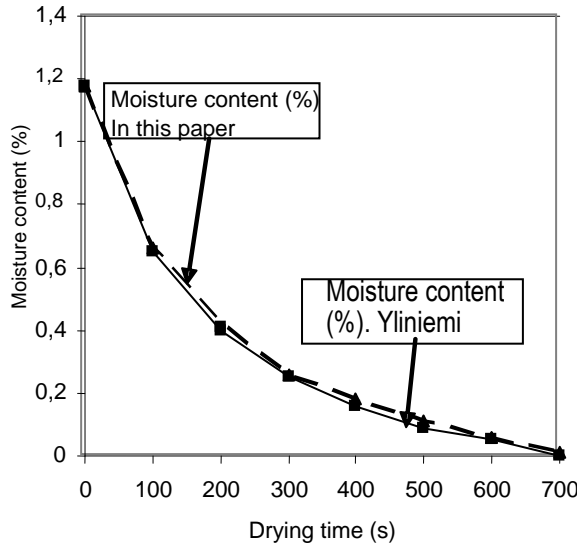
Grafik antara laju pengeringan dengan kandungan *moisture* ditunjukkan pada Gib.5 dan Gib.7 dengan berbagai *sphericity* dan kandungan *moisture* dan suhu berturut - turut 0,51% dan 388K. Laju pengeringan paling rendah ($0,07 \times 10^{-5} \text{ 1/s}$) terdapat pada partikel bola atau memiliki *sphericity* = 1. Laju pengeringan paling tinggi ($3,3 \times 10^{-5} \text{ 1/s}$) adalah dihitung pada partikel slinder dengan *sphericity* 0,69, dimana mempunyai rasio tinggi dan diameter partikel (H/D) adalah $\frac{1}{4}$. Partikel slinder dengan rasio (H/D) 4 dan 1 mempunyai *sphericity* berturut - turut 0,734 dan 0,874. Dimana laju pengeringan dari kedua partikel ini terdapat pada rentang nilai dari partikel bola dan partikel slinder dengan H/D= $\frac{1}{4}$

Kandungan *moisture* mula - mula dari Gib.3 dan Gib.4 adalah 0,675% dan 0,77%. Partikel dengan kandungan *moisture* mula - mula 0,51, 0,675 dan 0,77% dan *sphericity* 0,69 memiliki laju pengeringan yang maksimal, berturut - turut $3,3 \times 10^{-5} \text{ 1/s}$, $5,1 \times 10^{-5} \text{ 1/s}$ dan $7 \times 10^{-5} \text{ 1/s}$. Dengan ini dapat disimpulkan bahwa partikel dengan kandungan *moisture* mula - mula 0,77% memiliki laju pengeringan yang paling besar.

Partikel-partikel (*sphericity* = 0,69) dengan *moisture content* awal sebesar 0,77% akan diturunkan menjadi 0,1% dalam waktu 100 detik. Partikel-partikel lain dengan *sphericity* 0,734; 0,874 dan 1 memerlukan waktu 200, 500 dan 800 detik untuk mencapai *moisture content* akhir sebesar 0,1%. Partikel-partikel dengan

moisture content awal kurang dari 0,77% akan memerlukan waktu pengeringan yang lebih lama untuk mencapai moisture content 0,1%

Hasil prediksi simulasi untuk partikel bentuk bola cukup dekat dengan data Yliniemi (1999) yang ditunjukkan pada Gb. 7 dengan penyimpangan kurang dari 1%.



Gb. 7 Perbandingan hasil prediksi simulasi dengan data Yliniemi

4. Kesimpulan

Pada penelitian ini telah dianalisa secara teoritis pengaruh bentuk partikel terhadap laju pengeringan. Pada analisa teoritis ini digunakan model difusi moisture isothermal dengan anggapan terjadinya kesetimbangan moisture pada permukaan partikel. Bentuk partikel dinyatakan dengan parameter sphericity. Ternyata partikel dengan sphericity terkecil (0.69) yaitu silinder dengan H/D=1/4 memberikan laju pengeringan terbesar. Hasil prediksi simulasi cukup dekat dengan data eksperimen Yliniemi (1999) dengan deviasi kurang dari 1%.

Daftar Simbol

- C_p = konsentrasi moisture dalam partikel, kg /m³
- D_e = Koefisien difusi efektif ,m²/s
- M = Kandungan moisture tidak berdimensi
- R = Jari-jari partikel, m
- R_w = laju pengeringan, 1/ s
- X_p = Moisture content, kg H₂O/kg solid kering
- X_{p0} = Moisture content awal
- X_{pi} = Moisture content berkesetimbangan
- t = waktu, s
- ρ = radius tidak berdimensi
- ξ = panjang tidak berdimensi

ϕ_s = sphericity

θ = waktu tidak berdimensi

Ucapan Terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas dana penelitian dari Program Riset Dasar 2009 dari DP2M DIKTI

Daftar Pustaka

- [1] Akpinar, E.K., and I.Dincer, (2005), "Application of moisture transfer models to solid drying", *Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers*, 219, A3.
- [2] Garside, J. L.W. Lord and R. Reagan, (1970), "The drying of granular fertilizers", *Chemical Engineering Science*, 1970, Vol.25, pp.1133 – 1148.
- [3] Haghi A.K., 2001, "Simultaneous Moisture and Heat Transfer in Porous System", *Journal of Computational and Applied Mechanics*, 2(2), 195 – 243.
- [4] Haghi A.K., 2003, "Diffusion of Heat and Moisture through Textiles", *Int. Journal of Applied Mechanics and Engineering*, 8(2), 233-243
- [5] Haghi A.K. and F.Z. Angiz, 2007, "Heat and Mass Transfer in Thermal Drying of Wool: a Theoretical Approach", *The Proceeding of The 5th Asia-Pacific Drying Conference*, vol.1.
- [6] Strumillo, C. and T. Kudra, 1986, "Drying: Principles, Applications and Design", Gordon and Breach Science Publishers, Montreaux, p. 71.
- [7] Yliniemi, L., (1999), "Advanced Control of a Rotary Dryer", *PhD Thesis*, Department of Process Engineering, University of Oulu, Finland.

PENYISIHAN OKSIGEN TERLARUT DARI AIR MELALUI KONTAKTOR MEMBRAN SERAT BERONGGA DENGAN PROSES VAKUM DAN GAS PENYAPU

Sutrasno Kartohardjono, Immanuel Kharisma dan Peter
Departemen Teknik Kimia – Universitas Indonesia
Kampus Baru UI, Depok 16424

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi proses vakum atau gas penyapu dalam penyisihan oksigen terlarut dari dalam air melalui kontaktor membran serat berongga. Penggunaan proses vakum atau gas penyapu bertujuan untuk menciptakan perbedaan konsentrasi oksigen di fasa cair dan di fasa gas bagi terjadinya perpindahan massa gas oksigen dari fasa cair ke fasa gas melalui serat membran. Pada eksperimen yang dilakukan aliran air berada pada bagian selongsong kontaktor, sementara kondisi vakum atau gas penyapu nitrogen berada pada bagian dalam serat membran. Ada dua studi yang dilakukan dalam penelitian ini yaitu studi perpindahan massa gas oksigen melalui kontaktor membran, dan studi hidrodinamika air yang mengalir di dalam kontaktor. Hasil penelitian memperlihatkan bahwa koefisien perpindahan massa yang terjadi pada kedua proses naik dengan. Begitu pula halnya dengan penurunan tekanan air di dalam kontaktor naik dengan naiknya laju alir air di dalam kontaktor membran.

Kata kunci: Hidrodinamika, koefisien perpindahan massa, kontaktor membran

Abstract

The aims of this study is to evaluate vacuum or sweep gas processes in dissolved oxygen removal from water through hollow fiber membrane contactor. Vacuum and sweep gas are applied to create concentration gradient of oxygen between gas and liquid phases in the contactor for oxygen transfer from liquid phase to the gas phase through membrane fiber. In the experiment, water are pumped through the shell side of the membrane contactor, whilst vacuum or sweep gas are applied in the lumen fiber. There are two studies conducted in the experiment, i.e. mass transfer study of oxygen through membrane contactor, and hydrodynamics study of water flowing in the contactor. Experimental results show that mass transfer coefficients for both vacuum and sweep gas processes increase with increasing water flow rate. The same phenomena also occur for pressure drops, where water pressure drops in the contactors increase with increasing water flow rate in the membrane contactors.

Key words: Hydrodynamics, mass transfer coefficients and membrane contactor.

1. Pendahuluan

Air proses adalah salah satu utilitas yang amat penting yang digunakan dalam industri. Akan tetapi, air proses (*ultra pure water*) pada tekanan 1 atmosfer dan temperatur 25°C masih mengandung kira-kira 8,5 ppm oksigen terlarut, 14,5 ppm nitrogen terlarut, dan gas CO₂ serta beberapa gas lain dalam konsentrasi yang sangat kecil. Sementara itu, ada beberapa industri yang

sangat ketat terhadap batas konsentrasi oksigen terlarut dalam air proses yang akan digunakan sehingga memerlukan air proses (*ultra pure water*) dengan kadar oksigen terlarut yang sangat rendah, seperti industri semikonduktor, farmasi, makanan dan pembangkit listrik. Hal ini dikarenakan oksigen bersifat korosif pada kondisi tertentu, terutama pada kelembaban dan suhu yang tinggi. Selain itu kadar oksigen yang tinggi

dapat menyebabkan pertumbuhan senyawa tertentu pada produk sehingga nilai jual produk menjadi lebih rendah. Dalam industri pembangkit listrik, misalnya, korosi pada boiler atau sistem perpipaan di dalamnya dapat dicegah jika tingkat oksigen terlarut dalam air di bawah 0,5 ppm (mg/L) [1], sedangkan pada industri semikonduktor, konsentrasi oksigen terlarut harus diturunkan hingga ke level ppb (mg/m³) yaitu kurang dari 10 ppb untuk mencegah pembentukan silika oksida (lapisan oksida) dalam sistem *wafers-immersion* [2].

Selama ini proses pemisahan oksigen terlarut dari dalam air dilakukan dalam sebuah kolom konvensional dengan metode *nitrogen sparger*, *oxygen scavengers* dan *vacuum degassifier* dan menggunakan bahan kimia. Metode *nitrogen sparger* mempunyai kelemahan efisiensi operasinya yang rendah dan saturasi air oleh nitrogen. Metode *oxygen scavenger* mempunyai potensi bahaya bagi personel yang besar. Metode *vacuum degassifier* memiliki kelemahan pada sisi investasinya yang mahal untuk membangun tower yang tahan dengan kondisi vakum. Sementara itu metode kimia tidak disukai karena bahaya keracunan dan munculnya spesies kimia lain dalam air yang akan dimurnikan.

Teknologi alternatif yang dapat digunakan untuk mengatasi masalah tersebut adalah teknologi membran. Teknologi membran telah mengalami perkembangan yang sangat pesat sehingga memberikan sumbangan yang sangat besar dalam teknologi separasi dan telah digunakan mulai dari peralatan laboratorium hingga skala industri [3]. Banyak penelitian yang telah dilakukan baik untuk proses penyisihan oksigen terlarut dari dalam air maupun proses oksigenasi air melalui kontakor membran serat berongga, baik menggunakan membran polimer [4], membran tak berpori [1] dan membran komposit [5].

Ada tiga cara yang dapat dilakukan untuk proses penyisihan oksigen terlarut dari dalam air melalui kontakor membran serat berongga yaitu dengan cara vakum, gas penyapu dan kombinasi kedua cara tersebut. Pada penelitian ini proses penyisihan oksigen terlarut dari dalam air melalui kontakor membran serat berongga dilakukan dengan cara vakum dan gas penyapu. Penelitian ini bertujuan untuk melihat efektivitas proses penyisihan oksigen terlarut dari dalam air melalui kontakor membran serat berongga dengan metode vakum dan gas penyapu.

Ada dua studi yang dikerjakan dalam penelitian ini yaitu studi perpindahan massa dan studi hidrodinamika air di dalam kontakor membran serat berongga. Pada studi perpindahan massa akan dilihat pengaruh laju alir air dan jumlah serat yang terdapat di dalam kontakor membran terhadap koefisien perpindahan massa yang terjadi di dalamnya. Sementara itu pada studi hidrodinamika akan dilihat pengaruh laju alir air dan jumlah serat yang terdapat di dalam kontakor membran terhadap penurunan tekanan air yang terjadi serta faktor friksi di dalam kontakor membran.

2. Teori Dasar

Proses yang melibatkan kontak gas-cair di dalam industri gas dan petrokimia selama beberapa dekade belakangan ini biasanya dilakukan di dalam kolom absorpsi [6]. Sementara teknologi membran dapat digunakan sebagai teknologi alternatif untuk proses tersebut. Absorpsi atau pemisahan gas dari atau ke cairan melalui kontakor membran dapat digambarkan sebagai ekstraksi fasa gas dengan atau dari cairan [7]. Perbedaan konsentrasi gas di antara fasa gas dan fasa cair memberikan gaya penggerak untuk perpindahan secara difusi melalui membran tersebut. Untuk mencegah bercampurnya fasa gas dan fasa cair dan secara simultan membolehkan perpindahan komponen yang mudah menguap di dalam kontakor membran, digunakan dua tipe membran yaitu membran berpori mikro dan membran tak berpori. Membran berpori mikro mengandung pori yang berukuran 0.1 – 10 µm, sementara untuk membran tak berpori ukuran porinya lebih kecil dari 50 Å [8].

Dalam banyak proses membran, pemilihan membran didasarkan pada ukuran pori dari pada materialnya. Akan tetapi untuk absorpsi dan penghilangan gas dengan atau dari cairan di dalam kontakor membran gas-cair sifat ini kuranglah memadai. Interaksi gas dan cairan merupakan parameter yang penting dalam proses kontak sehingga hidrofobisitas dari material membran perlu diketahui pula. Kontakor membran serat berongga telah diverifikasi oleh beberapa peneliti dalam rentang aplikasi yang luas seperti dalam absorpsi atau penghilangan gas ke atau dari cairan. Pada membran hidrofobik berpori mikro, pori membran terisi oleh gas sehingga tahanan perpindahan massa di membran dapat diabaikan terhadap tahanan perpindahan massa keseluruhan di dalam kontakor [9]. Jika menggunakan

membran hidrofobik, maka bahan membran dapat berupa politetrafluoroetilen (PTFE), polietilen (PE), maupun polipropilen (PP) dimana membran tidak menyerap air. Bagian membran berpori akan diisi dengan fasa gas. Cairan akan dicegah membasahi membran karena tekanan dari cairan tidak akan melebihi tekanan dari membran.

Perpindahan massa oksigen terlarut dari dalam air pada sisi selongsong ke bagian dalam serat membran pada kontakor membran serat berongga melibatkan tiga langkah yaitu: perpindahan oksigen terlarut dari dalam air ke permukaan luar serat membran, difusi oksigen melalui membran, dan difusi oksigen ke aliran gas. Gaya penggerak bagi terjadinya proses perpindahan tadi adalah gradien konsentrasi oksigen di fasa air dan di fasa gas. Ada tiga seri tahanan yang akan menentukan perpindahan gas di membran yang tersusun oleh tahanan perpindahan massa di fasa cair ($1/k_L$), di membran ($1/k_m$) dan di fasa gas ($1/Hk_G$). Penjumlahan dari ketiga tahanan perpindahan massa ini merupakan tahanan keseluruhan untuk perpindahan gas di dalam sistem kontakor membran yang berhubungan dengan koefisien perpindahan massa yang diekspresikan dalam Persamaan (1):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{Hk_G} \quad (1)$$

Karena tahanan perpindahan masa di fasa gas dan di pori membran yang juga terisi oleh gas dapat diabaikan, maka difusi oksigen di fasa cair menjadi langkah yang menentukan laju perpindahan massanya dan Persamaan (1) dapat disederhanakan menjadi Persamaan (2),

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_L} \quad (2)$$

Umumnya koefisien perpindahan untuk peralatan kontak termasuk kontakor membran dapat dinyatakan dalam bentuk Persamaan (3).

$$Sh \propto Re^\alpha Sc^\beta f(\text{geometry}) \quad (3)$$

Sh , Re dan Sc , yang merupakan bilangan tak berdimensi, adalah bilangan-bilangan Sherwood, Reynolds dan Schmidt, sementara f (*geometry*) adalah fungsi geometri kontakor membran seperti fraksi kepadatan serat membran di dalam kontakor. Bilangan-bilangan Sherwood, Reynolds dan Schmidt didefinisikan sebagai:

$$Sh = k_L \frac{d_e}{D} \quad (4)$$

$$Re = \frac{\rho v d_e}{\mu} \quad (5)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (6)$$

d_e adalah diameter ekivalen dari kontakor membran dan didefinisikan sebagai,

$$d_e = \frac{d_p^2 - n d_f^2}{d_p + n d_f} \quad (7)$$

Eksponen bilangan Reynolds, α , pada Persamaan (3) merupakan indikasi rejim perpindahan massa, dimana semakin besar nilai α rejim perpindahan massanya semakin turbulen. Misalnya untuk perpindahan masa di daerah laminer nilai $\alpha = 0,3 - 0,4$. Sementara untuk daerah turbulen nilainya mendekati 0,8 hingga 1 [10].

Kehilangan energi karena friksi yang terjadi di dalam kontakor membran untuk cairan yang mengalir pada sisi selongsong dapat dihitung dengan cara biasa dengan mempertimbangkan diameter ekivalen kontakor. Ada beberapa mekanisme kehilangan energi bagi cairan yang mengalir pada bagian selongsong di dalam kontakor membran yaitu kehilangan energi [5]:

- karena friksi antara cairan dan serat membran
- karena friksi antara cairan dengan dinding kontakor
- karena friksi antara cairan dengan masukan dan keluaran kontakor
- karena ekspansi dan kontraksi.

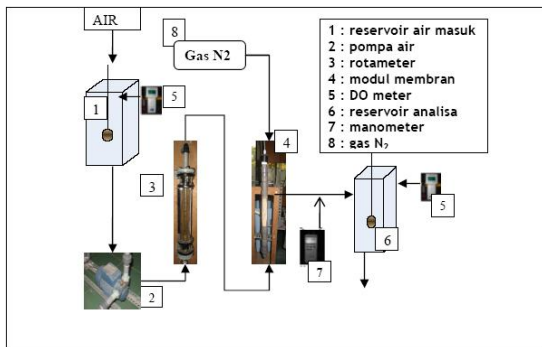
Faktor friksi cairan yang mengalir di dalam kontakor membran melalui bagian selongsong dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$f = \frac{\Delta P d_e}{2l \rho v^2} \quad (8)$$

3. Metodologi

Serat membran yang digunakan pada penelitian ini adalah serat yang berbahan

polipropilena. Pada penelitian metoda vakum digunakan serat membran polipropilena berdiameter 0,065 cm, kontakornya berdiameter 1,4 cm dengan variasi jumlah serat dari 19 hingga 140. Sementara itu pada penelitian metoda gas penyapu juga menggunakan membran polipropilena tapi berdiameter 0,2 cm, kontakornya berdiameter 2,5 cm dan variasi jumlah serat 30, 40 dan 50 buah. Diagram skematik dari eksperimen yang dilakukan pada penelitian ini diperlihatkan pada Gambar 1. Pada metode gas penyapu digunakan gas N_2 sebagai gas penyapunya.



Gambar 1. Skema susunan peralatan eksperimen

4. Hasil dan Pembahasan

Hasil kedua penelitian tersebut yang menyangkut koefisien perpindahan massa yang terjadi di dalam kontaktor membran diperlihatkan pada Gambar 2. Kedua penelitian tersebut dilakukan pada daerah laju alir pelarut yang sama yaitu antara 100 hingga 300 liter per jam, namun karena metoda vakum memiliki diameter kontaktor yang lebih rendah, maka akan memberikan laju alir linear pelarut yang lebih tinggi dibandingkan metoda gas penyapu. Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, kedua metoda tersebut memberikan tren yang sama, yaitu seperti yang diharapkan, koefisien perpindahan massa naik dengan naiknya laju alir pelarut di dalam kontaktor. Fakta yang menarik dari kedua metoda tersebut adalah akan memberikan nilai koefisien perpindahan massa yang mirip apabila dilakukan ekstrapolasi untuk menentukan nilainya pada daerah laju alir yang lebih besar untuk metoda gas penyapu dan daerah laju alir yang lebih kecil untuk metoda vakum. Ini berarti bahwa kedua metoda yang dilakukan memberikan gaya penggerak yang besarnya relatif sama bagi terjadinya proses perpindahan massa gas oksigen terlarut dari air ke fasa gas di dalam

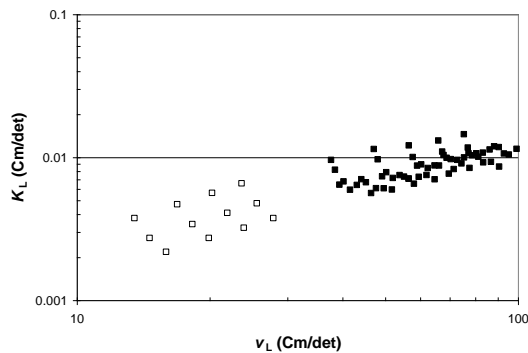
serat membran. Seperti diketahui bahwa besarnya gaya penggerak pada kedua metoda adalah perbedaan konsentrasi oksigen di fasa cair dan di fasa gas di dalam serat membran. Besarnya konsentrasi oksigen di dalam fasa cair sudah tetap sehingga untuk memperbesar gaya penggerak maka konsentrasi oksigen di fasa gas di dalam serat membran harus dibuat serendah mungkin, yaitu dengan cara memberikan tekanan vakum atau mengalirkan gas penyapu di dalam serat membran. Apabila besarnya gaya penggerak relatif sama, maka tingkat konsentrasi gas oksigen di dalam serat membran memiliki nilai yang relatif sama, baik dengan memberikan tekanan vakum ataupun mengalirkan gas penyapu di dalam serat membran.

Kedua metoda juga memberikan tren koefisien perpindahan massa yang sama, yaitu turun dengan naiknya fraksi kepadatan membran di dalam kontaktor untuk laju alir air yang sama. Semakin rendah fraksi kepadatan membran di dalam kontaktor semakin baik kontak yang terjadi antara serat dengan air karena pergerakan serat di dalam kontaktor juga semakin dinamis. Efek ini dikenal sebagai *renewal effect* yang dapat menyebabkan peningkatan koefisien perpindahan massa di dalam kontaktor membran serat berongga [11]. Fenomena ini menjelaskan bahwa pada kontaktor dengan fraksi kepadatan membran rendah maka aliran transversal dan *surface renewal effect* lebih berpengaruh terhadap kemampuan perpindahan massa, sementara pada fraksi kepadatan membran yang tinggi efek *channelling* lebih dominan. Dari sudut pandang yang lain, ketergantungan geometri dari profil lapisan interfasa dapat juga meningkatkan koefisien perpindahan massa dari kontaktor dengan fraksi kepadatan membran yang lebih rendah. Kenaikan ini berbanding langsung dengan kondisi lapisan perpindahan massa dimana lapisan tahanan perpindahan massanya jadi semakin tipis dengan naiknya derajat kurvatur, semisal turunnya diameter luar serat dengan kondisi lainnya yang tetap.

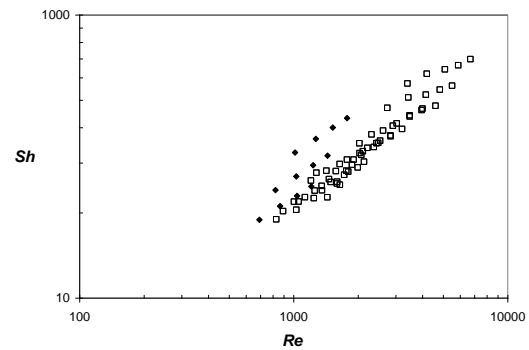
Untuk melihat ketergantungan koefisien perpindahan massa terhadap parameter proses maka korelasi perpindahan massa lebih disukai dinyatakan dalam bilangan Sherwood Sh , sebagai fungsi bilangan Reynolds Re . Gambar 3 memperlihatkan variasi nilai Sh pada berbagai Re untuk metoda vakum dan gas penyapu. Seperti halnya dengan koefisien perpindahan massa, bilangan Sherwood naik dengan naiknya laju alir

pelarut yang dalam hal ini diwakili oleh bilangan Reynolds.

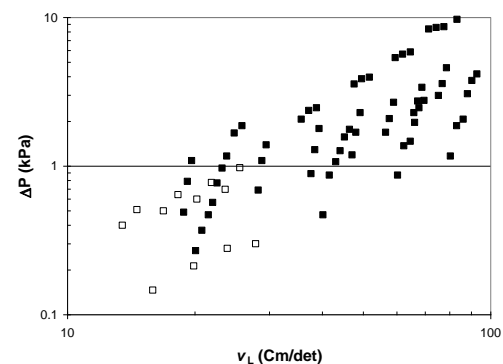
Hasil kedua penelitian yang menyangkut penurunan tekanan cairan yang terjadi di dalam kontaktor membran diperlihatkan pada Gambar 4. Kedua penelitian tersebut dilakukan pada daerah laju alir pelarut yang sama yaitu antara 100 hingga 300 liter per jam, namun karena metoda vakum memiliki diameter kontaktor yang lebih rendah, maka akan memberikan laju alir linear pelarut yang lebih tinggi dibandingkan metoda gas penyapu, sehingga menghasilkan bilangan Reynolds yang lebih rendah juga. Penurunan tekanan diplot terhadap bilangan Reynolds seperti pada Gambar (4) untuk melihat efek aliran terhadap penurunan tekanan air yang mengalir di dalam kontaktor membran serat berongga. Penurunan tekanan air yang mengalir di dalam kontaktor naik dengan naiknya laju alir air di dalam kontaktor membran.



Gambar 2. Variasi koefisien perpindahan massa K_L , dan laju alir linear pelarut v_L , untuk pemisahan oksigen terlarut dari air melalui kontaktor membran serat berongga dengan metoda vakum (■) dan gas penyapu (□).



Gambar 3. Variasi bilangan Sherwood Sh , dan bilangan Reynolds Re , untuk pemisahan oksigen terlarut dari air melalui kontaktor membran serat berongga dengan metoda vakum (■) dan gas penyapu (□).



Gambar 4. Variasi penurunan tekanan air, ΔP , terhadap bilangan Reynolds, Re , untuk pemisahan oksigen terlarut dari air melalui kontaktor membran serat berongga dengan metoda vakum (■) dan gas penyapu (□).

5. Kesimpulan

Eksperimen telah dilakukan untuk memisahkan oksigen terlarut dari air melalui kontaktor membran serat berongga menggunakan metode vakum dan metode gas penyapu. Hasil eksperimen memperlihatkan bahwa koefisien perpindahan massa oksigen melalui serat membran naik dengan naiknya laju alir air di dalam kontaktor. Demikian pula halnya dengan penurunan tekanan air yang melewati kontaktor membran naik baik dengan naiknya laju alir air di dalam kontaktor.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Jajat Sudrajat dan Wanizal yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian ini terutama pada pemasangan peralatan eksperimen.

Daftar Simbol

- d_e = diameter ekivalen kontaktor, m
 df = diameter serat membran, m
 dk = diameter selongsong kontaktor, m
 D = koefisien difusivitas oksigen di dalam air, m^2/det
 f = faktor friksi,
 k_L = koefisien perpindahan massa, m/det
 l = panjang kontaktor, m
 n = jumlah serat membran di dalam kontaktor
 Re = bilangan Reynolds
 Sc = bilangan Schmidt
 Sh = bilangan Sherwood
 v_L = kecepatan linear air, m/det
 ρ = densitas air, kg/m^3
 ν = viskositas kinematik, m^2/det .

Daftar Pustaka

- [1] Ito, A., Yamagiwa, K., Tamura, M., and Furusawa, M., (1998), "Removal of dissolved oxygen using non-porous hollow-fibre membranes", *Journal of Membrane Science*, 145, hal. 111-117.
- [2] Li, K., Chua, I., Ng, W.J., Teo, W.K., (1995), "Removal of dissolved oxygen in ultra pure water production using a membrane reactor", *Chemical Engineering Science*, 50(22), hal. 3547-3556.
- [3] Jesus Bujedo, Paul A. Peterson, 1997. Removing Dissolved Oxygen from Ultra Pure Water, Semiconductor International, <http://www.liqui-cel.com/uploads/documents/> 2009.
- [4] Das, A., Abou-Nemeh, I., Chandra, S., and Sirkar, K.K., (1998), "Membrane moderated stripping process for removing VOCs from water in a composite hollow fibre module", *Journal of Membrane Science*, 148, hal. 257-271.
- [5] Ahmed, T., Semmens, M.J., and Voss, M.A., (2004), "Oxygen transfer characteristics of hollow-fiber, composite membranes", *Advances in Environmental Research*, 8, hal. 637-646.
- [6] Mavroudi, M., Kaldis, S.P., and Sakellariopoulos, G.P., (2003), "Reduction of CO₂ emissions by a membrane contacting process", *Fuel*, 82 (15-17), hal. 2153-2159.
- [7] Sirkar, K.K., (1992), "Other new membrane processes", in W.S.W. Ho and K.K. Sirkar (Eds.). *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, 885-899.
- [8] Mulder, M., (1991), "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht – Netherlands.
- [9] Mavroudi, M., Kaldis, S.P., and Sakellariopoulos, G.P., (2006), "A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes", *Journal of Membrane Science*, 272 (1-2), 103-115.
- [10] Costello, M.J., Fane, A.G., Hogan, P.A., Schofield, R.W., (1993), "The effect of shell side hydrodynamics on the performance of axial flow hollow fiber modules", *Journal of Membrane Science*, 80, 1-11.
- [11] Lipnizki, F., and Field, R.W., (2001), "Mass transfer performance for hollow fibre modules with shell-side axial feed flow: using an engineering approach to develop a framework", *Journal of Membrane Science*, 193, 195-208.

PERPINDAHAN MASSA PADA EKSTRAKSI ASBUTON DENGAN PELARUT KEROSIN

Indah Dwinurwulan , Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Diana Puspasari Ongkokusumo, Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Halimi , Program Studi Teknik Sipil, Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Ali Altway, Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Kusno Budhikarjono, Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Susianto , Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

ABSTRAK

Kebutuhan aspal untuk pemeliharaan dan pembangunan jalan yang semakin lama semakin meningkat, tidak diimbangi dengan produksi aspal minyak di Indonesia. Padahal di pulau Buton, Sulawesi Tenggara, terdapat aspal alam yang dikenal dengan asbuton. Sayangnya asbuton di Indonesia ini belum optimal pemanfaatannya. Selama ini teknologi yang digunakan untuk mengolah asbuton menjadi suatu campuran aspal yang berkualitas kurang efisien, dan relatif sulit pada pelaksanaannya. Untuk itu berbagai penelitian dikembangkan untuk mendapatkan asbuton murni yang dilakukan dengan cara pemisahan (ekstraksi) aspal murni dari asbuton yang selanjutnya dapat digunakan sebagaimana aspal minyak.

Asbuton berupa lapisan-lapisan yang terdiri dari aspal dan butiran mineral yang sudah menyatu. Untuk mendapatkan aspal murni dari asbuton ini, dapat dilakukan dengan cara ekstraksi. Prinsip pembuatan asbuton murni ini adalah asbuton diekstraksi dengan menggunakan proses dan bahan tertentu sehingga mineralnya terpisah dari aspalnya. Selanjutnya cairan yang masih mengandung aspal tersebut diuapkan sehingga yang tersisa adalah aspalnya saja yang disebut asbuton murni (bitumen).

Penelitian ekstraksi asbuton ini menggunakan pelarut kerosin yang dicampurkan ke dalam asbuton dalam tangki leaching. Secara berkala sesuai variabel yang ditetapkan dilakukan pengambilan sampel campuran asbuton-kerosin untuk dianalisa. Analisa yang akan dilakukan meliputi analisa asbuton untuk mengetahui densitas partikel dan analisa ekstrak asbuton untuk mengetahui densitas dan viskositas larutan ekstrak serta mengetahui konsentrasi bitumen tiap-tiap variabel sehingga hasil analisa dapat dipakai dalam menentukan koefisien perpindahan massa.

*Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa konsentrasi bitumen dalam kerosin dan yield mengalami kenaikan untuk ukuran partikel dari -8+18 mesh ke -18+20 mesh, akan tetapi turun untuk ukuran partikel dari -18+20 mesh ke -20+30 mesh. Koefisien perpindahan massa mengalami kenaikan dengan bertambah besarnya ukuran partikel dan dengan naiknya kecepatan putar pengadukan. Koefisien perpindahan massa sebanding dengan $D_p^{1,907} N^{0,816}$ **Kata kunci : Asbuton, ekstraksi, koefisien perpindahan massa***

ABSTRACT

Requirement of asphalt for conservancy and development of road which increase continually is not balanced with the production of oil asphalt in Indonesia. Whereas in Buton Island, South-East Sulawesi, there are asphalt rock named asbuton. Unfortunately, asbuton in Indonesia has not been exploited optimally. Nowadays, the technology that has been used for processing of asbuton became an asphalt mixture with high quality is not efficient and is difficult in its application. Because of that various researches was developed to separate asphalt bitumen from asbuton by extraction process.

Asbuton in the form of layer consist of the asphalt and mineral that has been integrated. To get the pure asphalt from asbuton, can be done by extraction. The principal of purification of asbuton is asbuton

extraction by using specified solvent and then the mineral can be separated from asphalt. Furthermore solution that still contain the solvent was evaporated so that the liquid remained is just asphalt (bitumen).

Extraction of asbuton experiment used kerosene solvent in leaching tank. Periodically a sample was taken to analyze the bitumen content and to determine density and viscosity of liquid and density of particle. The mass transfer coefficient can be determined from this data. In this research extraction time was varied 20,30, 40, 50, 60 minutes, particle diameter was varied -8+18, -18+20, -20+30 mesh, and the speed of turbine was varied 330, 450, 600 rpm.

The result indicate that the bitumen concentration in kerosene and yield increase for particle size from -8+18 mesh to -18+20 mesh, but it decrease for particle size from -18+20 mesh to -20+30 mesh. Mass transfer coefficient increase with increasing the particle size and increasing the turbine impeller rotation speed. The value of mass transfer coefficient is proportional to $D_p^{1,907} N^{0,816}$.

Keyword : *asbuton, mass transfer coefficient, extraction*

PENDAHULUAN

Kebutuhan aspal untuk pembangunan dan pemeliharaan jalan di Indonesia adalah sekitar 1,2 juta ton per tahun, sedangkan produksi aspal minyak di Indonesia hanya sekitar 650.000 ton per tahun. Sementara itu, di Pulau Buton, Provinsi Sulawesi Tenggara, Indonesia, terdapat aspal alam yang dikenal dengan asbuton (aspal batu Buton).

Dalam asbuton ini aspal dan mineral sudah bercampur menjadi satu kesatuan dengan kandungan aspal (bitumen) sekitar 15% - 30% dan mineral sekitar 85% - 70%. Deposit asbuton diperkirakan antara 200 juta ton sampai 600 juta ton (Affandi, 2006, 2007). Bila asbuton yang bisa diekstrak 20%-nya atau 120 juta ton maka dapat memenuhi kebutuhan aspal selama 100 tahun. Sayangnya asbuton di Indonesia ini belum optimal pemanfaatannya.

Selama ini teknologi yang digunakan untuk mengolah asbuton menjadi suatu campuran aspal yang berkualitas belum sepenuhnya memenuhi kebutuhan beban lalu lintas, kurang efisien, dan relatif sulit pada pelaksanaannya. Hingga saat ini pengolahan asbuton yang dapat memenuhi persyaratan-persyaratan tersebut belum ditemukan, dan penelitian-penelitian lanjutan tentang karakteristik asbuton dan tentang cara pengolahan yang baik yang dapat menaikkan kualitas asbuton masih dilakukan. (Nurkamal dan Nefra, 2005)

Penelitian yang telah dilakukan oleh Dairi (1992) menunjukkan bahwa waktu yang diperlukan agar bahan peremaja bisa masuk ke dalam butiran asbuton adalah 254 hari, karena itu Purwadi (1998) menyarankan untuk menggunakan bahan peremaja yang lebih encer lagi sehingga lebih mudah masuk ke dalam butiran asbuton serta melunakkan aspal yang ada didalamnya. Penelitian yang dilakukan oleh Zamhari yang disampaikan oleh Purwadi (1998), dimana butiran asbuton dicampur dengan kerosin dengan perbandingan 67% asbuton dan 33% kerosin, yang diaduk selama 1 jam pada temperatur 90°C, menunjukkan hanya sekitar

60% aspal yang bisa keluar dari butiran tersebut. Hal ini membuktikan bahwa memobilisir bitumen yang ada dalam butiran asbuton sangat sulit. (Affandi, 2006)

Penelitian-penelitian diatas hanya membahas pemakaian asbuton sebagai campuran aspal minyak yang ternyata belum efektif. Untuk mengatasi berbagai kendala tersebut maka pengembangan produk asbuton selanjutnya ditujukan pada peningkatan efektifitas asbuton baik dari segi efektifitas fungsi bitumen dalam campuran beraspal maupun efektifitas jumlah penggunaan kadar aspal yang ada dalam produk asbuton tersebut.

Untuk itu berbagai penelitian dikembangkan untuk mendapatkan asbuton murni yang dilakukan dengan cara pemisahan (ekstraksi) aspal murni dari asbuton yang selanjutnya dapat digunakan sebagaimana aspal minyak. Beberapa peneliti telah mempelajari kemungkinan ini.

Affandi (2006) menjabarkan prinsip pembuatan asbuton murni (asbuton hasil proses ekstraksi). Bahan dasar asbuton diekstraksi dengan menggunakan proses dan bahan tertentu sehingga mineralnya terpisah dari aspalnya. Selanjutnya mineralnya dikeluarkan sedemikian rupa sampai kadar mineralnya lebih kecil dari satu persen, dan kemudian cairan yang masih mengandung aspal tersebut didestilasi sedemikian rupa sampai bahan cairan tersebut menguap dan yang tersisa adalah aspalnya saja yang disebut asbuton murni. Dengan demikian asbuton murni ini akan lebih efektif dalam penggunaannya, karena asbuton murni ini semuanya terdiri dari aspal saja (kandungan mineralnya lebih kecil dari satu persen) dan dapat menyelimuti agregat dengan lebih mudah dan merata, sebagaimana yang diharapkan dalam suatu campuran beraspal. Selain itu asbuton murni ini lebih efisien dari segi pengangkutannya karena tidak mengangkut mineralnya lagi seperti pada produk asbuton butir yang masih mengandung mineral sebesar 80%.

Purwono dkk (2003) telah mempelajari pengaruh ukuran butir, waktu ekstraksi, dan

kecepatan putar pengaduk terhadap koefisien perpindahan massa pada proses ekstraksi *multistage cross current* aspal Kabungka dengan pelarut n-heksan (C₆H₁₄), sehingga diperoleh korelasi empiris koefisien perpindahan massa terhadap variabel-variabel yang berpengaruh dalam bentuk hubungan tak berdimensi. Hasil yang diperoleh dari penelitian ini adalah koefisien perpindahan massa semakin besar dengan bertambah besarnya ukuran butir aspal. Hal ini berlawanan dengan teori. Selain itu diperoleh hasil koefisien perpindahan massa semakin besar dengan bertambah besarnya kecepatan pengadukan.

Novia (2001) melakukan penelitian ekstraksi asbuton, tetapi hasilnya belum begitu menggembirakan, karena perolehannya masih rendah. Hal ini disebabkan oleh tingginya viskositas dari aspal sehingga menghambat proses pengambilan aspal apabila dilakukan secara berlawanan arah.

Aris (1997), membandingkan sifat-sifat fisis aspal hasil ekstraksi aspal Buton Kabungka A dengan Kabungka B yang diekstraksi dengan pelarut karbon tetraklorida (CCl₄) dan pelarut naphta. Dari hasil penelitian diperoleh bahwa sifat ekstrak aspal Buton Kabungka A dan Kabungka B yang diekstraksi menggunakan CCl₄ memiliki sifat penetrasi rendah, daktilitas rendah dan titik lunak tinggi, sedangkan yang menggunakan naphta mempunyai sifat sebaliknya.

Hardjono (1996), melakukan penelitian yang hampir sama dengan Aris, yaitu mempelajari sifat-sifat bitumen ekstrak aspal Buton Kabungka A dan Kabungka B yang diperoleh dengan jalan ekstraksi dengan menggunakan pelarut karbon tetraklorida (CCl₄). Ekstraksi dilakukan dengan menggunakan ekstraktor *sokhlet*, sedangkan bitumen ekstrak dipisahkan dari larutannya dengan jalan destilasi hampa. Setelah dibandingkan dengan spesifikasi aspal keras yang berlaku di Indonesia, ternyata kedua bitumen ekstrak tersebut hanya memenuhi sebagian saja dari spesifikasi aspal keras pen 60 dan 80 yang berlaku.

Nielsen dkk (1994) telah mempelajari pengaruh suhu dan tekanan pada distribusi ukuran partikel *aspalten* dalam minyak mentah yang dilarutkan dengan n-pentana. Penelitian dilakukan pada suhu 0 – 150 °C dan tekanan 0 – 6,5 MPa. Hasilnya menunjukkan bahwa ukuran partikel *aspalten* bertambah dengan naiknya tekanan dan berkurang dengan naiknya suhu.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh ukuran partikel, kecepatan putar pengaduk, dan waktu ekstraksi terhadap konsentrasi dan *yield* (perolehan) bitumen, serta

menentukan koefisien perpindahan massa ekstraksi asbuton dengan pelarut kerosin.

Mengacu pada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, dalam penelitian ini digunakan kerosin sebagai pelarutnya.

Kerosin adalah fraksi minyak bumi yang lebih berat dari bensin dan mempunyai titik didih antara 150 – 300 °C. Penggunaan utama kerosin adalah sebagai bahan bakar. Untuk melindungi pemakai terhadap bahaya kebakaran, maka perlu ada pembatasan mengenai *flash point*. Untuk Indonesia berlaku ketentuan bahwa *flash point* kerosin minimum adalah 100 °F (37,78 °C). Sehingga kerosin lebih aman digunakan daripada heksan yang lebih mudah terbakar

TEORI

Dalam penelitian ini digunakan *agitated leaching* dengan variasi ukuran partikel, kecepatan putar pengadukan, dan waktu ekstraksi.

Dengan neraca massa bahan pada tangki teraduk untuk pelarutan zat padat yang beroperasi secara *batch*, diperoleh :

$$R. \text{ of accumulation} = R. \text{ of input} - R. \text{ of output}$$

$$\frac{d(V.C_A)}{dt} = \bar{N}_A - 0 \dots\dots (1)$$

$$V \frac{dC_A}{dt} = \bar{N}_A = Ak_L (C_{AS} - C_A) \dots\dots (2)$$

Dengan integrasi dari t = 0 dan C_A = C_{A0} sampai t = t dan C_A = C_A diperoleh :

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_{AS} - C_A} = \frac{Ak_L}{V} \int_{t=0}^{t=t} dt \dots\dots (3)$$

$$-\ln \frac{C_{AS} - C_A}{C_{AS} - C_{A0}} = \frac{A.k_L}{V} t \dots\dots (4)$$

Dengan harga C_{A0} = 0, maka diperoleh persamaan

$$\ln \frac{C_{AS}}{C_{AS} - C_A} = \frac{A.k_L}{V} t \dots\dots (5)$$

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan yang digunakan

1. Asbuton jenis *Buton mastic asphalt* (BMA) sebagai bahan yang akan diekstraksi.
2. Kerosin sebagai pelarut bitumen dari asbuton.

Alat-alat yang digunakan

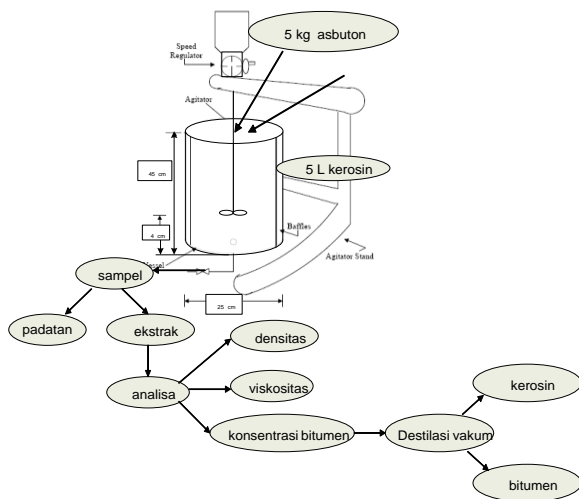
1. Ekstraktor dan perlengkapannya
2. Mesin pengayak dan perlengkapannya
3. Gelas ukur
4. *Beaker glass*
5. Corong gelas
6. Kertas saring

7. Corong buchner
8. Vacuumfest
9. Water jet ejector
10. Tempat sampel
11. Timbangan
12. Stopwatch
13. Tabung reaksi
14. Gas burner dan LPG

Prosedur penelitian

Asbuton diayak untuk mendapatkan ukuran tertentu sesuai variabel yaitu -8+18 mesh, -18+20 mesh, dan -20+30 mesh. Asbuton dianalisa densitas aktualnya dan diekstraksi dengan pelarut n-heksan untuk mengetahui kadar bitumen awal dalam asbuton.

Untuk proses ekstraksi asbuton dengan pelarut kerosin dapat digambarkan sebagai berikut :



Asbuton dengan ukuran tertentu sebanyak 5 kg dimasukkan ke dalam tangki leaching dan ditambah kerosin sebanyak 5 liter. Campuran diaduk dengan kecepatan putar pengaduk tertentu (variasi kecepatan putar : 330, 450, dan 600 rpm). Sampel campuran diambil sebanyak ± 200 ml setelah waktu tertentu (variasi waktu ekstraksi : 20, 30, 40, 50, dan 60 menit).

Sampel campuran dipisahkan dengan vacuum filter sehingga diperoleh padatan dan cairannya, dimana cairannya (larutan ekstrak) merupakan campuran bitumen dan kerosin. Larutan ekstrak dianalisa densitas, viskositas, serta diuapkan kerosinnya dengan destilasi vakum sehingga diperoleh residu yang dianggap sebagai bitumen murni.

Analisa Data

Pers (5) merupakan persamaan dasar untuk menghitung koefisien perpindahan massa (k_L) secara eksperimen.

Pers (6) dapat dibuat menjadi persamaan linear $y = mx + c$ dengan harga $c = 0$, dimana:

$$y = \ln \frac{C_{AS}}{C_{AS} - C_A}, \quad x = t \text{ sehingga dapat}$$

dibuat grafik $\ln (C_{AS}/(C_{AS}-C_A))$ vs t .

Harga C_S ditrial sampai grafik $\ln (C_{AS}/(C_{AS}-C_A))$ vs t mendekati linear.

Dari grafik $\ln (C_{AS}/(C_{AS}-C_A))$ vs t diperoleh harga slope, dimana $slope = \frac{A \cdot k_L}{V}$.

Dari harga slope dapat dihitung harga k_L sebagai berikut:

$$k_L = \frac{slope \times V}{A} \dots\dots (6)$$

Dari harga k_L yang diperoleh dapat dihitung kembali harga konsentrasi bitumen C_A untuk membuat garis model dengan menggunakan persamaan:

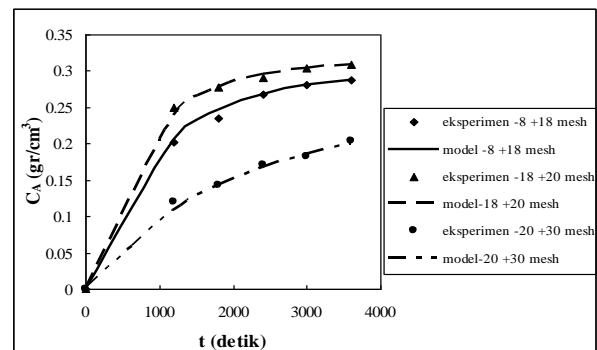
$$C_A = C_{AS} - C_{AS} \times e^{-(k_L A/V)t} \dots\dots (7)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

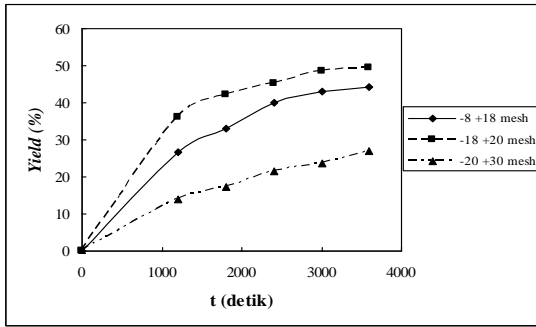
Pengaruh waktu ekstraksi dan ukuran partikel terhadap konsentrasi bitumen dalam kerosin dan yield bitumen

Untuk pengaruh waktu ekstraksi dan ukuran partikel terhadap konsentrasi bitumen dalam kerosin dan yield bitumen pada kecepatan putar pengadukan 330 rpm ditunjukkan Gambar 1 dan Gambar 2.

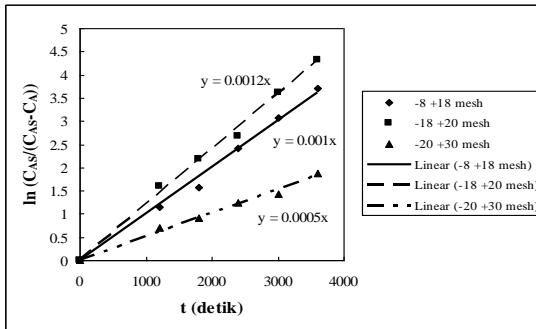
Garis model pada Gambar 1 diperoleh dengan melakukan trial harga C_{AS} (surface concentration) agar diperoleh grafik $\ln (C_{AS}/(C_{AS}-C_A))$ vs waktu ekstraksi yang paling linear dan selanjutnya dari garis linear tersebut dapat dihitung harga k_L.



Gambar 1. Konsentrasi bitumen dalam kerosin vs waktu ekstraksi pada kecepatan putar pengadukan 330 rpm



Gambar 2. Yield vs waktu ekstraksi pada kecepatan putar pengadukan 330 rpm



Gambar 3. $\ln(C_{AS}/(C_{AS}-C_A))$ vs waktu ekstraksi pada kecepatan putar pengadukan 330 rpm

Dari Gambar 1 dan Gambar 2 terlihat bahwa untuk semua ukuran partikel semakin lama waktu ekstraksi maka konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen semakin naik hingga mendekati konstan. Hal ini dikarenakan dengan semakin lama waktu ekstraksi maka kontak antara asbun dengan *solvent* (pelarut) juga semakin lama, sehingga bitumen yang terekstrak semakin banyak sampai pada waktu tertentu konsentrasi bitumen mencapai kesetimbangan dan tidak ada bitumen yang terekstrak lagi.

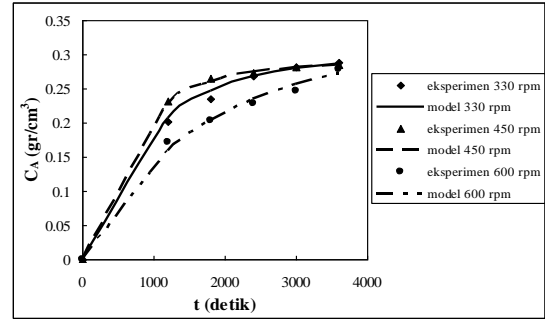
Selain itu terlihat pula bahwa untuk ukuran partikel -18+20 mesh, konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen mengalami kenaikan daripada konsentrasi dan *yield* bitumen pada ukuran -8+18 mesh. Kenaikan ini terjadi karena ukuran partikel yang lebih kecil memperbesar luas permukaan kontak antara padatan dan cairan, sehingga menaikkan laju perpindahan massa. Akan tetapi pada ukuran partikel paling kecil (-20+30 mesh), konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen justru menurun dibandingkan ukuran partikel lain yang lebih besar. Hal ini terjadi karena ukuran partikel yang terlalu kecil akan menyebabkan *slip velocity* antara partikel dan *solvent* juga kecil, sehingga partikel hanya terbawa saja oleh aliran *solvent*.

Dari Gambar 1 dan Gambar 2 tersebut terlihat bahwa untuk ekstraksi pada kecepatan putar pengadukan 300 rpm ukuran partikel yang memberikan konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen yang paling tinggi

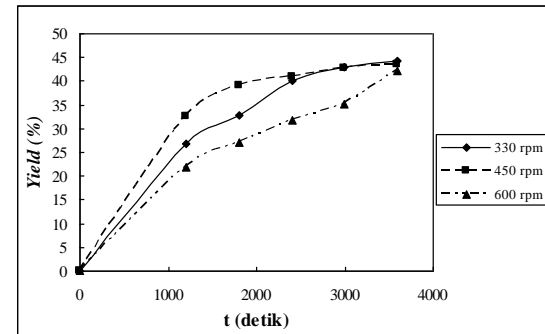
dibandingkan ukuran partikel yang lain adalah -18+20 mesh.

Pengaruh waktu ekstraksi dan kecepatan putar pengadukan terhadap konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen

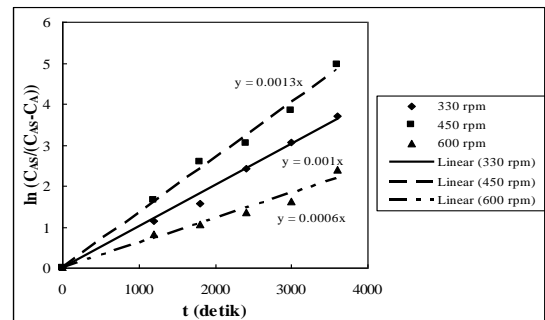
Untuk pengaruh waktu ekstraksi dan kecepatan putar pengadukan terhadap konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen pada ukuran partikel -8+18 mesh dapat dilihat pada Gambar 4 dan Gambar 5.



Gambar 4. Konsentrasi bitumen dalam kerosin vs waktu ekstraksi pada ukuran partikel -8+18 mesh



Gambar 5. Yield vs waktu ekstraksi pada ukuran partikel -8+18 mesh



Gambar 6. $\ln(C_{AS}/(C_{AS}-C_A))$ vs waktu ekstraksi pada ukuran partikel -8+18 mesh

Dari Gambar 4 dan Gambar 5 terlihat bahwa untuk kecepatan putar pengadukan semakin lama waktu ekstraksi maka konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen dalam kerosin semakin naik hingga mendekati konstan.

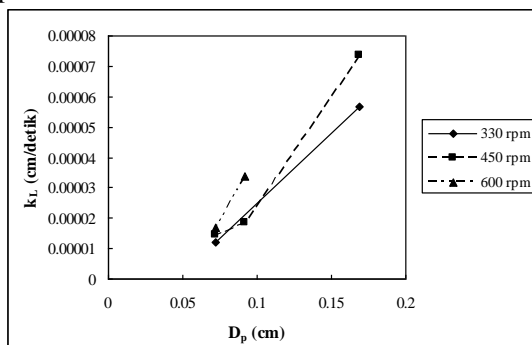
Dari kedua gambar terlihat pula bahwa bila kecepatan putar pengadukan dinaikkan maka konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen mengalami kenaikan. Hal ini terjadi karena dengan semakin cepat pengadukan maka proses pencampuran semakin baik sehingga proses perpindahan *solute* ke dalam *solvent* akan semakin baik pula. Selain itu dengan pengadukan dapat mencegah terjadinya pengendapan.

Akan tetapi pada kecepatan putar pengadukan 600 rpm, konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen justru mengalami penurunan. Hal ini dimungkinkan karena pada kecepatan putar pengadukan yang terlalu tinggi terjadi *vortex* sehingga proses pencampuran kurang bagus dan menyebabkan bitumen yang terlarut dalam kerosin lebih sedikit. Pada penelitian ini tangki *leaching* sudah dilengkapi dengan *baffle* sebanyak 4 buah yang dipasang secara *vertical* di dinding tangki. Akan tetapi *baffle* yang dipasang masih tidak mampu mengatasi *vortex* yang timbul akibat terlalu tingginya putaran pengadukan.

Dari Gambar 4 dan Gambar 5 terlihat bahwa untuk ukuran partikel -8+18 mesh, ekstraksi dengan kecepatan putar pengadukan 450 rpm memberikan konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen yang paling tinggi dibandingkan kecepatan putar pengadukan 330 rpm dan 600 rpm.

Pengaruh diameter partikel dan kecepatan putar pengadukan terhadap koefisien perpindahan massa (k_L)

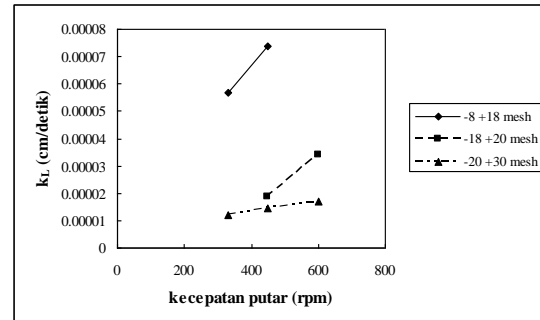
Seperti yang dikemukakan pada pembahasan sub bab 4.1 dan sub bab 4.2, pada penelitian ini diperoleh harga k_L untuk berbagai variabel penelitian sehingga dapat diketahui pengaruh variabel – variabel tersebut seperti ditunjukkan pada Gambar 7 dan Gambar 8 berikut.



Gambar 7. Pengaruh ukuran diameter partikel terhadap koefisien perpindahan massa (k_L)

Dari Gambar 7 dapat dilihat suatu kecenderungan bahwa semakin besar ukuran partikel, maka koefisien perpindahan massa semakin naik. Dalam penelitian ini partikel yang

digunakan dapat dianggap berada dalam range ukuran partikel kecil. Untuk range ukuran partikel kecil, faktor yang menentukan koefisien perpindahan massa adalah penambahan momentum partikel ke cairan. Semakin besar diameter partikel akan mengakibatkan partikel tersebut menambah momentum ke cairan sehingga terjadi kenaikan energi disipasi cairan dan juga terjadi kenaikan turbulensi. Dengan demikian koefisien perpindahan massa bertambah besar.



Gambar 8. Pengaruh kecepatan putar pengadukan terhadap koefisien perpindahan massa (k_L)

Dari Gambar 8 terlihat bahwa untuk semua partikel, koefisien perpindahan massa (k_L) semakin naik dengan semakin tinggi kecepatan putar pengadukan. Hal ini terjadi karena semakin cepat pengadukan maka proses pencampuran semakin baik sehingga proses perpindahan *solute* ke dalam *solvent* akan semakin baik pula.

Dari data penelitian dapat diketahui bahwa harga koefisien perpindahan massa (k_L) sebanding terhadap kecepatan putar pengadukan dan diameter partikel, yang dapat dinyatakan dalam suatu hubungan sebagai berikut:

$$k_L \propto D_p^{1,907} N^{0,816}$$

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Semakin lama waktu ekstraksi, konsentrasi bitumen dalam kerosin dan *yield* bitumen semakin naik, dan pada waktu tertentu akan mendekati konstan. Pada pada kecepatan putar 330 rpm dan ukuran partikel -18+20 mesh, didapatkan konsentrasi bitumen yang mendekati konstan yaitu sekitar 0,3088 gr/cm³ dan *yield* bitumen paling tinggi adalah 49,4468%.
2. Pada kecepatan putar 330 rpm, untuk ukuran partikel -8+18 mesh sampai -18+20 mesh, didapatkan konsentrasi bitumen antara 0,2014 gr/cm³ sampai 0,3088 gr/cm³ dan *yield* bitumen antara 26,7667% sampai 49,4468%. Namun untuk ukuran partikel -20+30 mesh, terjadi penurunan konsentrasi

- bitumen menjadi sekitar $0,12 \text{ gr/cm}^3$ dan *yield* bitumen menjadi sekitar $14,0462\%$.
- Untuk ukuran partikel -8+18 mesh pada kecepatan putar pengadukan 330 rpm sampai 450 rpm, didapatkan konsentrasi bitumen antara $0,2014 \text{ gr/cm}^3$ sampai $0,2877 \text{ gr/cm}^3$ dan *yield* bitumen antara $26,7667\%$ sampai $44,2424\%$. Akan tetapi pada kecepatan putar pengadukan 600 rpm, terjadi penurunan konsentrasi bitumen menjadi sekitar $0,1724 \text{ gr/cm}^3$ dan *yield* bitumen menjadi sekitar $21,8478\%$.
 - Semakin besar ukuran partikel, koefisien perpindahan massa (k_L) semakin naik. Untuk kecepatan putar 330 rpm, pada ukuran -20+30 mesh sampai -8+18 mesh, diperoleh harga k_L antara $1,20325 \times 10^{-5} \text{ cm/detik}$ sampai $5,66432 \times 10^{-5} \text{ cm/detik}$.
 - Semakin tinggi kecepatan putar pengadukan, koefisien perpindahan massa (k_L) akan semakin naik. Untuk ukuran partikel -20+30 mesh pada kecepatan putar antara 330 rpm sampai 600 rpm, diperoleh k_L antara $1,20325 \times 10^{-5} \text{ cm/detik}$ sampai $1,6845 \times 10^{-5} \text{ cm/detik}$.
 - Harga k_L adalah sebanding dengan diameter partikel (D_p) dan kecepatan putar pengadukan (N) dimana $k_L \propto D_p^{1,907} N^{0,816}$

UCAPAN TERIMAKASIH

Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS Surabaya yang telah memberikan fasilitas selama kami melakukan penelitian.

DAFTAR NOTASI

- A : Luas permukaan partikel (cm^2)
 C_A : Konsentrasi A didalam larutan (g/cm^3)
 $C_{A,0}$: Konsentrasi A pada kondisi awal (g/cm^3)
 C_{AS} : Konsentrasi A pada permukaan partikel (g/cm^3)
 D_p : Diameter partikel (cm)
 k_L : Koefisien perpindahan massa (cm/detik)
 m_p : Massa partikel (kg, gram)
 N : Kecepatan putar pengadukan (rpm)
 N_p : Jumlah partikel
 \bar{N}_A : Kgmol A yang larut ke dalam larutan per detik (kgmol A/detik)
 T : Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
 t : Waktu ekstraksi (menit, detik)
 V : Volume larutan (liter, cm^3)
 V_p : Volume partikel (liter, cm^3)
 μ : Viskositas (g/cm.detik)
 ρ : Densitas (g/cm^3)

ρ_p : Densitas partikel (g/cm^3)

DAFTAR PUSTAKA

- Affandi, F., "Hasil Pemurnian Asbuton Lawele Sebagai Bahan Pada Campuran Beraspal Untuk Perkerasan Jalan", Jurnal Jalan-Jembatan, Vol. 23, No.3, September 2006, hal. 6-28
- Affandi, F., "Sifat Campuran Aspal Keras yang Mengandung Bitumen Asbuton untuk Konstruksi Campuran Beraspal", Jurnal Jalan-Jembatan, Vol. 24, No.2, Agustus 2007, hal. 130-146.
- Altway, A., "Diktat Kuliah Operasi Teknik Kimia III (Ekstraksi dan *Leaching*)", Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, 2000.
- Budhikarjono, K., "Diktat Kuliah Alat Industri Kimia 1 dan 2", Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, 1996.
- Geankoplis, C. J., "*Transport Processes and Unit Operations*", 3rd edition, Prentice-Hall International, New Jersey, 1995.
- Gozan, M., "Absorpsi, *Leaching*, dan Ekstraksi pada Industri Kimia", Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta, 2006.
- Hardjono, "Diktat Teknologi Minyak Bumi I", Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, 1987.
- Hardjono, "Sifat-sifat Bitumen Ekstrak Aspal Buton Kabungka A dan Kabungka B", Media Teknik No. 1 Tahun XVIII Edisi Mei, 1996.
- Kurniadji dan Nono, "Tinjauan Penambahan Asbuton dalam Campuran Beraspal Panas dari Segi Teknis dan Finansial", Jurnal Jalan-Jembatan, Vol. 23, No. 3, November 2006, hal 69-85.
- Nurkamal, Y.S. dan Nefra, D., "Pengaruh Kadar Bahan Peremaja Asbuton terhadap Kadar Aspal Pada Sistem Aspal Filler", Jurusan Teknik Sipil, Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan, Institut Teknologi Bandung, 2005.
- Perry, R. H., "*Perry's Chemical Engineers' Handbook*", 7th edition, Mc. Graw-Hill, Inc., United States of America, 1997.
- Purwono, S., Murachman, B., Yulianti, D.Y., dan Suwati, "Koefisien Perpindahan Massa pada Ekstraksi Aspal Buton dari Kabungka dan Bau-Bau dengan Pelarut n-Heksan", Forum Teknik Vol. 29, No.1, Januari 2005, hal. 40-49.
- Rumanto, B., "Pemanfaatan Aspal Buton (Asbuton) ditinjau dari aspek penerapan Konstruksi Jalan Raya", Majalah Badan Pengkajian dan Terapan Teknologi (BPPT), No. XXXII/1989, hal 121-131.

Siswosoebrotho, B. I., “*Laboratory Evaluation of Lawele Buton Natural Asphalt in Asphalt Concrete Mixture*”, *Proceedings of the Eastern Asia Society for Transportation Studies*, Vol. 5, pp. 857 - 867, 2005.

Treybal, R. E., “*Mass Transfer Operation*”, 3rd edition, Mc. Graw-Hill, Inc., Singapore, 1985.

Yusuf, A., “Pemanfaatan Aspal Buton pada Konstruksi Jalan”, *Majalah Badan Pengkajian dan Terapan Teknologi (BPPT)*, No. LX/1994, hal 107-123.

STUDI PERPINDAHAN MASSA PADA OZONASI DENGAN GELEMBUNG MIKRO

Eva F. Karamah, Setijo Bismo, Letti Annasari, Widodo W. Purwanto
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok 16424

Abstrak

Ozonasi merupakan proses yang sudah banyak digunakan dalam pengolahan air. Proses ini memanfaatkan sifat ozon sebagai oksidator kuat dan kemampuan ozon dalam melakukan disinfeksi. Kekurangan dari penggunaan ozon adalah kelarutan dan stabilitasnya di air yang relatif rendah. Salah satu cara untuk meningkatkan kelarutan ozon dalam air adalah dengan kavitasi. Kavitasi merupakan teknik pembangkitan gelembung berukuran mikro. Pada penelitian ini dilakukan studi perpindahan massa pada proses gabungan ozonasi dan kavitasi atau selanjutnya disebut dengan ozonasi gelembung mikro, dengan menggunakan kolom gelembung pada aliran searah dan membandingkannya dengan ozonasi menggunakan gelembung konvensional. Studi terdiri dari penentuan koefisien perpindahan massa ozon ($k_L a_{O_3}$) dan hold up gas, serta evaluasi pengaruh laju alir gas kedua parameter tersebut. Koefisien perpindahan massa ozon ($k_L a_{O_3}$) dicari dengan menggunakan metode tidak langsung, yaitu dengan korelasi $k_L a_{O_3}$ terhadap $k_L a_{O_2}$. Dari penelitian yang dilakukan, harga $k_L a_{O_3}$ pada penggunaan gelembung mikro 2,45 kali lebih besar dari penggunaan gelembung konvensional. Harga $k_L a_{O_3}$ bertambah besar seiring kenaikan laju alir gas pada laju alir air yang tetap. Pada laju alir air yang tetap, semakin besar laju alir udara, semakin besar hold-up gas. Pada laju alir udara yang tetap, semakin besar laju alir air, semakin kecil hold-up gas.

Kata Kunci : gelembung mikro, kavitasi, ozonasi, perpindahan massa

Abstract

Ozonation has widely used in water treatment process. This process using ozone characteristic as a strong oxidator and ozone ability as a disinfectant agent. The weaknesses of this process were about its solubility and stability in water. Cavitation, a technique to generate micro-bubbles, can be used to increase ozone solubility in water. Mass transfer study in this ozonation-cavitation hybrid process, or in the following will be called as micro-bubbles ozonation, was done using bubble column on co-current mode, then the result was compared with conventional-bubble ozonation. This study included ozone mass transfer coefficient ($k_L a_{O_3}$) and hold-up gas determination, also evaluation about the influence of gas velocity towards ozone mass transfer coefficient ($k_L a_{O_3}$) and hold-up gas. Ozone mass transfer coefficient ($k_L a_{O_3}$) determined by un-direct method, using correlation between $k_L a_{O_3}$ and $k_L a_{O_2}$. The result showed that $k_L a_{O_3}$ value if micro-bubbles used was 2,45 times higher than if conventional bubbles used. Besides that, $k_L a_{O_3}$ and hold-up gas value increased along with increasing of gas velocity in constant water velocity. In constant gas velocity, higher water velocity will decrease hold-up gas value.

Keyword : micro-bubbles, cavitation, ozonation, mass transfer

1. Pendahuluan

Keberadaan air bersih amat penting dalam kehidupan manusia. Perkembangan teknologi dan industri belakangan ini ternyata meyebabkan pencemaran terhadap lingkungan semakin

meningkat. Tak terkecuali pencemaran air. Air bersih menjadi sulit diperoleh terutama di wilayah kota-kota besar dan kawasan industri. Hal ini mendorong dilakukannya penelitian untuk mengolah sumber air yang ada seperti air danau

dan air sungai yang mungkin telah tercemar, menjadi air yang layak digunakan.

Ozonasi merupakan proses yang sudah banyak digunakan dalam pengolahan air. Tidak hanya sebatas mengolah air menjadi air bersih, tetapi juga air siap konsumsi. Proses ini memanfaatkan sifat ozon sebagai oksidator kuat dan kemampuan ozon dalam melakukan disinfeksi. Kekurangan dari penggunaan ozon adalah kelarutan dan stabilitasnya di air yang relatif rendah. Selain itu ozon juga bersifat selektif sehingga tidak semua senyawa dapat dioksidasi dengan mudah oleh ozon seperti amonia, pestisida, senyawa-senyawa aromatik, dan pelarut terklorinasi (Von Gunten, 2003).

Untuk mengimbangi kelarutan ozon yang rendah, cenderung dilakukan penggunaan dosis ozon yang berlebih. Hal ini menyebabkan tingginya biaya proses ozonasi. Selain itu, dalam pemrosesan air minum, penggunaan dosis ozon berlebih memicu terbentuknya bromat yang merupakan produk samping berbahaya karena sifatnya yang karsinogenik dan sulit terdegradasi.

Salah satu cara untuk meningkatkan kelarutan ozon dalam air adalah dengan kavitasi. Kavitasi merupakan teknik pembangkitan gelembung berukuran mikro atau biasa disebut dengan gelembung mikro. Gelembung mikro ini memiliki diameter kurang dari lima puluh mikron, sedang gelembung konvensional umumnya memiliki diameter dalam skala milimeter. Pada kavitasi terjadi fenomena pembentukan, pertumbuhan, dan pecahnya gelembung ukuran kecil yang terjadi pada interval waktu yang singkat dan mengeluarkan energi yang besar (Jyoti dan Pandit, 2004). Laju perpindahan massa ozon pada proses ozonasi dapat ditingkatkan dengan memperbesar luas permukaan kontak untuk memperbesar peluang terjadinya perpindahan massa melalui penggunaan gelembung mikro. Gelembung mikro memiliki luas permukaan yang sangat besar, densitas gelembung yang sangat besar, kecepatan naik di fase liquid yang kecil, dan tekanan dalam (inner pressure) yang tinggi (Li-Bing Chu, et.al, 2008).

Pada penelitian sebelumnya Jyoti dan Pandit menggunakan metode hibrida ozonasi-kavitasi dalam proses disinfeksi bakteri coliform dalam air. Hasilnya menunjukkan bahwa persentase pengurangan jumlah bakteri bakteri dalam 15 menit adalah sebesar 80%. Keberadaan sejumlah besar gelembung pada aliran liquid meningkatkan persentase disinfeksi bakteri (Jyoti dan Pandit, 2003).

Penelitian lain menunjukkan bahwa sinergi antara proses ozonasi dan kavitasi mampu mengurangi konsentrasi ozon yang digunakan hingga setengah atau sepertiga dari yang

dibutuhkan untuk proses disinfeksi tanpa kavitasi (Jyoti dan Pandit, 2004). Dengan demikian, penggunaan gelembung mikro dengan teknik kavitasi dalam proses ozonasi memungkinkan proses yang lebih ekonomis.

Pada penelitian ini akan dilihat bagaimana signifikansi penggunaan gelembung mikro untuk meningkatkan kelarutan ozon dalam air, yang dievaluasi dengan besar koefisien perpindahan massa ($k_L a_{O_3}$), *hold-up gas* (ϵ_G), pengkajian terhadap dekomposisi ozon, dan reaktivitas larutan ozon pada berbagai posisi.

Dalam penelitian ini akan dilakukan studi perpindahan massa pada proses gabungan ozonasi dan kavitasi atau selanjutnya disebut dengan ozonasi gelembung mikro, untuk mengkaji seberapa besar $k_L a_{O_3}$, *hold-up gas*, dan dekomposisi yang terjadi.

Adapun ruang lingkup pada penelitian ini antara lain: proses berlangsung secara *semi-batch*, ozonator yang digunakan merupakan ozonator rancangan Tim Riset Teknologi Intensifikasi Proses (TIP) Departemen Teknik Kimia FTUI, gas yang diinjeksikan ke dalam ozonator adalah udara (oksigen 21%), air yang digunakan adalah aquades, untuk mengontakkan ozon ke dalam air digunakan injektor *mazzei*, aliran fluida fasa gas dan cair pada kolom gelembung adalah searan (*co-current*) dari bawah ke atas, dan perhitungan koefisien perpindahan massa ozon-air ($k_L a_{O_3}$) dilakukan dengan menggunakan korelasi $k_L a_{O_3}$ terhadap $k_L a_{O_2}$.

Penelitian ini diharapkan mampu memverifikasi signifikansi penggunaan gelembung mikro untuk meningkatkan efisiensi perpindahan massa ozon, sehingga diharapkan dapat menghasilkan sistem pengolahan air yang lebih baik dan menjadi solusi bagi masalah kelangkaan air bersih.

2. Teori Dasar

Koefisien perpindahan massa ozon ($k_L a_{O_3}$) dicari dengan menggunakan metode tidak langsung, yaitu dengan korelasi $k_L a_{O_3}$ terhadap $k_L a_{O_2}$. Maka dari itu, dalam penelitian ini, yang dilakukan adalah mencari nilai $k_L a_{O_2}$ untuk kemudian dikonversi menjadi $k_L a_{O_3}$ melalui sebuah persamaan. Nilai $k_L a_{O_2}$ sendiri dapat dicari dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_L a (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (1)$$

dimana $k_L a$ adalah koefisien perpindahan massa oksigen, $C_{O_2}^*$ adalah konsentrasi oksigen terlarut dalam keadaan jenuh, C_{O_2} adalah konsentrasi oksigen terlarut pada t tertentu.

Selanjutnya nilai $k_L a_{O_2}$ tersebut dikonversi menjadi $k_L a_{O_3}$ melalui persamaan:

$$k_L a_{O_3} = \left(\frac{D_{O_3}}{D_{O_2}} \right)^n \cdot k_L a_{O_2} \quad (2)$$

dimana D_{O_3} merupakan koefisien difusi ozon yang bernilai $1,26 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pada $T= 20^\circ\text{C}$ (Matrosov, et.al., 1978), D_{O_2} merupakan koefisien difusi oksigen yang bernilai $2,025 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pada $T= 20^\circ\text{C}$ (St. Denis dan Fell, 1971), dan n merupakan faktor yang berhubungan dengan hidrodinamika reaktor. Besar n bervariasi mulai dari 0,5 hingga 1,0. Untuk ozonasi dalam kolom gelembung, n biasa diasumsikan bernilai 1,0. Dengan demikian, persamaan (2) menjadi:

$$k_L a_{O_3} = 0,622 k_L a_{O_2} \quad (3)$$

Persamaan (3) tersebut valid pada kondisi $T= 20^\circ\text{C}$. Pada temperatur yang berbeda, dapat digunakan suatu faktor empiris yang sering digunakan dalam perhitungan yaitu faktor θ ,

$$k_L a_T = \frac{k_L a_{20}}{\theta^{(20-T)}} \quad (4)$$

dimana $k_L a_T$ merupakan $k_L a$ pada temperatur T ($^\circ\text{C}$), $k_L a_{20}$ merupakan $k_L a$ pada 20°C , dan θ merupakan faktor koreksi temperatur yang nilainya 1,024.

3. Metodologi

Penentuan $k_L a_{O_3}$ pada studi perpindahan massa

Pada penelitian ini, studi perpindahan massa dilakukan dengan menggunakan kolom gelembung dengan diameter 0,055 m dan tinggi 0,7 m. Pembentukan gelembung mikro dilakukan dengan menggunakan injektor MazzeiTM.

Purnarupa kolom gelembung yang digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 1.

Penentuan hold-up gas (ϵ_G)

Koefisien *hold-up gas* dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\epsilon_G = \frac{V_G}{V_G + V_L} \quad (5)$$

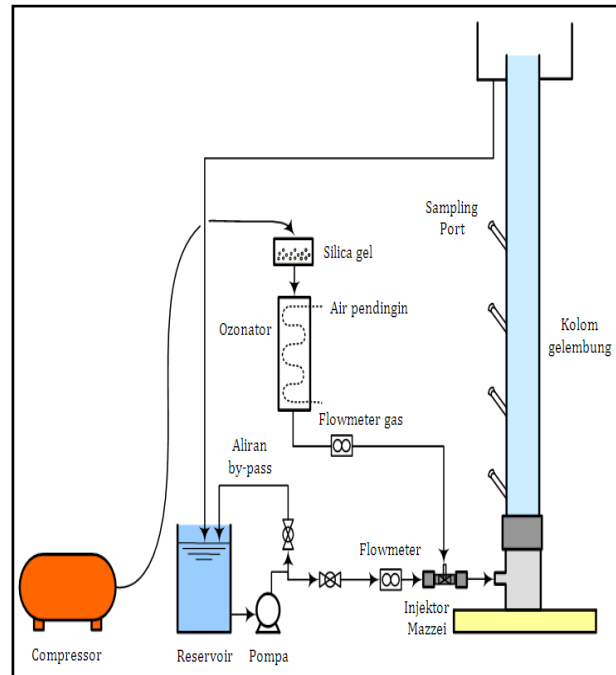
dimana ϵ_G merupakan *hold-up gas*, V_G merupakan volume gas dalam kolom gelembung, V_L merupakan volume cairan dalam kolom gelembung.

Uji dekomposisi ozon

Uji dekomposisi ozon dilakukan untuk melihat sejauh mana dekomposisi yang terjadi dalam sistem kolom gelembung ini. Data yang diperoleh berupa nilai konduktivitas dalam satuan *milli Siemens (mS)*. Konduktivitas sendiri menyatakan besarnya ion-ion yang bermuatan dalam suatu larutan. Semakin banyak ion

bermuatan dalam suatu larutan, semakin besar pula nilai konduktivitasnya.

Pada penelitian ini, sampel air yang mengandung ozon (100 ml) dicampur dengan KI 0,12 M (10 ml). Di dalam air, KI akan terurai menjadi K^+ dan I^- . Kemudian dengan keberadaan ozon di air, I^- akan teroksidasi menjadi I_2 sehingga terjadi perubahan pada nilai konduktivitas dalam larutan.



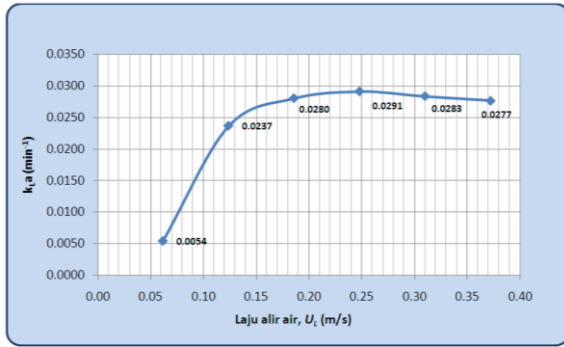
Gambar 1. Purnarupa kolom gelembung

4. Hasil dan Pembahasan

Koefisien perpindahan massa ($k_L a_{O_3}$)

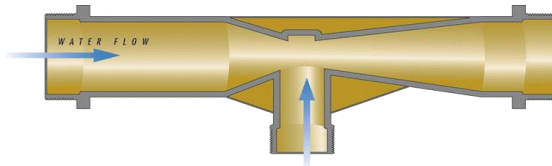
Koefisien perpindahan massa ozon–air ($k_L a_{O_3}$) merupakan besaran yang menyatakan seberapa besar massa ozon yang berpindah atau terlarut ke dalam fasa cair (air) per satuan waktu. Penelitian dilakukan untuk mengkaji seberapa besar pengaruh kecepatan aliran gas/udara dan kecepatan aliran air terhadap konsentrasi ozon terlarut dalam air.

Dari Gambar 2. Dapat dilihat bahwa pada laju alir gas yang tetap, semakin besar laju alir air, $k_L a$ cenderung semakin besar, walaupun kecenderungan tersebut semakin berkurang pada laju alir air yang lebih besar. Pada laju alir air 0,06 m/s, $k_L a$ amat kecil ($0,0054 \text{ menit}^{-1}$) dibandingkan dengan $k_L a$ pada laju alir yang lain ($0,0237 \text{ menit}^{-1}$ sampai $0,0291 \text{ menit}^{-1}$). Kecilnya $k_L a$ disebabkan karena injektor belum bekerja secara optimal pada laju alir air tersebut. Batasan minimal bagi injektor untuk bekerja secara optimal pada penelitian ini adalah pada laju alir air 0,25 m/s.



Gambar 2. Grafik hubungan laju alir air (U_L) dengan k_{La} pada $U_G = 7,01$ m/s

Injektor ozon yang digunakan bekerja berdasarkan prinsip venturi seperti pada Gambar 3. Prinsip kerja injektor ini adalah ketika air bertekanan memasuki injektor, aliran air akan terhisap menuju arah ruang injeksi dan berubah menjadi aliran dengan kecepatan yang sangat tinggi. Peningkatan kecepatan ini akan menurunkan tekanan. Penurunan tekanan memungkinkan ozon untuk masuk ke dalam suction port dan ikut terbawa ke dalam aliran. Laju alir air masukan injektor yang terlalu rendah menyebabkan terjadinya kegagalan dalam penarikan ozon untuk memasuki injektor.

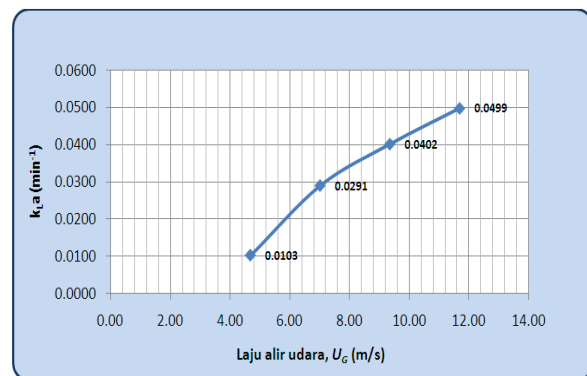


Gambar 3. Injektor venturi

Pada laju alir air 0,12 m/s, k_{La} mengalami kenaikan lebih dari empat kali lipat. Kenaikan laju alir air menyebabkan proses penarikan ozon ke dalam injektor yang lebih efektif sehingga perpindahan massa dapat berlangsung dengan baik. Dengan demikian, k_{La} pun meningkat. Pada laju alir air 0,19 m/s dan 0,25 m/s juga terjadi kenaikan terhadap nilai k_{La} . Namun kenaikan ini tidak signifikan. Besarnya kenaikan amat kecil (dari 0,0280 menit^{-1} ke 0,0291 menit^{-1}) bahkan dapat dianggap konstan.

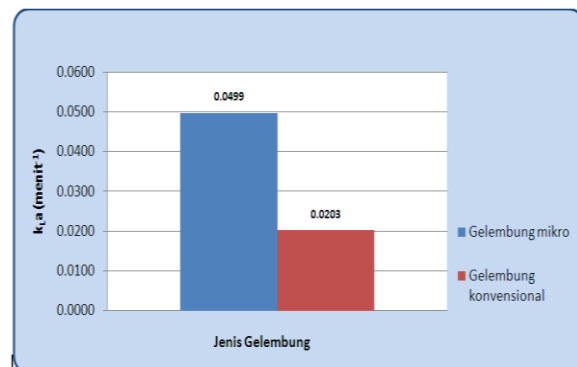
Pada laju alir air yang lebih besar, 0,31 m/s dan 0,37 m/s, perpindahan massa sudah tidak berlangsung efektif lagi seiring penambahan laju alir air. k_{La} cenderung konstan bahkan sedikit mengalami penurunan. Penurunan ini disebabkan oleh waktu tinggal air di dalam kolom yang semakin singkat karena laju alir yang besar. Semakin singkatnya waktu tinggal ini menyebabkan air tidak mengalami kontak yang efektif dengan gas sehingga perpindahan massanya cenderung menurun.

Dari Gambar 4. terlihat bahwa untuk laju alir air yang tetap, semakin besar laju alir gas, maka nilai k_{La} akan semakin besar pula. Hal ini disebabkan oleh semakin besarnya laju alir gas, energi kinetik gas menjadi semakin bertambah besar. Bertambah besarnya energi kinetik ini mengakibatkan kemampuan gas untuk masuk/larut ke dalam fasa cair meningkat. Selain itu, dengan semakin besarnya laju alir gas akan semakin banyak pula gelembung gas yang terbentuk (*hold-up gas* semakin bertambah), sehingga luas permukaan kontak antara fasa gas dan cair akan meningkat. Hal ini mendorong semakin banyaknya ozon yang larut ke dalam air sehingga nilai k_{La} juga meningkat.



Gambar 4. Hubungan laju alir gas (U_G) dengan k_{La} pada $U_L = 0,25$ m/s

Sementara itu, dilakukan perbandingan nilai k_{La} pada penggunaan gelembung mikro dengan gelembung konvensional dengan menggunakan kolom gelembung yang sama, dimana gelembung konvensional dibangkitkan dengan menggunakan diffuser biasa dengan diameter lubang 2 mm. Penelitian dilakukan pada laju alir air 0,25 m/s dan laju alir udara 11,69 m/s. Dari hasil penelitian yang dilakukan diperoleh perbandingan k_{La} seperti dalam Gambar 5. berikut:

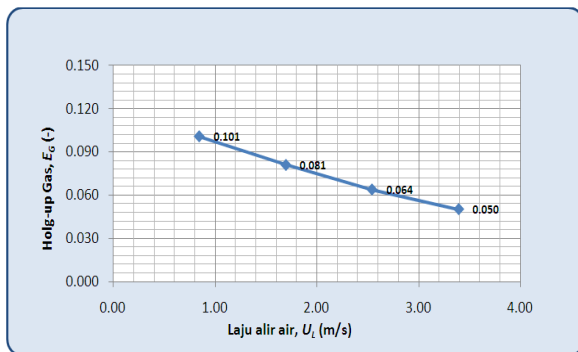


Gambar 5. Perbandingan k_{La} gelembung mikro dengan gelembung konvensional

Harga k_{La} pada gelembung mikro adalah sebesar 0,0499 (menit⁻¹) sedang pada gelembung konvensional sebesar (0,0203 menit⁻¹). k_{La} pada gelembung mikro 2,45 kali lebih besar dengan k_{La} pada gelembung konvensional. Hal ini dipengaruhi oleh ukuran gelembung itu sendiri. Gelembung mikro memiliki ukuran yang lebih kecil (1-50 mikron). Ukuran gelembung yang kecil cenderung meningkatkan harga k_{La} karena luas antarmuka (*interface*) yang makin meningkat. Luas antarmuka yang meningkat akan memperbesar luas permukaan kontak antara ozon dengan air sehingga meningkatkan perpindahan massa ozon ke dalam air. Dengan demikian harga k_{La} pada gelembung mikro lebih besar dibandingkan dengan k_{La} pada gelembung konvensional.

Hold-up gas (ϵ_G)

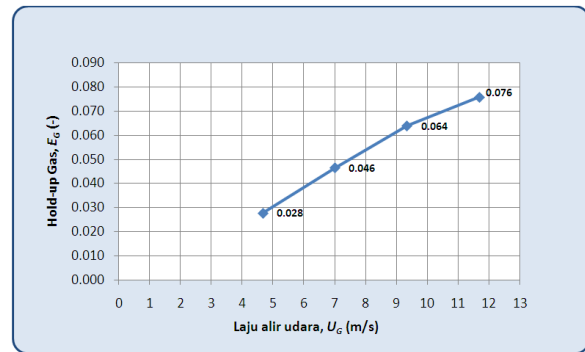
Hold-up gas (ϵ_G) menyatakan besarnya jumlah gas dalam suatu sistem campuran gas-air. Dengan demikian ϵ_G merupakan besar fraksi gas dalam sistem. Penelitian dilakukan untuk mengkaji seberapa besar pengaruh laju alir gas/udara dan laju alir air terhadap ϵ_G .



Gambar 6. Hubungan laju alir air (U_L) terhadap *hold-up gas* (ϵ_G)

Gambar 6. tersebut menunjukkan bahwa pada laju alir gas yang tetap, 7,01 m/s, semakin besar laju alir air, maka ϵ_G dalam kolom gelembung akan semakin kecil. Hal ini disebabkan oleh semakin besarnya laju alir air, volume air di dalam kolom akan semakin besar sedang volume gas tetap, sehingga ϵ_G akan semakin kecil.

Pada Gambar 7. dapat dilihat bahwa pada laju alir air yang tetap, 0,25 m/s, nilai ϵ_G cenderung semakin meningkat dengan kenaikan laju alir gas. Peningkatan tersebut linier terhadap laju alir gas. Hal ini disebabkan semakin besar laju alir gas, volume gas dalam kolom gelembung akan semakin besar, dan sebaliknya volume air tetap, sehingga mengakibatkan ϵ_G akan bertambah besar.

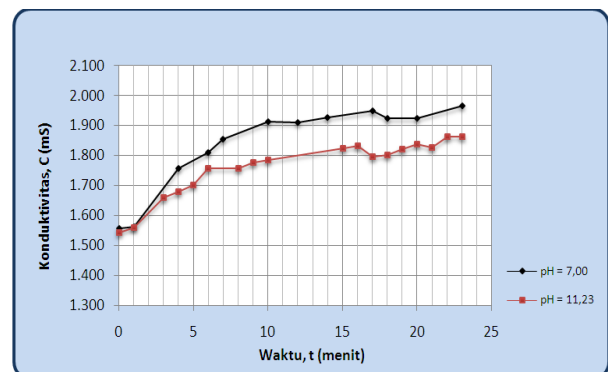


Gambar 7. Hubungan laju alir gas (U_G) terhadap *hold-up gas* (ϵ_G)

Dekomposisi Ozon

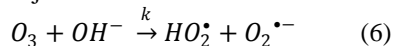
Pengamatan terhadap dekomposisi ozon yang terjadi dalam kolom gelembung diamati dari segi konduktivitasnya. Konduktivitas listrik biasa dihubungkan dengan kemampuan suatu larutan untuk menghantarkan arus listrik. Konduktivitas digunakan untuk mengukur konsentrasi zat terlarut yang telah terionisasi dalam larutan polar seperti air. Konduktivitas sendiri merupakan besaran yang menyatakan jumlah ion-ion yang bermuatan dalam suatu larutan. Semakin banyak ion bermuatan dalam suatu larutan, semakin besar pula nilai konduktivitasnya.

Gambar 8. menunjukkan dekomposisi yang terjadi pada pH 7 dan 11,23. Kedua kurva tersebut, baik pada pH 7 maupun 11,23 menunjukkan kecenderungan yang sama. Pada menit ke nol, saat ozon belum terdekomposisi, nilai konduktivitasnya rendah. Hal ini mengindikasikan konsentrasi keberadaan ozon yang besar dimana ozon tersebut mengoksidasi I⁻ menjadi I₂ sehingga nilai konduktivitasnya menjadi rendah. Selanjutnya nilai konduktivitas akan naik secara berkala yang mengindikasikan konsentrasi ozon yang mulai berkurang. Di menit-menit selanjutnya nilai konduktivitas cenderung konstan. Ini menunjukkan keberadaan ozon sudah mulai menghilang.



Gambar 8. Kurva konduktivitas larutan terhadap waktu

Dari Gambar 8. tersebut, nilai konduktivitas pada pH 11,23 cenderung lebih rendah dibandingkan nilai konduktivitas pada pH 7. Pada pH yang lebih tinggi atau lebih basa, keberadaan ion OH⁻ lebih banyak. Ion OH⁻ ini merupakan pemicu terjadinya dekomposisi pada ozon yang ditunjukkan dalam reaksi berikut:



Semakin besar pH, semakin besar konsentrasi OH⁻, semakin besar pula dekomposisi yang terjadi, semakin banyak I⁻ yang teroksidasi menjadi I₂ yang menyebabkan nilai konduktivitasnya semakin kecil.

5. Kesimpulan

- 1) Harga $k_L a_{O_3}$ sangat dipengaruhi oleh laju alir udara (U_G)
- 2) Harga $k_L a_{O_3}$ hanya dipengaruhi oleh laju alir air (U_L) pada U_L di bawah 4 L/menit (0,25 m/s), dan tidak begitu dipengaruhi pada U_L diatas 4 L/menit (0,25 m/s)
- 3) Harga $k_L a_{O_3}$ bertambah besar seiring kenaikan laju alir gas pada laju alir air yang tetap.
- 4) Harga $k_L a_{O_3}$ pada penggunaan gelembung mikro 2,45 kali lebih besar dari penggunaan gelembung konvensional.
- 5) Harga $k_L a_{O_3}$ pada penggunaan gelembung mikro adalah 0,0499 menit⁻¹, sedang pada penggunaan gelembung konvensional adalah 0,0203 menit⁻¹.
- 6) Pada laju alir air yang tetap, semakin besar laju alir udara, semakin besar *hold-up gas*. Pada laju alir udara yang tetap, semakin besar laju alir air, semakin kecil *hold-up gas*.
- 7) Kenaikan pH air mempercepat terjadinya dekomposisi ozon terlarut dalam air tersebut.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah mendukung sehingga penelitian ini dapat berjalan, khususnya kepada Dikti Hibah Penelitian Program Doktor tahun anggaran 2009.

Daftar Simbol

$k_L a_{O_3}$ = koefisien perpindahan massa ozon, menit⁻¹

$k_L a_{O_2}$ = koefisien perpindahan massa oksigen, menit⁻¹

ε_G = *hold-up gas*, (-)

U_L = laju alir air, m/s

U_G = laju alir udara, m/s

V_G = volume gas, L

V_L = volume air, L

$C_{O_2}^*$ = konsentrasi oksigen terlarut dalam keadaan jenuh, mg/L

C_{O_2} = konsentrasi oksigen terlarut pada t tertentu, mg/L

D_{O_2} = difusivitas oksigen, m²s⁻¹

D_{O_3} = difusivitas ozon, m²s⁻¹

T = temperatur, °C

Θ = factor koreksi temperatur, (-)

Daftar Pustaka

- [1] Von Gunten, Urs, (2003), "Ozonation of drinkingwater: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine", *Water Research*, 37, hal.1469–1487.
- [2] Jyoti, K.K. dan Pandit, A.B., (2004), "Ozone and cavitation for water disinfection", *Biochemical Engineering Journal*, 18, hal.9–19.
- [3] Li-Bing Chu, et.al, (2008), "Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation", *Chemosphere*, 72, hal.205–212.
- [4] Jyoti, K.K. dan Pandit, A.B., (2003), "Hybrid cavitation methods for water disinfection: simultaneous use of chemicals with cavitation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, hal.255–264.
- [5] Jyoti, K.K. dan Pandit, A.B., (2004), "Ozone and cavitation for water disinfection", *Biochemical Engineering Journal*, 18, hal.9–19.
- [6] Matrozov, V., Kachtunov, S. dan Stephanov, S., (1978), "Experimental determination of the molecular diffusion", *Journal of Applied Chemistry, USSR*, 49, hal. 1251–1255.
- [7] St. Denis, C.E. dan Fell, C.J., (1971), "Diffusivity of oxygen in water", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 49, 885.

PURIFIKASI BIOETHANOL DARI RUMPUT GAJAH DENGAN DISTILASI BATCH

Ni Ketut Sari

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas
Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur, Jalan Raya Rungkut Madya
Gunung Anyar Surabaya, Telpon 031-8782179, Fax 031-8782257

Abstrak

Berkenaan dengan berakhirnya penelitian tentang kajian produksi bioethanol dari rumput gajah, yang bertujuan untuk mencari bahan baku alternatif bioethanol dan mengkaji proses hidrolisis asam dan fermentasi. Ketersediaan rumput gajah dapat diperoleh secara kontinyu dan melimpah, merupakan salah satu tanaman yang kurang dimanfaatkan. Rumput gajah hanya digunakan sebagai makanan ternak, terkadang rumput gajah juga dianggap sebagai tanaman pengganggu. Tetapi rumput gajah mempunyai kadar selulosa, glukosa, pati yang dapat digunakan sebagai salah satu bahan penghasil ethanol. Kadar ethanol yang diperoleh dari kajian produksi bioethanol dari rumput gajah antara 23-28 %, untuk meningkatkan kemurnian kadar ethanol dilakukan pemisahan menggunakan distilasi batch.

Dalam penelitian kajian produksi bioethanol dari rumput gajah dilakukan proses hidrolisis pada kondisi tetap : suhu 30 °C, air 7 liter, waktu hidrolisis 1 jam dan kondisi berubah: berat rumput gajah 50, 100, 150, 200, 250, 300 (gram), volume larutan HCl 10, 20, 30, 40, 50 (ml). Kemudian dilanjutkan proses fermentasi pada kondisi tetap: suhu 30 °C, pH 4,5 ; volume fermentasi 500 ml dan kondisi berubah: waktu fermentasi 4, 5, 6, 7, 8 (hari), starter 8 %, 10 %, 12 %. Dari penelitian kajian produksi bioethanol dari rumput gajah diperoleh hasil, pada proses hidrolisis kadar glukosa yang terbaik 26,29 %, berat rumput gajah 200 gram. Pada proses fermentasi kondisi terbaik menggunakan starter *Saccharomyces Cerevisiae* 10 % selama 6 hari, menghasilkan ethanol sebesar 27,71 % dan kadar glukosa sisa 8.09 %. Untuk memperoleh produk ethanol yang lebih murni dilakukan proses pemisahan lanjutan dengan distilasi batch, setelah dilakukan pemisahan lanjut diperoleh kadar ethanol (90–95)%.

Dari hasil yang diperoleh yaitu kadar ethanol (90–95)%, rumput gajah dapat digunakan sebagai bahan baku alternatif pembuatan bioethanol. Namun untuk standar bioethanol yaitu kadar ethanol diatas 98%, sehingga perlu dilakukan proses lebih lanjut.

Kata kunci: bioethanol, fermentasi, hidrolisis, purifikasi, rumput gajah.

1. Pendahuluan

Indonesia mempunyai iklim yang mempermudah tumbuhnya rumput gajah, sehingga ketersediaan rumput gajah dapat secara kontinyu melimpah. Rumput gajah merupakan salah satu tanaman yang kurang dimanfaatkan. Dewasa ini rumput hanya digunakan sebagai makanan ternak, terkadang rumput gajah juga dianggap sebagai tanaman pengganggu. Tetapi rumput gajah mempunyai kadar selulosa yang dapat digunakan sebagai salah satu bahan penghasil ethanol.

Ethanol atau *ethyl alcohol* kadang disebut juga ethanol spiritus. Ethanol digunakan dalam beragam industri seperti campuran untuk minuman keras seperti sake atau gin, bahan baku farmasi dan kosmetika, dan campuran bahan bakar kendaraan, peningkat oktan, bensin ethanol (gasohol) dan sebagai sumber oksigen untuk pembakaran yang lebih bersih pengganti (*methyl tertiary-*

butyl ether/MTBE). Karena ethanol mengandung 35 persen oksigen, dapat meningkatkan efisiensi pembakaran. Ethanol juga ramah lingkungan karena emisi gas buangnya rendah kadar karbon monoksidanya, nitrogen oksida, dan gas-gas rumah kaca yang menjadi polutan serta mudah terurai dan aman karena tidak mencemari lingkungan. Sampai saat ini konsumsi ethanol dunia sekitar 63 persen untuk bahan bakar, terutama di Brazil, Amerika Utara, Kanada, Uni Eropa, dan Australia. Di Asia, Jepang dan Korea Selatan adalah konsumsi terbesar ethanol adalah untuk minuman keras.

Rumput gajah selama ini belum dimanfaatkan secara maksimal dan dapat mengganggu lingkungan apabila dibiarkan begitu saja. Indonesia memiliki beberapa tempat penghasil rumput gajah seperti di Jawa Tengah, Jawa Barat dan Jawa Timur serta akan dikembangkannya dibeberapa daerah

lainnya, dengan potensi tersebut dipastikan sumber bahan baku pembuatan ethanol akan tersedia dalam jumlah yang cukup besar.

Dalam mengembangkan produk ethanol yang tinggi perlu dikaji mengenai *BAHAN*, *MEKANISME REAKSI* dan *TEKNOLOGI* yang diperlukan. Faktor yang sangat berpengaruh adalah bahan baku, proses hidrolisis dan proses fermentasi.

Penelitian kajian produksi bio ethanol dari rumput gajah ini bertujuan untuk menghasilkan **produk bioethanol dan suatu prototipe industri ethanol**. Disamping itu penelitian ini dapat dipergunakan sebagai acuan dalam mengembangkan industri ethanol di Indonesia, membantu mengembangkan sektor pertanian serta membantu dalam penyediaan campuran bahan bakar dan memberikan nilai ekonomi.

Urgensi (Keutamaan) Penelitian

- Program Pemerintan pada tahun 2025 tentang pemakaian ethanol sebagai bahan bakar, produksi ethanol hanya tergantung pada bahan baku tetes merupakan limbah pabrik gula, keberadaan pabrik gula di Indonesia tidak berkembang. Tetes yang dihasilkan tidak memenuhi kuantitas, sehingga perlu pengembangan bahan baku alternatif untuk produk ethanol.
- Rumput gajah hasil pertanian yang melimpah dan saat ini hanya dipergunakan untuk pakan sapi.

2. Teori Dasar

a. Kualitas Rumput Gajah

Rumput gajah dikenal dengan nama ilmiah : *Pennisetum Purpureum Schumach.* Nama daerahnya : *Elephant grass, napier grass* (Inggris), *Herbe d'elephant, fausse canne a sucre* (Prancis), Rumput Gajah (Indonesia, Malaysia), *Buntot-pusa* (Tagalog, Filipina), *Handalawi* (Bokil), *Lagoli* (Bagobo), *Ya-nepia* (Thailand), *Co' duoi voi* (Vietnam), *Pasto Elefante* (Spanyol). Rumput gajah berasal dari Afrika tropika, kemudian menyebar dan diperkenalkan ke daerah-daerah tropika didunia. Dikembangkan terus-menerus dengan berbagai silangan sehingga menghasilkan banyak kultivar, terutama di Amerika, Philipina dan India. Rumput gajah merupakan keluarga rumput-rumputan (*graminae*) yang telah dikenal manfaatnya sebagai pakan ternak pemamah biak (ruminansia) yang alamiah di Asia Tenggara.

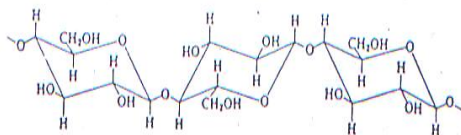
Rumput gajah secara umum merupakan tanaman tahunan yang berdiri tegak, berakar dalam, tinggi rimpang yang pendek. Tinggi batang dapat mencapai 2-4 meter (bahkan mencapai 6-7 meter), dengan diameter batang dapat mencapai lebih dari 3

- Berdasarkan kajian pendahuluan rumput gajah mengandung selulosa yang cukup besar (40,85 %) yang dapat diproduksi menjadi ethanol.
- Indonesia memiliki industri ragi (*Saccharomyces cerevisiae*) yang nantinya dapat dipergunakan dalam produksi ethanol.
- Sejak Menteri Negara Riset dan Teknologi me-launching Bahan bakar Gasohol BE-10 pada akhir Januari 2005, dimana bahan baku yang digunakan untuk pembuatan ethanol dari ketela pohon dan jagung, mempunyai harga jual yang sangat berfluktuatif, sehingga harga jualnya jauh lebih mahal dari bahan bakar minyak (BBM).
- Pemerintah melakukan impor BBM, hal ini menunjukkan kebutuhan BBM nasional cukup besar sedangkan produksi dalam negeri tidak mencukupi sehingga sering terjadi kelangkaan BBM dan harga BBM menjadi sangat mahal, dan harga kebutuhan pokok ikut mahal, yang mengakibatkan terganggunya sektor ekonomi.
- Berdasarkan kajian literatur dan studi pendahuluan diketahui bahwa bahan baku yang mempunyai kadar selulosa yang tinggi dapat menghasilkan ethanol.

cm dan terdiri sampai 20 ruas/buku. Tumbuh membentuk rumpun dengan lebar rumpun hingga 1 meter. Pelepah daun gundul hingga berbulu pendek, helai daun bergaris dengan dasar yang lebar, ujungnya runcing. Kandungan nutrien setiap ton bahan kering adalah : N : 10-30 kg ; P : 2-3 kg ; K : 30 kg; Ca : 3-6 kg ; Mg dan S : 2-3 kg. Kandungan lain dari rumput gajah adalah : protein kasar 5,2 % dan serat kasar 40,85% Selulosa adalah polimer β -glukosa dengan ikatan β -1, 4 diantara satuan glukosanya. Selulosa berfungsi sebagai bahan struktur dalam jaringan tumbuhan dalam bentuk campuran polimer homolog dan biasanya disertai polisakarida lain dan lignin dalam jumlah yang beragam. Molekul selulosa memanjang dan kaku, meskipun dalam larutan. Gugus hidroksil yang menonjol dari rantai dapat membentuk ikatan hidrogen dengan mudah, mengakibatkan kekristalan dalam batas tertentu. Derajat kekristalan yang tinggi menyebabkan modulus kekenyalan sangat meningkat dan daya regang serat selulosa menjadi lebih besar dan

mengakibatkan makanan yang mengganggu selulosa lebih liat (John,1997).

Selulosa yang merupakan polisakarida terbanyak di bumi dapat diubah menjadi glukosa dengan cara hidrolisis asam (Groggins,1985).



Gambar 2.1. Rumus Bangun Selulosa

b. Sifat Fisik dan Kimia Ethanol

Hasil yang diinginkan dari fermentasi glukosa adalah ethanol, Ethanol mempunyai rumus dasar C_2H_5OH dan mempunyai sifat-sifat fisik sebagai berikut: cairan tidak berwarna, berbau khas menusuk hidung, mudah menguap, titik didih $78,32\text{ }^\circ\text{C}$, larut dalam air dan ether, densitas pada $15\text{ }^\circ\text{C}$ adalah 0,7937; spesifik panas pada $20\text{ }^\circ\text{C}$ adalah 0,579 cal/gr $^\circ\text{C}$, panas pembakaran pada keadaan cair adalah 328 Kcal, viskositas pada $20\text{ }^\circ\text{C}$ adalah 1,17 cp, flash point adalah sekitar $70\text{ }^\circ\text{C}$, berat molekul adalah 46,07 gr/mol, terjadi dari reaksi fermentasi monosakarida, bereaksi dengan asam asetat, asam sulfat, asam nitrit, asam ionida (Faith, 1957 dan Soebijanto, 1986).

Kebutuhan ethanol di dunia makin meningkat, hal ini dapat juga dilihat pada kebutuhan ethanol nasional sebagai berikut :

Tabel 2.1. Jumlah Kebutuhan Ethanol Nasional

Tahun	Kebutuhan Ethanol (Liter)
2001	25.251.852
2002	21.076..317
2003	34.063.193
2004	230.613.100

Sumber : BPS,Surabaya

c. Proses Pembuatan Ethanol

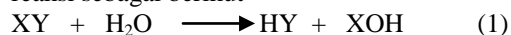
Bahan-bahan yang mengandung monosakarida ($C_6H_{12}O_6$) sebagai glukosa langsung dapat difermentasi menjadi ethanol. Akan tetapi disakarida pati, atau pun karbohidrat kompleks harus dihidrolisa terlebih dahulu menjadi komponen sederhana, monosakarida. Oleh karena itu, agar tahap proses fermentasi dapat berjalan secara optimal, bahan tersebut harus mengalami perlakuan pendahuluan sebelum masuk ke dalam proses fermentasi.

Disakarida seperti gula pasir ($C_{12}H_{22}O_{11}$) harus dihidrolisa menjadi glukosa. Polisakarida seperti selulosa harus diubah

terlebih dahulu menjadi glukosa. Terbentuknya glukosa berarti proses pendahuluan telah berakhir dan bahan-bahan selanjutnya siap untuk difermentasi. Secara kimiawi proses fermentasi dapat berjalan cukup panjang, karena terjadi suatu deret reaksi yang masing-masing dipengaruhi oleh enzim-enzim khusus.

Hidrolisis

Hidrolisis adalah reaksi organik dan anorganik yang mana terdapat pengaruh air terhadap komposisi ganda (XY), menghasilkan hydrogen dengan komposisi Y dan komposisi X dengan hidroksil, dengan reaksi sebagai berikut



Hidrolisis asam adalah hidrolisis dengan menggunakan asam yang dapat mengubah polisakarida (pati, selulosa) menjadi gula. Dalam hidrolisis asam biasanya digunakan asam chlorida (HCl) atau asam sulfat (H_2SO_4) dengan kadar tertentu. Hidrolisis ini biasanya dilakukan dalam tangki khusus yang terbuat dari baja tahan karat atau tembaga yang dihubungkan dengan pipa saluran pemanas dan pipa saluran udara untuk mengatur tekanan dalam udara (Soebijanto, 1986).

Selulosa dari rumput dapat diubah menjadi ethanol dengan proses hidrolisis asam dengan kadar tertentu. Proses hidrolisis selulosa harus dilakukan dengan asam pekat agar dapat menghasilkan glukosa (Fieser, 1963).

Proses hidrolisis ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya :

- pH (derajat keasaman)

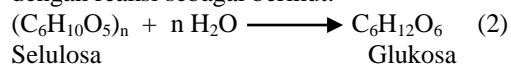
pH mempengaruhi proses hidrolisis sehingga dapat dihasilkan hidrolisis yang sesuai dengan yang diinginkan, pH yang baik untuk proses hidrolisis adalah 2,3 (Soebijanto,1986).

- Suhu

Suhu juga mempengaruhi proses kecepatan reaksi hidrolisis, suhu yang baik untuk hidrolisis selulosa adalah sekitar $21\text{ }^\circ\text{C}$

- Konsentrasi

Konsentrasi mempengaruhi laju reaksi hidrolisis, untuk hidrolisis asam digunakan konsentrasi HCl pekat atau H_2SO_4 pekat (Groggins,1985). Dalam proses ini selulosa dalam rumput gajah diubah menjadi glukosa dengan reaksi sebagai berikut:



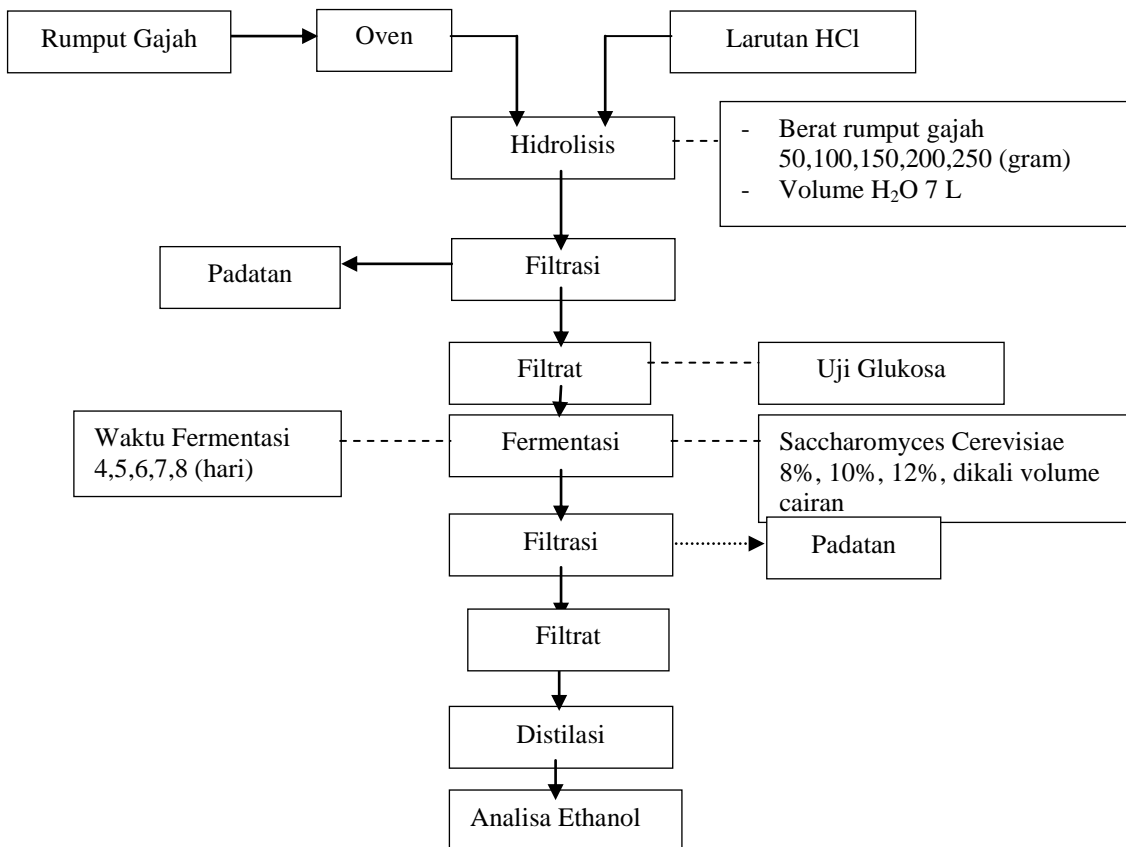
Khamir adalah mikroorganisme bersel tunggal dengan ukuran antara 5 – 20 mikron, biasanya berukuran sampai 5-10x lebih besar dari bakteri. Terdapat berbagai macam bentuk ragi, bentuk ini tergantung pada pembelahannya. Sel khamir sering dijumpai

- b. Mempunyai kadar selulosa yang tinggi (40,85 %)
- c. Sesuai untuk daerah subtropis dan tropis seperti di Indonesia

Faktor-faktor yang mempengaruhi dalam proses distilasi.

Pada penelitian terdahulu telah dilakukan penelitian terhadap biji kapas dengan proses hidrolisis yang menggunakan 0,8 % H₂SO₄ pada suhu 120°C selama 1 jam sehingga dihasilkan kadar glukosa tertinggi 13,848 %, glukosa ini mendapat perlakuan fermentasi yang optimum selama 72 jam dengan kadar ethanol 7,86 % setelah proses distilasi. (Rois, 2005). Kemudian dilanjutkan penelitian tentang buah siwalan dilakukan proses hidrolisis dengan pH 2,3 , suhu 100°C , H₂SO₄ 1 N, dengan proses tersebut dapat dihasilkan kadar glukosa optimum sebesar 21,86 % kemudian dilakukan proses fermentasi dengan penambahan optimum (NH₄)HPO₄ sebesar 9 gram sehingga didapatkan 9,92 % ethanol setelah distilasi dan kadar glukosa sisa sebesar 8,02 % (Eri, 2007). Pada PT. MOLINDO RAYA INDUSTRIAL

Skema Penelitian



a. Prosedur proses Hidrolisis

- Menimbang rumput gajah seberat variabel yang telah dijalankan
- Mencampur rumput gajah ke dalam 7 L H₂O
- Menyaring larutan tersebut dan mengambil

dilakukan proses fermentasi pada molasses dengan kadar glukosa 12 % menghasilkan ethanol dengan kadar 9 % sebelum proses distilasi, setelah proses distilasi dapat dihasilkan kadar ethanol 96-99,9%, pada proses fermentasi suhunya dijaga 33 °C dan pH 4,5 serta ditambahkan bahan-bahan penunjang seperti urea, SP 36, asam sulfat, defoaming agent.

3. Metodologi

Kondisi yang digunakan

a. Proses Hidrolisis

- Kondisi tetap : suhu 30 °C, volume H₂O 7 L
- Kondisi berubah : berat rumput gajah : 50, 100, 150, 200, 250 (gram) ; Volume HCl : 10, 20, 30, 40, 50 (mL)

b. Proses fermentasi

- Kondisi tetap : suhu 30 °C, pH hidrolisis 4,5 ;

volume fermentasi 500 mL

- Kondisi berubah: waktu 4,5,6,7,8 (hari) ;
- starter : 8%,10%,12% dari volume cairan

c. Proses Distilasi

Suhu 80 °C dan volume bottom yang tertinggal kurang lebih 1/10 bagian dari

filtratnya.

- Menganalisa kadar glukosa pada filtrat hasil hidrolisa dan mencari kondisi terbaik untuk dilakukan fermentasi.

- Menambahkan Asam Sitrat ke dalam filtrat

hasil hidrolisa yang akan difermentasi hingga mencapai pH fermentasi yang telah ditetapkan 4,5

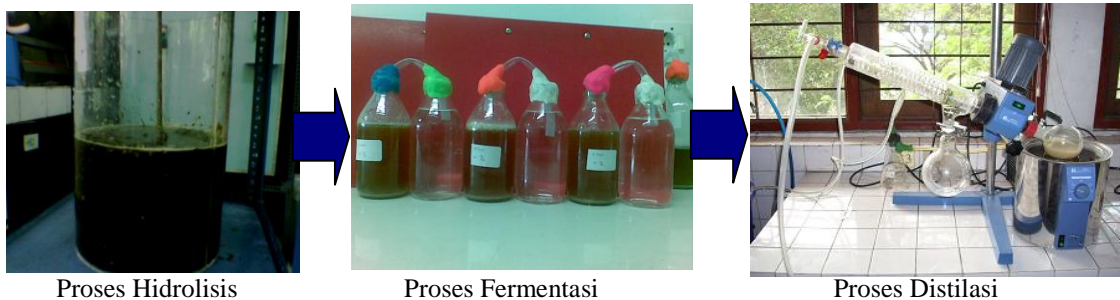
- Kemudian dianalisa kadar glukosa

b. Prosedur proses Fermentasi

- Hasil glukosa terbaik yang diperoleh dari proses hidrolisis, yaitu glukosa yang diperoleh dari hidrolisis rumput gajah sebanyak 200 gr dengan HCl 20 ml.

- Menambahkan Asam Sitrat ke dalam filtrat hasil hidrolisa yang akan difermentasi hingga mencapai pH fermentasi yang telah ditetapkan (4,5).

Pelaksanaan Penelitian



Gambar 3.1. Produksi Bioethanol dari Rumput Gajah

4. Hasil dan Pembahasan

Berdasarkan hasil analisa laboratorium yang tercantum dalam tabel 4.1. tersebut diatas, diketahui bahwa jumlah unsur pembentuk bioethanol (selulosa, glukosa dan pati) rata-rata sebesar 48,055 %, ini berarti jika seluruhnya bisa terhidrolisis dan terfermentasi secara sempurna diperoleh ethanol dalam jumlah yang besar. Dalam 100 gram rumput gajah dapat dihasilkan minimal ethanol sebesar 48,055 gram, jika densitas ethanol 0,98 gram/ml maka volume

Tabel 4.1. Kualitas Rumput Gajah

No	Parameter	Konsentrasi 1 (%)	Konsentrasi 2 (%)	Konsentrasi Rata-rata (%)
1	Selulosa	48,008	48,102	48,055
2	Glukosa	4,774	4,898	4,836
3	Pati	20,318	20,416	20,367
	TOTAL	73,100	73,416	73,258

Sumber : Laboratorium Instrumentasi FTI/TK UPN "Veteran" Jatim

Pemotongan rumput gajah dengan panjang kurang lebih 5 cm untuk memperoleh kadar glukosa yang tinggi dan selulosa bisa terhidrolisis dengan larutan HCl. Sebaiknya rumput gajah dibuat dalam bentuk powder, sehingga selulosa bisa terhidrolisis sempurna, akan tetapi dibutuhkan biaya yang lebih tinggi. Disamping itu juga dikhawatirkan kalau rumput gajah dalam bentuk powder terjadi destruksi secara fisik, sehingga menyebabkan gugus glukosa rusak.

Pengeringan rumput gajah dilakukan secara alami terlebih dahulu dengan suhu

- Memasukkan starter ke dalam larutan tersebut dalam kondisi anaerobik.

- Menutup rapat botol dan mengamati selama waktu tertentu

- Kemudian dianalisa kadar ethanol.

c. Prosedur proses Distilasi

Hasil dari fermentasi yang didapat dimasukkan kedalam labu distilasi untuk mendapatkan alkohol dari glukosa, Proses distilasi ini dijalankan pada suhu 70 - 80°C, setelah volume larutan bottom tinggal 10 % diatilasi dihentikan, kemudian dianalisa kadar ethanolnya.

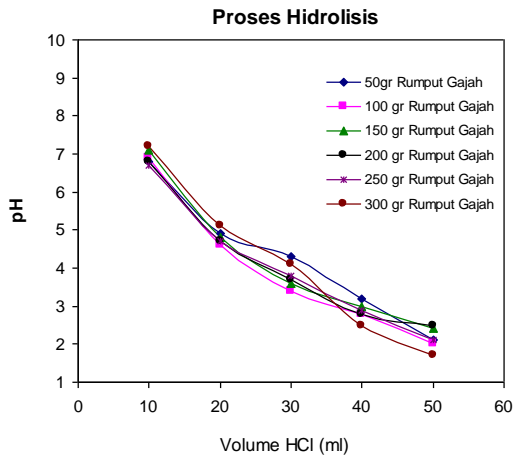
ethanol makin tinggi yaitu sebesar 49,036 ml. Dalam 1 kg rumput gajah dapat dihasilkan ethanol sebesar 0,49 liter. Mengingat komposisi selulosa yang tinggi pada rumput gajah, proses hidrolisis diharapkan berjalan dengan sempurna, sehingga semua selulosa terdegradasi secara sempurna menjadi glukosa. Berdasarkan hasil analisis laboratorium diketahui kualitas rumput gajah seperti tercantum dalam Tabel 4.1.

kamar, setelah 2 – 3 hari baru dilakukan pengeringan dengan oven pada suhu 100 °C selama 3 jam, hal ini dilakukan untuk penghematan biaya. Pengeringan merupakan proses yang bertujuan untuk mengurangi kadar air dalam ethanol, kadar air yang diijinkan berdasarkan SNI : 1 %.

a. Ekstraksi Rumput Gajah

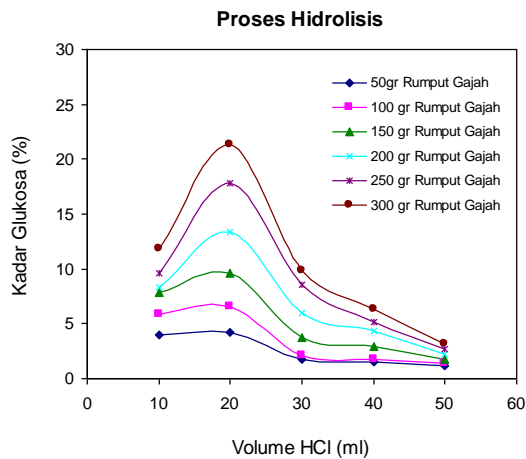
Proses ekstraksi dilakukan dengan berat rumput gajah bervariasi yaitu : 50 100, 150, 200, 250, 300 gram dengan penambahan volume HCl yang bervariasi : 10, 20, 30, 40, 50 ml. Setelah proses ekstraksi selesai diperoleh

filtrat dan padatan, filtrat akan diproses secara proses fermentasi untuk memperoleh kadar ethanol dan padatan bisa digunakan sebagai pupuk kompos. Filtrat diukur pH nya sesuai syarat proses fermentasi yaitu kurang lebih 4,5. Untuk memperoleh pH 4,5 dilakukan penambahan NaOH apabila pH filtrat dibawah 4,5 dan dilakukan penambahan asam sitrat apabila pH filtrat diatas 4,5.



Grafik 4.1. Pengaruh Penambahan Volume HCl terhadap pH pada Rumput Gajah

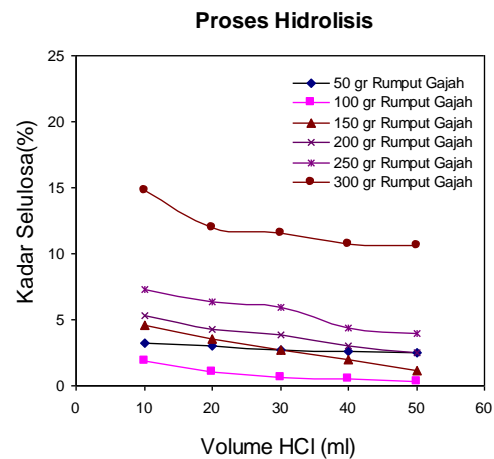
Dari Grafik 4.1 diperoleh pengaruh pH terhadap penambahan volume HCl, dimana semakin besar penambahan volume HCl maka pH makin kecil. Karena dalam proses fermentasi dibutuhkan pH 4,5 maka penambahan volume HCl sebanyak 20 ml yang paling mendekati, untuk berat rumput gajah yang bervariasi. Sebelum dilakukan proses fermentasi, filtrat diukur kadar glukosa optimum yaitu kurang lebih 16 %, apabila kadar glukosa lebih dari 16 % dilakukan pengenceran, kalau kadar glukosa kurang dari 16 % dilakukan penambahan glukosa.



Grafik 4.2. Pengaruh Penambahan Volume HCl terhadap Kadar Glukosa pada Rumput Gajah

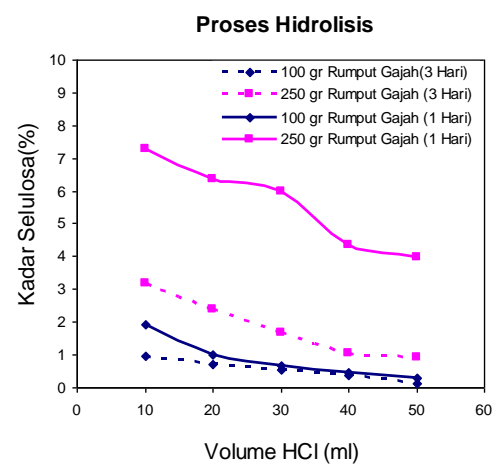
Dalam bentuk grafik diperoleh kadar glukosa optimum (16 %) pada berat rumput

gajah 200 gram dan penambahan volume HCl 20 ml. Sebelum dilakukan proses fermentasi diukur kadar selulosa yang masih terkandung dalam filtrat. Dari beberapa hasil analisa kadar selulosa diperoleh penurunan kadar selulosa setelah didiamkan 2-3 hari, setelah itu kadar selulosa tetap. Berdasarkan hasil analisa laboratorium diketahui kadar selulosa hari pertama dan hari ketiga



Grafik 4.3. Pengaruh Penambahan Volume HCl terhadap Kadar Selulosa pada Hari Pertama

Dari Grafik 4.3 diperoleh pengaruh kadar selulosa terhadap penambahan volume HCl, dimana semakin besar penambahan volume HCl kadar selulosa makin kecil. Pada penambahan diatas volume HCl 40 ml grafik menunjukkan profil yang konstan, dari penambahan volume HCl 10 ml sampai 40 ml mempunyai kecenderungan profil menurun. Penambahan volume HCl sekitar (0,14 – 0,71) % merupakan jumlah yang sangat kecil, kemungkinan tidak akan berpengaruh terhadap produk bioethanol. Sekecil apapun penambahan HCl tetap akan dianalisa pada produk bioethanol akhir.



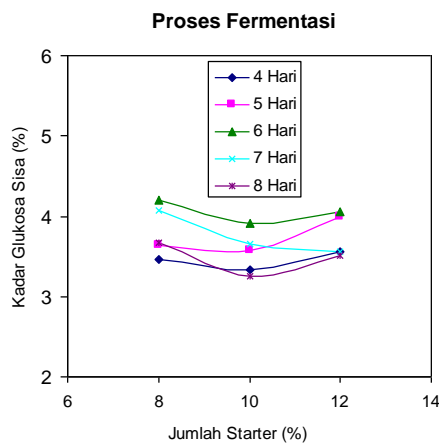
Grafik 4.4. Pengaruh Penambahan Volume HCl terhadap Kadar Selulosa pada Hari Ketiga

Setelah dilakukan analisa kadar selulosa setelah 3 hari proses hidrolisis menunjukkan

penurunan kadar selulosa, hal ini disebabkan karena belum sempurna selulosa terdegradasi menjadi glukosa, penurunan kadar selulosa hari pertama sampai hari ketiga sekitar (44 -49)%, ditunjukkan pada Grafik 4.4.

b. Fermentasi Filtrat Rumput Gajah

Proses fermentasi filtrat rumput gajah seperti Gambar 5.5 dari proses hidrolisis dipilih berat rumput gajah 200 gram dengan penambahan volume HCl 20 ml, kemudian dilakukan penambahan starter (saccaromyces sereviceai cair) 8, 10, 12 %. Dengan waktu fermentasi 4, 5, 6, 7, 8 hari akan diperoleh kadar glukosa sisa, kadar ethanol dan kadar HCl, seperti Tabel 5.6.

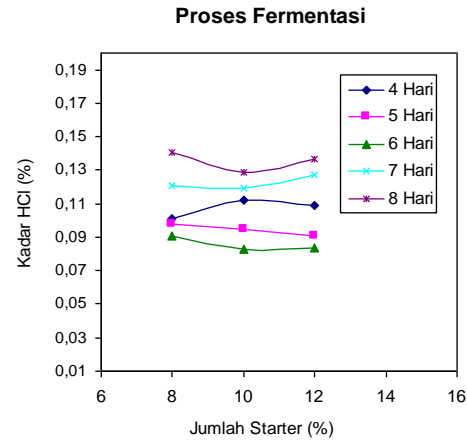


Grafik 4.5. Pengaruh Jumlah Starter terhadap Kadar Glukosa Sisa

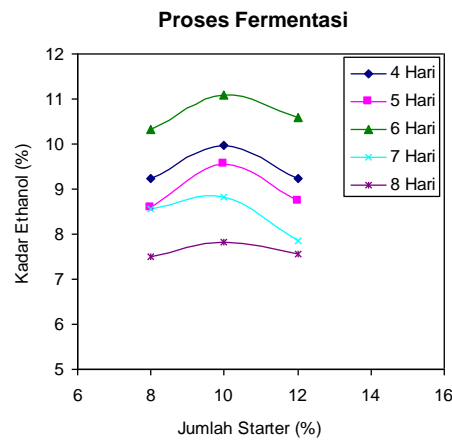
Setelah dilakukan analisa kadar glukosa sisa pada proses fermentasi, dengan penambahan jumlah starter 10 % dari volume cairan (filtrat) menunjukkan kadar glukosa sisa kecil dibandingkan penambahan jumlah starter 8 dan 12 %. Hal ini disebabkan karena sudah dilakukan riset pendahuluan dan sesuai dengan Jurnal yaitu penambahan jumlah starter 10 % dari volume cairan (filtrat), ditunjukkan pada Grafik 4.5. Selain itu juga dilakukan analisa kadar HCl pada proses fermentasi seperti Tabel 5.6, dengan penambahan jumlah starter 10 % dari volume cairan (filtrat) menunjukkan kadar HCl paling kecil adalah pada waktu fermentasi 6 hari. Hal ini disebabkan karena sudah dilakukan riset pendahuluan dan menurut Jurnal waktu fermentasi yang baik yaitu 7 hari. Waktu fermentasi 6 hari paling baik karena fasa optimum dari saccaromyces cerevisiae, dibawah 6 hari terjadi penyesuaian atau pertumbuhan saccaromyces cerevisiae dan setelah 6 hari terjadi fase regenerasi atau pergantian saccaromyces cerevisiae ditunjukkan pada Grafik 4.6.

Setelah dilakukan analisa kadar Ethanol pada proses fermentasi dengan penambahan jumlah starter 10 % dari volume cairan (filtrat)

menunjukkan kadar ethanol besar dibandingkan penambahan jumlah starter 8 dan 12 %. Hal ini disebabkan karena sudah dilakukan riset pendahuluan, dalam riset pendahuluan diperoleh kadar ethanol 9 %, disamping itu dilakukan perbaikan pada proses hidrolisis dan proses fermentasi, ditunjukkan pada Grafik 4.7.



Grafik 4.6. Pengaruh Jumlah Starter terhadap Kadar HCl



Grafik 4.7. Pengaruh Jumlah Starter terhadap Kadar Ethanol

5. Kesimpulan

- Berdasarkan hasil penelitian proses hidrolisis diperoleh hasil terbaik pada berat rumput gajah 200 gram, volume 20 ml HCl.
- Pada proses fermentasi diperoleh hasil terbaik pada kadar saccaromyces cerevisiae 10 % dan waktu fermentasi 6 hari.
- Kualitas ethanol setelah dilakukan distilasi diperoleh kadar ethanol 95 %.
-

Ucapan Terima Kasih

Kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional (DP2M Ditjen Dikti) dalam Hibah Bersaing 2009, yang telah mendanai penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Buckle, KA, (1985), "*Ilmu Pangan*", Universitas Indonesia, Jakarta.
- [2] Dwijoseputro, (1982), "*Dasar-Dasar Mikrobiologi*", Djambatan, Malang.
- [3] Fenger D., (1985), "*KAYU (Kimia Ultrastruktur Reaksi-Reaksi)*", UGM Press Yogyakarta.
- [4] Fiesser dan Fisser, (1963), "*Pengantar Kimia Organik*", Dhiwantara, Bandung.
- [5] Ilroy R. J., (1990), "*Pengantar Budidaya Padang Rumput Tropika*".
- [6] Judoamidjojo, Mulyono, (1992), "*Teknologi Fermentasi*", Rajawali Press Jakarta
- [7] Kirk Othmer, "*Encyclopedya of Chemical Technology*", Vol. 8, John Wileys and Sons. Inc.
- [8] Sardjoko, (1991), "*Bioteknologi*", Gramedia, Jakarta.
- [9] Soebijanto T., (1986), "*HFS dan Industri Ubi Kayu Lainnya*", Gramedia Jakarta.
- [10] Sari N. K., Kuswandi, Nonot S., Renanto Handogo, (2006), "Komparasi Peta Kurva Residu Sistem Terner ABE Dengan Metanol-Etanol-1-Propanol", *Jurnal REAKTOR, Jurusan Teknik Kimia UNDIP Semarang*, Vol. 13, No. 2.
- [11] Sari N. K., Kuswandi, Nonot S., Renanto Handogo, (2007), "Pemisahan Sistem Biner Etanol-Air Dan Sistem Terner ABE Dengan Distilasi Batch Sederhana", *Jurnal INDUSTRI Jurnal Ilmiah Sains dan Teknologi, Fakultas Teknik Industri ITS Surabaya*, Vol. 6, No.5.

Empirical Formulation of the Performance of CO₂ Absorption Process by KOH Solution in Bubble Jet Column

Dijan Supramono*, Setiadi**, Venessia Wijaya, Sukirno

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Indonesia,

Kampus UI Depok 16424, Phone : +62 21 7863516. Fax : +62 21 7863515

E-mails : *dsupramo@che.ui.ac.id, **setiadi@che.ui.ac.id

Abstract. As a contacting device for mass transfer from gas to liquid, absorption process in a bubble jet column is regarded more efficient compared to other contacting devices represented by high interfacial area between gas and liquid phases which can reach 1000-7000 m²/m³. This corresponds to mass transfer coefficient between 4 to 6/sec. One utilisation of absorption process using the bubble jet column is the absorption of CO₂ in the air by diluted KOH solution. High CO₂ content inside buildings in cities exerts uncomfortable tenancy due to its relatively higher heat-emissivity compared to clean air. Absorption of CO₂ by KOH solution occurs in physical and chemical phenomena. Physical absorption of CO₂ by liquid jet is accelerated by chemical reaction between CO₂ and KOH solution. This paper focuses on the formulation of physical aspects of CO₂ absorption by KOH solution. Physical absorption performance may be represented by the ratio of gas flowrate entrained by liquid flowrate exiting nozzle as jet (Q_g/Q_l) and gas hold-up in column liquid (ε_g). High values of Q_g/Q_l and ε_g indicates that physical absorption occurs in good performance. Formulations of the absorption performance correlate Q_g/Q_l and ε_g respectively as function of Reynolds number based on liquid velocity at jet nozzle and nozzle diameter, and the ratio of the nozzle height above liquid (jet length) to the downcomer column diameter (h/D_{dc}). Experimental results show that the higher the Reynolds number, the lower are the values of Q_g/Q_l and ε_g . In terms of the effect of h/D_{dc} , the higher the value of h/D_{dc} , the higher is the value of Q_g/Q_l and the lower is the value of ε_g .

Keywords: bubble jet column, CO₂ absorption, liquid flowrate, gas flowrate, gas hold-up

Formulasi Empirik Kinerja Proses Absorpsi CO₂ oleh Larutan KOH dalam Kolom Pancaran Gelembung (Bubble Jet Column)

Dijan Supramono*, Setiadi**, Venessia Wijaya, Sukirno

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

Kampus UI Depok, Depok 16424, Telp : +62 21 7863516, Fax : +62 21 7863515

E-mail : *dsupramo@che.ui.ac.id, **setiadi@che.ui.ac.id

Abstrak: Sebagai alat kontak pada perpindahan massa dari gas ke cairan, proses absorpsi dalam kolom pancaran gelembung (bubble jet column) dipandang lebih efisien dibanding alat kontak lainnya yang terlihat dari harga luas antar muka (interfacial area) antara fasa gas dan cair yang mencapai 1000-7000 m²/m³. Hal ini menghasilkan koefisien perpindahan massa yang tinggi yaitu 4-6/sec. Salah satu kegunaan proses absorpsi dengan bubble jet column adalah absorpsi CO₂ yang terkandung dalam udara oleh larutan KOH encer. Adanya kadar gas CO₂ yang tinggi dalam suatu gedung di perkotaan akan memberikan ketidak-nyamanan terhadap penghuninya karena emisitas panasnya yang relatif lebih besar dibanding udara bersih. Absorpsi CO₂ oleh larutan KOH terjadi secara fisik dan kimia. Absorpsi fisik CO₂ oleh jet cairan dipercepat oleh reaksi kimia antara CO₂ dan larutan KOH. Paper ini menitik-beratkan pada formulasi penelitian aspek fisik absorpsi CO₂ oleh larutan KOH. Absorpsi fisik direpresentasikan oleh rasio laju alir gas yang tersedot oleh cairan terhadap laju alir cairan yang keluar dari nosel sebagai jet (Q_g/Q_l) dan hold-up fasa gas dalam kolom cairan (ε_g). Nilai Q_g/Q_l dan ε_g yang besar mengindikasikan bahwa absorpsi fisik berlangsung dengan kinerja yang baik. Formulasi tersebut mengkorelasikan Q_g/Q_l dan ε_g masing-masing sebagai fungsi bilangan Re yang didasarkan pada kecepatan cairan pada nosel jet dan diameter nosel, dan ratio ketinggian nosel di atas cairan dalam kolom terhadap diameter kolom downcomer (h/D_{dc}). Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin besar harga Re, harga Q_g/Q_l dan ε_g semakin rendah; dan semakin besar harga h/D_{dc} , harga Q_g/Q_l semakin tinggi, sedang harga ε_g semakin rendah.

Kata kunci: bubble jet column, absorpsi gas CO₂, laju alir cair, laju alir gas, hold-up fasa gas

Introduction

At the moment clean air is rarely found because of pollutants from vehicles especially in cities and pollutants from factories in remote areas while the air ventilation system does not provide a way of achieving the clean air. The presence of high CO₂ content indoor of the buildings gives uncomfortable tenancy due to its relatively higher heat-emissivity compared to clean air, which hinders the release of heat from indoor into the outdoor, and restriction of fresh air supply for human breathing. This research has an objective of maximising the CO₂ absorption by entraining CO₂ gas from a jet downwards into the flow of a dilute KOH solution to be absorbed by the KOH solution in a column called a *bubble jet column*. In the future, this method will be developed to absorb any component borne by air into an appropriate solution.

As a contacting means, absorption process using a jet bubble column is more efficient compared to other means as shown by its interfacial area. The interfacial area in the jet bubble column may reach 1000-7000 m²/m³, which is much higher than that achieved by a spray column (10~100 m²/m³), a packed column (~200 m²/m³), mechanical stirred tank (~200 m²/m³), and plate column (100~400 m²/m³) (Sheng-Yi and Tsui, 1998). The advantage of using jet bubble column is also shown by its mass transfer coefficient which may reach 4~6/sec. These values are well above those achieved by bubble column (0.04~0.06/sec) and stirred tank (0.10~0.15 /sec) (Ide, *et al*, 2001).

The recent research by comparing absorption of CO₂ by bubble jet column with nozzle diameter of 7.2 mm and liquid flowrate of 19.07 litres/min and adsorption of CO₂ shows that the earlier absorbs 6 times compared to the adsorption by the later (Hantizen, 2008). The research shows that the absorber is capable of absorbing CO₂ significantly much higher compared to the adsorber. He demonstrated that the level of absorption was influenced by gas entrainment rate and gas hold-up in which both variables depend on design and process variables such as liquid jet velocity, nozzle diameter and some other variables. Based on these findings, the empirical formulations of gas entrainment and gas hold-up in the bubble jet column need to be examined which represent the performance of the bubble jet column. Therefore, the present research has an objective of finding mathematical formulation of gas entrainment rate and holdup gas as function of design and process variables.

The present research is restricted to the case of CO₂ absorption and its physical aspects of the absorption. Therefore, the research does

not involve the KOH solution which is able to react with CO₂. Instead, water has been used to study the physical absorption of CO₂.

1. Fundamental

Gas hold-up occurs as plunging liquid jet from a nozzle and stagnant gas in the bubble jet column creates velocity gradient in the column. As the jet has low velocity and is viscous (laminar flow), meniscus is formed between the jet and stagnant liquid (see Figure 1a). Momentum is transferred to the stagnant liquid to generate high velocity gradient near the interfacial area between the jet and the stagnant liquid. This increases viscous shear and normal stress which tends to create oscillation on the interfacial area which then bursts and allows to entrain bubbles.

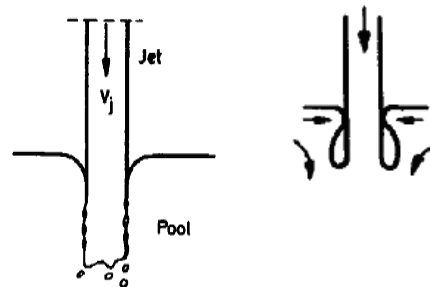


Figure 1a. Entrainment of bubbles due to velocity gradient between jet and stagnant liquid (Bin, 1993)

Figure 1b. Sequence of gas entrainment mechanism as the jet has high velocity (Bin, 1993)

As the jet velocity is increased, there is a deformation which cleaves the stagnant liquid and bends into the jet in horizontal direction. This causes entrapment of gas bubbles (see Figure 1b). The higher the velocity, the faster is the horizontal movement of the stagnant liquid thus trapping more gas.

In the present research, the gas, in this case CO₂, is deliberately entrained by liquid jet through a nozzle before collision occurs between liquid jet and stagnant liquid. The collision is exploited to trap as much as possible the entrained gas.

3. Methodology

The physical absorption of CO₂ by dilute KOH solution is accelerated by fast reaction between CO₂ and KOH. The reaction occurs in the interfacial film of gas-liquid and the reaction product (K₂CO₃) is instantly solved in KOH solution. The performance of the jet bubble column may be evaluated in 2 conditions, i.e. in a condition where no reaction occurred for physical aspect evaluation and in a condition where reaction of CO₂ and KOH was involved for chemical aspect evaluation. The former condition used CO₂ and water, while the later

used CO₂ and KOH solution. This paper focuses on the physical aspect of the CO₂ absorption. In this respect, the research measured gas hold-up and gas entrainment.

Output of this research is mathematical formulations of gas entrainment and gas hold-up in a bubble jet column. These formulations are valuable to predict behaviour of the column to absorb CO₂ using different types of absorbent and its scale up. For physical aspect evaluation, nozzle diameter, liquid and gas volumetric rate, viscosity and density of liquid were measured. To vary the density and viscosity, MDEA was added to water.

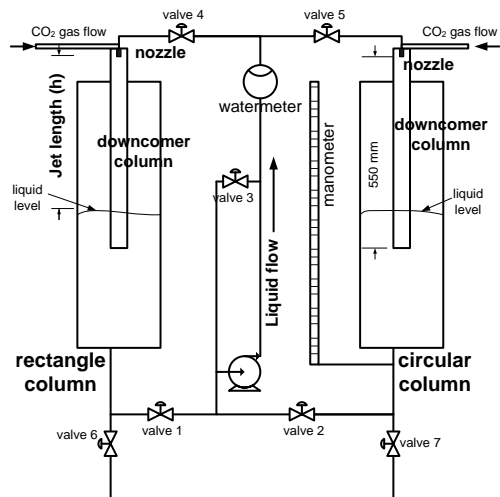


Figure 2. Rig of the jet bubble columns consisting of rectangular (left) and circular (right) columns

The rig for the present research is shown in Figure 2. Liquid flow flows through a nozzle and extracts CO₂ gas so that both liquid and gas phases exit nozzle to form a jet which collides the surface of liquid in the bubble jet column. A downcomer column which has diameter of 50 mm was installed in each larger column to enclose the jet so that the jet would not diverge too wide which reduces momentum and penetration of jet into the liquid column. Rectangle column was specially design to observe gas hold-up which requires the imaging of the bubbles in the liquid of the column. Imaging by camera requires flat surface to avoid aberration of the images. For physical aspect evaluation, nozzle diameter was varied at 6.1; 7.2; 9.3; 12.1 and 15.1 mm. Liquid volumetric rate (Q_L) was varied by adjusting valve-3.

Gas entrainment rate. Gas entrainment is the amount of gas entrained into the liquid, either water or KOH solution. The rate of gas entrainment was calculated by following equation:

$$Q_g = V_g/t \tag{1}$$

where V_g is the volume of gas measured by a flowmeter and t is the time required to flow volume of V_g .

Gas hold-up. Gas hold-up was calculated using data of aerated liquid height (H_f) and liquid height (h_f) obtained from the reading of capillary column installed outside the jet bubble columns. Equation used to calculate gas hold-up is expressed as follows with notation given by Figure 3. The equation, therefore, may be expressed as:

$$\varepsilon_g = 1 - \frac{h_f}{H_f} \tag{2}$$

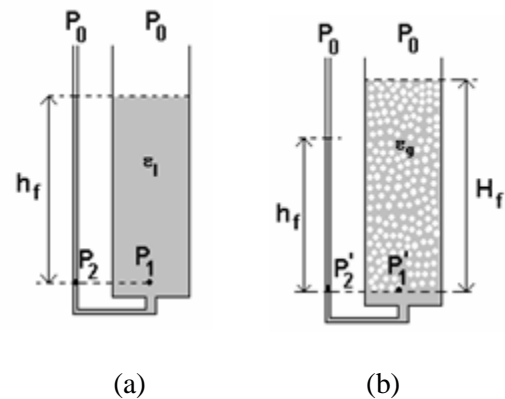


Figure 3. Static pressure representation before (left) and after (right) gas absorption

4. Results and analysis

Parameters varied were nozzle diameter, liquid jet velocity at nozzle, the distance between nozzle and liquid surface level in the column (jet length). The nozzle diameter was varied from 6.1 to 15.1mm, while the liquid jet velocity 1 to 15m/sec and jet length 41 to 83mm.

Gas entrainment

Using data of liquid volumetric rate and cross-sectional area of nozzle, the liquid jet velocity was obtained. Figure 4 shows the rate of gas flow entrained by the liquid jet which exhibits the linearity correlation between gas entrainment rate and jet velocity. The figure shows that the gas entrainment can be intensified if the flowrate of liquid is increased. Consequently, the combined fluid velocity of gas and liquid jet is actually much greater than that in which only liquid was considered. This gives additional effect of jet momentum when the jet penetrates into the liquid in the column. Results shows that the gas entrainment reaches their maximum values, i.e. 0.00075 m³/sec, as the nozzle diameter used respectively is 12.7mm (see Figures 4). Using this nozzle, the liquid jet velocity was only varied within a

narrow range of liquid jet velocity (1 to 3m/sec), meanwhile smaller nozzle allowed to use wider range of liquid jet velocity. This may have been caused by limited capacity of nozzle to overcome high pressure drop across the nozzle at high combined flowrates of liquid and gas. The limited head of pump did not allow delivering very high flow of fluids. The result also shows that the jet length as a parameter for the effect of liquid jet velocity on the gas entrainment does not appreciably influence the effect (see Figure 5). This means that the gas entrainment is more determined by the performance of the nozzle rather than the jet length.

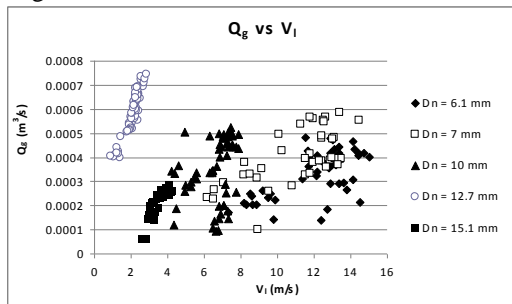


Figure 4. Correlation between gas entrainment rate (Q_g) and liquid jet velocity (V_i) at different nozzle diameters (D_n)

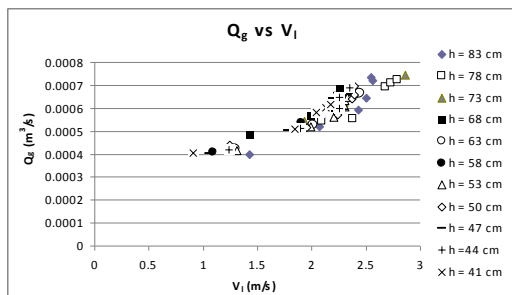


Figure 5. Correlation between gas entrainment rate (Q_g) and liquid jet velocity (V_i) at different jet lengths (h)

Gas hold-up

Figure 6 describes the effect of the liquid jet velocity on the gas hold-up at different nozzle diameters. The figure shows that the higher the liquid jet velocity, the larger is the gas-hold-up as the result of more gas entrained by the liquid at higher liquid velocity. In general, the use of larger nozzle increases the gas hold-up. However, this gives more restriction on the range of the liquid jet velocity possibly used. Result shows that the gas hold-up reaches its maximum values, i.e. $0.55 m^3/m^3$, as the nozzle diameter used was 15.1mm (see Figures 6). Using this nozzle, similar to the case of gas entrainment, the liquid jet velocity was only varied within a narrow range of liquid jet velocity (1 to 3m/sec), as opposed to the use of

smaller nozzle which allows the use of wider range of liquid jet velocity. Figure 7 shows that at a given liquid velocity, the higher jet length results in higher gas hold-up. This is different from the result presented by Figure 5 where the jet length at a given liquid velocity does not affect gas entrainment. It seems that part of the entrained gas did not remain within the column liquid after the liquid jet plunging into the stagnant liquid. The amount of gas retained in the liquid depends on the velocity gradient between the liquid jet and the stagnant liquid. Figure 7 shows that smaller jet length at a given liquid jet velocity retains more gas. It is understood that the velocity of the liquid jet decreases as the distance from the nozzle increases. Therefore, liquid jet with smaller jet length has higher collision velocity when it reaches the surface of the stagnant liquid. This allows high velocity gradient to occur for this jet.

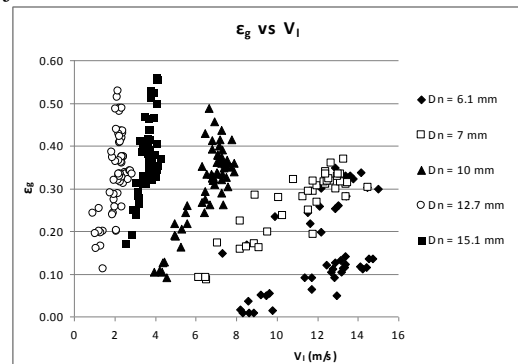


Figure 6. Correlation between gas hold-up and liquid jet velocity (V_i) at different nozzle diameters (D_n)

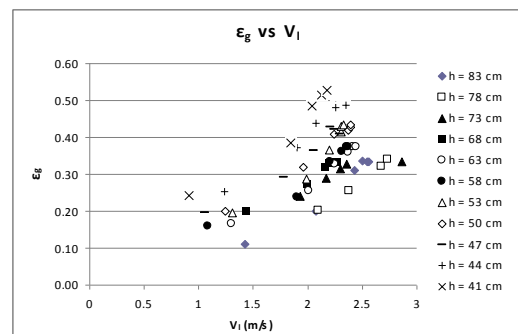


Figure 7. Correlation between gas hold-up and liquid jet velocity (V_i) at different jet lengths (h)

Empirical formulation for gas entrainment

Gas entrainment rate (Q_g) is influenced by the following variables:

1. Physical variables: physical properties of gas and liquid. i.e. $\rho_l, \mu_l, \rho_g, \mu_g$
2. Geometrical variables: nozzle diameter (D_n), downcomer column diameter (D_{dc}), and jet length (distance from nozzle tip to the liquid surface in the liquid column (h))

3. Dynamic variable: volumetric rate of liquid (Q_l)

Therefore, Q_g can be expressed as:

$$Q_g = f(Q_b, \rho_b, \mu_b, \rho_g, \mu_g, D_n, D_{dc}, h) \quad (3)$$

Hikita *et al.* (1980) suggested that gas properties can be ignored because they do not affect gas entrainment by liquid. Therefore, Equation (3) can be simplified to become:

$$Q_g = f(Q_b, \rho_b, \mu_b, D_n, D_{dc}, h) \quad (4)$$

Using dimensional analysis, Equation (4) may be modified to become:

$$Q_g/Q_l = f(Re_b, Ar) \quad (5)$$

where:

Q_g/Q_l = ratio of the gas entrainment to the liquid volumetric rate

Re_l = Reynolds number of liquid phase based on nozzle diameter, $(\rho_l V_l D_n / \mu_l)$

Ar = ratio of the jet length to the downcomer diameter (h/D_{dc})

Using multiple linear regression on the experimental data (Chapra and Canale, 1985), the following equation may be obtained:

$$Q_g/Q_l = 12621.36 Re_l^{-0.8900} Ar^{0.4397} \quad (6)$$

The correlation coefficient of this model equals to 0.77 and standard deviation 55.67%. Plotting experimental Q_g/Q_l against modelling Q_g/Q_l in one graph for their comparison is shown in Figure 8.

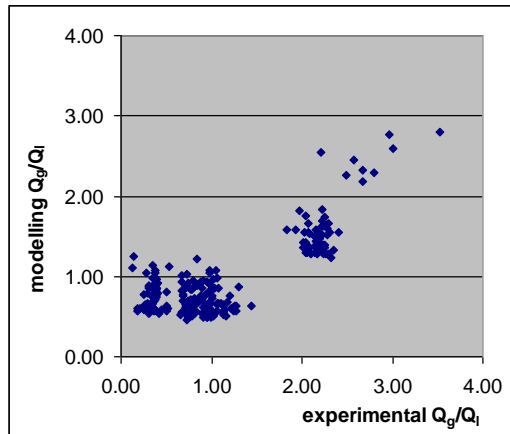


Figure 8. Comparison between experimental Q_g/Q_l and modelling Q_g/Q_l

Equation 6 demonstrated that whilst the gas entrainment rate (Q_g) increases as the liquid velocity (V_l) is increased, the change of the ratio Q_g/Q_l is reduced as the Reynolds number is increased. It means that the increase of Re is not followed by proportional increase of gas entrainment. The limited pressure drop along the nozzle at higher liquid flowrate may have restricted the gas entrainment. Higher value of Ar favours the gas entrainment as shown by the

positive power of quantity Ar . This may have been caused by lower pressure inside the nozzle at lower D_n (higher Ar). This in turn would create higher pressure drop between gas and inside the nozzle thus allowing entraining more gas. Figure 8 implies that higher standard deviation and lower correlation coefficient is mostly contributed by data at low Q_g/Q_l . These data correspond to data at high V_l in Figure 4. The figure shows that data of Q_g extracted at high velocities are scattering. The inaccuracy reading of Q_g at high velocity may have caused high standard deviation.

Empirical formulation for gas hold-up

Gas hold-up gas (ϵ_g) is also influenced by the same variables as those applied to gas entrainment rate. ϵ_g as function of those variables can be expressed as

$$\epsilon_g = f(Q_b, \rho_b, \mu_b, D_n, D_{dc}, h) \quad (7)$$

Using multiple linear regression, the correlation between ϵ_g and the variables may be given by

$$\epsilon_g = 0.5228 Re_l^{-0.0474} Ar^{-1.1330} \quad (8)$$

This correlation has the correlation coefficient of 0.5268 and the standard deviation of 25.65%. Comparing the results of modelling ϵ_g and experimental ϵ_g by plotting both in one graph is shown in Figure 9.

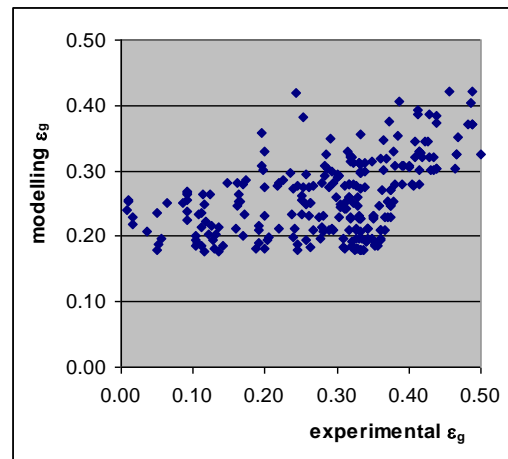


Figure 9. Comparison between experimental ϵ_g and modeling ϵ_g

Equation 8 shows the gas hold-up is slightly affected by Reynolds number, but more by the value of Ar . This implies that it is not velocity of fluid exiting the jet which determines the gas hold-up, but the velocity gradient between the liquid jet and the stagnant liquid to which the jet incident. The low correlation coefficient as demonstrated by concurrently Figure 9 and Equation 8 occurs at high jet length or at low collision velocity of the jet on the surface of the stagnant liquid. At this

condition, the non-uniformity of the bubble sizes was more apparent. This made the determination of bubble hold-up became more difficult and incurred error.

5. Conclusions

The present research gives some conclusions as follows

1. The increase of liquid velocity based on the nozzle diameter (V_1) increases the gas entrainment and gas hold-up. However, the range of the liquid velocity applied is more limited at higher nozzle diameter due to limited pressure drop applied along the nozzle.
2. At a given liquid velocity based on the nozzle diameter, the increase of jet length nearly does not affect the gas entrainment, but reduces gas hold-up.
3. The increase of Reynolds number reduces the values of Q_g/Q_l and slightly reduces ϵ_g .
4. The increase of the ratio of the jet length to the downcomer diameter increases the value of Q_g/Q_l , but reduces the value of ϵ_g .

References

- [1] Sheng-Yi Lee, Y. Pang Tsui, "Succeed at Gas/Liquid Contacting", *Journal American Institute of Chemical Engineering*, 1998
- [2] Mitsuharu Ide, *et al.*, "Mass Transfer Characteristics in Gas Bubble Dispersed Phase Generated by Plunging Jet Containing Small Solute Bubbles", *Chemical Engineering Science*, 56, 2001, pp. 6225 – 6231
- [3] Hantizen, "Kemampuan Adsorben Karbon Aktif dan Absorben KOH pada Sistem Kolom Gelembung Pancaran (Jet Bubble Column) untuk Mereduksi Kandungan Gas CO₂", *Skripsi Sarjana Teknik*, Universitas Indonesia, 2008.
- [4] A. K. Bin, "Gas entrainment by plunging liquid jet", *Chem. Eng. Sci.*, 48 (21), 1993, pp. 3585-3630.
- [5] Hikita H., Asai, S., Tanigawa, K., Segawa, K., dan Kitao, M. *J. Chem. Eng. Japan*, 20, 1980, pp. 59-67.
- [6] Steven C. Chapra and Raymond P. Canale, "Numerical Methods for Engineers", *McGraw-Hill International Editions*, 1985.

MENGATASI PENURUNAN KUALITAS CO₂ OUTLET STRIPPER DI UNIT CO₂ REMOVAL AMMONIA KALTIM-3

Manik Priandani, Muhlis Ahmadi, dan Alvina Elysia D.
Departemen Pengendalian Proses, PT. Pupuk Kalimantan Timur
Jalan James Simandjuntak No. 1 Bontang, Kalimantan Timur

Abstrak

Penurunan konsentrasi produk samping CO₂ di unit Pabrik Ammonia yang digunakan sebagai bahan baku di pabrik Urea Kaltim-3 mengakibatkan kenaikan delta temperature di H₂ Converter. Hal ini menyebabkan Urea mengalami penurunan rate. Penurunan purity (konsentrasi) CO₂ disebabkan adanya kontaminasi produk degradasi DEA di larutan Benfield yang digunakan sebagai penyerap di unit CO₂ Removal. Dari beberapa tindakan yang dilakukan, pengaktifan karbon filter memberikan hasil yang paling signifikan. Purity CO₂ meningkat dari 98,82 % vol menjadi 99,45 % vol. Dengan demikian, performance CO₂ Removal menjadi stabil dan pabrik Urea bisa beroperasi dengan optimal.

Kata kunci : purity CO₂, Benfield, DEA

Abstract

The concentration decrease of CO₂ side product which will be used as raw material in Urea Kaltim-3 plant effected the increase of delta temperature in H₂ Converter. It caused the decrease of Urea plant rate. The decrease of CO₂ purity was caused by contamination of DEA degradation product in Benfield solution which was used as absorbent in CO₂ Removal unit. From several action, the activation of activated carbon filter gave the most significant result. CO₂ purity increased from 98,82 % vol to 99,45 % vol. Thereby, CO₂ Removal performance became stable and Urea plant could operate optimally.

Keyword : CO₂ purity, Benfield, DEA

Pendahuluan

Unit CO₂ Removal di Kaltim 3 menggunakan larutan Benfield sebagai penyerap dan DEA sebagai activator. Unit CO₂ Removal tersebut berfungsi untuk mengambil CO₂ yang terbentuk dari proses reforming gas alam. Unit ini sangat berperan penting, baik dalam proses pembuatan ammonia maupun urea. CO₂ dikenal sebagai racun katalis di Ammonia Converter, namun juga CO₂ digunakan sebagai bahan baku utama dalam pembuatan urea.

Penurunan performance penyerapan di unit CO₂ Removal dapat mengakibatkan peningkatan CO₂ leak di Absorber sehingga menurunkan purity CO₂ outlet Stripper. Peningkatan CO₂ leak Absorber mengakibatkan peningkatan beban Methanator yang ditandai dengan meningkatnya temperature di Methanator. Sedangkan penurunan purity CO₂ outlet Stripper tidak akan berpengaruh secara langsung pada pabrik Ammonia, tetapi

mempengaruhi proses di pabrik urea. Penurunan purity CO₂ akan diikuti dengan meningkatnya konsentrasi H₂ dalam gas CO₂. Hal ini mengakibatkan beban kerja di H₂ Converter meningkat yang ditandai dengan peningkatan delta temperature di H₂ Converter.

Studi mengenai CO₂ Removal telah banyak dilakukan dan dipublikasikan baik oleh ilmuwan ataupun pihak industri di seluruh dunia. Berdasarkan penelitian terdahulu itulah, disusun uraian analisis dan penyelesaian masalah yang dihadapi unit CO₂ Removal Kaltim 3 ini.

Uraian Masalah

Proses unit CO₂ Removal di Kaltim 3 terdiri dari Absorber (1-C-301), Stripper (1-C-302), dan Flash drum (1-V-301). Unit CO₂ Removal tersebut dilengkapi dengan mechanical filter (1-F-301) dan activated carbon filter (1-F-303) yang berfungsi untuk menangkap pengotor dalam larutan Benfield.

Setelah beberapa lama beroperasi dengan baik, pada bulan April 2009, kinerja unit CO₂ Removal Kaltim 3 mengalami penurunan. Hal ini ditunjukkan dengan menurunnya purity CO₂ dan meningkatnya konsentrasi H₂ di produk CO₂ outlet Stripper. Penurunan purity CO₂ tersebut diikuti dengan meningkatnya delta pressure di unit CO₂ Removal yang diindikasikan telah terjadi foaming. Dari hasil analisa lab, diketahui pula bahwa suspended solid di unit CO₂ Removal meningkat.

Tabel 1. Hasil analisa CO₂ Removal Bulan April 2009

April	SS di 1-C-301	SS di 1-V-301	Purity CO ₂
1	40.8	39.6	99.23
8	54.2	51	99.17
15	27	27	99.1
21	26	26	99.14
22	32.8	32.8	99.18

Menurunnya purity CO₂ mengakibatkan beban H₂ Converter meningkat, ditandai dengan kenaikan delta temperature di H₂ Converter urea. Peningkatan beban H₂ Converter berarti juga terjadi peningkatan jumlah inert di unit Sintesa Urea. Dengan demikian, penurunan purity CO₂ tersebut memberikan efek yang cukup besar pada proses urea bahkan sampai terjadi penurunan rate operasi.

Tindakan Penyelesaian Masalah

Berbagai upaya telah dilakukan untuk mengembalikan performance unit CO₂ Removal. Tindakan – tindakan yang telah diambil antara lain adalah :

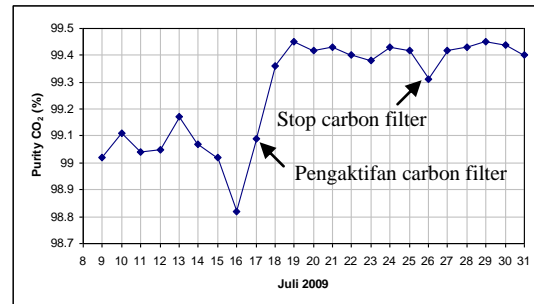
- Mengencerkan larutan Benfield dengan menambah make up air pada Stripper
- Mengatur opening steam ejektor di Flash Drum (1-V-301) untuk kestabilan kondisi operasi
- Loading DEA
- Loading antifoam (Ucon)
- Mengaktifkan activated carbon filter

Dari berbagai langkah yang diambil seperti tersebut di atas, tindakan yang memberikan efek paling signifikan adalah pengaktifan activated carbon filter.

Pengaktifan activated carbon filter pada awalnya belum memberikan hasil yang maksimal. Diperkirakan activated carbon telah jenuh karena activated carbon tersebut sudah pernah digunakan pada tahun 2006 selama kurang lebih 3 minggu. Setelah dilakukan penggantian activated carbon, kondisi CO₂ Removal menunjukkan perbaikan.

Gambar 1 menunjukkan efek yang diberikan oleh activated carbon filter terhadap unit CO₂ Removal setelah dilakukan penggantian

activated carbon. Purity CO₂ pada saat sirkulasi tanpa activated carbon filter menurun tajam hingga mencapai 98,82 % volume. Setelah penggantian, unit CO₂ Removal dioperasikan dengan sirkulasi activated carbon filter dan purity CO₂ dapat meningkat menjadi 99,45 %. Setelah kondisi stabil, sirkulasi activated carbon filter dihentikan dan purity CO₂ masih stabil dalam kondisi yang cukup baik.



Gambar 1. Grafik Purity CO₂ vs Tanggal Pengaktifan Carbon Filter Setelah Penggantian Bulan Juli 2009

Analisa Masalah

Dari sistem pengoperasian, tidak ada perubahan kondisi pada stream input unit CO₂ Removal yang dapat diartikan tidak ada penambahan beban pada unit CO₂ Removal. Selain itu, tidak ada pula pengaruh negative yang timbul pada Methanator selama terjadi penurunan purity CO₂. Hal ini berarti terjadi perubahan kondisi di larutan Benfield yang menyebabkan H₂ terlarut dalam larutan dan ikut terlepas bersama CO₂ di stripper.

Perubahan kondisi larutan Benfield tersebut dapat disebabkan karena adanya pengotor dalam larutan. Pengotor tersebut dapat menyebabkan perubahan physical properties larutan yang dapat menimbulkan foaming, fouling, dll sehingga proses absorpsi dan stripping menjadi terganggu.

Pengotor larutan Benfield tersebut dapat berupa ⁵⁾ :

1. Heat Stable Salt
Anion asam kuat dapat mengikat molekul amine untuk membentuk garam yang tidak dapat diregenerasi dengan penambahan panas dan disebut Heat Stable Salt. Garam – garam ini tidak hanya mengurangi kapasitas penyerapan gas tetapi juga bersifat korosif.
Contoh :
$$HOC_2H_4NH_2 + Cl \rightarrow HOC_2H_4NH_3^+Cl^-$$

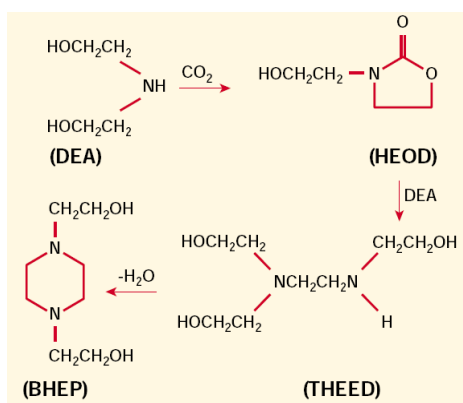
(DEA) (Chloride) (Heat Stable Salt)
2. Bahan kimia yang diinjeksikan
Meskipun dapat mengatasi masalah pengoperasian, bahan kimia tersebut dapat merubah physical properties larutan seperti

- viskositas dan kecepatan transfer massa jika terkonsentrasi dalam jumlah besar.
3. Hidrokarbon
Hidrokarbon berat yang terkondensasi dapat menyebabkan foaming dan pada konsentrasi yang cukup tinggi dapat merubah physical properties larutan. Hal ini biasa terjadi pada unit pemisahan gas alam.
 4. Particulate
Particulate insoluble dalam larutan penyerap dapat berasal dari produk korosi peralatan, serpihan activated carbon, atau serbuk katalis yang terikut dalam fluida.
 5. Produk degradasi amine
Produk degradasi bersifat irreversible dan akan terdeteksi sebagai amine dalam titrasi normal tetapi tidak lagi memiliki sifat acid gas removal.

DEA merupakan senyawa dalam larutan Benfield yang berbasis amine. Degradasi DEA dapat terjadi karena beberapa hal seperti ¹⁾:

1. Thermal degradation
2. Reaksi dengan CO₂
3. Hadirnya COS dan CS₂
4. Hadirnya CO
5. Loses amine karena pembentukan Heat Stable Salt dan reaksi dengan asam kuat
6. Oksidasi
7. Sulfur dan polysulfide degradation

Di Kaltim 3, DEA digunakan sebagai activator di unit CO₂ Removal Dengan demikian, sangat besar kemungkinan terjadinya degradasi DEA karena bereaksi dengan CO₂. Reaksi DEA dengan CO₂ akan menghasilkan senyawa – senyawa seperti N,N'-bis(2-hydroxyethyl)piperazine (BHEP), 3-(2-hydroxyethyl)oxazolidone (HEOD), dan N,N,N'-tris(2-hydroxyethyl)ethylene-diamine (THEED) seperti pada gambar 2. Beberapa penelitian menyebutkan bahwa kecepatan degradasi DEA dengan CO₂ merupakan fungsi temperature, tekanan parsial CO₂, dan konsentrasi DEA ²⁾.



Gambar 2. Reaksi DEA dengan CO₂

Ketika DEA bereaksi dengan COS maka akan terbentuk monoethanolamine (MEA), hydroxyethyl-imidazolidone (HEI), dan bis-hydroxyethyl-ethylenediamine (BHEED). Apabila MEA tersebut bereaksi lanjut dengan CO₂ maka akan terbentuk oxazolidone (OZD), HEI, dan hydroxyethyl-ethylenediamine (HEED) ⁵⁾.

DEA akan teroksidasi ketika bereaksi dengan oksigen. Oksigen tersebut dapat berasal dari kontak udara atau dari penggunaan berlebihan reoxidation agents seperti KNO₂ yang digunakan untuk meregenerasi corrosion inhibitor (vanadium) di unit CO₂ Removal Kaltim 3 ⁴⁾.

Larutan yang terkontaminasi oleh produk degradasi DEA secara visual akan tampak hitam dan tidak tembus cahaya. Hadirnya kontaminan tersebut akan menyebabkan sering munculnya masalah foaming. Selain itu, karena sebagian kontaminan tersebut ada yang bersifat korosif, maka corrosion inhibitor akan cepat tereduksi dari V⁵⁺ yang aktif ke material V⁴⁺ yang pasif. Hal – hal tersebut terjadi di Kaltim 3 yang semakin menguatkan dugaan bahwa permasalahan yang dihadapi CO₂ Removal di Kaltim 3 disebabkan oleh degradasi DEA. Akan tetapi, kebanyakan produk degradasi DEA sulit untuk dianalisa karena merupakan komponen polimer yang masih reaktif dan hanya beberapa senyawa saja yang telah diidentifikasi secara kimiawi.

Ada beberapa cara yang dapat digunakan untuk membersihkan larutan dari produk – produk degradasi DEA seperti ⁵⁾:

1. Penggantian larutan baru
2. Drain dan make up larutan
3. Menetralisasi heat stable salt
4. Electrodialysis
5. Ion exchange
6. Vacuum distillation reclaiming
7. Filtrasi

Penggantian larutan baru ataupun drain dan make up larutan akan menyebabkan pembengkakan biaya operasional dan masalah penanganan limbah. Proses penetralan HSS dalam larutan akan menyebabkan terlepasnya ion amine dari HSS tetapi tidak menghilangkan produk degradasi. Electrodialysis dan ion exchange dapat menghilangkan produk degradasi yang bersifat ionic tetapi tidak dapat menghilangkan produk degradasi yang bersifat netral. Vacuum distillation reclaiming banyak diyakini dapat mengambil seluruh produk degradasi. Akan tetapi metode tersebut lebih cocok digunakan ketika amine berfungsi sebagai larutan penyerap, sedangkan DEA hanya ditambahkan dalam jumlah kecil (2,9 % berat) di larutan Benfield yang berfungsi sebagai activator

di unit CO₂ Removal Kaltim 3. Dengan demikian, metode filtrasi dengan menggunakan activated carbon menjadi pilihan yang paling baik untuk mengatasi masalah di unit CO₂ Removal Kaltim-3.

Kesimpulan

1. Masalah yang dihadapi unit CO₂ Removal Kaltim 3 kemungkinan besar disebabkan karena terjadinya degradasi DEA. Akan tetapi, penyebab utama terjadinya degradasi DEA tersebut belum dapat diidentifikasi karena banyaknya variable yang berpengaruh dan saling berkaitan. Selain itu, produk degradasi DEA sulit untuk dianalisa karena merupakan komponen polimer yang masih reaktif dan hanya beberapa senyawa saja yang telah diidentifikasi secara kimiawi.
2. Filtrasi larutan menggunakan activated carbon filter memberikan efek yang paling signifikan dan merupakan cara yang paling cocok untuk mengatasi permasalahan di unit CO₂ Removal Kaltim 3.

Saran

Penggunaan chemical yang diinjeksikan ke dalam unit CO₂ Removal perlu diperhatikan. Injeksi tersebut memang menyelesaikan permasalahan operasional akan tetapi dalam jumlah besar dapat menyebabkan perubahan physical properties larutan.

Daftar Pustaka

1. Abdi M.A., and Meisen A., "*Amine Degradation: Problems, Review of Research Achievements, Recovery Techniques*".
2. DuPart M.S., Rooney P.C., and Bacon T.R., "*Comparing Laboratory and Plant Data for MDEA/DEA Blends*", Hydrocarbon Processing, 1999.
3. Febrianty I., "*Memo To File Penurunan Purity CO₂ Ammonia Kaltim 3*", PT. Pupuk Kalimantan Timur, 2009.
4. Furukawa S.K., and Bartoo R.K., "*Improved Benfield Process for Ammonia Plants*", UOP, 1997.
5. Haws R., "*Contaminants in Amine Gas Treating*", CCR Technologies Inc., 2001.

PENGARUH KONFIGURASI *LIQUID JET FLOW* KOLOM GELEMBUNG TERHADAP KEMAMPUAN ABSORPSI GAS CO₂

Setiadi, Nur Istiqomah, Dijan Supramono, Sukirno
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Depok – 16434, Jawa Barat

Abstrak

Dalam upaya mengoptimalkan operasi absorpsi gas CO₂ menggunakan kolom gelembung, telah dikembangkan sebanyak 82 jenis konfigurasi *liquid jet flow* untuk diuji kinerjanya. Keistimewaan kolom gelembung yang didesain ini adalah dapat menimbulkan terjadinya *gas entrainment*, gas terhisap dan terdispersi kedalam cairan membentuk awan gelembung. Desain konfigurasi dirancang berdasarkan posisi nozzle dan arah sudut tembakan aliran pancarannya mengenai cairan absorben agar didapat efektivitas yang tinggi. Sebelum dilakukan uji absorpsi gas CO₂, dipilih konfigurasi terbaik dengan uji hidrodinamika dengan menentukan rasio antara laju volumetrik aliran *gas entrainment* dengan laju volumetrik aliran cairan lewat *nozzle* (Q_G/Q_L) dan *hold-up gas* untuk setiap konfigurasi. Uji absorpsi dilakukan khususnya untuk konfigurasi terbaik dengan menggunakan absorben NaOH dan umpan gas CO₂ dari silinder dengan kadar 96,6 % dan diatur lajunya sebesar laju alir 5 L/min bertekanan atmosferik. Gas keluaran kolom gelembung dimonitor kadarnya dengan menggunakan gas kromatografi tipe TCD (*thermal conductivity detector*). Hasil penelitian menunjukkan bahwa konfigurasi *liquid jet flow* memberikan pengaruh yang cukup signifikan dalam aspek uji hidrodinamika dan didapatkan nilai \mathcal{E}_G pada kisaran 0,55 – 0,65 dan rasio Q_G/Q_L bernilai 1,3 – 1,8 untuk konfigurasi terbaik. Uji absorpsi menunjukkan berkurangnya kadar CO₂ menjadi (0,01-0,07)% setelah absorpsi pada kurang < 5 menit dan tetap tidak berubah kadarnya dalam rentang waktu sampai 10 menit. Hal ini menandakan bahwa absorpsi terjadi secara kimiawi antara gas CO₂ dan NaOH. Dan tidak terjadi indikasi proses desorpsi walaupun kolom gelembung tetap dijalankan dengan adanya putaran pompa. Populasi gelembung yang terbentuk, menunjukkan distribusi ukuran gelembung lebih dominan pada rentang diameter antara 0,00097-0,00184 mm.

Kata Kunci : konfigurasi *liquid jet*, kolom gelembung, *gas entrainment*, rasio q_g/q_l , absorpsi gas CO₂

Abstract

For optimizing an CO₂ absorption operation using bubbling column, 82 types of liquid jet flow configurations have been developed. The advantages of these configurations are generated an gas entrainment by suction of nozzle and the gas dispersed throughout the bulk of liquid by the formation of bubble clouds. The configurations were designed based on point of the all nozzles by the position and the inclined liquid jets are ejected. The performances of all configurations have been examined for selecting by hydrodynamic tested with holdup gas and gas entrainment rate. The results showed that the configurations of liquid jet flow gived an significant effects on hydrodynamics and absorption specs, generally the good configurations selectd had hold-up gas in the range of 0.55-0.6 and the ratio of gas entrainment rate to the liquid rate on the range of 1.3-1.8. The result of absorption tests showed that CO₂ concentration can be reduced into 0.01%-0.07% less than five minutes and the absorption should be proceeded with the chemical reaction due to the operations prolonged up to 10 menit, no indication of CO₂ desorption process. The bubbles generated in the column showed that the range of bubble diameter (0.00097-0.00184) mm was more dominant.

Keyword : configurations of liquid jet, bubble column, gas entrainment rate, absorpsi gas CO₂

1. Pendahuluan

Gas CO₂ merupakan salah satu gas penyebab efek rumah kaca pada lapisan atmosfer

bumi, yang diduga kuat bisa menimbulkan efek *global warming*. Untuk mencegah semakin meluasnya efek tersebut, emisi gas CO₂ harus

dikurangi. Salah satu cara untuk mengurangi emisi gas CO₂ adalah dengan proses absorpsi dimana gas dikontakkan dengan cairan yang mampu melarutkan gas tersebut. Kolom gelembung pancaran (*jet bubble column*) merupakan salah satu alat kontak antara fasa gas dan cair yang berfungsi sebagai media perpindahan massa fasa gas ke dalam fasa cair. Di industri-industri seperti industri kimia dan petrokimia, kolom gelembung pancaran telah secara luas digunakan dan difungsikan sebagai reaktor kimia. Kolom gelembung pancaran juga penting dalam bidang proses aerasi natural, pengolahan mineral, pengolahan air limbah, proses fermentasi dan flotasi serta sistem industri, termasuk di dalamnya pabrik kimia (Rabindran, 2001).

Keuntungan kolom gelembung pancaran diantaranya adalah sederhana dalam perancangan, mudah dalam pengoperasian dan pemeliharaan alatnya, volume reaktor yang dibutuhkan kecil, ukuran diameter gelembung yang terdispersi ke dalam cairan kecil, luas area spesifik antarfasa yang besar serta dapat memperoleh koefisien perpindahan massa yang sangat besar dibanding kolom gelembung konvensional lainnya (Ide *et al.*, 2001). Selain itu, pencampuran yang terjadi antara fasa gas - cair diperoleh sendiri dari gerakan tumbukan cairan yang mengenai cairan stagnan dalam kolom, gas akan terhisap dan terdispersi ke dalam cairan lebih sempurna. Tumbukan tersebut juga akan membentuk pusaran eddy sehingga tidak diperlukan lagi alat pengaduk (Liu dan Evans, 1998).

Dibandingkan dengan alat kontak gas - cair lain berbentuk tubular/venturi, kolom gelembung pancaran memiliki nilai koefisien perpindahan massa yang tinggi namun perbedaan di antara keduanya tidak terlalu signifikan. Namun dari segi energi yang hilang per satuan volume, kolom gelembung pancaran memiliki keunggulan yang cukup signifikan dibanding venturi (Lee dan Tsui, 1998). Ditambah lagi, jika dibandingkan dengan reaktor *packed column* dan *sieve tray*, pada kolom gelembung cairan tidak terdapat masalah dalam hal penurunan tekanan, persen *flooding*, *foaming*, *loading* maupun *channeling*.

Namun permasalahan yang timbul adalah apabila awan gelembung yang terbentuk didalam cairan menjadi media stagnan yang dikenai tumbukan *liquid jet*, maka tumbukan tersebut sudah tidak efektif untuk bisa menimbulkan awan gelembung lagi karena semakin sulit terbentuknya lubang terompet yang berfungsi sebagai perangkap gas. Serta cairan arus pusaran eddy sudah menjadi aliran 2 fasa gas-cair, sehingga momentum tumbukannya juga

berkurang. Arus pusaran eddy tersebut sangat berpengaruh terhadap pembentukan awan gelembung (Yamagiwa dan Kurabisaki, 1990). Namun masih terasa langka penelitian yang mengungkap secara detail tentang pengaruh konfigurasi terhadap kemampuan absorpsi. Pada tahun 2000, Ito, *et al.* telah mengamati korelasi antara kedalaman penetrasi gelembung terhadap efek geometri *nozzle*. Namun, hal tersebut hanya dilakukan pada *vertical liquid jet* dengan posisi *nozzle* dengan hanya beberapa sudut di atas permukaan cairan atau tidak tercelup.

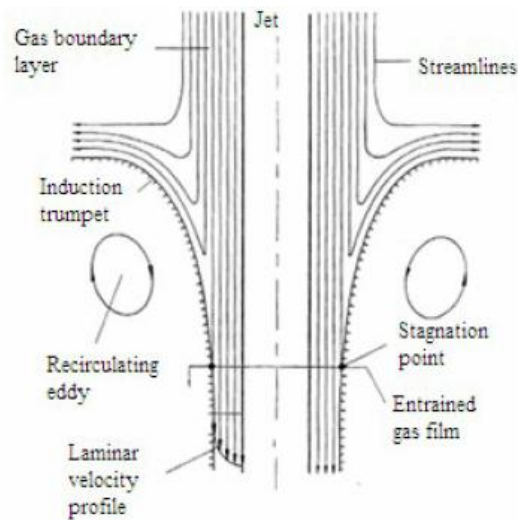
Pada dasarnya Semakin banyak awan gelembung yang dihasilkan maka semakin efektif perpindahan massa CO₂ ke dalam fasa cair, sehingga absorpsi berlangsung jauh lebih efektif. Oleh karenanya, penelitian ini bermaksud melakukan pengamatan tentang pengaruh konfigurasi *liquid jet flow* terhadap kemampuan absorpsi gas CO₂ dengan mempertinggi awan gelembung yang terbentuk di dalam cairan. Yang dimaksudkan dengan konfigurasi dalam penelitian ini adalah variasi posisi *nozzle*, dalam hal ini berupa sudut dan kedalaman *nozzle* tercelup yang melepaskan *liquid jet* ke dalam cairan dalam kolom gelembung pancaran.

Sedangkan kemampuan absorpsi CO₂ ditentukan oleh jumlah gas yang terhisap (*gas entrainment = Q*), *hold-up* gas (ϵ_g) dan distribusi gelembung. Penelitian ini bermaksud untuk mengukur besaran parameter-parameter tersebut dalam berbagai kondisi setiap konfigurasi *jet flow*. Berdasar parameter tersebut, penelitian ini bertujuan untuk memperoleh konfigurasi *liquid jet flow* dalam sistem kontak antara fasa gas dan cair (*hold-up* fasa gas dan *gas entrainment*) yang optimal.

2. Teori Dasar

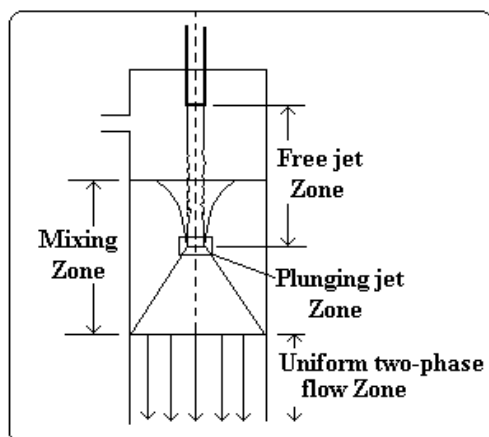
Fenomena dasar dari prinsip konfigurasi untuk kontak gas-cair yang didesain ini adalah berdasarkan terbentuknya terompet permukaan stagnan yang diakibatkan oleh tumbukan *liquid jet* berkecepatan tinggi dengan cairan yang stagnan seperti diilustrasikan pada gambar 1). Tumbukan tersebut mengakibatkan gas akan terhisap dan terperangkap lubang terompet dan terbentuk lapisan film gas diantara cekungan terompet dan *liquid jet*. Diperkirakan terbentuknya awan gelembung gas terjadi akibat lapisan film gas mengalami pemecahan akibat tumbukan arus pusaran eddy yang timbul dari pusaran cairan yang menumbuk *downcomer* (Evans, 1990).

Laju gas yang terhisap dipengaruhi oleh kedalaman penetrasi gelembung dari pancaran jatuh cairan. Kedalaman penetrasi gelembung memiliki korelasi terhadap efek geometri *nozzle* (Ito, 2000).



Gambar 1 Ilustrasi Fenomena Tumbukan Jet pada Permukaan Cairan yang Stagnan (Evans)

Terdapat tiga daerah hidrodinamika pada *jet bubble column* seperti terlihat pada gambar 2 yaitu daerah pancaran bebas (*free jet zone*), daerah pancaran jatuh (*plunging jet zone*) dan daerah aliran dua fasa yang seragam (*uniform two-phase flow jet*). Lubang cairan yang berbentuk seperti terompet terjadi di daerah pancaran bebas dan daerah pancaran jatuh yang mengakibatkan gas akan terhisap ke dalam kolom gelembung. Pada kedua daerah tersebut akan terjadi pusaran eddy (*eddy current*). Sedangkan pada daerah aliran dua fasa yang seragam, fasa gas akan terdispersi merata dalam fasa cair (Evans, 1990).



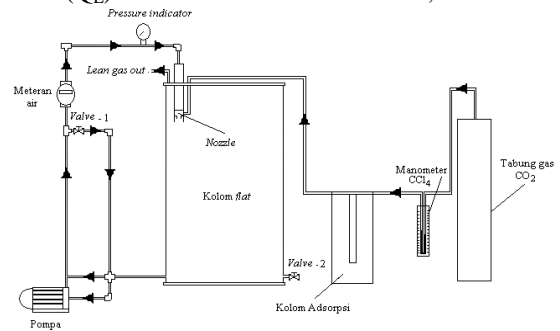
Gambar 2. Definisi Daerah Hidrodinamik Kolom Gelembung Pancaran (Evans, 1990)

Berdasarkan sifat alirannya, pada umumnya terdapat tiga jenis aliran fluida yaitu laminar, transisi dan turbulen. Pada aliran laminar, fluida mengalir tenang tanpa diiringi

oleh pusaran (vortek) meskipun terdapat gangguan di sepanjang aliran fluida. Sebaliknya pada aliran turbulen, aliran fluida bersifat *chaos* (terlihat tak beraturan) yang dicirikan dengan keberadaan pusaran-pusaran fluida. Kondisi transisi merupakan daerah peralihan antara laminar dan turbulen dan merupakan wilayah aliran yang tidak stabil sehingga sering digambarkan sebagai garis putus-putus dalam diagram alir fluida.

3. Metodologi

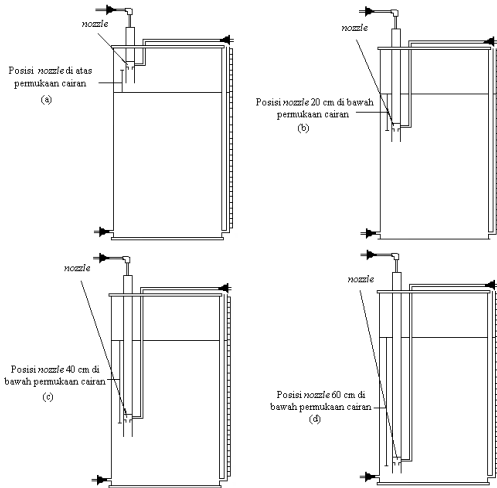
Gas CO₂ dari tabung dialirkan menuju kolom flat yang berisi cairan absorbent NaOH. Penempatan *nozzle* diposisikan dengan sudut yang ditentukan dengan menggunakan foto kamera. Cairan dimasukkan ke kolom *flat* hingga mencapai *nozzle* tercelup sampai kedalaman yang diinginkan. Pengukuran laju alir volumetrik cairan (Q_L) diketahui dari meteran air, tekanan



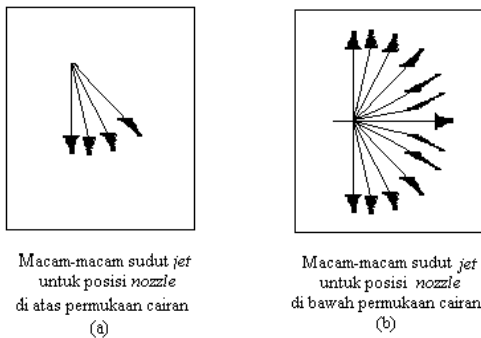
Gambar 3. Skema Rangkaian Peralatan

cairan diketahui dari *pressure indicator* dan laju alir gas diketahui dari perbedaan ketinggian dalam manometer CCl₄ yang telah dikalibrasi. Cairan dipancarkan oleh kepala *nozzle* ke dalam kolom *flat* sehingga gas akan terhisap melalui lubang yang terdapat pada bagian samping kepala *nozzle*. *Lean gas* akan keluar dari bagian atas kolom *flat*. Sedangkan cairan akan keluar lewat bagian bawah kolom dan disirkulasi menuju pompa. Untuk uji hidrodinamika, digunakan air dan udara. Kemudian pada sejumlah konfigurasi terpilih dilakukan uji absorpsi CO₂ dengan menggunakan absorbent NaOH dan gas CO₂. Saat uji operasi, diambil sampel gas CO₂ sebelum dan sesudah masuk ke kolom *flat*. Sampel tersebut kemudian dianalisa dengan alat *Gas Chromatography*. Prosedur di atas pun diulangi kembali.

Konfigurasi *liquid jet flow* didefinisikan sebagai sudut dan posisi *nozzle* dari permukaan cairan di kolom *flat*. Sketsa konfigurasi *liquid jet flow* seperti terlihat pada gambar 4). Penempatan *nozzle* bisa dalam posisi tercelup maupun tidak tercelup tercelup. *Nozzle* yang tidak tercelup berada di atas permukaan cairan (gambar 4a),



Gambar 4. Berbagai sketsa posisi Nozzle terhadap permukaan cairan



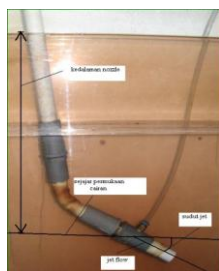
Macam-macam sudut jet untuk posisi nozzle di atas permukaan cairan (a)

Macam-macam sudut jet untuk posisi nozzle di bawah permukaan cairan (b)

Gambar 5. Berbagai Sketsa Sudut Nozzle

sedangkan nozzle yang tercelup berada di dalam cairan pada kolom flat dengan kedalaman yang divariasikan antara 0 - 60 cm (gambar 4 b-d). Untuk nozzle yang tidak tercelup, hanya beberapa sudut yang dapat dilakukan yakni 0-90° sudut tembakan (gambar 5 a). Sedangkan untuk nozzle yang tercelup (gambar 5 b), lebih banyak variasi sudut yang dapat dilakukan walaupun untuk kedalaman nozzle tercelup yang cukup dalam (~60 cm). Dari variasi posisi nozzle tersebut didapatkan ada 82 jenis variasi konfigurasi jet flow.

Pengukuran sudut dan kedalaman untuk masing-masing konfigurasi diilustrasikan pada gambar 6. Pengukuran sudut tumbukan liquid jet



Gambar 6. Prosedur Pengukuran Sudut dan Kedalaman Nozzle Tercelup

berdasarkan arah horizontal berlawanan dengan arah jarum jam. Pengukuran tersebut dilakukan dengan pengambilan data foto seluruh konfigurasi sebelum eksperimen dioperasikan. Posisi sudut tembakan jet bernilai positif antara 0-90 derajat (diatas garis horizontal) dan bernilai negatif bila sudut tembakkannya dengan arah dibawah horizontal. Sedangkan posisi kedalaman nozzle diukur dari permukaan cairan sampai dengan posisi nozzle.

Untuk pengujian kemampuan absorpsi CO₂ terhadap 82 jenis konfigurasi, dilakukan seleksi dengan uji hidrodinamika berdasarkan parameter gas entrainment dan hold-up fasa gas untuk menentukan konfigurasi terpilih. Gas entrainment diukur dengan mengambil data sampel gas yang terhisap masuk ke dalam cairan kolom. Sedangkan hold-up fasa gas adalah fraksi fasa gas dalam kolom, diukur berdasarkan laju alir gas entrainment serta laju cairan.

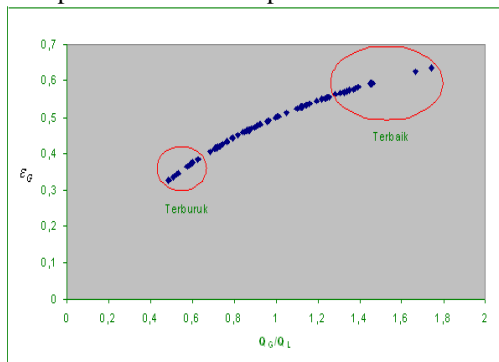
Uji absorpsi CO₂ dilakukan dengan menggunakan konsentrasi gas CO₂ awal sebesar 96,60% dan laju alir CO₂ sebesar 5 L/min. Parameter absorpsi yang diukur adalah waktu absorpsi, diukur berdasarkan perubahan warna absorben NaOH 0,01 M dari ungu menjadi bening dengan menggunakan indikator phenolptalein. Perubahan warna absorben tersebut menandakan absorben NaOH habis bereaksi dengan gas CO₂ dan sebagai patokan waktu absorpsi.

Untuk mengukur populasi gelembung, dilakukan pengambilan foto gelembung dalam kolom flat. Berdasarkan data foto tersebut, diukur diameter berbagai gelembung melalui layar komputer dengan menggunakan standar diameter pipa tercelup yang telah diketahui ukurannya. Dilakukan perhitungan persentase distribusi jumlah gelembung berdasarkan jumlah gelembung pada rentang diameter tertentu terhadap populasi diameter gelembung keseluruhan yang terukur.

**4. Hasil dan Pembahasan
 Pemilihan konfigurasi**

Pemilihan konfigurasi terbaik berdasarkan gas entrainment rate dan hold-up fasa gas yang setinggi-tingginya. Dari 82 jenis konfigurasi yang telah diuji aspek hidrodinamikanya, hasil pengujiannya disajikan pada gambar 7. Hasil pengukuran hold-up fasa gas (ϵ_G) dan gas entrainment rate yang dinyatakan dalam rasio laju alir gas terhadap laju alir cairan (Q_G/Q_L). Dari gambar terlihat bahwa dari konfigurasi yang diujikan setidaknya ada 5 konfigurasi terbaik (lingkup garis merah) dengan nilai ϵ_G antara 0,6 - 0,7 dan rasio Q_G/Q_L berkisar diatas 2. Ternyata

ada harga ϵ_G dan Q_G/Q_L dibawah 0,3 dan 0,4. Ini menandakan bahwa desain konfigurasi *liquid jet* dari hasil penempatan nozzle memberikan pengaruh yang signifikan terhadap sistem kontak gas-cair. Berdasarkan data hasil uji hidrodinamika diperoleh 5 jenis konfigurasi terbaik (tabel 1) dari 82 jenis konfigurasi. Posisi nozzle kelima jenis konfigurasi tersebut ternyata berada disekitar permukaan air dengan kedalaman maksimal sekitar 2,3 cm serta sudut tembakan dengan kemiringan arah kebawah 40-70°. Dan ternyata hold-up gas dan rasio gas dibawah 0,3 dan 0,4 dihasilkan dari konfigurasi dengan posisi nozzle dibawah permukaan air. Hasil ini memperlihatkan bahwa konfigurasi kolom gelembung dengan menggunakan *jet flow* dengan posisi nozzle dibawah permukaan cairan mempunyai kemampuan kinerja yang lebih baik dalam kontak gas dan cair dibandingkan dengan penempatan nozzle diatas permukaan air.



Gambar 7. Pemilihan konfigurasi berdasarkan gas Entrainment & Hold-Up Gas

Uji absorpsi CO₂

Uji absorpsi terhadap konfigurasi terpilih

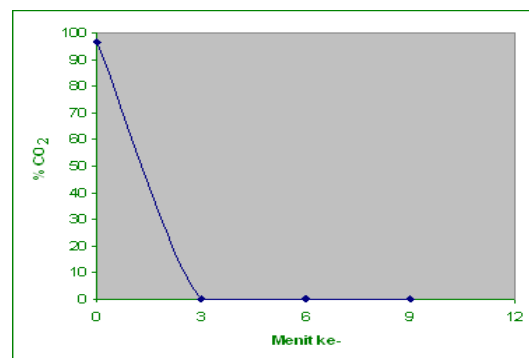
Tabel 1. Konfigurasi terpilih hasil uji hidrodinamika dan absorpsi

Sudut (der)	Posisi nozzle (cm)	Q _G /Q _L	ϵ_G	Waktu absorpsi (detik)
-60	-2,3	2,47	0,71	15,84
-40	-2,2	2,00	0,67	17,03
-70	-2,6	2,02	0,67	18,62
-55	-1,6	2,22	0,69	20,87
-80	0,7	1,94	0,66	21,62
25	48,6	0,40	0,29	25,88
35	46,2	0,40	0,29	28,66
30	58,1	0,14	0,12	35,03
20	49,6	0,39	0,28	24,34
60	41,3	0,26	0,21	29,82

dari hasil uji hidrodinamika hasilnya dapat dilihat tabel 1 (kolom 5). Uji absorpsi digunakan konsentrasi CO₂ awal sebesar 96,60% dan laju alir CO₂ sebesar 5 L/min. Pengukuran waktu absorpsi ditandai dengan perubahan warna dari ungu menjadi bening akibat dengan menggunakan indikator phenolptalein (pp). Perubahan warna absorben tersebut menandakan waktu absorpsi saat absorben NaOH telah habis bereaksi. Seperti nampak pada tabel bahwa hasil uji hidrodinamika sejalan dengan hasil uji absorpsi CO₂. Konfigurasi dengan nilai ϵ_G diatas 0,6 dan rasio Q_G/Q_L diatas 2 menghasilkan absorpsi CO₂ dengan waktu yang lebih cepat (dibawah 20 detik) dibandingkan dengan konfigurasi rentang ϵ_G dan Q_G/Q_L yang rendah (dibawah 0,3 dan 0,4). Oleh karenanya dapat disimpulkan bahwa adanya pengaruh yang signifikan konfigurasi *jet flow* kolom gelembung terhadap parameter hidrodinamika (ϵ_G , Q_G/Q_L) dan laju absorpsi.

Absorpsi kimiawi

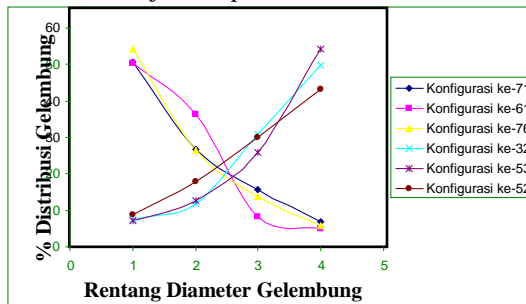
Uji kemampuan absorpsi gas CO₂ menggunakan NaOH 1 % disajikan pada gambar 8. Konsentrasi awal CO₂ sebesar 96,60% dapat diturunkan menjadi ~0% dalam waktu 3 menit pertama. Pada rentang waktu berikutnya (menit ke-6 dan ke-9) ternyata tidak menunjukkan kenaikan konsentrasi CO₂ dan konsentrasi CO₂ dalam gas tetap ~0%. Hal ini menandakan tidak terjadinya proses desorpsi atau absorpsi balik CO₂ menuju fasa gas. Ikatan yang terjadi antara absorben NaOH dengan gas CO₂ dapat dipastikan berupa ikatan kimiawi yang kuat. Komponen gas CO₂ tidak terlepas kembali ke fasa gas walaupun cairan absorben terkena putaran *propeller* pompa yang memberikan energi kinetik pada cairan asorben NaOH untuk dapat melepaskan kembali CO₂ yang telah diikatnya.



Gambar 8. Kurva penurunan konsentrasi CO₂ dalam rentang waktu panjang

Distribusi gelembung

Aspek distribusi gelembung cukup penting diukur, karena efektivitas kontak gas-cair dari proses absorpsi juga ditentukan oleh populasi gelembung yang terbentuk didalam cairan. Pada prinsipnya, kontak fasa gas-cair yang ideal apabila diameter gelembung yang terbentuk seminimal mungkin dengan jumlah dan dispersi gelembung yang semaksimal mungkin. Gambar 9 merupakan hasil pengukuran populasi gelembung dalam rentang diameter untuk tiga konfigurasi terbaik dan terburuk berdasarkan uji absorpsi CO₂.



Gambar 9. Distribusi rentang diameter gelembung

Keterangan:

Rentang diameter 1 = (0,00097 – 0,00184) mm

Rentang diameter 2 = (0,00273 – 0,00360) mm

Rentang diameter 3 = (0,00449 – 0,00536) mm

Rentang diameter 4 = (0,00625 – 0,00712) mm

Terlihat jelas bahwa pola kurva untuk tiga konfigurasi terbaik, populasi gelembung yang lebih dominan adalah gelembung dengan rentang diameter yang lebih kecil yaitu 0,00097- 0,00184 mm. Berbeda dengan tiga konfigurasi kurang baik (*holdup* gas dan rasio gas rendah) pola kurva mengarah pada populasi gelembung dengan rentang diameter yang lebih besar yaitu 0,00625–0,00712 mm. Berdasarkan hasil ini, jelaslah bahwa konfigurasi dengan gas hold-up dan rasio Q_G/Q_L yang tinggi menghasilkan populasi awan gelembung dengan diameter yang sekecil-kecilnya dan jumlah yang sebesar-besarnya. Sistem kontak gas-cair dengan terbentuknya awan gelembung tersebut sangat efektif untuk melangsungkan proses absorpsi CO₂. Karena proses absorpsi melibatkan proses perpindahan massa dengan memerlukan luas kontak yang setinggi-tingginya yang diciptakan oleh gelembung yang terbentuk tersebut.

5. Kesimpulan <10 pt bold>

Desain konfigurasi *jet flow* kolom gelembung memberikan pengaruh yang signifikan terhadap hasil parameter hidrodinamika (ϵ_G , Q_G/Q_L), laju absorpsi serta populasi terbentuknya gelembung di dalam cairan. Didapatkan bahwa posisi nozzle untuk konfigurasi yang baik ternyata berada

disekitar permukaan air dengan kedalaman maksimal sekitar 2,3 cm serta sudut tembakan arah kebawah dengan antara 40-70°. Konfigurasi dengan didapatkan nilai ϵ_G diatas 0,6 dan rasio Q_G/Q_L diatas 2 menghasilkan absorpsi CO₂ dengan waktu yang lebih cepat (dibawah 20 detik). Ikatan yang terjadi antara absorben NaOH dengan gas CO₂ dapat dipastikan berupa ikatan kimiawi. Desain konfigurasi dengan gas hold-up dan rasio Q_G/Q_L yang tinggi menghasilkan populasi awan gelembung dengan diameter yang sekecil-kecilnya.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada segala pihak yang telah ikut terlaksananya kelancaran penelitian ini, terutama laboratorium Kimia Fisika, Teknik Kimia-UI. Serta pihak DP2M-DIKTI telah memberikan dukungan dana dalam bentuk Penelitian Hibah Bersaing XVI (2008-2009)

Daftar Simbol

ϵ_g = Hold-up fasa gas

Q_G = Laju alir volumetrik gas (L/min)

Q_L = Laju alir volumetrik cairan (L/min)

Daftar Pustaka

- [1] Evans, G. M. (1990), "A Study Of A Plunging Jet Bubble Column", *Doctor Thesis*, The University of Newcastle.
- [2] Ide, Mitsuharu *et al.*, (2001), "Mass transfer characteristics in gas bubble dispersed phase generated by plunging jet containing small solute bubbles" *Chem. Eng. Sci.*, 56, hal. 6225 – 6231.
- [3] Ito Akira, *et al.*, (2000), "Maximum Penetration Dept of Air Bubbles Entrained by vertical Liquid Jet" *J.Chem.Eng. Japan*, 33 (6), hal. 898 – 900
- [4] Lee, Sheng-Yi dan Pang Tsui Y., (1998), "Succeed at Gas/Liquid Contacting", *Chem.Eng. Prog.*, hal.1-27
- [5] Liu, G. Dan Evans, G.M., (1998), "Gas Entrainment and Gas Holdup in a Confined Plunging Liquid Jet Reactor. [online]", Available from: <http://www.www.MultiphaseNewcastle.edu>.
- [6] Rabindran. (2001), "*Gas-Liquid Reactor*", Available from: <http://www.Chemsoc.org/exemplarchem/entries/2001>.
- [7] Yamagiwa, K. dan Kusabiraki, D. (1990), "Gas holdup and gas entrainment rate in downflow bubble column with gas entrainment by a liquid jet operating at high liquid throughput" *Journal of Chemical Engineering Japan*, 23(3), hal. 343-348.

TRANSFER MASSA GAS – CAIR PADA PROSES ABSORPSI KOMPONEN TAR DALAM MINYAK

Wusana Agung Wibowo

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret
Jl. Ir. Sutami No. 36 A Surakarta, 57126

Herri Susanto

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha No. 10 Bandung, 40132

Abstrak

Penelitian ini bertujuan mempelajari peristiwa transfer massa pada proses absorpsi komponen tar dalam minyak (A dan B) dan mengukur koefisien transfer massa volumetrik fase cair ($K_L a$). Minyak A memiliki berat molekul jauh di atas minyak B, namun memiliki viskositas yang jauh lebih kecil. Tar diwakili oleh toluen dan fenol yang dibawa oleh aliran udara sebagai model gas produser. Konsentrasi toluen atau fenol dalam gas umpan sekitar 10.000–130.000 mg/Nm³, yang kemudian digelembungkan ke dalam minyak pada variasi laju alir gas dan temperatur minyak tertentu. Jumlah komponen tar terserap di dalam minyak diukur berdasarkan metode gravimetrik. Berdasarkan asumsi gelembung berbentuk bola, luas permukaan gelembung yang kontak dengan minyak dapat dihitung. Waktu kontak gas dengan minyak diukur secara eksperimen. Diperkirakan, perbedaan luas kontak dan waktu kontak dipengaruhi oleh perbedaan viskositas. Model estimasi nilai $K_L a$ menggunakan korelasi Higbie, Garner-Foord-Tayeban, dan Rowe. Rentang nilai $K_L a$ (1/menit) yang diperoleh dari hasil percobaan adalah sebagai berikut: 1,541x10⁻³–13,01x10⁻³ untuk sistem toluen–Minyak-A; 1,410x10⁻³–5,903x10⁻³ (fenol–Minyak-A) ; 1,681x10⁻³–4,153x10⁻³ (toluen–Minyak-B); 2,654x10⁻³–6,475x10⁻³ (fenol–Minyak-B). Dengan beberapa pendekatan, model estimasi Higbie relatif lebih sesuai untuk sistem penyerapan toluen dalam minyak, walaupun penyimpangannya masih cukup besar, sementara itu model estimasi Rowe tidak sesuai untuk sistem penyerapan fenol dalam minyak.

Kata Kunci : koefisien transfer massa volumetrik, absorpsi, gas produser, tar, minyak

Abstract

Objectives of this study were to understand mass transfer phenomenon of tar absorption process in oil (A and B) and to measure the liquid phase volumetric mass transfer coefficient ($K_L a$). Oil-A had a relative higher molecular weight than Oil-B, but lower in viscosity. The producer gas containing tars was modelled using toluene or phenol vapour in the stream of air. The vapour concentrations were set in the range of 10.000–130.000 mg/Nm³, which was then bubbled in oil by variation of gas flow rate and oil temperature. The amount of toluene or phenol absorption in oil was measured using gravimetric method. Assuming the gas bubbles were spherical, the gas-liquid contact areas can be calculated. Bubbles' contact time was measured experimentally. It was clear that bubbles contact area and contact time were influenced by oil viscosity. The Higbie, Garner-Foord-Tayeban (GFT), and Rowe equations were used as models to estimate $K_L a$. We found that the range of $K_L a$ (1/minute) were: 1,541x10⁻³–13,01x10⁻³ for toluene–Oil-A system; 1,410x10⁻³–5,903x10⁻³ (phenol–Oil-A); 1,681x10⁻³–4,153x10⁻³ (toluene–Oil-B); 2,654x10⁻³–6,475x10⁻³ (phenol–Oil-B). By using some assumptions, Higbie equation was relatively valid for toluene-oil system but with high errors, meanwhile Rowe equation was not valid for phenol-oil system.

Keyword : volumetric mass transfer coefficient, absorption, producer gas, tar, oil

1. Pendahuluan

Kandungan tar dalam gas produser merupakan permasalahan besar dalam penerapan teknologi gasifikasi biomassa di masyarakat terutama bila akan diintegrasikan dengan mesin diesel-*genset*. Kondensasi tar dapat menyebabkan *fouling* pada peralatan. Sistem pembersih gas konvensional dengan menggunakan air sebagai medium pembersih sangat memungkinkan komponen tar (khususnya fenol dan toluen) terlarut dalam air, yang pada umumnya menimbulkan permasalahan pada limbah cair yang dihasilkan. Senyawa fenol bersifat racun dan dapat membunuh biota pada aliran air. Permasalahan ini dihadapi juga pada proyek demonstrasi gasifikasi sekam padi untuk produksi listrik 100 kW di PLTD-G Sekam Padi Haurgeulis, Indramayu, Jawa Barat (Susanto, 2005).

Minyak diperkirakan dapat digunakan sebagai media penyerap tar atas pertimbangan utama: titik didihnya lebih tinggi atau hampir sama dengan titik didih komponen tar. Karena perbedaan titik didih tersebut, tar dapat di desorpsi dari minyak dengan menggunakan udara yang sekaligus berfungsi sebagai media penggasifikasi. Minyak hasil desorpsi kemudian dapat digunakan kembali sebagai penyerap. Konsep yang dijelaskan di atas dimungkinkan dapat menghasilkan gas produser bebas tar.

Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) melakukan pendekatan yang berbeda dalam rangka pemisahan senyawa tar dalam gas produser. Pendekatan yang digunakan tidak berfokus pada kandungan tar, namun pada sifat-sifat tar. Teknologi OLGA yang dikembangkan ECN adalah untuk membuat proses baru yang mampu mengeliminasi permasalahan yang terkait pada kondensasi tar dan kelarutan tar dalam air, serta proses yang dikembangkan diharapkan kompetitif secara ekonomi jika dibandingkan dengan alternatif teknologi yang lain (Boerrigter, et al., 2005). Proses yang dikembangkan ECN adalah absorpsi-desorpsi tar menggunakan pelarut berbasis minyak.

Penerapan konsep absorpsi-desorpsi berbasis minyak memerlukan pengetahuan tentang jenis minyak yang digunakan serta kondisi operasi absorpsi. Jenis minyak dan kondisi operasi berpengaruh terhadap laju absorpsi dan desorpsi komponen tar di dalam minyak.

Pengaruh jenis minyak yang dimaksud terkait dengan sifat fisik minyak (viskositas, densitas, tegangan muka) dan sifat termodinamika minyak (titik didih, tekanan uap). Kondisi operasi proses penyerapan yang berpengaruh terhadap laju penyerapan antara lain

temperatur penyerapan, tekanan operasi, rasio laju cairan/gas, luas kontak dan waktu tinggal. Selain kondisi operasi proses, diperlukan juga nilai koefisien transfer massa gas-cair yang berguna dalam perancangan kontaktor gas-cair.

Penelitian ini merupakan suatu bagian dalam pengembangan teknologi pembersihan gas hasil gasifikasi biomassa dengan prinsip absorpsi-desorpsi menggunakan pelarut berbasis minyak. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari peristiwa transfer massa pada proses absorpsi komponen tar dalam minyak dan mengukur koefisien transfer massa volumetrik fase cair ($K_L a$).

Dalam penelitian ini digunakan toluen dan fenol sebagai model tar. Selain sifat larut dalam air dan sifat racun, pemilihan toluen dan fenol sebagai komponen model tar didasarkan pada hasil penelitian yang dilakukan oleh ECN, bahwa efisiensi pemisahan tar *Kelas-2* dan *Kelas-3* (termasuk didalamnya fenol dan toluen) masih berturut-turut sekitar 65% dan 97% (relatif lebih sulit dihilangkan), sedangkan efisiensi pemisahan tar untuk kelas-kelas yang lain dapat mencapai 100% (Bergmann, et al., 2002).

Percobaan skala laboratorium penyerapan toluen dan fenol di dalam minyak dilakukan dengan menggunakan kolom gelembung. Model gas produser yang digunakan diperoleh dengan cara menggelembungkan udara ke dalam komponen model tar. Udara yang mengandung toluen atau fenol tersebut kemudian digelembungkan ke dalam minyak untuk proses penyerapan, pada rentang laju alir gas dan temperatur minyak tertentu.

Pada interval waktu tertentu, jumlah komponen toluen atau fenol yang terserap di dalam minyak dihitung berdasarkan metoda gravimetrik. Dari percobaan skala laboratorium ini akan dihasilkan hubungan antara konsentrasi toluen atau fenol dalam minyak sebagai fungsi waktu, untuk kemudian dihitung nilai koefisien transfer massa volumetrik fase cair ($K_L a$). Dari penelitian ini diharapkan dapat dihasilkan angka-angka penting yang berguna dalam perancangan alat pengontak gas-cair .

2. Teori Dasar

Di dalam suatu alat transfer massa antar fase, luas muka antar fasa biasanya cukup sulit diukur, oleh karena itu digunakan sebuah faktor a yang menunjukkan luas muka kontak antar permukaan per satuan volume alat transfer massa atau volume cairan. Jika yang ditinjau hanya transfer massa pada fasa cair, perubahan konsentrasi A (mol A / volum) di fasa cair merupakan fungsi waktu:

$$\frac{dc_{AL}}{dt} = K_L a \cdot (c_A^* - c_{AL}) \quad (1)$$

Faktor a dan koefisien transfer massa tergantung pada geometri alat transfer massa dan kecepatan kedua arus (gas dan cair), maka biasanya digabung sebagai suatu hasil perkalian yaitu $K_L a$, dan disebut sebagai koefisien transfer massa volumetris fasa cair (Hardjono, 1989). Hasil integrasi persamaan (1) menghasilkan:

$$-\ln(c_A^* - c_{AL}) = K_L a t + C \quad (2)$$

Konsentrasi komponen tar dalam minyak pada interval waktu tertentu (c_{AL} , mol/L) dan konsentrasi kesetimbangan (c_A^* , mol/L) diukur melalui eksperimen. Nilai $K_L a$ merupakan kemiringan garis pada kurva $-\ln(c_A^* - c_{AL})$ terhadap waktu (t).

Model estimasi nilai koefisien transfer massa fasa kontinu (K_L), dalam hal ini fasa cair sudah banyak ditemukan oleh peneliti-peneliti sebelumnya. Pemilihan model estimasi yang sesuai didasarkan pada nilai bilangan *Reynold* (Re) aliran gas. Beberapa model estimasi nilai koefisien transfer massa fasa kontinu/cair berdasarkan kondisi bilangan Re aliran gas adalah sebagai berikut:

- a. Bilangan *Reynold*, $Re < 10$ model estimasi koefisien transfer massa fasa cair menggunakan korelasi Rowe:

$$Sh_c = 2,076(Re)^{0,5}(Sc)^{0,5} \quad (3)$$

- b. Bilangan *Reynold*, $10 < Re < 100$ model estimasi koefisien transfer massa fasa cair dapat menggunakan korelasi GFT:

$$Sh_c = -126 + 1,8(Re)^{0,5}(Sc)^{0,42} \quad (4)$$

atau korelasi Higbie:

$$k_L = \left(\frac{4D_{AB}U_T}{\pi d_b} \right)^{1/2} \quad (5)$$

- c. Bilangan *Reynold*, $Re > 200$ menggunakan korelasi Garner-Tayeban:

$$Sh_c = 50 + 0,0085(Re)(Sc)^{0,7} \quad (6)$$

Koefisien difusi zat terlarut A mendifusi ke dalam pelarut B (D_{AB}) dapat diprediksikan dengan menggunakan persamaan empiris. Fey dan Bart (2001), dalam penelitiannya menggunakan korelasi yang diajukan oleh Scheibel untuk menghitung harga D_{AB} , korelasinya sebagai berikut:

$$D_{AB} = 8,2 \times 10^{-8} \left(1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right) \frac{T}{\mu \cdot V_A^{1/3}} \quad (7)$$

Volum molar zat terlarut A (V_A) dan pelarut B (V_B) ditentukan berdasarkan hukum Kopp.

Pada penelitian ini kecepatan superfisial gelembung (U_G) dianggap sama dengan kecepatan linier gas karena jumlah gelembung yang terbentuk hanya satu per luas area tabung, persamaan yang digunakan adalah sebagai berikut.

$$U_G = h/t_g \quad (8)$$

Sinha dan Lahiri (1987), menggunakan persamaan yang diajukan oleh Clift, et.al. untuk menghitung kecepatan terminal gelembung (U_T). Untuk diameter gelembung di atas 0,0013 m, kecepatan terminal gelembung dapat diestimasi menggunakan persamaan berikut:

$$U_T = (2,14 \frac{\sigma}{\rho \cdot d_b} + 0,505 g \cdot d_b)^{1/2} \quad (9)$$

Pohorecki, et.al. (2005), mengajukan korelasi untuk menghitung diameter gelembung (d_b) sebagai fungsi sifat fisik cairan (densitas, viskositas, tegangan muka) dan kecepatan superfisial gas. Korelasi yang diajukan untuk gelembung di dalam cairan organik adalah sebagai berikut:

$$d_b = 0,289 \rho^{-0,552} \mu^{-0,048} \sigma^{0,442} U_G^{-0,124} \quad (10)$$

Escobedo dan Mansoori (1996), mengajukan korelasi untuk memprediksikan nilai tegangan muka cairan (σ) organik sebagai berikut:

$$\sigma = (P(\rho - \rho_g))^4 \quad (11)$$

dengan:

$$P = P_o (1 - T_r)^{0,37} T_r \cdot \exp(0,30066/T_r + 0,86442 T_r^9) \\ P_o = \frac{39,6431(0,22217 - 2,91042 \times 10^{-3} (R^*/T_{br}^2))}{(T_c^{13/12} / P_c^{5/6})^{-1}}$$

$$R^* = R_m / R_{m,ref}$$

$$R_m = (1/\rho)(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$$

Dengan menganggap gelembung berbentuk bola, luas antar-muka gelembung-cairan dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$A = \frac{6v}{d_b} \quad (12)$$

Gas *hold-up* (v) di dalam tabung minyak dihitung dengan persamaan berikut:

$$v = \frac{Q \cdot h}{U_G} \quad (13)$$

Dari persamaan (12) dan (13) dapat diturunkan persamaan untuk menghitung luas antar-muka gas-cair per unit volum (a) sebagai berikut:

$$a = \frac{24Q}{\pi D_k^2 U_G d_b} \quad (14)$$

3. Metodologi

Jenis minyak yang digunakan adalah Minyak-A dan Minyak-B. Pemilihan jenis minyak didasarkan pada perbedaan berat molekul dan viskositas. Minyak-A memiliki berat molekul di atas 800 g/mol dan Minyak-B di bawah 500 g/mol, namun Minyak-A memiliki viskositas yang jauh lebih kecil daripada Minyak-B yaitu 63 cP dan 12800 cP.

Peralatan utama yang digunakan antara lain kompresor, tabung gelembung, tabung kondensasi, bath pemanas dan bath pendingin. Peralatan dibagi menjadi empat bagian utama menurut fungsinya, yaitu bagian pengeringan udara, bagian pencampuran udara - komponen tar, bagian penyerapan tar dan bagian analisis. Skema rangkaian peralatan percobaan disajikan di Gambar 1.

Percobaan absorpsi dilakukan untuk mengukur jumlah toluen atau fenol yang dapat terserap di dalam minyak. Tar dalam penelitian ini diwakili dengan toluen dan fenol yang dibawa oleh aliran udara sebagai model gas produser. Konsentrasi model tar di dalam model gas produser umpan sekitar 10.000 – 130.000 mg/Nm³. Model gas produser tersebut kemudian digelembungkan ke dalam minyak untuk proses penyerapan pada rentang laju alir gas 0,032 – 0,063 L/menit dan temperatur minyak saat penyerapan pada 28 °C, 59 °C dan 92 °C. Ketinggian minyak yang ditempuh oleh gelembung gas adalah 12 cm.

Analisis yang dilakukan adalah dengan mengukur jumlah toluen atau fenol di dalam minyak pada interval waktu tertentu (c_{AL} sebagai fungsi waktu t). Konsentrasi komponen tar dalam minyak pada saat awal ($t = 0$) dianggap nol ($c_{AL,0} = \text{nol}$). Konsentrasi kesetimbangan c_A^* diperoleh dengan cara melakukan percobaan selama 6 jam, jumlah massa komponen tar terserap dalam minyak dianggap merupakan konsentrasi kesetimbangan yang dapat dicapai dengan sistem penyerapan yang digunakan.

Metoda analisis yang digunakan adalah metoda gravimetrik. Analisis dilakukan terhadap jumlah massa toluen atau fenol yang teruapkan (pada unit pencampur) dan yang terserap di dalam minyak (pada unit penyerapan). Selain itu, laju alir gas (Q), jumlah gelembung per menit (N) dan waktu tinggal gelembung (t_g) turut diukur saat percobaan. Waktu tinggal gelembung di dalam Minyak-B lebih besar dari pada di dalam Minyak-A (0,52–0,96 detik & 0,40–0,80 detik). Luas permukaan gelembung di dalam Minyak-A dan Minyak-B relatif mirip, sekitar 2,18–3,82 cm²/volum (volum minyak 100 mL) (Wibowo, 2008).

Konsentrasi komponen tar ($[m]$) dalam gas umpan (g/L) dihitung dengan menggunakan

persamaan berikut, dengan asumsi laju penguapan konstan setiap saat selama waktu operasi.

$$[m] = \frac{m_{\text{uap}} / t}{Q} \quad (15)$$

Jumlah massa (gram) komponen tar yang teruapkan (m_{uap}) merupakan selisih pengukuran berat pada Tabung-01 sebelum dan setelah pencampuran. Jumlah massa komponen tar yang terserap di dalam minyak (m_{abs}) merupakan selisih pengukuran berat pada Tabung-02 sebelum dan sesudah penyerapan.

Setelah dilakukan perhitungan dan diperoleh nilai K_{LA} percobaan, kemudian dilakukan perhitungan K_{LA} berdasarkan model estimasi yang diajukan. Hasil kedua perhitungan tersebut kemudian dibandingkan, sehingga diperoleh model yang sesuai untuk sistem penyerapan yang ditinjau.

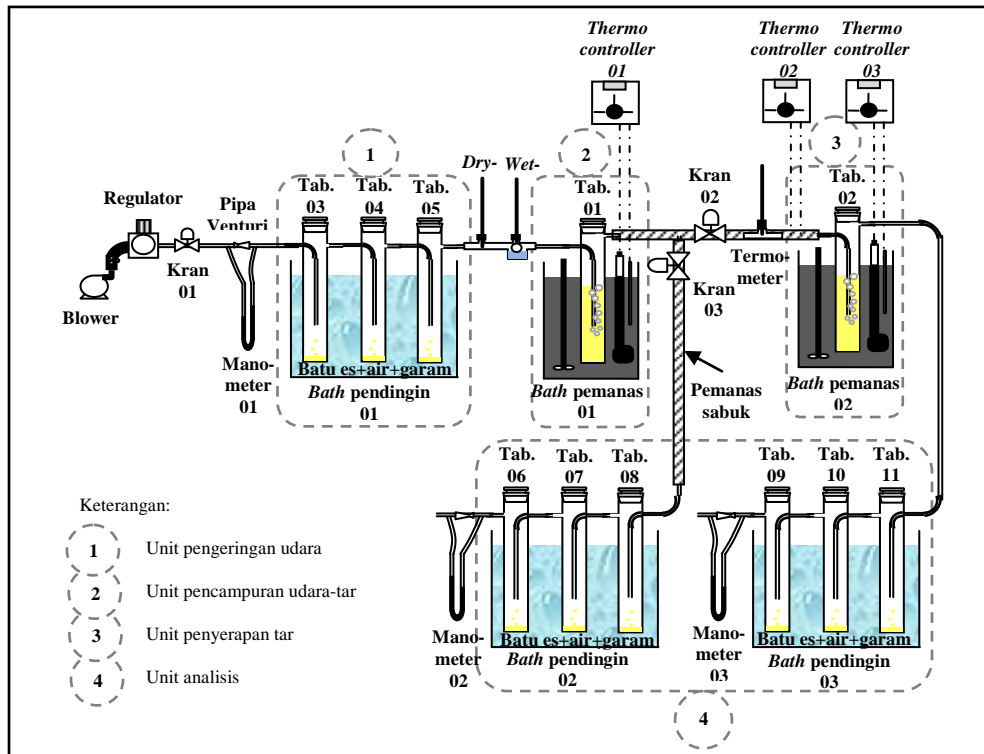
4. Hasil dan Pembahasan

Dari hasil analisis gravimetrik diperoleh data jumlah toluen dan fenol di dalam minyak pada interval waktu tertentu, dan jumlah toluen dan fenol di dalam minyak setelah 6 jam operasi. Setelah dilakukan perhitungan diperoleh data konsentrasi rata-rata toluen dan fenol di dalam minyak (c_{AL}) dan konsentrasi kesetimbangan (c_A^*) (Tabel 1). Konsentrasi kesetimbangan diperoleh setelah waktu operasi 6 jam karena di atas waktu tersebut tidak ada perubahan jumlah toluen dan fenol di dalam minyak.

Tabel 1. Data hasil percobaan (c_{AL} , mol/L)

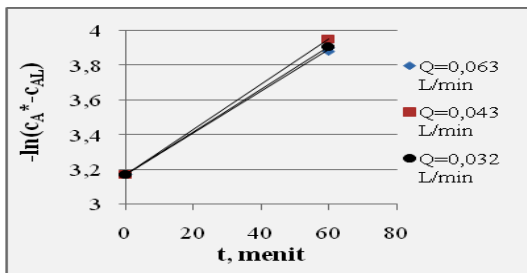
T (°C)	Q (L/min)	T - A	F - A	T - B	F - B
28	0,063	0,0055	-	-	-
	0,063	0,0052	0,0037	-	-
	0,043	0,0062	0,0048	0,0052	0,0034
	0,043	0,0061	0,0037	0,0056	0,0031
	0,032	-	0,0102	0,0063	0,0022
	0,032	-	-	0,0061	0,0021
	c_A^*	0,0606	0,0342	0,0563	0,0101
59	0,063	-	0,0020	-	-
	0,063	0,0078	0,0016	-	-
	0,043	0,0071	0,0030	0,0067	0,0013
	0,043	0,0109	-	0,0090	0,0011
	0,032	0,0075	0,0021	0,0046	0,0009
	0,032	-	-	0,0082	0,0011
	c_A^*	0,0419	0,0222	0,0374	0,0068
92	0,063	-	-	-	-
	0,063	0,0021	-	-	-
	0,043	0,0064	-	0,0025	-
	0,043	0,0013	-	0,0031	-
	0,032	0,0061	-	0,0016	-
	0,032	-	-	0,0054	-
	c_A^*	0,0177	-	0,0165	-

Ket.: T - A (Sistem Toluena - Minyak-A)
F - A (Sistem Fenol - Minyak-A)
T - B (Sistem Toluena - Minyak-B)
F - B (Sistem Fenol - Minyak-B)

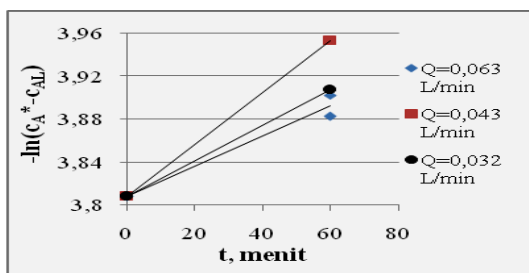


Gambar 1. Rangkaian alat percobaan
 (Sumber: Wibowo, 2008)

Dari data Tabel 1 tersebut kemudian dibuat suatu grafik antara $-\ln(c_A^* - c_{AL})$ terhadap waktu (t) pada berbagai variasi suhu minyak dan laju alir gas. Contoh grafik disajikan di Gambar 2. Sesuai dengan pers. (2), nilai $K_L a$ merupakan kemiringan garis pada kurva tersebut dan secara lengkap di sajikan di Tabel 2.



(a) Toluene - Minyak-A



(b) Fenol - Minyak-A

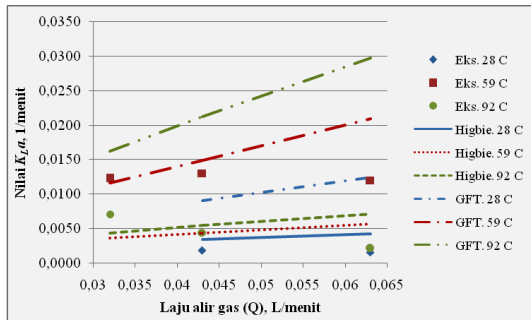
Gambar 2. Grafik hubungan $-\ln(c_A^* - c_{AL})$ terhadap waktu (t) pada suhu minyak 59 °C.

Tabel 2. Nilai $K_L a$ hasil percobaan
 ($\times 10^{-3}$ (1/menit))

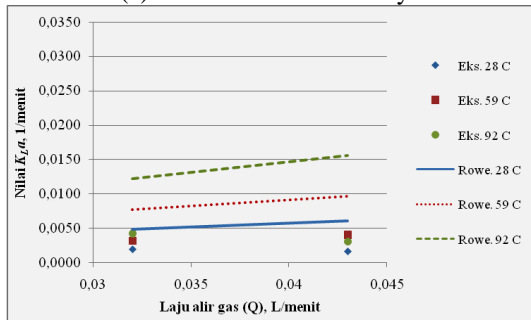
T (°C)	Q (L/min)	T - A	F - A	T - B	F - B
28	0,063	1,541	1,908	-	-
	0,043	1,784	2,214	1,681	6,475
	0,032	-	5,903	1,945	3,990
59	0,063	12,00	1,410	-	-
	0,043	13,01	2,420	3,939	3,230
	0,032	12,24	1,656	3,156	2,654
92	0,063	2,105	-	-	-
	0,043	4,375	-	3,103	-
	0,032	7,043	-	4,153	-

Berdasarkan hasil perhitungan nilai bilangan Reynold aliran gas dengan laju alir 0,032 – 0,063 L/menit, maka untuk sistem toluen/fenol – Minyak-A ($19 < Re < 60$) menggunakan model estimasi Higbie dan GFT, sedangkan untuk sistem toluene/fenol – Minyak-B ($Re < 10$) menggunakan model estimasi yang diajukan Rowe. Pengaruh laju alir gas (Q) terhadap nilai $K_L a$ pada berbagai variasi temperatur minyak disajikan di Gambar 3.

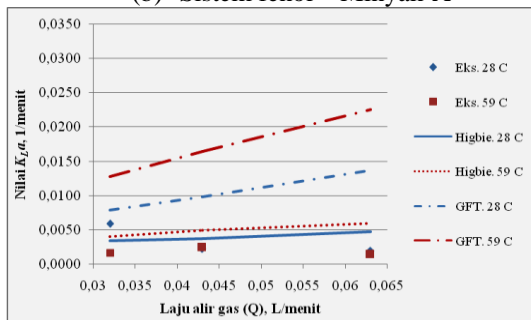
Nilai $K_L a$ model pada penyerapan toluen dan fenol di dalam minyak cenderung meningkat dengan meningkatnya laju alir gas Q . Laju aliran gas yang semakin tinggi akan menurunkan ketebalan lapisan antarmuka gas-cair, sehingga tahanan perpindahan massa secara konveksi menjadi semakin kecil.



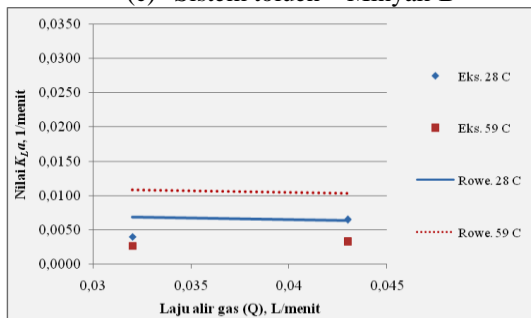
(a) Sistem toluene – Minyak-A



(b) Sistem fenol – Minyak-A



(c) Sistem toluen – Minyak-B



(d) Sistem fenol – Minyak-B

Gambar 3. Pengaruh laju alir gas dan suhu minyak terhadap nilai K_{La}

Pengaruh laju alir gas terhadap nilai K_{La} hasil percobaan ternyata cenderung berkebalikan dengan model. Secara percobaan, semakin tinggi laju alir gas, nilai K_{La} cenderung turun. Selain itu, error antara hasil percobaan dengan hasil hitungan model cukup besar. Hal ini mungkin disebabkan pada penentuan komposisi senyawa penyusun minyak untuk perhitungan nilai difusivitas yang masih berdasar komposisi terbesar dalam minyak (sumber literatur) dan

bukan hasil analisis komposisi. Kemungkinan yang lain disebabkan juga oleh pengukuran jumlah gelembung per menit dan waktu tinggal yang kurang akurat, dan dari hasil perhitungan secara terpisah diperoleh bahwa korelasi untuk penentuan diameter gelembung yang diajukan Pohorecki, et al., (2005) memberikan error sekitar 20% dari diameter gelembung hasil percobaan. Dari hasil percobaan diperoleh kecenderungan bahwa semakin tinggi laju alir gas, luas kontak semakin besar, namun waktu tinggal gelembung semakin cepat.

Nilai K_{La} akan semakin naik dengan meningkatnya suhu minyak. Semakin tinggi suhu minyak akan menurunkan viskositas minyak dan meningkatkan koefisien difusi zat terlarut di dalam minyak semakin tinggi, sehingga nilai K_{La} akan semakin besar. Nilai K_{La} hasil percobaan mempunyai nilai tertinggi pada suhu minyak 59 °C dan cenderung turun pada suhu 92 °C, hal ini mengindikasikan bahwa penyerapan gas cukup baik pada suhu rendah. Terdapat pengaruh yang berkebalikan antara kenaikan suhu terhadap turunnya viskositas (peningkatan koefisien difusi) dan turunnya kemampuan minyak dalam menyerap gas. Dari hasil percobaan kondisi penyerapan yang baik pada suhu minyak 59 °C.

Perbedaan viskositas kedua minyak yang cukup jauh tidak terlihat memberikan pengaruh signifikan terhadap nilai K_{La} yang diperoleh secara percobaan ataupun hasil hitungan model.

Dari Gambar 3(a) dan 3(c) dapat dilihat bahwa model estimasi Higbie memberikan error yang lebih kecil untuk sistem penyerapan toluene-MinyakA/B dari pada model estimasi GFT. Sedangkan dari Gambar 3(b) dan 3(d) dapat dilihat bahwa model estimasi Rowe memberikan error yang besar untuk sistem penyerapan fenol-Minyak-A/B.

5. Kesimpulan

Rentang nilai K_{La} yang diperoleh dari percobaan ini adalah $1,541 \times 10^{-3}$ – $13,01 \times 10^{-3}$ untuk sistem toluen-Minyak-A; $1,410 \times 10^{-3}$ – $5,903 \times 10^{-3}$ (sistem fenol-Minyak-A) ; $1,681 \times 10^{-3}$ – $4,153 \times 10^{-3}$ (sistem toluen-Minyak-B); $2,654 \times 10^{-3}$ – $6,475 \times 10^{-3}$ (sistem fenol-Minyak-B).

Dengan menggunakan beberapa pendekatan, diperoleh kesimpulan bahwa model estimasi nilai koefisien transfer massa fasa cair Higbie relatif lebih sesuai untuk sistem penyerapan toluen-Minyak-A/B daripada model GFT, walaupun masih mempunyai error yang cukup besar. Model estimasi Rowe tidak sesuai untuk memprediksikan nilai koefisien transfer massa fasa cair sistem fenol-Minyak-A/B, error yang diperoleh besar. Secara umum model estimasi nilai K_{La} yang digunakan belum dapat mewakili fenomena transfer massa yang ditinjau.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan terima kasih kepada *Tanoto Foundation, Jakarta* yang telah membiayai program penelitian magister ini. Penelitian ini terkait dengan *pengembangan teknologi gasifikasi yang ramah lingkungan untuk memanfaatkan biomassa sebagai sumber energi terbarukan*.

Daftar Simbol

a	=	luas kontak per volum minyak, cm^2
a_g	=	luas kontak per gelembung, cm^2/butir
c_{AL}	=	konsentrasi komponen tar dalam minyak, mol/L
c_A^*	=	konsentrasi kesetimbangan, mol/L
d_b	=	diameter gelembung, cm
D_{AB}	=	koefisien difusi zat terlarut A dalam pelarut B, cm^2/s
D_k	=	diameter tabung, cm
G	=	percepatan gravitasi standar, $980,665 \text{ cm/s}^2$
h	=	ketinggian cairan dalam tabung, cm
k_L	=	koefisien transfer massa fasa cair, mol A/waktu/luas/(mol/volum)
m_{abs}	=	massa komponen tar terserap di dalam minyak, gram
m_{uap}	=	massa komponen tar teruapkan, gram
N	=	jumlah gelembung per satuan waktu, butir/menit
n	=	refraktif indeks pada 20°C 1 atm
P_c	=	tekanan kritis, bar
P_r	=	tekanan reduksi (P/P_c)
Q	=	laju alir gas umpan, L/menit
R_m	=	refraksi molar komponen
$R_{m,\text{ref}}$	=	refraksi molar komponen referensi (metana)
t_g	=	waktu tinggal gelembung, s
t	=	waktu operasi, menit
T	=	temperatur mutlak penyerapan, $^\circ\text{C}$
T_b	=	titik didih normal, K
T_c	=	temperatur kritis, K
T_{br}	=	temperatur didih reduksi (T_r/T_c)
T_r	=	temperatur reduksi (T/T_c)
U_G	=	kecepatan superfisial gelembung, cm/s
U_T	=	kecepatan terminal gelembung, cm/s
V	=	volum minyak, ml
V_A	=	volum molar zat terlarut A pada temperatur didih normal, cm^3/gmol
V_B	=	volum molar pelarut B pada temperatur didih normal, cm^3/gmol
σ	=	tegangan muka cairan (minyak), dyn/cm ($= \text{g/s}^2$)
μ	=	viskositas pelarut (minyak), cP ($= 10^{-2} \text{ g/cm.s}$ (poise))
ρ	=	densitas pelarut (minyak), g/cm^3
ρ_g	=	densitas gas, g/cm^3

Sh_c	=	bilangan Sherwood ($k_L d_b / D_{AB}$)
Re	=	bilangan Reynold ($d_b U_G \rho / \mu$)
Sc	=	Bilangan Schmit ($\mu / \rho D_{AB}$)

Daftar Pustaka

- [1] Bergman, P.C.A., Sander V.B. van Paasen, Boerrigter, H., (2002), *The novel 'OLGA' technology for complete tar removal from biomass producer gas*, Paper presented at: Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting, 30 September – 1 October 2002, Strasbourg, Perancis.
- [2] Boerrigter, H., van Paasen, S.V.B., Bergman, P.C.A., Konemann, J.W., Emmen, R., Wijnands, A., (2005), *"OLGA" tar removal technology. Proof-of-Concept (PoC) for application in integrated biomass gasification combined heat and power (CHP) systems*, Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), Belanda.
- [3] Escobedo, J., Mansoori, G.A., (1996), Surface tension prediction for pure fluids, *AIChE Journal* 42, No. 5, 1425-1433.
- [4] Fei, W.Y., Bart, H.J., (2001), "Prediction of diffusivities in liquids by the group contribution method", *Chemical Engineering and Processing*, 40, hal. 531-535.
- [5] Hardjono, (1989), *"Operasi Teknik Kimia II"*, Teknik Kimia, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, hal. 92-131.
- [6] Pohorecki, R., Moniuk, W., Bielski, P., Sobieszuk, P., Dabrowiecki, G., (2005), "Bubble diameter correlation via numerical experiment", *Chemical Engineering Journal*, 113, hal. 35 – 39.
- [7] Sinha, A.K., Lahiri, A.K., (1980), "Mass transfer between gas and liquid in bottom blown process", *Transaction ISI*, 27, hal. 560 – 562.
- [8] Susanto, H., (2005), *Pengujian PLTD-Gasifikasi Sekam 100 kW di Haurgeulis*, Indramayu, Program Studi Teknik Kimia FTI – ITB.
- [9] Wibowo, W.A., (2008), "Kajian Awal Penyisihan Tar dari Gas Produser dengan Absorpsi-Minyak", *Master Thesis Program Studi Teknik Kimia ITB*, Bandung, Indonesia.

PEMBENTUKAN TETESAN PADA KONTAK CAIR- CAIR DALAM KOLOM ISIAN

Mubiar Purwasasmita¹, Danu Ariono¹, Dwiwahju Sasongko¹
dan Priyono Kusumo

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132

Telp : +62 22 250 0989 ; Fax : +62 22 250 1438 ; Email: danu@che.itb.ac.id

Abstrak

Kontak cair-cair dalam kolom umumnya dilakukan dengan cara membentuk tetesan salah satu cairan (disebut sebagai fasa terdispersi) dalam cairan lainnya (disebut sebagai fasa pendispersi atau fasa kontinyu). Pembentukan tetesan dalam kolom isian selain dipengaruhi oleh diameter nosel juga dipengaruhi oleh besarnya laju alir fasa terdispersi yang masuk ke dalam nosel. Pada saat tetesan lepas dari ujung nosel dan bergerak dalam kolom isian, tetesan harus memiliki kecepatan yang cukup agar dapat melewati celah bahan isian yang ada dalam kolom. Sifat fisik fasa terdispersi khususnya tegangan antar muka sangat berperan dalam pembentukan tetesan dalam kontak cair-cair tersebut. Semakin besar beda tegangan antar muka fasa kontinyu dan fasa terdispersi semakin mudah tetesan terbentuk diujung nosel. Proses pembentukan tetes dilakukan pada kolom tanpa isian bentuk selinder dilengkapi dengan nosel tunggal yang dipasang pada bagian bawah kolom. Kolom diisi dengan air sebagai fasa kontinyu dan n-heksan sebagai fasa terdispersi. Normal heksan mengalir masuk ke dalam kolom melalui nosel dan terbentuklah tetesan. Tetesan yang terbentuk diamati diameternya. Diameter tetesan hasil percobaan dibandingkan dengan diameter tetesan yang dihitung menggunakan persamaan Meister dan Scheele (1968). Diameter hasil percobaan senantiasa lebih kecil bila dibandingkan dengan hasil perhitungan.

Kata Kunci : fasa kontinyu, fasa terdispersi, tetesan

Abstract

Liquid-liquid contact in the column is generally done by forming a drop of liquid (called as dispersed phase) in another liquid (referred to as dispersion phase or continuous phase). The droplets formation in apacked column but are influenced by the diameter of the nozzle is also influenced by the size of the dispersed phase flow rate entering into the nozzle. At the time of drop off from the tip of the nozzle and move the field, droplets must have enough speed to get through the gap filling material is in the column. The physical properties of the dispersed phase voltage interface in particular was instrumental in the formation of droplets in liquid-liquid contact them. The greater the voltage difference between the face of continuous phase and dispersed phase droplets are formed more easily tip of the nozzle. Drop formation process performed on a column without filling the form cylinder equipped with a single nozzle mounted on the bottom of the column. Packed column filled with water as the continuous phase and n-hexan as the dispersed phase. N-Hexan flow into the column through a nozzle and forming droplets. Formed droplets were observed in diameter. Diameter droplets compared with the results of experiments that the diameter of droplets is calculated using the equation Meister and Scheele (1968). The diameter of the experiment result is always smaller when compared with the results of calculations.

Keywords: continuous phase, droplets formations, the dispersed phase

1. Pendahuluan

Pemisahan campuran fasa cair terjadi akibat perpindahan salah satu senyawa dalam campuran ke fasa cair lain yang kontak dengan campuran cair tersebut, Tsouris dkk. (1994). Agar proses berjalan dengan cepat, kontak antara kedua cairan tersebut harus intim yaitu area permukaan kontaknya besar serta hambatan

perpindahan massanya kecil. Hal ini dapat dicapai bila salah satu cairan terdispersi di dalam cairan lainnya. Cairan akan terdispersi dalam bentuk tetesan, disebut fasa terdispersi, sedangkan cairan yang lainnya disebut fasa kontinyu.

Tetesan adalah suatu fenomena yang terjadi ketika suatu fluida cair yang mempunyai

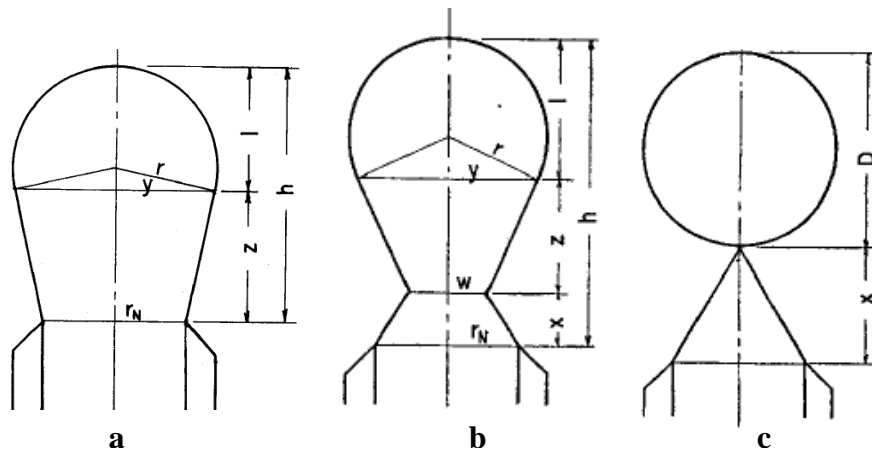
sifat fisik tertentu dialirkan ke dalam fluida cair yang lain yang berada dalam kolom melalui suatu nosel dan lepas dari ujung nosel, pada saat lepas tetesan dianggap berbentuk bola dan bergerak naik sepanjang kolom. Syarat terbentuknya tetesan ialah adanya selisih tegangan permukaan antara fluida cair fasa terdispersi dan fluida fasa kontinu yang berada dalam kolom serta perbedaan sifat fisik diantara dua fluida tersebut.

Makalah ini membahas tentang bagaimana tetesan itu terbentuk di ujung nosel, serta mengetahui faktor yang mempengaruhi pembentukan tetesan tersebut. Pembahasan tetesan dibatasi hanya pada sistem air sebagai fasa kontinu dan normal heksan sebagai fasa terdispersi.

2. Teori Pembentukan Tetesan

Peristiwa pembentukan tetesan pada ujung nosel dapat diilustrasikan melalui Gambar 1. Gambar 1.a. menunjukkan fasa terdispersi yang bergerak dalam nosel dengan kecepatan U_N

dan berada tepat pada ujung nosel, sesaat sebelum mengalami perubahan untuk menjadi tetesan. Dengan kecepatan tetap U_N , cairan fasa terdispersi terus bergerak sepanjang nosel. Pergerakan ini menyebabkan perubahan dari bentuk tetesan yaitu terjadi pelebaran jarak antara mulut nosel dan ujung tetesan, h mencakup pula jarak antara mulut nosel dan ujung tetesan berikutnya, x . Hal ini akibat bertambahnya volume fluida yang keluar dari mulut nosel. Perubahan bentuk yang terjadi adalah dengan membulatnya bentuk ujung calon tetesan yang disebabkan adanya tegangan antar muka dari fasa terdispersi dan fasa kontinu (lihat Gambar 1.b). Perubahan ini akan terus berlanjut sampai lepasnya calon tetesan dari ujung nosel dengan menyisakan cairan sepanjang x dengan ujung runcing yang dikenal dengan jet (ekor dari tetesan yang terlepas diujung nosel). Diameter tetesan yang lepas, d_t besarnya D , seperti terlihat dalam. Gambar 1.c



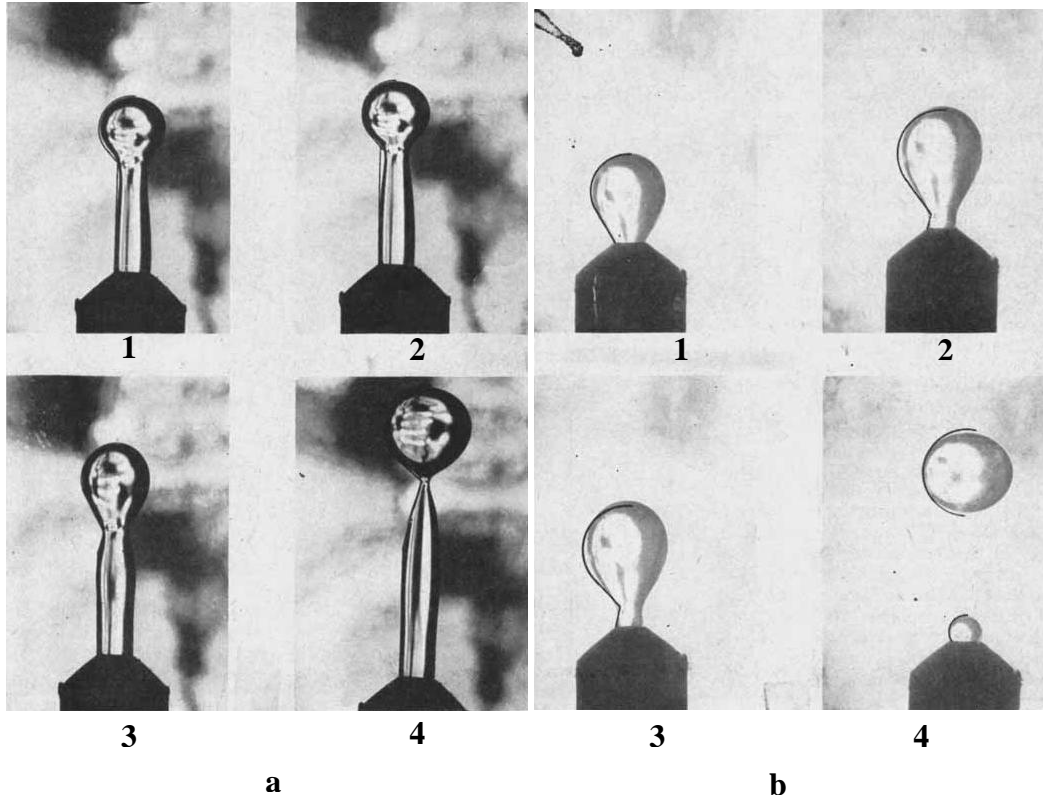
Gambar 1. Fenomena terbentuknya tetesan di ujung nosel (Harold dan Johnson, 1958)

Perubahan laju alir fasa terdispersi dan diameter nosel memberikan mekanisme yang berbeda pada saat pembentukan dan pelepasan tetesan dari ujung nosel. Hal ini bisa dilihat pada Gambar 2. a dan b. Gambar 2.a, memperlihatkan pembentukan tetesan pada nosel yang diameternya $3,14 \times 10^{-3}$ m dan laju alir fasa terdispersinya 0,764 ml/s. Sedangkan Gambar II.2.b untuk nosel berdiameter $2,6 \times 10^{-3}$ m dan laju alir fasa terdispersi 0,0438 ml/s. Pada laju alir fasa terdispersi yang lebih tinggi proses pembentukan tetesan di ujung nosel akan memberi ekor yang lebih panjang, sehingga tetesan lepas jauh dari ujung nosel. Sebaliknya, pada laju alir fasa terdispersi yang lebih lambat

ekor yang terbentuk lebih pendek sehingga lepasnya tetesan masih berada dekat ujung nosel. Hal ini terjadi karena pada laju alir yang lebih tinggi, fasa terdispersi mempunyai kekuatan yang lebih besar untuk menembus fasa kontinu lebih jauh dalam bentuk ekor yang memanjang. Makin jauh dari ujung nosel, kecepatan yang dimiliki fasa terdispersi akan menurun akibat hambatan fasa kontinu. Pada suatu posisi tertentu, penurunan kecepatan tersebut dapat memutuskan ekor dari kepala tetesannya sehingga tetesan akan lepas. Hal ini diperkuat dengan hasil eksperimen Meister dan Scheele (1968) yang menyimpulkan bahwa pada kecepatan rendah peristiwa yang terjadi dimulai dengan

terbentuknya tetesan, kemudian tetesan tersebut tumbuh dan dibagian bawah terjadi penyempitan membentuk ekor. Akhirnya tetesan tersebut lepas dari ekornya. Ekor yang ditinggalkan akan membentuk tetesan baru. Secara kasar, ukuran

tetesan yang terbentuk di ujung nosel yang jari-jari dalamnya R dapat ditentukan dengan menganggap tetesan berbentuk bola, sehingga diameter tetesan adalah $d_t = 2 R$.



Gambar 2. Terjadinya tetesan di ujung nosel pada laju alir dan diameter nosel yang berbeda (Harold dan Johnson, 1958)

Meister dan Scheele (1968), menyatakan bahwa pada saat fluida yang melewati nosel laju alirnya rendah, pembentukan tetesan dipengaruhi oleh 4 gaya yaitu gaya apung (*bouyancy*), gaya akibat

tegangan antar muka, gaya inersia serta gaya seret. Gaya apung terkait dengan perbedaan densitas antar kedua fluida, gaya inersia berhubungan dengan pergerakan fluida saat

$$V_t = F_{HB} \left\{ \frac{\pi \sigma d_N}{g \Delta \rho} + \frac{20 \mu_1 Q_N d_N}{d_t^2 g \Delta \rho} - \frac{4 \rho_2 Q_N U_N}{3 g \Delta \rho} + 4,5 \left[\frac{Q_N^2 d_N^2 \rho_2 \sigma}{(g \Delta \rho)^2} \right]^{1/3} \right\} \quad (1)$$

keluar dari nosel, sedangkan gaya akibat tegangan antar muka dan gaya seret berkaitan dengan pergerakan fluida fasa kontinyu. Pada saat tetesan lepas dari ekornya, maka keempat gaya ini berada dalam keadaan seimbang. Meister dan Scheele (1968) memberikan korelasi (persamaan 1) untuk memprediksi volum tetesan, V_t dengan asumsi bahwa saat fluida fasa terdispersi mengalir dalam nosel profil kecepatannya berbentuk parabola.

Suku pertama di ruas kanan persamaan 1. menyatakan kontribusi dari gaya akibat tegangan antar muka, suku kedua adalah kontribusi dari gaya seret Stokes (*Stokes drag*), suku ketiga dan keempat adalah kontribusi dari gaya inersia. Pada saat awal, harga $U_N = 0$ sehingga harga $Q_N = 0$, pada keadaan ini persamaan II.1 menjadi persamaan Harkins-Brown yaitu persamaan yang memprediksi volum tetesan pada kecepatan rendah. F_{HB} adalah merupakan faktor koreksi Harkins-

Brown, Mori (1990) yang rumusannya seperti pada persamaan 2.

$$F_{HB} = 0,6 + 0,4 \exp \left\{ -2 d_N \left(\frac{g \Delta \rho}{\pi \sigma d_N} \right)^{1/3} \right\} \quad (2)$$

Secara sederhana, tetesan yang lepas dari ujung nosel diasumsikan berbentuk bola. Tetesan ini bergerak naik pada kecepatan terminalnya dan mengalami kesetimbangan antara gaya angkat keatas, gaya berat dan gaya gesek. Gaya gesek yang umum digunakan adalah gaya gesek *Stokes* yang telah dikoreksi untuk tetesan yang bergerak pada cairan lain yang batas pergerakannya tetesan tidak *rigid*. Perubahan bentuk tetesan dipengaruhi besarnya nilai bilangan Reynolds. Peningkatan bilangan Reynolds menyebabkan terjadinya penyimpangan bentuk tetesan dari bentuk bola.

Berdasarkan bilangan Reynolds, keadaan suatu tetesan dapat dikelompokkan menjadi tiga keadaan, yaitu :

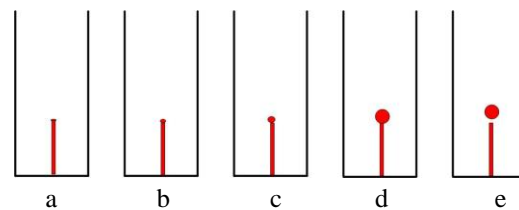
1. Tetesan diam
Keadaan ini terjadi bila Re kurang dari 10, pada saat bergerak tetesan seperti bola pejal fluida yang ada di bagian dalamnya diam.
2. Tetesan bersirkulasi
Keadaan ini terjadi bila Re antara 10 – 200. Pada saat tetesan bergerak disertai dengan rotasi terhadap porosnya. Perubahan diameter tetesan yang semakin besar saat bergerak dalam kolom menyebabkan penyimpangan bentuk tetesan dari bentuk semula bola. Penyimpangan ini disebabkan munculnya sirkulasi internal. Sirkulasi internal akan mengurangi gesekan permukaan dan secara keseluruhan akan menurunkan koefisien gesek. Para peneliti terdahulu mengemukakan, adanya surfaktan akan mempengaruhi terjadinya sirkulasi internal. Penelitian yang dilakukan terhadap tetesan yang bergerak dalam air yang diberi surfaktan dan yang tanpa surfaktan menunjukkan yang tidak terkontaminasi surfaktan mempunyai kecepatan lebih tinggi. Selain itu tetesan yang tidak terkontaminasi surfaktan memiliki nilai koefisien gesek yang rendah dan koefisien perpindahan massa yang besar.
3. Tetesan berosilasi
Keadaan ini terjadi bila Re lebih dari 200. Pada saat pergerakan ke atas tetesan mengalami perubahan bentuk kembang Kempis. Hal ini disebabkan adanya gerakan ke arah θ (vortex). Proses osilasi yang normal tidak menyebabkan tetesan menjadi

pecah dan kecepatannya tidak berdampak pada frekuensi osilasi. Pada fasa terdispersi mempunyai pengaruh yang kecil terhadap osilasi, terkecuali jika viskositasnya sangat tinggi. Peningkatan diameter tetesan menyebabkan munculnya sirkulasi internal. Peningkatan bilangan Reynolds menyebabkan munculnya osilasi. Osilasi pada tetesan yang bergerak naik ada yang dimulai saat lepas dari ujung nosel ada juga yang mulai muncul saat dalam pergerakan naik. Menurut Rayleigh (1879) gerakan osilasi tetesan yang berupa bola mengikuti persamaan 3.

$$1 - \frac{2a}{d} = B \sin \left(8 \sqrt{\frac{g_c \sigma}{\rho_i d^3}} t + \phi \right) \quad (3)$$

3. Metodologi

Pengamatan dinamika tetesan tunggal dalam kolom kosong dilakukan dengan menggunakan tabung dari gelas bentuk silinder dengan diameter 0,10 m dan panjang 0,60 m. Kolom kosong tersebut diisi dengan air dan air dalam keadaan diam. Melalui sebuah nosel tunggal berdiameter $1,1 \times 10^{-3}$ m yang terletak pada kolom bagian bawah diinjeksikan n-heksan. Agar n-heksan bisa mengalir ke dalam kolom, maka penampung n-heksan diletakkan lebih tinggi dari kolom. Normal-heksan mengalir ke dalam kolom pada laju $2,88 \times 10^{-7}$ m³/s, sehingga terbentuk tetesan tunggal yang bergerak ke atas. Tetesan n-heksan diberi warna merah yang kontras dengan jernihnya air, sehingga bisa dibedakan dengan jelas. Proses terbentuknya tetesan melalui nosel ke dalam kolom digambarkan dalam Gambar 3.



Gambar 3. Proses terbentuknya tetesan

Gambar 3. a, b, c berturut-turut hingga e, menjelaskan proses terbentuknya tetesan hingga tetesan lepas dari ujung nosel dan bergerak ke atas sepanjang kolom. Mula-mula aliran n-heksan dalam nosel sampai diujung nosel (a), karena aliran terus menerus maka volume n-heksan dalam nosel bertambah menyebabkan bentuk tetesan semakin menonjol (b hingga d) disini gaya apung tetesan n-heksan masih lebih tinggi dari pada gaya berat akibat gravitasi. Pada saat gaya apung dari tetesan dan gaya

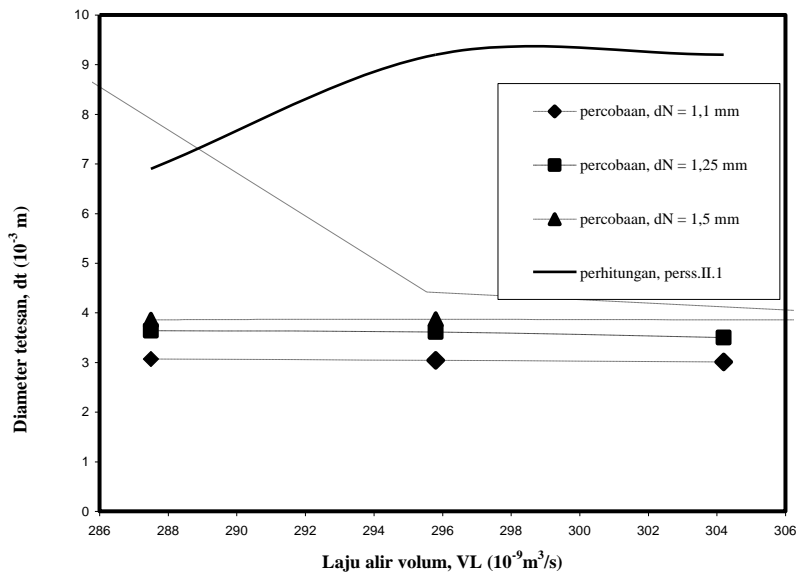
berat karena gravitasi berimbang maka lepaslah tetesan dari ujung nosel dan bergerak ke atas dalam kolom kolom kosong (e). Proses lepasnya tetesan di ujung nosel diikuti terbentuknya tetesan berikutnya, karena aliran terus menerus maka terbentuklah tetesan tunggal yang bergerak ke atas.

Pada berbagai laju alir n-heksan dan diameter lubang nosel yang digunakan, akan menyebabkan terbentuknya tetesan dengan beragam diameter. Laju alir volumetrik n-heksan yang digunakan berturut-turut adalah $2,88 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, $LA_2 = 2,96 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ dan $LA_3 = 3,04 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Secara berturut-turut menggunakan diameter nosel $1,1 \times 10^{-4} \text{ m}$, $1,25 \times 10^{-4} \text{ m}$, dan $1,50 \times 10^{-4} \text{ m}$. Dengan menggunakan persamaan 1. dari Meister dan Scheele (1968) pada laju alir dan diameter nosel yang sama dapat diperkirakan diameter tetesan yang akan terjadi.

4. Hasil dan Pembahasan

Hasil perhitungan diameter tetesan menggunakan persamaan 1 tersebut dibandingkan dengan diameter tetesan hasil percobaan, Gambar 4.

Gambar 4. menunjukkan diameter tetesan hasil percobaan yang selalu lebih kecil bila dibandingkan dengan diameter yang hasil perhitungan dengan persamaan 1. dari Meister dan Scheele (1968). Gambar II.7 menunjukkan nilai diameter dan letak ketidaksamaan antara tetesan hasil perhitungan tersebut dengan diameter tetesan hasil percobaan sangat berarti. Hal ini menunjukkan perlunya melihat lebih lanjut hal-hal yang paling menentukan pada dinamika pembentukan tetesan yang lebih kecil yang ditunjukkan oleh pengamatan percobaan.

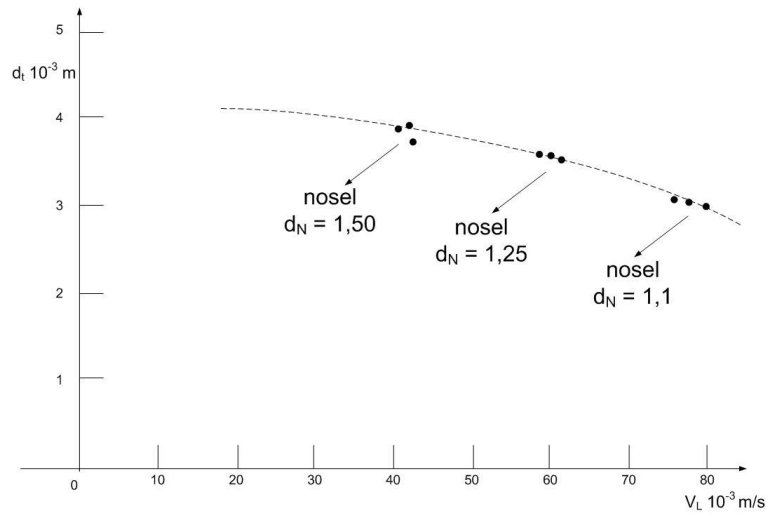


Gambar 4. Grafik diameter tetesan percobaan vs perhitungan

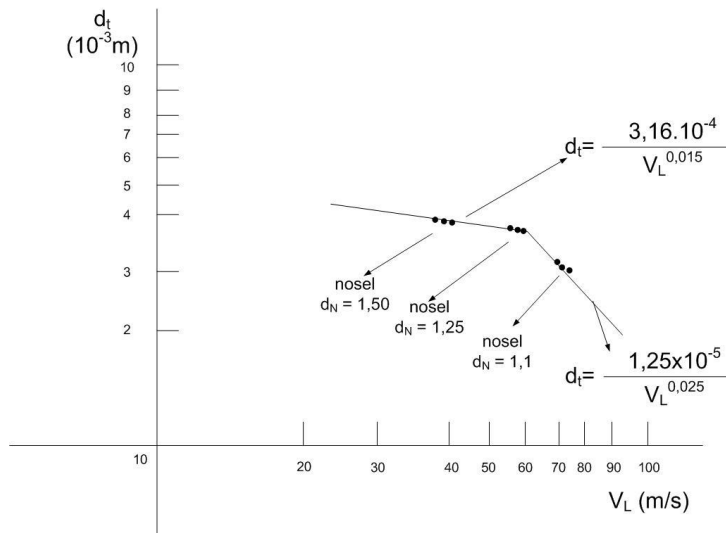
Gambar 4. menunjukkan diameter tetesan hasil percobaan yang selalu lebih kecil bila dibandingkan dengan diameter yang hasil perhitungan dengan persamaan 1. dari Meister dan Scheele (1968). Hal ini menunjukkan perlunya melihat lebih lanjut hal-hal yang paling menentukan pada dinamika pembentukan tetesan yang lebih kecil yang ditunjukkan oleh pengamatan percobaan.

Gambar 5. memperlihatkan bahwa makin tinggi laju alir n-heksan dan makin kecil diameter nosel, maka diameter tetesan yang terbentuk makin kecil. Pada diameter nosel yang kecil

serta laju fasa terdispersi rendah di ujung nosel keseimbangan gaya pada pembentukan tetesan terutama yang diakibatkan oleh tegangan antar muka. Dengan demikian volume tetesan yang terbentuk hanya dipengaruhi oleh suku pertama persamaan 1. Peningkatan laju alir superfisial fasa terdispersi menyebabkan peningkatan energi kinetiknya, dengan demikian suku ke tiga di persamaan 1. mulai berperan sehingga volume tetesan berkurang.



Gambar 5. Pengaruh diameter nosel dan laju alir superfisial terhadap diameter tetesan



Gambar 6. Pengaruh diameter nosel dan laju alir superfisial terhadap diameter tetesan

Menyimak Gambar 4 sampai 6, maka pada daerah yang diamati hanya suku pertama dan ketiga dari persamaan 1 yang berperan atau yang memberi kontribusi yang bermakna. Gambar 6. merupakan pengaluran Gambar 5. pada skala logaritmik yang menghasilkan dua kurva linier. Kedua kurva tersebut membedakan adanya kontribusi suku ketiga persamaan 1 yang menjadi bermakna pada $V_L < 60 \times 10^{-3} \text{ m/s}$.

Berdasarkan Gambar 6, maka diameter tetesan yang terbentuk di ujung nosel dapat dinyatakan dengan persamaan

$$d_t = \frac{3,16 \times 10^{-4}}{V_L^{0,015}} \text{ jika } V_L < 60 \times 10^{-3} \text{ m/s, dan}$$

$$d_t = \frac{1,25 \times 10^{-5}}{V_L^{0,025}} \text{ jika } V_L > 60 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

diameter nosel 1,25 – 1,50 x 10⁻³ m

$$d_t = \frac{1,25 \cdot 10^{-5}}{V_L^{0,025}} \text{ jika } V_L > 60 \times 10^{-3} \text{ m/s, dan}$$

diameter nosel $1,10 - 1,25 \times 10^{-3} \text{ m}$

5. Kesimpulan

Berdasarkan uraian yang telah disampaikan, dapat disimpulkan hal-hal berikut:

- tetesan terbentuk dipengaruhi oleh diameter nosel dan laju alir fasa terdispersi;
- dalam percobaan ini, perhitungan diameter tetesan menggunakan persamaan 1 Meister dan Scheele (1968), suku yang berperan hanya suku pertama dan kedua;
- diameter tetesan yang terbentuk di ujung nosel dapat dinyatakan dengan persamaan

$$d_t = \frac{3,16 \times 10^{-4}}{V_L^{0,015}} \text{ jika } V_L < 60 \times 10^{-3} \text{ m/s,}$$

dan diameter nosel $1,25 - 1,50 \times 10^{-3} \text{ m}$

$$d_t = \frac{1,25 \cdot 10^{-5}}{V_L^{0,025}} \text{ jika } V_L > 60 \times 10^{-3} \text{ m/s, dan}$$

diameter nosel $1,10 - 1,25 \times 10^{-3} \text{ m}$

Daftar Simbol

- B = amplitudo osilasi
 d_N = diameter nosel yang digunakan
 d_t = diameter tetesan terbentuk
 F_{HB} = faktor koreksi Harkins-Brown
g = gaya gravitasi
LA = laju alir
 Q_N = laju alir fasa terdispersi melalui nosel
 U_N = laju alir fasa terdispersi linier
 V_t = volum tetesan
 ρ = densitas cairan
 μ = viskositas cairan
 σ = tegangan antar muka
 ϕ = hold up

Daftar Pustaka

- [1.] Laddha, G., S dan Smith, J., M (1950) :
"Mass Transfer Resistance in Liquid -
Liquid Extraction", *Chemical Engineering
Progress*, vol **46**, halaman 195 - 202.
- [2.] Meister, B.J dan Scheele, G.F.(1968):
"Drop Formation at Low Velocities in
Liquid-Liquid System", *A.I.Che Journal*,
vol **14**, halaman 9-15
- [3.] Mori, Y., (1990): "Harkins-Brown
Corection Factor for Drop Formation",
*American Institute of Chemical Engineers
Journal*, vol **30**, halaman 1272-1274
- [4.] Rayleigh, J.W.S.(1879): "On The
Instability of Jets", *Proceedings of The
London Mathematical Society*, vol **10**,
halaman 4-13.

- [5.] Harold R, Null dan Johnson, F.H.(1958):
"Drop Formation in Liquid-Liquid
Systems from Single Nozzles", *American
Institute of Chemical Engineers Journal*,
vol **4**, halaman 273-281.
- [6.] Tsouris, C. , Kirou, V.I dan Tavlarides,
L.L (1994): "Drop Size Distribution and
Holdup Profile in a Multistage Extraction
Column", *American Institute of Chemical
Engineers Journal*, vol **40**, halaman 407-
418.

PEMUNGUTAN KROM VALENSI III DALAM LIMBAH CAIR DENGAN LARUTAN NaOH DAN Ca(OH)₂

Panut Mulyono dan Endang Susiani

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
Jl. Grafika No.2, Yogyakarta 55281, Telp. (0274) 6492171, Fax. (0274) 6492170
E-mail: pmulyono@chemeng.ugm.ac.id

Abstrak

Krom merupakan logam berat yang bila terbuang ke lingkungan merupakan zat pencemar yang berbahaya. Logam berat didefinisikan sebagai logam-logam yang mempunyai berat atom lebih besar dari 23 (berat atom natrium). Efek logam berat untuk kadar tertentu bagi lingkungan adalah dapat mematikan plangton dan ikan, meracuni ternak, dan dapat terakumulasi pada ikan, kerang dan daging hewan ternak yang tentunya bila ikan atau daging tersebut dikonsumsi manusia akan berpengaruh jelek bagi kesehatan manusia. Sumber utama logam-logam tersebut adalah industri pelapisan logam, penambangan posfat dan bouksit, pembuatan gas klor, pembuatan baterai, dan industri penyamakan kulit. Karena logam berat berbahaya bagi lingkungan, maka limbah cair dari industri yang mengandung logam-logam berbahaya itu tidak boleh dibuang langsung ke lingkungan. Krom dalam limbah industri pada umumnya berbentuk krom valensi tiga yang tidak berbahaya. Namun demikian, krom valensi tiga dapat berubah menjadi krom valensi enam karena proses oksidasi di alam bebas. Hydroxide precipitation merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk pemungutan logam berat, dimana logam mengendap setelah berikatan dengan ion OH⁻. Chemical precipitant yang digunakan biasanya adalah NaOH dan Ca(OH)₂. Proses ini mampu menurunkan kadar logam Cr(III) dalam limbah cair.

Proses pemungutan Cr(III) dari larutan pada penelitian ini dilakukan dalam reaktor yang dilengkapi dengan pengaduk yang dijalankan secara batch. Variabel yang diteliti adalah perbandingan NaOH dan Ca(OH)₂, pH, dan konsentrasi awal Cr(III). Reaksi dijalankan pada suhu kamar dan tekanan atmosferis. Kadar krom sisa dalam larutan hasil reaksi dianalisis menggunakan Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) untuk mendapatkan persen removal Cr(III) pada berbagai variabel penelitian.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi pH maka removal Cr(III) semakin besar. Pada pH 8, removal Cr(III) mencapai 100%. Untuk pH 4, removal Cr(III) terbesar mencapai 20%, sedangkan untuk pH 6, removalnya dapat mencapai 59%. Perbandingan NaOH dan Ca(OH)₂ yang digunakan sangat berpengaruh pada removal Cr(III). Perbandingan NaOH dan Ca(OH)₂ yang memberikan removal Cr(III) paling besar adalah 8:1. Pada perbandingan NaOH dan Ca(OH)₂ 16:1, removal Cr(III) lebih kecil dari removal Cr(III) dengan perbandingan NaOH dan Ca(OH)₂ 8:1. Secara umum removal Cr(III) semakin besar dengan kenaikan konsentrasi Cr(III) awal. Dari hasil penelitian diperoleh pH dan NaOH:Ca(OH)₂ yang optimum adalah 8 dan 8:1.

Kata kunci: Limbah cair, krom valensi III, larutan NaOH dan Ca(OH)₂.

1. Pendahuluan

Krom merupakan logam berat yang bila terbuang ke lingkungan merupakan zat pencemar yang berbahaya. Logam berat didefinisikan sebagai logam-logam yang mempunyai berat atom lebih besar dari 23 (berat atom natrium). Efek logam berat untuk kadar tertentu bagi lingkungan adalah dapat mematikan plangton dan ikan, meracuni ternak, dan dapat terakumulasi pada ikan, kerang dan daging hewan ternak yang tentunya bila ikan atau daging

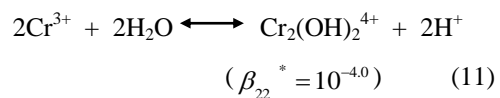
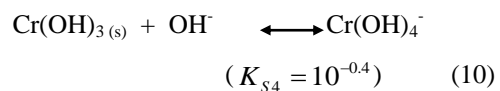
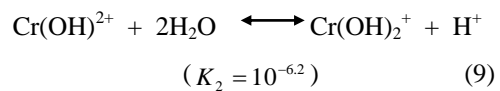
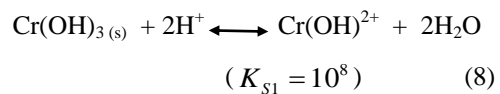
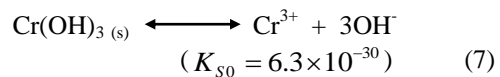
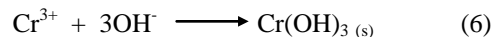
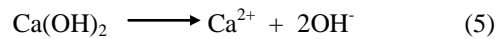
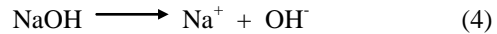
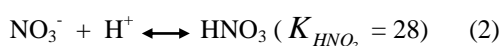
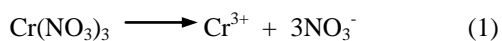
tersebut dikonsumsi manusia akan berpengaruh jelek bagi kesehatan manusia. Sumber utama logam-logam tersebut adalah industri pelapisan logam, penambangan posfat dan bouksit, pembuatan gas klor, pembuatan baterai, dan industri penyamakan kulit. Karena logam berat berbahaya bagi lingkungan, maka limbah cair dari industri yang mengandung logam-logam berbahaya itu tidak boleh dibuang langsung ke lingkungan. Krom dalam limbah industri pada umumnya berbentuk

krom valensi tiga yang tidak berbahaya. Namun demikian, krom valensi tiga dapat berubah menjadi krom valensi enam karena proses oksidasi di alam bebas. Proses-proses yang telah banyak digunakan untuk penanganan limbah cair yang mengandung krom adalah pengendapan dan pertukaran ion (Juang dan Shiau, 1998), ekstraksi dan absorpsi (Siddiqui dkk., 1999), dan teknik-teknik reverse osmosis (Hanra dkk., 1996). *Chemical precipitation*, terutama sebagai *metal hydroxide* banyak digunakan untuk penanganan limbah ini karena mempunyai beberapa keuntungan, antara lain adalah prosesnya sederhana dan zat kimianya murah (Mariana dkk., 2006). Pada proses ini hal yang menjadi masalah adalah dihasilkannya limbah sludge (Erdem dan Tumen, 2004).

Penelitian ini mempelajari pemungutan Cr (III) dengan metode *hydroxide precipitation* menggunakan larutan NaOH dan Ca(OH)₂. Proses pemungutan Cr(III) dari larutan pada penelitian ini dilakukan dalam reaktor yang dilengkapi dengan pengaduk yang dijalankan secara *batch*. Variabel yang diteliti adalah perbandingan NaOH dan Ca(OH)₂, pH, dan konsentrasi awal Cr(III). Reaksi dijalankan pada suhu kamar dan tekanan atmosferis. Kadar krom sisa dalam larutan hasil reaksi dianalisis menggunakan Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) untuk mendapatkan persen *removal* Cr(III) pada berbagai variabel penelitian.

2. Teori Dasar

Model matematis dibuat untuk memperkirakan Cr(III) *removal* dari larutan. Untuk tujuan penyederhanaan model matematis yang diperoleh, maka diambil asumsi-asumsi sebagai berikut: 1) Larutan berada dalam kondisi kesetimbangan, 2) Larutan bercampur secara sempurna sehingga membentuk campuran homogen, 3) Padatan yang terbentuk terpisah sempurna dengan cairan, 4) Campuran berupa larutan ideal, dan 5) Prosesnya isothermal. Ide dasar dari proses ini adalah netralisasi larutan asam nitrat dengan natrium hidroksida dan kalsium hidroksida. Cr(NO₃)₃·9H₂O digunakan sebagai limbah Cr(III) dan NaOH/Ca(OH)₂ diambil sebagai zat penetral. Reaksi kesetimbangan terjadi dalam larutan yang merupakan campuran dari kromium nitrat, natrium hidroksida, dan kalsium hidroksida. Model reaksi dan perhitungan matematis yang dipakai pada penelitian ini mengikuti model dan perhitungan yang telah dikembangkan oleh Mariana dkk. (2006) sebagai berikut:



Model teoritis proses netralisasi untuk tujuan simulasi secara numerik akan lebih mudah ditentukan dengan memecahkan neraca massa dan muatan Reaksi (1) hingga (11). Berdasarkan Reaksi (2) dan asumsi bahwa larutan ideal diperoleh:

$$[\text{H}^+][\text{NO}_3^-] = K_{\text{HNO}_3} [\text{HNO}_3] \quad (12)$$

dengan neraca massa anion NO₃⁻:

$$[\text{HNO}_3] + [\text{NO}_3^-] = C_{\text{HNO}_3} \quad (13)$$

Substitusi Persamaan (13) ke Persamaan (12) diperoleh konsentrasi anion NO₃⁻ sebagai berikut:

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{C_{\text{HNO}_3}}{\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HNO}_3}} + 1} \quad (14)$$

Dengan asumsi bahwa konsentrasi Cr(III) dalam bentuk endapan kromium hidroksid dalam larutan sangat dipengaruhi oleh Reaksi (8), konstanta kesetimbangan K_{S1} dapat ditulis sebagai berikut:

$$K_{S1} = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (15)$$

Berdasarkan Reaksi (9), konsentrasi Cr(OH)₂²⁺ dapat ditulis sebagai berikut:

$$[\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}] = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]}{K_2} \quad (16)$$

Substitusi Persamaan (16) ke Persamaan (15), diperoleh hubungan sebagai berikut:

$$K_{S1} = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]}{K_2[\text{H}^+]^2} \quad (17)$$

atau

$$[Cr(OH)_2^+] = K_2 K_{s1} [H^+] \quad (18)$$

Berdasarkan pada Reaksi (1) hingga (6) dan (8), neraca massa komponen dalam larutan dapat ditulis sebagai berikut:

$$C_{Cr} = [Cr^{3+}] + [Cr(OH)_{3(s)}] \\ = C_{Cr(NO_3)_3} \quad (19)$$

$$[Cr^{3+}] = [Cr(OH)_2^+] = [Cr(OH)_3(s)] \quad (20)$$

$$C_{NaOH} = [Na^+] \quad (21)$$

$$C_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}] \quad (22)$$

Neraca muatan *overall* dari komponen-komponen yang ada dalam larutan berdasarkan Reaksi (1) hingga (6) dan asumsi bahwa $[Cr^{3+}] = [Cr(OH)_2^+]$ adalah sebagai berikut:

$$[Cr(OH)_2^+] + [H^+] + [Na^+] + 2[Ca^{2+}] \\ = [NO_3^-] + [OH^-] \quad (23)$$

Substitusi Persamaan (12) hingga (22) ke dalam Persamaan (23) untuk $[NaOH]/[Ca(OH)_2] = m/n$ diperoleh hubungan:

$$C_{NaOH} = \frac{m}{2n + m} \\ \left\{ \frac{C_{HNO_3}}{[H^+]} + [OH^-] - [H^+] - [K_2 K_{s1} [H^+]] \right\} \\ \left\{ \frac{C_{HNO_3}}{K_{HNO_3}} + 1 \right\} \quad (24)$$

Substitusi Persamaan (18) dan (20) ke Persamaan (19) diperoleh konsentrasi $Cr(OH)_{3(s)}$ seperti di bawah ini:

$$C_{Cr(OH)_{3(s)}} = C_{Cr(NO_3)_3} - K_2 K_{s1} [H^+] \quad (25)$$

Substitusi Persamaan (19) dan (20) ke Persamaan (23):

$$[Cr(OH)_2^+] + [H^+] + C_{NaOH} \\ + 2C_{Ca(OH)_2} = [NO_3^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

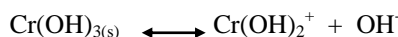
$$[OH^-] = 10^{(pH-14)}$$

$$[NO_3^-] = 3([Cr^{3+}] + [Cr(OH)_{3(s)}])$$

diperoleh:

$$[Cr(OH)_2^+] + 10^{-pH} + C_{NaOH} + 2C_{Ca(OH)_2} = \\ 3([Cr^{3+}] + [Cr(OH)_{3(s)}]) + 10^{(pH-14)}$$

berdasarkan reaksi:



diasumsikan $[Cr^{3+}] = [Cr(OH)_{3(s)}] = [Cr(OH)_2^+]$, maka diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$5[Cr(OH)_{3(s)}] = C_{NaOH} + 2C_{Ca(OH)_2} \\ + 10^{-pH} - 10^{(pH-14)} \\ C_{Cr(OH)_{3(s)}} = \frac{1}{5} \left\{ C_{NaOH} + 2C_{Ca(OH)_2} \right\} \\ + 10^{-pH} - 10^{(pH-14)} \quad (26)$$

Sehingga diperoleh persamaan $Cr(III)$ removal seperti di bawah ini:

$$Cr(III)_{removal} = \frac{C_{Cr(OH)_{3(s)}}}{C_{Cr(III)_{int}}} \times 100\% \quad (27)$$

$[OH^-]_{equivalent}$ adalah perbandingan mol awal antara OH^- dengan Cr^{3+} dalam larutan. Berdasarkan Persamaan (6), konsentrasi OH^- pada saat kesetimbangan dapat ditulis seperti di bawah ini:

$$[OH^-]_{eq} = [OH^-]_{int.} - 3C_{Cr(OH)_{3(s)}} \quad (28)$$

dimana $[OH^-]_{eq}$ adalah konsentrasi OH^- pada saat kesetimbangan dan $[OH^-]_{int.}$ adalah konsentrasi awal OH^- dalam larutan. Konsentrasi awal OH^- dapat ditulis sebagai berikut:

$$[OH^-]_{int.} = 3 \left\{ (OH^-)_{equivalent} \right\} C_{Cr(III)_{int}} \quad (29)$$

Substitusi Persamaan (29) ke Persamaan (28) diperoleh hubungan:

$$[OH^-]_{eq} = 3 \left\{ \begin{aligned} &(OH^-)_{equivalent} C_{Cr(III)_{int.}} \\ &- C_{Cr(OH)_{3(s)}} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Dari Reaksi (3), diperoleh:

$$pH = 14 + \log[OH^-] \quad (31)$$

Substitusi Persamaan (31) ke Persamaan (30) diperoleh persamaan OH^- equivalent sebagai berikut:

$$OH^-_{equivalent} = \frac{\left\{ 10^{(pH-14-\log 3)} + C_{Cr(OH)_{3(s)}} \right\}}{C_{Cr(III)_{int.}}} \quad (32)$$

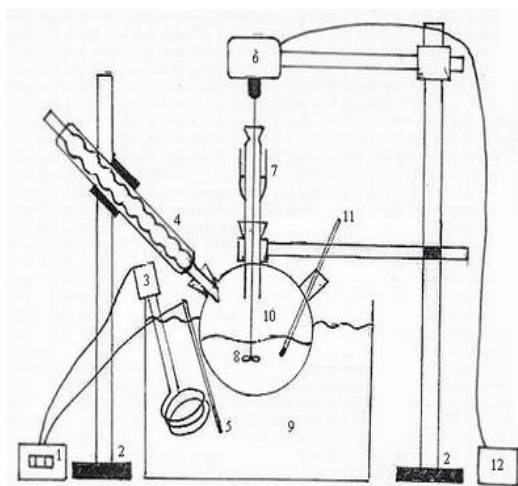
3. Metodologi

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (MERCK),

aquadest, kristal NaOH (BDH), Ca(OH)₂ (MERCK), dan kertas saring (Whatman).

Rangkaian alat utama yang digunakan dalam penelitian ini ada dua macam, yaitu rangkaian alat untuk melaksanakan reaksi *hydroxide precipitation* dan rangkaian untuk menyaring endapan Cr(OH)₃ yang terbentuk. Rangkaian alat yang digunakan untuk reaksi *hydroxide precipitation* ditunjukkan pada Gambar 1, terdiri atas *waterbath* yang di dalamnya diletakkan labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk, sensor suhu, dan sensor pH. Labu leher tiga berisi larutan Cr(NO₃)₃, kalsium hidroksida, dan natrium hidroksida.



- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1) Termostat | 7) Pengaduk merkuri |
| 2) Statif dan klem | 8) Impeller |
| 3) <i>Waterbath</i> | 9) Media pemanas (air) |
| 4) Pendingin balik | 10) Labu leher tiga |
| 5) Sensor pH | 11) Termometer |
| 6) Motor pengaduk | |

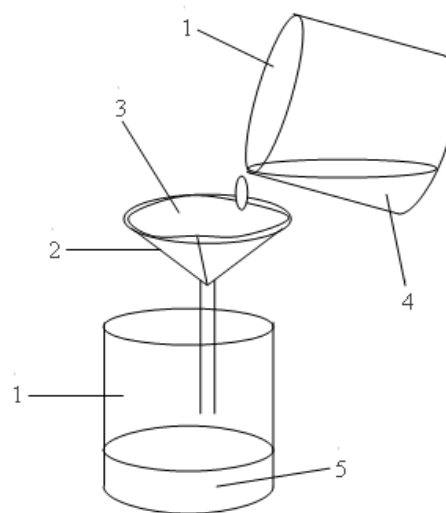
Gambar 1. Rangkaian alat pemungutan Cr(III) dalam limbah cair dengan larutan NaOH dan Ca(OH)₂.

Rangkaian alat yang digunakan untuk penyaringan endapan Cr(OH)₃ ditunjukkan pada Gambar 2, terdiri atas gelas beker, corong gelas, dan kertas saaring.

Prosedur Penelitian

Pada penelitian ini dilakukan dua tahap pekerjaan, yaitu *hidroxide precipitation* dan penyaringan endapan Cr(OH)₃ yang terbentuk. Larutan Cr(NO₃)₃ dengan konsentrasi tertentu (50 ppm, 125 ppm, atau 200 ppm) sebanyak 50 ml ditempatkan dalam gelas beker kemudian ditambahkan larutan campuran NaOH dan Ca(OH)₂ dengan perbandingan mol tertentu (1:1, 2:1, 4:1, 8:1, atau 16:1) hingga diperoleh pH yang dikehendaki (4, 6, 8, 10, atau 12).

Campuran dimasukkan dalam labu leher tiga yang kemudian dipanaskan pada suhu 30°C dan diaduk dengan kecepatan putaran pengaduk sebesar 350 rpm selama 30 menit. Setelah 30 menit larutan kemudian didiamkan selama 30 menit agar terbentuk endapan Cr(OH)₃. Endapan Cr(OH)₃ yang terbentuk setelah didiamkan selama 30 menit kemudian disaring untuk dipisahkan antara endapan dengan larutannya. Filtrat kemudian diambil sebanyak 50 ml untuk dianalisis kadar krom yang tersisa dalam larutan tersebut.



- 1) Gelas beker, 2) Corong gelas, 3) Kertas saring, 4) Hasil *hidroxide precipitation*, 5) Filtrate.

Gambar 2. Rangkaian alat penyaringan hasil *hidroxide precipitation*.

Analisis Data

Analisis kadar krom yang tersisa dalam larutan hasil reaksi dilakukan dengan AAS. Persen Cr(III) *removal* dapat dihitung dengan membandingkan antara Cr(OH)_{3(s)} dengan Cr(III) awal.

$$Cr(III)_{removal} = \frac{[Cr(III)_{int.}] - [Cr^{3+}]}{[Cr(III)_{int.}]} \times 100\% \quad (33)$$

dengan:

$Cr(III)_{removal}$ = persen Cr(III) *removal* (%).

$[Cr(III)_{int.}]$ = konsentrasi Cr(III) awal dalam larutan (mg/L).

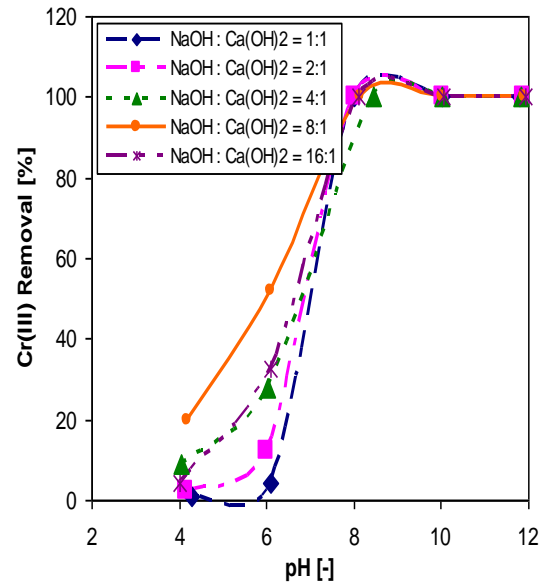
$[Cr^{3+}]$ = konsentrasi Cr(III) yang tersisa pada larutan (mg/L).

4. Hasil dan Pembahasan Variasi pH

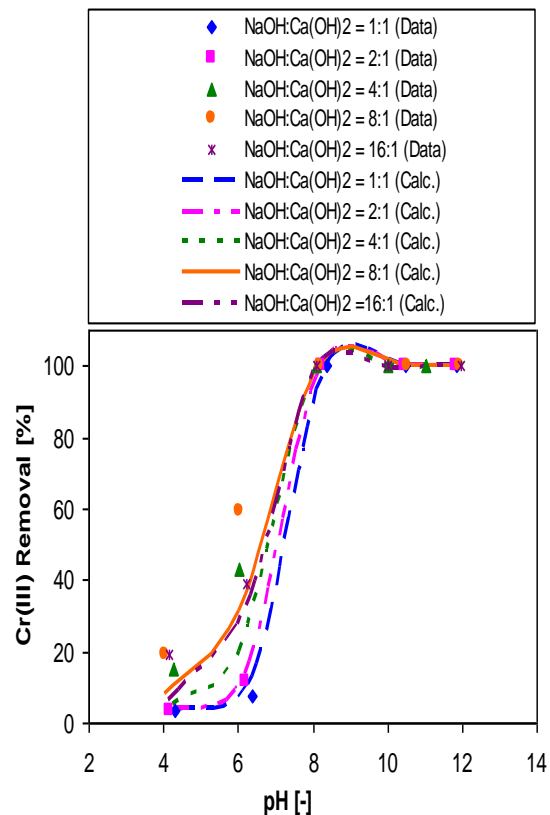
Pada penelitian ini dilakukan variasi pH dengan perbandingan antara NaOH dengan

Ca(OH)_2 tetap sedangkan konsentrasi Cr(III) awal 50, 125, dan 200 ppm. Dari hasil analisis filtrat diperoleh konsentrasi Cr(III) sisa dalam larutan sehingga dapat dihitung Cr(OH)_3 yang terbentuk. Cr(III) removal dihitung dengan membandingkan antara Cr(OH)_3 yang terbentuk dengan Cr(III) awal berdasarkan Persamaan (33). Hasil percobaan Cr(III) removal pada berbagai nilai pH untuk konsentrasi awal Cr(III) 125 ppm disajikan pada Gambar 3, Gambar 3 menunjukkan bahwa besarnya Cr(III) removal sangat dipengaruhi oleh nilai pH. Cr(III) removal mencapai 100% pada pH 8 atau lebih.

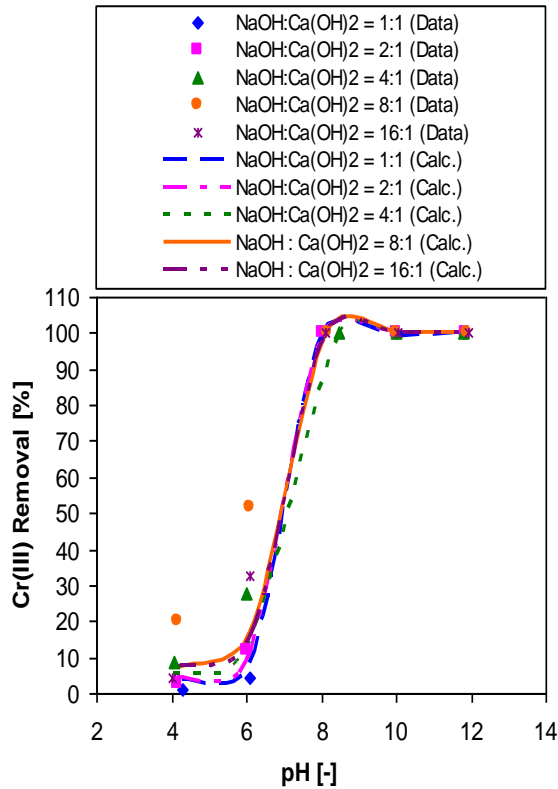
Selanjutnya, konsentrasi Cr(OH)_3 teoritis dihitung dengan Persamaan (26) dan Cr(III) removal teoritis dihitung dengan Persamaan (27). Perhitungan konsentrasi Cr(OH)_3 teoritis didasarkan pada data konsentrasi NaOH dan Ca(OH)_2 dalam larutan dan pH larutan. Perbandingan antara Cr(III) removal hasil percobaan dengan Cr(III) removal hasil perhitungan dari model untuk konsentrasi awal Cr(III) 50 ppm, 125 ppm, dan 200 ppm masing-masing ditunjukkan pada Gambar 4, 5, dan 6. Seperti dapat dilihat pada Gambar 4, 5, dan 6 bahwa terdapat kesesuaian kecenderungan antara hasil penelitian dan perhitungan teoritis. Untuk semua konsentrasi awal Cr(III) , makin tinggi pH maka Cr(III) removal makin besar. Hal ini dapat dijelaskan dengan didasarkan pada kenyataan bahwa seiring dengan kenaikan pH maka OH^- equivalent juga semakin meningkat. Sehingga perbandingan antara OH^- dengan Cr^{3+} dalam larutan semakin besar. Hasil perhitungan OH^- equivalent berdasarkan Persamaan (32) untuk larutan Cr(III) awal 200 ppm disajikan pada Gambar 7. Dan hubungan antara Cr(III) removal dengan OH^- equivalent untuk larutan Cr(III) awal 200 ppm disajikan pada Gambar 8. Gambar 7 dan Gambar 8 menunjukkan adanya kesesuaian antara data penelitian dengan hasil perhitungan teoritis. Pada pH yang lebih tinggi, ion Cr^{3+} yang terendapkan sebagai Cr(OH)_3 lebih besar, sedangkan pada pH yang lebih rendah misalnya pada kondisi asam, kromium berada dalam bentuk ion krom sehingga jumlah Cr(OH)_3 yang terbentuk lebih sedikit. Gambar 8 menunjukkan bahwa pada nilai OH^- equivalent sama dengan satu maka nilai Cr(III) removal mencapai 100%.



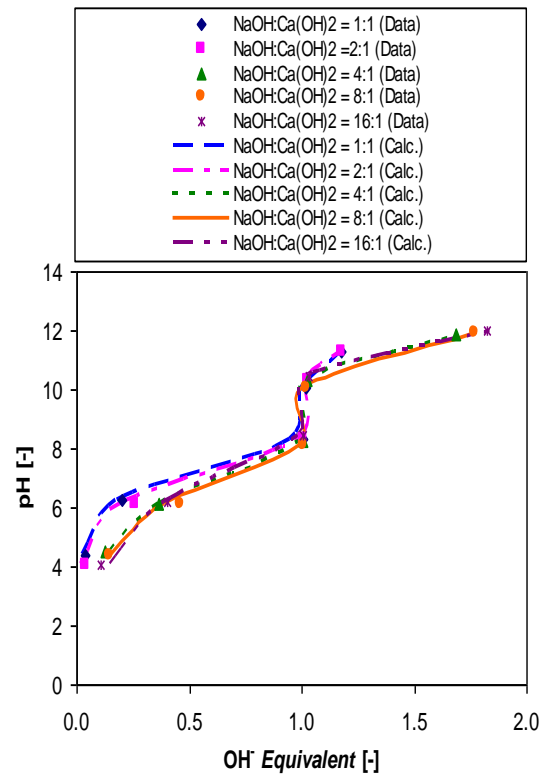
Gambar 3. Hubungan antara pH dengan Cr(III) removal hasil percobaan untuk larutan Cr(III) awal 125 ppm.



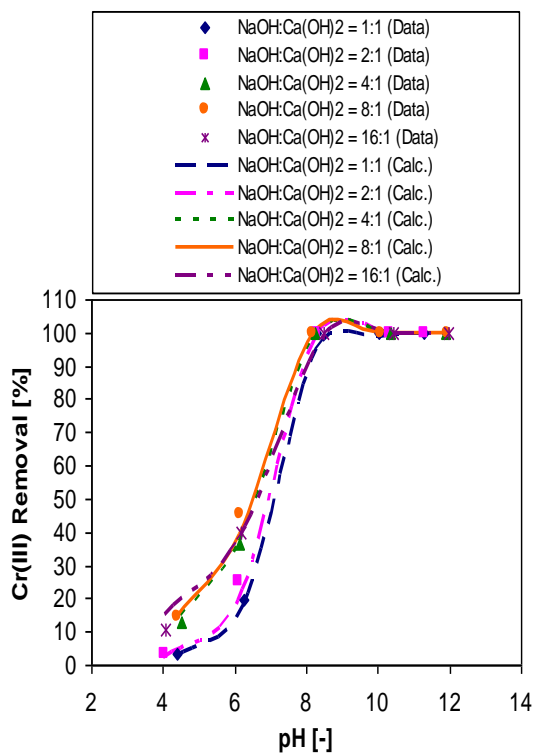
Gambar 4. Hubungan antara pH dengan Cr(III) removal untuk larutan Cr(III) awal 50 ppm (data percobaan dan perhitungan teoritis).



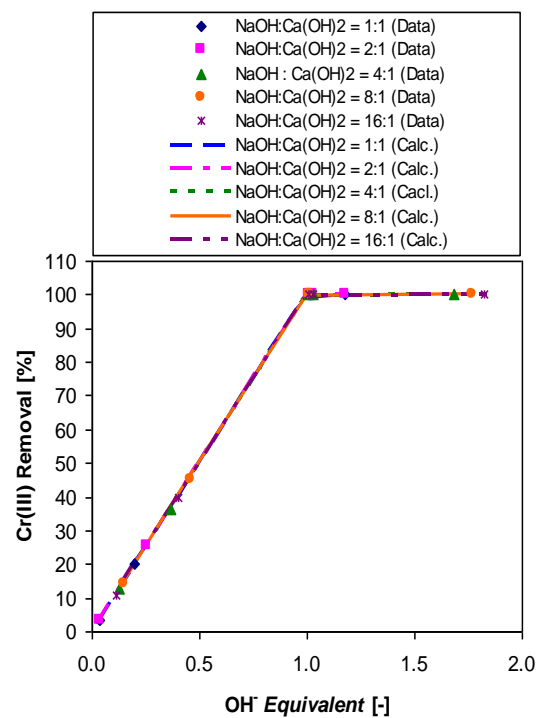
Gambar 5. Hubungan antara pH dengan Cr(III) removal untuk larutan Cr(III) awal 125 ppm (data percobaan dan perhitungan teoritis).



Gambar 7. Hubungan antara pH dengan OH⁻ equivalent untuk larutan Cr(III) awal 200 ppm (data percobaan dan perhitungan teoritis).



Gambar 6. Hubungan antara pH dengan Cr(III) removal untuk larutan Cr(III) awal 200 ppm (data percobaan dan perhitungan teoritis).



Gambar 8. Hubungan antara Cr(III) removal dengan OH⁻ equivalent untuk larutan Cr(III) awal 200 ppm.

Variasi Perbandingan NaOH dengan Ca(OH)₂

Pada penelitian ini, variasi perbandingan NaOH dan Ca(OH)₂ diambil pada kisaran 1 sampai 16. Pada Gambar 3, 4, 5, dan 6 dapat dilihat bahwa nilai Cr(III) *removal* yang diperoleh berbeda untuk perbandingan NaOH dan Ca(OH)₂ yang berbeda. Gambar 3, 4, 5, dan 6 menunjukkan bahwa Cr(III) *removal* meningkat seiring dengan kenaikan perbandingan mol antara NaOH dengan Ca(OH)₂ karena nilai OH⁻ *equivalent* bertambah besar dengan kenaikan perbandingan mol antara NaOH dengan Ca(OH)₂. Berdasarkan data yang diperoleh, nilai perbandingan NaOH dengan Ca(OH)₂ yang paling optimum yang memberikan Cr(III) *removal* maksimum adalah 8:1. Untuk NaOH/Ca(OH)₂ yang terlalu besar maka waktu yang diperlukan untuk mengendapkan Cr(OH)₃ menjadi lebih lama karena ukuran padatan yang terbentuk sangat kecil. Sedangkan untuk NaOH/Ca(OH)₂ yang terlalu kecil, waktu yang diperlukan agar reaksi berjalan sempurna menjadi lebih lama dari waktu eksperimen sehingga masih ada krom yang berbentuk ion Cr³⁺ dalam larutan dan belum bereaksi dengan OH⁻ menjadi Cr(OH)₃.

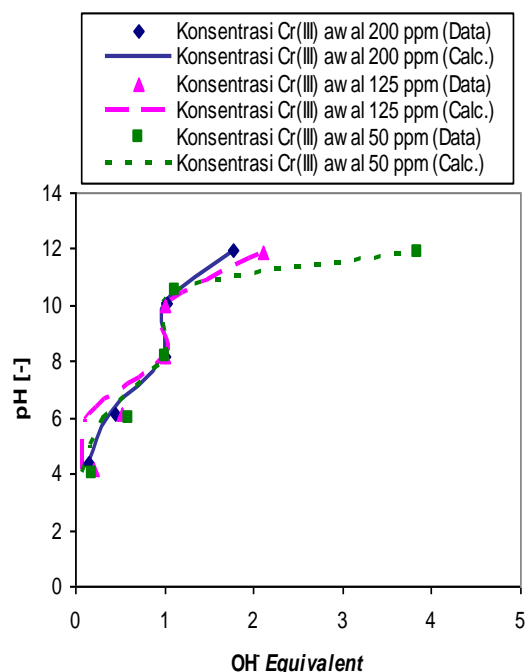
Variasi Konsentrasi Awal Cr(III)

Pada percobaan dengan variasi konsentrasi awal Cr(III), diambil nilai konsentrasi awal Cr(III) dari 50 ppm sampai dengan 200 ppm. Grafik hubungan antara Cr(III) *removal* dengan pH dan grafik hubungan antara OH⁻ *equivalent* dengan pH pada berbagai nilai konsentrasi awal Cr(III) dengan perbandingan antara NaOH dengan Ca(OH)₂ 8:1 masing-masing ditunjukkan pada Gambar 9 dan Gambar 10.

Berdasarkan teori yang ada, dengan kenaikan konsentrasi awal Cr(III), maka nilai Cr(III) *removal* makin besar karena kecepatan reaksinya menjadi makin besar dengan naiknya konsentrasi awal Cr(III). Berdasarkan hasil penelitian, terdapat beberapa penyimpangan pada data yang diperoleh. Pada Gambar 9, untuk konsentrasi awal Cr(III) 50 ppm memberikan Cr(III) *removal* yang lebih besar dari konsentrasi awal Cr(III) 125 ppm. Hal tersebut dikarenakan nilai OH⁻ *equivalent* untuk larutan dengan konsentrasi awal Cr(III) 50 ppm lebih besar dari pada nilai OH⁻ *equivalent* untuk larutan dengan konsentrasi awal Cr(III) 125 ppm seperti yang terlihat pada Gambar 10. Pada pH 6 nilai OH⁻ *equivalent* untuk konsentrasi awal Cr(III) 50 ppm adalah 0,3153 sedangkan untuk konsentrasi awal Cr(III) 125 ppm adalah 0,1695. Dengan demikian, perbandingan mol awal antara ion OH⁻ dengan Cr³⁺ pada larutan dengan konsentrasi awal Cr(III) 50 ppm lebih besar dari pada larutan dengan konsentrasi awal Cr(III) 125 ppm, sehingga jumlah Cr³⁺ yang bereaksi dengan ion OH⁻ membentuk Cr(OH)₃ lebih besar.

5	satu : satu	11.85	3.7821E-03
6		4.15	4.1195E-05
7		6.2	3.2062E-04
8		8.2	2.3369E-03
9		10.45	2.4910E-03
10	dua : satu	11.82	5.6237E-03
11		4.27	1.3098E-04
12		6.01	6.0727E-04
13		8.1	3.0595E-03
14		10.01	3.1809E-03
15	empat : satu	11.03	3.8404E-03
16		4.02	2.3778E-04
17		6.01	1.2041E-03
18		8.19	3.7872E-03
19		10.54	4.0872E-03
20	delapan : satu	11.91	1.0269E-02
21		4.15	2.0986E-04
22		6.22	1.3659E-03
23		8.11	4.1825E-03
24		10.01	4.2638E-03
25	enam belas : satu	11.97	1.2443E-02

Gambar 9. Hubungan antara Cr(III) *removal* dengan pH pada berbagai konsentrasi awal Cr(III).



Gambar 10. Hubungan antara pH dengan OH⁻ *equivalent* pada berbagai konsentrasi awal Cr(III).

5. Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Persen Cr(III) *removal* sangat dipengaruhi oleh pH, perbandingan NaOH dengan Ca(OH)₂, dan konsentrasi awal Cr(III).
2. Makin tinggi nilai pH maka Cr(III) *removal* makin besar karena nilai OH⁻ *equivalent* juga semakin besar.
3. Nilai Cr(III) *removal* mencapai 100% pada pH 8 sampai dengan 12.
4. Perbandingan mol optimum antara NaOH dengan Ca(OH)₂ adalah 8:1.
5. Makin besar konsentrasi awal Cr(III) maka nilai Cr(III) *removal* juga makin besar. Pada konsentrasi awal Cr(III) 200 ppm, pH 6.15, dan NaOH/Ca(OH)₂ 8:1, Cr(III) *removal* perhitungan mencapai 39,05%.
6. Proses *hydroxide precipitation* efektif untuk mengurangi kadar logam krom dalam larutan.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada semua pihak yang telah membantu kelancaran penelitian ini.

Daftar Simbol

C_{NaOH}	= konsentrasi NaOH dalam larutan, mol/L
$C_{Ca(OH)_2}$	= konsentrasi Ca(OH) ₂ dalam larutan, mol/L
C_{Cr}	= konsentrasi krom total dalam larutan, mol/L
$C_{Cr(OH)_3}$	= konsentrasi Cr(OH) ₃ dalam larutan, mol/L
$C_{Cr(III) \text{ int.}}$	= konsentrasi Cr(III) awal dalam larutan, mol/L
K_{HNO_3}	= konstanta ionisasi HNO ₃ , mol/L
K_{S0}	= konstanta kesetimbangan reaksi Persamaan (7)
K_{S1}	= konstanta kesetimbangan reaksi Persamaan (8)
K_2	= konstanta kesetimbangan reaksi Persamaan (9)
K_{S4}	= konstanta kesetimbangan reaksi Persamaan (10)
m	= perbandingan konsentrasi NaOH sebagai zat penetral
n	= perbandingan konsentrasi Ca(OH) ₂ sebagai zat penetral
β_{22}^*	= konstanta kesetimbangan reaksi Persamaan (11)

Indeks:

eq.	= <i>equilibrium</i>
int.	= <i>initial</i>

Daftar Pustaka

- [1] Erdem, M. and Tumen, F., (2004), "Chromium Removal from Aqueous Solution by the Ferrite Process," *J. hazard. Mater.*, 109, 71-77.
- [2] Hanra, A.M. and Prabhakar, S., (1996), "Studies on Removal of Cadmium from Effluents by Reverse Osmosis," *Ind. J. Environ. Prot.*, 1, 35-40.
- [3] Juang, R.S. and Shiau, L.D., (1998), "Ion Exchange – Equilibria of Metal Chelates of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) with Amberlite IRA-68," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 555-560.
- [4] Mariana, Sanada, C., Hasegawa, M., Maezawa, A., and Uchida, S., (2006), "Cr(III) Removal from Aqueous Solution by Alkaline Solution", *J. Chem. Eng. Japan*, 39(7), 724-730.
- [5] Siddiqui, B.A., Sharma, P.P., and Sultan, M., (1999), "Adsorption Studies on Phosphate Treated Saw-Dust: Separation of Cr(VI) from Zn²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ and Their Removal and Recovery from Electroplating Waste," *Ind. J. Environ. Prot.*, 19, 846-852.

PENGEMBANGAN MODEL EKSTRAKSI CAIR-CAIR DALAM KOLOM ISIAN

Danu Ariono¹, Mubiar Purwasasmita¹, Dwiwahju Sasongko¹
dan Priyono Kusumo

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132 Telp: +62 22 250 0989
Fax : +62 22 250 1438, Email: danu@che.itb.ac.id

Abstrak

Konsep satuan perpindahan (konsep HTU-NTU) sering digunakan untuk perancangan dan evaluasi unjuk kerja proses ekstraksi cair-cair dalam kolom isian. Dalam penerapan konsep tersebut umumnya ukuran dan perilaku tetesan dianggap konstan sepanjang kolom sehingga harga koefisien perpindahan massa di permukaan tetesan dalam kolom harganya konstan. Dalam kenyataannya ukuran dan perilaku tetesan dalam kolom tidak konstan. Hal ini karena gerakan tetes dalam kolom harus melewati sela-sela isian sehingga bentuk dan ukurannya dapat berubah akibat interaksi antar tetesan dan interaksi dengan bahan isian. Adanya distribusi ukuran tetesan di tiap segmen ketinggian tertentu menyebabkan adanya berbagai harga koefisien perpindahan massa pada segmen ketinggian tersebut. Hal ini dikarenakan bahwa ukuran tetesan yang berbeda akan memberikan harga koefisien perpindahan massa yang berbeda baik di sisi fasa kontinyu maupun di sisi fasa dispersi. Dengan pendekatan diskret maka di setiap segmen ketinggian, harga masing-masing koefisien perpindahan massa dapat ditentukan sesuai dengan kelas diameternya. Dengan anggapan bahwa laju perpindahan *solute* sebanding dengan jumlah tetesan, maka harga koefisien perpindahan massa disuatu segmen diambil harga rata-rata dengan pembobotan yang sama dengan fraksi ukuran tetesan. Langkah ini memungkinkan untuk mengetahui harga teoritik tinggi segmen tersebut. Berdasarkan perhitungan dengan pendekatan distribusi ukuran tetesan, perhitungan tinggi kolom Z lebih mendekati kenyataan.

Kata Kunci : bahan isian, dinamika tetesan, koefisien perpindahan massa, satuan perpindahan

Abstract

The transfer units concept (HTU-NTU concept) is often used for the design and performance evaluation process of liquid-liquid extraction in packed column. In the application of these concepts are generally the size and behavior of droplets is considered constant along the column, so the mass transfer coefficient on the surface of a drop in the column is constant. In fact, the size and behavior of droplets in the column is not constant. This is because the movement of drops in the column to pass through the packing so that the shape and size can be changed due to the interaction between droplets and interactions with packing materials. The existence of a drop size distribution caused various mass transfer coefficient in the same segment of column height. Due to the different drop sizes will give the coefficient of mass transfer rates are different both in the continuous phase or in the dispersion phase. With the discrete approach in every segment of each mass transfer coefficient can be determined in accordance with the diameter class. With the assumption that the rate of transfer of solute is proportional to the number of drops, the mass transfer coefficient in a segment is average of weighting fraction of the size of droplets. This step allows to know the price of high theoretical segment. Based on drop size distribution approach gives the calculation column Z is closer to reality.

Keywords: droplets dynamics, filling materials, mass transfer coefficient, the transfer units concept

1. Pendahuluan

Konsep satuan perpindahan merupakan konsep dasar yang dapat digunakan untuk evaluasi unjuk kerja kolom ekstrasi cair-cair. Adanya dinamika tetesan yang kompleks, maka dinamika tetesan harus diperhitungkan dalam penggunaan konsep satuan perpindahan. Faktor dinamika tetesan yang dilibatkan dalam pemodelan evaluasi unjuk kerja kolom isian berdasarkan konsep satuan perpindahan ialah dalam bentuk distribusi ukuran tetesan. Agar faktor tersebut dapat diperhitungkan, maka dalam pengembangan model evaluasi ini dilakukan pendekatan secara diskret dimana kolom isian dibagi dalam beberapa segmen dan ditiap segmen distribusi ukuran tetesannya dianggap tetap. Hal ini sesuai dengan pola dinamika tetesan yang didapat melalui percobaan.

Permasalahan yang dihadapi pada proses ekstraksi cair-cair ialah penerapan dinamika tetesan yang tidak tetap baik ukuran maupun gerakannya ke dalam konsep satuan perpindahan. Karena dinamika tetesan tersebut sangat mempengaruhi proses perpindahan massa antar fasa, maka dinamika tersebut akan mempengaruhi kinerja kolom isian.

Makalah ini membahas tentang penerapan dinamika tetesan ke konsep satuan perpindahan. Dinamika tetesan itu sendiri, diwakili dalam bentuk distribusi ukuran tetesan. Adapun ruang lingkup dalam pembahasan ini ialah proses ekstraksi dimodelkan oleh sistem air sebagai fasa kontinyu, MEK (Metil Etil Keton) sebagai solut dan n-heksan sebagai fasa terdispersi; model dinamika tetesan fasa terdispersi dalam kolom isian ditampilkan dalam bentuk distribusi ukuran tetesan yang harganya tidak tetap di dalam kolom; dan penerapan distribusi ukuran tetesan ke dalam konsep satuan perpindahan mempengaruhi besaran koefisien perpindahan massa keseluruhan berdasarkan fasa terdispersi, K_{OD} .

2. Teori Dasar

Ekstraksi cair-cair menggambarkan peristiwa perpindahan massa solut (zat terlarut) yang berada dalam pelarut awal berpindah kepelarut lain. Dalam kolom isian, umumnya peristiwa perpindahan massa di sepanjang kolom dianalisa dengan menganggap diameter tetesan sepanjang kolom harganya tetap. Dalam kenyataannya diameter tetesan serta jumlahnya berubah signifikan dengan ketinggian kolom. Untuk menyatakan perubahan diameter tetesan sepanjang kolom tersebut, konsep distribusi tetesan merupakan pilihan yang sesuai. Diameter tetesan yang tidak tetap akan memberikan pengaruh yang nyata pada luas perpindahan

massa yang tersedia dan koefisien perpindahan massa.

Perpindahan massa keseluruhan di fasa terdispersi K_{OD} digunakan untuk menghitung HTU_{OD} berdasarkan persamaan 1

$$HTU_{OD} = \frac{Z}{\int_{C_{d2}}^{C_{d1}} \frac{dC_d}{(C_d - C_d^*)}} = \frac{U_d}{K_{OD} a_i} \quad (1)$$

Untuk menghitung Z, maka bentuk persamaan 1 diubah menjadi:

$$Z = HTU_{OD} \int_{C_{d2}}^{C_{d1}} \frac{dC_d}{(C_d - C_d^*)} \quad (2)$$

Perhitungan harga HTU_{OD} memerlukan nilai U_d , K_{OD} dan a_i . U_d atau laju alir fasa terdispersi adalah laju alir volumetrik Q_d dibagi dengan luas penampang kolom a . Koefisien perpindahan massa di fasa terdispersi k_d diperoleh dari korelasi yang tersedia dari peneliti terdahulu yang harganya bergantung pada bilangan Reynoldnya. Harga k_c ditentukan dengan cara yang sama. Luas perpindahan massa a_i ditentukan sebagai luas permukaan tetesan yang dianggap berbentuk bola. Harga NTU , yaitu

$$\int_{C_{d2}}^{C_{d1}} \frac{dC_d}{(C_d - C_d^*)}, \text{ ditentukan berdasarkan plot}$$

antara $\frac{1}{C_d - C_d^*}$ terhadap C_d pada rentang C_{d1} sampai C_{d2} .

Dalam memperhitungkan distribusi ukuran tetesan pada konsep satuan perpindahan, besarnya harga koefisien perpindahan massa keseluruhan K_{OD} pada persamaan 1 juga akan terdistribusi sesuai dengan distribusi ukuran tetesannya.

$$K_{OD} \cdot a = \sum_{i=1}^{i=n} a_i \cdot x_{di} \cdot K_{ODi} \quad (3)$$

dengan a_i : luas perpindahan, x_{di} : fraksi diameter tetesan dan K_{ODi} : K_{OD} dari tiap kelas diameter

Harga koefisien perpindahan massa di fasa kontinyu k_c dan difasa terdispersi k_d ditentukan atas dasar bilangan Reynoldnya. Pada fasa kontinyu digunakan korelasi Garner-Foord-Tayeban (GFT) bila $10 < Re < 200$ dan Garner-Tayeban (GT) bila $Re > 200$. Sedangkan di fasa terdispersi digunakan korelasi Handlos & Baron (HB) bila $10 < Re < 200$ dan Rose-Kintner (RK) bila $Re > 200$. Korelasi-korelasi tersebut telah

berulang kali dilakukan pengujian untuk memperhitungkan perpindahan massa dan memberikan hasil yang baik. Korelasi tersebut diberlakukan baik untuk isian jenis bola kaca maupun jenis raschig ring kaca.

3. Metodologi

Data yang diperlukan untuk evaluasi diperoleh dari percobaan ekstraksi cair-cair dalam kolom silinder yang panjangnya 125cm, diameternya 6,5cm dan terbuat dari gelas. Kolom dilengkapi dengan beberapa saluran pengambil sampel pada berbagai ketinggian di dinding kolom. Umpan larutan MEK dalam air sebagai fasa kontinyu dialirkan dari bagian atas kolom, dan n-heksan sebagai fasa terdispersi masuk dari bagian bawah kolom. Dalam kolom terjadi aliran berlawanan arah antara fasa kontinyu dan fasa terdispersi. Dari hasil percobaan, akan diperoleh harga k_c , k_d dan K_{OD} .

4. Hasil dan Pembahasan

Tabel.1 dan 2 adalah hasil perhitungan tinggi segmen untuk isian jenis bola kaca dan jenis raschig ring kaca. Sedangkan Tabel .3 memperlihatkan perbandingan antara tinggi keseluruhan hasil perhitungan dengan mempertimbangkan distribusi kelas diameter tetesan dan tinggi keseluruhan dengan anggapan diameter tetesan konstan. Hasil tersebut memperlihatkan bahwa dengan adanya distribusi kelas diameter tetesan akan memberikan hasil perhitungan yang lebih baik.

5. Kesimpulan

Pendekatan distribusi tetesan untuk proses ekstraksi cair-cair pada kolom isian merupakan cara pemecahan seksama untuk mencakup peran dinamika tetesan dalam peneracaan massa. Secara umum isian yang berada dalam kolom akan memberikan peran terhadap terjadinya proses perpindahan massa. Peran yang nyata adalah terjadinya distribusi tetesan dengan memecah tetesan berdiameter besar menjadi tetesan berdiameter kecil sehingga luas perpindahan massa yang tersedia menjadi lebih banyak lagi. Model ekstraksi cair-cair yang diperoleh melalui modifikasi konsep satuan perpindahan dengan mempertimbangkan distribusi tetesan akan memberi hasil perhitungan tinggi total bahan isian lebih tepat.

Daftar Simbol

a = luas penampang kolom
 a_i = luas perpindahan massa tersedia berdasarkan diameter tetesan
 C_d = konsentrasi fasa terdispersi
 C_{di} = konsentrasi fasa terdispersi pada daerah antarmuka

C_d^* = konsentrasi fasa terdispersi yang berada pada kesetimbangan
 k_c = koefisien perpindahan massa difasa kontinyu
 k_d = koefisien perpindahan massa difasa terdispersi
 K_{OD} = koefisien perpindahan massa keseluruhan berdasarkan fasa terdispersi
 K_{ODi} = koefisien perpindahan massa keseluruhan berdasarkan fasa terdispersi pada tiap diameter tetesan
 Q_c = laju alir fasa kontinyu
 Q_d = laju alir fasa terdispersi
 x_{di} = fraksi diameter tetesan
 Z = tinggi segmen total

Daftar Pustaka

- [1.] Cruz-Pinto, J.J. dan Korchinsky, W.J. (1981), *Drop Breakage in Counter Current Flow Liquid-Liquid Extraction Columns*, Chem. Eng. Sci., Vol. 36, halaman 687-694
- [2.] Hamilton, J.A. dan Pratt, H.R.C. (1984), *Droplet Coalescence and Breakage Rates in a Packed Liquid Extraction Column*, AIChE Journal, Vol. 30, No. 3, halaman 442-449.
- [3.] Harold R, Null dan Johnson, F.H.(1958): "Drop Formation in Liquid-Liquid Systems from Single Nozzles", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol 4, halaman 273-281.
- [4.] Laddha, G., S dan Smith, J., M (1950) : "Mass Transfer Resistance in Liquid - Liquid Extraction", *Chemical Engineering Progress*, vol 46, halaman 195 - 202.
- [5.] Meister, B.J dan Scheele, G.F.(1968): "Drop Formation at Low Velocities in Liquid-Liquid System", *A.I.Che Journal*, vol 14, halaman 9-15
- [6.] Mohanty, S. (2000), *Modelling of Liquid-Liquid Extraction Column : A Review*, Review in Chemical Engineering, Vol. 16, No. 3, Hal. 199-248.
- [7.] Mori, Y., (1990): "Harkins-Brown Corection Factor for Drop Formation", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol 30, halaman 1272-1274
- [8.] Rayleigh, J.W.S.(1879): "On The Instability of Jets", *Proceedings of The London Mathematical Society*, vol 10, halaman 4-13.
- [9.] Tsouris, C. , Kirou, V.I dan Tavlarides, L.L (1994): "Drop Size Distribution and Holdup Profile in a Multistage Extraction Column", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol 40, halaman 407-418.

Tabel 1. Hasil perhitungan Z isian bola kaca, untuk $U_d=5,19 \times 10^{-4} \text{ m/s}$

Segmen Ketinggian	Kelas Diameter	Diameter (10^{-2} m)	Fraksi diameter	k_d ($\text{mol}/10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$)	k_r ($\text{mol}/10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$)	K_{00} ($\text{mol}/10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$)	K_{00} distribusi tetesan	NTU	HTU	Z total (10^{-2} m)
S1	d_1	0,04	0,00	0,009	0,231	0,209	0,0104	0,371	35,051	13,007
	d_2	0,10	0,00	0,014	0,379	0,341				
	d_3	0,20	0,80	0,005	0,006	0,011				
	d_4	0,30	0,20	0,005	0,004	0,009				
	d_5	0,35	0,00	0,005	0,004	0,009				
	d_6	0,49	0,00	0,007	0,068	0,066				
S2	d_1	0,04	0,00	0,009	0,232	0,209	0,0109	0,349	33,453	11,670
	d_2	0,10	0,00	0,014	0,379	0,373				
	d_3	0,20	0,80	0,005	0,006	0,011				
	d_4	0,30	0,20	0,005	0,004	0,009				
	d_5	0,35	0,00	0,005	0,004	0,009				
	d_6	0,49	0,00	0,006	0,068	0,066				
S3	d_1	0,04	0,00	0,009	0,231	0,209	0,0108	0,180	33,070	5,952
	d_2	0,10	0,00	0,014	0,379	0,373				
	d_3	0,20	0,78	0,005	0,006	0,011				
	d_4	0,30	0,22	0,005	0,004	0,009				
	d_5	0,35	0,00	0,005	0,004	0,009				
	d_6	0,49	0,00	0,006	0,068	0,066				
S4	d_1	0,04	0,00	0,009	0,232	0,209	0,0112	0,202	36,975	7,458
	d_2	0,10	0,00	0,014	0,377	0,371				
	d_3	0,20	1,00	0,005	0,006	0,011				
	d_4	0,30	0,00	0,005	0,004	0,009				
	d_5	0,35	0,00	0,005	0,004	0,009				
	d_6	0,49	0,00	0,006	0,068	0,066				
S5	d_1	0,04	0,00	0,009	0,231	0,209	0,0111	0,179	35,603	6,363
	d_2	0,10	0,00	0,014	0,379	0,374				
	d_3	0,20	0,92	0,005	0,006	0,011				
	d_4	0,30	0,08	0,005	0,004	0,009				
	d_5	0,35	0,00	0,005	0,004	0,009				
	d_6	0,49	0,00	0,006	0,068	0,066				
S6	d_1	0,04	0,00	0,009	0,231	0,209	0,0111	0,591	35,485	20,978
	d_2	0,10	0,00	0,014	0,380	0,374				
	d_3	0,20	0,92	0,005	0,006	0,011				
	d_4	0,30	0,08	0,005	0,004	0,009				
	d_5	0,35	0,00	0,005	0,004	0,009				
	d_6	0,49	0,00	0,009	0,231	0,209				

Tabel 2. Hasil perhitungan Z isian raschig ring kaca, untuk $U_d=7,08 \times 10^{-3} \text{ m/s}$

Segmen Ketinggian	Kelas Diameter	Diameter (10^{-2} m)	Fraksi diameter	k_a ($\text{mol}/10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$)	k_c ($\text{mol}/10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$)	K_{00} ($\text{mol}/10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$)	K_{00} distribusi tetesan	NTU	HTU	Z total (10^{-2} m)
S1	d ₁	0,04	0,00	0,014	0,379	0,341	0,0983	0,128	139,201	17,862
	d ₂	0,10	0,00	0,009	0,337	0,562				
	d ₃	0,20	0,15	0,009	0,242	0,406				
	d ₄	0,30	0,73	0,005	0,005	0,013				
	d ₅	0,35	0,12	0,005	0,141	0,236				
	d ₆	0,49	0,00	0,005	0,141	0,236				
S2	d ₁	0,04	0,00	0,014	0,379	0,341	0,2749	0,091	69,931	6,346
	d ₂	0,10	0,00	0,009	0,337	0,560				
	d ₃	0,20	0,66	0,009	0,242	0,405				
	d ₄	0,30	0,32	0,005	0,005	0,013				
	d ₅	0,35	0,02	0,005	0,140	0,235				
	d ₆	0,49	0,00	0,005	0,140	0,235				
S3	d ₁	0,04	0,00	0,014	0,379	0,341	0,2937	0,193	63,449	12,215
	d ₂	0,10	0,00	0,009	0,338	0,563				
	d ₃	0,20	0,71	0,009	0,243	0,406				
	d ₄	0,30	0,29	0,005	0,005	0,013				
	d ₅	0,35	0,00	0,005	0,141	0,236				
	d ₆	0,49	0,00	0,005	0,141	0,236				
S4	d ₁	0,04	0,00	0,014	0,379	0,341	0,3493	0,195	41,520	8,089
	d ₂	0,10	0,03	0,009	0,337	0,562				
	d ₃	0,20	0,82	0,009	0,242	0,406				
	d ₄	0,30	0,16	0,005	0,005	0,013				
	d ₅	0,35	0,00	0,005	0,141	0,236				
	d ₆	0,49	0,00	0,005	0,141	0,236				
S5	d ₁	0,04	0,00	0,014	0,379	0,341	0,3731	0,281	39,142	10,994
	d ₂	0,10	0,12	0,009	0,337	0,561				
	d ₃	0,20	0,76	0,009	0,242	0,405				
	d ₄	0,30	0,13	0,005	0,005	0,013				
	d ₅	0,35	0,00	0,005	0,141	0,236				
	d ₆	0,49	0,00	0,005	0,141	0,236				
S6	d ₁	0,04	0,00	0,014	0,379	0,341	0,4700	0,540	24,934	13,465
	d ₂	0,10	0,41	0,009	0,337	0,562				
	d ₃	0,20	0,59	0,009	0,242	0,406				
	d ₄	0,30	0,00	0,005	0,005	0,013				
	d ₅	0,35	0,00	0,005	0,141	0,236				
	d ₆	0,49	0,00	0,005	0,141	0,236				

Tabel 3. Perbandingan kesalahan perhitungan Z

Isian	Tinggi segmen total, m	Konsep Tetesan Tetap		Konsep Distribusi Tetesan	
		Perhitungan, m	Kesalahan	Perhitungan, m	Kesalahan
Bola kaca	0,60	0,84	16,89%	0,65	4,33%
Raschig ring kaca	0,60	0,82	15,62%	0,69	6,96%

PERUBAHAN DISTRIBUSI UKURAN TETESAN DALAM KOLOM ISIAN

Danu Ariono¹, Mubiar Purwasasmita¹, Dwiwahju Sasongko¹
dan Priyono Kusumo

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132 Telp : +62 22 250 0989
Fax : +62 22 250 1438 Email : danu@che.itb.ac.id

Abstrak

Pengontakan cair-cair umumnya dilakukan dengan cara mendispersikan salah satu cairan dalam bentuk tetesan ke cairan yang lainnya. Pada pengontakan cair-cair dalam kolom isian (*packed column*) tetesan akan bergerak melalui sela-sela isian. Dalam pergerakannya tetesan tersebut dapat pecah menjadi tetesan-tetesan yang lebih kecil dan/atau penggabungan antar tetesan sehingga membentuk tetesan yang ukurannya lebih besar. Perubahan ukuran tetesan dalam kolom perlu diketahui dengan tepat karena ukuran tetesan tersebut akan menentukan besarnya laju perpindahan massa senyawa terlarut dalam tetesan ke cairan pendispersinya atau sebaliknya. Pergerakan tetesan diantara celah bahan isian atau dinamika tetesan menyebabkan ukuran tetesan berubah. Dinamika tetesan dapat dinyatakan dengan distribusi ukuran tetesan sepanjang kolom. Distribusi ini menyatakan penyebaran ukuran tetesan sepanjang kolom. Perubahan distribusi ukuran tetesan dalam kolom isian diamati secara cermat dalam kolom dua dimensi berpenampang empat persegi panjang. Kolom terbuat dari bahan transparan dengan ukuran tinggi 125cm, tebal 4,5cm dan lebar 10cm, sehingga dinamika tetesan dalam kolom dapat diamati secara cermat. Kolom menggunakan bahan isian bola kaca dan raschig ring kaca. Pengamatan dinamika tetesan secara visual dan direkam dengan kamera digital. Agar supaya lebih teliti dalam pengamatan maka kolom dibagi menjadi enam segmen ketinggian. Segmen tersebut dimulai dari dasar kolom, segmen terbawah diberi identitas S_1 berikutnya adalah S_2 berjarak 10 cm dari S_1 demikian seterusnya hingga segmen teratas adalah S_6 . Pengolahan gambar hasil pengamatan dilakukan untuk menentukan jumlah dan diameter tetesan dengan pendekatan tetesan berbentuk bola dengan demikian gambar proyeksinya adalah lingkaran. Dengan diketahuinya luas lingkaran maka diameter ekuivalen tetesan dapat ditentukan. Tetesan hasil pengamatan dikelompokkan menjadi 6 kelas diameter. Kelas diameter pertama diberi identitas $d_1 < 0,5$ mm, berikutnya kelas diameter kedua, $0,5 \leq d_2 < 1,5$ mm, kelas diameter tiga, $1,5 \leq d_3 < 2,5$ mm, kelas diameter empat, $2,5 \leq d_4 < 3,5$ mm. Selanjutnya kelas diameter lima, $3,5 \leq d_5 < 4,5$ mm, sedangkan keenam $d_6 > 4,5$ mm. Pada isian jenis raschig ring kaca, menunjukkan bahwa distribusi ukuran tetesan cenderung mengarah ke diameter yang lebih kecil seiring dengan bertambahnya jarak dari dasar kolom.

Kata Kunci: dinamika tetesan, distribusi ukuran tetesan, kolom isian

Abstract

Liquid-liquid contact generally done by one to dispersion liquid in the form of liquid droplets to others. In liquid-liquid contact in the packed column, droplets will move through the packing sidelines. In movement, droplets can be broken into droplets smaller and/or merger between the droplets to form droplets of larger size. Change the size of droplets in the column need to know precisely because the size of these droplets will determine the rate of mass transfer of solute dissolved in the liquid droplets to their dispersion liquid or vice versa. The movement of droplets between the packing material or the dynamics of droplets caused a drop size changed. Dynamics of droplets is indicated by a drop size distribution along the column. Changes in the size distribution of droplets observed in two-dimensional rectangular column. Column made of transparent material with of 125cm height, 4.5cm thick and 10cm wide, so the dynamics of droplets in the column can be observed visually. Column packed with a glass ball type and/or glass

raschig rings type. Drop dynamics observations visually and recorded with a digital camera. In order to be more careful in observing the column is divided into six segments altitude. Segment starts from the bottom of the column, given the identity of the lower segment of the next S_1 is S_2 is 10cm from S_1 and so on until the top segment is S_6 . Processing of image observations by assuming the form of droplets is thus projected ball is a circle. By knowing the area of a circle equivalent diameter of droplets can be known. Precipitation observations are grouped into 6 diameter classes. Diameter of a given class identity $d_1 < 0.5$ mm diameter class next two, $0.5 \leq d_2 < 1.5$ mm. Class diameter three, $1.5 \leq d_3 < 2.5$ mm, the diameter of four classes, $2.5 \leq d_4 < 3.5$ mm. The next five diameter classes, $3.5 \leq d_5 < 4.5$ mm and a diameter of six classes, $d_6 > 4.5$ mm. The results of experiments using glass spheres and raschig rings of glass, showing that the droplets size distribution tends to lead to a diameter of smaller along with increasing distance from the bottom of the column.

Keywords: droplets dynamics, drop size distribution, packed column

1. Pendahuluan

Ekstraksi cair-cair merupakan salah satu cara pemisahan campuran cair yang pada kondisi tertentu memiliki beberapa keunggulan bila dibandingkan dengan cara pemisahan lain seperti distilasi dan adsorpsi. Keunggulan tersebut antara lain karena ekstraksi dapat berlangsung pada kondisi ruang dan kebutuhan energi yang relatif kecil. Proses Ekstraksi dipilih atas dasar pertimbangan sebagai berikut :

- komponen dalam campuran merupakan campuran azeotrop, sehingga sulit untuk dipisahkan dengan proses distilasi;
- komponen dalam campuran tidak tahan temperatur tinggi;
- komponen dalam campuran mempunyai sifat penguapan relatif rendah

Pemisahan campuran fasa cair terjadi akibat perpindahan salah satu senyawa dalam campuran ke fasa cair lain yang kontak dengan campuran cair tersebut. Agar proses berjalan dengan cepat, kontak antara kedua cairan tersebut harus intim yaitu luas permukaan kontakannya besar serta hambatan perpindahan massanya kecil. Hal ini dapat dicapai bila salah satu cairan terdispersi di dalam cairan lainnya. Cairan yang terdispersi dalam bentuk tetesan, disebut fasa terdispersi, sedangkan cairan yang lainnya disebut fasa kontinyu. Dengan demikian maka proses tersebut harus dilangsungkan dalam sebuah peralatan, misalnya kolom isian, yang dirancang sehingga mempunyai luas permukaan kontak yang luas serta kecilnya hambatan perpindahan solut dari umpan ke pelarut.

Pada kolom isian, dinamika tetesan atau pergerakan tetesan diantara celah bahan isian akan berpengaruh terhadap besarnya luas permukaan kontak serta hambatan perpindahan massa. Berdasarkan hal tersebut di atas, maka pemahaman dinamika tetesan dalam kolom isian penting untuk diketahui. Dalam kenyataannya tetesan dalam kolom isian ukuran dan jumlahnya tidak tetap sehingga terjadi perubahan distribusi ukuran tetesan disepanjang kolom isian. Tulisan

ini membahas tentang dinamika tetesan dalam kolom isian yang dinyatakan dengan perubahan distribusi ukuran tetesan yang terjadi sepanjang kolom isian. Bahasan dibatasi untuk permasalahan pada sistem air sebagai fasa kontinyu dan normal heksan sebagai fasa terdispersi. Pengamatan dilakukan dalam sebuah kolom dua dimensi berpenampang empat persegi panjang yang terbuat dari bahan transparan.

2. Teori Dasar

Kolom isian (*packed column*), merupakan kolom berbentuk silinder tegak dilengkapi dengan lubang untuk mengalirkan larutan umpan dan pelarut. Untuk menahan bahan isian tetap tinggal dalam kolom, maka pada bagian dalam kolom dipasang pelat berlubang, yang memungkinkan untuk dilewati oleh fasa kontinyu dan fasa terdispersi. Dengan demikian di dalam kolom ada dua fasa yang mengalir berlawanan arah. Kontak antar kedua fasa tersebut terjadi pada permukaan kedua cairan yang berada diantara bahan isian. Fasa kontinyu mengisi celah-celah rongga diantara bahan isian dan akan terus mengalir mengikuti jalur yang terbentuk diantara bahan isian. Pada saat mengalir fasa kontinyu akan membentuk lapisan tipis di permukaan bahan isian. Fasa terdispersi yang mengalir dari bagian bawah, pola alirannya dipengaruhi oleh tingkat kebasahan bahan isian oleh fasa kontinyu.

Dalam kolom isian tetesan fasa terdispersi dibangkitkan pada distributor yang biasanya diletakkan di bagian bawah kolom. Tetesan fasa terdispersi berupa tetesan jamak atau tetesan majemuk merupakan tetesan yang dihasilkan dari nosel yang mempunyai lubang lebih dari satu. Sehingga dalam waktu yang sama didapat banyak tetesan yang bergerak ke atas. Pergerakan tetesan dalam kolom berbahan isian tidak sebebaskan seperti pada kolom kosong. Bahan isian tersebut akan mempengaruhi pergerakan tetesan sepanjang kolom, dengan demikian pergerakan tetesan diantara celah bahan isian

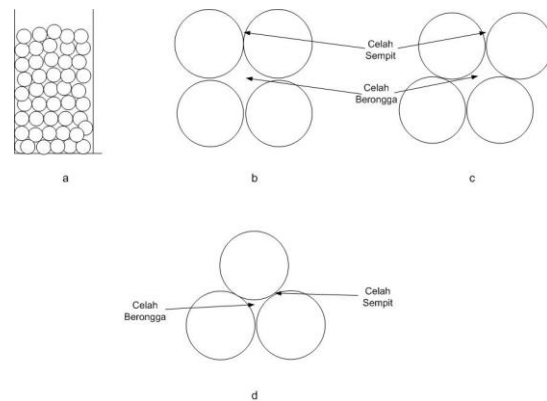
sangat dipengaruhi jenis bahan isian yang digunakan. Berikut adalah pembahasan dinamika tetesan dalam isian jenis bola kaca dan jenis raschig ring kaca.

Isian Bola Kaca

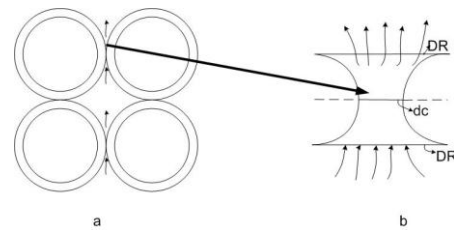
Jenis bahan isian bola kaca yang diamati berbentuk bulat dengan diameter 1 cm. Isian jenis ini mempunyai derajat keteraturan yang tinggi. Dengan keteraturannya bila dimasukkan ke dalam kolom akan membentuk jalur lintasan yang teratur. Lintasan yang dibentuk dari isian bola kaca terdiri dari lintasan atau celah sempit dan celah berongga. Gambar 1. menunjukkan kedua lintasan yang dimaksud. Gambar 1.a adalah kolom isian bola kaca. Celah sempit terbentuk karena pertemuan antara dua dinding dari bahan isian yang saling berdekatan. Pertemuan antara tiga atau empat buah bola kaca dapat membentuk celah berongga pada bagian tengahnya. Susunan empat buah bola kaca bisa berbentuk segi empat (Gambar 1.b), jajaran genjang (Gambar 1.c) atau pertemuan tiga buah bola kaca yang membentuk segi tiga (Gambar 1.d). Pengulangan bentuk lintasan terjadi untuk setiap empat atau tiga buah bola kaca yang tersusun dalam kolom.

Dalam celah sempit, bentuk lintasan secara detail, diilustrasikan pada Gambar 2. Jika dilihat secara cermat, maka bentuknya mirip venturi dimana cairan bergerak ke atas mula-mula pada celah berongga dengan jarak antar bahan isian terjauh adalah D_R , selanjutnya memasuki celah dengan jarak antara dinding bahan isian terdekat adalah d_c dan akhirnya keluar memasuki celah berongga yang jaraknya D_R . (Gambar 2.b). Pada saat tetesan melewati celah sempit, seakan-akan ada dorongan yang memacu tetesan bergerak lebih cepat. Akibat percepatan ini, tetesan akan terdorong ke atas. Bila laju alir fasa terdispersi cukup tinggi, tetesan dapat terputus di bagian tengah saat tetesan berada di celah sempit sehingga membentuk tetesan baru dengan diameter yang lebih kecil. Pada keadaan fasa kontinyu diam, tetesan tidak mengalami gaya tarik ke bawah.

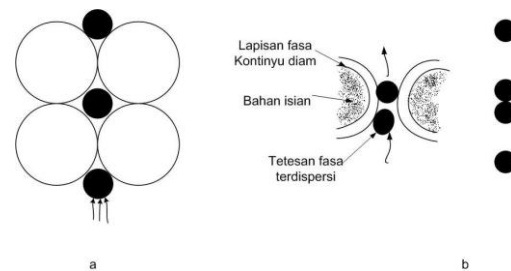
Gambar 3 adalah pergerakan tetesan melewati celah bahan isian. Gerakan tetesan secara perlahan-lahan menyebabkan perubahan bentuk tetesan saat melewati celah bahan isian. Dari bentuk awal bola, pada saat berada pada celah bahan isian yang sempit akan terhimpit dan melebar menyesuaikan bentuk penampang bahan isian yang dilewati, sehingga tetesan berubah menjadi bentuk lingkaran



Gambar 1. Bentuk lintasan dalam kolom berbahan isian bola kaca



Gambar 2. Lintasa pada celah sempit

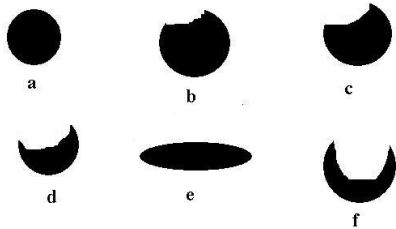


Gambar 3. Pergerakan tetesan pada celah bahan isian bola kaca

. Gerakan tetesan yang pelan karena laju alir fasa terdispersi rendah, menyebabkan bentuk lingkaran tersebut akan kembali ke bentuk semula setelah tetesan melewati celah bahan isian yang sempit dan berada pada celah yang berbentuk rongga, (Gambar 3.a). Pada laju alir fasa terdispersi rendah menyebabkan diameter tetesan yang masuk dan keluar bahan isian tidak terlalu berbeda.

Bahan isian, dapat menyebabkan bentuk-bentuk tetesan seperti ditampilkan dalam Gambar 4. Tetesan dapat berada dalam keadaan utuh yang bentuknya seperti bola (Gambar 4. a). Jika tetesan mendapat tekanan atau karena menumbuk bahan isian, maka tetesan mengalami desakan ke dalam (Gambar 4.b, c dan d). Tekanan yang lebih besar, menyebabkan desakan ke dalam makin besar, sehingga perubahan bentuknya nampak makin nyata.

Bentuk tetesan saat melewati celah bahan isian yang sempit dan terhimpit, dapat berbentuk elips (Gambar 4. E). Tetesan yang mengalami desakan terbesar bentuknya akan menyerupai bulan sabit (Gambar 4.f).



Gambar 4 Bentuk tetesan terdesak

Fasa kontinyu yang bergerak ke bawah, menyebabkan pergerakan pada permukaan bahan isian yang berlawanan arah dengan pergerakan tetesan fasa terdispersi. Gerakan berlawanan arah yang terjadi pada celah bahan isian menyebabkan tetesan menjadi makin terhimpit. Keadaan ini membuat bentuk tetesan yang semula bola berubah menjadi elips. Tetesan bentuk elips yang terdorong pada kedua ujungnya menyebabkan tetesan akan terputus dan membentuk tetesan baru dengan diameter yang lebih kecil. Peningkatan laju alir fasa kontinyu maupun fasa terdispersi mengakibatkan makin seringnya tetesan yang berada dalam celah terdorong dan putus menjadi tetesan-tetesan yang lebih kecil. Pada isian bola kaca, lebih banyak terjadi peristiwa tetesan pecah.

Isian Raschig Ring Kaca

Isian jenis Raschig ring kaca yang diamati adalah isian berbentuk selinder dengan ukuran 1,0x1,0x0,8cm (Gambar 5). Ketidakteraturan isian jenis ini, menyebabkan tetesan mengalami kesulitan dalam bergerak diantara celah bahan isian.

Pada saat fasa kontinyunya diam, permukaan bahan isian semuanya terlapsi oleh lapisan fasa kontinyu dan tidak ada gaya tarik ke bawah terhadap tetesan akibat gerakan fasa kontinyu. Gaya tarik hanya ada yang disebabkan oleh gaya gravitasi.

Pergerakan tetesan dalam fasa kontinyu diam dengan susunan isian yang acak memberikan distribusi diameter tetesan yang selalu berubah karena terjadinya peristiwa pecah dan penggabungan tetesan. Peristiwa penggabungan tetesan dimungkinkan terjadi pada saat tetesan terperangkap kemudian terakumulasi membentuk tetesan dengan diameter lebih besar dan akhirnya lepas bergerak ke atas.



Gambar 5. Kolom isian raschig ring kaca

Pergerakan tetesan dalam fasa kontinyu yang bergerak disela-sela isian raschig ring kaca akan bersifat acak, sehingga akan menghasilkan distribusi tetesan yang lebih bervariasi dibandingkan bila fasa kontinyunya diam. Hal ini akibat dari dorongan di kedua ujung tetesan saat melintas celah sempit, sehingga tetesan tersebut akan terputus menghasilkan tetesan baru dengan diameter yang lebih kecil.

3. Metodologi

Pengamatan dinamika tetesan jamak dalam kolom isian dilakukan dengan menggunakan kolom dua dimensi berbentuk empat persegi panjang dengan ukuran lebar 10 cm, tebal 4,5 cm dan tinggi 125 cm. Kolom terbuat dari bahan tembus pandang sehingga pergerakan tetesan di dalam kolom bisa diamati secara visual. Pengamatan dilakukan pada 6 segmen ketinggian, tiap segmen tingginya masing-masing 10 cm. Identitas segmen ialah S_1 untuk yang paling bawah, selanjutnya di atasnya adalah segmen S_2 yang merupakan daerah setinggi 10 cm di atas segmen S_1 . Kemudian segmen di atasnya adalah segmen S_3 dan seterusnya sampai segmen S_6 yang merupakan segmen paling atas.

Pada tiap segmen ketinggian tersebut dilakukan pengamatan dinamika tetesan dengan cara merekam pergerakan tetesan dengan menggunakan kamera digital. Setiap segmen dilakukan pengambilan gambar pergerakan tetesan sebanyak 20 kali dengan selang waktu lebih kurang setengah hingga satu detik. Dari hasil pengamatan diperoleh gambar tetesan yang dapat dihitung diameter ekivalennya. Perhitungan dilakukan dengan mengasumsikan bahwa proyeksinya berupa lingkaran sehingga dapat diketahui diameternya.

Tetesan hasil pengamatan di tiap segmen dikelompokkan ke dalam 6 kelas diameter. Kelas diameter pertama diberi identitas d_1 dengan $d_1 < 0,5$ mm. Berikutnya adalah kelas diameter dua, d_2 , dengan $0,5 < d_2 < 1,5$ mm. Selanjutnya kelas diameter tiga, d_3 , dengan $1,5 <$

$d_3 < 2,5$ mm, kelas diameter empat, d_4 , dengan $2,5 < d_4 < 3,5$ mm, kelas diameter lima, d_5 , dengan $3,5 < d_5 < 4,5$ mm dan kelas diameter enam, d_6 , dengan $d_6 > 4,5$ mm.

4. Hasil dan Pembahasan

Laju alir fasa terdispersi yang lebih cepat menyebabkan tetesan terdorong naik saat lewat celah isian dan terputus membentuk tetesan yang lebih kecil diameternya. Terputusnya bentuk elips ini disebabkan sebagian tetesan tertahan pada celah sempit dan sebagian lagi terdorong ke atas karena laju alir fasa terdispersi yang tinggi. Kenaikan laju alir fasa terdispersi mencapai laju alir kritik sebelum terjadinya *jetting*, menyebabkan perubahan bentuk tetesan. Dari ujung nosel ketika tetesan lepas dan bergerak dalam kolom, bentuk tetesan terbanyak adalah bentuk d dan e . Sampai di ujung atas bahan isian, bentuk tetesan fasa terdispersi terbanyak adalah bentuk d .

Dinamika tetesan dalam kolom berisi bola kaca pada laju fasa kontinu sebesar $Q_c = 12,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ dan untuk berbagai kecepatan fasa terdispersi ditampilkan dalam Gambar 6, dengan gambar a. menyatakan laju fasa dispersi $Q_d = 0,14 \times 10^{-5}$; b. menyatakan $Q_d = 2,00 \times 10^{-5}$ dan c. menyatakan $Q_d = 4,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Dinamika tetesan tersebut dinyatakan dalam bentuk kurva distribusi kelas diameter tetesan.

Absis pada Gambar 6 menyatakan kelas diameter (d_1, d_2, \dots, d_6), sedangkan ordinatnya menyatakan fraksi jumlah tetesan X_i . Dari bawah ke atas berturut-turut menunjukkan kurva distribusi kelas diameter dari segmen S_1 yaitu daerah paling bawah hingga bagian atas yaitu pada segmen S_6 . Dari hasil tersebut memperlihatkan bahwa ukuran tetesan cenderung mengecil dengan peningkatan laju alir fasa terdispersi.

Gambar 7 merupakan gambar yang identik dengan Gambar 6, namun Gambar 7 adalah untuk isian jenis raschig ring kaca. Distribusi kelas diameter tetesan pada isian raschig ring kaca membentuk tetesan dengan kelas diameter yang mengecil pada jarak yang makin menjauhi dasar kolom. Kenaikan laju alir fasa terdispersi akan memberikan pengaruh kepada terbentuknya diameter tetesan berkelas diameter kecil. Peningkatan laju alir fasa terdispersi membuat perubahan ukuran tetesan berkelas diameter besar menjadi tetesan berkelas diameter kecil. Perubahan ukuran tetesan dari tetesan berdiameter besar menjadi tetesan yang diameternya prosesnya lebih lambat bila

dibandingkan pada isian bola kaca. Pengaruh perubahan laju alir keduanya memberikan pengaruh pada distribusi diameter tetesan dan juga bentuk. Bentuk tetesan terbanyak adalah bentuk d pada Gambar 4, dan diameter tetesan mengecil dalam jumlah yang berarti.

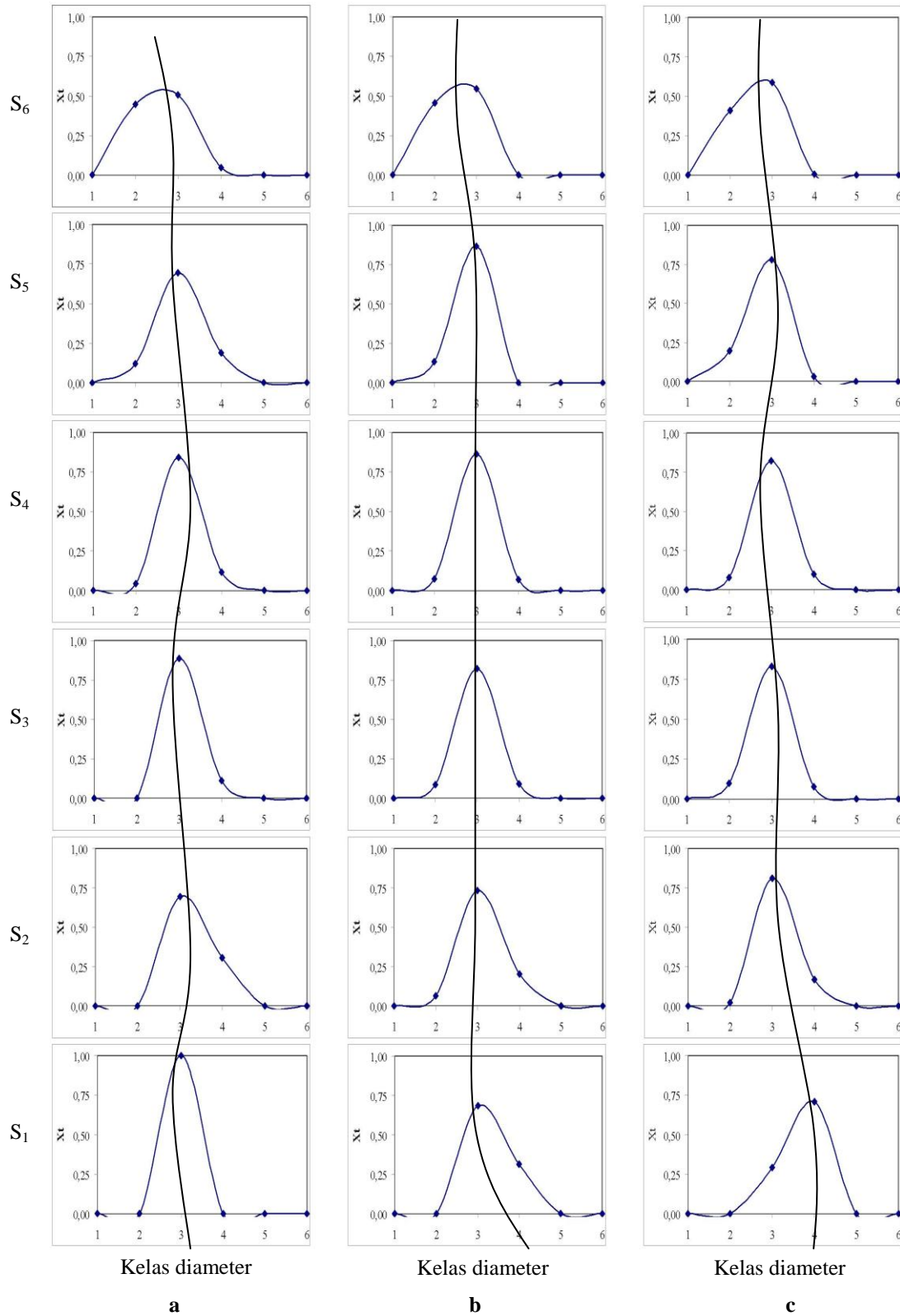
Perubahan distribusi ukuran tetesan pada tiap segmen ketinggian untuk isian bola kaca, ditampilkan melalui Gambar 8. Gambar ini memperlihatkan kecenderungan perubahan ukuran tetesan terhadap posisi dalam kolom serta pengaruh dari laju fasa dispersi Q_d . Tetesan berkelas diameter d_2 mulai muncul pada segmen kedua dan terus meningkat jumlahnya hingga segmen keenam. Demikian pula sama halnya untuk tetesan berkelas diameter d_3 . Peningkatan jumlah tetesan d_2 diperoleh dengan pecahnya tetesan d_4 yang mula-mula tinggi pada segmen kedua dan akhirnya lenyap saat mendekati segmen keenam.

Untuk jenis isian raschig ring kaca, perubahan distribusi ukuran tetesan ditampilkan pada Gambar 9. Tetesan dengan kelas diameter d_2 yang mulai muncul pada segmen ke dua akan terus meningkat. Demikian juga tetesan dengan kelas diameter d_3 yang muncul sejak pada segmen pertama. Tetesan dengan kelas diameter empat menurun tajam hingga mendekati segmen keenam. Penurunan fraksi jumlah tetesan kelas diameter empat diikuti kenaikan fraksi jumlah tetesan kelas diameter d_2 dan d_3 ini menunjukkan bahwa terjadi tetesan berkelas diameter besar cenderung pecah menjadi tetesan berkelas diameter kecil.

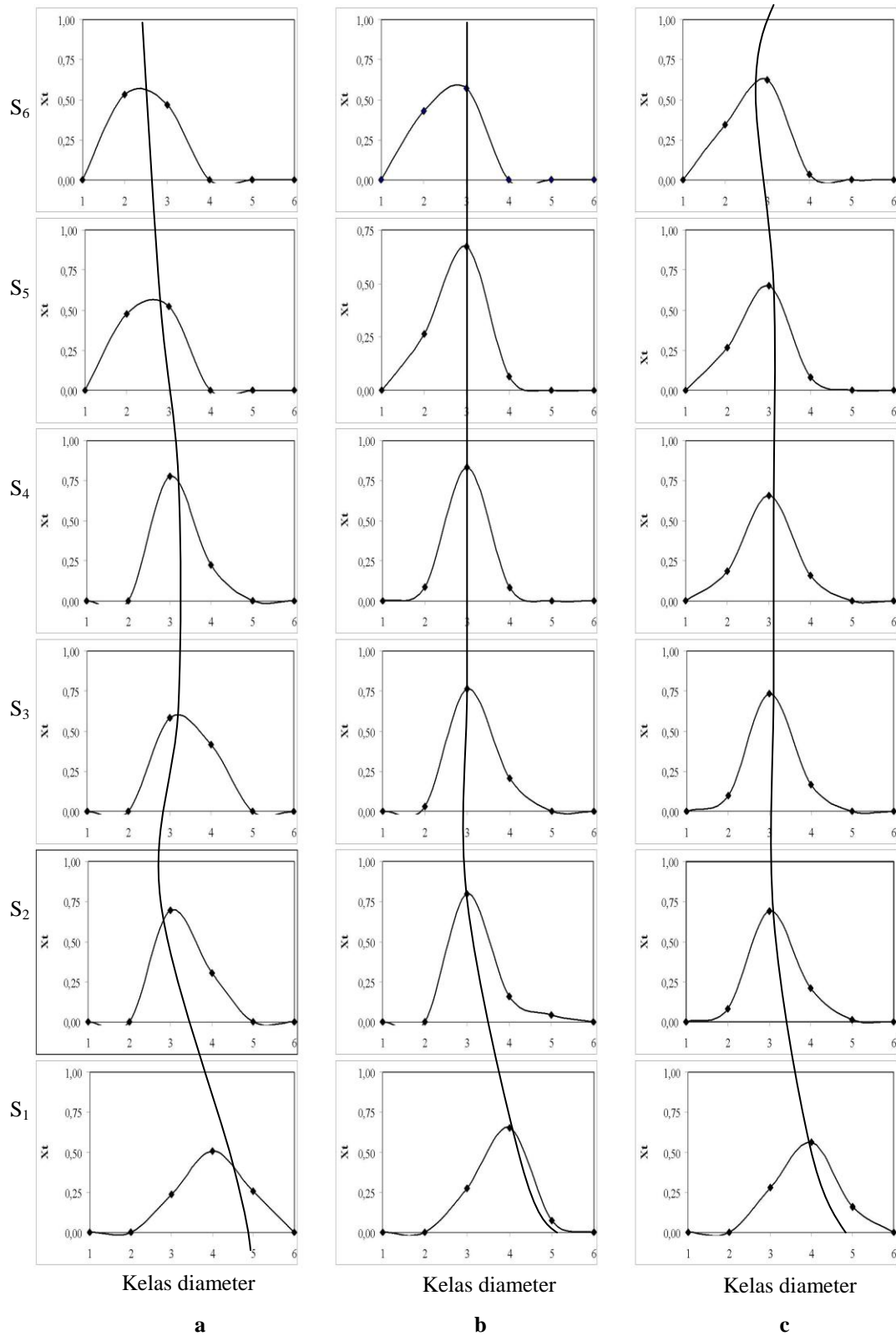
5. Kesimpulan

Melalui uraian yang telah disampaikan, maka dapat disimpulkan bahwa:

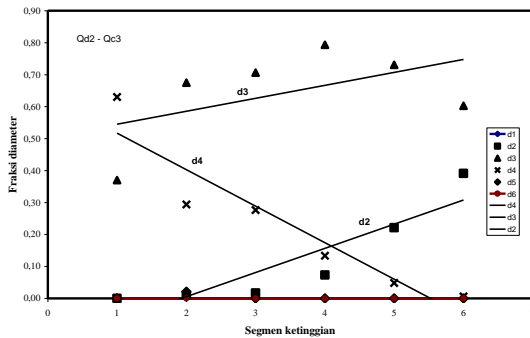
- peristiwa pecahnya tetesan lebih banyak terjadi dalam kolom dengan jenis isian bola kaca bila dibandingkan dengan kolom dengan isian jenis raschig ring kaca,
- dalam kolom dengan isian jenis raschig ring kaca, terjadi peristiwa perpecahan dan penggabungan tetesan secara bersamaan, sehingga perubahan distribusi ukuran tetesan dari segmen ke segmen lebih lambat dibandingkan dengan kolom yang berisi isian jenis bola kaca,
- kolom dengan isian bola kaca dan raschig ring kaca sama-sama memberikan distribusi ukuran tetesan yang mengecil kelas diameternya seiring dengan meningkatnya jarak dari dasar kolom.



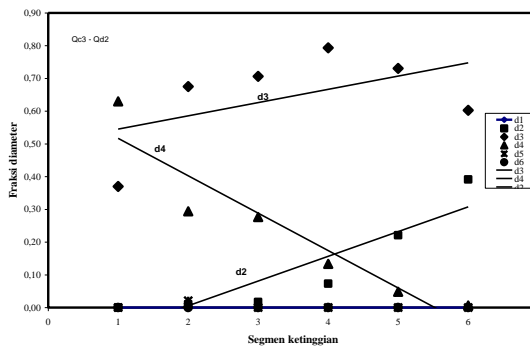
Gambar 6. Kurva distribusi kelas diameter tetesan dalam kolom isian bola kaca, pada $Q_c = 12,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
 a. $Q_d = 0,14 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; b. $Q_d = 2,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; c. $Q_d = 4,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$



Gambar 7. Kurva distribusi kelas diameter tetesan dalam kolom isian raschig ring kaca, pada $Q_c = 12,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$,
 a. $Q_d = 0,14 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; b. $Q_d = 2,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ dan c. $Q_d = 4,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$



Gambar 8. Kecenderungan tetesan pada masing-masing kelas diameter, pada $Q_c=22,7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, dengan $Q_{d1}=0,14 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, $Q_{d2}=2,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, dan $Q_{d3}=4,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ untuk isian bola kaca



Gambar 9. Kecenderungan tetesan pada masing-masing kelas diameter, pada $Q_c=22,7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, dengan $Q_{d1}=0,14 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, $Q_{d2}=2,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, dan $Q_{d3}=4,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ untuk isian raschig ring kaca

Daftar Singkatan dan Simbol

Q_c = laju alir fasa kontinyu
 Q_d = laju alir fasa terdispersi
 X_t = fraksi jumlah tetesan

Daftar Pustaka

- [1.] Cruz-Pinto, J.J. dan Korchinsky, W.J. (1981), *Drop Breakage in Counter Current Flow Liquid-Liquid Extraction Columns*, Chem. Eng. Sci., Vol. 36, halaman 687-694
- [2.] Hamilton, J.A. dan Pratt, H.R.C. (1984), *Droplet Coalescence and Breakage Rates in a Packed Liquid Extraction Column*, AIChE Journal, Vol. 30, No. 3, halaman 442-449.
- [3.] Laddha, G., S dan Smith, J., M (1950) : "Mass Transfer Resistance in Liquid - Liquid Extraction", *Chemical Engineering Progress*, vol 46, halaman 195 - 202.
- [4.] Mohanty, S. (2000), *Modelling of Liquid-Liquid Extraction Column : A Review*,

Review in Chemical Engineering, Vol. 16, No. 3, Hal. 199-248.

- [5.] Mohanty, S. (2000), *Modelling of Liquid-Liquid Extraction Column : A Review*, Review in Chemical Engineering, Vol. 16, No. 3, halaman 199-248
- [6.] Tsouris, C., Kirou, V.I., dan Tavlarides, L.L. (1994), *Drop Size Distribution and Holup Profiles in a Multistage Extraction Column*, AIChE Journal, Vol. 40, No. 3, halaman. 407-418..
- [7.] Weinstein, O., Semiat, R., dan Lewin, D.R. (1998), *Modelling, Simulation and Control of Liquid-Liquid Extraction Columns*, Chem. Eng. Sci., Vol. 53, No. 2, halaman 325-339.

IMPROVING PERFORMANCE OF LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS SYSTEMS BY INTERMITTENT AUTOFLUSHING

I.N. Widiassa

Chemical Engineering Department, Diponegoro University
Jl. Prof. Soedarto, SH. Kampus Tembalang, Semarang, Indonesia, 50239
E-mail: widiassa_70@yahoo.com

N. Sinaga

Mechanical Engineering Department, Diponegoro University
Jl. Prof. Soedarto, SH. Kampus Tembalang, Semarang, Indonesia, 50239

D.Ariyanti

Engineering Department, Diponegoro University
Jl. Prof. Soedarto, SH. Kampus Tembalang, Semarang, Indonesia, 50239

Abstract

Scaling formation on the membrane surface in the form of calcium carbonate, calcium sulphate, silica, and/or magnesium silicate is a main problem of the reverse osmosis (RO) application for upgrading low grade water. Scaling in RO system is generally controlled by softening the feed water, limiting the recovery and/or the addition of antiscalants which is impractical for household RO system. In this work, the feasibility of intermittent autoflushing to prevent scale formation in household RO systems was investigated. All experiments were carried out using commercially available RO membrane (CSM RE-1812LP) which operated for 6 hours under operation pressure 5 kg/cm² and total recycle operating mode. Model solution of feed water contain CaCl₂ and NaHCO₃ were prepared to meet various LSI values in the range of 0 to 1.5. Duration and interval time of autoflush were in the range of 60 to 15 s and 5 to 60 min respectively. The results shown that the permeate flux of the system which operated using intermittent autoflushing relatively stable. It is emphasized that intermittent autoflushing may improve the performance of household reverse osmosis systems.

Keyword: autoflushing, scaling, physical cleaning, reverse osmosis

Abstrak

Pembentukan kerak (scaling) pada permukaan membran berupa kerak kalsium karbonat, kalsium sulfat, silika dan atau magnesium silikat merupakan permasalahan utama pada aplikasi sistem membran reverse osmosis (RO) pada proses pemurnian air. Scaling pada sistem RO umumnya dikontrol dengan melakukan pretreatment terhadap air umpan seperti softening, menambahkan zat antiscalant pada saat proses pemisahan terjadi serta membatasi tingkat recovery, dimana proses-proses tersebut tidak praktis apabila diaplikasikan pada sistem RO skala rumah tangga. Penelitian ini bertujuan untuk melihat kemungkinan metode intermittent autoflush dapat diaplikasikan untuk menghambat terjadinya scaling pada sistem RO skala rumah tangga. Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan satu unit membran spiral wound jenis CSM RE-1812LP yang dioperasikan dengan tekanan operasi 5 kg/cm² dan waktu operasi ± 6 jam. Larutan umpan sintesis dibuat dengan melarutkan CaCl₂ dan NaHCO₃ hingga nilai LSI mencapai kisaran 0-1,5. Durasi dan interval dari metode intermittent autoflush divariasikan pada kisaran 60-15 detik dan 5-60 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa fluks permeat relatif stabil pada sistem RO yang menggunakan metode intermittent autoflush. Hal ini menandakan bahwa metode intermittent autoflush ini dimungkinkan untuk meningkatkan kinerja dari sistem RO skala rumah tangga.

Keyword: autoflushing, scaling, physical cleaning, reverse osmosis

1. INTRODUCTION

Water is very essential to human life. The improvement standard of living from time to time has increasing the water quality standard that needed by human. In contrast, quality of water in every resource in the world was decline due to industrial growth and human activity. Reverse osmosis (RO) membrane is becoming a common home treatment method for contaminated drinking water [1-3]. RO is probably best known for its use in desalination projects. However, it is also effective for treating water quality problems in the home.

RO membrane system can reduce the amounts of organics, inorganic, bacteria and particulates that can be found in contaminated drinking water. Even though, RO membrane has limitation, especially once scaling phenomena appear in the system [4-6]. Scaling defines as precipitation of sparingly soluble salts on membrane surfaces. Scaling can cause permeate flux decline, degradation of salt rejection and permanent damage in membrane which affected membrane performance and membrane life time [5-10].

Generally, scaling is related to feed water characteristic [11]. Water resources such as river, lake, basin, well water and brackish water contains non organic components which responsible for scaling. The non organic components include calcium carbonate (CaCO_3), barium sulfate (BaSO_4), silica (SiO_2), and calcium sulfate (CaSO_4), calcium fluoride (CaF_2), strontium sulfate, (SrSO_4) and magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) [1, 3].

Calcium carbonate scale is the first scale that occurs on the membrane surface [12]. Detailed studies on CaCO_3 scale formation in membrane systems are limited, such as laboratory procedure for characterization of the CaCO_3 scaling propensity of RO feed waters and for evaluating antiscalant effectiveness [13]; induction time of CaCO_3 scale formation during flow in porous media [14]; and scale formation of CaCO_3 in RO and NF membrane [8].

In the process of separation using RO membrane, there will be an increased concentration of the scale-forming species in the bulk due to permeate withdrawal. This is further enhanced in the region next to the membrane surface by the superimposed effect of concentration polarization; concentration polarization phenomena will lead to saturation and super saturation condition, by the time concentration of sparingly soluble salts exceed their solubility limit. In this condition nuclei will occur and grow [8, 11].

The ability to predict scaling is an important tool in controlling its occurrence [6, 8]. The methods that can be used to predict scaling especially for calcium carbonate scale, i.e. langelier saturation index (LSI), stiff davis stability index and ryznar stability index. The common one in practice is langelier saturation index (LSI) which shown the calcium carbonate equilibrium in water by calculate delta between system's pH and saturation pH of calcium carbonate [6].

For controlling scale formation, many methods has been used, such as reducing permeate flux withdrawal during separation process which can reduce the rate of precipitation [15]. This method has drawback, quantity of product cannot be maximum. Other method is antiscalant addition [16]. This method economically applicable in industrial RO membrane system, but not in household system since the procedure and equipment were very complex.

Apart from above, there is one method called intermittent autoflush. The method is mechanical technique which based on automatic degradation of operating pressure in couple of time. In this time feed water will flush the membrane surface and bring out all components which might be concentrated on the membrane surface [18-21]. Intermittent autoflush method did not use chemical agent and automatically worked while separation proceed, also only applicable for low pressure RO membrane. From this point of view intermittent autoflush may be suitable for household RO system. Many inventions related to autoflush system for membrane process such as reverse osmosis system with automatic flushing [18]; compact reverse osmosis system with cold water flush [22]; hydrostatically driven osmotic membrane flush system [23]; while experimental data about the feasibility of intermittent autoflush to prevent CaCO_3 scale formation in household RO system still not available on literature.

The scope of this work is two-fold: first to investigate the trend of flux decline due to scaling in various LSI value with full recycle mode in relatively short runs 6 h. A second objective is to examine the effectiveness of intermittent autoflush method (by varying the interval and duration time) in the same household RO system under identical conditions.

2. EXPERIMENTS

Model Solution

In this project, bicarbonate model solution was used as feed water by mixing a number of CaCl_2 and NaHCO_3 (Merck) in 1L distilled water. The concentration was varying as mentioned in Table 1.

Table 1. Variation model solution concentration

No	CaCl_2 (ppm)	NaHCO_3 (ppm)
1	150	227
2	200	302
3	260	393
4	400	605
5	800	1210

Ca^{2+} content, pH and TDS (total dissolved solid) value of model solution were analyzed by EDTA titration method, pH meter and TDS meter.

Household RO membrane

All experiments were carried out using commercially available spiral wound RO membrane (CSM RE-1812LP). The membrane system was

supported by diaphragm pump, feed water tank and timer as autoflush controller. In the beginning, membrane conditioning was conducted for stabilizing permeate flux in operating condition 6 hours of time; pressure 5 kg/cm² and total recycle mode.

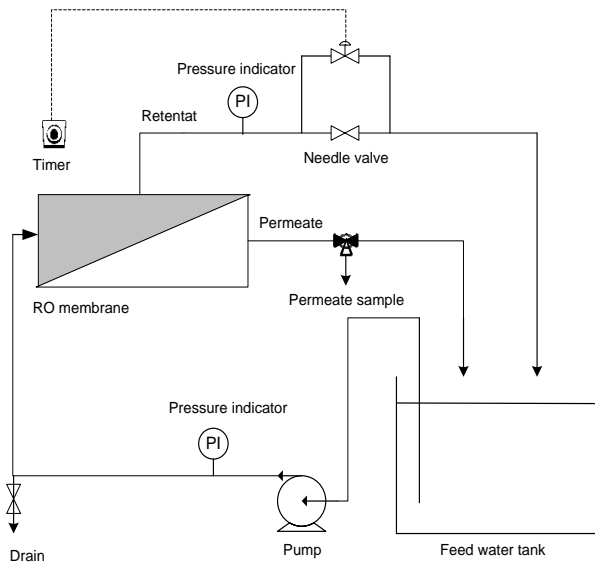


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

Experimental Procedure

The aim of the first experiment is to investigate the trend of flux decline due to scaling in various LSI value. The system was operated without intermittent autoflush method using feed water in various LSI value as mentioned in Table 2. The system also operated in operating condition 6 hours of time; pressure 5 kg/cm² and total recycle mode. Sample of permeate was taken every 20 min, for flux analysis.

Table 2. Run without intermittent autoflush method

No.	LSI	Run without autoflush
1	0	√
2	+0.31	√
3	+0.8	√
4	+1.2	√
5	+1.5	√

The second step of the experiment conducted using intermittent autoflush method. The system was run in the variation of two autoflush parameters i.e. duration and interval which is shown in Table 3. Identical condition and the same analysis method also used in this experiment.

Table 3. Run with intermittent autoflush method

Duration (sec)	Interval (min)	LSI Value			
		0,31	0,8	1,2	1,5
60	5	√	√	√	√
	10	√	√	√	√
	15	√	√	√	√
	20	√	√	√	√
	25	√	√	√	√
	30	√	√	√	√
30	5	√	√	√	√
	10	√	√	√	√
	15	√	√	√	√
	20	√	√	√	√
	25	√	√	√	√
	30	√	√	√	√
15	5	√	√	√	√
	10	√	√	√	√
	15	√	√	√	√
	20	√	√	√	√
	25	√	√	√	√
	30	√	√	√	√

Membrane samples were prepared for microscopic observations by cutting one or more small pieces of the scaled membrane and then attaching them to a bronze mount. Scanning electron microscopy (SEM) observations were made after gold sputtering in a JEOL JSM 6063 unit. X-ray micro analysis (EDS) was performed in an OXFORD LINK ISIS 300 system on samples with carbon coating.

3. RESULT AND DISCUSSION

Flux decline in various LSI value in the system without intermittent autoflush method

Figure 2 present flux measurement for different LSI values. In some experiment a small initial increase of the flux was observed. For LSI = 0 and 0.31, the trend of flux were stable during operation time, a rather small flux decline in the range of 3-6% were observed, apparently due to the membrane conditioning (compaction, etc). The small flux decline in above range was close to 5-8% which the range of the same phenomena shown in other experiments [8].

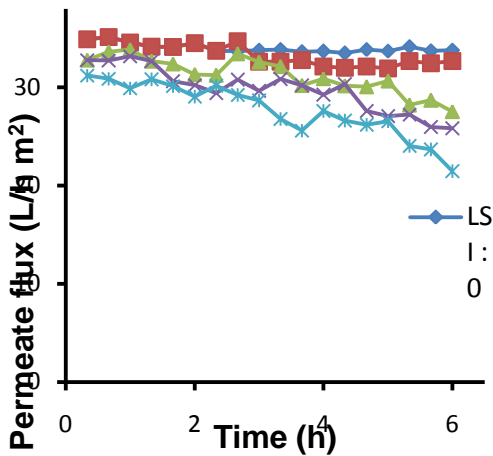


Fig. 2 Permeate flux curves in various LSI value (0-1.5) in experiments without intermittent autoflush method

Figure 2 also shown the significant flux decline in LSI = 0.8; 1.2 and 1.5. Permeate flux of LSI 0.8 was decreased up to 16% and so did the permeate flux of LSI 1.2 and 1.5; both were decreased about 21.23% and 31.28% from initial flux. Under the conditions and for the limited duration of these experiments (6 hours), it was found that onset scaling in the household RO membrane surface occurs between LSI 0.31-0.8.

From Ca^{2+} concentration in the feed water point of view also can be stated the same. Fig. 3 presents the Ca^{2+} concentration measurement in the same experiments with above flux measurement.

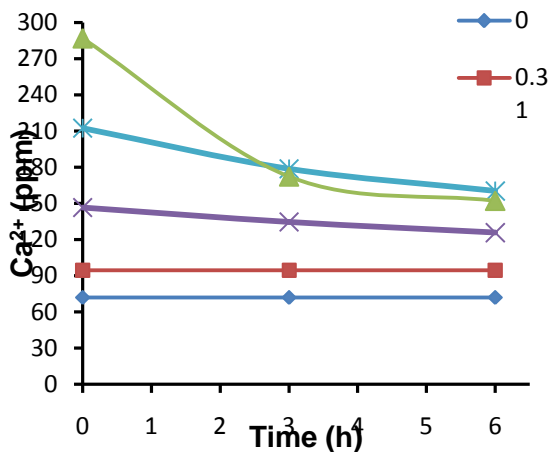


Fig. 3 Ca^{2+} concentration curves in various LSI value (0-1.5) in experiments without intermittent autoflush method

For LSI=0 and 0.31, the Ca^{2+} concentration were same both in the initial and in the end of experiment. In contrast, the Ca^{2+} concentration for LSI=0.8; 1.2; 1.5 were decreased 14% up to 46.9% from initial Ca^{2+} concentration in the feed water. This data were obviously supported the earlier statement that onset scaling in the household RO membrane surface occurs between LSI 0.31-0.8. The decrease of Ca^{2+} concentration indicates that the ions were polarized in the membrane surface to form scale and covering the

membrane surface which lead to reduction of the available filtration area and permeate flux decline.

The scale formation also can be seen by visual observation in the membrane surface. The micro image of the scale was analyzed using analytical scanning electron microscope (SEM).

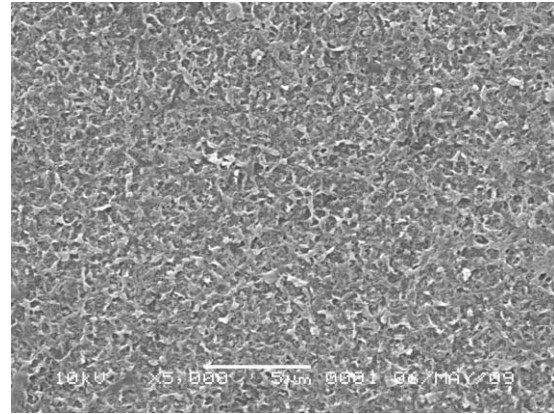


Fig. 4 SEM micrograph membrane surface of polyamide free from scale

Figure 4 present membrane surface of polyamide free from scale. While figure 5 and 6 shown there were scale at the membrane surface in the deposit form, after experiments without intermittent autoflush conducted.

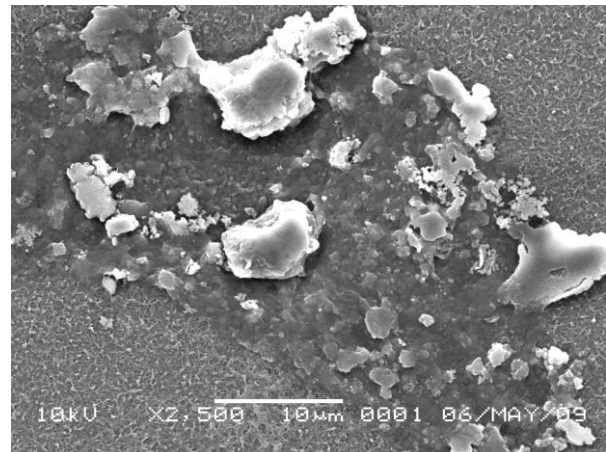


Fig. 5 SEM micrograph of scale in deposit form on the membrane surface laterally

Cake layer scale in the deposit form on the membrane surface was formed due to bulk (homogeneous) crystallization. Bulk (homogeneous) crystallization is one of pathways of scaling mechanism. In this mechanism, crystals formed in the bulk solution sediment on the membrane surface leading to flux decline [10]. The content of scale which is formed on the membrane surface can be analyzed using *energy dispersive X-ray spectrometer* (EDS). Figure 7 shown the scale which is formed in one spot on the membrane surface and the analysis result of scale components at

that zone. EDS analysis shown the peak of Ca which expressed that there are scale in the form of calcium carbonate on the membrane surface.

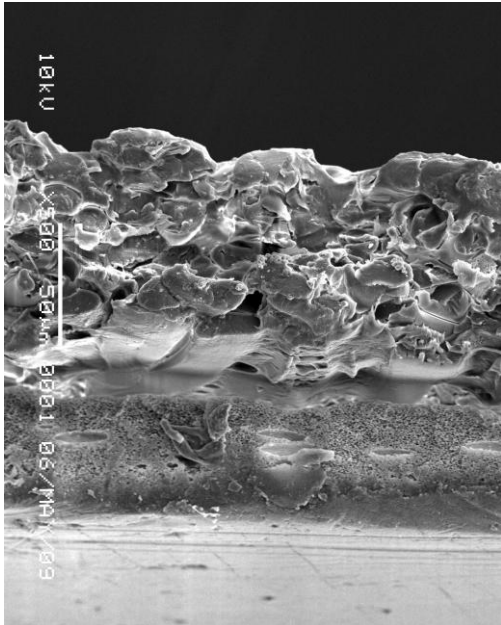


Fig. 6 SEM micrograph of scale in deposit form on the membrane surface in cross section point of view

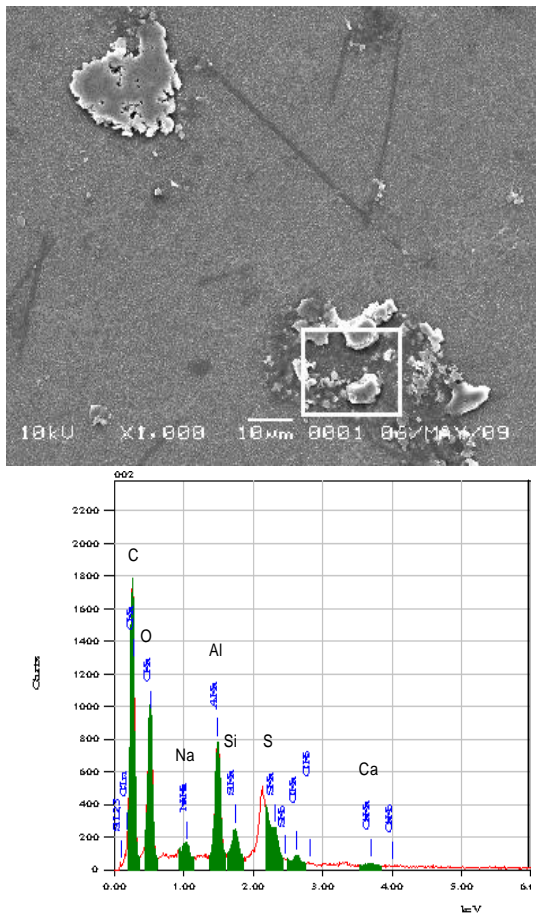


Fig. 7 EDS analysis of scale on the membrane surface

Trend of permeate flux in various interval in the system with intermittent autoflush method

A study was also carried out to assess the scale suppression effectiveness of various intermittent autoflush parameter combinations at the same condition. Result from previous section shown that scaling occurs in the membrane surface at LSI value 0.8-1.5. According to the result, trend of permeate flux in various interval in the system with intermittent autoflush method were observed in the range of LSI value 0.8-1.5. Interval is the time between first autoflush process and the next process. The autoflush duration was set for 60 sec operation time and various intervals in the range of 5-60 min. The assessment was made in terms of monitoring of the permeate flux as well as concentration of Ca^{2+} in the feed water. Judging from the evaluation of permeate flux, intermittent autoflush method in the variation of parameter combination tested in the present work appear to be effective in suppressing calcium carbonate scale formation on the membrane surface.

Figure 8, 9 and 10 present the permeate flux measurement for different autoflush interval at LSI value 0.8-1.5. For LSI=0.8 (Fig.8) and LSI=1.2 (Fig.9), there were two tendency observed in both of permeate flux trend. First was in the interval 5-25 min, the permeate flux relatively stable in 37-38 L/h m². On the other hand, the second tendency was in the interval 30-60min, permeate flux seems decline insignificantly in 34-35 L/h m².

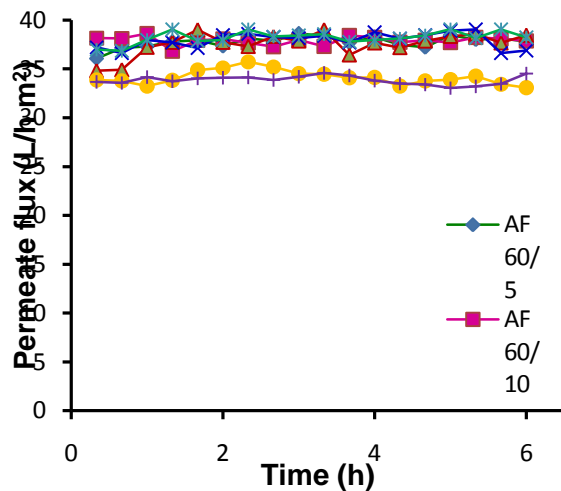


Fig. 8 Permeate flux curves in experiments with intermittent autoflush method; LSI=0.8; 60sec duration time in various interval (5-60min)

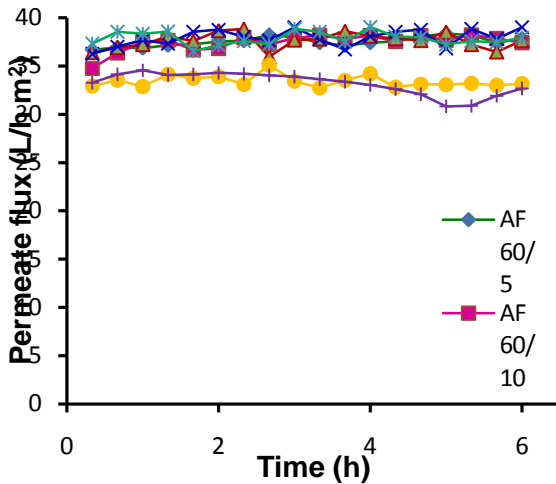


Fig. 9 Permeate flux curves in experiments with intermittent autoflush method; LSI=1.2; 60sec duration time in various interval (5-60min)

Note:

AF = intermittent autoflush parameter combination (duration (sec)/ (interval (min)))

Even all interval time seems to be effective in suppressing calcium carbonate scale formation in both LSI value 0.8 and 1.2, but the monitoring of Ca^{2+} concentration in the feed water during the experiment shown different. Ca^{2+} concentration in both LSI value 0.8 and 1.2 starts decreasing at the interval 30 min for about 10-14%.

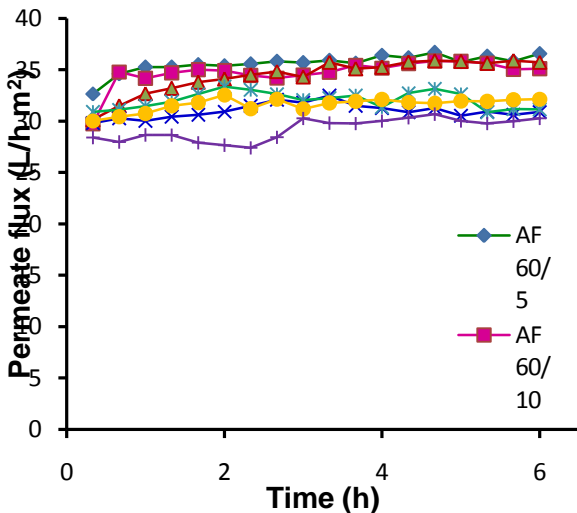


Fig. 10 Permeate flux curves in experiments with intermittent autoflush method; LSI=1.5; 60sec duration time various interval (5-60min)

Figure 10 shown the permeate flux measurement for different autoflush interval (5-60min) at LSI value 1.5. The same tendency observed, First was in the interval 5-15 min, the permeate flux relatively stable in

35-36 L/h m^2 . In contract, the second tendency was in the interval 20-60 min, permeate flux only reach 29-30 L/h m^2 . The monitoring result of Ca^{2+} concentration also shown similar pattern. Ca^{2+} concentration start decreasing at the interval 20 min for about 19%.

The permeate flux decline and decreasing of Ca^{2+} concentration in the feed water in specific time may be related to the rate of polarization concentration that happen in the membrane system and induction time of calcium carbonate. Such as for LSI 0.8 and 1.2 flux decline and Ca^{2+} concentration start decreasing at the time of 30 min operation time and for LSI 1.5 at the time of 20 min operation time. But these relationships need to be observed and prove in the next experiment.

These phenomena indicate that autoflush parameter such as interval was able to stabilizing and improving performance of household reverse osmosis systems at some specific level.

Trend of permeate flux in various duration in the system with intermittent autoflush method

In other experiment which already conducted, conclude that interval and duration of intermittent autoflush method were effected the permeate flux stabilization [19]. But how far the duration influencing the permeate flux still not available in the literature. Duration is the time when autoflush process conducted. The same assessment was made in the terms of monitoring of the permeate flux.

Figure 11, 12 and 13 presents the permeate flux measurement for different autoflush duration (60, 30 and 15sec) at LSI value 0.8; 1.2; 1.5 and interval time 5 min. All curves were showing the similar phenomena.

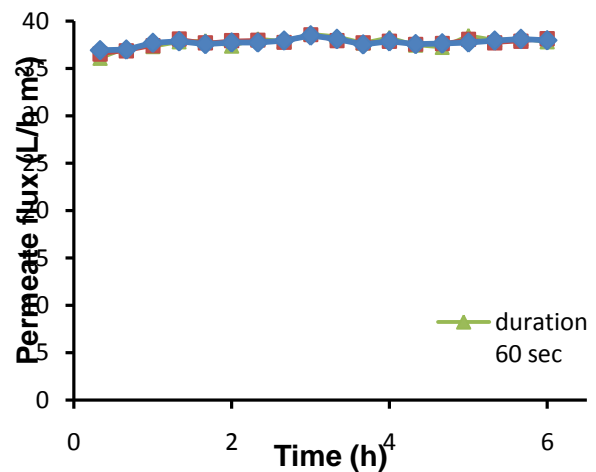


Fig. 11 Permeate flux curves in experiments with intermittent autoflush method; LSI=0.8; 5min interval time in various duration time (60-15 sec)

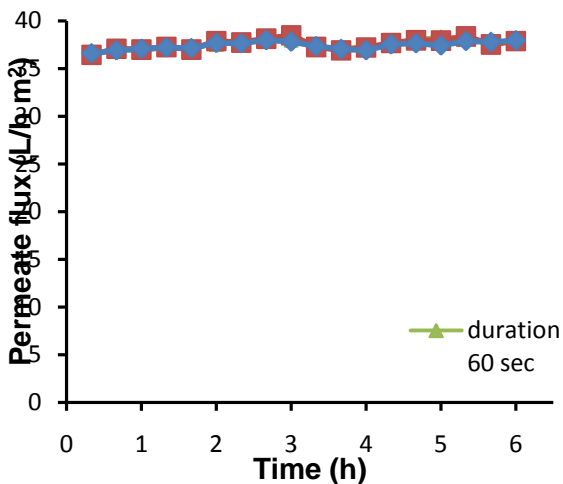


Fig. 12 Permeate flux curves in experiments with intermittent autoflush method; LSI=1.2; 5min interval time in various duration time (60-15 sec)

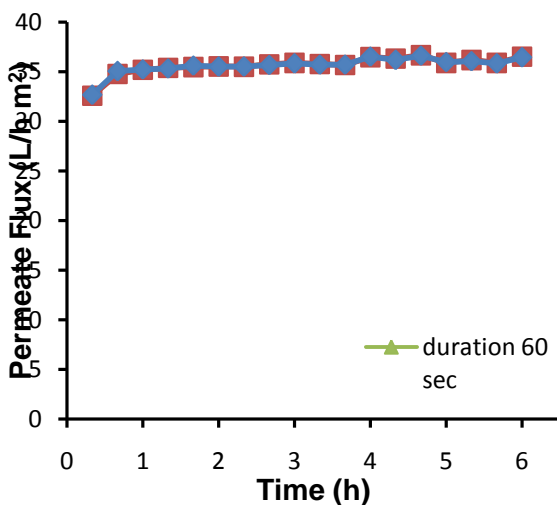


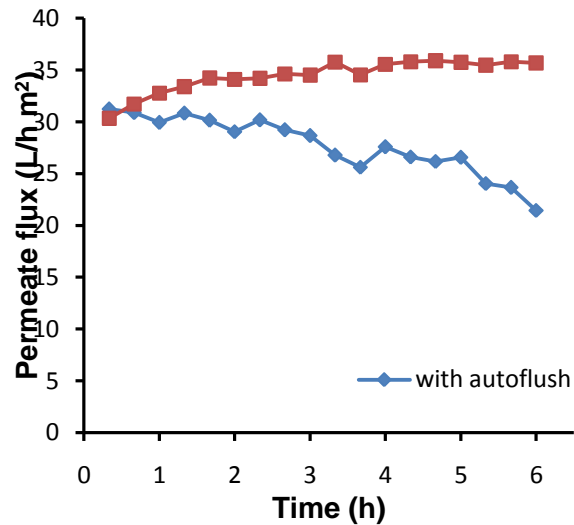
Fig. 13 Permeate flux curves in experiments with intermittent autoflush method; LSI=1.5; 5min interval time in various duration time (60-15 sec)

The experiment which used feed water with LSI value 0.8, permeate flux was in the range of 37-38 L/h m² in duration time 60 sec, 30 sec and also in 15 sec. The same was happen in the experiment which used feed water with LSI value 1.2. For LSI=1.5 permeate flux was around 35-36 L/h m², applied the same for all duration time.

From the experimental result, the flushing process to depolarized concentration in the membrane and replace membrane which full of concentrate solution that lead to scaling with feed water solution completed at duration time 60 sec, 30 sec and even 15 sec. More specifically in this experiment, it can be stated that reduction of 15-45 sec duration time to duration time 60 sec still can stabilizing the permeate flux and not showing the significant influence to the permeate flux.

System with and without intermittent autoflush method

Taking data from previous experiments, the trend of permeate flux curve in the system with and without intermittent autoflush method can be compared as shown in the figure 14.



Gambar 14. Permeate flux curves in experiments with and without intermittent autoflush method; LSI=1.5

Figure 14 definitely supported the statement that intermittent autoflush method is able to stabilizing and improving the performance of household RO membrane system effectively, even in the specific level. Applying intermittent autoflush method in the household RO membrane system have consequence to removed additional feed water that used for flushing process as drain. But this consequence economically saved, since in household RO membrane system operation, permeate and drain level ratio 1:1 maximum [24]. This is also means for producing 1L/min great quality of water, 1L/min drain has to be removed from the system. Additional removal of feed water that used for flushing process only contributes 1% to the drain volume.

Determination of the best autoflush interval for various LSI values

This study was also carried out to determine the best autoflush interval for various LSI values which presented the characteristic of feed water. In the previous discussion already stated that autoflush parameter such as interval was able to stabilizing and improving performance of household reverse osmosis systems at some specific level only.

Data from previous section has shown the best autoflush interval for various LSI values. The data already mentioned in Table 3 and depicted in figure 15

Table 3. The best interval for various LSI values

LSI	best interval (min)
0.31	30

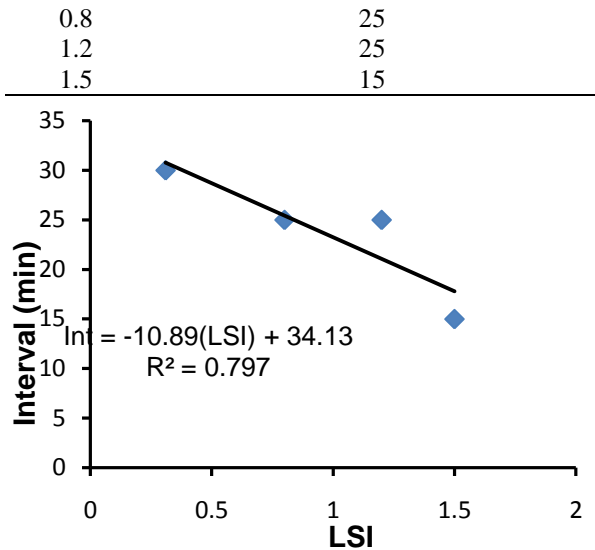


Fig. 15 Interval curves in various LSI values; household RO membrane system 5 kg/cm² operation pressure

In determining the best autoflush interval for various LSI values, the trend line was described in the linear approach. The linear trend line was used basically from hypothesis that there are limitation where on the one specific LSI value, intermittent autoflush method cannot stabilizing and improving the performance of household RO membrane system. But in this experiment critical LSI value not yet determine.

Equation interval (Int) = (-10,899 LSI) + 34,132 can be used to determine the best autoflush interval for various LSI values in household RO membrane system 5 kg/cm² operation pressure application.

4. CONCLUSIONS

CaCO₃ scale formation in the household RO membrane system has been investigated. The permeate flux start to decline and Ca²⁺ concentration start to decrease in between of feed water with LSI value 0.31-0.8, indicates that the ions were polarized in the membrane surface to form scale and covering the membrane surface which lead to reduction of the available filtration area.

Application of intermittent autoflush method in the household RO membrane system also investigated in terms of influence of interval and duration time. Data from experiments show that autoflush parameter such as interval was able to stabilizing and improving performance of household reverse osmosis systems at some specific level. Equation interval (Int) = (-10,899 LSI) + 34,132 can be used to determine the best autoflush interval for various LSI values in household RO membrane system 5 kg/cm² operation pressure application. Other parameter such as duration or the flushing process to depolarized concentration completed at duration time 60 sec, 30 sec and even 15 sec. Or it can be stated that reduction of 15-45 sec duration time to duration time 60 sec still can stabilizing the permeate

flux and not showing the significant influence to the permeate flux.

REFERENCES

- [1] Effendi, H., 2003, *Telaah Kualitas Air Bagi Pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan.*, 3rd edition, Yogyakarta, Kanisius, 11, 44-49.
- [2] Anonym, 2008, Water Resources., www.wikipedia.com, search on November 19th 2008 10:00am
- [3] Daigger, G.T., 2008, New Approaches and Technologies for Wastewater Management., *National Academy of Engineering Publications*, Vol. 38 No.3, www.nae.com, search on November 22th 2008 10:00 am.
- [4] Fisher, A., Reisig, J., Powell, P., Walker, M., 2007, Reverse osmosis (R/O): How it Works., University of Nevada.
- [5] Mustofa, G.M., 2007, The Study of Pretreatment Options for Composite Fouling of Reverse osmosis Membrane Used in Water Treatment and Production. *Master Thesis*, School of Chemical Science and Engineering. University of South Wales.
- [6] Song, L., Hu, J.Y., Ong, S.L., Ng, W.J., Elimelech, M., Wilf, M., 2003, "Performance Limitation of The Full-Scale Reverse osmosis Process.", *Journal of Membrane Science*, Vol 214, 239-244.
- [7] Gloede, M., Melin, T., 2007, "Physical Aspects of Membrane Scaling.", *Desalination*, Vol 224, 71-75.
- [8] Tzotzi, C., Pahiadaki, T., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., Andritsos, N., 2007, "A Study of CaCO₃ Scale Formation and Inhibition in RO and NF Membrane Processes.", *Desalination*, Vol 296, 171-184.
- [9] Chesters, S.P., 2009, "Innovations in the Inhibition and Cleaning of Reverse osmosis Membrane Scaling and Fouling.", *Desalination*, Vol 238, 22-29.
- [10] Oh, H.J., Choung, Y.K., Lee, S., Choi, J.S., Hwang, T.M., Kim, J.H., 2009, "Scale Formation in Reverse osmosis Desalination: Model Development.", *Desalination*, Vol 238, 333-346.
- [11] Wang, Y., 2005. Composite Fouling of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate in Dynamic Seawater Reverse osmosis Unit. *Master Thesis*, School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry. University of New South Wales.
- [12] Singh, R., 2006, *Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology Systems Design and Operations.*, Elsevier Science &

- Technology Books, 1-3, 87-88.
- [13] Drak, A., Glucina, K., Busch, M., Hasson, D., Laîne, J.M., Semiat, R., 2000, "Laboratory Technique for Predicting The Scaling Propensity of RO Feed Waters.", *Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production*, Vol.2, 483-492.
- [14] Stamatakis, E., Stubos, A., Palyvoz, J., Chatzichristos, C., Muller, J., 2005, "An Improved Predictive Correlation for The Induction Time of CaCO₃ Scale Formation during Flow in Porous Media.", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.286, 7-13.
- [15] Sheikholeslami, R., Ong, H.W.K., 2003, "Kinetics and Thermodynamics of Calcium Carbonate and Calcium Sulfate at Salinities up to 1.5 M.", *Desalination*, Vol 157, 217-234.
- [16] Sagle, A., Freeman, B., 2004, *Fundamentals of Membranes for Water Treatment.*, University of Texas at Austin.
- [18] Bray, D.T., 1976, Reverse osmosis System with Automatic Flushing., *US Patent 3959146*.
- [19] Chen, J.P., Kim, S.L., Ting, Y.P., 2003, "Optimization of Membrane Physical and Chemical Cleanig by a Statistically Designed Approach.", *Journal of Membrane Science*, Vol 219, 27-45.
- [20] Shon, H.K., Smith, P.J., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., 2007, "Effect of a Hydrodynamic Cleaning of a Cross-flow membrane System with a Novel Automated Approach.", *Desalination*, Vol 202, 351-360.
- [21] Anonym, 2008, Membrane Cleaning Methods., www.lentech.com, search on November 12th 2008, 10:00 am.
- [22] Mora, H.F., Ohara, R.J., Hills, A., 1992, Compact Reverse osmosis System with Cold Water Flush., *US Patent 5122265*.
- [23] Schoenmeyr, I., 1997, Hydrosticcaly Driven Osmotic Membrane Flush System for a Reverse Osmotic Water Purification System., *US Patent 5658457*.
- [24] Anonym, 2004, MoBetta Pro Series Water Store Skid., www.mobettawater.com., search on March 13th 2009 10:00am.

Aktivasi Bagasse Fly Ash (BFA) untuk Adsorpsi Cu (II) secara Batch dan Kontinyu: Eksperimen dan Pemodelan

Avissa Yunita, Agus Prasetya
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik,
Universitas Gadjah Mada,
Jln. Grafika No. 2, Yogyakarta
Indonesia, 55281
Email: avissaynt@yahoo.com

INTISARI

Bagasse Fly Ash (BFA) merupakan alternatif adsorben untuk memurnikan limbah dari zat-zat pencemar baik berupa zat-zat organik maupun ion logam yang beracun. Selain harganya yang murah, BFA mempunyai surface area dan distribusi pori yang besar. Pada penelitian ini kinerja BFA yang diaktivasi oleh H_2O_2 0,5 N dibandingkan dengan BFA yang tidak diaktivasi untuk adsorpsi ion Cu (II).

Pada penelitian kali ini dilakukan dua metode adsorpsi Cu (II) oleh BFA yaitu batch dan kontinyu. Percobaan secara batch bertujuan untuk mencari kesetimbangan adsorpsi pada berbagai pH untuk BFA non aktivasi dan BFA teraktivasi. Larutan $CuCl_2$ 10, 25, 50, 100, dan 500 ppm sebanyak 100 ml dimasukkan dalam gelas beaker 125 ml kemudian ditambahkan NaOH 1 N ke dalam larutan $CuCl_2$ hingga mencapai pH 6, 7, dan 8. Selanjutnya ke dalam gelas beaker ditambahkan BFA 0,1 gram dan diguncangkan selama 1 jam dalam water bath shaker kemudian didiamkan selama 24 jam untuk mencapai kesetimbangan. Sampel diambil dan dilakukan analisis kandungan Cu^{+2} dalam tiap sampel dengan Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) merek Hitachi 170-50A.

Sedangkan penelitian secara kontinyu bertujuan mencari hubungan kurva breakthrough dengan variasi bulk density untuk BFA non aktivasi dan BFA teraktivasi. Kurva breakthrough diperoleh dari percobaan adsorpsi secara kontinyu menggunakan kolom yang berisi BFA sebagai adsorben. Ketinggian bed yang digunakan adalah 19,5 cm dengan diameter kolom 3,5 cm. Dengan mengetahui kadar air, dapat diketahui berat kering BFA. Volume bed adalah sebesar $187,52 \text{ cm}^3$. Kemudian larutan $CuCl_2$ 25 ppm dialirkan dengan debit 26 ml/menit. Sampel diambil secara periodik setiap satu menit setelah larutan keluar dari lubang pengeluaran, kemudian dilakukan analisis kandungan Cu (II) tiap sampel dengan AAS.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa model kesetimbangan Henry's Like Adsorption Equilibrium paling tepat digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan Cu (II). Konstanta Henry's mencapai maksimum pada pH 6 untuk BFA non aktivasi dan pH 7 untuk BFA teraktivasi. Di samping itu, hasil percobaan kontinyu menunjukkan bahwa bulk density mempengaruhi bentuk kurva breakthrough. Semakin besar bulk density maka slope kurva breakthrough akan semakin kecil sehingga adsorben menjadi tidak cepat jenuh. Hal ini menyebabkan BFA tidak cepat diregenerasi dan kinerja bed semakin baik karena mampu menyerap ion Cu (II) lebih banyak. Model dispersi paling tepat untuk menggambarkan kurva breakthrough adsorpsi Cu (II) pada BFA tidak teraktivasi sedangkan model Thomas paling tepat untuk menggambarkan kurva breakthrough adsorpsi pada BFA teraktivasi.

Kata kunci: adsorpsi, aktivasi, breakthrough, kesetimbangan

PENDAHULUAN

1. Latar belakang dan tinjauan pustaka

Seiring dengan perkembangan zaman, industri-industri juga mengalami perkembangan yang pesat. Namun dengan adanya industri tersebut membawa dampak yang buruk bagi lingkungan yaitu meningkatnya produksi limbah cair yang berbahaya semakin meningkat. Kandungan limbah cair tersebut adalah senyawa logam berat seperti Cr (VI dan III),

Ag (II), Cu (II), Zn (II) dan beberapa senyawa organik. Ion logam berat bersifat karsinogenik dan sangat beracun meskipun berkonsentrasi rendah.

Penghilangan ion logam berat dapat dilakukan dengan *ion exchange*, *solvent extraction*, *reverse osmosis*, *precipitation*, dan adsorpsi (Gupta, 2000).

PT Madukismo adalah salah satu produsen gula yang terdapat di Yogyakarta. Perusahaan ini mengeluarkan ongkos yang cukup banyak untuk pengumpulan, pemindahan dan pembuangan abu sisa

hasil pembakaran. Abu tersebut memiliki nilai jual yang rendah, melimpah, dan biasanya hanya digunakan sebagai *land filler*. BFA dapat dimodifikasi menjadi substituen karbon aktif sebagai penjerap. Menurut Gupta (2000) *modified* BFA dapat digunakan untuk menjerap Zn(II) dan Cu(II) dari larutan. Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan BFA untuk menghilangkan ion Cu(II) dari larutan limbah buatan.

Pada penelitian ini penghilangan ion logam berat dilakukan dengan cara adsorpsi. Adsorpsi adalah suatu metode pemisahan campuran gas atau cairan berdasarkan perbedaan karakteristik kesetimbangan dan kemampuan mendifusi melalui pori-pori media pemisahannya (Scheiweizer, 1979). Bahan padat yang berfungsi sebagai penjerap disebut adsorben, sedangkan bahan atau senyawa yang dijerap disebut adsorbat.

Adsorben yang umum dipakai yaitu material yang tingkat porositasnya tinggi agar dapat dicapai luas permukaan adsorpsi yang besar. Pada penelitian ini adsorben yang dipakai adalah *Bagasse Fly Ash* (BFA) yang merupakan limbah padat PT Madukismo, Yogyakarta. BFA dapat dipakai secara langsung sebagai adsorben atau dapat juga melalui perlakuan kimia dan fisik tertentu sebelum menjadi adsorben, misalnya dengan proses aktivasi.

Diharapkan dari hasil penelitian ini akan didapatkan kurva isoterm pada berbagai pH untuk BFA non aktivasi dan BFA teraktivasi. Sedangkan penelitian kontinyu bertujuan mencari hubungan kurva *breakthrough* pada berbagai *bulk density* untuk BFA non aktivasi dan BFA teraktivasi. Pemanfaatan BFA juga diharapkan dapat mengurangi dampak pencemaran limbah cair yang mengandung ion logam berat dengan biaya operasional yang rendah.

2. Landasan teori

Dalam proses adsorpsi terjadi kesetimbangan antara distribusi konsentrasi di fasa cairan dan di fasa padatan. Kesetimbangan menyatakan hubungan antara konsentrasi solut di fase padatan (q_e) dan konsentrasi solut di fasa cairan (C_e).

2.1 Kesetimbangan adsorpsi

Kesetimbangan dapat dinyatakan dalam berbagai macam persamaan isoterm adsorpsi. Adapun isoterm adsorpsi yang akan diuji adalah:

2.1.1 Henry's Like Adsorption Equilibrium

Menurut Smith (2001) asumsi-asumsi dalam *Henry's Like Adsorption Equilibrium* adalah:

1. Hanya berlangsung mekanisme adsorpsi secara fisis tanpa adanya reaksi kimia
 2. Kisaran konsentrasi larutan antara 10-500 ppm.
- Adapun persamaannya adalah sebagai berikut:

$$q_e = K_H C_e \quad (1)$$

2.1.2 Langmuir Isoterm

Langmuir isoterm mengasumsikan bahwa permukaan pori adsorben bersifat homogen, interaksi antara molekul-molekul yang terserap diabaikan, dan terbentuk monolayer saat adsorpsi maksimal (Do, 1998). Isoterm adsorpsi ini dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut (Aksu, 2004):

$$q_e = \frac{Q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

2.1.3 Freundlich Isoterm

Freundlich isoterm mengasumsikan bahwa permukaan pori adsorben bersifat heterogen dengan distribusi panas adsorpsi yang tidak seragam sepanjang permukaan adsorben. Parameter n biasanya lebih besar dari satu. Semakin besar nilai n ini maka isoterm adsorpsi semakin nonlinier (Do, 1998). Isoterm ini dapat dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut (Aksu, 2004):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

2.2 Adsorpsi dalam kolom adsorpsi

Proses adsorpsi secara kontinyu dapat dilakukan dalam berbagai peralatan, yaitu *fixed bed*, *moving bed*, *rotary bed*, dan *fluidized bed* (Richardson, 2002). Kolom (*fixed bed*) memiliki kelebihan diantaranya sederhana, tidak mahal, dan adsorben hanya sedikit terkikis karena posisinya yang diam di dalam kolom.

Persamaan-persamaan isoterm adsorpsi digunakan untuk memodelkan adsorpsi yang digunakan di dalam kolom. Adapun model-model yang digunakan adalah:

2.2.1 Model Adams-Bohart

Menurut Aksu (2004) asumsi-asumsi yang digunakan dalam model Adams-Bohart adalah:

- a. Untuk waktu yang sangat lama (t mendekati tak hingga), maka nilai q akan mendekati q_{AB} , di mana q_{AB} merupakan konsentrasi jenuh larutan (mg/L) dan q adalah konsentrasi solut dalam adsorben tiap saat (mg/L).

- b. Konsentrasi *effluent* rendah ($C < 0.15 C_o$)

Model Adams-Bohart cocok digunakan untuk $C/C_o < 0.5$ (pada saat awal adsorpsi). Model ini dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\ln \frac{C}{C_o} = k_{AB} C_o t - k_{AB} q_{AB} \frac{Z}{U_o} \quad (4)$$

2.2.2 Model Thomas

Menurut Aksu (2004) asumsi-asumsi yang digunakan dalam model Thomas adalah:

- a. Kecepatan adsorpsi didasarkan pada reaksi order dua.
- b. Tidak ada dispersi ke arah axial
- c. Ada perpindahan massa dalam adsorben

Model Thomas cocok digunakan untuk proses adsorpsi di mana tidak dibatasi difusi eksternal dan

internal. Model ini dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{k_{TH}}{Q} q_o X - \frac{k_{TH}}{Q} C_o V_{eff} \quad (5)$$

2.3.3 Model Dispersi

Menurut Cheng (2002) asumsi-asumsi yang digunakan dalam model dispersi adalah:

- Kecepatan adsorpsi lebih kecil dari kecepatan dispersi konveksi dalam kolom
- Perpindahan massa hanya dikontrol oleh difusi
- Dispersi arah radial diabaikan

Model dispersi dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (6)$$

2.3.4 Model Dispersi Konveksi

Menurut Cheng (2002) asumsi-asumsi yang digunakan dalam model dispersi konveksi adalah:

- Kecepatan adsorpsi lebih kecil dari kecepatan dispersi konveksi dalam kolom
- Perpindahan massa disebabkan oleh difusi dan aliran
- Dispersi arah radial diabaikan
- Adsorpsi diabaikan

Model dispersi konveksi dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (7)$$

PELAKSANAAN PENELITIAN

1. Bahan penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Bagasse Fly Ash (BFA) diperoleh dari PG Madukismo-Yogyakarta. BFA mempunyai komposisi sebagai berikut:

Tabel 1. Komposisi BFA

Senyawa Kimia	Jumlah(% berat)
SiO ₂	49,98
Al ₂ O ₃	2,20
CaO	2,78
MgO	1,645
FeO	1,218
K ₂ O ₃	3,97
karbon	36,5

(Purnomo, dkk., 2006)

Bulk density dari BFA adalah 144,54 kg/m³ dan *specific surface area* dari BFA 675 μm adalah 349 m²/gram (Sugianto, 2006).

Aquadest, larutan H₂O₂ dengan kemurnian 30% berat, dan larutan CuCl₂.2H₂O dengan kemurnian 99% berat yang diperoleh dari Laboratorium Konservasi Energi dan Pencegahan Pencemaran (KEPP), Jurusan Teknik Kimia UGM.

2. Metodologi penelitian

2.1 Persiapan Bahan Baku

Persiapan dilakukan dengan mengayak BFA hingga ukuran < 250 μm dan mencuci BFA dengan *aquadest*. Kemudian dikeringkan dalam oven 110°C selama dua jam.

2.2 Aktivasi BFA dengan H₂O₂

Aktivasi dilakukan dengan merendam BFA sebanyak 50 gram dalam larutan H₂O₂ 0,5 N sebanyak 1000 ml pada suhu kamar lalu didiamkan dalam tempat gelap selama lima jam. Hal ini dilakukan agar H₂O₂ tidak terurai oleh cahaya. BFA dicuci dengan *aquadest* hingga pH 6, lalu dikeringkan dalam oven dengan suhu 110°C selama dua jam.

2.3 Percobaan *batch*

Percobaan ini bertujuan untuk mendapatkan data kesetimbangan adsorpsi. Larutan CuCl₂.2H₂O dengan konsentrasi 10, 25, 50, 100, dan 500 ppm sebanyak 100 ml dimasukkan dalam gelas beaker 125 ml kemudian menambahkan NaOH 1 N ke dalam larutan CuCl₂.2H₂O hingga pH 6, 7, dan 8. Selanjutnya dalam gelas beaker ditambahkan BFA ±0,1 gram dan diguncangkan selama 1 jam, kemudian didiamkan selama 24 jam proses adsorpsi diasumsikan telah setimbang dan sampel diambil. Kemudian sampel dianalisis dengan AAS untuk mengetahui konsentrasi sampel tiap variasi.

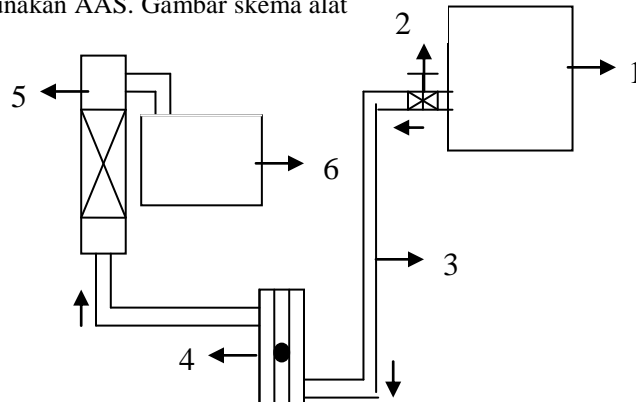
2.4 Percobaan kolom

Percobaan ini bertujuan untuk mendapatkan data kecepatan adsorpsi dan kurva *breakthrough*. Kurva *breakthrough* diperoleh dari percobaan adsorpsi secara kontinyu menggunakan kolom yang berisi BFA sebagai adsorben. Ketinggian *bed* yang digunakan adalah 19,5 cm dengan diameter kolom 3,5 cm. Volume *bed* adalah sebesar 187,52 cm³. *Bulk density* dihitung dengan persamaan:

$$Bulk\ density = \text{berat kering BFA} / \text{volume bed} \quad (8)$$

percobaan kolom ditunjukkan pada gambar 1:

Kemudian larutan $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25 ppm dialirkan dengan menggunakan gaya gravitasi dengan debit 26 ml/menit. Setelah larutan keluar dari lubang pengeluaran, sampel diambil setiap satu menit sekali hingga diperoleh lima sampel. Kemudian masing-masing sampel diukur konsentrasinya dengan menggunakan AAS. Gambar skema alat



Keterangan:

1. Tangki penampung limbah
2. Kran
3. Selang plastik
4. Rotameter
5. Kolom adsorber
6. Effluent

Gambar 1. Rangkaian Alat Percobaan Kolom

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Kesetimbangan adsorpsi

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan didapatkan hubungan antara pengaruh pH, proses aktivasi, dan *bulk density* terhadap adsorpsi ion Cu(II).

1.1 Efek aktivasi terhadap kapasitas adsorpsi

Pengaktifan BFA bertujuan untuk membuka pori-pori yang tertutup ketika bahan dibakar dan untuk mengoksidasi ion-ion pengotor sehingga kapasitas adsorpsi meningkat.

Larutan H_2O_2 yang bersifat oksidator digunakan sebagai larutan pengaktifasi karena diharapkan dapat mengoksidasi senyawa-senyawa organik yang masih menutupi pori-pori BFA mentah. Gupta (2000) menggunakan larutan sebagai larutan pengaktifasi untuk mengoksidasi senyawa organik dan digunakan untuk menjerap logam Cu dan Zn.

Dari percobaan diperoleh bahwa aktivasi mulai berperan pada pH 7. Pada pH < 7 proses aktivasi justru memberikan hasil yang lebih jelek karena dengan adanya proses aktivasi ion H^+ semakin bertambah sehingga ion H^+ yang berlebih tersebut akan berkompetisi dengan ion Cu(II). Hal ini menimbulkan gaya tolak menolak sehingga jumlah ion Cu(II) yang terserap menjadi sedikit.

1.2 Evaluasi adsorpsi isoterm

Pada perhitungan ini digunakan R^2 , dimana R^2 adalah parameter ketepatan model terhadap data percobaan. Model dapat dikatakan cocok dengan data percobaan jika memiliki R^2 mendekati satu.

$$R^2 = 1 - (\text{SSE}/\text{SST}) \tag{9}$$

SSE adalah jumlah kuadrat dari selisih antara q_e terhitung dari persamaan dan q_e data.

$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^n (q_{e\text{terhitung}} - q_{e\text{data}})_i^2 \tag{10}$$

$$\text{SST} = \sum_{i=1}^n (q_{e\text{rata-rata}} - q_{e\text{data}})_i^2 \tag{11}$$

Tabel 2. Parameter Berbagai Model untuk Adsorpsi Cu(II) dengan BFA non Aktivasi

pH	Henry's Like	Freundlich	Langmuir
4	$K_H(\text{L/g BFA}) = 0,6931$	$K_F(\text{L/g BFA}) = 11,4742$ $n = 2,1650$	$K_L(\text{L/g BFA}) = 0,1013$ $Q_0(\text{mg Cu}^{2+}/\text{g BFA}) = 97,0874$
R^2	0,9440	0,8777	0,6300
6	$K_H(\text{L/g BFA}) = 4,1232$	$K_F(\text{L/g BFA}) = 15,5164$ $n = 1,8515$	$K_L(\text{L/g BFA}) = 0,1013$ $Q_0(\text{mg Cu}^{2+}/\text{g BFA}) = 344,8276$

R ²	0,9710	0,8607	0,9769
7	K _H (L/g BFA)= 2,8876	K _F (L/g BFA)= 13,4298 n=1,6798	K _L (L/g BFA)= 0,0254 Q _o (mg Cu ²⁺ /g BFA)= 476,1905
R ²	0,9745	0,8508	0,7095
8	K _H (L/g BFA)= 3,2583	K _F (L/g BFA)= 11,9568 n=1,4599	K _L (L/g BFA)= 0,1453 Q _o (mg Cu ²⁺ /g BFA)= 144,9275
R ²	0,9816	0,8678	0,7236

Tabel 3. Parameter Berbagai Model untuk Adsorpsi Cu(II) dengan BFA Teraktivasi

pH	Henry's Like	Freundlich	Langmuir
4	K _H (L/g BFA)= 0,3549	K _F (L/g BFA)= 5,2258 n=1,9724	K _L (L/g BFA)= 0,0773 Q _o (mg Cu ²⁺ /g BFA)= 60,6060
R ²	0,9468	0,9710	0,5292
6	K _H (L/g BFA)= 2,6434	K _F (L/g BFA)= 9,3082 n=1,9904	K _L (L/g BFA)= 0,0166 Q _o (mg Cu ²⁺ /g BFA)= 500,0000
R ²	0,9835	0,9089	0,6307
7	K _H (L/g BFA)= 6,9127	K _F (L/g BFA)= 16,6000 n=1,2804	K _L (L/g BFA)= 0,1054 Q _o (mg Cu ²⁺ /g BFA)= 232,5581
R ²	0,9863	0,9089	0,6307
8	K _H (L/g BFA)= 3,7374	K _F (L/g BFA)= 14,2692 n=1,4480	K _L (L/g BFA)= 0,0911 Q _o (mg Cu ²⁺ /g BFA)= 212,7660
R ²	0,9822	0,8716	0,8533

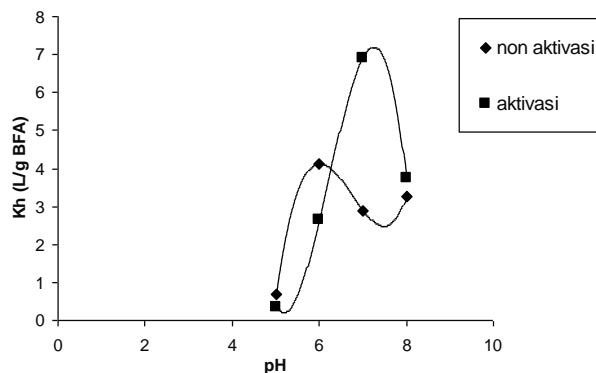
Model Langmuir berasumsi permukaan adsorben seragam, semua molekul teradsorpsi tidak saling berinteraksi, semua molekul teradsorpsi melalui mekanisme yang sama dan terbentuk monolayer saat adsorpsi maksimal (Do, 1998). Tidak terpenuhinya salah satu atau lebih dari asumsi tersebut menjadi faktor penyebab tidak cocoknya model Langmuir pada percobaan ini baik menggunakan BFA aktivasi maupun BFA non aktivasi.

Sedangkan pada percobaan hasil evaluasi parameter dalam persamaan isoterm Freundlich diperoleh nilai 1/n untuk BFA non aktivasi dan BFA aktivasi berturut-turut sebesar 0,5589 dan 0,5978, sehingga pada rentang percobaan yang dilakukan hubungan C_e dengan q_e tidak mendekati linier, maka isoterm Freundlich kurang cocok digunakan dalam percobaan ini.

Dari tabel 2 dan 3 dapat dilihat bahwa data percobaan mendekati linear dan nilai R² untuk *Henry's Like Adsorption Equilibrium* mendekati satu sehingga *Henry's Like Adsorption Equilibrium* lebih cocok dipakai untuk data percobaan. Hal ini disebabkan karena dalam percobaan menggunakan kisaran konsentrasi antara 10-500 ppm dan proses adsorpsi berlangsung secara fisis sehingga bukan

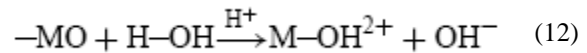
surface chemistry yang berpengaruh melainkan ikatan koordinasi hidrogen atau ikatan Van der Waals yang berpengaruh pada proses adsorpsi. Kedua hal tersebut sesuai dengan asumsi *Henry's Like Adsorption Equilibrium*

1.3 Efek pH terhadap kapasitas adsorpsi

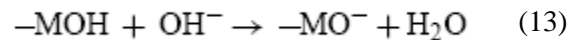


Gambar 2. Pengaruh pH terhadap K_H (L/g BFA)

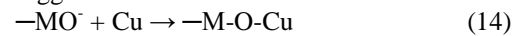
BFA mengandung senyawa oksida silika, alumina, kalsium, magnesium dan besi. Semua oksida tersebut membentuk muatan saat kontak dengan air (Srivastava, 2006). Semua oksida, kecuali silika, memiliki muatan positif pada range pH tersebut karena *zero point charge* (pH zpc) untuk SiO₂, Al₂O₃, dan CaO masing-masing adalah 2,2; 8,5; dan 11,0. Muatan positif yang terbentuk pada oksida pada permukaan BFA pada media asam adalah:



Dari gambar 2 dapat dilihat bahwa nilai K_H untuk BFA non aktivasi paling besar terjadi pada pH 6. Hal ini menunjukkan bahwa muatan yang terbentuk pada permukaan pada pH < 6 tidak cocok untuk adsorpsi metal ion tersebut. Untuk pH < 6, tolakan elektrostatis terjadi antara permukaan bermuatan positif dan ion kation logam. Selain itu, konsentrasi H⁺ yang lebih tinggi dalam larutan berkompetisi dengan Cu(II) untuk adsorpsi, sehingga hasil penyerapan menjadi lebih sedikit.



Muatan negatif yang terbentuk menimbulkan daya tarik-menarik elektrostatis antara ion kation logam dan permukaan BFA, sehingga kapasitas adsorpsi lebih tinggi.

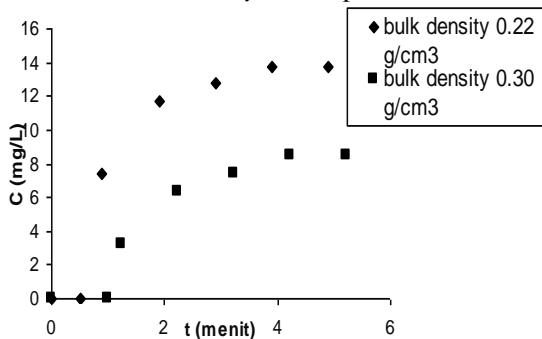


Komponen utama penyusun BFA adalah oksida logam. Oksida ini akan membentuk senyawa Cu(OH)₂ dalam larutan yang mengakibatkan terjadinya disosiasi basa atau asam dan meningkatkan muatan positif atau negatif pada permukaan adsorben. Bila pH awal meningkat, permukaan yang bermuatan positif akan menurun dan permukaan yang bermuatan negatif akan meningkat, seperti berikut :

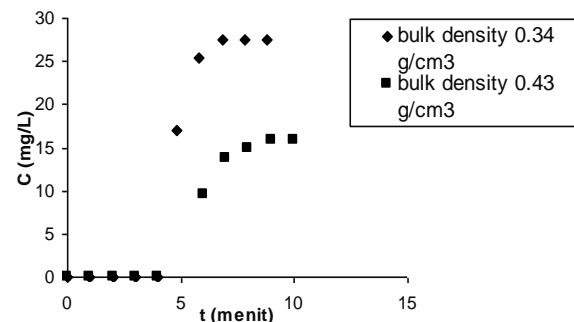
Dari gambar 2 dapat dilihat juga untuk BFA teraktivasi nilai K_H paling besar terjadi pada pH 7. Kapasitas ion Cu(II) yang terjerap paling banyak terjadi pada pH 7. Proses aktivasi menyebabkan pH optimum menjadi lebih tinggi karena dengan adanya proses aktivasi jumlah ion H⁺ semakin bertambah. Kapasitas adsorpsi akan menurun pada pH > 7 karena adanya hidrolisis dan presipitasi Cu yang membentuk Cu(OH)₂ sehingga kapasitas adsorpsi menurun karena banyak ion Cu (II) yang mengendap (Wang,2005).

2. Kurva *breakthrough* dan kinetika adsorpsi pada kolom

2.1 Efek *bulk density* terhadap kurva *breakthrough*



(a) BFA non Aktivasi



(b) BFA Teraktivasi

Gambar 3. Kurva *Breakthrough* untuk BFA non Aktivasi dan Teraktivasi dengan Variasi *Bulk Density*

Bulk density didefinisikan sebagai berat kering BFA per volume *bed*. Dari gambar 3 diperoleh bahwa *bulk density* mempengaruhi kurva *breakthrough*. *Bulk density* yang semakin besar berarti massa BFA yang digunakan semakin besar untuk volume yang sama sehingga rongga kosong menjadi lebih sedikit. Semakin besar *bulk density* maka *slope* kurva *breakthrough* menjadi lebih kecil. Hal ini berarti BFA menjadi tidak cepat jenuh sehingga kinerja kolom adsorpsi semakin baik

karena mampu menyerap ion Cu(II) lebih banyak. Jika *bulk density* semakin kecil maka *slope* kurva *breakthrough* menjadi lebih besar. Hal ini berarti BFA menjadi cepat jenuh sehingga *bed* perlu diregenerasi supaya bisa digunakan kembali.

2.2 Evaluasi kurva *breakthrough*

Evaluasi kurva *breakthrough* menggunakan

pendekatan empat model, yaitu Adams-Bohart, Thomas, model dispersi, dan dispersi konveksi. Persamaan untuk model Adams-Bohart menggunakan persamaan (4), model Thomas menggunakan persamaan (5), model dispersi menggunakan persamaan (6), dan model dispersi konveksi menggunakan persamaan (7).

Model Adams-Bohart, Thomas, dispersi, dan dispersi konveksi diterapkan pada data percobaan

untuk evaluasi kurva *breakthrough*. Model-model ini digunakan untuk menentukan parameter-parameter seperti kapasitas adsorpsi (q_{AB}) dan konstanta kinetik Adams-Bohart (k_{AB}), konstanta kinetik Thomas (k_{TH}) dan konsentrasi solut maksimum (q_0) dari model Thomas, dan dispersi aksial (D) dari model dispersi dan model dispersi konveksi.

Tabel 4. Parameter Berbagai Model untuk Adsorpsi Cu(II) dengan Kolom

BFA	Bulk Density (g/cm ³)	Dispersi Konveksi	Dispersi	Adams-Bohart	Thomas
Non aktivasi	0,34	D(cm ² /s)= 0,7800	D(cm ² /s)= 0,4900	k _{AB} (L/mg/men)= 0,0050 q _{AB} (mg/L)= 33,8975	k _{TH} (ml/men/mg)= 9,5972 q ₀ (mg/g BFA)= 0,0022
		SSE=465,11	SSE=408,07	SSE=2514,56	SSE= 2043,06
	0,43	D(cm ² /s)= 0,4675	D(cm ² /s)= 0,2500	k _{AB} (L/mg/men)= 0,0037 q _{AB} (mg/L)= 64,9648	k _{TH} (ml/men/mg)= 6,5368 q ₀ (mg/g BFA)= 0,0841
		SSE=69,81	SSE=39,83	SSE=238,79	SSE=176,46
Teraktivasi	0,22	D(cm ² /s)= 1,0105	D(cm ² /s)= 0,7725	k _{AB} (L/mg/men)= 0,0046 q _{AB} (mg/L)= 41,9999	k _{TH} (ml/men/mg)= 7,0176 q ₀ (mg/g BFA)= 0,0957
		SSE=123,76	SSE=123,46	SSE=136,53	SSE=133,88
	0,30	D(cm ² /s)= 0,3938	D(cm ² /s)= 0,3150	k _{AB} (L/mg/men)= 0,0032 q _{AB} (mg/L)= 75,5521	k _{TH} (ml/men/mg)= 4,2755 q ₀ (mg/g BFA)= 0,1685
		SSE=80,55	SSE=34,75	SSE=30,77	SSE=29,35

Dari tabel 4 diperoleh bahwa model dispersi memiliki SSE yang lebih kecil dibandingkan dengan model yang lainnya untuk BFA non aktivasi. Pada BFA non aktivasi tidak terjadi perpindahan massa tetapi hanya terjadi dispersi axial. Hal ini dapat dilihat dari nilai q_0 pada model Thomas bernilai sangat kecil. Jika *bulk density* semakin kecil maka nilai D akan semakin besar. Hal ini dikarenakan rongga kosong menjadi lebih banyak untuk *bulk density* yang kecil sehingga *interstitial velocity* lebih kecil dan aliran menjadi laminar sehingga nilai D menjadi lebih besar (Ko, 2003).

Pada BFA teraktivasi lebih cocok digunakan model Thomas karena terjadi perpindahan massa dan terdapat proses adsorpsi. Jika *bulk density* semakin

besar maka kecepatan aliran semakin lambat dan nilai k_{TH} ikut menurun. Hal ini menyebabkan waktu tinggal cairan semakin lama sehingga kapasitas adsorpsi (q_0) meningkat. Demikian juga sebaliknya untuk *bulk density* rendah.

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

1. *Bagasse Fly Ash* cukup efisien dalam proses adsorpsi limbah cair yang mengandung Cu(II).
2. PH optimum untuk proses adsorpsi ini adalah pada pH 6 untuk BFA non aktivasi karena pada tingkat keasaman ini tidak ada intervensi dari

- ion H⁺ maupun OH⁻ yang dapat mengganggu proses adsorpsi. Sedangkan untuk BFA teraktivasi pH optimumnya bergeser pada pH 7.
3. Model kesetimbangan *Henry's Like Adsorption Equilibrium* lebih cocok untuk dipakai dalam perhitungan karena memberikan nilai R² yang mendekati satu.

C	Konsentrasi ion Cu(II) di fase cair tiap waktu, mg/L
C _e	Konsentrasi ion Cu(II) di fase cair saat setimbang, mg/L
C _o	Konsentrasi ion Cu(II) pada cairan masuk, mg/L
D	dispersi axial, cm ² /s
k _{AB}	Konstanta kinetik Adams-Bohart, L/mg/menit
K _F	Konstanta Freundlich adsorption, L/g BFA
K _H	Konstanta Henry adsorption, L/g BFA
K _L	Konstanta Langmuir adsorption, L/g BFA
k _{TH}	Konstanta kinetik Thomas, ml/menit/mg
n	Konstanta Freundlich
q _{AB}	Konsentrasi jenuh, mg/L
Q	Kecepatan alir, ml/menit
q _e	Konsentrasi ion Cu(II) di fase padatan saat setimbang, mg Cu ²⁺ /g BFA
Q _o	Kapasitas adsorpsi, mg/g BFA
R ²	Koefisien determinasi
SSE	Jumlah kuadrat error
SST	Jumlah kuadrat regresi
t	Waktu kontak adsorbat dengan adsorben, menit
U _o	Kecepatan alir <i>effluent</i> , cm/menit
V _{eff}	Volume <i>effluent</i> , cm ³
X	Massa adsorben, g
Z	Ketinggian bed, cm
ε	<i>void fraction</i> dalam bed

4. Pada percobaan kolom dapat disimpulkan bahwa *bulk density* memberikan pengaruh pada kurva *breakthrough*.
5. Model matematis yang cocok untuk data percobaan kurva *breakthrough* adalah model dispersi untuk BFA non aktivasi
6. Sedangkan untuk BFA teraktivasi lebih cocok digunakan model Thomas.

- Aksu, Z., Gonen, F., 2004, "Bisorption of Phenol by Immobilized Activated Sludge in a Continous Packed Bed: Prediction of Breakthrough Curves, Process Biochemistry", 39: 599-613.
- Barrow, G., M., 1979, *Physical Chemistry*, 4th ed., pp. 738-746, McGraw-Hill International Book Company, Tokyo.
- Cheng, T., Jiang, Y., Zhang, Y., Liu, S., 2004, "Prediction Breakthrough Curves for Adsorption on Activated Carbon Fibers in a Fixed Bed", Carbon, 42: 3081-3085.
- Do, D.D., 1998, "Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics", Series on Chemical Engineering, Vol 2, pp. 13-16, Imperial College Press.
- Gupta, V.K., Ali, I., 2000, "Utilisation of Bagasse Fly Ash (a Sugar Industry Waste) for the Removal of Copper and Zinc from Wastewater, Separation and Purification Technology", 18, 131-140.
- Kanwil Perindag DIY, Dinas Perindustrian dan Perdagangan, DIY, Indonesia (1999).
- Ko, D. C. K., Porter, J. F., and Mckay, G., 2003, "Effect of Concentration Dependent Surface Diffusivity on Simultanion of Fixed Bed Sorption Systems", Trans IChemE, 81: 1323-1331.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., Mishra, I. M., 2005, "Adsorption Removal of a Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses", Colloids Surf. A:Physicochem Eng. Aspects, 264: 17-28.
- Purnomo, C. W., Prasetya, A., dan Sugianto, K.I., "The Performance Comparison of Bagasse Fly Ash (BFA) dan Coal Fly Ash (CFA) Utilization for Removal Cr(VI) Ions from Aqueous Solution", Pertemuan Nasional Insinyur Kimia Indonesia Conference Proceedings, BKKPII, Yogyakarta, Indonesia, 2006.
- Richardson, J.F., Harker, J.H., dan Backhurst, J.R., "Particle Technology and Separation Processes" in Coulson dan Richardson's

DAFTAR NOTASI

DAFTAR PUSTAKA

-
- Chemical Engineering, Vol.2, 5th ed., pp. 979-980, Butterworth-Heinemann.
- Scheiwetzer, 1979, *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, pp. 1416-1421, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
- Sediawan, W.B. dan Prasetya, A. ,1997, *Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia*, Penerbit ANDI, Yogyakarta.
- Smith, J.M., Van Ness, H. C., dan Abbott, M. M., 2001, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6ed., pp. 589-590, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
- Sugianto, K.I., 2006, *Adsorpsi Ion Logam Berat Cr(VI) dengan Bagasse Fly Ash secara Batch dari Air Limbah Simulasi*, Laporan Penelitian Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Treyball, R., E., 1984, *Mass Transfer Operation*, pp. 565-567, 641, McGraw-Hill International Book Company, Tokyo.
- Wang, S., Li, H., 2005, "Dye Adsorption on Unburned Carbon: Kinetics and Equilibrium", *J. Hazard. Mater.*, 126: 71-77

PEMODELAN PERPINDAHAN MASSA PADA EKSTRAKSI ASBUTON DENGAN PELARUT KEROSIN

Novi Akbar

Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111

Yulia Rachmawati

Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111

Ali Altway

Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111
Email:alimohad@chem-eng.its.ac.id

Kusno Budhikarjono

Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111

Susianto

Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111
Email:susianto@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Data yang diperoleh dari penelitian ekstraksi asbuton dengan menggunakan pelarut kerosin masih sangat terbatas pada kondisi eksperimen saja sehingga diperlukan penelitian secara teoritis (simulasi) untuk mendapatkan data atau informasi yang lebih komprehensif untuk proses ekstraksi asbuton. Penelitian ini bertujuan mengembangkan model matematis proses ekstraksi asbuton dalam agitated leaching. Model matematis yang dikembangkan dalam penelitian ini didasarkan pada Shrinking Core Model (SCM) dengan pendekatan partikel dianggap berbentuk bola dan dalam kondisi steady state serta proses difusi yang mengontrol proses leaching. Persamaan model diselesaikan secara numerik dengan metode runge-kutta. Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa model yang telah dikembangkan dapat mendeskripsikan hasil eksperimen dengan baik. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa kecepatan ekstraksi tidak banyak dipengaruhi oleh kecepatan putar pengaduk, namun ukuran partikel yang lebih mempengaruhi. Untuk diffusivitas intra partikel (D_e) dalam simulasi ini tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap kecepatan ekstraksi. Sedangkan koefisien perpindahan massa (k_f) dalam simulasi ini cenderung meningkat seiring dengan kenaikan ukuran partikel dan kecepatan putar pengaduk, begitu pula dengan yield yang dihasilkan.

Kata kunci : Asbuton, Ekstraksi, Bitumen, Shrinking Core Model, Yield

Abstract

Data from asbuton extraction research using kerosene solvent are still limited in just experimental data so it needs theoretical research or simulation for getting data or information that more comprehensive for extraction asbuton process. The aim of this research is to develop mathematical model of extraction asbuton process in agitated leaching. Mathematical model developed in this research is based on shrinking core model using assumption that solid particle as a sphere at steady state condition with diffusion process control leaching process. Model equations were solved numerically using Runge-kutta method. The result indicates that model can describe the experiment data very well. The result

from research showed that stirrer speed not much influenced the extraction rate, but the particle size was. For intra-particle diffusivity (D_e) in this simulation not showing a significant effect to extraction rate. While mass transfer coefficient (k_f) in this simulation tends to increase as the particle size and stirrer speed increase. The yield of bitumen also increase at increasing stirrer speed and particle size.

Keyword : Asbuton, extraction, bitumen, shrinking core model, yield

1. Pendahuluan

Berbagai penelitian dikembangkan untuk mendapatkan aspal murni yang dilakukan dengan cara pemisahan (ekstraksi) aspal murni dari asbuton yang selanjutnya dapat digunakan sebagaimana aspal minyak. Penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya adalah secara eksperimen. Salah satunya yaitu dilakukan oleh Affandi (2006), dimana beliau menjabarkan prinsip pembuatan aspal murni (aspal hasil proses ekstraksi asbuton). Penelitian eksperimen ini mempunyai kelemahan yaitu hasil yang diperoleh hanya berlaku pada kondisi eksperimen saja dan bersifat parsial. Sehingga diperlukan penelitian secara teoritis (simulasi) untuk mendapatkan hasil atau informasi yang lebih komprehensif pada proses ekstraksi yang terjadi.

Telah dilakukan beberapa penelitian secara teoritis untuk proses ekstraksi yang sejenis oleh peneliti terdahulu. Beberapa peneliti tersebut antara lain Goto dkk (1996) yang telah melakukan pengembangan *shrinking core model* untuk menggambarkan proses ekstraksi fluida superkritis dengan memperhatikan dan mengabaikan dispersi aksial. Winardi, S, dan Widiyastuti (2005) juga mempelajari simulasi permodelan *Shrinking Core* untuk proses ekstraksi *oleoresin* dari temulawak dengan CO_2 superkritis. Margono (2003), mempelajari model *Shrinking core* untuk mengetahui pengaruhnya terhadap ukuran partikel, panjang ekstraktor, dan difusivitas efektif intrapartikel.

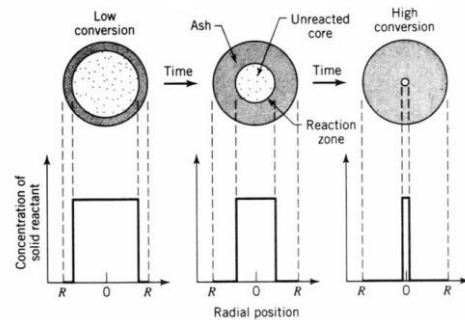
Penelitian eksperimen ini mempunyai kelemahan yaitu hasil yang diperoleh hanya berlaku pada kondisi eksperimen saja dan bersifat parsial. Sehingga diperlukan penelitian secara teoritis (simulasi) untuk mendapatkan hasil atau informasi yang lebih komprehensif pada proses ekstraksi yang terjadi.

Sehingga dari pemodelan ini akan diketahui bagaimana model matematis yang dapat mendeskripsikan proses ekstraksi bitumen dari asbuton di dalam peralatan agitated leaching tank.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan model matematis yang sesuai dari *agitated leaching* pada proses ekstraksi asbuton, sehingga dapat memprediksi besarnya yield bitumen yang terekstrak dari asbuton.

2. Teori Dasar

Proses ekstraksi dari bahan-bahan alami berupa padatan merupakan proses pelepasan zat terlarut dari matriks seluler ke dalam pelarut. Ini merupakan peristiwa perpindahan massa zat terlarut yang terjebak dalam matriks oleh ikatan kimia atau fisika yang harus dilepaskan dan ditransfer ke fluida dengan proses pelarutan (*leaching*). Kemudian zat yang terlarut akan berdifusi melalui pori menuju ke permukaan partikel padat. Akhirnya, zat terlarut bergerak melewati film stagnan disekeliling partikel menuju badan fluida. Seiring dengan lamanya proses ekstraksi tersebut, inti bagian dalam akan mengecil dan terbentuk batas tajam antara bagian dalam (yang belum terekstrak) dan bagian luar (yang telah terekstrak). Fenomena ini dapat digambarkan dengan *Shrinking Core Model*. **Gambar 1** di bawah ini menunjukkan proses dari *shrinking core model*.



Gambar 1. Shrinking core model (Levenspiel, Octave, 1999)

Goto dkk (1996) telah mengembangkan model SCM untuk proses ekstraksi fluida superkritis. Goto memberikan persamaan perubahan konsentrasi minyak dalam fase padat yang setara dengan kecepatan transfer massa zat terlarut melalui film eksternal disekeliling partikel :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{3k_f}{R} [C - C_i(R)] \tag{1}$$

Pada bagian luar core terjadi proses diffusi yang dapat dinyatakan dengan persamaan (2) :

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \tag{2}$$

Nilai rata-rata konsentrasi zat terlarut di dalam partikel, dapat dinyatakan dengan persamaan (3):

$$\frac{\bar{q}}{q_0} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (3)$$

dimana q_0 = kadar zat terlarut mula-mula dalam zat padat.

Dengan kondisi batas :

$$\text{B.C.1 : } r = r_c \text{ pada } C_i = C_{sat} \quad (4)$$

$$\text{B.C.2 : } r = R \text{ pada } \left(D_e \frac{\partial C_i}{\partial r}\right)_{r=R} = k_f [C - C_i(R)] \quad (5)$$

Sedangkan untuk diffusi Fluks pada permukaan luar partikel sama dengan perpindahan massa melalui film eksternal dinyatakan dengan persamaan berikut :

$$\left(D_e \frac{\partial C_i}{\partial r}\right)_{r=R} = k_f [C - C_i(R)] \quad (6)$$

dengan kondisi mula-mula :

$$r_c = R \text{ pada } t = 0 \quad (7)$$

$$C = 0 \text{ pada } t = 0 \quad (8)$$

3. Metodologi

Penelitian ini dilakukan secara teori (simulasi) untuk mengkaji proses ekstraksi bitumen dalam asbuton dengan mengembangkan model matematis yang mendiskripsikan proses ekstraksi padat-cair (*leaching*). Penelitian ini menggunakan *shrinking core model* yang telah dikembangkan oleh Goto, dkk (1996).

Permodelan yang dikembangkan dalam penelitian adalah didasarkan pada model *Shrinking Core Model*. Dalam hal ini dianggap partikel berbentuk bola dan kondisi *steady state* serta proses diffusi yang mengontrol proses ekstraksi.

Pengembangan model matematik terdiri dari neraca massa total di dalam *agitated leaching* dimana akan dilakukan *fitting* dari salah satu parameter yang ada. Model persamaan neraca massa total untuk *agitated leaching* sebagai berikut:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{3k_f}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} [C - C_i(R)] \quad (9)$$

Dan persamaan diffusi dalam partikel dengan anggapan *pseudo steady state*, dinyatakan dengan persamaan di bawah ini :

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (10)$$

Kondisi batas dan awal untuk persamaan di atas ditunjukkan dalam persamaan (3) hingga (6) :

$$r = r_c \text{ pada } C_i = C_{sat} \quad (11)$$

$$r = R \text{ pada } \left(D_e \frac{\partial C_i}{\partial r}\right)_{r=R} = k_f [C - C_i(R)] \quad (12)$$

Kondisi mula-mula :

$$r_c = R \text{ pada } t = 0 \quad (13)$$

$$C = 0 \text{ pada } t = 0 \quad (14)$$

Untuk memperoleh harga $C_i(R)$:

$$r^2 \frac{dC_i}{dr} = K_1 \quad (15)$$

$$C_i = -\frac{K_1}{r} + K_2 \quad (16)$$

Dimana untuk mendapatkan harga K_1 dan K_2 di atas, dapat dicari dengan menggunakan persamaan (3-5) dan (3-6) dengan kondisi awal:

$$r = r_c \rightarrow C_i = C_{sat} \quad (17)$$

Sehingga menjadi :

$$C_{sat} = -\frac{K_1}{r_c} + K_2 \quad (18)$$

Sedangkan pada kondisi $r = R$ menjadi persamaan :

$$\left(D_e \frac{K_1}{R^2}\right)_{r=R} = k_f \left[C - K_2 + \frac{K_1}{R} \right] \quad (19)$$

Setelah diperoleh harga K_1 dan K_2 , maka didapatkan harga $C_i(R)$ yaitu :

$$C_i(R) = -\frac{(C - C_{sat})}{\left[\frac{D_e}{k_f R^2} + \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right] R} + C_{sat} + \frac{(C - C_{sat})}{\left[\frac{D_e}{k_f R^2} + \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right] r_c} \quad (20)$$

Persamaan model diselesaikan secara numerik dengan metode Runga Kutta menggunakan program komputer Matlab versi 6.

4. Hasil dan Pembahasan

Model matematis yang dikembangkan dalam penelitian ini divalidasi dengan data eksperimen ekstraksi asbuton dengan pelarut kerosin yang telah dilakukan oleh Diana dan Indah (2009). Data eksperimen yang digunakan untuk validasi model dalam penelitian ini diperoleh pada kondisi percobaan sebagai berikut :

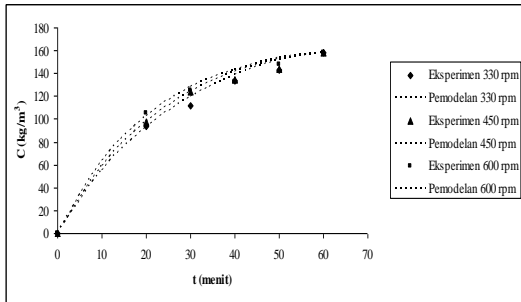
- Ukuran partikel divariasikan -8+18 mesh, -18+20 mesh, dan -20+30 mesh,
- Kecepatan putar pengadukan divariasikan 330 rpm, 450 rpm, dan 600 rpm,
- Ratio solid/liquid : 1 kg/L kerosin.

Gambar 2 menunjukkan komparasi profil konsentrasi bitumen dalam ekstrak dengan waktu ekstraksi untuk ukuran partikel -20+30 mesh pada berbagai kecepatan pengadukan antara data eksperimen dan hasil simulasi. Pada gambar tersebut hasil simulasi menggambarkan secara baik data hasil eksperimen. Hasil ini diperoleh dengan optimasi fitting parameter model yaitu koefisien perpindahan massa (k_f) dan difusivitas intra partikel efektif (D_e) dengan minimasi fungsi error.

Hasil simulasi menunjukkan bahwa difusivitas intra partikel efektif (D_e) tidak berpengaruh secara signifikan pada kecepatan ekstraksi, sehingga dalam penelitian ini digunakan satu harga D_e yaitu 10^{-9} m²/s.

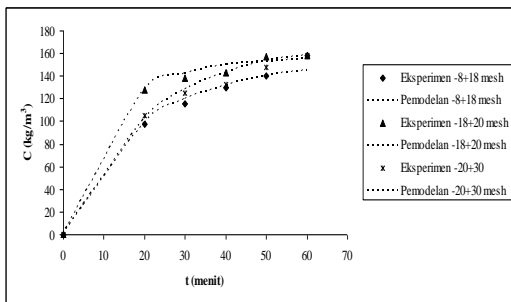
Pada **gambar 2** juga menunjukkan bahwa semakin lamanya waktu ekstraksi dan

semakin besarnya kecepatan putar pengaduk, maka konsentrasi dari bitumen akan semakin besar hingga mendekati konstan. Dari gambar tersebut dapat pula menunjukkan bahwa dengan semakin cepat pengadukan maka proses pencampuran semakin baik sehingga proses perpindahan *solute* ke dalam *solvent* akan semakin baik pula. Namun demikian pada **gambar 2** tersebut nampak bahwa pengaruh kecepatan putar pengaduk tidak terlalu signifikan.



Gambar 2. Konsentrasi bitumen dalam kerosin vs waktu ekstraksi dengan ukuran partikel -20+30 mesh pada berbagai kecepatan putar pengaduk

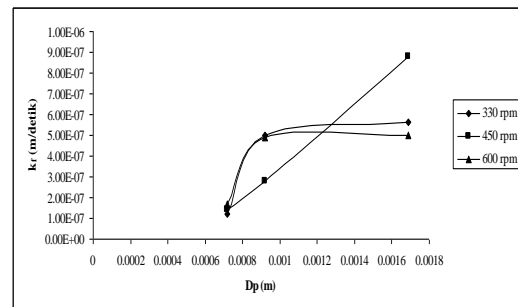
Gambar 3 menunjukkan perbandingan profil konsentrasi bitumen dalam ekstrak dengan waktu ekstraksi untuk kecepatan putar pengaduk 600 rpm pada berbagai ukuran partikel asbuton antara data eksperimen dan hasil simulasi. Pada gambar tersebut nampak bahwa hasil simulasi dapat menggambarkan dengan baik data hasil eksperimen.



Gambar 3. Konsentrasi bitumen dalam kerosin vs waktu ekstraksi dengan kecepatan putar 600 rpm pada berbagai ukuran partikel

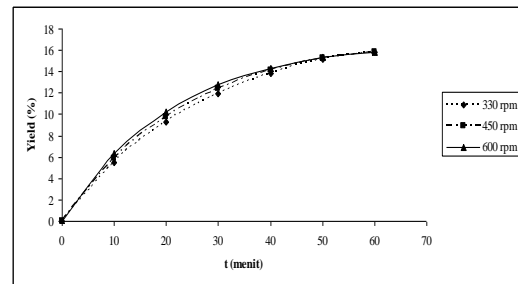
Pada gambar tersebut dapat juga ditunjukkan bahwa semakin lama waktu ekstraksi maka konsentrasi bitumen dalam kerosin akan semakin naik hingga mendekati konstan. Dalam **gambar 3** ini juga dapat dilihat bahwa ukuran partikel memberikan pengaruh cukup signifikan terhadap kecepatan proses ekstraksi. Semakin kecil ukuran partikel semakin cepat proses ekstraksi.

Hasil fitting parameter model dengan data eksperimen yang telah dilakukan oleh Diana dan Indah (2009) dapat diperoleh parameter model yaitu koefisien perpindahan massa (k_f) dan diffusivitas intra partikel efektif (D_e). **Gambar 4** menunjukkan profil koefisien perpindahan massa (k_f) terhadap ukuran partikel (D_p) pada berbagai kecepatan putar pengaduk. Pada gambar tersebut dapat ditunjukkan bahwa koefisien perpindahan massa cenderung meningkat dengan semakin besar ukuran partikel. Hal ini dapat disebabkan oleh slip pada permukaan partikel. Partikel dengan ukuran kecil cenderung bergerak bersama aliran liquida dan untuk partikel berukuran besar cenderung terjadi slip antara liquida dan permukaan partikel padat. Terjadinya slip ini menyebabkan terjadinya turbulensi disekitar permukaan partikel padat sehingga dapat mempercepat perpindahan massa. Dengan demikian semakin besar ukuran partikel koefisien perpindahan massa cenderung semakin meningkat.



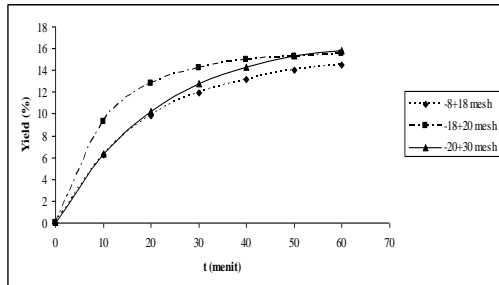
Gambar 4. Pengaruh ukuran diameter partikel terhadap koefisien perpindahan massa (k_f)

Gambar 5 menunjukkan profil *yield* bitumen sebagai fungsi waktu ekstraksi untuk berbagai kecepatan putar pengaduk. Dari gambar tersebut terlihat bahwa *yield* meningkat seiring dengan lamanya waktu ekstraksi. Selain itu terlihat pula bahwa kecepatan putar pengaduk dalam penelitian ini tidak banyak mempengaruhi *yield* yang dihasilkan.



Gambar 5. Yield vs waktu ekstraksi pada ukuran partikel -20+30 mesh

Gambar 6 menunjukkan hubungan antara *yield* dengan waktu ekstraksi pada berbagai ukuran partikel dengan kecepatan putar pengaduk 600 rpm. Dari gambar tersebut terlihat bahwa dengan semakin lamanya waktu ekstraksi dan semakin kecil ukuran partikel maka *yield* akan semakin besar.



Gambar 6. *Yield* vs waktu ekstraksi pada kecepatan putar 600 rpm

5. Kesimpulan

Dari pembahasan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa model yang telah dikembangkan dapat mendeskripsikan eksperimen dengan baik. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa kecepatan ekstraksi tidak banyak dipengaruhi oleh kecepatan putar pengaduk, namun ukuran partikel lebih mempengaruhi kecepatan ekstraksi. Untuk diffusivitas intra partikel (D_e) dalam simulasi ini tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap kecepatan ekstraksi. Sedangkan koefisien perpindahan massa (k_f) dalam simulasi ini cenderung meningkat seiring dengan kenaikan ukuran partikel dan kecepatan putar pengaduk, begitu pula dengan *yield* yang dihasilkan.

Ucapan Terima Kasih

Kami menyampaikan terima kasih sebesar-besarnya kepada Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS yang telah menyediakan segala fasilitas hingga makalah ini dapat terselesaikan.

Daftar Simbol

- C = Konsentrasi zat terlarut dalam badan fluida, kg/m^3
- C_i = Konsentrasi zat terlarut dalam pori, kg/m^3
- C_{sat} = Konsentrasi zat terlarut jenuh, kg/m^3
- D_e = Diffusivitas intra partikel efektif, m^2/s
- D_p = Diameter partikel, m
- k_f = Koefisien transfer massa eksternal, m/s
- q = Konsentrasi zat terlarut dalam fase padatan, kg/m^3
- q_0 = Konsentrasi zat terlarut dalam fase padatan awal, kg/m^3

- R = Jari-jari partikel, m
- r_c = Jari-jari *unleached core*, m
- t = Waktu, detik
- ε = Epsilon

Daftar Pustaka

- [1] Affandi, Furqon, "Hasil Pemurnian Asbuton Lawele Sebagai Bahan Pada Campuran Beraspal Untuk Perkerasan Jalan", Jurnal Jalan-Jembatan, Vol. 23, No.3, September 2006, hal. 6-28.
- [2] Diana dan Indah (2009), "Perpindahan Massa Pada Ekstraksi Asbuton Dengan Pelarut Kerosin", Laporan Skripsi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS.
- [3] Goto. M, Roy. B.C, and Hirose. T, (1996), "Shrinking-Core Leaching Model for Supercritical Fluid Extraction", J. Supercritical Fluid, 9, pp. 128-133, Japan.
- [4] Gbor, Philip K. and C. Q. Jia, (2003), "Critical Evaluation of Coupling Particle Size Distribution With the Shrinking Core Model", J. Chem. Eng., Canada.
- [5] Levenspiel, Octave, (1999), "Chemical Reaction Engineering", 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [6] Purwono, Suryo, dkk., "Koefisien Perpindahan Massa pada Ekstraksi Aspal Buton dari Kabungka dan Bau-Bau dengan Pelarut n-Heksan", Forum Teknik Vol. 29, No.1, Januari 2005, hal. 40-49.
- [7] Winardi. S, dan Widiyastuti (2005), "Ekstraksi Oleoresin dari Temulawak dengan Fluida Karbondioksida Superkritis", Laporan Penelitian Ilmu Dasar Tahun Anggaran 2005.

Dehidrogenasi Isopropil Alkohol untuk Produksi Hidrogen dan Octane Booster

Azis Trianto, Erwan Yonata, Stephanus Adrian, Wahyu Budiman Indraputra dan Yudit Kristanto

Kelompok Keahlian Energi dan Sistem Pemroses Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jln. Ganesha No. 10 Bandung 40132
Email:trianto@che.itb.ac.id

Abstrak

Penggunaan bahan bakar fosil menghasilkan gas-gas rumah kaca yang dapat mengakibatkan global warming. Hidrogen merupakan salah satu bahan bakar alternatif untuk mengatasi masalah ini. Salah satu cara untuk memproduksi hidrogen adalah melalui proses dehidrogenasi isopropil alkohol (IPA). Melalui rute ini, tidak hanya hidrogen yang diproduksi, melainkan juga octane booster, yaitu zat yang apabila ditambahkan dalam suatu bahan bakar cair dapat meningkatkan angka oktan bahan tersebut. Pemasangan membran pada reaktor penghasil gas hidrogen (reaktor membran) dapat digunakan untuk meningkatkan kemurnian dan produktivitas hidrogen. Penelitian ini bertujuan untuk membuktikan bahwa pemasangan membran dapat meningkatkan konversi reaksi melalui pergeseran kesetimbangan. Penelitian ini dibatasi pada reaksi dehidrogenasi IPA pada reaktor unggun diam dan reaktor membran berbasis palladium, dengan menggunakan katalis Cu-Zn. Reaksi ini dilakukan pada rentang temperatur 160 – 220°C, dan rentang laju alir umpan 0,1 – 0,3 mL/menit. Pada reaktor membran digunakan sweep gas berupa gas nitrogen dengan laju alir sebesar 0,75 dan 1,5 kali laju alir umpan. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa penggunaan reaktor membran meningkatkan konversi sebesar 5,31 – 10,64% dan meningkatkan produktivitas 22,04 – 247,67%.

Kata kunci: Dehidrogenasi isopropil alkohol, octane booster, reaktor membran

1. PENGANTAR

1.1. Pendahuluan

Keterbatasan jumlah bahan bakar fosil dan dampak penggunaannya yang merusak lingkungan menuntut segera digunakannya bahan bakar yang berasal dari sumber terbarukan (*renewable sources*), efisien, dan ramah lingkungan. Salah satu alternatif yang memenuhi tuntutan di atas adalah bahan bakar hidrogen yang digunakan untuk menggerakkan *fuel cell*.

Hidrogen dapat diproduksi melalui proses dehidrogenasi isopropil alkohol (IPA) yang juga menghasilkan aseton. IPA merupakan salah satu bahan baku yang dapat disintesa dari sumber terbarukan, seperti biomassa.

Agar dapat digunakan sebagai bahan bakar *fuel cell*, diperlukan hidrogen dengan tingkat kemurnian yang tinggi (> 99%). Hidrogen yang tercemar CO₂ sebanyak 20 ppm hanya akan menghasilkan energi listrik sebesar 1/3 energi listrik yang diberikan hidrogen murni. Hidrogen dengan tingkat kemurnian tinggi juga dibutuhkan dalam industri semikonduktor, oleokimia, dan regenerasi serta aktivasi katalis.

Untuk memurnikan hidrogen, dipilih membran palladium karena memiliki selektivitas yang tinggi dan juga tahan pada temperatur tinggi. Pemisahan dengan

membran dilakukan secara *in situ* dan kontinyu dengan cara dipasangkan pada reaktor (reaktor membran). Keunggulan penggunaan membran reaktor adalah kemampuannya untuk meningkatkan kinerja dengan cara menggeser kesetimbangan reaksi sehingga produktivitasnya meningkat.

1.2. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian yang akan dilakukan adalah:

1. Mengembangkan prototip alat untuk memproduksi hidrogen murni berbasis reaktor membran.
2. Membandingkan unjuk kerja reaktor membran dan reaktor unggun diam.
3. Mempelajari pengaruh kondisi operasi terutama temperatur dan laju alir umpan yang mempengaruhi unjuk kerja reaktor membran.

2. TEORI

2.1. Reaksi dehidrogenasi IPA

Persamaan reaksi dehidrogenasi IPA adalah sebagai berikut:



Reaksi dehidrogenasi IPA dilaksanakan dengan menggunakan katalis Cu karena katalis ini memiliki selektivitas yang tinggi. Reaksi dehidrogenasi IPA merupakan reaksi endotermik dengan entalpi reaksi

sebesar +13,3 kkal/gmol pada temperatur 25°C. Laju reaksi dehidrogenasi IPA dapat diperkirakan berdasarkan persamaan berikut:

$$-r_m = k_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] C_m \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ reaktor.s}} \quad (2)$$

Penggunaan kondisi operasi yang ekstrim untuk meningkatkan konversi, misalnya temperatur yang tinggi tidaklah diinginkan karena tingginya biaya operasi. Untuk mengatasi masalah ini, digunakanlah reaktor membran yang akan dibahas secara lengkap selanjutnya.

2.2. Reaktor Membran

Reaktor membran merupakan integrasi unit pereaksi (reaktor) dan unit pemisahan (membran). Reaktor membran yang digunakan dalam penelitian ini berupa dua pipa konsentris yang terdiri dari *tube* berupa membran palladium dan *shell*. *Sweep gas* berupa gas N₂ digunakan untuk membawa gas hidrogen yang melewati membran keluar dari *shell*. Efek lainnya yang ditimbulkan penggunaan *sweep gas* adalah penurunan tekanan parsial hidrogen di sisi *shell*. Dibandingkan dengan reaktor unggun diam, penggunaan reaktor membran memiliki dua kelebihan utama, yaitu: meningkatkan konversi dan kemurnian produk H₂.

3. PERCOBAAN

3.1. Bahan

Berikut ini adalah bahan-bahan yang digunakan:

1. Larutan IPA dengan komposisi 92,5%-mol IPA dan 7,5%-mol air.
2. Katalis Cu-Zn seberat 2 gram.
3. Gas Nitrogen kemurnian tinggi untuk *sweep gas* dan *purging* katalis.
4. Gas Hidrogen kemurnian tinggi untuk aktivasi katalis.
5. Es untuk mengkondensasi uap campuran produk.

3.2. Alat

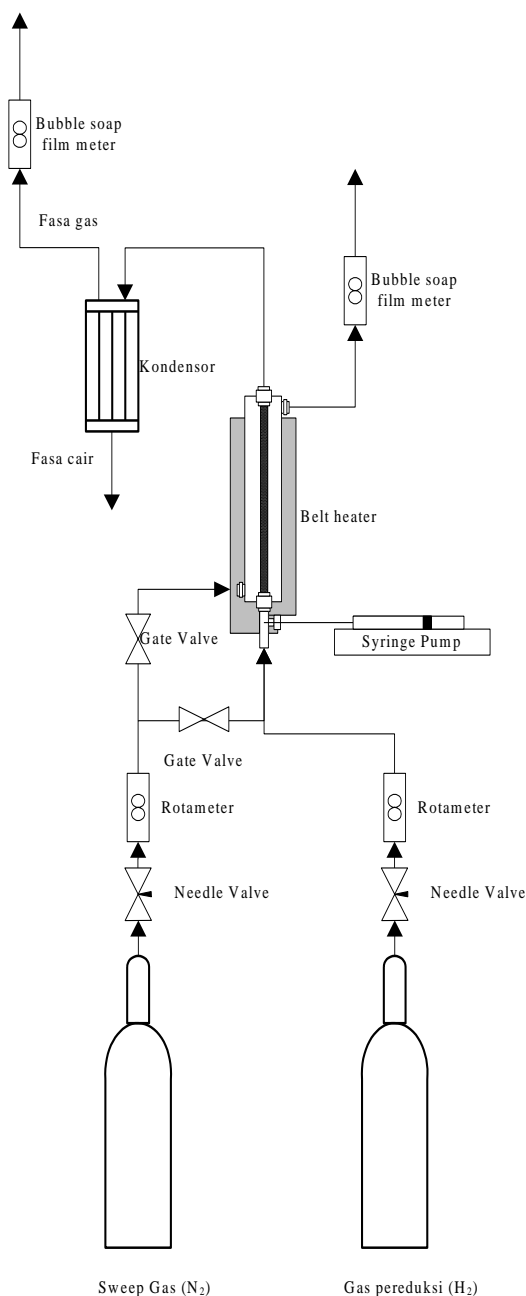
Skema peralatan yang digunakan ditampilkan pada gambar 1.

3.3 Prosedur percobaan

Percobaan ini terbagi menjadi 3 bagian besar yaitu:

1. Aktivasi katalis
Aktivasi ini dilakukan karena katalis yang digunakan masih belum tereduksi. Reduksi perlu dilakukan untuk mengubah CuO pada katalis menjadi fasa metalik Cu yang aktif. Sebelum direduksi, harus dilakukan *purging* terlebih dahulu dengan mengalirkan gas nitrogen dengan laju alir 1 ml/s selama 45 menit.

Setelah itu kurangi laju alir nitrogen menjadi 0,55 ml/s, dan naikan temperatur reaktor sampai 80°C.



Gambar 1. Skema peralatan yang digunakan

Setelah temperatur reaktor mencapai 80°C, alirkan gas hidrogen dengan laju alir 0,55 ml/s. Naikkan lagi temperatur reaktor sampai temperatur reaksi, yaitu 160°C dengan laju sekitar 2°C/menit. Amati terbentuknya air pada keluaran reaktor, karena jika terbentuk uap air, berarti telah terjadi proses reduksi katalis. Jika tidak terbentuk uap air, naikan lagi temperaturnya sampai 180°C.

Setelah 2 jam, naikan laju alir gas hidrogen menjadi 1,1 ml/s, sedangkan gas nitrogennya tetap 0,55 ml/s. Lanjutkan proses reduksi ini selama 4 jam. Setelah itu, tutup aliran gas hidrogen, dan naikan kembali aliran gas nitrogen menjadi 1 ml/s

selama 1 jam. Setelah proses ini, katalis telah tereduksi dan siap untuk digunakan.

2. Dehidrogenasi IPA dalam reaktor unggun diam

Tujuan percobaan ini adalah untuk membandingkan hasil konversi yang didapat dengan percobaan pada reaktor membran. Setelah aktivasi katalis selesai dilakukan, atur temperatur reaktor sesuai dengan temperatur operasi yang diinginkan (160, 190, dan 220°C). Siapkan es dan masukkan ke dalam kondenser. Suntikkan larutan umpan IPA yang telah diketahui komposisinya ke dalam reaktor dengan bantuan *syringe pump*. Atur laju alir IPA ini sesuai dengan variasi yang diinginkan (0,1; 0,2; 0,3 ml/menit). Lakukan percobaan untuk masing-masing variasi selama 1 jam.

Selama percobaan berlangsung, ukur laju alir gas hidrogen yang keluar dari kondensor dengan menggunakan *bubblesoap film meter*. Setelah 1 jam, matikan *syringe pump*, kemudian alirkan nitrogen dengan laju alir 0,55 ml/s. Nitrogen dialirkan untuk membersihkan reaktor dari IPA yang masih tertinggal dan memastikan tidak ada oksigen yang masuk ke dalam reaktor sementara hasil kondensasi diambil.

Ukur berapa volume kondensat yang terbentuk, dan masukkan ke dalam botol kecil dan ditutup dengan *prop* karet. Biarkan nitrogen mengalir selama kurang lebih 10 menit, kemudian mulai lagi percobaan dengan variasi yang berbeda. Kondensat yang terbentuk kemudian dianalisa komposisinya dengan menggunakan *gas chromatography* (GC) jenis TCD dan dengan temperatur kolom 110°C, temperatur *inject* 170°C, temperatur detektor 180°C, dan arus 65 mA

3. Dehidrogenasi IPA dalam reaktor membran

Tujuan percobaan ini adalah untuk membandingkan hasil konversi yang didapat dengan percobaan pada reaktor unggun diam. Setelah aktivasi katalis selesai dilakukan, atur temperatur reaktor sesuai dengan temperatur operasi yang diinginkan (160, 190, dan 220°C). Siapkan es dan masukkan ke dalam kondenser. Kemudian suntikkan larutan umpan IPA yang telah diketahui komposisinya ke dalam reaktor dengan bantuan *syringe pump*. Atur laju alir IPA ini sesuai dengan variasi yang diinginkan (0,1; 0,2; 0,3 ml/menit). Setelah itu alirkan nitrogen pada bagian *shell* reaktor dengan laju alir sebesar 0,75 kali laju alir mol umpan. Lakukan percobaan untuk masing-masing variasi selama 1 jam.

Selama percobaan berlangsung, ukur laju alir gas hidrogen yang keluar dari kondensor dan dari *shell* membran dengan menggunakan *bubblesoap film meter*. Ambil hidrogen yang keluar dari *shell* membran, dan suntikkan ke *gas chromatography*

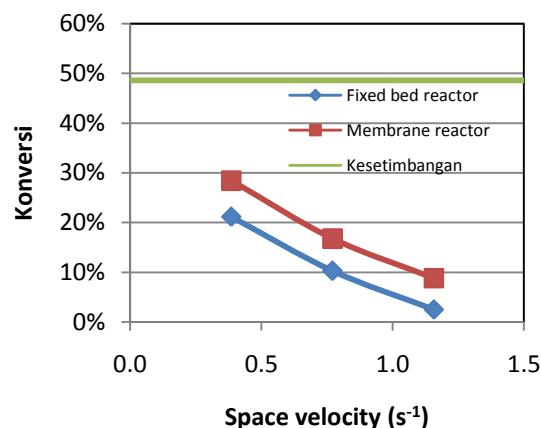
untuk diketahui persen komposisi hidrogen dan nitrogennya. Setelah 1 jam, matikan *syringe pump*, kemudian alirkan nitrogen dengan laju alir 0,55 ml/s ke dalam *tube* reaktor. Nitrogen dialirkan untuk membersihkan reaktor dari IPA yang masih tertinggal dan memastikan tidak ada oksigen yang masuk ke dalam reaktor sementara hasil kondensasi diambil.

Ukur berapa volume kondensat yang terbentuk, dan masukkan ke dalam botol kecil dan ditutup dengan *prop* karet. Biarkan nitrogen mengalir selama kurang lebih 10 menit, kemudian mulai lagi percobaan dengan variasi yang berbeda. Untuk kondensat yang terbentuk, akan dihitung komposisinya kemudian dengan menggunakan bantuan *gas chromatography* jenis TCD dan dengan temperatur kolom 110°C, temperatur *inject* 170°C, temperatur detektor 180°C, dan arus 65 mA.

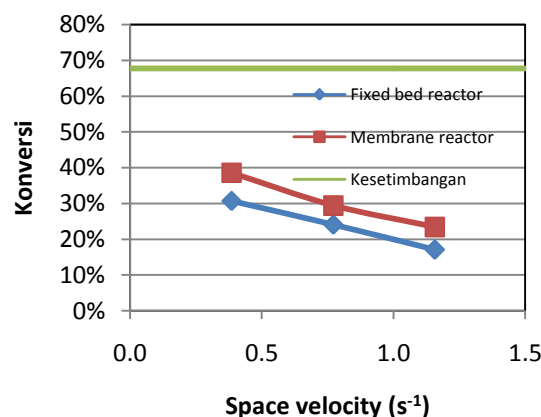
4. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Perbandingan konversi reaksi pada reaktor unggun diam dan reaktor membran

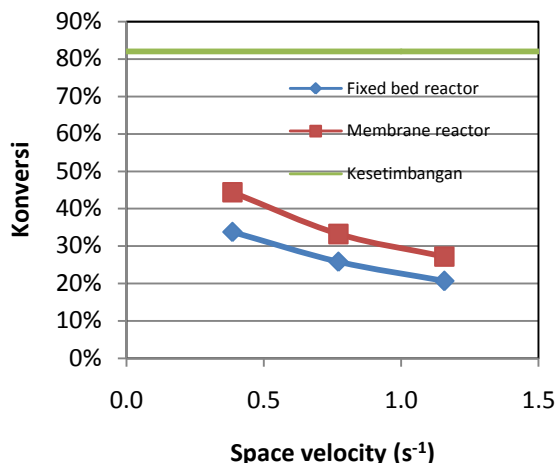
Gambar 2 sampai gambar 4 menunjukkan perbandingan konversi reaksi pada reaktor unggun diam dan reaktor membran.



Gambar 2. Konversi reaksi pada temperatur 160 °C



Gambar 3. Konversi reaksi pada temperatur 190 °C



Gambar 4. Konversi reaksi pada temperatur 220 °C

Dari gambar 2 sampai gambar 4 dapat dilihat bahwa reaksi di dalam reaktor membran selalu menghasilkan konversi reaksi yang lebih tinggi dibandingkan dengan reaksi di dalam reaktor unggun diam. Perbedaan konversi ini bervariasi, mulai dari 5,31% sampai dengan 10,64%. Peningkatan ini disebabkan adanya membran palladium pada reaktor membran yang berfungsi sebagai unit pemisah gas H₂ yang bekerja secara kontinyu. Hidrogen yang terbentuk di sepanjang reaktor berdifusi melewati membran menuju *shell* reaktor dan kemudian terbawa keluar oleh aliran *sweep gas*. Akibat difusi ini, konsentrasi gas H₂ di dalam *tube* reaktor membran menjadi menurun, dan mendorong reaksi untuk mengkonversi lebih banyak lagi IPA menjadi produk gas H₂. Penjelasan secara matematis dapat dilihat dalam persamaan 3.

$$-r_{IPA} = k_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] C_{IPA} - J_H A \quad (3)$$

Di mana:

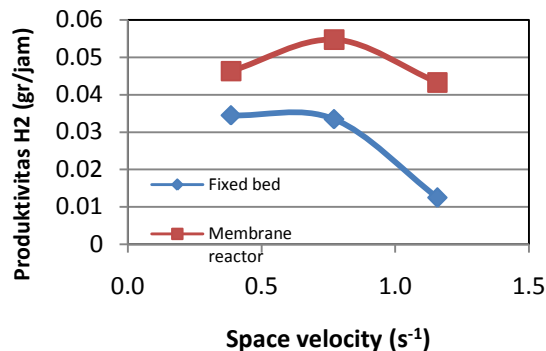
C_{IPA} adalah konsentrasi uap IPA

r_{IPA} adalah laju pengurangan IPA

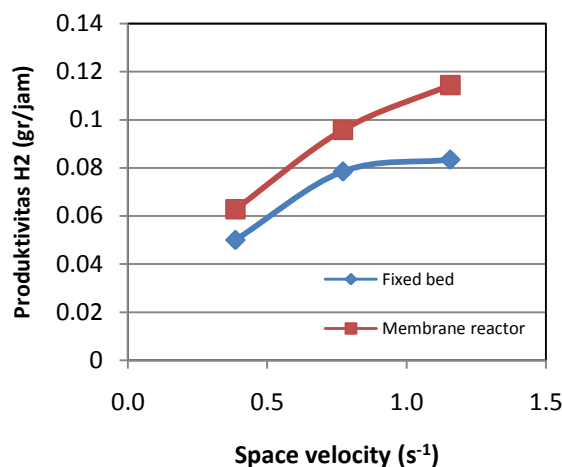
J_H adalah fluks gas H₂ yang melewati membran

4.2. Perbandingan produktivitas H₂ pada reaktor unggun diam dan reaktor membran

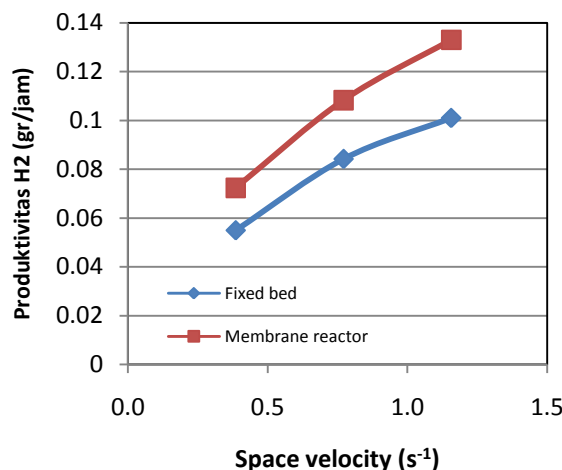
Gambar 5 sampai gambar 7 menunjukkan perbandingan produktivitas H₂ pada reaktor unggun diam dan reaktor membran.



Gambar 5. Produktivitas H₂ pada temperatur 160 °C



Gambar 6. Produktivitas H₂ pada temperatur 190 °C



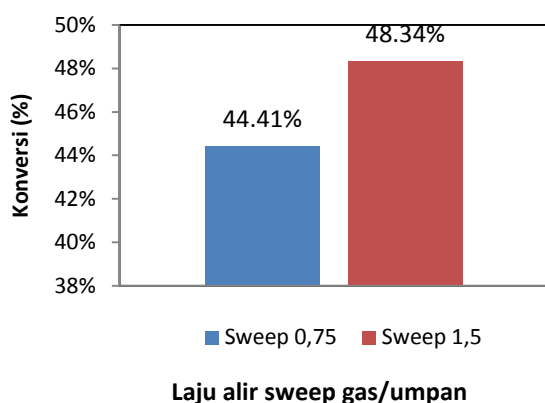
Gambar 7. Produktivitas H₂ pada temperatur 220 °C

Dari gambar 5 sampai gambar 7 dapat dilihat bahwa produktivitas H₂ pada membran reaktor selalu lebih tinggi dari produktivitas H₂ pada membran konvensional. Nilai rata-rata dari peningkatan ini adalah 58%, dengan rentang 22,04% sampai 247,67%. Perbedaan produktivitas H₂ ini disebabkan karena pada *space velocity* yang sama, konversi reaksi pada reaktor membran selalu lebih tinggi daripada *fixed bed reactor*,

sehingga produktivitas H_2 yang dihasilkan juga lebih tinggi.

4.3. Perbandingan konversi reaksi pada reaktor membran dengan variasi sweep gas

Laju alir *sweep gas* yang dipilih adalah 0,75 dan 1,5 kali jumlah mol IPA umpan. Variasi *sweep gas* ini dilakukan pada temperatur 160 °C dan laju alir IPA cair sebesar 0,1 ml/menit. Gambar 8 menunjukkan perbandingan konversi reaksi pada kedua variasi tersebut.



Gambar 8. Konversi reaksi pada variasi laju alir *sweep gas*

Dari gambar di atas, dapat dilihat bahwa pada laju alir *sweep gas* lebih tinggi, dihasilkan konversi reaksi yang lebih tinggi pula. Hal ini dapat dijelaskan dari proses perpindahan gas H_2 melewati membran palladium. Pada laju alir *sweep gas* yang lebih tinggi, tekanan parsial gas H_2 di sisi *shell* menjadi lebih rendah, dan dengan demikian meningkatkan *driving force* perpindahan gas H_2 melewati membran. Penjelasan secara matematis dapat dilihat dari rumus perpindahan gas H_2 melewati membran sebagai berikut:

$$J_H = \frac{\Phi_H}{l} \left[(P_f \cdot x_H)^n - (P_p \cdot y_H)^n \right] \quad (4)$$

Di mana:

$P_f \cdot x_H$ adalah tekanan parsial gas H_2 di dalam *tube*,

$P_p \cdot y_H$ adalah tekanan parsial gas H_2 di dalam *shell*,

J_H adalah fluks gas H_2 yang melewati membran

Dengan nilai $P_p \cdot y_H$ yang lebih rendah, nilai suku yang berada di dalam kurung siku persamaan di atas akan meningkat, yang berdampak pada naiknya fluks gas H_2 yang melewati membran akan meningkat. Peningkatan nilai J_H akan menyebabkan peningkatan jumlah gas H_2 yang melewati membran mengakibatkan penurunan jumlah gas H_2 di dalam *tube* yang kemudian akan mendorong reaksi untuk memproduksi lebih banyak lagi gas H_2 .

4.4. Pengujian Octane Booster Hasil Dehidrogenasi Isopropil Alkohol

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan dan pengujian *octane booster* untuk meningkatkan nilai *octane number* bahan bakar. Aditif yang diujikan sebagai *octane booster* adalah aseton dan isopropil alkohol. Aseton sendiri dapat diperoleh dari hasil dehidrogenasi isopropil alkohol. *Octane booster* dibuat dengan mencampurkan secara langsung aseton dengan isopropil alkohol.

Dalam pengujian nilai RON yang dilakukan di badan Lemigas, dilakukan pengujian premium murni sebagai blanko, dan pengujian premium + campuran aseton-IPA dengan perbandingan volume aseton : IPA = 25% : 75%. Metode pengujian yang dilakukan berdasarkan ASTM D-2699. Dari hasil pengujian didapat nilai *octane number* dari premium sebesar 88,5, sedangkan nilai *octane number* untuk bahan bakar campuran sebesar 90,3.

Berdasarkan dari hasil pengujian di Lemigas, diperoleh informasi bahwa RON aditif campuran aseton-IPA sebesar 112,1. Berdasarkan literatur, nilai RON aditif campuran aseton murni dan IPA murni sebesar 126. Selisih RON yang didapat dari pengujian dan literatur sebesar 13,9. Hal ini mengindikasikan bahwa aditif yang digunakan dalam pengujian tidak murni. Kedua zat tersebut diketahui memiliki sifat higroskopis. Kemungkinan yang dapat diambil, bahwa pengotor dalam zat aditif tersebut adalah air.

5. KESIMPULAN

5.1. Kesimpulan

Kesimpulan yang didapatkan dari penelitian ini adalah:

1. Penggunaan reaktor membran terbukti dapat meningkatkan konversi dengan nilai rata-rata sebesar 7,13%, dengan rentang 5,31% sampai 10,64%.
2. Penggunaan reaktor membran terbukti dapat meningkatkan produktivitas rata-rata sebesar 58% dengan rentang 22,04% sampai 247,67%.
3. Kenaikan produksi hidrogen pada membran reaktor ini disebabkan karena adanya hidrogen yang berdifusi melewati membran palladium ke arah shell reaktor, sehingga menaikkan konversi reaksi.
4. Peningkatan laju alir *sweep gas* dalam penggunaan reaktor membran dapat meningkatkan konversi reaksi karena dengan naiknya *sweep gas* maka tekanan parsial hidrogen di shell reaktor berkurang dan mengakibatkan kenaikan *driving force*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih pada ITB atas bantuan dana penelitiannya melalui Program Riset Kelompok Keahlian ITB 2009

LITERATUR

1. Agustina, D., Gunawan, T., “Sintesa Katalis CuO/Zn/Al₂O₃ Untuk LTSC”, Laporan Penelitian S1 Teknik Kimia, ITB, 2007.
2. Baker, R. W., “*Membrane Technology and Applications*”, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 2004.
3. Gabitto, J., C. Tsouris, “*Hydrogen transport in composite inorganic membranes*”. Journal of Membrane Science, 2007.
4. Gornick, F., P. R. Bossard, “*Issues affecting the reliability of Palladium membrane hydrogen purifiers*”, 1999.
5. Lu, G. Q., et al, “*Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective*”, Journal of Colloid and Interface Science, 2007.
6. Mulder, M., “*Basic Principles of Membrane Technology*”, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, London, 1996.
7. Perry, R. H., D. W. Green, “*Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, McGraw Hill, New York, 1999.
8. Rioux, R. M.; M. A. Vannice, “*Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts*”, Journal of Catalysis, 2002.
9. Shu, J., et al, “*Catalytic palladium-based membrane reactors: a review*, Journal of Chemical Engineering, 1991.
10. Sukariawan, K., E. Daniyanto, “Pengembangan metode estimasi parameter pada proses kimia”, Laporan Penelitian S1 Teknik Kimia, ITB, 2006.
11. Trianto, A., “Pemisahan Hidrogen dengan Membran”, bahan kuliah Intensifikasi Proses, Institut Teknologi Bandung, 2008.
12. Trianto, A., T. Kokugan, “*Method for Improving the Performance of Porous Membrane Reactor*”, Research paper, 2001.
13. Trianto, A., T. Kokugan, W. L. Qiao, “*Isoprpyl Alcohol Dehydrogenation on Modified Porous Membrane*”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001.
14. Turton, R., et al, “*Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*”, Prentice-Hall, 1988.
15. Uemiya, S., et al, “*Separation Purification Technology*”, 2001.
16. Victor, B., dkk, “Pabrik Produksi Octane Booster Dari Hasil Dehidrogenasi Isopropil Alkohol”, Laporan Perancangan Pabrik Kimia, ITB, 2009.

SIMBOL

E _p	: energi aktivasi permeasi [kJ mol ⁻¹]
F _n	: laju alir molar aliran n [mol s ⁻¹]
J _j	: fluks komponen j [mol m ⁻² s ⁻¹]
R	: konstanta universal gas [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
r	: jari-jari membran [m]
T	: temperatur mutlak [K]

PMM

Pengembangan Material dan Membran

PENGARUH PELARUT TERHADAP SWELLING PADA KONTAKTOR MEMBRAN UNTUK PEMISAHAN CO₂ DARI GAS ALAM

Yeni Rahmawati, I Gede wenten*, dan Mubiar P.
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITB
Jl. Ganesha No. 10, Bandung, 40132

Charisma Pringga W.
Laboratorium Proses Hilir, PP-Bioteknologi ITB
Jl. Ganesha No. 10, Bandung, 40132

Abstrak

Fenomena pembasahan membran menjadi permasalahan yang dapat mengurangi kinerja kontaktor membran dalam pemisahan CO₂ dari gas alam. Hambatan perpindahan massa menjadi signifikan karena cairan pelarut mengisi pori membran, selain itu pembasahan dapat merusak morfologi membran. Untuk menghindari hal tersebut, digunakan membran hidrofobik dan tekanan pelarut dijaga agar tidak melebihi tekanan kritis membran. Dalam penelitian ini, pengaruh pelarut dietanolamina (DEA), NaOH dan air terhadap perubahan ukuran pori membran polipropilene karena swelling akan dipelajari. Swelling membran diamati dari hasil analisa permukaan membran menggunakan scanning electron microscope (SEM). Dari hasil analisa diperoleh bahwa struktur dan ukuran pori membran polipropilene mengalami perubahan karena adanya kontak dengan pelarut. Penggunaan pelarut DEA menunjukkan peningkatan ukuran pori lebih seragam di semua pori dan derajat swelling lebih besar dibanding menggunakan pelarut NaOH dan air. Hal ini disebabkan tegangan permukaan DEA lebih kecil sehingga mampu menurunkan hidrofobitas membran.

Kata Kunci: kontaktor membran, pembasahan membran, swelling

Abstract

Wetting phenomena is one of problem which may reduces the performance of membrane contactor during the process of CO₂ removal from natural gases. Mass transfer resistance will increase significantly when the liquid phase enters membrane's pore. In addition, it can also lead to significant membrane morphological damage. In order to avoid the wetting phenomena, hydrophobic membrane is used and liquid pressure should be controlled not over the critical membrane pressure. In this research effect of solvent type, diethanolamine (DEA), sodium hydroxide (NaOH), and water on polypropylene membrane morphological damage was investigated. Membrane swelling was investigated from membrane surface analysis using scanning electron microscope (SEM). From the experimental results, polypropylene membrane structure and pore size change because contact to the absorbents. The pore size and swelling degree was found increase in the used of DEA 30%w more than the used NaOH and water. It is caused by lower surface tension of DEA which lead to lower membrane hydrophobicity.

Keyword: membrane contactor, membrane wetting, swelling

1. Pendahuluan

Kontaktor membran untuk pemisahan CO₂ menjadi alternatif pemisahan yang memberikan kelebihan dibandingkan teknologi kontaktor gas-cair konvensional. Kelebihannya antara lain fleksibilitas, modularitas, tingkat

perpindahan massa yang tinggi dan kemudahan untuk scale-up.

Teknologi kontaktor membran umumnya memanfaatkan membran hidrofobik seperti polipropilene (PP), politetrafluoroetilene (PTFE), dan polivinilidenefluorid (PVDF)

sebagai media pengontak antara fasa gas dan fasa cair tanpa mendispersikan salah satu fasa ke fasa lainnya. Namun, permasalahan pembasahan pori membran oleh cairan pelarut menjadi penghambat komersialisasi teknologi ini. Pembasahan terjadi apabila cairan mengisi pori-pori membran, dan menyebabkan meningkatnya hambatan perpindahan massa membran secara signifikan [4].

Kecenderungan pembasahan dari kombinasi pelarut dan membran ditentukan oleh properti membran (ukuran pori), properti cairan (tegangan permukaan), dan interaksi keduanya (sudut kontak). Cairan dengan tegangan permukaan rendah cenderung membasahi dibanding pelarut yang memiliki tegangan permukaan lebih tinggi [3].

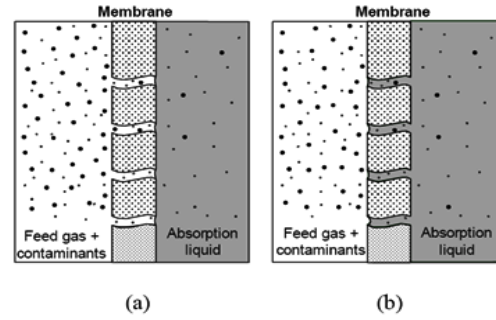
Membran polipropilene merupakan material yang paling banyak digunakan untuk aplikasi kontaktor membran, disamping karena harganya yang relatif murah, material ini juga memiliki ketahanan mekanik dan resistansi terhadap sifat kimia pelarut yang baik [8]. Namun beberapa penelitian menyatakan bahwa membran PP cenderung mengalami pembasahan parsial. R. Wang dkk [11] yang memperoleh hasil bahwa pada beberapa jam pertama fluks CO₂ cenderung menurun sampai akhirnya bernilai konstan. pembasahan yang terjadi pada membran PP akan menyebabkan perubahan morfologi permukaan membran PP. Ukuran pori membran terlihat membesar setelah kontak beberapa lama dengan pelarut [5]

Faktor karakteristik pelarut dan interaksi antara pelarut dengan permukaan membran merupakan penyebab utama terjadinya pembasahan pori. Pelarut yang memiliki tegangan permukaan yang rendah relatif lebih mudah masuk ke dalam pori dan menyebabkan perubahan morfologi membran. Untuk menghindari fenomena ini perlu adanya pemilihan jenis pelarut dan material membran yang sesuai secara seksama.

Pengaruh jenis pelarut terhadap perubahan ukuran pori karena swelling dipelajari dalam penelitian ini. Swelling pori membran diamati dari hasil analisa scanning electron microscope (SEM).

2. Teori Dasar

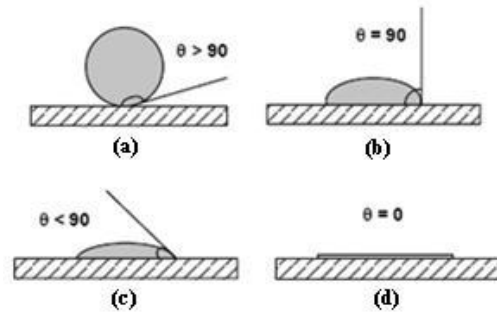
Kecenderungan pembasahan permukaan membran ditentukan oleh morfologi permukaan dan properti cairan. Pembasahan terjadi jika pori-pori membran diisi oleh cairan, seperti pada Gambar 1. Hambatan perpindahan massa pada pori yang berisi gas sangat kecil dan bisa diabaikan. Akan tetapi, jika membran pori diisi oleh cairan, hambatan perpindahan massa menjadi signifikan [4].



Gambar 1. Pembasahan kontaktor membran : (a) tidak terjadi pembasahan ; (b) terjadi pembasahan [3]

Fenomena pembasahan dapat merubah morfologi permukaan membran. Barbe dkk [2] menjelaskan bahwa mekanisme tersebut terjadi karena penetrasi meniskus cairan dalam pori yang berakibat pelebaran ukuran pori besar sementara pori yang berukuran kecil justru menyempit bahkan tertutup. Penyempitan dan penutupan pori akan mengurangi luas perpindahan massa dan juga menghalangi fasa gas untuk mencapai fasa cair.

Pembasahan membran dapat diprediksi dari sudut kontak cairan dengan permukaan polimer.



Gambar 2. Sudut kontak dan pembasahan permukaan [3]

Gambar di atas menunjukkan bahwa semakin sudut kontak, maka kecenderungan pembasahan semakin besar. Cairan yang mempunyai tegangan permukaan yang rendah biasanya membasahi permukaan sebagian besar polimer. Akan tetapi, untuk polimer dengan energi permukaan yang rendah, seperti PTFE dan PP, cairan organik yang mempunyai tegangan permukaan yang rendah memperlihatkan karakteristik tak terbasahi.

Kombinasi pelarut dengan material membran menentukan pembasahan pada membran. Tabel 1 memperlihatkan material membran dan energi permukaannya. Dapat dilihat bahwa PTFE mempunyai energi

permukaan paling rendah, material ini paling tahan terhadap pembasahan.

Tabel 1. Energi Permukaan material polimer [9]

Polymer	Surface energy mN/m
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	19.1
Polytrifluoroethylene	23.9
Polypropylene	30.0
Polyvinylidene fluoride	30.3
Polyethylene	33.2

Untuk membran berpori, tekanan minimum dibutuhkan oleh cairan untuk melakukan penetrasi ke dalam pori. Tekanan *breakthrough* minimum (ΔP) untuk pori silinder ideal diberikan oleh persamaan *Laplace*:

$$\Delta P = -\frac{2\gamma_L \cos \theta}{r_{max}} \dots\dots(1)$$

Tekanan *breakthrough* yang tinggi merupakan kunci untuk aplikasi membran jangka panjang kontakor membran tak terbasahi [3]. Hal ini bisa dicapai melalui penggunaan cairan dengan tegangan permukaan yang tinggi, mengurangi ukuran pori, dan meningkatkan sudut kontak.

Faktor yang juga berpengaruh terhadap pembasahan membran adalah kandungan solut dalam pelarut. Absorben yang terdiri dari air dan solut inorganik, mempunyai tegangan permukaan yang tinggi dan biasanya tidak membasahi membran hidrofobik yang digunakan. Akan tetapi jika cairan mengandung senyawa organik, walaupun dalam konsentrasi yang rendah, tegangan permukaannya akan menurun dengan drastis. Jika konsentrasi senyawa organik melebihi nilai kritiknya, sudut kontak antara cairan dan permukaan membran menjadi turun hingga mencapai kurang dari 90°C. Akibatnya cairan akan membasahi permukaan membran, cairan akan masuk ke dalam pori membran. Konsentrasi komponen organik dimana cairan melakukan penetrasi ke dalam pori membran disebut konsentrasi maksimum (*maximum allowable concentration*) [1].

Ketidaksesuaian antara membran dan pelarut yang dipilih dapat ditunjukkan dari perubahan morfologi, *swelling*, penyusutan (*shrinkage*), dan perubahan warna.

3. Metodologi

Bahan percobaan

Hollow fiber membran polipropilene mikroporous digunakan dalam percobaan ini disediakan oleh Membrana GmbH (Accurel). Pelarut yang digunakan antara lain NaOH (Merck), DEA 99% (BASF) dan air Untuk karakteristik membran hidrofobik polipropilene dapat dilihat di Tabel 2.

Tabel 2. Data karakteristik membran polipropilene

Parameter	
Ketebalan (µm)	200
Porositas (%)	~80
Diameter dalam (µm)	600

Perendaman membran

Pelarut DEA dengan konsentrasi 30% berat diperoleh dari penimbangan bersama dengan air, untuk NaOH menggunakan konsentrasi 0,5 M.

Hollow fiber polipropilene sepanjang 60 mm sebanyak 5 buah direndam ke dalam masing-masing pelarut dengan waktu perendaman selama 18 jam. Setelah periode perendaman, fiber dikeluarkan dan dicuci dengan air dan selanjutnya di keringkan menggunakan oven 40°C.

Analisa scanning electron microscope (SEM)

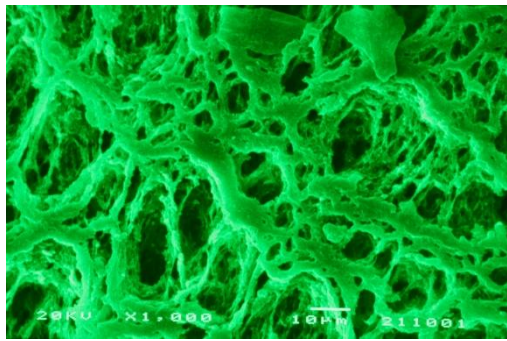
Hollow fiber polipropilene hasil perendaman selanjutnya dilapisi dengan emas (*coating*) menggunakan Jeol JFC-1100E ion sputter, untuk morfologi sampel tersebut di amati dengan Jeol JSM-T330A *scanning microscope*.

Analisa SEM ini digunakan untuk mengetahui perubahan ukuran pori karena *swelling* dari pori membran hollow fiber awal dan setelah perendaman pada berbagai pelarut. Ukuran pori ditentukan dari analisa image. Selain itu, derajat *swelling* dapat diperoleh dari perubahan ukuran pori menggunakan persamaan [5]:

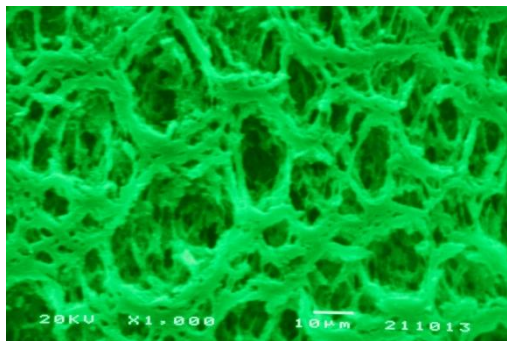
$$\% \text{ swelling} = \frac{(d_2 - d_1)}{d_1} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

4. Hasil dan Pembahasan

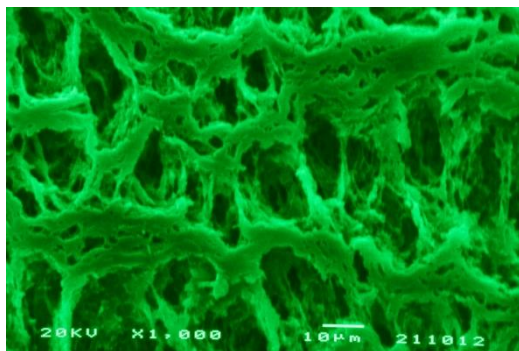
Hasil analisa SEM pada permukaan luar membran hollow fiber polipropilene sebelum dan sesudah kontak dengan pelarut selama 18 jam ditunjukkan dalam Gambar 3.



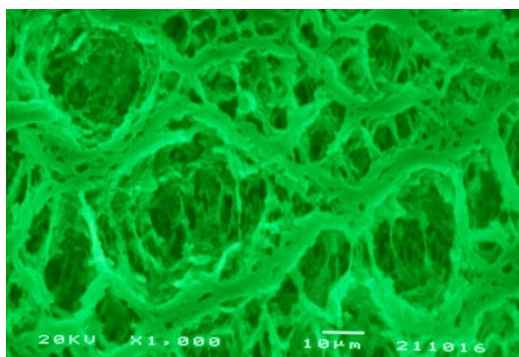
(a)



(b)



(c)

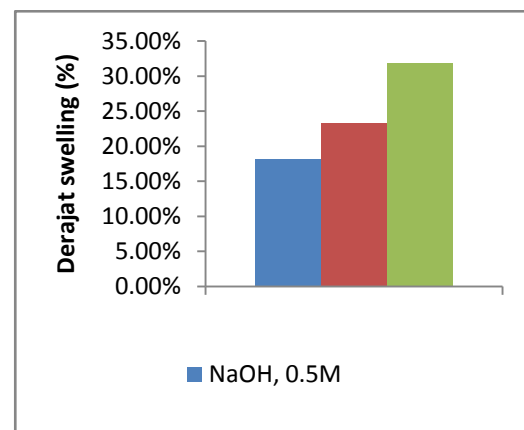


(d)

Gambar 3. Hasil SEM dari membran hollow fiber polipropilene dengan perendaman pelarut (perbesaran 1000x): a) tanpa perendaman, b) DEA 30%berat, c) NaOH 0,5 M, d) air

Gambar 3 menunjukkan pengaruh kontak antara pelarut dan membran polipropilene selama 18 jam. Hasil analisa terlihat terjadi perubahan ukuran pori membran dari membran awal. Ukuran pori mengalami peningkatan secara seragam pada Gambar 3(b) yang menggunakan pelarut DEA 30% berat, sedangkan untuk pelarut NaOH dan air di Gambar 3(c) dan (d) juga menunjukkan kenaikan ukuran pori, namun hanya pori tertentu saja.

Peristiwa *swelling* pori membran dapat diakibatkan karena adanya kontak antara material membran dengan pelarut yang digunakan. Kamo dkk. [5] melaporkan penelitian yang sama untuk membran polietilen yang direndam dalam pelarut selama 30 menit dan dikeringkan 40°C. Mereka menjelaskan bahwa perubahan bentuk/ deformasi dari mikro fibril dapat disebabkan oleh gaya interfasial diantara kedua mikro fibril yang berdekatan tersebut. Selanjutnya Barbe dkk [2] juga menjelaskan deformasi yang terjadi pada membran polipropilen yang dikontakkan dengan air selama 72 jam. Mereka menghubungkan meniskus air ke dalam pori sebagai alasan peningkatan ukuran pori. Mekanisme meniskus air ke dalam pori membran sulit dijelaskan untuk pelarut DEA dan NaOH tanpa mengetahui sudut kontaknya dengan membran.



Gambar 4. Perbandingan derajat swelling pori membran pada berbagai pelarut

Peningkatan ukuran pori membran dapat dihitung menggunakan pers. (2), untuk menentukan derajat *swelling* dapat dilihat pada Gambar 4. Hasil menunjukkan bahwa DEA 30% berpengaruh paling besar dibanding pelarut lain. Hal ini ditunjang dengan data tegangan permukaan yang dimiliki masing-masing pelarut. Pelarut DEA 30% memiliki

harga tegangan permukaan lebih kecil dibanding kedua pelarut lain seperti terlihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Data tegangan permukaan pelarut

Pelarut	Tegangan permukaan (mN/m)
Air	71,2
NaOH 0,5 M	73,2
DEA 30% berat	61,8

Semakin rendahnya tegangan permukaan menyebabkan menurunnya *breakthrough pressure* sesuai dengan persamaan (1), dengan kata lain cairan lebih mudah untuk masuk ke dalam pori. Selain itu, adanya komponen inorganik (NaOH) menyebabkan tegangan permukaan lebih tinggi dan cenderung untuk tidak membasahi membran.

5. Kesimpulan

Pengaruh pelarut DEA 30% berat menunjukkan peningkatan ukuran pori seragam di semua pori dan harga derajat *swelling* paling besar yaitu 31,8 % dibanding NaOH dan air yang berturut-turut 23,3 dan 18,14 %. Hal ini juga ditunjukkan dengan harga tegangan permukaan yang dimiliki masing-masing pelarut. Tegangan permukaan lebih rendah menunjukkan bahwa kemungkinan pembasahan pada membran polipropilen dapat terjadi. Pembasahan ini dapat menyebabkan penurunan kinerja kontaktor membran untuk pemisahan CO₂.

Ucapan Terima Kasih

1. Beasiswa program IMHERE-ITS
2. Dana penelitian Program Hibah Kompetitif Penelitian Sesuai Prioritas Nasional Batch I-Dikti tahun 2009

Daftar Simbol

γ	= tegangan permukaan (mN/m)
ΔP	= tekanan kritis membran, Bar
θ	= sudut kontak
d_1	= diameter pori rata-rata sebelum perendaman, μm
d_2	= diameter pori rata-rata setelah perendaman, μm
r	= jari-jari pori, μm

Daftar Pustaka

1. A.C.M. Franken, J.A.M. Nolten, M.H.V. Mulder, D. Bargeman, C.A. Smolders, (1987), "Wetting Criteria for The

- Application of Membrane Distillation", *J. Membrane Science*, 33, hal. 315-328.
2. A.M. Barbe, P.A. Hogan, R.A. Johnson, (2000), "Surface Morphology Changes During Initial Usage of Hydrophobic, Microporous Polypropylene Membranes", *J. Membrane science*, 172, 149.
3. Dindore, V.Y., D.W.F. Brillman, F.H. Guezebroek, G.F. Versteeg, (2004), "Membrane-Solvent Selection For CO₂ Removal Using Membrane Gas-Liquid Contactor", *Separation Purification Technology*, 40, hal. 133 – 145.
4. H. Kreulen, C.A. Smolders, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij, (1993), "Determination of Mass Transfer Rates in Wetted and Non Wetted Microporous Membranes", *Chem. Eng. Sci.*, 48, hal. 2093-2102.
5. J. Kamo, T. Hirai, K. Kamada, (1992), "Solvent Induced Morphological Change of Microporous Hollow Fiber Membranes", *J. Membrane Science*, 70, 217.
6. J.L. Li, B.H. Chen (2005), "Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors", *Sep. Purif. Technol.* 41, hal. 109–122.
7. Kim, Y., Yang, S. (2000), "Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents", *Separation and Purification Technology*, 21, hal. 101-109.
8. Kumar, P. S., (2002), "Development and design of membrane gas absorption processes", *Ph.D. Thesis*, University of Twente, Netherlands.
9. Mulder, M. (1996), "*Basic Principles of Membrane Technology*", Edisi 2, Dordrecht: Kluwer Academic.
10. R. Wang, D.F. Li, C. Zhou, M. Liu, D.T. Liang, (2004), "Impact of DEA Solutions With and Without CO₂ Loading on Porous Polypropylene Membranes Intended For Use As Contactors", *J. of Membrane Science*, 229, hal. 147-157.
11. Wang, R., H.Y. Zhang, P.H.M. Feron, D.T. Liang, (2005), "Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors", *Separation and Purification Technology*, 46, hal. 33–40.

PREPARATION OF POROUS HYALURONIC ACID PARTICLE WITH OUTER DIAMETER- AND PORE SIZE- CONTROLLABLE USING TEMPLATE-DRIVEN SELF-ASSEMBLY TECHNIQUE VIA SPRAY ROUTES

Asep Bayu Dani Nandiyanto¹, Widiyastuti^{2*}, Ferry Iskandar¹, and Kikuo Okuyama¹

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Hiroshima University
1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Sukolilo, Surabaya 60111. Telp : +62 31 5946240. Fax : +62 31 5999282. Email : widi@chem-eng.its.ac.id

Abstract

Hyaluronic acid (HA) porous particles with controllable pore size (from 100 to 300 nm) and outer diameter were successfully prepared using a colloidal templating and spray-drying method. HA powder and polystyrene latex (PSL) particles, which were used as the precursor and templating agent, respectively, were mixed in aqueous solution and spray-dried using a two-fluid nozzle system. During spray process, solvent was evaporated and HA/PSL composite particle was produced. The system was completed within several second using heated air (120 C) as a carrier gas. Then, the prepared particle were collected and washed with an organic solvent to dissolve the PSL template, which producing HA porous particle in the final product. The result showed the pore size and particle diameter of the resulting particles were easily controlled by changing PS template size and initial precursor concentration, respectively. The calculation result confirmed that porosity of the prepared particle could be controlled by the presence of porous structure in the particle

Keyword : Hyaluronic acid, Etching, Aerodynamic diameter, Spray drying method, Particle pores

1. Introduction

Recently, production of both powder and solution formulations of pharmaceuticals has received considerable interest, as these agents have wide applicability in administration of drugs parenterally and by aerosol inhalation [1]. Recently developed methods of drug preparation, especially those used to produce powder formulations, such as mechanical milling, precipitation, lyophilization, spray freeze drying, spray drying, and emulsion-based methods, are widely used [2-4]. Under specific conditions, it is possible to control particle size within the desired range using these methods. However, there are significant difficulties associated with the above methods, as follows: particle size distribution [2]; inadequate powder dispersibility [3]; insufficient process control; contamination; high cost [5]; problems resulting from excessive heat production; complexity of the process; loss

of chemical activity; [6] and, problems associated with scaling-up the process [4].

Oral and intravenous injections are the most common methods of conventional drug delivery. However these conventional methods often require frequent administration of the drug, resulting in poor patient compliance due to the inconvenient and/or painful injections [1]. A very promising alternative method of drug delivery is inhalation of the dispersed drug as an aerosol.

Aerosol inhalation has attracted the interest of many researchers because of the potential advantages associated with the method as follows: low risk to the patient; more rapid absorption of the drug compared with conventional injections [7]; convenience; and, ability to administer drugs that cannot be given orally [1]. Many drugs and drug-fillers, including insulin [8], lactose [9], albumin [10], hyaluronic

acid [11], etc., have been successfully administered via aerosol inhalation.

Hyaluronic acid (HA), which is a biopolymer and member of the glycosaminoglicane (GAG) family, has the potential for pharmacological application. Hyaluronic acid is a linear polysaccharide that has important biological functions. It is an intracellular component that influences cell attachment, migration, and proliferation [11, 12]. When appropriately formulated, HA can be used as a filler or drug-delivery agent in pharmaceutical preparations, as it is compatible with tissues, has antibacterial properties, and is useful in regenerative therapy [12, 13]. Reportedly, application of either HA alone [13] or combinations of HA and other chemicals [12] are feasible. Recently, HA was shown to have specific anti-asthmatic properties and to be an effective treatment for emphysema and COPD [14]. Another report demonstrated that administration of HA via aerosol inhalation prevented exercise-induced bronchoconstriction [15].

Realized and possible therapeutic applications of HA require the development of methods for the formulation of HA particles that are suitable for inhalation delivery using dry powder inhalers. Treatment of the diseases mentioned above with HA composite drugs requires particle deposition at specific regions of the respiratory system. Targeted drug delivery can be achieved by controlling the deposition pattern of the aerosolized particles. Thus, a flexible and universal method that can be used to produce programmable HA particles is needed. Such a method would allow production of particles designed and produced for treatment of specific diseases.

Although the inhalation method has advantages over conventional drug delivery methods, as described above, the efficiency of inhalation [2, 6], problems with deposition [10], and the time required to release the active compounds [10] from the composite preparation are obstacles that remain to be overcome. Hence, methods that allow preparation of particles with the desired morphology have been intensively studied [16]. The most important features of the particles that comprise an inhalation powder are aerodynamic behavior and effectiveness of re-entrainment from powder structures [17, 18]. Generally, small particles, which have higher surface area-to-volume ratios than large particles, have greater aerodynamic activity. It must be noted, however, that the decrease in particle size, which increases aerodynamic efficiency [9], also has negative effects, such as particle aggregation [8], deposition in the upper airways [19], and

inability to reach the airways deep within the lung [20]. Modification of either particle morphology [4] or surface chemistry [18, 21] have been proposed as methods to limit the negative effects of small particle size. Furthermore, chemical delivery systems can be improved either by increasing the available surface area or by decreasing apparent density [8]. Hence, application of porous particles in inhalation delivery systems is a very promising option for achievement of effective drug delivery systems.

Although several studies reported successful preparation of low-density particles that were deposited in deep lung tissue [10], the particles exhibited unordered pore structure, as well as uncontrolled particle size and pore-size distribution.

Previously, we successfully prepared submicrometer-sized metal oxide particles with programmable particle morphology, size, porosity, and pore size using spray-pyrolysis and spray-drying methods [22-24]. In previous studies, we investigated the effects of various metal oxide nanoparticles and colloidal templating agents on particle morphology. In particular, we examined the relationships between particle shape, porosity, morphology, and their application, both experimentally and theoretically [25-29]. Based on the results of our earlier work, the present study investigated the preparation of porous HA particles using a spray-drying method.

HA and polystyrene latex (PSL) were used as precursors in the preparation of a mixture of an aqueous HA solution and PSL-particle suspension. Two-phase composite droplets were generated using a two-fluid nozzle system. After removal of water by evaporation, the solid composites were collected using a cyclone separator. The PSL templating agent was removed from the composite particles by dissolving the PSL with the organic solvent that was used to wash the particles. This new method of templation prevented chemical deactivation of the product and was superior to the heat-based templation method used previously. The structure of the resulting particles, i.e. diameter, porosity and pore size, could be controlled by the concentration of HA in aqueous solution, the size of PSL particles used in the suspension, and by the mass ratio of HA to PSL in the suspension. Performance of the prepared particles was evaluated by calculating the apparent density of the particles.

2. Experimental Section

HA powder (Kewpie Corp., Japan) was used to prepare aqueous solutions ranging in

mass concentration from 0.005 to 0.5 wt%. PSL particles (Japan Synthetic Rubber, Tokyo, Japan) with a diameter of 100, 200, or 300 nm were added to the aqueous HA, forming the suspension that was then used in spray drying. The mass ratio of HA to PSL in the suspension was fixed at 1 to 4. Prior to spraying, the primary suspensions were sonicated in an ultrasonication bath for several minutes to obtain a homogenous distribution of PSL particles in the continuous phase. The suspensions were then sprayed using a two-fluid nozzle spray dryer (SD-1000, Eyela, Tokyo Rikakikai Co. Ltd., Tokyo, Japan) at 120 °C. A schematic diagram of the experimental apparatus is shown in Figure 1. Heated, compressed air (ranging in pressure from 20 to 245 kPa), which was used to atomize, was introduced into the two-fluid nozzle system together with the HA/PSL suspension at a flow rate ranging from 150 to 1700 ml/h. In this study, the precursor was continuously fed through a nozzle with an inner diameter of 0.71 cm at a rate of 200 ml/h. The pressure of the compressed air at 120 °C was 20 kPa. The droplets generated by spraying were introduced into a drying cylinder with an inner diameter of 150 cm and a length of 510 cm. The water in the precursor droplets was evaporated by the heat of the hot compressed air and carrier gas. Solid particles, consisting of a continuous structure of the HA with approximately uniform distribution of PSL particles, formed as a result of the spray drying procedure. The solid particles were collected from the carrier gas using a cyclone separator, while the carrier gas (exhaust) was expelled from the system. To obtain porous particles, the collected composite particles were etched and sonicated with an organic solvent—toluene (Sigma Aldrich, USA)—for one minute to dissolve the PSL template particles. The morphology of the prepared particles was examined using a scanning electron micrograph (SEM, Hitachi S-5000 operated at 20 kV).

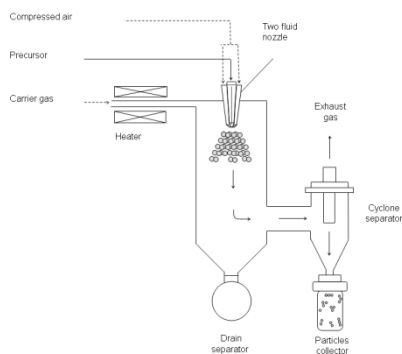


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

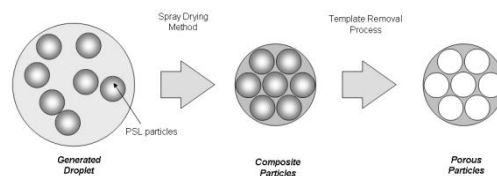


Figure 2. Schematic illustration of the experimental procedure for the preparation of HA porous particles using HA as the precursor and PSL as the templating agent.

3. Result and Discussion

When porous particles are produced using the spray method, several factors determine if the pore structure is ordered, as follows: initial precursor concentration; mass ratio of the precursor to templating agent in the final suspension; initial size of the template particles; and, the conditions of the drying process [22-24, 27]. The kinetics of the organization of pore structures is described in detail elsewhere [27]. In general, porous particles with highly ordered pore arrangements are obtained only when the optimal mass ratio of precursor to templating agent, which is determined from theoretical calculations, is used in the production of the solid particles.

In our previous study of the spray drying process [24], heat was used to evaporate the solvent and template, thereby producing porous particles. However, for some chemicals, use of heat in this process is limited by possible reduction in bioactivity of the precursor and/or thermal decomposition [6]. To avoid these limitations, an advanced method that combines spray drying with template removal by dissolution, has been used to produce porous particles [30]. The details of this procedure are shown in Figure 2.

Thermal decomposition of hyaluronic acid begins at 225 °C [31]. Because of this limitation, the temperature was fixed at 120 °C during spray drying and template removal in the present study. Although the solvent should evaporate completely upon heating at 120 °C, preparation of porous particles using PSL as the templating agent is difficult, as thermal degradation of PSL occurs at 270 °C [32]. At this temperature, the chemically active components of the main product may be inactivated. Hence, an effective, process of PSL removal that yields chemically active porous particles as a final product was developed in the present study. In particular, we effectively prepared porous particles by the combined processes of spray drying and template removal. After analyzing many different experimental conditions, it was determined that etching was the optimal method for removal of PSL from the primary particles

obtained as a result of spray drying. Toluene was determined to be the best solvent for this purpose.

Figure 3 shows the morphology of the spray-dried particles before and after template removal. PSL particles were arranged on the surface of the droplet, which formed as a result of spraying the solution, due to buoyancy and surface forces; HA solution filled the space. After drying, solid particles with raspberry-like arrangements were produced, as shown in Fig 3a. The effects of removal of the templating agent via etching that occurred when the primary particles (Fig. 3a) were washed in toluene are shown in Fig 3b. PSL particles were completely removed leaving holes, the diameters of which corresponded to those of the PSL particles used in the process. Analysis of the SEM images indicated that the external dimensions of the final porous particles remained unchanged. That is, neither swelling nor shrinking was observed. The low-magnification SEM images presented in Fig. 3c and 3d show a group of collected particles obtained under identical procedural conditions. The image shows that the morphology and dimensions of all particles are similar. Thus, the process is reliable with respect to the quality of the product.

Consistent with our previous study [33], pore shape and size were defined by the size of the PSL template particles used in the process. Use of PSL particles with three different diameters, namely 100, 200 and 300 nm, and the optimal mass ratio of HA to PSL in the process, resulted in porous particles with the desired pore sizes. As shown in Figure 4, there was a strong relationship between the diameter of the PSL template particles and the pore size of the resulting particles. Moreover, the larger pores did not disrupt the HA structures in the particles.

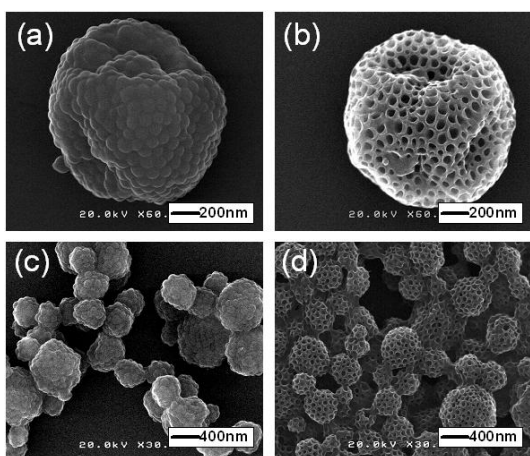


Figure 3. SEM images of spray dried particles (a) before and (b) after template removal.

These results demonstrate that both pore size and stability of porous particles are easily controlled by the size of the PSL template particles and by the mass ratio of HA to PSL. Our previous experimental and theoretical studies [27], which investigated the mechanism of self-organization of porous particles, showed that the initial concentration of the material that forms the continuous skeleton of porous particles influences the final size of the product and that pore size is defined by the diameter of the template particles.

To verify this relationship for the system used in the present study, we produced porous particles using 200-nm PSL particles and different concentrations of the HA precursor, ranging from 0.05 wt % to 0.5%. As shown in Figure 5, the concentration of the initial precursor solution affected the diameter of the resulting porous particles. At greater HA concentrations, the PSL particles were distended on the surface and the space between them was filled by the HA precursor. As a result, the porous particles were larger than those produced using lower HA concentrations. According to our measurements, when the diameter of the PSL particles was fixed at 200 nm, HA concentrations in the primary solution of 0.005, 0.05 and 0.5 wt %, produced porous particles with mean diameters of 0.407, 1.609 and 2.443 μm , respectively. This result demonstrates an additional advantage of the methods described in this report—the ability to control the diameter of the final product.

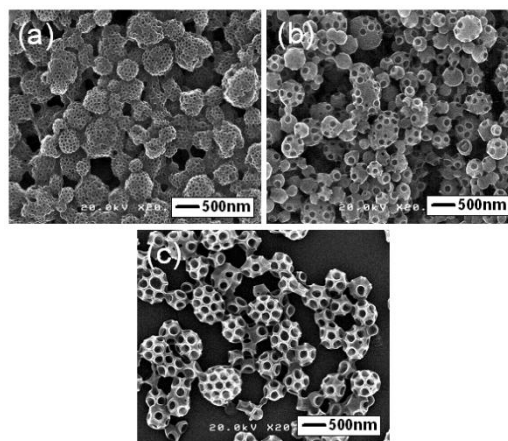


Figure 4. SEM images showing the size distribution of HA porous particles prepared using the spray drying methods as a function of PSL particle size {(a) 100 nm, (b) 200 nm, and (c) 300 nm}. Each sample was prepared using an initial HA precursor concentration of 0.005%, and the mass ratio of HA to PSL was 1 to 4.

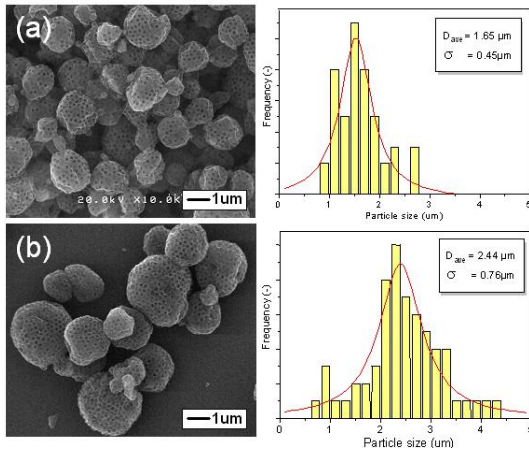


Figure 5. SEM images showing the size distribution of HA porous particles prepared using the spray drying methods as a function of initial precursor concentration {(a) 0.05% and (b) 0.5%}. Each sample was prepared using 200-nm PSL particles, and the ratio of HA to PSL was 1 to 4.

To summarize this part of the work, the proposed method is useful for the production of porous HA particles with the desired particle porosity, geometrical dimensions and pore size. These three factors also define the aerodynamic properties, which is a key determinant of particle aerosolization and delivery to the lung during inhalation [16].

The aerodynamic characteristics of porous particles are defined by particle geometry, porosity and density, which are determined by the material used for particle construction. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method is a frequently used and reliable method to measure the porosity of porous materials, in which the pores are distributed in the 3D space of the material. However, the particles produced using our method have other structures, as the pores are distributed on the particle surface. In addition, surface roughness of skeletal particles is defined by the dimensions of the primary precursor particles. In contrast, the surface of the skeleton is smooth if the precursor arises from a solution [27]. Thus, the aerodynamic properties of skeletal particles, i.e. determination of apparent density, can be calculated using simple mass balance of the material that forms the particles.

To estimate apparent density of the porous particles, five assumptions were made: 1) no PSL particles are lost during the spray drying process; 2) all PSL particles are arranged in the formed droplet and solid particles during the first stage of the process; 3) HA molecules completely fill the space between PSL particles; 4) all PSL material is removed during the

template removal process; and, 5) the dimensions of the particles are preserved after etching. Each assumption was confirmed by experimental observation.

The apparent density of porous particle ρ_{app} can be calculated as the following sum:

$$\rho_{app} = \varepsilon \cdot \rho_{air} + (1 - \varepsilon)\rho_{HA}$$

where ε is the void fraction of the particle occupied by air, ρ_{air} is the density of air, and ρ_{HA} is the density of HA.

Assuming that $\rho_{air} \ll \rho_{HA}$ (three orders of magnitude), we have:

$$\rho_{app} = (1 - \varepsilon)\rho_{HA}$$

The void fraction of the porous particles is defined by the volume of PSL particles, V_{PSL} , that contribute to particle formation and the volume, V_{HA} , of the precursor that forms the skeleton:

$$\varepsilon = \frac{V_{PSL}}{V_{PSL} + V_{HA}} = \frac{\frac{m_{PSL}}{\rho_{PSL}}}{\frac{m_{HA}}{\rho_{HA}} + \frac{m_{PSL}}{\rho_{PSL}}}$$

Assuming the mass ratio of HA to PSL used during particle formation is equal to ξ , (we used $\xi = 1 : 4$), after simple transformation, we have:

$$(1 - \varepsilon) = \frac{\xi \cdot \rho_{PSL}}{\xi \cdot \rho_{PSL} + \rho_{HA}}$$

and finally:

$$\rho_{app} = \frac{\xi \cdot \rho_{PSL} \cdot \rho_{HA}}{\xi \cdot \rho_{PSL} + \rho_{HA}}$$

This final expression can be used to calculate the apparent density of porous particles for the given mass ratio, ξ , of HA to PSL materials that is used in particle production. The apparent density defines the aerodynamic properties of porous particles. By controlling the geometric dimensions of the particles and, therefore, the apparent density, we can produce particles with specific aerodynamic properties. This tool allows deposition of aerosol particles in the defined regions of a respiratory system to be controlled with desired efficiency of deposition (targeting effect). This is a significant advantage over the classical method, as recently reported [34].

4. Conclusion

A method for the production of porous HA particles was developed. A precursor suspension, consisting of aqueous HA and a suspension of PSL particles, was subjected to spray drying using a two-fluid nozzle system.

The resulting solid particles were dried, collected using a cyclone separator, and etched during washing to remove the PSL particle templating agent.

Results of this study prove that the proposed method reliably gives a stable product. The desired morphology of the porous particles can be obtained by manipulating either the mass ratio of HA to PSL masses, the HA concentration in aqueous solution, or the diameter of the PSL particles. Because the final porous particles have controllable aerodynamic properties, delivery of the particles to defined regions of the respiratory system (either tracheobronchial or pulmonary) is possible.

Particles produced using the method described in this report may be used in the synthesis of drug composites that permit controlled delivery of drugs administered via aerosol inhalation. Moreover, relatively large (micron size) particles with low apparent density produced using the new method, are easily realized from the powders that are commonly used in dry powder inhalers (DPI).

Reference

1. Choi, W. S.; Murthy, G. G. K.; Edwards, D. A.; Langer, R.; Klivanov, A. M., (2001), "Inhalation delivery of proteins from ethanol suspensions", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 98, p. 11103-11107.
2. Maa, Y. F.; Nguyen, P. A.; Sweeney, T.; Shire, S. J.; Hsu, C. C., (1999), "Protein inhalation powders: spray drying vs spray freeze drying", *Pharmaceutical Research*, 16, p. 249-254.
3. Steckel, H.; Brandes, H. G., (2004), "A novel spray-drying technique to produce low density particles for pulmonary delivery", *International Journal of Pharmaceutics*, 278, p. 187-195.
4. Giovagnoli, S.; Blasi, P.; Schoubben, A.; Rossi, C.; Ricci, M., (2007), "Preparation of large porous biodegradable microspheres by using a simple double-emulsion method for capreomycin sulfate pulmonary delivery", *International Journal of Pharmaceutics*, 333, p. 103-111.
5. Wang, Z. L.; Finlay, W. H.; Pepler, M. S.; Sweeney, L. G., (2006), "Powder formation by atmospheric spray-freeze-drying", *Powder Technology*, 170, p. 45-52.
6. Yu, Z.; Rogers, T. L.; Hu, J.; Johnston, K. P.; Williams, R. O., 3rd, (2002), "Preparation and characterization of microparticles containing peptide produced by a novel process: spray freezing into liquid", *Eur J Pharm Biopharm*, 54, p. 221-8.
7. Patton, J. S.; Bukar, J.; Nagarajan, S., (1999), "Inhaled insulin", *Adv Drug Deliv Rev*, 35, p. 235-247.
8. Edwards, D. A.; Hanes, J.; Caponetti, G.; Hrkach, J.; BenJebria, A.; Eskew, M. L.; Mintzes, J.; Deaver, D.; Lotan, N.; Langer, R., (1997), "Large porous particles for pulmonary drug delivery", *Science*, 276, p. 1868-1871.
9. Elversson, J.; Millqvist-Fureby, A.; Alderborn, G.; Elofsson, U., (2003), "Droplet and particle size relationship and shell thickness of inhalable lactose particles during spray drying", *J Pharm Sci*, 92, p. 900-10.
10. Kwon, M. J.; Bae, J. H.; Kim, J. J.; Na, K.; Lee, E. S., (2007), "Long acting porous microparticle for pulmonary protein delivery", *International Journal of Pharmaceutics*, 333, p. 5-9.
11. Rouse, J. J.; Whateley, T. L.; Thomas, M.; Eccleston, G. M., (2007), "Controlled drug delivery to the lung: Influence of hyaluronic acid solution conformation on its adsorption to hydrophobic drug particles", *International Journal of Pharmaceutics*, 330, p. 175-182.
12. Jou, C. H.; Yuan, L.; Lin, S. M.; Hwang, M. C.; Chou, W. L.; Yu, D. G.; Yang, M. C., (2007), "Biocompatibility and antibacterial activity of chitosan and hyaluronic acid immobilized polyester fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 104, p. 220-225.
13. Pirnazar, P.; Wolinsky, L.; Nachnani, S.; Haake, S.; Pilloni, A.; Bernard, G. W., (1999), "Bacteriostatic effects of hyaluronic acid", *Journal of Periodontology*, 70, p. 370-374.
14. Petrigni, G.; Allegra, L., (2006), "Aerosolised hyaluronic acid prevents exercise-induced bronchoconstriction, suggesting novel hypotheses on the correction of matrix defects in asthma", *Pulmonary Pharmacology & Therapeutics*, 19, p. 166-171.
15. Kunz, L. I. Z.; van Rensen, E. L. J.; Sterk, P. J., (2006), "Inhaled hyaluronic acid against exercise-induced bronchoconstriction in asthma", *Pulmonary Pharmacology & Therapeutics*, 19, p. 286-291.

16. Vanbever, R.; Mintzes, J. D.; Wang, J.; Nice, J.; Chen, D.; Batycky, R.; Langer, R.; Edwards, D. A., (1999), "Formulation and physical characterization of large porous particles for inhalation", *Pharm Res*, 16, p. 1735-42.
17. Grzybowski, K.; Gradon, L., (2005), "Modeling of the re-entrainment of particles from powder structures", *Advanced Powder Technology*, 16, p. 105-121.
18. Grzybowski, K.; Gradon, L., (2007), "Re-entrainment of particles from powder structures: experimental investigations", *Advanced Powder Technology*, 18, p. 427.
19. Allen, T. M.; Cullis, P. R., (2004), "Drug delivery systems: entering the mainstream", *Science*, 303, p. 1818-1822.
20. Heyder, J.; Gebhart, J.; Rudolf, G.; Schiller, C. F.; Stahlhofen, W., (1985), "Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005–15 μm ", *Journal of Aerosol Science*, 17, p. 811-825
21. Edwards, D. A.; Ben-Jebria, A.; Langer, R., (1998), "Recent advances in pulmonary drug delivery using large, porous inhaled particles", *Journal of Applied Physiology*, 85, p. 379-385.
22. Iskandar, F.; Mikrajuddin; Okuyama, K., (2001), "In situ production of spherical silica particles containing self-organized mesopores", *Nano Letters*, 1, p. 231-234.
23. Iskandar, F.; Mikrajuddin; Okuyama, K., (2002), "Controllability of pore size and porosity on self-organized porous silica particles", *Nano Letters*, 2, p. 389-392.
24. Abdullah, M.; Iskandar, F.; Shibamoto, S.; Ogi, T.; Okuyama, K., (2004), "Preparation of oxide particles with ordered macropores by colloidal templating and spray pyrolysis", *Acta Materialia*, 52, p. 5151-5156.
25. Gradon, L.; Janeczko, S.; Abdullah, M.; Iskandar, F.; Okuyama, K., (2004), "Self-organization kinetics of mesoporous nanostructured particles", *Aiche Journal*, 50, p. 2583-2593.
26. Iskandar, F.; Mikrajuddin, A.; Okuyama, K., In *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Nalwa, H. S., Ed. American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, California., 2004; Vol. 8, p 259.
27. Iskandar, F.; Nandiyanto, A. B. D.; Yun, K. M.; Hogan, C. J.; Okuyama, K.; Biswas, P., (2007), "Enhanced photocatalytic performance of brookite TiO₂ macroporous particles prepared by spray drying with colloidal templating", *Advanced materials*, 19, p. 1408-1412.
28. Okuyama, K.; Abdullah, M.; Lenggoro, I. W.; Iskandar, F., (2006), "Preparation of functional nanostructured particles by spray drying", *Advanced Powder Technology*, 17, p. 587-611.
29. Sosnowski, T. R.; Gradon, L.; Iskandar, F.; Okuyama, K., Section. In *Optimization of aerosol drug delivery*, Gradón, L.; Marijnissen, J., Eds. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, 2003; p 205.
30. Zhong, Z. Y.; Yin, Y. D.; Gates, B.; Xia, Y. N., (2000), "Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO₂ and SnO₂ by templating against crystalline arrays of polystyrene beads", *Advanced Materials*, 12, p. 206-+.
31. Iannace, S.; Ambrosio, L.; Nicolais, L.; Rastrelli, A.; Pastorello, A., (1992), "Thermochemical properties of hyaluronic acid-derived products", *Journal of Materials Science : Materials In Medicine*, 3, p. 59-64.
32. Pfaffli, P.; Zitting, A.; Vainio, H., (1978), "Thermal degradation products of homopolymer polystyrene in air", *Scand J Work Environ Health*, 4 Suppl 2, p. 22-7.
33. Iskandar, F.; Lenggoro, I. W.; Kim, T. O.; Nakao, N.; Shimada, M.; Okuyama, K., (2001), "Fabrication and characterization of SiO₂ particles generated by spray method for standards aerosol", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34, p. 1285-1292.
34. Musante, C. J.; Schroeter, J. D.; Rosati, J. A.; Crowder, T. M.; Hickey, A. J.; Martonen, T. B., (2002), "Factors affecting the deposition of inhaled porous drug particles", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91, p. 1590-1600.

PENAMBAHAN ADITIF SABUT KELAPA PADA PEMROSESAN FOAM PLASTIK MIKROSELULER POLIPROPILENA DENGAN NITROGEN SUPERKRITIS SEBAGAI BLOWING AGENT

Prida Novarita T., Retno S.Wilujeng, Danny S.Utomo, Yeni Rahmawati, Sumarno

Laboratorium Teknologi Material, Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Sukolilo, Surabaya 60111

Phone : +62-31-5961317, fax : +62-31-5999282

Email : onramus@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Telah dipelajari tentang pengaruh penambahan aditif organik pada morfologi foam mikroseluler semikristal. Aditif organik yang digunakan adalah sabut kelapa. Polipropilena dan aditif sabut kelapa dicampur dengan menggunakan internal mixer. Sampel polimer dijenuhkan didalam tangki penjenuhan dengan nitrogen superkritis sebagai blowing agent pada temperatur 170°C dan berbagai tekanan. Setelah kondisi penjenuhan tercapai, sampel didekompresi secara mendadak agar tercapai tekanan atmosfer. Setelah itu dilakukan pengontrolan struktur sel dengan melakukan pemanasan sampel secara cepat. Sampel didinginkan dengan mengalirkan gas karbondioksida ke dalam tangki penjenuhan. Sampel foam dikarakterisasi dengan menggunakan metode bouyancy dan Scanning Electron Microscopy. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi sabut kelapa di dalam polimer menyebabkan terjadinya perubahan struktur sel untuk masing-masing tekanan. Dan seiring dengan meningkatnya tekanan penjenuhan menyebabkan terjadinya penurunan diameter sel dan kenaikan densitas selnya.

Kata Kunci : foam mikroseluler, polipropilena, aditif, superkritis.

Abstract

The effect of organic additive addition on the morphology microcellular foam has been studied. Here the organic additive is coconut fiber. Polypropylene and coconut fiber additive were mixed with internal mixer. Polymer sample was saturated in the saturation vessel by using supercritical nitrogen as blowing agent at 170°C and in various pressure. Since the saturated condition was achieved, the solution was decompressed in to an atmospheric. After atmospheric condition, cell structure was controlled by quick heating. Sample was cooled by flowing carbon dioxide gas into the saturation vessel. Foam sample was characterized by buoyancy and Scanning Electron Microscopy. The results suggest that the cell structure evolution depended on the addition of coconut fiber concentration in each pressure. As saturated pressure increases, leads to the decreasing diameter cell and increasing cell density.

Keyword : microcellular foam, polypropylene, additive, supercritical

1. Pendahuluan

Teknologi plastik mikroseluler ini merupakan pengembangan dari proses *foaming* plastik konvensional (plastik seluler).

Perbedaan pemrosesan plastik seluler dan mikroseluler ini adalah dari jenis *blowing agent* yang digunakan. Pada plastik mikroseluler digunakan fluida superkritis seperti CO₂ dan N₂ sebagai *blowing agent*. Tidak seperti pada plastik seluler konvensional, yang menggunakan

blowing agent berupa freon (CFC) atau *volatile organic compound* (VOC) seperti benzene, toluene, acetone, dll. Dimana bahan-bahan tersebut berdampak negatif terhadap lingkungan terutama kesehatan yaitu dapat merusak lapisan ozon dan dapat menyebabkan kanker. Oleh karena itu pemrosesan plastik mikroseluler ini disebut teknologi yang ramah terhadap lingkungan.

Struktur mikroseluler ini dihasilkan melalui proses penjenuhan plastik dengan

blowing agent, yang diikuti pengurangan tekanan secara mendadak untuk menciptakan kondisi yang tidak stabil secara termodinamika di dalam sistem. Ketidakstabilan termodinamika tersebut akan mendorong terjadinya nukleasi dan pertumbuhan sel dalam jumlah besar. Pemrosesan plastik mikroseluler dengan cara ini pertama kali diperkenalkan oleh Martini.

Martini dkk, melakukan penelitian tentang pembuatan plastik mikroseluler dengan menggunakan proses batch pada sistem *polystyrene-N₂* (PS-N₂). Proses ini dilakukan pada tekanan dan temperatur diatas titik kritis untuk penjuanan polimer dengan gas. Selanjutnya dilakukan proses dekomresi dan pemanasan untuk terjadinya nukleasi gelembung gas dan pertumbuhan sel. Mereka menemukan ukuran sel antara 0,1 hingga 25 μm dalam berbagai kondisi proses.

Colton dan Suh melakukan penelitian mengenai nukleasi *thermoplastic foam microcellular* untuk sistem *polystyrene-CO₂* dengan zat aditif *Zinc Stearate*. Hasil penelitiannya menyebutkan bahwa penambahan zat aditif terlarut sangat baik dalam menghasilkan foam plastik mikroseluler. Penambahan zat aditif ini dilakukan pada kondisi mendekati di bawah batas kelarutannya dan menggunakan tekanan yang tinggi untuk menjenuhkan polimer dengan gas.

Colton dan Suh meneliti lebih lanjut mengenai pengaruh penambahan zat aditif terhadap *bubble microcellular foams*. Pada penelitiannya Colton menggunakan beberapa jenis zat aditif diantaranya *Zinc-Stearate*, *Stearate Acid*, dan *Carbon Black*. Hasil penelitian Colton pada penggunaan *Zinc-Stearate* sebagai bahan aditif, menjelaskan bahwa penambahan konsentrasi *Zinc-Stearate* memberikan pengaruh yang lebih kecil dibanding dengan kenaikan tekanan penjuanan. Tetapi seperti yang ditunjukkan pada hasil penelitiannya, dibawah batas kelarutannya keberadaan sejumlah *Zinc-Stearate* memiliki pengaruh yang besar terhadap jumlah bubble yang dihasilkan. Begitu pula dengan penggunaan *Stearate Acid* sebagai bahan aditif, ternyata menunjukkan hasil yang sama dengan penggunaan bahan aditif *Zinc-Stearate*. Namun bila dibandingkan keduanya, *Stearate Acid* menghasilkan bubble lebih sedikit daripada *Zinc-Stearate*. Sedangkan pada penelitiannya yang menggunakan *Carbon Black* sebagai bahan aditif, Colton melaporkan bahwa penambahan *Carbon Black* tersebut tidak memberikan pengaruh yang signifikan secara statistik. Hal ini dikarenakan ikatan antara *Carbon Black* dan *Polystyrene* sangat kuat, sehingga *interface* antara bahan aditif dan polimer tidak dapat

dipatahkan akibatnya terjadinya nukleasi heterogen terhalangi. Dari penelitian yang telah dilakukan oleh Colton, diharapkan penambahan bahan aditif tersebut dapat mempermudah proses foaming sehingga dapat meningkatkan jumlah bubble yang diproduksi.

Park dkk, melakukan penelitian tentang pengaruh penambahan talc terhadap densitas sel pada foam plastik *polypropylene* dengan menggunakan *isopentane* dan CO₂ sebagai *blowing agent*. Dari penelitian tersebut disimpulkan bahwa semakin besar konsentrasi talc maka densitas sel foam plastik *polypropylene* juga makin meningkat. Ini menunjukkan bahwa penambahan talc sangat efektif untuk terbentuknya nukleasi ketika menggunakan *isopentane* sebagai *blowing agent*. Ketika menggunakan CO₂ sebagai blowing agent maka penambahan talc akan memberikan hasil yang signifikan pada densitas sel jika digunakan pada konsentrasi CO₂ yang rendah.

Matuana dkk, melakukan penelitian mengenai pemrosesan mikroseluler foam pada PVC-wood fiber dengan *blowing agent* CO₂ dimana konsentrasi wood fiber dan konsentrasi gas mempengaruhi struktur foam yang dihasilkan. Viskositas komposit yang rendah dan konsentrasi yang tinggi diperlukan untuk menghasilkan foam dengan *void fraction* yang tinggi.

Dalam pemrosesan foam plastik mikroseluler, nukleasi merupakan tahapan yang utama. Salah satu faktor yang mempengaruhi adalah keberadaan aditif sebagai agen penukleasi. Aditif yang digunakan dalam pemrosesan mikroseluler harus mempunyai ikatan yang lemah dengan polimer sehingga *interface* antara bahan aditif dan polimer dapat dipatahkan yang mengakibatkan nukleasi heterogen mudah terbentuk. Material organik dapat digunakan sebagai aditif karena memiliki ikatan yang lemah dengan matriks polimer. Hal ini disebabkan dengan adanya selulosa yang bersifat hidrofilik, sehingga akan sulit berikatan dengan polimer yang bersifat hidrofobik. Salah satu material organik yang jumlahnya melimpah adalah sabut kelapa. Partikel sabut kelapa memiliki *internal pore* yang terdapat secara alami. Permukaan yang tidak beraturan dan *internal pore* memicu terbentuknya kantong-kantong gas ketika proses penjuanan, yang berfungsi sebagai tempat nukleasi.

Penelitian mengenai penambahan aditif terutama aditif organik pada pemrosesan mikroseluler Polipropilena penting untuk dikaji lebih lanjut. Hal ini dikarenakan tiap-tiap aditif yang ditambahkan akan memberikan pengaruh yang berbeda.

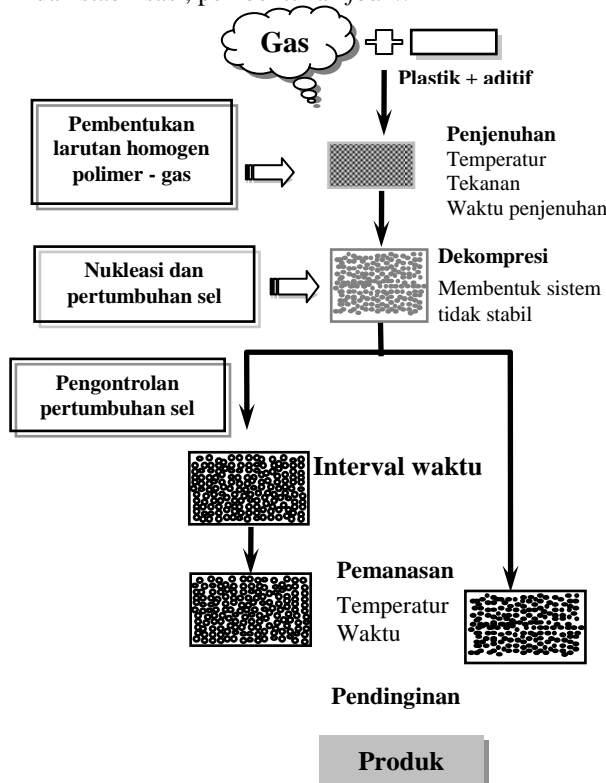
Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan aditif organik sabut kelapa terhadap struktur sel foam plastik mikrokeluler pada berbagai tekanan

2. Teori Dasar

2.1. Foam Plastik Mikrokeluler

Plastik mikrokeluler adalah plastik selnya tertutup, struktur sel rapat dan teratur (0,1–10 μm), densitas sel 10⁹–10¹⁵ sel/cm³. *Blowing agent* yang digunakan pada proses *foamed plastic* ini adalah aman bagi lingkungan terutama kesehatan manusia. *Blowing agent* yang sering dipakai adalah N₂ dan CO₂. Plastik ini memiliki keunggulan sifat mekanis, elektrik dan thermal yang lebih baik daripada plastik seluler. Keunggulan lain plastik ini adalah memiliki *impact strength* tinggi (hingga lima kali lipat plastik murni), kekerasan tinggi (hingga lima kali lipat plastik murni), jangka waktu penggunaan lama (*fatigue life*) (hingga empat belas kali plastik murni), stabilitas termal tinggi, konstanta dielektrik rendah dan konduktivitas termal rendah.

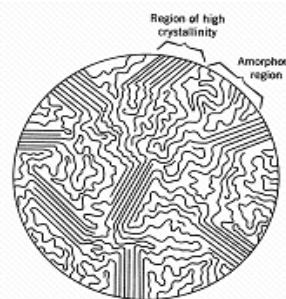
Plastik mikrokeluler menurut Park,dkk [3] sel plastik mikrokeluler dibentuk 3 tahapan proses utama yaitu pembuatan larutan jenuh polimer-gas, pengubahan larutan didasarkan ketidakstabilan termodinamika untuk nukleasi sel dan stabilisasi, pembentukan *foam*.



Gambar 2.1. Proses Pembuatan Foam Plastik Mikrokeluler

Selama proses pembentukan larutan polimer-gas, polimer dijenuhkan dengan tekanan tinggi. Pembentukan larutan memerlukan waktu yang lama karena tergantung pada difusi gas ke dalam matrik polimer. Untuk meningkatkan difusivitas gas dalam polimer dapat dilakukan dengan penggunaan sampel polimer tipis dan memperbesar tekanan gas untuk meningkatkan difusivitas dan kelarutan.

Plastik terdiri dari 2 bagian yaitu *amorphous plastic* dan *semicrystalline plastic*. Terdapat dua daerah kekristalan pada jenis plastik semikristal, daerah amorf dan daerah kristal. Secara umum pembentukan struktur sel polimer berkrystal lebih sulit dikontrol dibanding *foam* polimer amorf. Ketika gas tidak larut dalam kristal, larutan polimer-gas yang dibentuk selama pemrosesan plastik mikrokeluler tidak seragam.



Gambar 2.2. Gambar daerah struktur plastik amorf dan kristal polimer

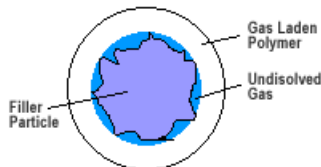
Colton dan Suh dalam penelitiannya tentang nukleasi gelembung gas terhadap *polystyrene* dengan *additive zinc stearat* sedangkan *blowing agent* adalah N₂ dan CO₂. Mereka mengembangkan teori nukleasi dengan perubahan energi potensial karena adanya perubahan temperatur dan molekul gas yang terlarut. Colton membagi menjadi tiga daerah nukleasi yaitu nukleasi homogen, nukleasi heterogen dan nukleasi campuran. Daerah nukleasi homogen terjadi karena adanya komponen kedua yang dilarutkan dalam komponen fase pertama membentuk fase kedua stabil misalnya gelembung gas dalam liquid. Nukleasi heterogen terjadi karena adanya fase ketiga yang terbentuk, jadi kedua fase lainnya seperti gelembung gas pada permukaan liquid dan solid. Nukleasi campuran (*mixed mode*) terjadi ketika nukleasi homogen dan heterogen berada pada regim transisi antara nukleasi homogen dan heterogen. tersebut. Selanjutnya sampel akan dikeluarkan dan didinginkan.

2. Filler Sebagai Aditif

Filler adalah suatu zat yang digunakan untuk meningkatkan sifat material seperti kekuatan, tekstur permukaan, *absorpsi ultraviolet* dari polimer, dan untuk menurunkan harga dari polimer. Penggunaan *filler* merupakan metode yang cepat dan murah untuk memodifikasi sifat mekanik. Secara umum, *filler* digunakan untuk meningkatkan kekerasan dan modulus elastisitasnya, tetapi juga dapat dilakukan modifikasi terhadap nilai kekuatan, ketangguhan, stabilitas, konduktivitas panas dan listrik.

Pada pembuatan mikroseluler foam, diinginkan struktur sel yang baik, yaitu struktur yang dibangun oleh sel dengan ukuran kecil dan distribusi yang seragam. Struktur sel seperti ini dimiliki oleh foam yang memiliki densitas tinggi. Foam yang mempunyai densitas lebih tinggi mempunyai properti fisik yang lebih baik.

Permukaan partikel *filler* merupakan bentuk tidak beraturan yang memungkinkan terbentuknya katong-kantong gas. Kantong-kantong tersebut diasumsikan *interconnected* (saling berhubungan) yang berpotensi membentuk sel baru. Hal ini menjelaskan bahwa untuk dapat membentuk suatu sel, sistem yang mengandung *filler* memerlukan gas yang lebih sedikit dibandingkan dengan sistem yang tidak mengandung *filler*. Dengan semakin banyaknya sel yang terbentuk, maka diameter sel menjadi lebih kecil sehingga densitas foam semakin besar.



Gambar 2.3. Gas yang tertahan pada *filler*

Sabut kelapa merupakan bagian yang cukup besar dari buah kelapa, yaitu 35% dari berat keseluruhan buah. Sabut kelapa terdiri dari serat yang menghubungkan satu serat dengan serat yang lainnya. Serat adalah bagian yang berharga dari serabut. Setiap butir kelapa mengandung serat 525 gram (75 % dari sabut), dan gabus 175 gram (25 % dari sabut).

2.3. Quick Heating

Proses pemanasan dilakukan untuk mengontrol struktur dan pertumbuhan sel yang terjadi. Proses pemanasan akan mengurangi kekakuan polimer dan menyebabkan jarak difusi kecil dan diikuti pertumbuhan sel selanjutnya. Dalam pemrosesan plastik mikroseluler dikenal

dua proses pemanasan, yaitu *Late Heating* dan *Quick Heating*.

Metode pemanasan cepat (*Quick Heating*) pertama kali dikenalkan oleh Sumarno, dkk. Proses pemanasan secara cepat dimaksudkan untuk tetap menjaga kondisi superkritis yang telah tercapai pada proses nukleasi. Sebagian gas terlarut di dalam sampel akan hilang akibat adanya dekomposisi secara mendadak, dan proses pemanasan cepat (*Quick heating*) berfungsi untuk meningkatkan derajat supersaturasi dari larutan polimer-gas sehingga mampu menghasilkan ukuran sel yang lebih kecil, densitas sel yang besar, dan rasio ekspansi volume yang tinggi.

Pemanasan (*Quick Heating*) dilakukan setelah proses penjujukan selesai selama 5 detik. Setelah itu diakhiri dengan mengalirkan gas CO₂ sebagai pendingin.

3. Metodologi

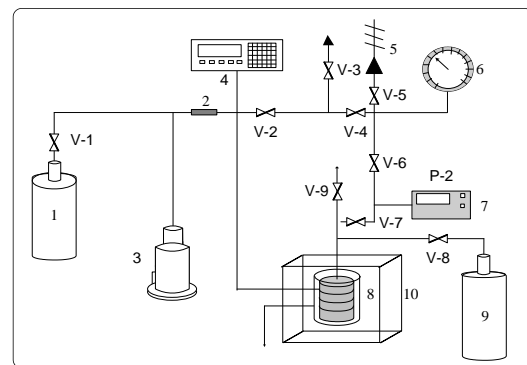
3.1. Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah polipropilena (PT Pertamina Plaju), aditif sabut kelapa, blowing agent gas N₂ (PT. Tri Gases) dan pendingin Gas CO₂ (PT. Tri Gases).

3.2. Variabel Penelitian

- Temperatur Penjujukan : 170OC
- Tekanan Penjujukan : 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 MPa
- Kosentrasi Aditif : 1% dan 5%

3.3. Peralatan Penelitian



Gambar 3.1 Peralatan Pemrosesan Plastik Mikroseluler

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1. Tabung gas N ₂ | 6. Pressure gauge |
| 2. Filter | 7. Digital Pressure Indicator |
| 3. Gas Booster | 8. Tangki Penjujukan |
| 4. Digital thermometer | 9. Tabung gas CO ₂ |
| 5. Safety valve | 10. Air Bath |

Sebelum dilakukan proses foaming, polipropilen dan sabut kelapa dicampur dengan internal mixer. Kemudian sampel polipropilena-sabut kelapa dibentuk menjadi lembaran dengan hot press, dan dipotong dengan ukuran 1 cm x 1 cm. Sampel polimer dimasukkan ke dalam tangki penjuhan yang kemudian diletakkan didalam airbath (EYELA WFO-450 SD). Dan dialirkan gas N₂ kedalam tangki penjuhan untuk proses penjuhan selama waktu, temperatur dan tekanan tertentu. Setelah waktu penjuhan tercapai, dilakukan dekompresi secara mendadak hingga mencapai tekanan atmosfer dan dilanjutkan dengan pemanasan cepat (quick heating). Proses diakhiri dengan mengalirkan gas CO₂ sebagai pendingin. Selanjutnya sampel dikarakterisasi untuk mengetahui densitasnya dengan metode bouyancy dan struktur sel yang dihasilkan dengan SEM (Scanning Electron Microscope).

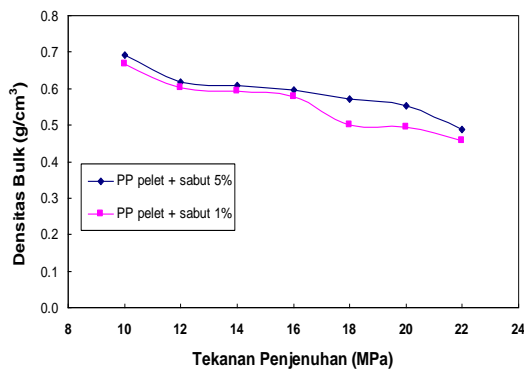
5. Hasil dan Pembahasan

Adanya aditif dan variasi tekanan penjuhan dalam pemrosesan mikroseluler ini menyebabkan berubahnya karakteristik dari foam polipropilen. Karakteristik tersebut meliputi densitas bulk, diameter sel, dan densitas sel.

4.1. Densitas Bulk Polipropilen

Perhitungan densitas bulk pada sampel polipropilen dimaksudkan untuk menunjukkan bahwa pada peristiwa penjuhan dan dekompresi terjadi perubahan properties dalam sampel polipropilen. Salah satu perubahan propertis yang dapat diamati adalah densitas bulk dari sampel tersebut.

Pengaruh tekanan penjuhan terhadap densitas bulk material PP-sabut kelapa pada temperatur penjuhan tetap 443,15 K dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Densitas bulk pada Temperatur Penjuhan 443,15 K

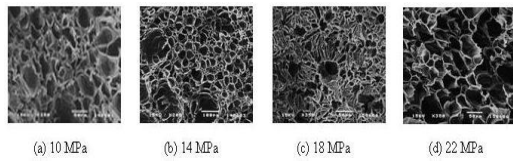
Adanya kenaikan tekanan, densitas bulk pada sistem PP-N₂ dengan penambahan aditif menunjukkan kecenderungan semakin menurun. Hal ini disebabkan kenaikan tekanan penjuhan akan meningkatkan diffusivitas gas ke dalam polimer, sehingga pengembangan volume plastik (*swelling*) karena efek gas terlarut semakin besar. Saat proses dekompresi, terjadi pertumbuhan sel dan pembekuan terhadap polimer *swelling* karena pendinginan larutan polimer-gas secara tiba-tiba. Semakin tinggi tekanan, maka proses pembekuan ini akan semakin cepat. Sehingga kenaikan tekanan penjuhan menyebabkan meningkatnya volume polimer karena efek gas terlarut terhadap pengembangan volume dan terjadi pembekuan polimer secara cepat karena pendinginan yang meningkat saat proses dekompresi. Semakin besar volume polimer seiring dengan kenaikan tekanan penjuhan, menyebabkan semakin turunnya densitas bulk polimer.

Pada Gambar 4.1 bahwa semakin bertambah konsentrasi untuk PP pelet-sabut kelapa, densitas bulk yang dihasilkan juga semakin besar yang mengakibatkan volume sampel mengembang hal ini dikarenakan aditif-aditif tersebut berada disela-sela rantai sehingga mobilitas antar rantai polimer semakin besar dan proses nukleasi mudah dilakukan.

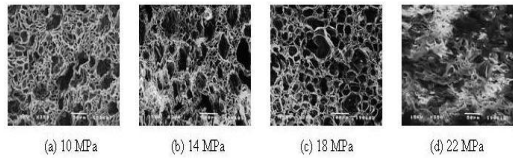
4.2. Pengaruh Tekanan Penjuhan Terhadap Struktur Foam

Pengaruh tekanan penjuhan terhadap struktur sel pada sistem PP-N₂ dengan penambahan aditif diamati pada temperatur 443.15 K dengan metode *quick heating* dan tekanan bervariasi antara 10–22 MPa. Pada metode *quick heating* proses *foaming* dilakukan tanpa ada interval waktu setelah dekompresi oleh kapasitas panas dari tangki penjuhan.

Seperti yang dijelaskan dalam penelitian Sato dkk, bahwa semakin tinggi tekanan penjuhan akan meningkatkan kelarutan *blowing agent* ke dalam polymer. Adanya gas nitrogen yang terlarut dalam polipropilen akan mempengaruhi sifat-sifat fisik dari sistem polimer-gas, seperti viskositas, densitas bulk dan tegangan permukaan. Perubahan fisik polimer tidak hanya dipengaruhi gas terlarut tetapi juga dipengaruhi oleh kondisi operasi. Dalam pemrosesan plastik mikroseluler foam ini, proses nukleasi juga dipengaruhi oleh sifat fisik larutan polimer-gas. Adanya zat aditif yang ditambahkan ke dalam polimer akan mempengaruhi jumlah sel yang dihasilkan.



Gambar 4.2 Foto SEM struktur foam untuk PP-Sabut Kelapa 1%

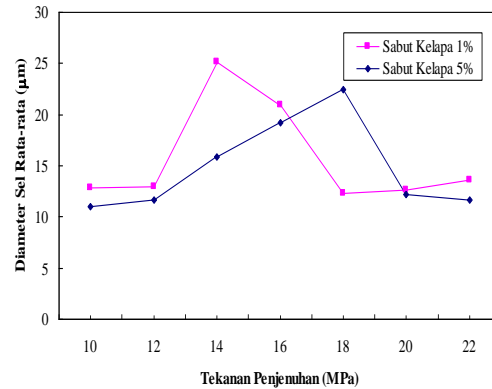


Gambar 4.3 Foto SEM struktur foam untuk PP-Sabut Kelapa 5%

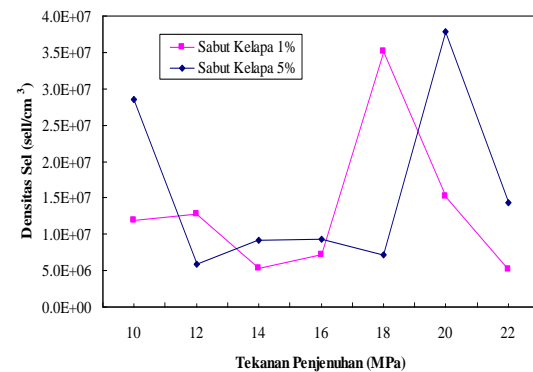
Perubahan morfologi struktur foam pada sistem PP pellet-N₂ dengan penambahan aditif sabut kelapa karena pengaruh tekanan penjenjahan yang bervariasi antara 10–22 MPa dapat dilihat pada gambar 4.2 dan 4.3. plastik mikroseluler yang dihasilkan mempunyai struktur bimodal. Untuk struktur PP-N₂ dengan penambahan aditif 1% diperoleh diameter sel antara 12,867–25,173 µm dan densitas sel antara $5,225 \times 10^7$ – $3,512 \times 10^8$ sel/cm³, Sedangkan untuk sistem PP-N₂ dengan penambahan aditif 5% diperoleh diameter sel antara 10,964–22,417 µm dan densitas sel antara $5,839 \times 10^7$ – $3,789 \times 10^8$ sel/cm³.

Pada gambar 4.4 dan 4.5 menunjukkan diameter sel rata-rata naik sedangkan densitas sel turun untuk tekanan penjenjahan 10–12 MPa. Sato dkk menjelaskan bahwa kelarutan nitrogen kedalam polipropilen meningkat dengan naiknya tekanan. Artinya adanya kenaikan tekanan penjenjahan, jumlah molekul gas yang ada dalam polipropilen semakin banyak. Jumlah molekul yang bertambah ini digunakan untuk melakukan pertumbuhan sel dan sel yang dihasilkan memiliki diameter semakin besar. Pada tekanan penjenjahan 12-14 MPa, nukleasi di daerah amorf dominan akibat nukleasi di daerah kristal berkurang dan densitas turun. Kenaikan tekanan 14–18 MPa diameter sel rata-rata turun dan densitas sel naik. Bertambahnya jumlah gas memicu terjadinya nukleasi sehingga jumlah sel yang terbentuk meningkat dengan diameter yang menurun. Pada saat dekomresi, jumlah sel yang terbentuk bertambah seiring dengan meningkatnya jumlah gas dalam polimer. Pada tekanan 18–22 MPa, diameter sel rata-rata naik dan densitas sel turun. Hasil tersebut terjadi karena berbagai hal. Meningkatnya kelarutan gas dalam polimer meningkatkan jumlah gas dalam polimer. Kenaikan jumlah gas dalam polimer tersebut berpengaruh pada penurunan sifat viskoelastik larutan polimer-gas, oleh karena itu,

pertumbuhan sel menjadi cepat. Hal itu mengakibatkan dinding sel tidak mampu menahan pertumbuhan sel dan terjadi proses penggabungan sel. Penggabungan sel tersebut mengakibatkan sel yang terbentuk makin besar dan densitas sel menurun.



Gambar 4.4 Diameter *cell* rata-rata foam PP-Sabut Kelapa pada temperatur penjenjahan 443,15 K



Gambar 4.5. Densitas *cell* foam PP-Sabut Kelapa pada temperatur penjenjahan 443,15 K

Pada sistem PP pellet-N₂ dengan aditif sabut kelapa yang ditambah aditif dengan konsentrasi 1% dan konsentrasi 5% memberikan pengaruh yang berbeda. Diameter sel yang dihasilkan oleh sistem PP-N₂ dengan aditif sabut kelapa, dimana konsentrasi aditif 1% lebih besar jika dibandingkan dengan penambahan konsentrasi aditif 5%. Hal ini dikarenakan semakin banyak konsentrasi aditif yang ditambahkan mengakibatkan semakin banyak nuklei baru yang terbentuk sehingga diameter selnya menjadi lebih kecil. Penjelasan dari fenomena ini adalah struktur dari permukaan aditif yang tidak beraturan memungkinkan terbentuknya calon nuklei baru.

5. Kesimpulan

1. Kenaikan tekanan penjenjutan menyebabkan turunnya densitas bulk dari foam yang terbentuk.
2. Semakin besar konsentrasi aditif yang ditambahkan kedalam PP pellet menyebabkan densitas bulk semakin turun
3. Struktur sel yang dihasilkan bervariasi pada perubahan tekanan penjenjutan, hal ini terlihat dengan adanya variasi diameter dan densitas sel.
4. Semakin besar konsentrasi aditif yang ditambahkan kedalam sistem polipropilen-N₂ menyebabkan diameter sel yang dihasilkan semakin kecil dan densitas selnya semakin besar.

Ucapan Terima

Ucapan terima kasih penulis ditujukan kepada (1) Program Penelitian Hibah Pascasarjana dari DP2M-DIKTI sebagai penyandang dana dalam pelaksanaan penelitian ini. Dan (2) Balai Besar Kimia dan Kemasan Jakarta sebagai pendukung penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] D.F. Baldwin, et al. 1994. *Microcellular plastics processing technology* (1), J.Japan.Proc, 6 : 3.
- [2] J. Martini, F.A. Waldman and Nam.P. Suh. 1982. Proceedings of the SPE ANTEC '82, May, 674.
- [3] J.S. Colton and N.P. Suh. 1997. "The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additive: Part I: Theoretical Considerations", Polym. Eng. Sci., Vol. 27, No. 7 pp.485.
- [4] Yoshiyuki Sato, Koji Fujiwara, Tadao Takikawa, Sumarno, Shigeki Takishima, Hirokatsu Masuoka. 1999. "Solubilities and Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide and Nitrogen in Polypropylene, High-Density Polyethylene, and Polystyrene Under High Pressures and Temperatures", Fluida Phase Equilibria 162, 261-276.
- [5] Lewis K.Chung and Chul B.Park. 1999. "Effect of Talc on the Cell-Population Density of Extruded Polypropylene Foams", Cellular and Microcellular Materials, Vol.76.
- [6] Laurent M. Matuana, Chul B. Park, John J. Balatinecz. 1997. "Processing and Cell morphology Relationship for Microcellular Foamed PVC/Wood Fiber Composites", Polymer Eng.Sci.,Vol.37,No.7.

PPO

**Perancangan, Pemodelan, dan
Optimisasi Proses**

OPTIMASI METODE PENGAMBILAN KEMBALI LOGAM NIKEL DARI SPENT CATALYST NiO/Al₂O₃ MENGUNAKAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN SEBAGAI ADSORBEN

Yuliusman dan Ameria

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Abstrak

Limbah katalis dari proses steam reforming berbasis nikel NiO/Al₂O₃ memiliki nilai ekonomi tinggi. Penelitian ini bertujuan pengambilan kembali logam nikel dari spent catalyst NiO/Al₂O₃ menggunakan kitosan sebagai adsorben. Tahapan penelitian ini; preparasi kitosan, leaching logam Ni dari NiO/Al₂O₃, adsorpsi logam Ni dari larutan leaching, desorpsi logam Ni yang teradsorpsi dan elektrowinning logam Ni. Proses preparasi kitosan yang dilakukan; demineralisasi menggunakan larutan HCl 1M dan waktu reaksi 1 jam, deproteinasi menggunakan larutan NaOH 1M dan waktu reaksi 2 jam, deasetilasi menggunakan larutan NaOH 50% (%berat) dan waktu reaksi 1 jam. Proses leaching menggunakan larutan H₂SO₄ dengan memvariasikan konsentrasi leaching agent dan temperatur. Proses adsorpsi logam Ni oleh kitosan dilakukan dengan memvariasikan parameter; pH, perbandingan solid/liquid, dan waktu kontak. Proses desorpsi menggunakan larutan H₂SO₄ dengan memvariasikan konsentrasi dan waktu kontak. Proses elektrowinning menggunakan elektroda grafit dengan memvariasikan rapat arus dan waktu kontak. Hasil penelitian yang diperoleh kondisi optimum; proses leaching pada konsentrasi H₂SO₄ 1M, waktu kontak 90 menit dan temperatur 80°C, proses adsorpsi dengan kitosan diperoleh pada pH 4,3, waktu adsorpsi 90 menit, dan perbandingan solid-liquid 1:100. Proses desorpsi optimum pada H₂SO₄ 1,5 M dan waktu kontak 90 menit. Kondisi optimum proses elektrowinning pada rapat arus 140,8 mA dalam waktu 90 menit.

Kata kunci: nikel, kitosan, spent catalyst, leaching, adsorpsi, desorpsi, elektrowinning

1. Pendahuluan

Logam nikel memiliki nilai jual yang tinggi karena kelebihan yang dimilikinya terutama yaitu ketahanan terhadap korosi. Nikel dikonsumsi dunia sebagai katalis sebanyak 3% (Nursusilo, 2007). Salah satu contoh katalis berbasis nikel adalah katalis NiO/Al₂O₃, yang biasa digunakan pada proses *dehydrogenasi* (*Hydrogent Plant*) Unit Pengolahan (UP) VI Pertamina Balongan. Selama ini UP VI Balongan menghasilkan limbah *spent* katalis NiO/Al₂O₃ sebesar 30m² setiap tahun (Ariola, 2004).

Limbah katalis tersebut berbahaya karena dapat mencemarkan lingkungan oleh karena kandungan nikel didalamnya. Logam nikel apabila terlarut bisa bersifat racun bagi tumbuhan, serta semua komponen dalam logam nikel bersifat karsinogenik. Oleh sebab itu, dibutuhkan solusi untuk menanggulangi limbah

tersebut agar keberadaan kandungan nikel dalam katalis dapat diserap dan dipergunakan kembali dalam bentuk logam murni sehingga limbah yang awalnya berbahaya, pada akhirnya mampu menjadi material yang bernilai komersial tinggi.

Dalam proses pengambilan nikel dapat dilakukan dengan beberapa metode, antara lain presipitasi, metode *leaching*, ekstraksi cair-cair, *electrowinning*, teknologi membran, penguapan dan pengendapan hidroksida dan adsorpsi-desorpsi. Masing-masing metode punya kelebihan dan kekurangan. Pengambilan kembali logam nikel dari limbah katalis dengan metode ekstraksi, tetapi metode tersebut tidak cukup efektif untuk digunakan karena persentase logam berat yang terambil dianggap tidak signifikan (Ariyola, 2004).

Suatu metode alternatif dengan menggunakan biomaterial yaitu kitosan. Berdasarkan sifat dari kitosan, memiliki

kemampuan dalam menyerap logam berat seperti tembaga (Cu), krom (Cr), dan nikel (Ni) (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ion-Flocculation>, diakses 21 Maret 2008). Kitosan merupakan produk turunan dari polimer kitin, merupakan limbah dari pengolahan industri perikanan, khususnya udang dan rajungan, yang diperoleh dengan cara mengasetilasi kitin. Kitosan memiliki keunggulan-keunggulan seperti tidak beracun, mudah terbiodegradasi meskipun memiliki massa relatif yang besar, tidak larut dalam air, tidak larut dalam H₂SO₄, dan mudah dalam pengoperasian dibandingkan dengan metode-metode lain. Kitosan berperan dalam beberapa hal, seperti sebagai penukar ion, bahan pengemulsi koagulasi, dan sebagai *adsorbent* terhadap logam berat dalam air limbah.

Optimasi pembuatan kitosan dengan bahan baku cangkang rajungan, diperoleh persentase derajat deasetilasi kitosan sebesar 52%. Persentase ini menunjukkan kualitas kitosan sebagai adsorben (Nursusilo, 2007). Pengambilan kembali logam nikel dari *spent catalyst* Pupuk Sriwijaya, menggunakan kitosan sebagai adsorben diperoleh persentase *leaching* nikel sebesar 82%, adsorpsi nikel 78%, dan desorpsi nikel 95% (Nursusilo, 2007). Penelitian ini belum sampai pada tahap *electrowinning*, dimana diperoleh nikel dalam bentuk padatan.

Dalam penelitian ini, *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ akan mendapat perlakuan *leaching* menggunakan yaitu H₂SO₄. Selanjutnya adalah mengadsorpsi logam nikel dari larutan *leaching* menggunakan kitosan. Kemudian proses desorpsi dilakukan menggunakan H₂SO₄ sebagai *stripping agent*. Untuk memperoleh kembali logam dalam bentuk padatan dilakukan proses *electrowinning*.

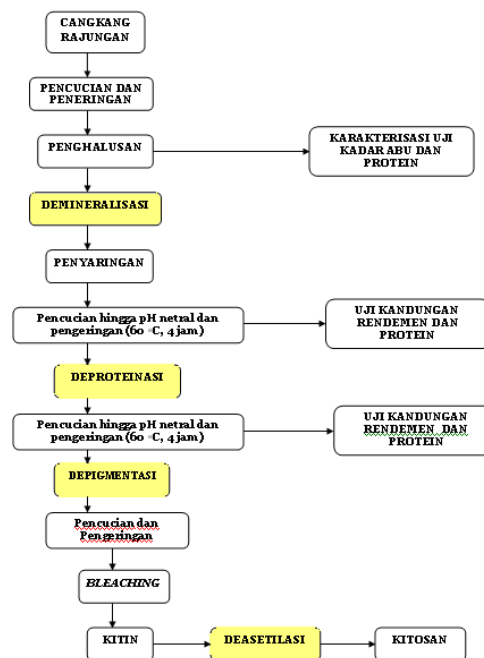
2. Teori Dasar

2.1 Proses Pembuatan Kitin dan Kitosan

Secara garis besar proses pembuatan kitin dan kitosan dari limbah rajungan terbagi menjadi dua yaitu proses isolasi kitin dari limbah rajungan dan reaksi deasetilasi dimana terjadi proses perubahan kitin menjadi kitosan. Persamaan proses yaitu dalam proses-proses dasar seperti demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi.

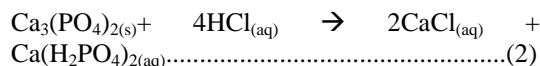
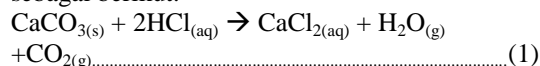
Isolasi kitin dari limbah rajungan dilakukan secara bertahap. Tahap awal dimulai dengan pemisahan protein (deproteinasi) dengan larutan basa, demineralisasi, pemutihan (*bleaching*) dengan aseton dan natrium hipoklorit. Sedangkan untuk transformasi kitin menjadi kitosan dilakukan tahap deasetilasi dengan basa berkonsentrasi tinggi, pencucian, pengeringan dan penepungan hingga menjadi kitosan bubuk. Proses pembuatan kitosan dari

limbah rajungan disajikan dalam Gambar 1 sebagai berikut:



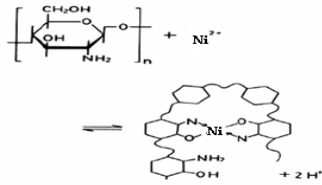
Gambar 1. Diagram Alir Metode Isolasi kitin dan Kitosan dari Limbah Crustacea

Dalam proses demineralisasi terjadi reaksi sebagai berikut:



2.2 Mekanisme Adsorpsi dalam Limbah Cair Oleh Kitosan Sebagai Adsorben

Kitosan bersifat polikationik dapat mengikat lemak dan logam berat pencemar. Kitosan yang memiliki gugus amina yaitu adanya unsur N bersifat sangat reaktif dan bersifat basa. Prinsip koagulasi kitosan adalah penukar ion dimana garam amina yang terbentuk karena reaksi amina dengan asam akan mempertukarkan proton yang dimiliki logam pencemar dengan elektron yang dimiliki oleh nitrogen (N). Limbah cair yang mengandung logam berat apabila direaksikan dengan reagen yaitu kitosan khususnya dengan gugus aminanya maka akan berubah menjadi koloid dan koloid inilah yang disebut flok. Proses koagulasi logam berat oleh kitosan dapat dilihat dalam Gambar 2.



Gambar 2. Mekanisme Pengikatan Logam Berat Nikel oleh Kitosan (Inoue dkk, 1994)

3. Metodologi

Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.

3.1. Preparasi kitosan

Preparasi kitosan dilakukan memakai kondisi sebagai berikut: Proses demineralisasi dicapai pada konsentrasi HCl 1M dan waktu reaksi 1 jam, proses deproteinasi dicapai pada konsentrasi NaOH 1M dan waktu reaksi 2 jam, proses deasetilasi dicapai pada konsentrasi NaOH 50% (%berat) dan waktu reaksi 1 jam, setiap proses reaksi menggunakan gelas beker, diaduk dengan *magnetic stirrer*.

3.2. Proses Leaching

Proses *leaching* pada penelitian ini dicari kondisi optimumnya, dengan prosedur antara lain (Kim, 2005), menggunakan *leaching reagents* H₂SO₄. Konsentrasi divariasikan antara 0,5 – 2 M dengan temperatur dijaga konstan 60 °C dan waktu selama 90 menit. Perbandingan *solid : liquid* yang digunakan adalah 1:20. Setelah diperoleh 4 variasi konsentrasi, dilakukan analisa konsentrasi menggunakan [Atomic Absorption Spectrophotometer](#) (AAS).

3.3. Proses Adsorpsi Logam oleh Kitosan

Adsorpsi logam nikel pada kitosan merupakan proses selanjutnya dimana dalam penelitian ini dicari kondisi optimum adsorpsi logam nikel pada kitosan. Parameter yang divariasikan adalah pH larutan limbah 1, 2, 3, dan 4. Pengaturan pH menggunakan NaOH 5M dan H₂SO₄ 5M. Perbandingan *solid-liquid* divariasikan antara lain 1:50, 1:100, 1:150, 1:200. Temperatur yang digunakan adalah temperatur ruang. Kecepatan pengadukan dibuat tetap yaitu 200 rpm. Waktu kontak divariasikan dengan rentang 10 menit, 30 menit, 60 menit, 90 menit, dan 120 menit.

3.4 Proses Desorpsi Kitosan

Proses ini dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi dari *stripping agent*, dimana *stripping agent* yang digunakan adalah H₂SO₄. Dalam penelitian ini variabel tetap adalah temperatur sistem 60 °C. Parameter yang divariasikan adalah konsentrasi H₂SO₄ 0,5M, 1M, 1,5M. Waktu divariasikan selama 10 menit, 30 menit, 60 menit, 90 menit.

3.5 Proses Electrowinning

Percobaan tahap ini bertujuan untuk mencari kondisi optimum pengendapan logam nikel, sehingga diperoleh nikel yang maksimum. Parameter yang divariasikan adalah rapat arus pada 50,6mA, 105,5mA, 140,7mA dan waktu yang digunakan untuk tiap rapat arus adalah 30 menit, 60 menit, dan 90 menit. Pengambilan hasil *electrowinning* dapat diambil langsung dari katode kemudian dikeringkan dan ditimbang, atau dapat dikeringkan langsung pada katode kemudian ditimbang.

4. Hasil dan Pembahasan

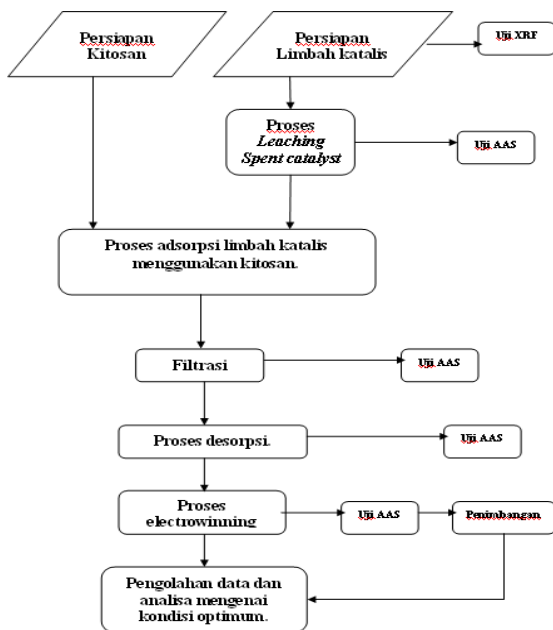
4.1 Karakterisasi Spent Catalyst NiO/Al₂O₃

Karakterisasi *spent catalyst* dilakukan menggunakan X-ray fluorescence (XRF), terlihat Ni ada dalam senyawa NiO berjumlah 21,01% (Table 1).

Tabel 1. Hasil Analisis X-Ray Fluorescence (XRF) pada Spent Catalyst NiO/Al₂O₃

Chemical Formula	wtt(%)
Al ₂ O ₃	57,3407
SiO ₂	19,7688
P ₂ O ₅	0,5265
K ₂ O	0,1679
CaO	0,167
Cr ₂ O ₃	0,2228
Fe ₂ O ₃	0,6199
NiO	21,0114
S	0,175

presipitasi CaCO₃



Gambar 3. Diagram Alir Penelitian

4.2 Karakterisasi Kitosan

Perhitungan derajat deasetilasi dapat menggunakan persamaan 3.

$$DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \left(\frac{100}{1.33} \right) \right] \dots\dots\dots(3)$$

4.2.1 Tahapan dan Fenomena Dalam Pembuatan Kitosan

- **Tahapan Demineralisasi**

Dalam tahapan ini, digunakan HCl 1M selama 1 jam dengan perbandingan *solid:solvent* 1:15 (w/v). Fenomena yang terjadi ketika HCl 1M dan cangkang rajungan direaksikan adalah terbentuk buih yang terkumpul pada permukaan larutan. Setelah 1 jam, buih berkurang kuantitasnya dan larutan menjadi berwarna kuning keruh. Fenomena terbentuknya buih tersebut menandai adanya gas karbon dioksida dan uap air (persamaan 1).

- **Tahapan Deproteinasi**

Fenomena yang terjadi ketika larutan NaOH dan kitosan direaksikan yaitu busa berwarna putih yang larut merata dalam larutan yang diduga merupakan protein. Kandungan protein pada *crude* kitin terikat oleh ion natrium membentuk senyawa Natrium proteinat.

- **Tahapan Depigmentasi**

Fenomena yang terlihat selama proses depigmentasi adalah timbul gelembung-gelembung pada saat cangkang dimasukkan ke dalam larutan NaOCl. Hal ini menunjukkan terjadinya reaksi antara keduanya. Gelembung yang terjadi menandakan terdapat CO_{2(g)} dalam larutan.

- **Tahapan Deasetilasi**

Proses deasetilasi diperlukan untuk mengubah kitin menjadi kitosan. Penggunaan NaOH 50% berat disebabkan pada kondisi tersebut merupakan kondisi optimum pada proses transformasi gugus asetil yang berikatan dengan atom nitrogen membentuk gugus amina. Pada dasarnya, semakin tinggi konsentrasi NaOH, maka derajat deasetilasi juga akan semakin tinggi, karena pemutusan ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen akan semakin efektif (Komariah, 2006). Dalam proses deasetilasi digunakan suhu tinggi, karena struktur sel-sel kitin tebal dan kuatnya ikatan hidrogen di antara atom nitrogen dan gugus karboksil.

Perhitungan derajat deasetilasi dengan menggunakan alat FTIR (*Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*).

4.2.2 Produk Kitosan

Kitosan dipergunakan sebagai adsorben dikarenakan kitosan mampu menyeleksi logam

yang akan diadsorbnya pada pH tertentu. Dalam hal ini limbah *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ terdiri dari berbagai macam substansi logam, dan diharapkan logam yang teradsorb adalah logam nikel pada pH tertentu dalam jumlah yang signifikan.

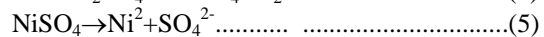
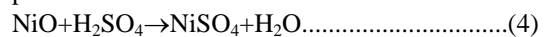
Dengan menggunakan alat uji FTIR, sampel kitosan dianalisa dan menunjukkan derajat deasetilasi sebesar 50,2%. Untuk mendapatkan derajat deasetilasi dilihat *peak* pada grafik hasil *Wavenumbers* dan *Absorbance*. Pada *wavenumber* 3400-3500 yang menunjukkan adanya gugus -NH₂ dan *wavenumber* 1650 yang menunjukkan adanya gugus *acetyl* (C=O-NHCOCH₃) dalam kitosan.

4.3 Kondisi Optimum Dalam Proses Leaching

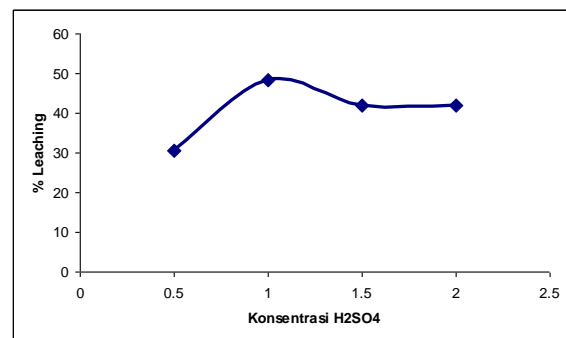
Prinsip kerja *leaching* berkaitan dengan teori kelarutan. Pada penelitian ini, terdapat 2 variabel yang dioptimasi untuk dijadikan parameter kondisi optimum proses *leaching*, yaitu konsentrasi *leaching agent* dan temperatur.

4.3.1 Pengaruh Konsentrasi Leaching Agent (H₂SO₄)

Fenomena yang terlihat pada waktu proses *leaching* adalah adanya uap yang keluar dari reaktor dikarenakan adanya reaksi juga pengaruh suhu yang diberikan dalam proses *leaching*. Keefektifan asam sulfat sebagai *leaching agent* dapat dibuktikan dari besarnya persentase nikel yang ter-*leaching*, hal ini dapat dilihat dalam Gambar 4. Reaksi yang terjadi antara nikel oksida dengan asam sulfat seperti pada Persamaan 4 dan 5.



Setelah NiSO₄ terdisosiasi menjadi ion-ionnya, kemudian ion Ni²⁺ bereaksi dengan H₂O sehingga terbentuk ion Ni(H₂O)₆²⁺ dan SO₄²⁻



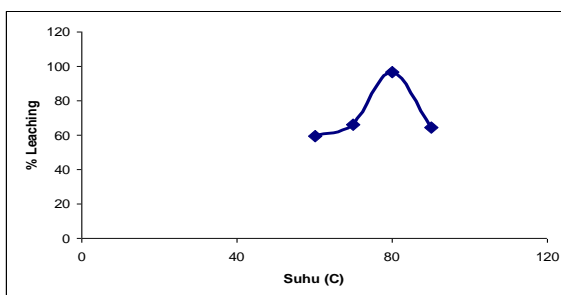
Gambar 4. Grafik Optimasi Konsentrasi Leaching Agent terhadap % Leaching

Rentang konsentrasi yang digunakan yaitu antara 0,5 – 2 M. Dilakukan 4 variasi dengan tujuan mendapatkan trend dari pengaruh

konsentrasi tersebut. Dari data yang ada dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi asam sulfat maka persentase *leaching* semakin meningkat. Fenomena ini berkaitan dengan prinsip *Le Chatelier* yang menjelaskan mengenai faktor yang mempengaruhi kesetimbangan, sehingga dapat disimpulkan semakin banyak jumlah ion sulfat yang ditambahkan, maka jumlah NiSO_4 yang terbentuk semakin meningkat pula. Peningkatan tersebut terjadi pada konsentrasi 0,5 – 1,0 M di mana persentase *leaching* meningkat hingga 50,8%, namun pada kondisi konsentrasi lebih tinggi proses *leaching* tidak meningkat, diperoleh konsentrasi *leaching agent* optimum adalah 1 M.

4.3.2 Pengaruh Variabel Temperatur

Percobaan selanjutnya yang dilakukan setelah diperoleh kondisi optimum untuk konsentrasi *leaching agent* yaitu optimasi temperatur. Hubungan antara proses *leaching* dengan temperatur dapat dikaitkan dengan suatu prinsip kelarutan dan energi aktivasi. Definisi dari energi aktivasi adalah energi yang harus diabsorb sistem dari lingkungan untuk bereaksi (Kotz & Purcell, 1987). Tingkat kelarutan ion nikel di dalam asam sulfat bergantung pada temperatur prosesnya. Selain itu, besar harga *k_s* tiap senyawa juga menentukan tingkat kelarutan tersebut karena dengan *k_s* dapat diketahui besarnya konsentrasi yang dapat membuat terbentuknya endapan (<http://teori-ksp.html>). Kenaikan temperatur menyebabkan molekul-molekul bergerak lebih cepat sehingga pada akhirnya dapat mengakibatkan naiknya energi dan jumlah tumbukan yang terjadi. Kenaikan energi tumbukan penting dikarenakan seiring naiknya temperatur jumlah molekul yang memiliki energi yang lebih tinggi daripada energi aktivasi lebih besar.



Gambar 5. Grafik Optimasi Temperatur terhadap % *Leaching*

Selain unsur nikel, ion logam Al juga diukur kadarnya menggunakan AAS, dengan menggunakan larutan yang sama diperoleh unsur Al dengan kadar 297,6 ppm. Dengan kata lain, persentase Al *terleaching* adalah sebesar 1,94%. Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa produk

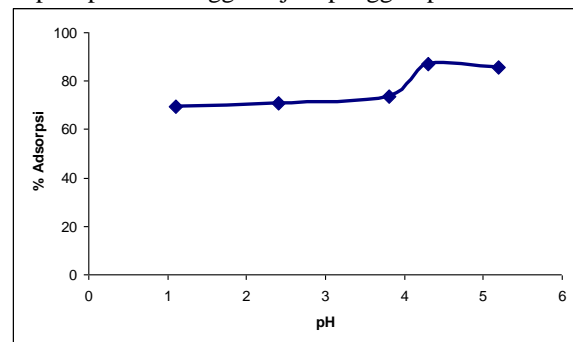
aluminium sulfat yang terbentuk sangat sedikit dibandingkan dengan nikel sulfat. Hal ini dikarenakan senyawa Al_2O_3 dalam *spent catalyst* $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bersifat inert terhadap asam.

4.4 Proses Adsorpsi Logam Nikel Pada Kitosan

Kitosan merupakan suatu konstituen yang bersifat sebagai penyalut silika gel yang membuatnya mampu berperan sebagai pengikat. Hal ini dikarenakan kitosan memiliki gugus hidroksil dan gugus amina yang sangat reaktif, dimana fungsinya ialah sebagai ligan dari ion logam yang membentuk ikatan kompleks. Kereaktifan dari gugus hidroksil lebih tinggi daripada kitosan, sedangkan keelektronegatifan dari gugus amina membuat ikatan logam nikel menjadi lebih stabil.

4.4.1 Pengaruh Variasi pH Terhadap Persentase Adsorpsi

Proses menggerakkan ion logam berat ke permukaan adsorben dikenal dengan fenomena adsorpsi. pH merupakan salah satu variabel yang menentukan dalam adsorpsi. Variasi pH dilakukan karena adsorpsi terhadap ion logam berat dapat dipengaruhi oleh nilai pH, akibat protonasi dan deprotonasi dari gugus asam dan basa ligan kompleks (Komariah, 2002). Pada pH rendah, banyak terbentuk ion hidrogen yang menyebabkan adsorben dapat terprotonasi, sedangkan pada pH tinggi semakin banyak ion OH^- yang dapat menyebabkan adsorbat terpresipitasi sehingga terjadi penggumpalan.

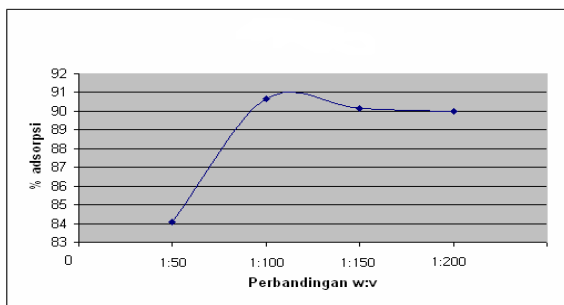


Gambar 6. Grafik Optimasi pH terhadap % *Adsorpsi*

Pada saat kondisi pH dinaikkan persentase adsorpsi meningkat, hal ini disebabkan oleh gugus amina pada pH awalnya mengalami protonasi tidak lagi dipengaruhi ion H^+ sehingga memudahkan gugus amina untuk memberikan elektron bebasnya agar dapat berikatan kovalen koordinat dengan ion logam. Selain itu pula terjadi reaksi pemutusan atom H pada gugus hidroksil sehingga O^- dapat berikatan ionik dengan logam nikel.

4.4.2 Pengaruh Variasi Solid-Liquid Terhadap Persentase Adsorpsi

Semakin besar kuantitas *liquid* dalam perbandingan tersebut mempengaruhi kemampuan kitosan, dimana kemampuan mengadsorpsi logam menjadi semakin lemah. Hal ini dikarenakan ketersediaan ruang pada kitosan untuk mengikat logam semakin kecil sehingga dibutuhkan waktu yang lebih banyak dalam proses adsorpsi. Dengan kata lain, semakin besar jumlah *solid* yang dicampurkan ke dalam *liquid* maka persentase adsorpsi akan semakin besar. Hal ini berkaitan dengan *active site* dalam kitosan yang terlibat semakin besar jumlahnya. Dalam hal ini yang dimaksud dengan *active site chitosan* adalah gugus amina dan hidroksil.



Gambar 7. Grafik Optimasi Perbandingan solid-liquid terhadap % Adsorpsi

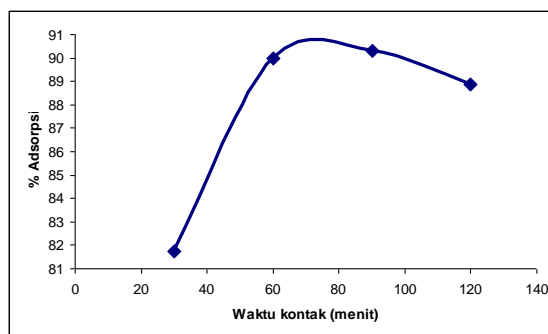
Dengan meningkatnya jumlah *liquid* dan jumlah *solid* tetap maka secara tidak langsung membuat persentase adsorpsi menurun. Acuan besarnya kinerja adsorpsi kitosan ditentukan dari jumlah volume larutan sebelum dan setelah dilakukan proses adsorpsi. Semakin banyak *liquid* atau semakin besar konsentrasi awal nikel dalam larutan maka persentase logam nikel teradsorpsi semakin rendah. Hal ini dikarenakan kitosan sudah jenuh terisi oleh ion-ion logam nikel yang teradsorpsi pada permukaan kitosan sehingga tidak ada lagi *active site* yang bisa mengikat ion-ion logam nikel yang masih bebas.

4.4.3 Pengaruh Variasi Waktu Kontak Terhadap Persentase Adsorpsi

Waktu kontak merupakan salah satu parameter penting dalam adsorpsi. Waktu berkaitan dengan laju reaksi di mana dinyatakan sebagai perubahan konsentrasi spesi terhadap waktu. Waktu kontak menunjukkan waktu yang dibutuhkan agar kesetimbangan adsorpsi tercapai dan mengetahui kemampuan kitosan tersebut maksimal dalam mengadsorpsi ion logam tersebut.

Semakin lama waktu kontak maka akan semakin banyak pula logam yang teradsorpsi ke dalam kitosan, hal ini dikarenakan semakin lama waktu kontak maka *driving force* yang diberikan logam untuk mensubstitusi ion H⁺ yang berada

pada gugus hidroksil dan amina semakin besar. Selain itu, peningkatan tersebut juga dikarenakan proses pengikatan ion-ion dalam *liquid* oleh kitosan membutuhkan waktu untuk dapat membentuk senyawa. Variasi waktu yang dilakukan dalam percobaan ini adalah pada rentang 30 menit – 120 menit karena pada rentang tersebut cukup mewakili untuk dapat memperoleh data optimum adsorpsi.



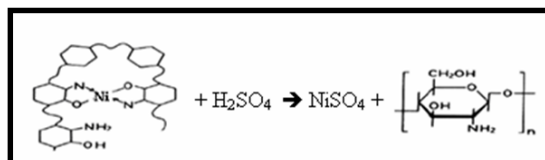
Gambar 8. Grafik Optimasi Waktu Kontak terhadap % Adsorpsi

4.5 Kondisi Optimum Pada Proses Desorpsi

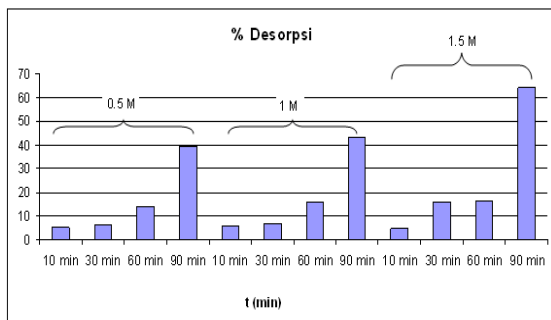
Desorpsi merupakan pemindahan komponen di dalam suatu cairan yang dikontakkan dengan kitosan. Dalam desorpsi ini komponen nikel yang teradsorpsi oleh kitosan larut ke dalam cairan *stripping agent*. Hal ini dapat terjadi karena konsentrasi dalam kitosan lebih besar daripada dalam *liquid stripping agent*, sehingga terjadi perpindahan untuk memperoleh kondisi setimbang.

Dalam proses ini logam yang telah melalui proses adsorpsi diambil kembali dalam bentuk senyawa sulfat (NiSO₄). Pada proses desorpsi digunakan H₂SO₄ sebagai *stripping agent* dimana mampu mengekstrak logam nikel dari kitosan. Pengaruh konsentrasi H₂SO₄ ialah sebagai *driving force* untuk mendorong ion Ni²⁺ dari kitosan.

Reaksi yang terjadi yaitu:



Gambar 9. Reaksi Desorpsi Logam Nikel



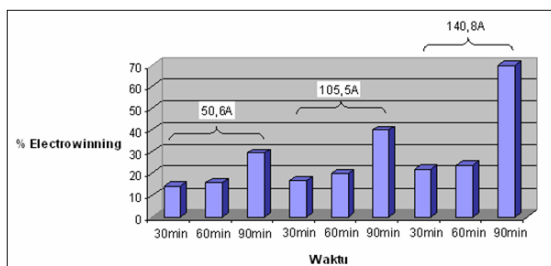
Gambar 10. Grafik Optimasi Konsentrasi *Stripping Agent* & Waktu terhadap % Desorpsi

Sama prinsipnya dengan adsorpsi, dimana semakin tinggi konsentrasi *reagent* dan waktu kontak, persentase desorpsi akan semakin tinggi. Desorpsi ini merupakan proses protonasi terhadap kitosan, dimana ion H^+ digunakan sebagai *driving force* untuk melepaskan ikatan ion logam pada gugus amina dan O^- .

4.6 Kondisi Optimum Dalam Proses *Electrowinning*

Larutan elektrolit yang akan dipergunakan yaitu berasal dari larutan hasil desorpsi. Elektroda yang akan digunakan adalah elektroda inert untuk anoda dan katodanya. Elektroda yang akan dipilih adalah elektrode grafit (terdapat unsur karbon) dikarenakan faktor biaya yang lebih murah dan lebih mudah untuk dibandingkan dengan elektroda inert lainnya (Pt atau Au).

Secara teori, semakin besar kuat arus maka semakin besar pula jumlah logam nikel yang terendapkan. Pernyataan ini berdasarkan atas Hukum Faraday I, dimana jumlah massa yang dihasilkan pada *electrowinning* berbanding lurus dengan jumlah listrik yang digunakan. Semakin lama waktu kontak maka akan semakin banyak pula logam yang terendapkan.



Gambar 11. Grafik Optimasi Rapat Arus & Waktu terhadap % *Electrowinning*

Hasil penelitian menunjukkan bahwa *recovery* nikel meningkat sejalan dengan lamanya waktu *electrowinning* tetapi efisiensi arus menurun sepanjang waktu *electrowinning*. Semakin tinggi konsentrasi awal nikel maka

semakin meningkatkan efisiensi arus yang terjadi, sehingga *electrowinning* ini efektif pada larutan desorpsi dengan konsentrasi awal nikel yang tinggi. Kondisi optimum terhadap larutan ini diperoleh pada rapat arus $0,14 A/cm^2$, waktu *electrowinning* 90 menit.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan analisa yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan:

- Diperoleh derajat deasetilasi kitosan sebesar 50,2%.
- Jumlah senyawa NiO dalam limbah katalis NiO/Al₂O₃ sebesar 21,01%.
- Proses *leaching spent catalyst* NiO/Al₂O₃ menggunakan H₂SO₄ sebagai *leaching agent* mencapai kondisi optimum pada konsentrasi H₂SO₄ sebesar 1M, perbandingan *solid:liquid* 1:20, temperatur 80 °C, dan waktu kontak 90 menit, diperoleh persentase *leaching* nikel yang dicapai adalah 82,96% (6848,48 ppm).
- Proses adsorpsi menggunakan kitosan yang dibuat dengan kondisi optimum. Kondisi optimum dicapai pada pH 4,3, perbandingan *solid:liquid* 1:100, suhu ruang, dan waktu kontak 90 menit, diperoleh persentase optimum adsorpsi sebesar 90,33%.
- Proses desorpsi (*stripping*) menggunakan kitosan hasil adsorpsi dan *stripping agent* yaitu H₂SO₄. Kondisi optimum yang diperoleh antara lain konsentrasi *stripping agent* sebesar 1,5M dan dalam waktu kontak 90 menit, diperoleh persentase desorpsi maksimum sebesar 64,15%.
- Proses *electrowinning* optimum dicapai saat digunakan rapat arus sebesar $140,7 mA/cm^2$ dan waktu kontak selama 90 menit. Hasil *electrowinning* yang diperoleh maksimal adalah sebesar 0,00297 gram.

6. Daftar Pustaka

- [1] Al-Mansi NM, Abdel Monem NM. *Recovery Nickel Oxide From Spent Catalyst*. Journal of Waste Management. 2002.
- [2] Anonim. *Ion Flocculation*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ion-Flocculation>. Diakses 21 Maret 2008.
- [3] Anonim. *Leaching Process*. <http://himapet.multiply.com/journal/item/3/Leaching>. Diakses 9 maret 2008.
- [4] Ariola, Anggia. Skripsi Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia 2006.
- [5] Inoue, dkk. 1994. *Mekanisme Pengikatan Logam Berat Nikel oleh Kitosan*. www.wikipedia.com/mechanism/chitosan. Diakses 20 Maret 2008.

- [6] Komariah, Wulan.E. 2006. *Optimasi Sintesis Kitosan Dari Limbah Cangkang Kepiting dan Pemanfaatannya Sebagai Adsorben Logam Cd II Pada Air Limbah*. Skripsi Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia 2006.
- [7] Nursusilo, Prabowo. *Optimalisasi Pengambilan Kembali Logam Nikel dari Limbah Spent Katalis NiO/Al₂O₃ dengan Metode Leaching, Adsorpsi-Desorpsi Kitosan dan Electrowinning*. Skripsi Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia.

DINAMIKA TETES EKSTRAKSI CAIR-CAIR DALAM KOLOM ISIAN DAN TANPA ISIAN

Agus Mirwan

Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Lambung Mangkurat
Jl. A. Yani Km. 36 Banjarbaru 70714 Telepon & Faks. (0511) 4773858
email: agusmirwan@yahoo.com ; agus.mirwan@ft.unlam.ac.id

Danu Ariono

Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesa No.10 Bandung 40132 Telp. (022) 2500989 Fax. (022) 2501438
email: danu@che.itb.ac.id

Abstrak

Ekstraksi cair-cair pada dasarnya merupakan proses pemindahan massa solut antar fasa cair yang tidak saling larut. Dalam proses ini, perpindahan massa yang terjadi dipengaruhi oleh karakteristik fasa, luas permukaan kontak, diameter tetes dan dinamika atau perilaku pergerakan tetesan yang terjadi di dalam kolom isian maupun kolom tanpa isian. Hingga saat ini evaluasi unjuk kerja ekstraksi cair-cair dalam kolom isian dan kolom tanpa isian masih belum dapat memberikan hasil yang memuaskan karena korelasi-korelasi yang digunakan masih bersifat empiris dan daerah keberlakuannya sangat terbatas. Salah satu penyebab keterbatasan berlakunya korelasi tersebut adalah penggunaan anggapan bahwa dinamika tetes yang dispersikan di bagian bawah kolom bersifat konstan (bentuk, ukuran serta jumlahnya sama), sehingga harga luas perpindahan massa dan harga koefisien perpindahan massa dalam kolom dianggap tetap. Kenyataannya, dinamika tetesan dalam kolom tidak konstan akibat adanya tetesan yang bergabung dan pecah dalam ukuran dan jumlah yang tidak sama. Penelitian ini bertujuan mengamati dan membandingkan dinamika atau perilaku pergerakan tetesan yang terjadi dalam kolom isian dan tanpa isian dengan cara mengelompokkan ukuran diameter tetes berdasarkan pada rejim aliran yang wakikan dengan Bilangan Reynold (Re). Pengamatan dinamika tetesan dilakukan dengan menggunakan kolom berpenampang empat persegi panjang yang transparan sehingga secara visual perilakunya dapat diamati, selain itu dengan kamera digital perilaku tersebut dapat direkam pada tiap segmen ketinggian kolom. Untuk mengetahui dinamika tetesan yang dituangkan dalam bentuk distribusi ukuran tetesan, dilakukan penelitian pada kolom tanpa isian dan berisi isian jenis bola padat serta tiga laju alir fasa dispersi. Penelitian dilakukan dengan menggunakan sistem air – MEK (metil etil keton) – n -heksan. Hasil pengamatan untuk kolom tanpa isian menunjukkan bahwa makin besar laju fasa dispersi maka ukuran diameter tetesan yang terbentuk semakin kecil dan sebaran distribusi tetesannya beragam. Sedangkan kolom isian dengan jenis isian bola padat menunjukkan bahwa makin besar laju alir fasa dispersi dan ketinggian dari bagian bawah (nosel), maka ukuran tetesan juga makin kecil dengan jumlah yang makin banyak dan memberikan distribusi tetesan dengan ukuran yang lebih merata.

Kata Kunci : perilaku, distribusi tetes, tinggi kolom

Abstract

Liquid liquid extraction basically is transfer process of liquid inter-phase mass solute that isn't each other dissolve. In this process, mass transfer happened influenced by phase characteristic, contact surface area, drop diameter and dynamics or behavior of drop movement happened in packed column and also column without packing or empty coloum. Until now evaluation of liquid liquid extraction in packed coloum and coloum without packing performance still not be able yet to give result satisfying because applied correlations are still have the empiric character and very limited applying area. One of cause limitation of correlation implementation is usage of assumption that drop dynamics dispersion in bottom column to have the constant character (form, size and the

PP002-1

numbers are same), so that the value of mass transfer and the value of mass transfer coefficient in columns is assumed constant. In reality, drop dynamics in columns is not constant as result of existence of breaking and joining drop in unequal measure and amount. This research aim to observe and compare dynamics or behavior of drop movement happened in packed columns and without packing with the way of drop diameter group based on at stream regime deputizing with Reynolds Number (Re). Observation of drop behaviours is done by using length square column transparent so that visually drop dynamics can be observed and recorded at every segment of column height using digital camera. This research will be done by sphere packing type, without packing and three flow rate of the dispersed phase to know behaviour of drop. The research will be done by using water – MEK (methyl ethyl ketone) – n-hexane system. The result of this research for coloum without packing show that more and more big dispersed phase flow rate and drop diameter size formed smaller and the spread of drop distribution have diffirence. While packed column with sphere types show that more and more big dispersion phase rate of flow and height from under side column (nozzle), hence drop is more and more small with number of which more and more many and gives drop size distribution which more be spread evenly.

Keyword : behavior, drop distribution, height column

1. Pendahuluan

Ekstraksi *solvent* atau yang lebih dikenal dengan ekstraksi cair-cair merupakan proses pemisahan fasa cair yang memanfaatkan perbedaan kelarutan zat yang akan dipisahkan antara larutan asal dan pelarut pengeksrak (*solvent*). Prinsip dasar dari ekstraksi cair-cair ini melibatkan pengontakan suatu larutan dengan pelarut lain yang tidak saling melarut (*immisible*) dengan pelarut asal yang mempunyai densitas yang berbeda sehingga akan terbentuk dua fasa beberapa saat setelah penambahan pelarut. Hal ini menyebabkan terjadinya perpindahan massa dari pelarut asal ke pelarut pengeksrak. Proses pemisahan zat yang ada dalam larutan asal ke dalam pelarut merupakan proses perpindahan massa yang memerlukan luas permukaan kontak yang besar, oleh sebab itu pelarut didispersikan dalam bentuk tetesan-tetesan kecil ke dalam larutan asal, atau sebaliknya larutan asal yang didispersikan ke dalam pelarut. Dengan demikian dalam proses ekstraksi cair-cair dikenal dua fasa saling kontak yaitu fasa dispersi yang merupakan cairan yang didispersikan dan fasa yang merupakan cairan yang bertindak sebagai medium dispersi.

Berdasarkan hal tersebut, maka diperlukan suatu kajian tentang perilaku dan distribusi ukuran tetesan sepanjang kolom isian dan tanpa isian serta faktor-faktor yang mempengaruhinya antara lain: laju alir masing-masing fasa, jenis isian, dan sifat fisik dari sistem ekstraksi cair-cair yang digunakan.

Umumnya proses ekstraksi terjadi dalam tiga tahapan, yaitu pertama merupakan tahap pencampuran larutan umpan dengan pelarut, kedua adalah pemisahan antara larutan ekstrak dengan rafinat dan ketiga merupakan pemulihan (*recovery*) pelarut dari larutan ekstrak. Proses perpindahan massa terjadi di tahap pencampuran

dimana solut meninggalkan pelarut umpan dan pindah ke pelarut pengeksrak. Besarnya luas permukaan kontak antara kedua fasa sangat mempengaruhi besarnya laju perpindahan massa, sedangkan luas permukaan kontak sangat dipengaruhi oleh diameter tetesan yang terdispersi serta dinamikanya. Oleh sebab itu, dinamika serta distribusi ukuran tetes yang bervariasi di sepanjang kolom akan menentukan kinerja (*performance*) kolom ekstraksi. Berdasarkan hal tersebut di atas, maka penelitian ini difokuskan untuk mempelajari perilaku tetesan dalam kolom isian dan tanpa isian. Perilaku tersebut akan ditunjukkan dalam bentuk distribusi ukuran tetesan sebagai fungsi dari ketinggian kolom.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan distribusi ukuran tetes di sepanjang kolom isian dan tanpa isian pada berbagai laju alir fasa dispersi.

Untuk mencapai tujuan dari penelitian ini, digunakan sistem ekstraksi cair-cair air – metil etil keton (MEK) – n-heksana. Larutan MEK dalam air merupakan umpan yang di ekstraksi dengan pelarut n-heksana. Larutan MEK dalam air difungsikan sebagai fasa kontinyu, sedangkan n-heksana sebagai fasa dispersi. Pada proses ekstraksi cair-cair ini, MEK sebagai solut akan pindah dari fasa kontnyu ke fasa dispersi. Kolom yang digunakan dalam penelitian ini berupa kolom berpenampang persegi panjang yang terbuat dari bahan tembus pandang sehingga dinamika tetesan serta interaksi antar tetes dan antara tetes dengan isian di dalam kolom dapat diamati dan dapat direkam.

2. Teori Dasar

Pada proses pemisahan ekstraksi cair-cair yang terjadi dalam kolom isian, larutan umpan sebagai fasa kontinyu dialirkan dari bagian atas kolom. Sedangkan pelarut pengeksrak sebagai fasa dispersi dialirkan dari bagian bawah kolom. Karena adanya perbedaan densitas di kedua cairan tersebut serta kedua cairan tidak saling melarut, maka salah satu cairan dapat membentuk tetesan dalam cairan lainnya sehingga terjadi kontak yang intim antara kedua cairan tersebut. Tetesan yang bergerak naik di dalam kolom dapat mengalami peristiwa perpecahan dan/atau penggabungan antar tetesan. Peristiwa perpecahan terjadi akibat tetesan tersebut menabrak isian yang berada didalam kolom. Pecahnya tetesan dalam kolom sangat menguntungkan karena dapat meningkatkan luas bidang kontak antar cairan serta memperbesar waktu kontak antara kedua cairan dalam kolom.

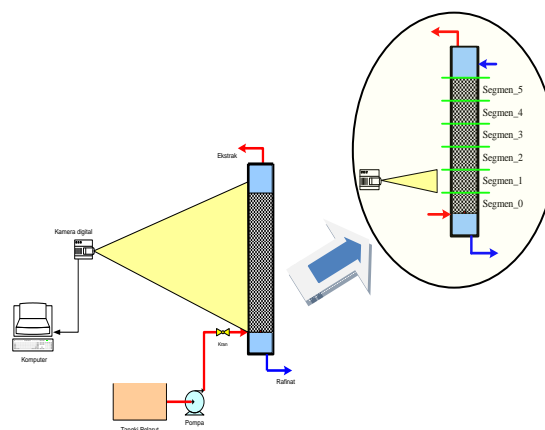
Unjuk kerja proses ekstraksi cair-cair dalam kolom isian dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain luas permukaan kontak dan koefisien perpindahan massa yang dipengaruhi oleh ukuran tetesan dan *hold-up* fasa dispersinya. Pembentukan dan pergerakan tetesan dalam kolom sangat mempengaruhi ukuran tetes dan *hold-up*-nya (Takahashi dan NII, 1999). Terdapat beberapa kemungkinan perilaku tetesan yang terjadi dalam kolom isian diantaranya adalah tetesan bergerak tanpa halangan melewati celah isian; tetesan bergabung dengan bagian isian dan pecah menjadi dua tetesan yang lebih kecil; tetesan bergabung dengan bagian isian tanpa disertai dengan pecahnya tetesan; tetesan terdistorsi pada saat melewati celah isian dan tetesan terjebak pada celah isian dan bergabung dengan tetesan berikutnya (Putranto, 2004). Dengan demikian maka ukuran tetes akan mengalami perubahan pada saat tetesan bergerak disela-sela bahan isian sepanjang kolom. Perubahan ukuran tetesan senantiasa akan diikuti dengan perubahan jumlah tetesan pada ukuran tersebut. Perubahan ukuran dan jumlah tetesan menyebabkan luas kontak perpindahan massa antara fasa kontinyu dan fasa dispersi berubah. Sehingga pada gilirannya akan menyebabkan perubahan harga koefisien perpindahan massanya (Ariono dan Mirwan, 2008). Sedangkan perilaku dan terbentuknya tetesan yang terjadi di sepanjang kolom tanpa isian dipengaruhi oleh laju alir fasa dispersi dan diameter distributor atau nosel (Ariono dkk, 2006). Seibert dan Fair (1988) menyatakan bahwa adanya isian menyebabkan perpindahan massa meningkat 2 sampai 3 kali bila dibandingkan dengan perpindahan massa dalam kolom kosong atau tanpa isian, misalnya kolom semprot; sifat sistem yang digunakan mempunyai pengaruh yang

signifikan dan diameter tetesan merupakan fungsi laju alir dan jenis isian. Hal ini juga didukung oleh pernyataan Hashem dan El Bassuoni (2007) bahwa ukuran tetes yang kecil dan laju fasa dispersi dan fasa kontinyu memberikan pengaruh yang signifikan terhadap perpindahan massa.

3. Metodologi

Pengamatan untuk mempelajari perilaku/dinamika tetesan dilakukan dalam kolom berpenampang persegi panjang (4,5x10 cm) yang tembus pandang. Model campuran yang digunakan adalah air – metil etil keton (MEK) – n-heksan, dimana MEK sebagai solut mula-mula berada dalam air kemudian diekstraksi dengan pelarut n-heksan. Jenis isian yang digunakan ialah bola padat berdiameter 1 cm setinggi 60 cm dan tanpa isian (kolom kosong).

Pengamatan dilakukan pada tiga laju alir fasa dispersi yaitu: 0,14 mL/detik (Qd-1), 2,00 mL/detik (Qd-2), dan 4,27 mL/detik (Qd-3). Sedangkan fasa kontinyunya dianggap diam/tidak mengalir (Qc-diam). Umpan yang diekstraksi mengandung MEK yang konsentrasinya 2 M. Pengamatan dinamika tetes dalam kolom isian dilakukan secara visual dan direkam dengan menggunakan alat bantu perekam gambar berupa kamera digital. Pengamatan dinamika tetes dilakukan dengan membagi kolom dalam berbagai segmen ketinggian. Kolom dibagi menjadi enam segmen ketinggian, masing-masing segmen tingginya 10 cm. Hal ini dilakukan untuk mengetahui perubahan dinamika tetes dalam kolom (lihat Gambar 1).



Gambar 1. Perangkat Eksperimen Ekstraksi Cair-Cair Dalam Kolom Isian & Tanpa Isian.

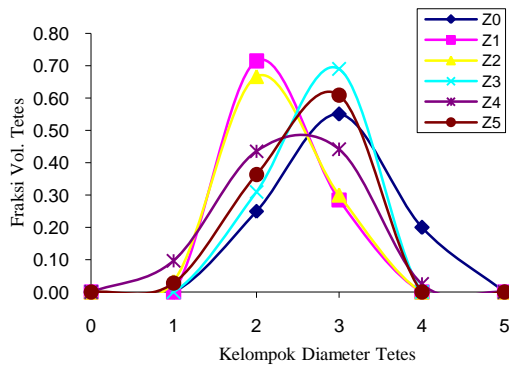
Hasil rekaman gambar tetesan yang diperoleh dilakukan perhitungan jumlah dan ukuran atau diameter tetes dengan metoda yang dikembangkan dari Hamilton dan Pratt (1984). Metode tersebut adalah menggunakan skala milimeter yang diletakan pada bagian tertentu di

kolom. Dalam eksperimen ini, perhitungan dilakukan dengan cara meletakkan *grid* skala milimeter pada gambar digital.

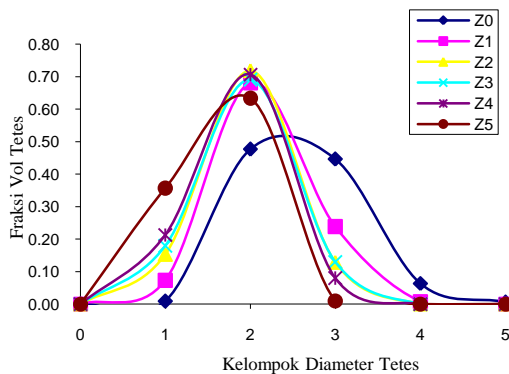
Tetes yang diamati dihitung luasannya kemudian dikonversikan ke bentuk bola yang proyeksinya memiliki luas yang sama dengan luasan tetesan yang teramati. Kemudian tetesan tersebut dikelompokkan berdasarkan rentang diameter tetesan berikut: kelompok d0 berdiameter < 0,5 mm ; d1 berdiameter 0,5 – 1,49 mm ; d2 berdiameter 1,5 – 2,49 mm ; d3 berdiameter 2,5 – 3,49 mm ; d4 berdiameter 3,5 – 4,5 mm dan d5 berdiameter > 4,5 mm.

4. Hasil dan Pembahasan

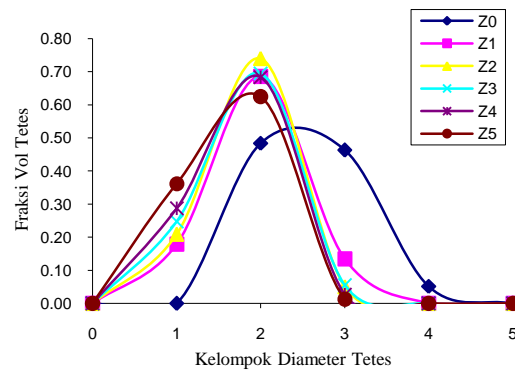
Pengamatan pada tiap variasi diperoleh 6 (enam) kurva distribusi ukuran tetes yaitu untuk dimasing-masing segmen ketinggian yang dalam hal ini disimbolkan dengan dari Z0 hingga Z5. Segmen ketinggian paling bawah adalah Z0, segmen di atasnya adalah Z1 dan seterusnya hingga Z5. Gambar 2 sampai dengan 4 merupakan hasil pengamatan dinamika tetes dalam kolom berisi bola padat pada tiga variasi laju alir fasa dispersi. Sedangkan Gambar 5 sampai dengan 7 adalah hasil pengamatan dalam kolom tanpa isian.



Gambar 2. Distribusi Ukuran Tetes Isian Bola Padat (Qd-1).

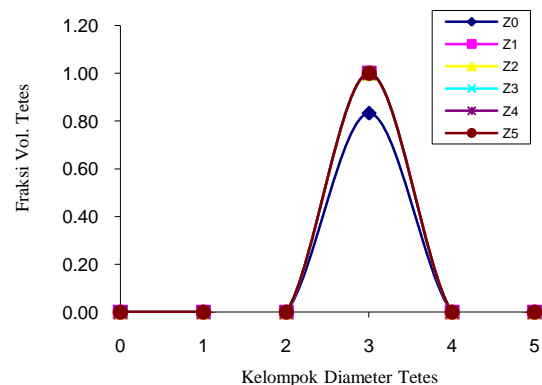


Gambar 3. Distribusi Ukuran Tetes Isian Bola Padat, (Qd-2).

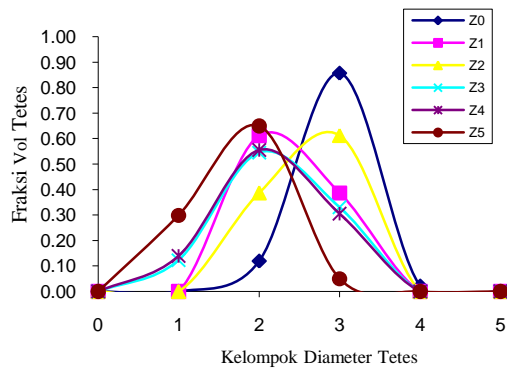


Gambar 4. Distribusi Ukuran Tetes Isian Bola Padat, (Qd-3).

Gambar 2 sampai 4 menunjukkan bahwa pada rentang laju fasa dispersi yang diamati, tetesan cenderung mengecil dengan makin jauhnya dari nosel tempat tetesan terbentuk. Hal ini menunjukkan bahwa tetesan yang bergerak disela-sela isian bola padat cenderung pecah, walaupun ada juga tetesan yang bergabung menjadi ukuran yang lebih besar. Namun jumlah tetesan yang pecah jauh lebih banyak dibandingkan dengan yang bergabung. Berdasarkan pengamatan visual, pecahnya tetesan disebabkan adanya gesekan antara permukaan isian dengan tetesan yang melintas disela-selanya sehingga tetesan pecah menjadi tetesan yang ukurannya lebih kecil. Kenaikan laju alir fasa dispersi memberi pengaruh makin kecilnya ukuran tetes, namun menuju ke kelompok diameter d2. Dalam hal ini, tetesan pada kelompok diameter d2 sulit mengalami peristiwa perpecahan. Pada kelompok d2, gesekan tetes dengan dinding isian makin berkurang sehingga sebagian besar tetes hanya melintas disela-sela isian tanpa ada perubahan ukuran yang berarti.

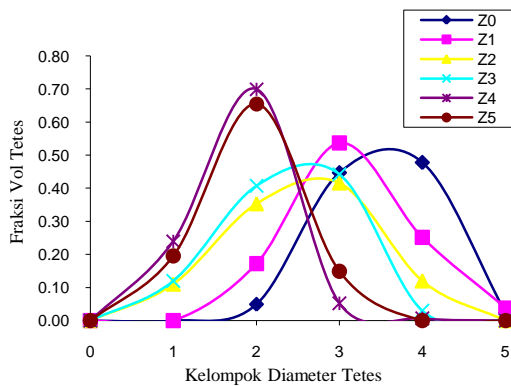


Gambar 5. Distribusi Ukuran Tetes Tanpa Isian Bola Padat (Qd-1).



Gambar 6. Distribusi Ukuran Tetes Tanpa Isian Bola Padat (Qd-2).

Gambar 6 sampai 7 menunjukkan bahwa ukuran tetesan juga cenderung mengecil dengan semakin jauhnya dari nosel tempat tetesan terbentuk pada rentang laju fasa dispersi yang teramati. Hal ini juga disebabkan adanya perubahan laju alir fasa dispersi yang diperbesar sehingga tetesan yang bergerak naik disepanjang kolom tanpa isian lebih banyak mengalami perpecahan akibat interaksi atau tabrakan antar tetesan yang membentuk ukuran diameter tetesan menjadi kecil-kecil dibandingkan dengan tetesan yang mengalami penggabungan sehingga diameternya menjadi lebih besar. Akibat interaksi atau tabrakan antar tetesan, ukuran diameternya mengalami perubahan pada saat laju fasa dispersi mendadak diperbesar (Ariono dkk, 2006).



Gambar 7. Distribusi Ukuran Tetes Tanpa Isian Bola Padat (Qd-3).

Namun berdasarkan pengamatan secara visual pada Gambar 5 menunjukkan bahwa tetesan bergerak secara beriringan tanpa halangan naik disepanjang kolom dengan laju alir fasa dispersi yang rendah (Qd-1) sehingga ukuran diameter tetesan yang terjadi cenderung konstan pada kelompok diameter d3. Hal ini dikarenakan tidak terjadinya interaksi atau tabrakan antar tetesan tanpa perubahan yang berarti.

5. Kesimpulan

Dari eksperimen yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan. Jenis isian dan laju alir fasa dispersi (Q_d) memberikan pengaruh yang signifikan terhadap perubahan bentuk ukuran atau diameter tetesan di tiap segmen ketinggian kolom. Ukuran atau diameter tetesan yang terbentuk disepanjang kolom tanpa isian juga dipengaruhi laju alir fasa dispersi sehingga ukuran atau diameter tetesan berbanding terbalik dengan laju alir fasa dispersi.

Daftar Simbol

Q_c = laju alir fasa kontinu, ml/detik
 Q_d = laju alir fasa dispersi, ml/detik

Daftar Pustaka

- [1] Ariono, D., Sasongko, D., Kusumo, P., (2006), Dinamika Tetes Dalam Kolom Isian, *Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia*, FPUO 14. 1 – 5.
- [2] Ariono, D., Mirwan, A., (2008), Dinamika Tetes dan Koefisien Pindah Massa Pada Ekstraksi Cair-Cair Dalam Kolom Isian, *Seminar Nasional Rekayasa Kimia & Proses Universitas Diponegoro Semarang*, ISSN 1411 – 4216, A.096.
- [3] Hamilton, J. A., Pratt, H. R. C., (1984), Droplet Coalescence and Breakage in a Packed Liquid Extraction Column, *AIChE Journal*. Vol. 30, No. 30, 442 – 450.
- [4] Kumar, A., Harland, S., (1996), Unified Correlations for Prediction of Drop Size in Liquid-Liquid Extraction Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2682 – 2695.
- [5] Laddha, G.S., Degaleesan, T.E., (1976), *Transport Phenomena in Liquid Extraction*, Tata Mc-Graw Hill Publishing Co. Ltd, New Delhi, 131 – 145.
- [6] Mirwan, A., (2008), *Dinamika Tetes Ekstraksi Cair-Cair Dalam kolom Isian*, Laporan Tugas Akhir Penelitian, Institut Teknologi Bandung.
- [7] Putranto, A. (2004), *Kajian Hidrodinamika Ekstraksi Cair-Cair Pada Kolom Isian*, Tesis Program Magister, Institut Teknologi Bandung.
- [8] Seibert, A. F., Fair, J. R., (1988), Hydrodynamics and Mass Transfer in Spray and Packed Liquid-Liquid Extraction Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 470 – 481.
- [9] Slater, M. J., Baird, M. H. I., Liang, T. B., (1988), Drop Phase Mass Transfer Coefficients For Liquid-Liquid System And The Influence of Packing, *Chemical Engineering Science Journal*, Vol. 43, No. 2, 233 – 245.

- [10]. Takahashi, K., Nii, S., (1999), Behavior of Multistage Mixer-settler Extraction Column, *Memoirs of the School of Engineering Nagoya University*, Vol.51, No.1.

INOVASI *SUPER-STEAM DISTILLATION* PADA ISOLASI MINYAK CENGKEH UNTUK MINIMASI KEBUTUHAN ENERGI

Sutijan, Arief Budiman dan Arie Yohanes

*Process System Engineering Research Group, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UGM
Jl. Grafika 2 Yogyakarta, Telp : +62 274 902171 ,Fax : +62 274 902170*

Abstrak

Minyak cengkeh umumnya diproduksi oleh para petani dari daun cengkeh dengan metode steam distillation. Minyak cengkeh didestilasi dengan uap air pada kondisi atmosferis bersuhu 100°C, lalu distilat yang merupakan campuran antara minyak dan air dipisahkan melalui prinsip beda fase dan massa jenis. Parameter yang paling berpengaruh pada biaya destilasi adalah waktu destilasi, karena waktu destilasi akan berbanding lurus dengan biaya bahan bakar. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pemakaian super-steam distillation dimana uap air jenuh yang digunakan untuk mendestilasi minyak cengkeh bersuhu lebih tinggi dari titik didih normal air (100°C). Uap jenuh bersuhu tinggi dapat diperoleh dengan mendidihkan campuran air dan gliserol atau pelarut lainnya yang bertitik didih tinggi dan larut sempurna dalam air. Pemakaian uap jenuh bersuhu tinggi akan meningkatkan difusivitas efektif minyak cengkeh dalam jaringan sel tumbuhan, sehingga akan mempercepat waktu destilasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa super-steam distillation dengan campuran gliserol dan air dengan perbandingan volum 10 – 75% mampu memperpendek waktu destilasi dan sekaligus menghemat biaya produksi sebesar 46 – 64%.

Kata Kunci : isolasi, minyak cengkeh, super-steam distillation

Abstract

Clove oil was generally obtained from clove leaves by using steam distillation. Clove leaves was distilled under atmospheric pressure at 100°C. The oil was then separated from its mixture by decantation. Distillation time was the most important factors in steam distillation as it was proportional to energy cost. In this work, the use of high boiling compound to accelerate steam distillation was studied in which steam distillation was conducted using temperature greater than 100°C. High temperature saturated steam could be obtained by boiling glycerol – water mixture. Glycerol was selected due to its properties in which it was completely water-soluble and high boiling compound. High temperature increased mass transfer of oil in the water within cell tissue of clove leaves, and hence shortened distillation time. The results showed that glycerol concentration of 10% - 75% by volum resulted in distillation time reduction of 46% – 72% compared to conventional steam distillation.

Keyword : isolation, clove oil, super-steam distillation

1. Pendahuluan

Minyak atsiri merupakan salah satu produk kimia yang memiliki nilai ekonomis yang tinggi. Penggunaannya selain untuk campuran parfum, beberapa minyak atsiri digunakan untuk berbagai macam keperluan seperti dalam industri kosmetik, farmasi dan kesehatan, dan lain-lain (Guenther, 1987; Ketaren, 1985). Pengambilan minyak atsiri dapat dilakukan dengan alat-alat yang sederhana dan metode yang mudah

dilakukan dengan biaya investasi yang relatif murah sehingga dapat memberikan keuntungan ekonomi yang cukup tinggi.

Saat ini banyak sekali bermunculan industri-industri penyulingan minyak atsiri yang menggunakan teknologi destilasi baik yang untuk skala besar maupun skala kecil di Indonesia. Industri-industri ini jumlahnya didominasi oleh industri-industri skala rakyat yang menggunakan teknologi destilasi (Fatoni, 2005; Hakiki, 2007; Nugraha, 2008; Yusnadi,

2008). Industri skala rakyat ini biasanya memerlukan waktu destilasi yang sangat lama (sebagai perbandingan 100 gram minyak atsiri dihasilkan dalam waktu 3 jam). Waktu yang lama ini mengakibatkan konsumsi energi untuk destilasi menjadi sangat besar yang mengakibatkan keuntungan penyuling menjadi berkurang.

Usaha-usaha untuk memperbaiki unjuk kerja destilasi uap telah dilakukan. Hakiki (2007) menggunakan boiler berpenghalang untuk memperpanjang waktu kontak uap dengan daun cengkeh. Adanya waktu kontak yang lebih baik terbukti mampu mengurangi waktu destilasi yang cukup signifikan. Yusnadi (2008) mempelajari pengaruh kenaikan tekanan terhadap pengurangan waktu destilasi. Metode-metode di atas, meskipun terbukti dapat mengurangi waktu destilasi, tetapi menyebabkan tingkat kesulitan yang lebih tinggi di dalam pengoperasian destilasi uap.

Salah satu cara mempercepat waktu destilasi adalah dengan cara mempercepat proses perpindahan massa minyak dari dalam daun ke separating agent (steam). Kecepatan destilasi minyak atsiri pada umumnya dikontrol oleh kecepatan difusi molekul minyak atsiri di dalam air di dalam jaringan sel daun atau ranting suatu bahan (Guenther, 1987). Salah satu cara untuk mempercepat kecepatan transfer massa secara difusi adalah dengan meningkatkan suhu sistem (biasanya dengan uap air). Suhu steam dapat dinaikkan dengan cara memanfaatkan hubungan tekanan uap suatu larutan terhadap titik didihnya. Destilasi dengan menggunakan steam dengan suhu yang tinggi pada tekanan atmosferis disebut *Supersteam Distillation*. Pada penelitian ini, uap jenuh bersuhu tinggi diperoleh dengan cara menguapkan campuran air-gliserol.

Gliserol dipilih dalam penelitian ini dikarenakan gliserol memiliki sifat-sifat zat organik yang larut dalam air, memiliki titik didih yang jauh diatas air (287.85°C), tidak korosif, mudah diperoleh (Brady, 1999; Perry dan Green, 1997). Selain itu dengan pemanfaatan gliserol ini, kita juga dapat memanfaatkan limbah hasil pengolahan biodiesel.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh penambahan gliserin terhadap kecepatan destilasi minyak atsiri serta memperoleh parameter-parameter kecepatan transfer massa yang dapat digunakan pada perancangan alat yang sebenarnya.

2. Teori Dasar

Steam Distillation

Destilasi merupakan pemisahan komponen-komponen dalam satu larutan berdasarkan distribusi substansi-substansi pada fase gas dan fase cair dengan menggunakan perbedaan volatilitas dari komponen-komponennya yang cukup besar. Transfer massa minyak dari dalam butiran padatan ke solvent meliputi dua proses seri, yakni difusi dari dalam padatan ke permukaan butiran dan transfer massa dari permukaan padatan ke solven (Guenther, 1987; Ketaren, 1985). Jika salah satu proses berlangsung lebih cepat, maka kecepatan perpindahan massa dikontrol oleh proses yang lebih lambat. Akan tetapi, jika proses berlangsung dengan kecepatan yang tidak jauh berbeda, maka kecepatan perpindahan massa dipengaruhi oleh keduanya (Brown, 1950; Perry dan Green, 1997; Treyball, 1981).

Kecepatan difusi ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain susunan bahan dalam ketel, suhu dan tekanan uap, berat jenis dan kadar air dari bahan, serta berat molekul dari komponen kimia dalam minyak (Guenther, 1987).

Difusi solut di dalam daun menuju ke permukaan bahan merupakan suatu fungsi dari suhu uap. Makin tinggi suhu uap, maka makin tinggi kecepatan difusinya, sehingga dapat diharapkan kecepatan destilasi akan semakin cepat.

Kesetimbangan uap-cair biner

Pada suatu campuran cairan (larutan) dimana salah satu komponennya lebih volatile, maka titik didih larutan tersebut akan tercapai pada saat jumlah tekanan parsial kedua komponen tersebut sama dengan tekanan atmosfer (Brown, 1950; Perry dan Green, 1997; Treyball, 1981). Dari hubungan ini dapat dilihat bahwa komposisi cairan dalam suatu larutan akan mempengaruhi tekanan parsial dari komponen lain. Tekanan parsial A akan semakin berkurang dengan bertambahnya B, sehingga titik didih A menjadi lebih besar seiring dengan bertambahnya zat B, sehingga dapat disimpulkan bahwa penambahan zat B pada zat A dapat menimbulkan penurunan tekanan parsial A, sehingga titik didih A menjadi lebih tinggi.

Berdasarkan hal diatas, maka bila gliserol yang memiliki titik didih 287.85°C (Perry dan Green, 1997) ditambahkan ke dalam air dengan komposisi tertentu maka titik didih air akan meningkat (berada diantara $100-287,85^{\circ}\text{C}$) yang berakibat pada suhu steam yang meningkat pula.

Penyusunan Model Matematis

Untuk evaluasi nilai parameter-parameter perpindahan massa, perlu disusun suatu model matematika yang dapat menggambarkan fenomena yang terjadi pada proses destilasi uap.

Operasi destilasi uap yang merupakan fenomena transfer massa padatan – gas, dapat dilakukan dengan menyusun butiran padatan dalam kolom *fixed bed*. Setelah itu, solven/gas dialirkan secara kontinyu diantara butiran padatan. Oleh karena padatan disusun dalam kolom *fixed bed*, maka koefisien transfer massanya lebih mudah dinyatakan dalam bentuk koefisien transfer massa volumetrik.

Pada penyusunan model matematik, diambil beberapa asumsi, yaitu: ukuran padatan seragam, butiran padatan terdistribusi merata dalam kolom, aliran solven mengikuti pola aliran *Plug Flow*, perpindahan massa hanya berlangsung aksial, isothermal serta rapat massa solven dianggap tetap karena kadar minyak dalam solven kecil.

Pemodelan peristiwa destilasi yang terjadi pada kolom *fixed bed*, ditinjau dari elemen volume tumpukan padatan dinyatakan sebagai berikut:

$$D_e \cdot \frac{\delta^2 C_A}{\delta z^2} - \frac{G}{\rho_s} \cdot \frac{\delta C_A}{\delta z} + kca \cdot (C_A^* - C_A) = \epsilon \cdot \frac{\delta C_A}{\delta t} \tag{1}$$

$$\frac{kca \cdot \rho_s \cdot (C_A^* - C_A)}{\rho_B} = \frac{\delta X_A}{\delta t} \tag{2}$$

dengan kondisi batas:

$$\begin{aligned} t = 0; z = z; C_A = C_{Ao}; X_A = X_{Ao} \\ t = 0; z = 0; C_A = C_{Ao} \\ t = 0; z = L; C_A = C_{Aout} \end{aligned} \tag{3}$$

Nilai parameter transfer massa D_e dan kca dievaluasi dengan meminimumkan nilai kuadrat dari beda nilai antara percobaan dan simulasi. Penyelesaian dilakukan dengan bantuan Matlab (Mathworks, 2001).

3. Metodologi

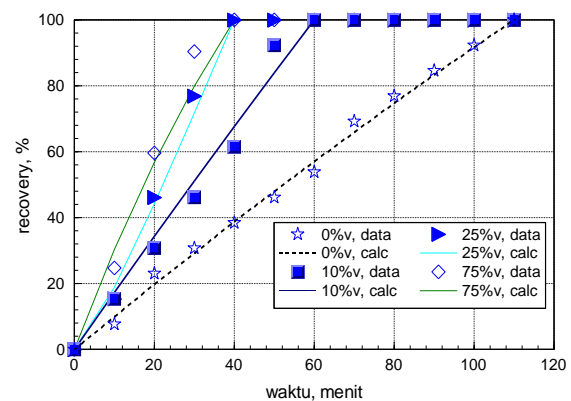
Bahan yang digunakan adalah daun cengkeh kasar yang diperoleh dari Pasar Kranggan, Yogyakarta. Daun cengkeh kasar yang dipergunakan, dipersiapkan dengan dua cara yang berbeda, yakni dicacah dan tidak dicacah. Sedangkan gliserin untuk larutan pembangkit uap diperoleh dari Jurusan Teknik Kimia UGM dan dari CV. General Labora. Larutan gliserin yang dipergunakan adalah larutan gliserin dalam air dengan konsentrasi yang bervariasi yakni 0% v, 10% v, 25% v, dan 75% v.

Daun cengkeh kasar diletakkan dalam tabung kaca berdiameter 5 cm dan panjang 43 cm. Uap dihasilkan dari labu leher tiga berkapasitas 1L. Selama percobaan, suhu di dalam labu leher tiga dipertahankan pada suhu didih larutan pembangkit uap dengan cara menjaga tekanan dan konsentrasi larutan di dalam labu leher tiga dengan air make-up yang disuplai dari corong pemisah.

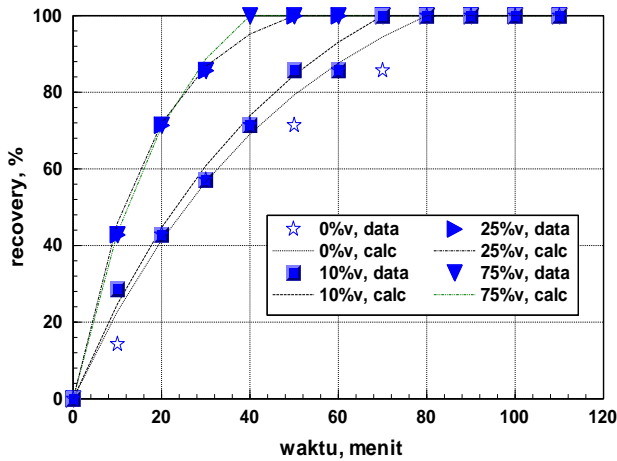
Pengamatan dilakukan terhadap volume minyak yang tertampung di dalam buret pemisah dan terhadap suhu didih larutan gliserin. Pengamatan dimulai ketika tetesan embunan dari uap telah terjadi di condenser hingga waktu 120 menit dengan interval waktu setiap 10 menit.

5. Hasil dan Pembahasan

Untuk tiap-tiap data percobaan yang dilaksanakan dalam penelitian ini, diperoleh data jumlah minyak yang didapat secara akumulatif. Data-data tersebut diklasifikasikan menjadi 2, yakni data untuk percobaan untuk daun dengan perlakuan dicacah dan tanpa perlakuan apapun. Dari tiap klasifikasi data tersebut diklasifikasikan kembali menjadi empat, yakni untuk data tiap konsentrasi (% volume) umpan boiler. Hasil percobaan dan simulasi berupa massa tertampung setiap saat yang dinyatakan dalam persen recovery disajikan dalam **Gambar 1** dan **2**.



Gambar 1. Hubungan antara persen recovery dengan waktu destilasi pada pada berbagai konsentrasi gliserin untuk daun cengkeh tidak dicacah.



Gambar 2. Hubungan antara persen recovery dengan waktu destilasi pada pada berbagai konsentrasi gliserin untuk daun cengkeh yang dicacah.

Dari Gambar 1 dan 2 diatas dapat terlihat bahwa pada konsentrasi glycerol yang semakin tinggi, waktu destilasi (yakni sampai waktu dimana terjadi berat minyak konstan) semakin cepat. Hal ini disebabkan karena pada konsentrasi gliserin yang semakin tinggi, titik didih larutan pembangkit uap semakin tinggi, sehingga suhu uap jenuh yang berfungsi sebagai solven juga semakin tinggi. Hal ini akan mengakibatkan difusi efektif dalam sel dan jaringan daun meningkat, sehingga minyak lebih cepat terambil dari dalam daun. Hal ini juga mengindikasikan bahwa pada peristiwa pengambilan minyak daun cengkeh dengan menggunakan destilasi uap, langkah yang mengontrol adalah difusi molekul minyak dalam jaringan sel bahan, bukan perpindahan konveksi dari permukaan bahan ke badan gas.

Untuk setiap data percobaan, dihitung koefisien transfer massa volumetrik (k_{ca}) dan difusivitas efektif (De) dengan cara optimasi. Harga-harga konstanta tersebut diperoleh dengan bantuan program komputer. Hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 1.

Dari hasil perhitungan seperti pada Tabel 1, dapat terlihat bahwa nilai-nilai k_{ca} untuk kedua jenis bahan relatif sama, sedangkan nilai De dari bahan dicacah teramati lebih tinggi dibanding bahan alami. Jika ditinjau dari kecepatan difusi minyak atsiri dalam air saja (dalam jaringan sel daun), pada suhu yang sama, kecepatan difusinya juga akan sama. Tetapi untuk daun dicacah, karena ukuran bahan menjadi jauh lebih pendek, waktu yang diperlukan oleh molekul minyak untuk mencapai permukaan bahan menjadi lebih singkat. Hal ini akan mengakibatkan kecepatan teramatinya menjadi lebih besar.

Tabel 1. Harga konstanta-konstanta perpindahan massa untuk berbagai variasi percobaan.

Daun	Suhu, °C	% v	De (m ² /detik)	kca (1/detik)
Dicacah	100	0	0,000876	0,00008
	102	10	0,001003	0,00017
	104	25	0,000509	3,83E-05
	108	75	0,000584	0,008343
Rata-rata			0,000743	0,002158
Alami	100	0	0,000374	0,000145
	102	10	0,000426	0,000143
	104	25	0,000192	0,000298
	108	75	0,000468	0,000215
Rata-rata			0,000365	0,0002

Dari hasil perhitungan seperti pada Tabel 1, dapat terlihat bahwa nilai-nilai k_{ca} untuk kedua jenis bahan relatif sama, sedangkan nilai De dari bahan dicacah teramati lebih tinggi dibanding bahan alami. Jika ditinjau dari kecepatan difusi minyak atsiri dalam air saja (dalam jaringan sel daun), pada suhu yang sama, kecepatan difusinya juga akan sama. Tetapi untuk daun dicacah, karena ukuran bahan menjadi jauh lebih pendek, waktu yang diperlukan oleh molekul minyak untuk mencapai permukaan bahan menjadi lebih singkat. Hal ini akan mengakibatkan kecepatan teramatinya menjadi lebih besar.

Dengan adanya penambahan gliserin dalam boiler, destilasi uap dapat dipercepat secara signifikan. Penambahan gliserin ini akan mengurangi waktu yang digunakan untuk destilasi. Besarnya penghematan waktu yang dapat dicapai dengan penambahan gliserin sebanyak 10% v adalah 46,5116%, untuk penambahan 25% v adalah 65,1163%, dan untuk penambahan 75% v adalah 72%.

5. Kesimpulan

Dari penelitian yang dilakukan, disimpulkan bahwa destilasi uap untuk mengambil minyak cengkeh dapat dipercepat dengan cara menggunakan uap jenuh bersuhu tinggi. Uap jenuh bersuhu tinggi dapat diperoleh dengan cara menambahkan solven bertitik didih tinggi seperti gliserin. Penambahan gliserin sebanyak 10% v - 75% v mampu menghemat waktu destilasi sebanyak 46% - 72%, yang berarti pula penghematan biaya operasi.

Daftar Simbol

C_A, C_A^* = fraksi massa minyak dalam solven, fraksi massa dalam kesetimbangan dengan padatan (gram minyak/gram solven)
 De = konstanta difusivitas Efektif (cm²/menit)

G	=	mass flow rate (gram solven/cm ² .menit)
H	=	konstanta Henry
k _c a	=	konstanta perpindahan massa (1/menit)
t	=	waktu (menit)
X _A	=	fraksi massa minyak dalam padatan (gram minyak/gram padatan)
z	=	panjang kolom (cm)
ε	=	void fraction
ρ _s	=	massa jenis solven (gram/cm ³)
ρ _B	=	rapat massa bulk (gram/cm ³)

Daftar Pustaka

- [1] Brady, E. J., 1999, "Kimia Universitas: Asas dan Struktur", edisi ke-5, p.611-618, St. John's University, New York.
- [2] Brown, G.G., 1950, "Unit Operations", Modern Asia Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [3] Fatoni, Ahmad, 2005, "Pengambilan Minyak Atsiri Kayu Manis Dengan Destilasi Uap", Laboratorium Teknik Kimia Umum Jurusan Teknik Kimia, UGM, Yogyakarta.
- [4] Guenther, E., 1987, "Essential Oil", Jilid I, UI Press, Jakarta.
- [5] Hakiki, M. N., 2007, "Pengaruh Penambahan Baffle terhadap Waktu Destilasi pada Pengambilan Minyak dari Daun Cengkeh", Laboratorium Operasi Teknik Kimia, UGM, Yogyakarta.
- [6] Ketaren, S., 1985, "Pengantar Teknologi Minyak Atsiri", edisi I, Balai Pustaka, P.N., Jakarta.
- [7] Matlab 6.1., 2001. (<http://www.mathworks>).
- [8] Nugraha, Krisna A., 2008, "Pemodelan Destilasi Uap Untuk Pengambilan Minyak Atsiri Dari Beberapa Jenis Daun", Laboratorium Proses Pemisahan Jurusan Teknik Kimia, UGM, Yogyakarta.
- [9] Perry, R. H. And Green, D. W., 1997, "Perry's Chemical Engineers' Hand Book", 7th ed., McGraw Hill Book Company, New York.
- [10] Treybal, E. R., 1981, "Mass Transfer Operations", 3rd edition, McGraw Hill Book Company, New York.
- [11] Yusnadi, 2008, "Pengaruh Kondisi Operasi terhadap Waktu Destilasi Pada Pengambilan Minyak Atsiri Dari Daun Cengkeh", Laboratorium Proses Pemisahan Jurusan Teknik Kimia, UGM, Yogyakarta.

DISTILASI TERPADU UNTUK MEMISAHKAN CAMPURAN AZEOTROP SISTEM ETANOL-AIR

Rastel Sitinjak, Andri Hariagung, Hakun Wira WAP, Gede Wibawa, Ali Altway*,
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111

Abstrak

Tujuan dari eksperimen ini adalah untuk membuat bioetanol package sederhana untuk memproduksi etanol konsentrasi tinggi yang dapat beroperasi secara kontinue maupun batch. Peralatan ini terdiri dari tiga unit utama, yaitu unit fermentasi, unit distilasi dan unit adsorpsi. Unit fermentasi terdiri dari dua tangki fermentor dengan kapasitas masing-masing sebesar 50 liter yang dapat digunakan secara bergantian. Unit distilasi berupa kolom dengan tinggi 63 cm dan diameter 9 cm yang dilengkapi dengan packing berjenis stainless steel wool packing. Unit adsorpsi berupa kolom dengan tinggi 19 cm dan diameter 9 cm yang dilengkapi molecular sieve zeolit 3A. Proses dimulai dengan memfermentasi molases dengan yeast berupa *saccharomyces cereviceae* dan nutrient (NPK dan urea) dengan perbandingan antara molases dan air adalah 1:3,5. Fermentasi ini dilakukan selama lebih kurang tiga hari secara anaerob. Larutan hasil fermentasi tersebut kemudian dialirkan menuju boiler yang melewati kolom distilasi. Pada awal proses distilasi, suhu kolom distilasi bagian atas dijaga pada suhu kesetimbangan sesuai komposisi yang diinginkan dengan cara mengatur suhu set value pada boiler. Uap yang telah dimurnikan pada kolom pemisah akan diadsorpsi kandungan airnya pada kolom adsorpsi oleh molecular sieve yang selanjutnya akan dikondensasikan pada kondensor. Pada proses dengan feed berupa molases dengan kadar etanol 10% massa akan dihasilkan etanol sebesar 76% massa tanpa molecular sieve. Kemurnian etanol tertinggi yang telah didapatkan adalah 98% massa menggunakan molecular sieve dengan proses kontinue untuk feed berupa larutan etanol 60% massa. Dari data eksperimen ini diperoleh parameter desain Height Equivalent of a Theoretical Plate (HETP), Jumlah Stage Teoritis (Nt). HETP kolom ini adalah 0,3509 ft dengan Nt sebesar 5,58~6 stages. Parameter desain ini dapat digunakan sebagai dasar dalam melakukan scale up dan menentukan kondisi proses optimum.

Kata Kunci : Etanol, Fermentasi, Distilasi, Adsorpsi, HETP

Abstract

The aim of this work was to design simple bioethanol package to produce high grade bioethanol that can be operated continuously or batch. This equipment consists of three main units. They are fermentation, distillation and adsorption units. Fermentation unit consist of two fermentors with capacity 50 liters each one. Distillation unit is column with 63 cm in height and 9 cm in diameter, which filled with stainless steel wool packing. Adsorption unit is a column with 19 cm in height and 9 cm in diameter which filled with molecular sieve zeolit 3A. Process was started by fermenting molasses used *sacharomyces cereviceae* and nutrient (NPK and urea) with ratio of molasses to water is 1 to 3,5. It takes three days for complete fermentation. Fermented liquid then flow to boiler through distillation column. At the beginning of distillation process, temperature of top column was maintained at its equilibrium temperature corresponding to the desire composition. Temperature of distillation column will rise gradually depend on ethanol concentration in boiler. The vapour come from distillation unit goes to adsorption unit in which the remaining water content in vapour phase will be adsorbed by molecular sieve to produce absolute ethanol (98% mass fraction). Processing with molasses as a feed which ethanol concentration 10% in mass fraction will produce etanol with concentration 76% in mass fraction without molecular sieve. The highest ethanol concentration produced by this apparatus is 98% in mass fraction with molecular sieve in continues process with 60% mass etanol concentration in feed. The experimental data were used to determine design parameter such as Height Equivalent of a Theoretical Plate (HETP) and Number of Theoretical Stages (Nt). HETP of this column is 0.3509 ft with Nt 5.58~6 stages. This design parameter can be used as basis to scale-up and to determine optimum process condition.

Keyword : Ethanol, Fermetation, Distillation, Adsorption, HETP

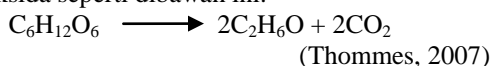
1. Pendahuluan

Seringnya terjadi kelangkaan energi di Indonesia merupakan masalah yang sangat sering diulas belakangan ini. Tidak hanya di Indonesia, semua negara di belahan dunia ini mengalami hal yang sama. Hal ini disebabkan oleh cadangan minyak dunia yang semakin menipis jumlahnya, dilain pihak permintaan akan minyak terus meningkat pesat seiring meningkatnya jumlah penduduk dunia. Kondisi krisis akan energi ini menimbulkan banyak pengaruh terhadap segala bidang baik sosial, ekonomi politik dan keamanan

Banyak usaha yang telah dilakukan pemerintah Indonesia untuk menanggulangi persoalan ini. Diantaranya adalah pada tahun 1980-an, pemerintah pernah menggelar secara intensif dan extensif program bahan bakar alternative, Kepres 43/1991 tentang konservasi energi, keputusan menteri koordinator bidang perekonomian tentang koordinasi dalam penyediaan dan pemanfaatan energi alternatif, *blueprint* pengelolaan energi nasional 2005 – 2025.

Saat ini salah satu sumber energi terbaharukan yang paling menjanjikan adalah etanol. Etanol dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif campuran premium (gasoline) dan pengganti kerosene sebagai bahan bakar untuk memasak. Penggunaan etanol ini telah digunakan secara luas di Brazil dan Amerika. Penggunaan etanol juga dapat mengurangi pencemaran udara akan CO₂ (Thommies, 2007). Kelebihan ini menjadikan etanol sebagai sumber energi alternative yang menjanjikan.

Anhydrous etanol yang mengandung etanol tidak lebih dari 1% air dapat dicampur dengan gasoline dalam jumlah yang bervariasi hingga kondisi etanol murni (E100). Etanol dapat diproduksi secara masal dengan proses fermentasi atau dengan hidrasi ethylen dari petroleum. Selama proses fermentasi, glukosa akan diconversikan menjadi etanol dan carbon dioksida seperti dibawah ini.



Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan etanol absolute dengan metode distilasi yang lebih sederhana, efisien dan dengan biaya produksi operasi yang minimum.

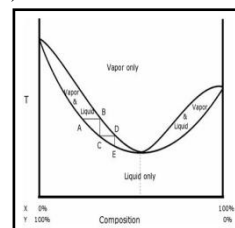
2. Teori Dasar Fermentasi

Produksi bioetanol dengan bahan baku utama yang mengandung pati atau karbohidrat, dilakukan melalui proses konversi pati dan karbohidrat menjadi glukosa yang larut dalam

air. Proses pembuatannya dapat dibedakan berdasarkan zat pembantu yang dipergunakan, yaitu Hydrolisa asam dan Hydrolisa enzyme. Berdasarkan kedua jenis hydrolisa tersebut, saat ini hydrolisa enzyme lebih banyak dikembangkan, sedangkan hydrolisa asam (misalnya dengan asam sulfat) kurang dapat berkembang, sehingga proses pembuatan glukosa dari pati-patian sekarang ini dipergunakan dengan hydrolisa enzyme. Alkohol yang diperoleh dari proses fermentasi umumnya berkadar 10%. Etanol yang dihasilkan proses fermentasi tersebut perlu ditingkatkan kualitasnya, dengan jalan memisahkannya dari zat-zat pengotor. Alkohol yang dihasilkan dari proses fermentasi biasanya masih mengandung gas seperti CO₂ yang ditimbulkan dari perubahan glukosa menjadi etanol. Gas CO₂ pada hasil fermentasi tersebut biasanya mencapai 35% volume, sehingga untuk memperoleh etanol yang berkualitas baik, etanol tersebut harus dibersihkan dari gas tersebut.

Azeotrop system

Azeotrop merupakan kondisi dimana fase cair dan uapnya memiliki konsentrasi yang sama (Maron, 1965).



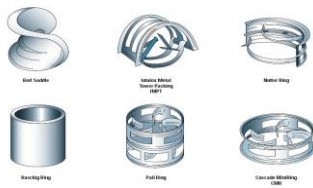
Gambar 1. Sistem Azeotrop

Untuk mendehidrasi etanol menjadi etanol absolute dapat digunakan beberapa proses seperti heterogenius azeotrop distillation, yang menggunakan beberapa solven seperti benzene, pentane and cyclohexane; extractive distillation dengan solvents dan garam sebagai separating agents (Fu, 2004) adsorpsi dengan molecular sieve dan membrane (Black, 1972), (Lynn dan Hanson, 1988), (Jacques, 1999). Pada penelitian ini akan digunakan dehidrasi etanol menggunakan molecular sieve.

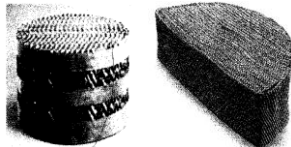
Packing

Packing umumnya dibagi menjadi tiga kelas. Random atau dumped packing, merupakan packing yang berdiri sendiri, yang memiliki bentuk specific geometry yang disusun secara acak pada kedalam sebuah kolom. Structure atau scematicaly packing, merupakan lapisan – lapisan dari kabel atau lembaran metal yang dilipat dengan pola tertentu. Grid Packing jenis ini juga secara scematical disusun, bedanya pada packing jenis ini disusun saling bersebrangan

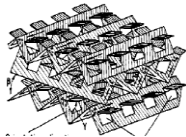
sehingga dapat membentuk pola seperti berlian pada bagian yang kosong diantara keduanya.



Gambar 2. Random Packing



Gambar 3. Structure atau scematically packing



Gambar 4. Grid Packing

Penggunaan packing pada penelitian ini adalah untuk memaksimalkan specific surface area, untuk menyebarkan surface area secara seragam, untuk membantu mendistribusikan uap dan liquid secara merata diseluruh packed bed, untuk memudahkan melakukan pengeringan, sehingga *stagnan pockets liquid* diminimalisasi, dan untuk memaksimalkan *wetting surface*.

Pada percobaan ini nantinya akan digunakan stainless stell wool packing. Packing jenis ini biasanya merupakan by product dari industri kerajinan besi. Umumnya digunakan untuk mencuci piring. (Kister, 1992).



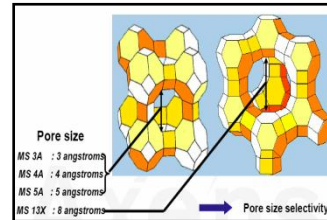
Gambar 5. Stainless Stell Wool Packing

Molecular Sieve

Untuk dehidrasi etanol digunakan *molecular sieve* 3A, sehingga molekul air yang berukuran 2,8 A akan teradsorpsi oleh *molecular sieve* 3A sedangkan etanol yang mempunyai ukuran molekul 4,4 A akan lewat begitu saja. Kemampuannya untuk menyerap H₂O cukup tinggi, yaitu sampai mencapai 25% beratnya sendiri. Biasanya *molecular sieve* diletakkan pada pemurnian etanol lebih lanjut untuk mencapai etanol absolute, dimana etanol yang dimurnikan telah mencapai titik azeotropnya

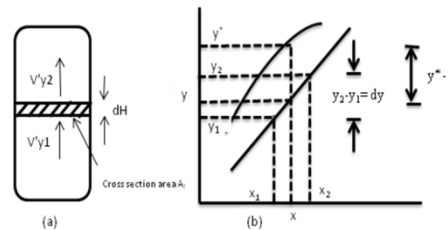
sehingga tidak dapat dipisahkan lagi secara distilasi biasa. (Unger, 1987).

Berdasarkan bentuk molekulnya, *molecular sieve* terdiri dari dua jenis, yaitu tipe A (yang berbentuk *pellet* dan serbuk) dan X. Bentuk molekul dari *molecular sieve* dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Bentuk molekul *molecular sieve*

Transfer Massa



Gambar 7. Transfer Massa pada packed column. (a) Differential Section; (b) Driving Force Diagram

Gambar 7 adalah analisa sebuah transfer element dalam sebuah packed column. Jumlah mol per jam yang mengalir menuju section adalah V'y₁ dan sejumlah mol per jam yang mengalir keluar adalah V'y₂. Jumlah mol per jam yang ditransfer adalah, N' yang disajikan oleh persamaan :

$$N' = V'y_2 - V'y_1 = V'dy \tag{1}$$

Karena volume dari element adalah A_TdH, jumlah mol yang ditransfer perunit volume pada gambar diatas adalah N dalam pound-mole perjam per *cubic foot*.

$$N = \frac{(V'y_2 - V'y_1)}{A_T dH} \tag{2}$$

atau

$$N = \frac{V' dy}{A_T dH} \tag{3}$$

Jumlah mol yang ditransfer perunit volume dapat juga dihitung dari persamaan perpindahan massa

$$N = k_{OG} a_e P (y^* - y) \tag{4}$$

Dengan menggabungkan persamaan (4) dan persamaan (2) dengan melakukan penyusunan ulang maka akan didapatkan persamaan :

$$\frac{A_T k_{OG} a_e P^H}{V'} \int_0^H dH = \int_{y_{in}}^{y_{out}} \frac{dy}{y^* - y} \quad (5)$$

Yang mana akan memberikan bentuk baru yaitu :
 $H = HTU \times NTU$ (6)

$$NTU = \int_{y_{in}}^{y_{out}} \frac{dy}{y^* - y} \quad (7)$$

$$HTU = \frac{V'}{A_T k_{OG} a_e P} \quad (8)$$

Number of Transfer Unite (NTU) didefinisikan sebagai kesulitan dari proses pemisahan. NTU berfungsi menghubungkan antara perubahan komposisi pada phase bulknya dengan draving force rata-rata. NTU juga dianalogikan sebagai jumlah theoretical stage pada tray column. Dimana jumlah stage teoritis pada tray column hanya tergantung pada kurava component balance dan kesetimbangan, tetapi tidak dipengaruhi oleh kontak. Perbedaan utama antara NTU dengan jumlah theoretical stage terletak pada perhitungan kesulitan pemisahannya, dimana NTU berdasarkan proses kontak yang continue, sedangkan number of theoretical stage untuk stage demi stage. Hight of Transfer Unite (HTU) adalah tinggi dari packing yang memberiiikan perubahan pada komposisi equivalent dengan satu transfer unit.

HETP (Height Equivalent of a Theoretical Plate) diperkenalkan untuk membandingkan antara efisiensi pada packed column dengan plate column. HETP didefinisikan sebagai :

$$HETP = H/n \quad (9)$$

Hubungan antara HETP dengan HTU adalah.

$$HETP = HTU \frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \quad \text{dimana } \lambda \neq 1 \quad (10)$$

$$(11)$$

$$HETP = HTU$$

Dimana, $\lambda = 1$

$$\lambda = mV'/L' \quad (12)$$

(Van Winkel, 1967)

Ada tiga pendekatan yang umumnya digunakan untuk prediksi HETP yaitu : Mass Transfer Model, Rule of Thumb, Interpolasi data. Pada saat ini akan digunakan pendekatan dengan model transfer massa.

Korelasi Bravo dan Fair

Korelasi ini berdasarkan teori dua film yang mengasumsikan tahanan mass transfer berada pada phase uap dan cairnya. Untuk perhitungan koefisien transfer massa Korelasi Bravo dan Fair menggunakan hubungan Onda et al.

$$\frac{k_V}{a_p D_V} = 5.23 \text{Re}^{0.7} Sc_{V^{1/3}} (a_p D_p)^{-2} \quad (13)$$

$$k^L \left(\frac{\rho^L}{g \mu^L} \right)^{1/3} = 0.005 (\text{Re}^L)^{2/3} Sc_{L^{-0.5}} (a_p D_p)^{0.4} \quad (14)$$

Dimana,

$$\frac{a_d}{a_p} = 1 - \exp \left[-1.45 \text{Re}_{L^{0.1}} Fr_{L^{-0.05}} We_{L^{0.2}} \left(\frac{\sigma c}{\sigma} \right)^{0.75} \right] \quad (15)$$

σc adalah critical surface tension, 75 dynes/cm untuk besi, 61 untuk keramik, dan 33 untuk polypropylene

$$\text{Re}_L = \frac{\rho_L v_L}{a_p \mu_L} \quad (16)$$

$$\text{Re}_V = \frac{\rho_V v_S}{a_p \mu_V} \quad (17)$$

$$Fr_L = \frac{a_p v_L^2}{g} \quad (18)$$

$$We_L = \frac{\rho_L v_L^2}{a_p \sigma} \quad (19)$$

$$Sc_L = \frac{\mu^L}{\rho^L D^L} \quad (20)$$

$$Sc_V = \frac{\mu_V}{\rho_V D_V} \quad (21)$$

Efektiv mass transfer area dinyatakan dengan :

$$a_d = 19.78 a_p \sigma^{0.5} H^{-0.4} (Ca_L \text{Re}_V)^{0.392} \quad (22)$$

Dimana,

$$Ca_L = \frac{v_L \mu_L}{\rho^L \sigma} \quad (23)$$

(Bravo dan Fair, 1982).

Transfer unite untuk setiap phase adalah :

$$H_G = v_S k_V a_d \quad (24)$$

$$H_L = v_L k_L a_e \quad (25)$$

Dimana, overall HTU adalah :

$$HTU = H_V + \lambda H_L \quad (26)$$

$$HETP = HTU \left(\frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \right) \quad (27)$$

Utuk mencari diameter maksimum dan minimum dengan persen flooding tertentu pada aliran gas counter currant digunakan corelasi Sherwood et al.

$$F_{LG} = (LM_L GM_G) (\rho_G \rho_L) \quad (28)$$

$$Y = \frac{v_0 2 F_p}{\sigma} (\rho_G \rho_{H_2O}) f\{\rho_L\} f\{v_L\} \quad (29)$$

$$D_T = \left(\frac{4GMG}{f v_0 \pi \rho g} \right)^{0.5} \quad (30)$$

(Leva, 1950)

Difusi Gas

Pada molecular sieve terjadi fenomena transfer massa. Fenomena transfer massa ini terjadi pada air yang berfase gas berdifusi ke dalam molecular sieve. Apabila campuran yang melewati microporous membran adalah gas maka laju dari difusi tidak dapat diekspresikan dengan hukum Fick's. Apabila tekanan dan temperature diantara membrane adalah sama dan hukum ideal gas berlaku maka persamaan dibawah ini

$$N_i = \frac{D_{ei}}{l_m} (c_{io} - c_{iL}) \tag{31}$$

Akan menjadi

$$N_i = \frac{D_{ei} c_m}{P l_m} (p_{io} - p_{iL}) \tag{32}$$

Dimana c_M merupakan total konsentrasi dari campuran gas, D_{ei} merupakan efektif difusivitas, l_m merupakan lebar membran, p_{io} merupakan tekanan campuran gas sebelum melewati membran dan p_{iL} merupakan tekanan campuran gas setelah melewati membran dan N_i merupakan transmembran flux yaitu banyaknya zat yang diserap oleh membran. Transmembran flux juga dapat dihitung dengan persamaan

$$N_i = \frac{P_m}{l_m} (p_o - p_L) \tag{33}$$

Harga permeabilitas untuk masing-masing membrane biasanya telah diketahui pada data. Harga permeabilitas suatu membrane juga dapat dicari dengan menggunakan persamaan yang diperoleh dari Seader dan Henley (1998)

$$\frac{P_{MA}}{P_{MB}} = \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{0.5} \tag{34}$$

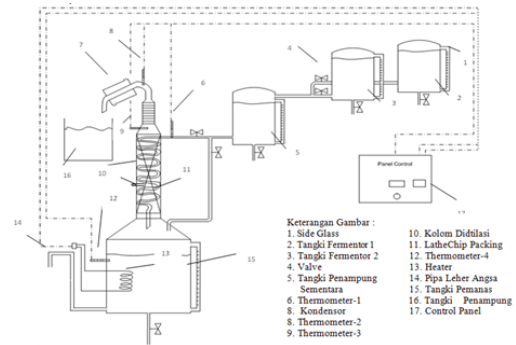
3. Metodologi

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah molases, air, pupuk NPK, pupuk urea, fermipan dan molecular sieve.

Peralatan

Dalam penelitian ini digunakan sebuah kolom distilasi packing yang dilengkapi dengan tangki fermentor, heater, thermocopel, controller, condensor dan absorber. Distilasi packing yang digunakan dapat beroperasi baik secara batch maupun kontinue. Distilasi packing digunakan untuk memisahkan etanol dari hasil fermentasi yang mengandung air dan impurities yang lainnya.



Gambar 8. Diagram skematis peralatan

Prosedur Eksperimen Fermentasi

Molases diencerkan dengan menggunakan air dengan perbandingan 22,5 liter molasses dan 77 liter air. Larutan yang telah diencerkan dipanaskan sampai suhu $\pm 60^\circ C$ selama 15 menit. Kemudian larutan tersebut didinginkan sampai pada suhu $30^\circ C$. Selanjutnya campuran tersebut dicampurkan dengan 70 gram pupuk Urea, NPK 14 gram dan 28 gram fermipan. Khusus untuk fermipan, sebelum dicampurkan terlebih dahulu harus dilarutkan dengan menggunakan air hangat. Kemudian larutan tersebut diaduk sampai homogen. Larutan yang telah homogen selanjutnya didiamkan selama ± 3

Distilasi

Proses batch

Molases yang telah difermentasikan selama ± 3 hari, selanjutnya dimasukkan dalam boiler pada column distilasi. Kemudian dipanaskan sehingga pada separation columnnya dijaga bersuhu $78^\circ C$. Selanjutnya dipanaskan sehingga alkohol yang ada dalam larutan hasil fermentasi habis. Mencatat nilai T_1, T_2, T_3, T_4 tiap pengambilan 100 ml sampel. Pengukuran kadar etanol dilakukan setiap 100 ml sampel dengan menggunakan alkoholmeter. Mencatat tekanan udara luar saat dilakukannya eksperimen. Percobaan dilakukan sampai suhu larutan dalam boiler sebesar $100^\circ C$ atau sampai kadar etanolnya 0%.

Proses Kontinue

Molases yang telah difermentasikan selama ± 3 hari, selanjutnya dimasukkan dalam tangki penampung sementara. Dari tangki penampung sementara larutan fermentasi dialirkan secara kontinue menuju boiler. Kemudian boiler dipanaskan sehingga pada separation columnnya dijaga bersuhu $78^\circ C$. Selanjutnya dipanaskan sehingga larutan hasil fermentasi yang ada pada tangki penampungan

sementara habis. Pemanasan ini dilakukan seiring dengan mengalirnya larutan fermentasi dari tangki penampung sementara secara kontinue. Mencatat nilai T_1, T_2, T_3, T_4 tiap pengambilan 100 ml sampel. Pengukuran kadar ethanol dilakukan setiap 100 ml sampel dengan menggunakan alkohometer. Mencatat tekanan udara luar saat dilakukannya eksperiment.

Pengolahan Data Eksperimen

Dari data eksperiment berupa temperatur (T), Tekanan (P) dapat dihitung nilai parameter Wilson A_{12} dan A_{21} . Kemudian harga x_1 dan x_2 di trial dan menghitung nilai γ_1 dan γ_2 . Setelah diperoleh nilai γ_1 dan γ_2 maka nilai y_1 dan y_2 dapat dihitung. Dengan menggunakan solver pada microsoft excel maka nilai x_1, x_2, y_1 dan y_2 dapat diperoleh. Kemudian menghitung HETP dan Jumlah Stage Teoritis dan menghitung difusi H_2O pada molecular sieve.

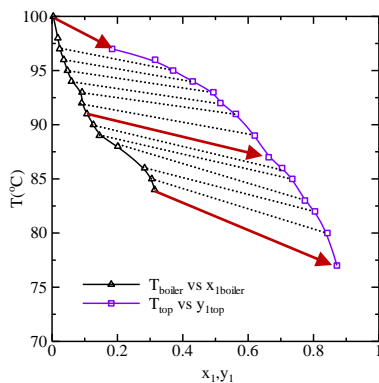
Dari hasil pengolahan data eksperiment kemudian dibuat kurva distillation path, kurva kesetimbangan pada top kolom, kurva kesetimbangan T-x-y pada boiler.

4. Hasil dan Pembahasan

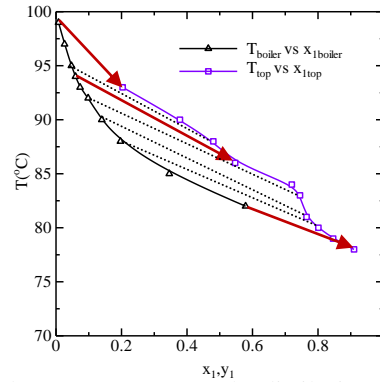
Pada pengeoprasian alat packed distilasi ini didapatkan berbagai macam data yang berguna untuk membantu dalam mendisain kolom distilasi yang optimum untuk mendapatkan ethanol absolut. Diantaranya adalah path distilasi, kesetimbangan pada top kolom, kesetimbangan pada boiler, HETP dan jumlah stage teoritis.

Distillation path

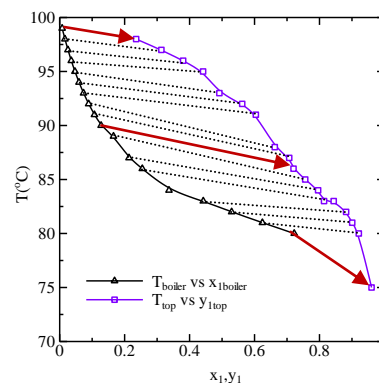
Dibawah ini adalah kurva hubungan T-x-y utuk menunjukkan path distillation pada berbagai varian bahan baku dan konsentrasi feed. Dengan menggunakan persamaan Wilson dan Wagner kita dapat memprediksikan kosentrasi pada feed pada suhu tertentu.



Gambar 9. Kurva hubungan T-x-y path distilasi untuk feed etanol 70% massa dengan proses kontinue



Gambar 10. Kurva path distilasi untuk feed etanol 70% massa dengan proses batch menggunakan molecular sieve

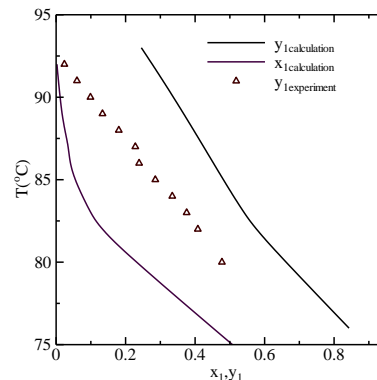


Gambar 11. Kurva hubungan T-x-y path distilasi untuk feed etanol 60% massa dengan proses continue menggunakan molecular sieve

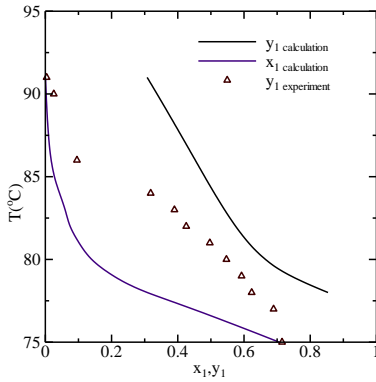
Berdasarkan tiga kurva hubungan T-x-y di atas dapat dibuat data bank untuk berbagai macam konsentrasi feed yang digunakan. Berdasarkan kurva diatas dapat dilihat tren – tren path distilasi yang terjadi. Dengan kurva hubungan T-x-y ini kita dapat memperkitrakan berapa konsentrasi yang ada pada boiler dan top kolom pada suhu tertentu.

Kesetimbangan Pada Top Kolom

Di bawah ini akan ditampilkan kurva hubungan T-x-y pada top kolom



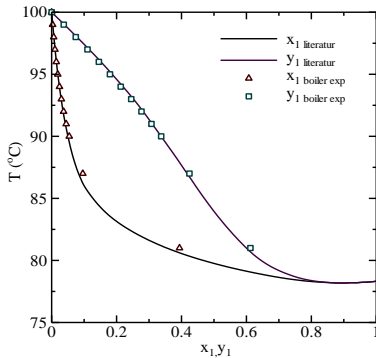
Gambar 12. Kurva kesetimbangan T-x-y pada top kolom untuk feed hasil fermentasi 1 dengan proses batch



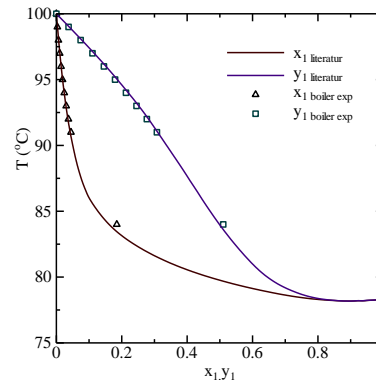
Gambar 13. Kurva kesetimbangan T-x-y pada top kolom untuk feed etanol 20% massa dengan proses batch

Kurva Kesetimbangan T-x-y pada Boiler

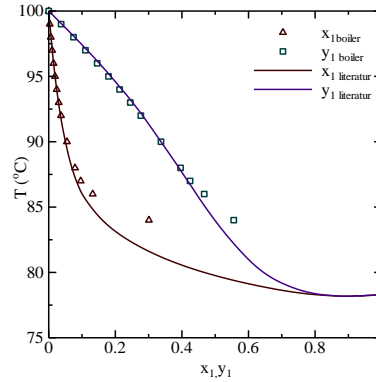
Dibawah ini adalah kurva kesetimbangan T-x-y untuk berbagai macam varian jenis dan konsentrasi feed pada boiler.



Gambar 14. Kurva hubungan T-x-y pada boiler untuk hasil feed fermentasi 1 dengan proses batch



Gambar 15. Kurva hubungan T-x-y pada boiler untuk feed hasil fermentasi 2 dengan proses batch

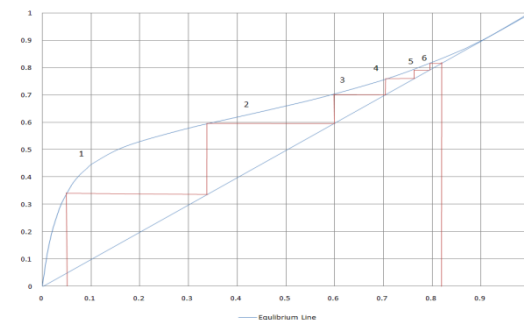


Gambar 16. Kurva hubungan T-x-y pada boiler untuk feed campuran etanol-air 60% massa dengan proses batch

Pada tiga kurva hubungan T-x-y di atas dapat dilihat kesetimbangan yang terjadi pada boiler untuk berbagai macam feed. Dapat diamati bahwa ketimbangan yang diperhitungkan dengan persamaan Wilson sedikit berbeda dengan kurva hubungan T-x-y dari literatur. Pada penentuan kesetimbangan ini digunakan perhitungan BUBL P, dengan dua variabel yang sudah ditentukan yaitu T dan P. Pada percobaan ini, terjadinya sedikit perbedaan antara kesetimbangan pada literatur dengan kesetimbangan yang didapatkan dari percobaan. Hal disebabkan karena pembacaan suhu pada boiler pada saat percobaan dengan akurasi yang rendah. Pembacaan yang ada tidak sampai pada bilangan desimal. Perbedaan suhu yang ditampilkan dengan yang sebenarnya dapat mengakibatkan perbedaan pada kesetimbangan.

HETP dan Jumlah Stage Teoritis

Data yang telah didapatkan melalui hasil percobaan selanjutnya dikorelasikan dengan persamaan Bravo, Fair dan Onda et al. Berdasarkan hasil perhitungan di dapatkan nilai HETP dari alat yang digunakan adalah 0.3512 ft dan dengan jumlah stage teoritis (n_t) sebesar 5.57~6 stage. Enam stage yang didapatkan, bila digambarkan pada kurva kesetimbangan ethano-air pada kondisi total reflux adalah :



Gambar 17. Distilasi Multi Stage

Konsentrasi yang tertinggi dari kurva di atas adalah $\pm 82\%$ mol, berbeda dengan konsentrasi tertinggi hasil eksperimen yaitu 76% massa untuk feed distilasi berupa molasses yang telah difermentasi. Perbedaan yang terjadi $\pm 3\%$ massa, perbedaan ini tidak terlalu besar sehingga pendekatan HETP dianggap masih layak untuk digunakan

Pada eksperimen ini alasan digunakannya HETP adalah karena HETP mampu merepresentasikan hubungan antara tray dengan tinggi packing dengan pendekatan yang cukup sederhana, sangat tepat bila digunakan untuk sistem multi komponen, merupakan pendekatan yang paling mudah bila dibandingkan menggunakan pendekatan Rule of thumb, interpolation data dan HTU (Height of Transfer Unit) (Kister, 1992).

Beberapa penelitian sebelumnya menyatakan bahwa efisiensi dari packed distillation column sama baik dengan jumlah reflux tertentu atau reflux total. Sehingga jumlah reflux tidak berpengaruh terhadap HETP (Mori et al, 2006)

Dibawah ini adalah beberapa factor yang mempengaruhi HETP

1. Luas area packing per unit volum

Luas area packing yang besar per unite volumenya akan memperluas area kontak antara liquid dan uapnya. Hal ini akan meningkatkan efisiensi dari perpindahan massa. (Kister, 1992).

2. Vapor and Liquid load.

HETP akan meningkat untuk loading yang terjadi pada structure packing (Kister, 1992).

3. Distribusi Uap dan liquid

Eksperimen yang dilakukan oleh Rukovena dan Koshy dengan suatu system yang bersifat volatile ($\alpha > 2$) menunjukkan adanya peningkatan efisiensi untuk jenis random packing. (Kister, 1992)

4. Tekanan

Umumnya tekanan hanya memberikan pengaruh kecil terhadap HETP random dan structure packing yaitu paling kecil 1-2 psia . Untuk tekanan vacuum ($< 1 - 2$ psia) dari penelitian sebelumnya menunjukkan penurunan efisiensi paling rendah khususnya untuk jenis random packing. Begitu juga pada tekanan tinggi (200 – 300 psia) akan menurunkan efisiensi packing khususnya structure packing. (Kister, 1992)

5. Properti Fisik

Untuk sistem yang kaya akan air menunjukkan adanya penurunan efisiensi packing disbanding system tidak mengandung air. (Kister, 1992)

Selain faktor HETP yang berhubungan dengan tinggi dari packing, faktor diameter juga akan mempengaruhi besar kecilnya transfer massa dan pressure drop yang terjadi. Diameter akan menentukan persentasi optimum flooding

yang dibutuhkan dari suatu packed kolom distilasi. (Seader dan Henley, 1998).

Difusi H₂O di dalam Molecular Sieve

Berdasarkan perhitungan transmembran flux molecular sieve zeolit 3A dengan dapat menyerap H₂O dalam fase gas 0.468 gram H₂O / 1 kg zeolit. Penyerapan H₂O dilakukan dalam fase gas karena volume difusi molekul pada fase gas jauh lebih kecil daripada volume difusi molekul pada fase liquid. Hal ini dapat dilihat pada table Diffusion Volume of simple Molecules pada buku “Separation Process Principle” untuk H₂O, volume difusi molekul pada fase gas besarnya 13.1 sedangkan volume difusi molekul H₂O pada fase liquid besarnya 18.8. (Seader dan Henley, 1998).

Molecular sieve biasanya digunakan untuk menaikkan kadar larutan etanol-air setelah larutan tersebut mencapai titik azeotropnya yaitu dengan kadar 95.57%. Dari titik azeotrop tersebut molecular sieve diharapkan dapat menaikkan kadar larutan etanol-air sebanyak 4-6% sehingga larutan etanol-air dapat mencapai absolute (Unger, 2005)

Pada saat menggunakan feed berupa molasses hasil fermentasi dengan kadar etanol $\pm 10\%$ maka akan menghasilkan etanol sebesar 76% massa saat keluar dari packed colum. Kadar ini sangat rendah untuk diabsolutkan, karena menyebabkan molecula sieve cepat jenuh. Pada percobaan ini, kosentrasi etanol yang tertinggi didapatkan adalah 98% dengan feed berkadar etanol 60% massa.

Untuk dapat menaikkan kadar etanol sebanyak 5% maka dilakukan redesign kembali. Setelah melakukan perhitungan kembali, untuk menaikkan kadar etanol sebanyak 5% diperlukan molecular sieve zeolit 3A sebanyak 3 kg.

5. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat ditarik beberapa kesimpulan, diantaranya adalah Fermentasi dapat dilakukan dalam keadaan anaerob dalam waktu tiga hari dengan bahan baku berupa molasses, yeast, air dan nutrient berupa NPK, urea. Proses distilasi larutan hasil fermentasi yang umumnya berkadar alcohol sebesar $\pm 10\%$ dapat dihasilkan etanol dengan maximum kemurnian 76% massa.

Konsentrasi etanol yang paling tinggi didapatkan adalah 98% massa dengan kadar etanol dalam feed adalah 60% dengan proses kontinue menggunakan Molecular Sieve. Proses kontinue akan menghasilkan kadar etanol yang lebih tinggi dan stabil dalam jangka waktu yang lebih lama. Hal ini dapat dilihat pada grafik dengan feed 60% massa dengan proses kontinue menggunakan molecular sieve. Dengan kadar

produk etanol pertama yang didapatkan sebesar 98% masa. Tingginya konsentrasi produk awal ini akan mempertahankan konsentrasi produk pada konsentrasi etanol cukup tinggi lebih lama. HETP kolom yang digunakan adalah 0.3509 ft dengan tinggi column 63 cm dengan equivalent stage sebanyak 5.58 ~ 6 buah. Molecular sieve zeolit 3A dapat menyerap 0.468 gram H₂O / kg zeolit.

Daftar Simbol

Huruf

a_e	Konstanta Wagner
a_e	Effective interfacial area, ft ² /ft ³
a_{ij}	Parameter untuk model Wilson
a_p	Specific surface untuk packing ft ² /ft ³
b	Konstanta Wagner
c	Konstanta Wagner
C_{aL}	Capillary number untuk liquid
c_{i0}	Konsentrasi campuran sebelum melewati membran
c_{iL}	Konsentrasi campuran setelah melewati membran
c_{im}	Konsentrasi total campuran gas
d	Konstanta Wagner
D_{ei}	Efektive Diffusivity
$D,$	Diameter kolom, ft
D_G	Koefisien diffusifitas untuk gas
D_L	Koefisien diffusifitas untuk gas liquid
$d,$	Diameter sphere dengan surface area yang sama
D_p	Nominal diameter untuk packing element
FrL	Froude number untuk liquid
G	Gibbs Free Energy
G	Gas superficial mass velocity
G	Gas superficial molar mass velocity
g	Acceleration dari gravity
H	Tinggi kolom packing, ft
H_G	Tinggi dari gas transfer unit, ft
H_L	Tinggi dari liquid transfer unit, ft
HETP	Height equivalent to a theoretical plate, ft
k_G	Koefisien mass transfer untuk fase gas
k_L	Koefisien mass transfer untuk fase liquid
K_{OG}	Koefisien mass transfer gas overall
L	liquid superficial mass velocity
l_m	Membrane thickness
M	Berat molekul
m	Slope dari equilibrium line
n	Number theoretical plate
N_i	Transmembran flux
P	Tekanan, kPa
p_{i0}	Tekanan campuran sebelum melewati membran

p_{iL}	Tekanan campuran setelah melewati membran
P_m	Permeabilitas membran
R	Konstanta Gas, 8,314 J/(mol. K)
	Reflux ratio
R_{eG}	Reynolds number untuk gas
R_{eL}	Reynolds number untuk liquid
ScL	Schmidt number untuk liquid
S	Devisiasi standard
T	Suhu, K
V	Volume molar, cm ³ /gr
W	Fraksi massa
W_{eL}	Weber number untuk liquid
x	Fraksi mol di fase liquid
x^0	Komposisi feed
y	Fraksi mol di fase uap

Yunani

γ_i	Koefisien aktifitas komponen
Λ	Parameter Wilson
μ	Viscosity
λ	Ratio of slopes (equil. line/operating line = mG/L_s)
ρ	Surface tension, dyn/cm
α	Critical, dyn/cm
ρ	Density
σ	Surface tension, dyn/cm
σ_c	Critical surface tension, dyn/cm

Superscript

c	Critical
l	Fase liquid
v	Fase uap

Subscript

A,B	Komponen
cal	Nilai dari perhitungan
exp	Nilai dari eksperimen
i,j,k	Komponen ke-
1,2	Nomor komponen
G	Referred to the gas
L	Referred to the liquid
G_M	Molar property untuk gas

Daftar Pustaka

- Black, C.; Distler, D. Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation, *Advances in Chemistry Series*. (1972), 115, 1-15.
- Blueprint Pengolahan Energi Nasional. (2005-2025).
- Bravo, J.L.; Fair, J.L. Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed

- Distillation Column. (1982). 21, 162-170
- Cazetta, M.; Celligoi, M.; Buzatto, J.; Scarmino, I. Fermentation of molasses by *Zymomonas mobilis*: Effects of temperature and sugar concentration on ethanol production. *Bioresource Technology* 98, 2824–2828. (2007).
- Fu, J. Simulation of Salt-Containing Extractive Distillation for the System of Ethanol/Water/ Ethanediol/KAc. 1. *Industrial and Engineering Chemical Research*. (2004), 43, 1274-1278.
- Fu, J. Simulation of Salt-Containing Extractive Distillation for the System of Ethanol/Water/ Ethanediol/KAc. 2. *Industrial and Engineering Chemical Research*. (2004), 43, 1279-1283.
- Gil, I. D.; Uyazan, A. M.; Aguilar, J. L.; Rodríguez, C. Separation of Ethanol and Water by Extractive Distillation with Salt and Solvent as Entrainer, *Process Simulation*. (2008). 25, 207–215
- <http://www.Thomes,G.Industrievertretungen,2007.com> (Accessed January, 2009)
- Jacques, K.; Lyons, T. P.; Kelsall, D. R. *Alcohol Textbook*. Nottingham University Press. (1999).
- Kister, H. Z. *Distillation Design*. McGraw-Hill, California, (1992).
- Keskinen, K.I.; Kinunen, A.; Nystrom, L. Efficient Approximate Method for Packed Column Separation Performance Simulation. *Lapperanta university of Technology*. (1990). 43, 70-75
- Leva, M., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* (1950). 50, 65 – 72
- Lynn, S.; Hanson, D.N. Multieffect extractive distillation for separating aqueous azeotropes, *Industrial Engineering Chemical Process*. (1988), 25, 936-941.
- Mori, H.; Ibukia, R.; Taguchia, K.; Futamura, K. Component Distillation Using Structured Packings, Performance evaluation and model validation. *Chemical Engineering Science*. (2006). 61, 1760 – 1766.
- Maron, S.H. and Lando, J. *Fundamentals of physical chemistry*. Macmillan publishing Co. Inc. New York. (1965).
- Nomura, M.; Yamaguchi, T.; Nakao, S. Ethanol/water transport through silicalite membranes. *Journal of Membrane Science*, 144, 161-171. (1998).
- Unger, K. Characterization of porous solids. *UPAC symposium (COPS I)*. (1987).
- Seader, J.D.; Henley, E. j. *Separation Process Principles*. New York. Wiley, 1998.
- Ueno, R.; Hamada, N.; Urano, N. Fermentation of Molasses by Several Yeasts from Hot Spring Drain and Phylogeny of the Unique Isolate Producing Ethanol at 55°C. *Journal of Tokyo University of Fisheries*, Vol. 3. (2003).
- Unger, K.K.; Sing, K.S.; Kral, H. *Characterization of Porous solid*. Elsevier Science Publishers Company Inc. New York. 1988.
- Van Winkel, M. *Distillation*, McGraw-Hill, New York. (1967)
- Wagner, W.: *A New Correlation Method for Thermodynamic Data Applied to the Vapor-Pressure Curve of Argon, Nitrogen, and Water*, J. T. R. Watson (trans. and ed.). IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre. London. (1977).
- Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 127,133. (1964).

EVALUASI FURNACE TIPE BOX, SEBAGAI PROYEKSI PERHITUNGAN DESIGN FURNACE TIPE SILINDER VERTIKAL TERHADAP KEBUTUHAN JUMLAH TUBE DAN DIAMETER DENGAN KAPASITAS PRODUKSI 3800 BARREL/HARI DI PUSDIKLAT MIGAS CEPU

Fradikta Eri
Basuki Rahman
Irfin Zakiyah

Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang
Jl. Veteran PO Box 04 Telp (0341)551340-551341 Pesawat 310 Malang 65145

Abstrak

Di Indonesia sekarang ini kebutuhan energi berupa Bahan Bakar Minyak cukup besar. Untuk itu PUSDIKLAT MIGAS Cepu sebagai salah satu industri minyak saat ini harus bekerja optimal dengan menaikkan kapasitas produksinya dari 1900 barrel/h menjadi 3800 barrel/h. Tentunya peningkatan kapasitas baru akan berpengaruh terhadap kinerja peralatan kilang yang ada. Salah satunya adalah Furnace. Furnace adalah suatu peralatan perpindahan panas yang sumber panasnya dihasilkan dari reaksi pembakaran bahan bakar oleh Burner di dalam Fire Box, baik itu berupa Fuel Gas, Fuel Oil atau jenis bahan bakar lain dengan udara, dimana panas yang dihasilkan dipindahkan ke dalam Crude Oil yang mengalir di dalam Tube. Efisiensi Furnace dapat dilihat dari panas yang dihasilkan. Panas dari pembakaran Fuel Oil dan Fuel Gas dalam Furnace tidak seluruhnya diserap oleh Crude Oil, tetapi ada yang pindah karena terbawa oleh Flue Gas yang mengalir dalam cerobong (Stack). Dari hasil perhitungan didapatkan efisiensi Furnace tipe Box sebesar 80 %. Hal ini dapat dijadikan basis perhitungan jumlah tube dan diameter furnace tipe silinder vertical, yang terlebih dahulu menghitung jumlah bahan bakar yang dibutuhkan untuk kapasitas 3800 barrel/hari. Dari hasil perhitungan pada Design Furnace tipe silinder Vertikal di dapat Jumlah Tube 36 Tube, Tinggi Furnace 16,87 ft dan Diameter Furnace 8,41 ft. Hasil ini diperoleh dari trial & error di seksi radiant pada range heat flux yang masih memenuhi persyaratan yang diijinkan yaitu sebesar 10000 – 14000 BTU/jam.ft².

Kata kunci : Evaluasi, jumlah bahan bakar, jumlah tube dan diameter Furnace

Abstract

Nowdays, the requirement of energy, specially liquid fuel in Indoensia is increasing. PUSDIKLAT MIGAS Cepu as an oil industry in has to work to optimum by increasing its production capacities from 1900 barrel/h to become 3800 barrel/h. The increasing of capacities will have an effect to equipment performance. One of the equipment units is Furnace. Furnace is a heat exchanger equipment which source of heat from combustion of reaction from burner in firebox furnace, that is a fuel gas, fuel oil, or kind of fuel other with air, which heat product moved into crude oil inside tube. Furnace efficiency be able to from heat production. Heat from combustion of fuel oil and fuel gas in furnace not all of it absorbed crude oil, but there are which change cause brought by flue gas in stack. From calculation result be able to get efficiency 80 %. This can be basis of the calculation number of tube in cylinder vertical furnace, previously calculation of fuel for capacity 3800 barrel/day. From calculation result for cylinder vertical furnace will get number of tube 36 tubes. The high of furnace is about 16,87 feet and diameter 8,14 feet. This result providable from trial and error method in radiant section in range of heat flux which still require allowable is about 10000 – 14000 BTU/hr.ft².

Key words: Evaluation, number of fuel, number of tube and diameter furnace

1. Pendahuluan

Latar belakang

Meningkatnya jumlah penduduk di dunia tentunya banyak mempengaruhi berbagai sendi kehidupan. Termasuk di dalamnya adalah meningkatnya kebutuhan akan energi. Kebutuhan terhadap energi terus meningkat drastis terlebih lagi saat ini semua teknologi maju sangat membutuhkan energi yang besar. Tentunya hal ini menuntut kerja keras dalam upaya memaksimalkan secara efisien akan kebutuhan sumber-sumber energi tersebut. Salah satu sumber energi yang saat ini masih mendominasi dunia adalah minyak dan gas.

Di Indonesia sendiri dengan jumlah penduduk cukup besar, menuntut pemenuhan kebutuhan sumber energi dalam hal ini bahan bakar minyak yang cukup besar pula. Sehingga untuk memenuhi kebutuhan yang besar ini industri minyak bumi, termasuk PUDIKLAT MIGAS Cepu harus berupaya untuk meningkatkan kapasitas produksinya.

PUSDIKLAT MIGAS Cepu saat ini sebagai bagian dari mata rantai industri minyak sekaligus bagian dari pemerintahan merupakan industri pengolahan minyak dengan kapasitas produksi ± 310209 L/hari. Adapun pemisahan minyak mentah (crude oil) menjadi produk – produk minyak bumi dapat dilakukan dengan unit destilasi atmosferis yang didasarkan titik didihnya. Feed berupa crude oil sebelum dipisahkan dalam kolom fraksinasi terlebih dahulu dipanaskan dalam rangkaian alat – alat penukar panas.

Keterkaitan penelitian dan rujukan

Alat penukar panas merupakan suatu peralatan dimana terjadi perpindahan panas dari suatu fluida yang mempunyai temperatur yang lebih tinggi ke fluida lain yang temperaturnya lebih rendah atau sebaliknya. Di Pusdiklat Migas Cepu terdapat beberapa alat penukar panas seperti HE, Cooler, ataupun Furnace. Furnace adalah salah satu peralatan penukar panas dengan pembakaran bahan bakar (fuel oil dan fuel gas) dalam burner sebagai sumber panas.

Identifikasi permasalahan

Di PUSDIKLAT MIGAS Cepu jenis furnace yang digunakan adalah tipe box dengan dinding yang terbuat dari batu tahan api berlapis dua untuk menghindari adanya panas dan berkapasitas produksi ± 310209 L/hari, karena adanya permintaan pasar akan energi maka kapasitas produksi dinaikkan dari ± 310209 L/hari menjadi 604150 L/hari. Tentunya peningkatan kapasitas baru sesuai tuntutan pasar ini berpengaruh terhadap kinerja peralatan kilang yang

ada. Salah satunya adalah Crude Charge Heater atau Furnace.

Perumusan masalah

Dari permasalahan diatas, pihak PUSDIKLAT MIGAS Cepu berencana untuk melakukan design furnacedengan jenis yang lain. Jenis furnace yang dipilih adalah Furnace tipe Silinder Vertikal. Pemilihan ini berdasarkan perhitungan pada kapasitas 3800 barrel/h dan dari referensi yang menyatakan bahwa untuk duty dibawah 10^6 BTU/h disarankan untuk menggunakan tipe ini. (Process heat transfer, Kern dan Evan Lobo)

Rumusan masalah yang ada antara lain:

1. Berapakah besar efisiensi panas Furnace Tipe Box yang terdapat pada Unit Pengolahan PUSDIKLAT MIGAS CEPU ?
2. Berapa bahan bakar yang dibutuhkan dan duty yang dihasilkan dengan kapasitas 3800 barrel/hari?
3. Berapa diameter dan jumlah tube yang dibutuhkan pada Furnace silinder vertical dengan kapasitas 3800 barrel/hari ?

Tujuan

Berdasarkan judul yang akan kami bahas, maka tujuan dari penulisan Laporan Akhir ini adalah untuk Mengevaluasi Furnace Tipe Box, sebagai proyeksi perhitungan design Furnace Tipe Silinder Vertical akibat adanya penambahan kapasitas produksi menjadi 3800 barrel/hari di Unit Pengolahan PUSDIKLAT MIGAS Cepu. Sedangkan tujuan khususnya adalah:

1. Menentukan nilai efisiensi *Furnace* Tipe Box kapasitas 1900 Barrel/hari berdasarkan perhitungan neraca massa dan neraca panas.
2. Menghitung jumlah bahan bakar yang digunakan pada kapasitas 3800 barrel/hari.
3. Menghitung kebutuhan nilai Duty pada Furnace Tipe Silinder Vertical berdasarkan jumlah bahan bakar, trial diameter dan jumlah tube dengan kapasitas 3800 Barrel/hari.

Ruang lingkup kajian

Adapun ruang lingkup masalah yang kami teliti adalah menghitung efisiensi Furnace Tipe Box dengan kapasitas 1900 barrel/h di Unit Pengolahan PUSDIKLAT MIGAS Cepu. Hasil perhitungan efisiensi pada Furnace itu sebagai dasar untuk menghitung jumlah tube dan diameter furnace pada furnace dengan tipe silinder vertikal.

2. Teori Dasar

Sebagaimana kita ketahui bahwa di dalam semua proses industri pasti akan melibatkan proses perpindahan panas. Termasuk dalam hal ini industri minyak dan gas bumi. Bahkan agar dapat memproduksi minyak sesuai dengan kebutuhan yang berasal dari *crude oil* diperlukan berbagai

peralatan perpindahan panas. Salah satu jenis peralatan perpindahan panas yang ada di dalam kilang minyak adalah *furnace*.

Pengertian Furnace

Unit *Furnace* adalah suatu peralatan perpindahan panas yang sumber panasnya dihasilkan dari reaksi pembakaran bahan bakar oleh *Burner* di dalam *fire box*, baik itu berupa *Fuel Gas*, *Fuel Oil* atau jenis bahan bakar lain dengan udara, dimana panas yang dihasilkan dipindahkan ke dalam *crude oil* yang mengalir di dalam *tube*. *Crude oil* sebelum masuk ke kolom destilasi harus dipanaskan, agar mencapai suhu operasi distilasi yang diinginkan. Ada beberapa macam *Furnace* antara lain:

Tipe silinder vertical

Tipe ini berbentuk silinder tegak, tube pada daerah radiasi dipasang secara vertical. Tube yang satu dengan yang lainnya disambung dengan menggunakan U bend. *Burner* terletak pada lantai bagian bawah, sehingga nyala api sejajar dengan tube dapur. Bentuk lantai adalah lingkaran, sedang *Burner* dipasang dilantai dengan arah pancaran api vertikal. *Tube* di ruang pembakaran dipasang vertikal. *Furnace* jenis ini bisa didisain tanpa atau dengan ruang konveksi. Jenis *tube* yang dipasang di ruang konveksi bisa *Bare Tube*, *Finned Tube*; tetapi pada umumnya digunakan *Finned Tube* untuk mempercepat proses perpindahan panas karena konveksi.

Tipe box

Mempunyai bentuk kotak atau box, daerah radiasi dan konveksi dipisahkan oleh great wall. Dapur ini digunakan untuk kapasitas besar (lebih dari 100 MBtu/jam. Tube-tube dapur dipasang pada bagian atap, lantai dan sisi dari "brigde dapur", burner dipasang secara horizontal pada dinding *furnace*. Pada heater jenis ini antara ruang pembakaran (*radiant fire box*) dengan ruang konveksi (*convection section*) dipisahkan oleh satu atau lebih dinding penyekat yang dinamakan *Bridge Wall*. *Burner* dipasang pada dinding dengan arah pancaran api mendatar. Semua *tube* dipasang pada arah mendatar. *Box Heater* sudah jarang dipakai karena harganya mahal.

Tipe kabin

Tipe kabin ini mempunyai kamar terdiri dari daerah radiasi dan konveksi. Tube-tube dipasang secara horizontal sedangkan burner terletak pada lantai *furnace*, sehingga nyala api tidak lurus dan sejajar dengan dinding dapur. Susunan *tube* di ruang pembakaran dibuat dekat dengan dinding atau dekat dengan penyekat (*Baffle*) dengan arah mendatar. Ruang konveksi terletak di atas ruang pembakaran. Dua lapis

pertama *tube* di ruang konveksi yang langsung "menghadap" ke ruang pembakaran (*radiant fire box*) dinamakan *Shield Tubes*. *Burner* dipasang di lantai *heater* sedang pancaran api diarahkan vertikal. Sering dijumpai *heater* jenis ini mempunyai dinding penyekat di bagian tengahnya (*Center Wall Baffle*).

Prinsip Kerja Furnace

Pada dasarnya proses perpindahan panas yang terjadi lebih banyak menggunakan panas radiasi yang memancar ke *crude oil* yang mengalir di dalam *tube-tube*. Ruangan utama tempat panas radiasi berlangsung di dalam *furnace* disebut dengan *radiant fire-box* atau ruang bakar, dimana di dalam ruangan ini pembakaran dari bahan bakar terjadi. Bahan bakar cair atau gas (atau kombinasi dari keduanya) dimasukkan ke dalam *Furnace* setelah dicampur dengan udara pembakaran di dalam *burner* dan dinyalakan. *Burner* dapat diletakkan di lantai atau dinding samping.

Crude oil yang akan dipanaskan dialirkan melalui bagian dalam *tube* yang tersusun pada bentangan horisontal atau vertikal di sepanjang dinding samping atau di atas pada bagian dalam ruang pembakaran, bergantung pada konfigurasi perencanaan tata letak yang memungkinkan penerimaan secara langsung radiasi panas dari nyala api pembakaran serta pemantulan kembali panas dari permukaan dinding refraktori ke permukaan *tube*.

Crude oil yang dipanaskan umumnya dialirkan terlebih dahulu melalui seksi konveksi (*convection section*) yang terletak di antara ruang bakar dan cerobong, agar bisa memanfaatkan panas yang terkandung di dalam gas hasil pembakaran.

Proses pertukaran panas

Pertukaran panas antara panas hasil reaksi pembakaran (api) *Flue Gas* dengan cairan yang mengalir dalam *tube* dilakukan menggunakan cara radiasi, konveksi, konduksi.

Radiasi

Proses perpindahan panas secara radiasi adalah perpindahan panas dari sumber panas ke penerima panas yang dilakukan dengan pancaran gelombang panas. Antara sumber panas dengan penerima panas tidak terjadi kontak. Bagian *furnace* yang terkena radiasi adalah pada *radiant-fire-box* (ruang pembakaran). Di ruang ini terjadi nyala api yang panasnya dipancarkan ke *tube*. *Tube* yang terdapat disekelilingnya akan menerima panas secara radiasi.

Konveksi

Proses perpindahan panas secara konveksi adalah perpindahan panas dari satu titik ke titik

yang lain dalam fluida secara pencampuran dari sebagian fluida tersebut dengan bagian lainnya.

Di *furnace*, perpindahan panas secara konveksi terjadi di convection section (ruang konveksi). Sebenarnya di ruang konveksi terjadi perpindahan panas secara konveksi dan secara konduksi dimana kedua jenis perpindahan panas ini berlangsung secara bersamaan. Perpindahan panas secara konveksi berlangsung antara *Flue Gas* dengan dinding luar *tube*, antara dinding bagian dalam *tube* dengan cairan yang mengalir dalam *tube*. Sedangkan perpindahan panas secara konduksi terjadi antara dinding luar *tube* dengan dinding dalam *tube*.

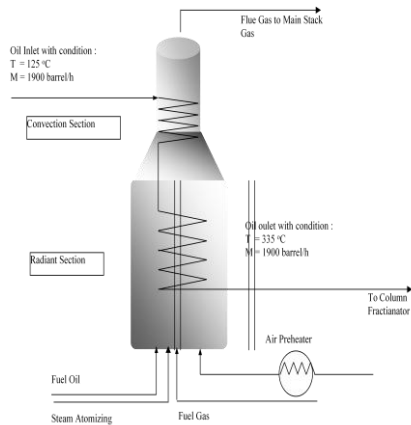
Konduksi

Konduksi adalah proses perpindahan panas yang mengalir dari tempat yang suhunya lebih tinggi ke tempat yang suhunya lebih rendah, tetapi media untuk perpindahan panas tidak mengalir ke tempat yang suhunya lebih rendah. Pada benda padat maka cara perpindahan panasnya dengan konduksi. Perpindahan panas konduksi yang dijumpai ada pada perpindahan panas dari permukaan dalam dinding *furnace* ke permukaan luarnya.

Neraca Massa (*Material Balance*)

Neraca massa dari suatu proses industri merupakan perhitungan tepat seluruh massa yang masuk, meninggalkan, mengakumulasi atau yang dihabiskan dalam interval waktu pelaksanaan yang ditentukan.

Prinsip dasar dari neraca massa (bahan) adalah *hukum kekekalan massa*, yang prinsipnya bahwa di dalam suatu proses yang dilakukan dengan cara apapun tidak ada massa yang hilang percuma. Jadi, total massa yang masuk ke dalam suatu proses itu harus sama dengan total massa yang keluar dari proses ditambah akumulasi didalam proses (apabila terdapat akumulasi). Persamaan neraca massa secara umum:



Gambar Diagram Alir Furnace

Neraca Panas

Neraca panas adalah bentuk lain dari persamaan yang didasarkan pada bentuk dari neraca energi yang banyak digunakan dalam semua proses panas (thermal), dimana perubahan energi kinetik, potensial, dan kerja diabaikan. Untuk proses neraca panas diaplikasikan dalam aliran proses pada beberapa tekanan untuk flow process, sedangkan untuk nonflow process pada tekanan tetap.

Hukum Hess berbunyi "bahwa energi tidak bisa diciptakan atau dibinasakan, energi hanya dapat diubah dari satu bentuk ke bentuk lain". Hukum Hess digunakan untuk memprediksikan perubahan entalpi suatu reaksi.

Transisi fase (phase transition) terjadi dari fase padat ke cair dan fase cair ke gas, dan sebaliknya. Selama transisi ini, terjadi perubahan besar dalam nilai entalpi untuk suatu unsur yang harus dihitung dengan akurat (juga disebut perubahan kalor laten). Untuk fase tunggal, entalpi bervariasi sebagai fungsi dari suhu. Perubahan entalpi yang terjadi pada fase tunggal sering disebut perubahan kalor sensibel. Perubahan entalpi untuk transisi fase diistilahkan kalor peleburan (untuk pelelehan) dan kalor penguapan (untuk penguapan).

Efisiensi thermal Furnace

Efisiensi thermal adalah suatu ukuran seberapa besar efektivitas kandungan panas dalam bahan bakar dapat dimanfaatkan selama proses pembakaran berlangsung. *Furnace* merupakan alat yang bekerja menggunakan panas, maka salah satu cara untuk menentukan efisiensinya adalah dengan menghitung jumlah panas tersebut. Efisiensi proses suatu alat adalah tidak tentu, tergantung pada perencanaan panas masuk dan panas keluar (efektif) yang digunakan. Dasar perhitungan efisiensi panas adalah neraca panas, dimana neraca ini dapat memberikan gambaran keseluruhan dari panas yang masuk dan panas yang keluar.

Terdapat dua metode dalam perhitungan efisiensi dapur (furnace)

a. Metode Heat absorbed

Metode ini menekankan panas yang diserap oleh fluida yang mengalir didalam tube, dimana panas tersebut merupakan selisih antara panas yang dibawa oleh fluida dikurangi panas yang masuk dapur

$$\text{Efisiensi} = \frac{\text{total heat absorbed}}{\text{total heat input}} \times 100\%$$

b. Metode Heat Loss

Metode ini menekankan panas yang hilang, dimana besarnya panas tersebut merupakan

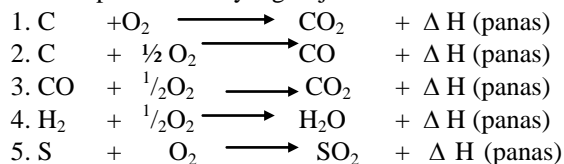
selisih antara panas yang masuk kedalam dapur dari hasil pembakaran bahan bakar dikurangi panas yang hilang melalui stack dan dinding furnace serta panas yang tidak terhitung.

$$\text{Efisiensi} = \frac{\text{total heat input} - \text{total heat losses}}{\text{total heat input}} \times 100\%$$

Proses pembakaran

Pembakaran pada dasarnya adalah reaksi oksidasi antara hydro carbon dengan oksigen yang berasal dari udara. Reaksi tersebut menghasilkan panas (*heat of reaction*). Reaksi pembakaran berlangsung pada suhu tertentu dan pada perbandingan jumlah hydrocarbon dengan oksigen (udara) yang tertentu pula.

Reaksi pembakaran yang terjadi adalah :



Tahapan design Furnace

Dalam mendesain *furnace* ada beberapa tahapan yang harus dilakukan. Tahapan tersebut disesuaikan dengan proses yang berlangsung pada *furnace* itu sendiri. Adapun tahapan yang biasa dilakukan adalah :

Menentukan kapasitas Furnace

Furnace merupakan salah satu peralatan dengan kapasitas yang tidak dapat dengan mudah ditingkatkan kapasitasnya setelah dibuat. Untuk itu dalam menentukan kapasitas *furnace* harus mampu cermat memperhitungkan kebutuhan proses saat ini maupun prospek yang akan datang. Faktor lain yang juga akan mempengaruhi besarnya kapasitas *furnace* adalah *duty*. Semakin besar *duty* yang harus dicapai maka akan semakin besar luas perpindahan panas yang dibutuhkan proses. Jumlah panas yang dilepas (*heat release rate*) oleh *furnace* dipilih tergantung pada bahan bakar dan pengalaman sebelumnya yang menggunakan jenis bahan bakar yang sama. Juga dalam perencanaan desain kapasitas sebuah *furnace* sebaiknya memperhatikan beberapa hal, antara lain :

1. Bentuk dan tipe apa yang kemungkinan paling sesuai dengan proses (*burner* dan sebagainya).
2. Jenis dinding apa yang cocok dengan kondisi setempat.

Pemilihan Refractory

Refractory yang baik akan mencegah *heat loss* ke *casing*. Dalam mengadakan pemilihan produk *refractory* di pasaran untuk dipakai pada suatu proses *refinery* sebaiknya memperhatikan beberapa faktor penting yaitu :

Temperatur Proses yang dihasilkan

Temperatur maksimal yang dapat ditanggung oleh desain *refractory* untuk mencegah terjadinya kerusakan dan dekomposisi material. Temperatur yang lebih tinggi dari *service temperatur* yang mampu diberikan oleh *refractory* akan mengakibatkan rusaknya lapisan terluar yang kontak langsung dengan media pemanas. Juga bila terjadi *Slagg* (bara) yang menempel pada *refractory* dapat mengakibatkan tercapainya *melting point* dan menyebabkan *refractory* lepas dan jatuh lapis demi lapis.

Desain pipa/tube heater

Tube merupakan bagian yang sangat penting dalam perhitungan *furnace*. Ia juga merupakan komponen yang paling menentukan mahal atau tidaknya suatu *furnace*.

Tata letak *tube*

Penyusunan *tube* dalam *furnace* juga akan mempengaruhi proses perpindahan panas yang terjadi. Untuk itu harus jeli memilih dan mengatur susunan *tube* agar efektif dari segi perpindahan panas juga mudah dalam perawatannya. Dalam mendesain susunan *tube heater*, secara umum ada dua jenis cara penyusunan *tube*, yaitu vertikal dan horizontal. Pada umumnya *heater* yang beroperasi pada kapasitas kecil akan menggunakan susunan vertikal. Sedangkan *heater-heater* dengan kapasitas besar biasanya akan menggunakan *tube* dengan susunan horizontal.

Burner

Fungsi *burner* adalah untuk mengabutkan bahan bakar dan mencampurnya dengan udara kemudian membakar bahan bakar tersebut. Pengabutan bahan bakar *Fuel Oil* dilakukan dengan menggunakan pompa tekanan tinggi (*mechanical atomizing*) atau ditekan dengan Steam (*Steam Atomizing*)/Udara (*air atomizing*).

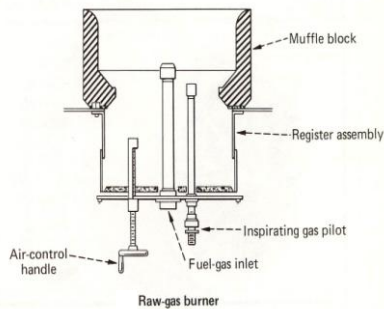
Kriteria mendasar untuk memilih *burner* antar lain :

1. Kemampuan dalam menangani *fuel* yang memiliki nilai *heating value* berbeda.
2. Penyalan yang aman dan perawatan yang mudah.
3. Besarnya *flame* yang dapat di perkirakan untuk semua jenis *fuel* dan laju pembakaran.

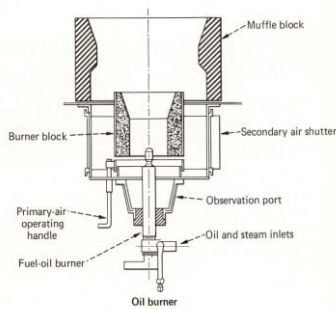


Gambar Api pada burner

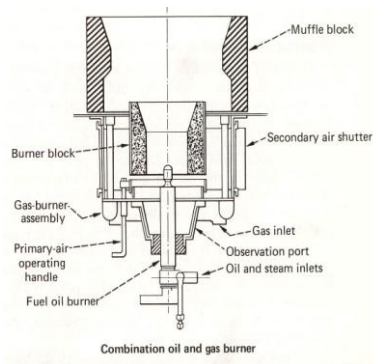
Adapun macam *burner* dilihat dari penggunaan Fuel adalah :



Gambar Raw Gas Burner



Gambar Oil Burner



Gambar Oil and Gas Burner

Faktor koreksi perhitungan jumlah tube dan diameter Furnace

Dalam perhitungan *furnace* perlu sekiranya untuk memperhitungkan temperatur-temperatur yang akan terjadi di dalam proses. Sehingga rancangan yang dihasilkan merupakan rancangan yang aman dan baik dalam pengoperasiannya. Ada beberapa prinsip dalam perhitungan temperatur yang sebaiknya dipahami dengan baik antara lain.

Cold plane area (A_{cp})

Secara normal permukaan *heat absorb* pada *fire heater* atau *furnace* terdiri dari sejumlah susunan *tube*. Dari sini kita dapat mengasumsikan

tube area sebagai *equivalent plane area* untuk menyederhanakan hitungan. Jadi, perhitungan cold plane area adalah area sepanjang *tube*, yang akan menerima panas radiasi dari pembakaran fuel. Atau dengan kata lain plane area yang memiliki kapasitas penyerapan panas yang sama dengan sejumlah *tube* tersebut.

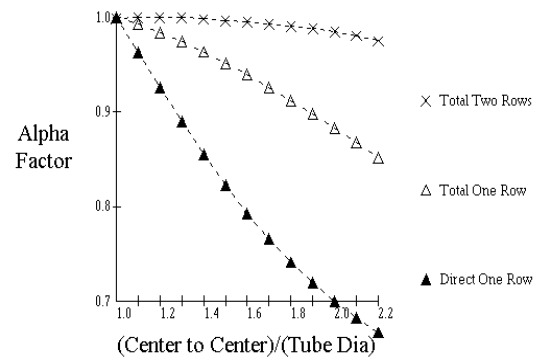
Exchange factor (F)

Dikarenakan *Flue Gas* dalam *Fire Box* merupakan radiator yang buruk, sehingga persamaan perpindahan panas harus dikoreksi dengan menggunakan *exchange factor* (F) dimana nilai *exchange factor* tergantung dari *emmissivity gas* dan *ratio refractory area* dengan *cold plane area*. *Overall radiant exchange factor* dapat diperoleh dari perhitungan rumus di *Chemical Process Equipment, Stanley M. Walas*.

Relative Effectiveness Factor, (α)

Dikarenakan permukaan *tube* tidak dapat menyerap semua panas radiasi ke *cold plane area*, maka factor efektivitas absorpsi panas, α , dapat digunakan untuk mengoreksi *cold plane area*. Faktor koreksi (α) sendiri tergantung pada susunan *tube* dan jarak *center to center*. Faktor relatif efektivitas dapat diperoleh dengan menggunakan grafik berikut :

Absorption efficiency of the tube banks



Gambar Efisiensi penyerapan panas (α)

Untuk *single row* di depan *refractory wall*, gunakan total one row. Untuk pembakaran dari dua sisi gunakan direct one row.

3. Metodologi

Dalam mendesain *furnace* ada beberapa tahapan yang harus dilakukan. Adapun tahapan yang dilakukan yakni : Mengumpulkan data *Furnace* tipe *Box* pada kapasitas 1900 barrel/hari, Menghitung efisiensi pada *Furnace* tipe *Box* pada kapasitas 1900 barrel/hari, Menghitung bahan bakar yang digunakan pada *Furnace* tipe *Box* dengan kapasitas kapasitas 3800 barrel/hari, Menghitung *Duty* pada *Furnace* tipe silinder

vertikal dengan kapasitas kapasitas 3800 barrel/hari berdasarkan hasil pada *Furnace* tipe *Box* dengan kapasitas yang sama dan Menghitung jumlah *Tube* & diameter *Furnace* pada *Furnace* tipe silinder vertikal dengan kapasitas kapasitas 3800 barrel/hari.

Tahapan yang pertama yakni pengumpulan data pada *Furnace* tipe *Box* pada kapasitas 1900 barrel/hari. Data yang perlu diambil yakni temperatur, tekanan, *flow rate*, *specific gravity* dan massa jenis. Pengumpulan data ini bertujuan untuk menghitung efisiensi *furnace* pada kapasitas yang 1900 barrel/hari.

Setelah didapatkan data-data diatas, tahap selanjutnya yakni menghitung efisiensi pada *Furnace* tipe *Box* pada kapasitas 1900 barrel/hari. Tahapan ini dibagi lagi menjadi 2 bagian yakni : perhitungan neraca massa dan perhitungan neraca panas. Perhitungan neraca massa bertujuan untuk mengetahui seberapa besar massa yang dipindahkan/ ditranferkan dari pemanas terhadap bahan yang dipanaskan. Adapun tahapan perhitungan neraca massa yakni : perhitungan stokiometri, perhitungan uap air yang berada di *flue gas*, perhitungan *exces air* dan perhitungan neraca massa total. Sedangkan perhitungan neraca panas bertujuan untuk mengetahui efisiensi panas atau kemampuan alat untuk menghantarkan/ mentransferkan panas dari pemanas ke bahan yang dipanaskan. Adapun tahapan perhitungan neraca panas yakni : menghitung nilai bakar *fuel oil*, mencari *Lower Heating Value (LHV) fuel oil*, menghitung panas masuk dapur, menghitung panas *losses* dan menghitung efisiensi panas.

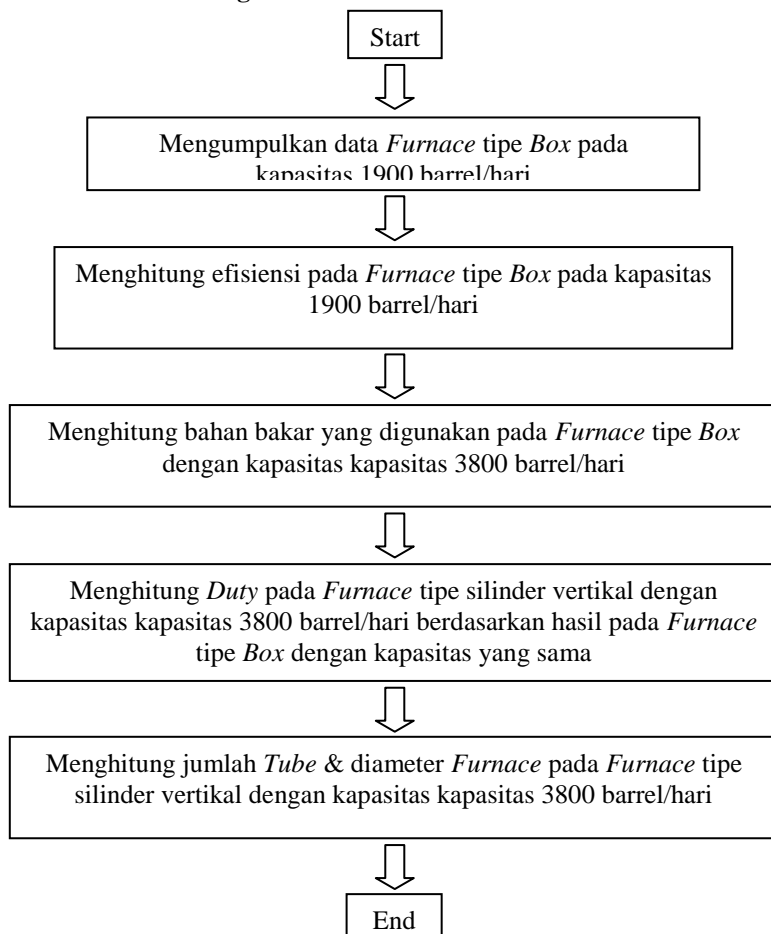
Dengan basis perhitungan efisiensi *Furnace* tipe *Box* pada kapasitas 1900 barrel/hari, dengan cara yang sama dapat dihitung kebutuhan *fuel oil* dan *fuel gas* pada kapasitas 3800 barrel/hari dengan cara menghitung mundur.

Setelah didapatkan kebutuhan *fuel oil* dan *fuel gas* pada kapasitas 3800 barrel/hari, tahap berikutnya yakni menghitung *Duty* pada *Furnace* tipe silinder vertikal dengan kapasitas kapasitas 3800 barrel/hari berdasarkan hasil pada *Furnace* tipe *Box* dengan kapasitas yang sama. Adapun tahapan perhitungan *Duty* yakni : mencari *enthalpy crude oil* masuk dan keluar *Heater*, menghitung panas *crude oil* masuk ke *heater* dan menghitung panas *crude oil* keluar ke *heater*. Perhitungan *Duty* bertujuan untuk mengetahui seberapa besar panas yang diserap oleh *Crude Oil*.

Tahapan yang terakhir yakni Menghitung jumlah *Tube* & diameter *Furnace* pada *Furnace* tipe silinder vertikal dengan kapasitas kapasitas 3800 barrel/hari. Tahapan ini dibagi lagi menjadi 2

bagian yakni : perhitungan panas pada seksi radian dan perhitungan panas pada seksi konveksi. Adapun tahapan perhitungan panas pada seksi radian yakni : menghitung panas yang diserap pada *radiant section*, menghitung *heat net release*, mengambil harga dari *Average radiant rate*, menghitung *radiant surface* yang dibutuhkan, menghitung total panjang *tube* yang dibutuhkan, menghitung jumlah *tube* yang dibutuhkan (*trial* sampai harga *heat flux* berada dalam range yang ditentukan), menghitung jumlah *tube per pass*, menghitung *surface per tube*, menghitung *total equivalent cold plane area*, menghitung *mean beam length (L)*, *Trial* perhitungan temperature *fire box* sesungguhnya dan *heat flux* yang diizinkan dan menghitung temperature *difference*. Sedangkan tahapan perhitungan panas pada seksi konveksi yakni : menghitung panas yang diserap pada *convection section*, menghitung *mass velocity*, menghitung *LMTD*, menghitung *mean gas film*, menghitung *overall transfer coefisient*, menghitung *convection tube surface area* dan menghitung jumlah *row* dan jumlah *tube* yang diperlukan.

Flowchart Perhitungan



4. Hasil dan Pembahasan

Furnace yang di efisiensi adalah tipe box dengan susunan tube horizontal diseksi radiant dan seksi konveksi berdasarkan kapasitas 1900 barre/h. Hasil perhitungan efisiensinya adalah:

Tabel 4.1. Perhitungan panas masuk dan panas hilang pada furnace type box

No	Panas masuk	No	Jumlah (Btu)	No	Panas Losses	No	Jumlah Btu
1.a	Panas Pembakaran flue oil	Q ₁	7656769,575	1.a	Panas terbawa oleh gas asap kering	Q ₁	904836,243
b.	Panas sensible flue oil	Q ₂	23172,007	b.	Panas terbawa oleh uap air di dalam gas asap karena kandungan air (H ₂ O) dalam bahan bakar	Q ₂	206274,074
2.a	Panas pembakaran fuel gas	Q ₃	1762563,067	c.	Panas terbawa oleh uap air dalam gas asap karena hydrogen dalam bahan bakar	Q ₃	756912,400
b.	Panas sensible fuel gas	Q ₄	5816,850	d.	Panas terbawa oleh uap air di dalam gas asap karena kandungan udara	Q ₄	37002,293
3.	Panas otomazing stream	Q ₅	24049,692	2.	Panas keluar dinding dapur	Q ₅	52494,027
4.a	Panas udara pembakaran	Q ₆	142636,461				
b.	Panas sensible air karena kelembaan udara	Q ₇	16837,275				
	Total panas masuk		9631844,928		Total panas losses		1957519,038

Maka :

$$\eta = \frac{\text{total panas masuk} - \text{total panas losses}}{\text{total panas masuk}} \times 100\%$$

$$= \frac{9631844928 - 1957519038}{9631844928} \times 100\%$$

$$= 80 \%$$

Berdasarkan perhitungan efisiensi kondisi aktual untuk *Furnace* saat ini yang beroperasi dengan kapsitas 1900 barrel/h masih memenuhi kelayakan. Tetapi apakah furnace masih layak beroperasi jika kapasitas produksi akan dinaikkan sebesar 3800 barrel/h ? Secara nyata tentunya alat ini akan bekerja diluar kemampuannya (*over design*). Untuk melakukan perhitungan dengan kapasitas baru (3800 barrel/hari) hasil dari perhitungan pada kapasitas yang lama (1900 barrel/hari) dijadikan dasar untuk menghitung kebutuhan fuel oil dan fuel gas serta menghitung kebutuhan jumlah tube dan diameter pada tipe silinder vertikal pada kapasitas 3800 barrel/h.

Dari hasil perhitungan efisiensi pada type box, dilakukan perhitungan untuk mendapatkan nilai bahan bakar yang dibutuhkan dengan cara perbandingan langsung terhadap jumlah bahan bakar pada kapasitas 1900 barrel/h dan cara trial and error dengan mengubah flow rate crude oil pada efisiensi tetap.

Dari hasil perhitungan didapatkan nilai efisiensi *Furnace Type Box* yakni 80 %. Nilai ini dijadikan dasar sebagai nilai minimal efisiensi pada *Furnace Type Cylinder Vertical* pada kapasitas baru (3800 barrel/hari) dengan dasar pertimbangan nilai *Duty* yang dihasilkan. Selain itu, nilai efisiensi ini juga dapat diperbesar (dengan pertimbangan nilai *Duty*) agar dapat memperoleh

luas perpindahan panas yang lebih besar dan panas yang diberikan atau di transfer crude oil juga lebih besar.

Dari perhitungan dengan cara perbandingan langsung didapatkan jumlah kebutuhan bahan bakar pada kapasitas 3800 barrel/hari yaitu:

Flow rate fuel oil dan fuel gas sudah ditetapkan sebesar:

1. Fuel oil = 0,248 m³/jam
2. Fuel gas = 71,21 m³/jam

Tabel 4.2. Perhitungan jumlah bahan bakar metode perbandingan langsung

Masuk		Keluar	
Komponen	lb/jam	Komponen	lb/jam
Fuel Gas		Flue Gas	
CH ₄	87,329	CO ₂	1384,485
C ₂ H ₆	7,371	O ₂	487,349
C ₃ H ₈	6,132	N ₂	8218,851
i-C ₄ H ₁₀	1,822	H ₂ O	900,309
n-C ₄ H ₁₀	2,477	Total	10990,994
i-C ₅ H ₁₂	1,276	Losses	577,948
n-C ₅ H ₁₂	1,044		
C ₆ H ₁₄	4,226		
CO ₂	89,646		
N ₂	0,564		
Total	201,889		
Fuel Oil			
C	428,370		
H ₂	72,823		
H ₂ O	0,5195		
Total	501,193		
Udara			
O ₂	2496,695		
N ₂	8218,288		
Total	10714,983		
Atomizing steam			
H ₂ O	150,358		
TOTAL	11568,942		11568,942

Pada tabel 4.2. diperoleh hasil perhitungan berdasarkan perbandingan yang sama antara fuel oil dan fuel gas pada furnace tipe box

dengan kapasitas 1900 barrel/hari. Tujuan dari perhitungan dengan metode perbandingan langsung yakni untuk mempermudah penentuan nilai fuel oil dan fuel gas. Perhitungan dengan metode ini bertujuan untuk memperoleh nilai efisiensi yang sama dengan kapasitas 1900 barrel/hari.

Dari tabel 4.2. sudah diketahui flow rate fuel oil adalah $0,248 \text{ m}^3/\text{jam}$ sehingga didapatkan nilai rate fuel oil sebesar $501,193 \text{ lb}/\text{jam}$, sedangkan flow rate fuel gas adalah $71,21 \text{ m}^3/\text{jam}$ sehingga didapatkan juga nilai rate fuel gas sebesar $201,889 \text{ lb}/\text{jam}$.

Dari perhitungan cara trial and error didapatkan jumlah kebutuhan bahan bakar pada kapasitas 3800 barrel/hari yaitu:

Flow rate fuel oil dan fuel gas di trial, dan hasil trial didapatkan nilai sebesar:

1. Fuel oil = $0,300 \text{ m}^3/\text{jam}$
2. Fuel gas = $40 \text{ m}^3/\text{jam}$

Tabel. 4.3. Perhitungan jumlah bahan bakar metode trial and error

Masuk		Keluar	
Komponen	lb/jam	Komponen	lb/jam
Fuel Gas		Flue Gas	
CH ₄	49,055	CO ₂	1763,740
C ₂ H ₆	4,141	O ₂	620,850
C ₃ H ₈	3,445	N ₂	10549,877
i-C ₄ H ₁₀	1,024	H ₂ O	1127,999
			14062,46
n-C ₄ H ₁₀	1,391	Total	5
i-C ₅ H ₁₂	0,717		
n-C ₅ H ₁₂	0,586	Losses	593.891
C ₆ H ₁₄	2,374		
CO ₂	50,356		
N ₂	0,317		
	113,40		
Total	5		
Fuel Oil			
C	517,970		
H ₂	88,055		
H ₂ O	0,628		
Total	606,025		
Udara			
	3204,93		
O ₂	0		
	10549,5		
N ₂	60		
	13754,		
Total	490		
Atomizing steam			
H ₂ O	181,81		
	14656,3		
TOTAL	56		14656,356

Tabel 4.3 diatas diperoleh dari hasil perhitungan yang didasarkan pada metode trial & error antara fuel oil dan fuel gas. Tujuan dari perhitungan dengan metode trial & error yakni untuk menghemat penggunaan bahan bakar fuel gas karena lebih memprioritaskan penggunaan fuel oil yang lebih dimaksimalkan.

Dari 4.3 tabel diatas untuk menentukan flow rate dilakukan dengan trial. Nilai flow rate untuk fuel oil didapatkan $0,300 \text{ m}^3/\text{jam}$ sehingga dapat diketahui nilai rate sebesar $606,025 \text{ lb}/\text{jam}$.

Nilai flow rate fuel gas juga didapatkan melalui trial sehingga didapatkan nilai rate sebesar 113,405 lb/jam.

Dari kedua hasil perhitungan diatas kami mengambil perhitungan pada tabel 4.3 karena bahan bakar yang dimaksimalkan adalah penggunaan fuel oil, fuel oil yang digunakan adalah residu yaitu produk bawah atau hasil samping dari proses pengolahan minyak bumi itu sendiri, sehingga dilihat dari segi biaya bisa mengurangi jumlah pengeluaran untuk fuel gas, secara langsung mengurangi biaya pengeluaran pada bahan bakar.

Hasil perhitungan jumlah tube dan diameter furnace tipe silinder vertikal dengan kapasitas 3800 barrel/h adalah :

Tabel 4.4. Hasil perhitungan pada langkah design furnace silinder vertikal

No	Yang dihitung	Hasil hitungan
1.	Heat duty	10562546,667
2.	Panas yang diserap seksi radiant	BTU/jam 7393782,667
3.	Panas yang diserap seksi konveksi	BTU/jam 3168764,000
4.	Net heat release	BTU/jam
5.	Radiant surface area	13203183,334
6.	Total panjang tube yang dibutuhkan	BTU/jam 528,127 ft ²
7.	Nilai mean beam lenght (L)	304,572 ft 5,894 ft

Dalam penentuan jumlah tube hal yang menjadi dasar dari perhitungan desain kali ini adalah *Heat Flux* yang diijinkan. Berdasarkan tahapan perhitungan teori yaitu pada langkah 11 diperoleh jumlah tube minimal sebesar 10. Hasil diatas tidak dapat diterapkan, karena heat flux yang dihasilkan tidak memenuhi syarat yang ada (Sebagaimana diketahui bahwa *Heat Flux* yang diijinkan berkisar antara 10000-14000 BTU/jam.ft² (*Applied Heat Transfer* hal 392)). Untuk itu agar mendapatkan jumlah tube minimum yang sesuai dengan range atau syarat yang ada harus digunakan trial and error. Hasil perhitungan trial dan error jumlah tube terhadap jumlah *Heat Flux* yang dihasilkan bisa dilihat pada tabel 4.3 dan grafik perhitungan 4.1

Menentukan temperature *Fire Box* dilakukan pada tahap perhitungan ke-17, dimana temperature *Fire Box* merupakan dasar dalam perhitungan *Heat Flux* selanjutnya, maka digunakan metode trial and error.

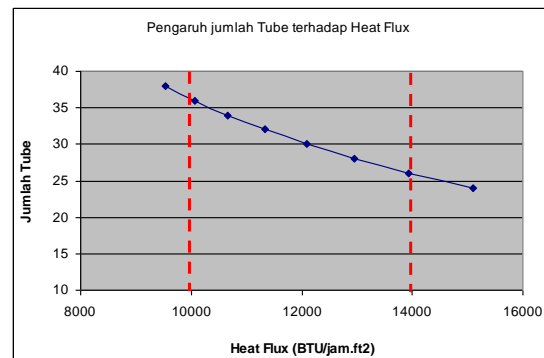
Asumsi : Temperatur *Fire Box* = 1800 °F.

Selain memperhatikan efisiensi furnace juga harus diperhatikan *Heat Flux* yang terjadi. Berikut ini hasil perhitungan jumlah tube dengan *Heat Flux*

dan pengaruh diameter maupun tinggi furnace yang terjadi :

Tabel 4.5. Hasil perhitungan Heat Flux dengan jumlah tube, diameter serta tinggi furnace

Jumlah Tube	Heat Flux (Btu/jam/ft ²)	Tinggi Heater (ft)	Diameter Heater (ft)
24	15104,571	25,31	5,84
26	13942,681	23,36	6,27
28	12946,775	21,70	6,70
30	12083,657	20,25	7,12
32	11328,428	18,98	7,55
34	10662,050	17,87	7,98
36	10069,714	16,87	8,41
38	9539,329	15,99	8,84



Grafik 4.6. hubungan antara jumlah tube dan Heat flux

Kami memilih 36 tube agar mendapatkan luas perpindahan panas yang lebih maksimal. Selain itu juga untuk pemilihan ini didasari dari luasnya area yang ada di PUSDIKLAT MIGAS Cepu sebesar 5 m². Sehingga diameter 8,41 ft dan tinggi 16,87 ft lebih cocok untuk untuk menempati area tersebut.

Untuk memudahkan dalam melihat hasil perhitungan furnace tipe silinder vertikal maka secara tabel dapat dilihat spesifikasi dari furnace sebagai berikut :

Tabel 4.6. Hasil Perhitungan Desain furnace silinder vertical kapasitas 3800 barrel/h

Spesifikasi Furnace Desain Silinder Vertikal	
Tipe Heater	Silinder vertikal
Kapasitas per hari	3800 barrel per hari
Jenis burner yang digunakan	Combination mix Fuel
Temperatur masuk heater	257 °F
Temperatur keluar heater	635 °F
Jumlah tube pada seksi radiant	36 tube

Jumlah <i>tube</i> pada seksi konveksi	16 <i>tube</i>
Panjang <i>tube</i>	30 ft
Diameter <i>tube</i>	4 in
Jarak center to center	8.1 in
Temperatur <i>Fire Box</i>	1800 °F
Temperatur <i>Stack Gas</i>	392 °F
<i>Excess air</i>	24 %
Efisiensi	80 %
Konsumsi bahan bakar	<i>Fuel Oil</i> : 606,025 lb/jam <i>Fuel Gas</i> : 113,405 lb/jam

Dari perhitungan desain *furnace* di atas setidaknya dapat diketahui suatu hal penting bahwa untuk mendesain suatu *furnace* haruslah memperhatikan besarnya *Heat Flux* yang dihasilkan. Sedangkan hal utama yang mempengaruhi *Heat Flux* itu sendiri adalah jumlah *tube*. Semakin besar jumlah *tube* yang ada maka semakin kecil *Heat Flux* yang diperoleh.

5. Kesimpulan

Berdasarkan uraian-uraian maupun tahapan-tahapan perhitungan yang telah dilakukan pada bab diatas, terutama yang berkaitan dengan permasalahan dalam efisiensi dan desain *furnace* tipe silinder vertikal, maka setidaknya ada beberapa kesimpulan maupun saran yang dapat diberikan. Antara lain:

1. Efisiensi *Furnace Type Box* pada kapasitas 1900 barrel/hari di PUSDIKLAT MIGAS CEPU sebesar 80 %. Berarti *furnace* ini layak untuk dijadikan dasar perhitungan untuk design *furnace* yang baru.
2. Jumlah bahan bakar yang digunakan untuk *Furnace Type Box* pada kapasitas 3800 barrel/hari adalah : fuel oil 606,025 lb/jam dan fuel oil 113,405 lb/jam.
3. Untuk memanaskan crude oil pada *Furnace Type Cylinder Vertical* dengan kapasitas 3800 barrel/hari di PUSDIKLAT MIGAS CEPU diperlukan *duty* sebesar 10562546,667 BTU/jam.

4. Jumlah *Tube* pada *Furnace Type Cylinder Vertical* dengan kapasitas 3800 barrel/hari di seksi radiant sebanyak 36 *tube* dan di seksi konveksi berjumlah 18 *tube*. Diameter dan Tinggi *Furnace* masing-masing yakni 8,41 ft dan 16,87 ft.
5. Jumlah *tube* dan besarnya diameter di trial dengan memperhatikan *heat flux* yang dihasilkan agar tetap pada batas yang diijinkan (10.000 - 14.000 BTU/jam.ft²).

Daftar Pustaka

1. Fired Heaters. html
2. GANAPATHY. V, 1982, "Applied Heat Transfer". PennWell Books, Oklahoma.
3. GEANKOPLIES. CJ.1997,"Transport Processes and Unit Operations".Third Edition, University Of Minnesota.
4. HARDJONO.1987, "Teknologi Minyak Bumi I", Jutusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada.
5. HIMMELBLAU, DAVID M, "Basic Principles and Calculations Engineering". Sixth Edition, University Of Texas.
6. KERN, DONALD Q. 1988, "Process Heat Transfer", McGraw-Hill book.
7. MAXWELL. J.B. Application To Process Engineering,"Data Book On Hydrocarbons", Second Printing, D. Van Nostrand Company, Inc.
8. PERRY, ROBERT H. "Chemical Engineerings Handbook". Fifth Edition, The McGraw Hill Companies.
9. S.A, KARDJONO. "Ketel Uap dan Sistem Tenaga Uap".
10. Walas, Stanley M, 1990."Chemical Process Equipment Selection and Design". Department of Chemical and Petroleum Engineering University of Kansas.
11. W.L NELSON,1985 "Petroleum Refinery Engineering" Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company.

EVALUASI MODEL KESETIMBANGAN UAP-CAIR (KUC) SISTEM KARBON DIOKSIDA (CO₂) DALAM PELARUT ALKANOLAMIN

Yansen Hartanto¹, Tri Partono Adhi¹, Harris Prabowo²

1.Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITB
Jl. Ganesha no. 10, Bandung 40132

2.EPTC PT Pertamina (Persero), Jl. Medan Merdeka Timur 6, Jakarta Pusat

Abstrak

Pemisahan gas asam seperti CO₂ pada gas alam merupakan proses yang sangat penting. Jika bercampur dengan air, CO₂ akan membentuk asam yang bersifat korosif. Proses penghilangan CO₂ dari aliran gas alam yang banyak digunakan adalah proses absorpsi kimia dengan menggunakan pelarut alkanolamin (MEA, DEA, MDEA, dll). Sistem proses ini telah diadopsi sebagai modul baku dalam banyak simulator proses komersial dengan menerapkan model kesetimbangan uap-cair yang berbeda-beda. Studi ini ditujukan untuk mengevaluasi keabsahan rentang kondisi operasi dan tingkat akurasi perhitungan kesetimbangan uap-cair (KUC) yang dihasilkan dari simulator proses komersial yang banyak dijumpai dewasa ini. Model KUC yang dikaji dalam studi ini mencakup model-model koefisien aktivitas berdasarkan Kent-Eisenberg, Li-Mather, dan Elektrolit Non Random Two Liquid (NRTL). Evaluasi dilakukan dengan melakukan analisis perbandingan hasil simulasi KUC dengan serangkaian data percobaan yang telah umum digunakan sebagai rujukan. Selain itu, uji validasi simulasi proses absorpsi juga dilakukan dengan perbandingan profil temperatur kolom.

Kata Kunci : model, kesetimbangan, alkanolamin, CO₂

Abstract

Acid gas removal to remove carbon dioxide (CO₂) in natural gas is one of the most important processes. If CO₂ contacts with water, they will react and produce corrosive acid solution. The common removal process of CO₂ from natural gas by using alkanolamine solution such as MEA, DEA, MDEA, etc. This process was adopted as basic module in commercial process simulation tools with various vapour-liquid equilibrium (VLE) models. Thus, this study was focused to evaluate the validity in certain operating condition and vapour-liquid equilibrium calculation that produced by commercial simulation tools. VLE model in this study included coefficient activity model based on Kent-Eisenberg, Li-Mather, and Electrolyte Non Random Two Liquid (NRTL). The evaluation was done by doing analysis from VLE simulation result with experiment data that have been used as reference. Besides that, validation test in absorption process simulation was done to compare column temperature profile

Keyword : model, equilibrium, alkanolamine, CO₂

1. Pendahuluan

Gas alam merupakan salah satu sumber energi yang banyak digunakan di dalam berbagai industri. Gas alam umumnya mengandung berbagai macam kontaminan seperti H_2S , CO_2 , CS_2 , RSH , COS , N_2 , NO_2 , dan H_2O . Agar memiliki nilai jual yang tinggi, gas alam harus diproses terlebih dahulu untuk memenuhi beberapa spesifikasi tertentu, salah satunya yaitu spesifikasi kandungan CO_2 dan H_2S . Kedua komponen gas ini harus dihilangkan karena dapat mengganggu dalam pemanfaatan dan transmisinya. Jika bercampur dengan air, gas CO_2 akan membentuk asam yang bersifat korosif dan dapat merusak sistem perpipaan. Keberadaan karbon dioksida di gas alam juga dapat menurunkan nilai panas (*heating value*), menambah biaya kompresi, dan dapat meracuni katalis. Selain itu, CO_2 juga akan membeku pada temperatur rendah.

Secara umum proses penyingkiran gas CO_2 dari gas alam dilakukan melalui proses absorpsi dengan menggunakan kontaktor gas-cair. Kontaktor yang biasa digunakan adalah kolom isian (*packed column*) dan kolom baki (*tray column*). Sedangkan pelarut yang paling banyak digunakan yaitu pelarut kimia alkanolamin (seperti MEA, DEA, MDEA, dll), dalam bentuk pelarut tunggal maupun campuran, serta diperkuat dengan promotor/aktivator untuk meningkatkan laju absorpsi CO_2 .

Proses absorpsi berbasis pelarut alkanolamin ini telah diadopsi sebagai modul baku dalam banyak simulator proses komersial dengan menerapkan model kesetimbangan uap-cair (KUC) yang berbeda-beda. Untuk fasa uap dapat digunakan persamaan keadaan Soave Redlich Kwong (SRK) atau Peng Robinson (PR). Sedangkan di fasa cair digunakan model-model koefisien aktivitas seperti model *Kent-Eisenberg*, *Li-Mather*, *Electrolyte Non Random Two Liquid (NRTL)*, dan *Electrolyte Extended Long Range (ELR)*.

Penelitian awal dalam bentuk simulasi terhadap proses absorpsi CO_2 ini diperlukan untuk membantu memprediksi, merancang, dan mengevaluasi proses sesungguhnya. Di dalam simulasi ini diperlukan model KUC yang dapat merepresentasikan kesetimbangan CO_2 dalam pelarut alkanolamin, baik pada alkanolamin tunggal, maupun pada campuran alkanolamin dengan promotor/aktivator.

Dengan semakin banyaknya penggunaan promotor/aktivator pada pelarut alkanolamin, maka diperlukan model KUC yang dapat merepresentasikan kesetimbangan CO_2 pada pelarut alkanolamin tunggal dan pada campuran

alkanolamin dengan promotor/aktivator. Model KUC ini digunakan dalam simulasi proses absorpsi CO_2 untuk membantu dalam merancang dan mengevaluasi proses sesungguhnya.

Makalah ini memaparkan hasil kajian dalam menentukan model koefisien aktivitas yang dapat merepresentasikan kesetimbangan uap-cair CO_2 pada pelarut alkanolamin tunggal dan campuran alkanolamin dengan promotor/aktivator. Kajian dilakukan dengan mengevaluasi keabsahan rentang kondisi operasi dan tingkat akurasi perhitungan kesetimbangan uap-cair yang dihasilkan dari simulator proses komersial bila dibandingkan dengan hasil percobaan. Simulasi dalam kajian ini dilakukan dengan menggunakan paket program Aspen Plus, dan Aspen Hysys.

2. Teori Dasar

Absorpsi adalah proses terlarutnya komponen fasa gas dalam fasa cair. Fenomena yang mendasari proses absorpsi ini adalah kesetimbangan uap-cair (KUC) CO_2 di fasa gas dengan di fasa cairan. Proses absorpsi dapat terjadi karena peristiwa fisik atau melibatkan reaksi kimia

Mekanisme perpindahan massa diawali dari perpindahan CO_2 dari fasa gas ke fasa cair melalui lapisan tipis secara difusi. Perpindahan massa di fasa gas disebabkan oleh tenaga penggerak berupa beda tekanan parsial antara komponen di fasa curah gas dengan lapisan tipis.

$$N_A = k_G(p - p_i) \quad (1)$$

k_G adalah koefisien perpindahan massa pada fasa gas.

Perpindahan massa di fasa cair didasari oleh tenaga penggerak berupa beda konsentrasi antara konsentrasi komponen di lapisan tipis dengan fasa curah cairan.

$$N_A = k_L^0(a_i - a_o) \quad (2)$$

k_L^0 adalah koefisien perpindahan massa fasa cair.

Untuk absorpsi yang melibatkan reaksi kimia, perpindahan massa di fasa cairnya dapat dinyatakan sebagai berikut.

$$N_A = Ek_L^0(a_i - a_o) \quad (3)$$

E adalah *enhancement factor*, yaitu perbandingan antara perpindahan massa yang disertai reaksi kimia dengan perpindahan massa tanpa reaksi kimia. Selama sistem belum mencapai kesetimbangan, perpindahan secara difusi dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah terus berlanjut. Jumlah maksimum kandungan gas yang dapat larut pada kondisi setimbang disebut kelarutan. Suatu larutan yang tidak dapat lagi melarutkan gas pada kondisi temperatur dan tekanan tertentu disebut larutan jenuh.

Secara umum, pelarut alkanolamin dapat digolongkan menjadi 3 macam, yaitu:

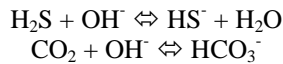
- Amina primer, yaitu amina yang memiliki dua atom hidrogen dan satu gugus alkil yang terikat pada atom N. Contohnya monoetanolamin (MEA) dan diglikolamin (DGA).
- Amina sekunder, yaitu amina yang memiliki satu atom hidrogen dan dua gugus alkil yang terikat pada atom N. Contohnya dietanolamin (DEA) dan diisopropanolamin (DIPA).
- Amina tersier, yaitu amina yang memiliki tiga gugus alkil yang terikat pada atom N. Contohnya metildietanolamin (MDEA) dan trietanolamin (TEA).

Reaksi antara gas CO₂ dan H₂S dengan alkanolamin terdiri dari:

- 1) Ionisasi dan hidrolisis H₂S dan CO₂



CO₂ + H₂O ⇌ H⁺ + HCO₃⁻ ⇌ 2H⁺ + CO₃⁼
Reaksi disosiasi pembentukan S⁼ dan CO₃⁼ memiliki konstanta kesetimbangan yang kecil (10⁻¹⁴) sehingga dapat diabaikan. Pada kondisi basa, ion bisulfida dan bikarbonat juga dapat terbentuk melalui:



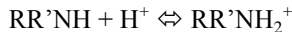
- 2) Protonasi larutan amina

Protonasi pada:

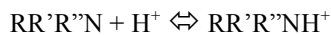
- Amina primer :



- Amina sekunder:



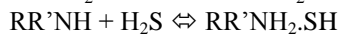
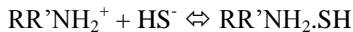
- Amina tersier :



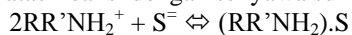
Konstanta kesetimbangan pada larutan amin dengan struktur molekul sederhana lebih besar. Namun, pH yang tinggi membatasi konsentrasi RNH₃⁺ sehingga tidak terlalu ada perbedaan jumlah konversi antar jenis amina dalam reaksi ini.

- 3) Reaksi dengan H₂S

Mekanisme reaksi paralel dengan ion bisulfida:

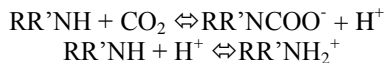


Kedua reaksi tersebut cepat sehingga membatasi reaksi dengan senyawa sulfida:



- 4) Reaksi dengan CO₂

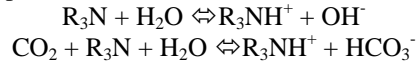
Mekanisme reaksi CO₂ dengan alkanolamin primer dan sekunder:



CO₂ bereaksi secara langsung dengan alkanolamin primer dan sekunder untuk membentuk asam karbamat. Secara keseluruhan, reaksi pada alkanolamin primer dan sekunder ini dapat ditulis sebagai berikut:

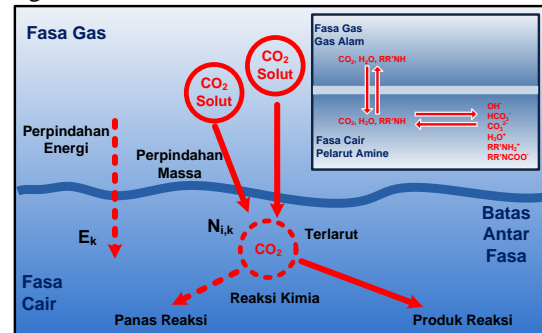


Pada alkanolamin tersier, CO₂ bereaksi secara tidak langsung dengan larutan alkanolamin. Dengan keberadaan air, maka akan terbentuk bikarbonat dan alkanolamin terprotonasi.



Model-model Koefisien Aktivitas

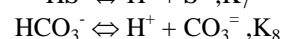
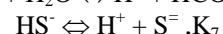
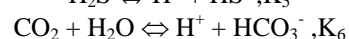
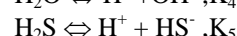
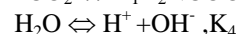
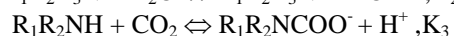
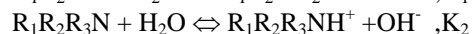
Pada kesetimbangan uap-cair CO₂ dalam alkanolamin, koefisien fugasitas di fasa uap ditentukan dengan menggunakan persamaan keadaan seperti Soave Redlich Kwong (SRK) atau Peng Robinson (PR). Sedangkan di fasa cair digunakan model-model koefisien aktivitas.



Gambar 1 Skema Kesetimbangan Uap-Cair CO₂ dalam Pelarut Alkanolamin

Model berdasarkan Kent-Eisenberg

Model berdasarkan Kent-Eisenberg dapat digunakan untuk memprediksi kesetimbangan CO₂ dan H₂S di dalam larutan amina. Prediksi konstanta kesetimbangan melibatkan sistem persamaan non linear dari kesetimbangan fasa dan kesetimbangan kimia, serta neraca massa di fasa cairan. Reaksi yang terjadi antara CO₂ dan H₂S dengan pelarut alkanolamin berdasarkan model Kent-Eisenberg ini yaitu:



Untuk kesetimbangan fasa H₂S dan CO₂ dalam larutan alkanolamin dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$y_i \Phi_i^V P = H_i x_i \quad (4)$$

Dari persamaan tersebut terlihat bahwa kesetimbangan fasa belum mempertimbangkan koefisien aktivitas di fasa cairan. Pada model berdasarkan Kent-Eisenberg ini, nilai koefisien aktivitas untuk setiap komponen bernilai 1. Ekses energi bebas Gibbs (g^E) dapat dinyatakan:

$$\frac{g^E}{RT} = 0 \quad (5)$$

Sedangkan koefisien aktivitas untuk komponen i dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\ln \gamma_i = 0 \quad (6)$$

Model Li-Mather

Model Li-Mather mempunyai kemampuan yang sangat baik dalam memprediksi kesetimbangan CO₂ pada berbagai rentang temperatur, tekanan, loading, dan konsentrasi alkanolamin. Model ini juga dapat memprediksi untuk campuran dua macam alkanolamin dari larutan amina seperti MEA, DEA, TEA, MDEA, DGA, dan DIPA. Kesetimbangan uap cair dapat dinyatakan dengan persamaan berikut :

$$y_i \Phi_i^V P = H_i x_i \gamma_i^L \quad (7)$$

Koefisien fugasitas dihitung dengan menggunakan persamaan keadaan Peng-Robinson, sedangkan koefisien aktivitas dihitung dengan menggunakan persamaan Clegg-Pitzer. Pada model Clegg-Pitzer ini, setiap spesies pada sistem dipertimbangkan sebagai partikel yang saling berinteraksi. Koefisien aktivitas untuk pelarut (N) dan ion M⁺ dapat dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_N = & \frac{2A_x^{j3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} + x_i(1 - x_N) \sum_c \sum_a F_c F_a W_{Nca} \\ & - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \exp(-\alpha I_x^{1/2}) \sum_c \sum_a -x_i \sum_n \sum_c \sum_a F_c F_a W_{Nca} \\ & + \sum_n \sum_n [A_{Nn} x_n (1 - 2x_N) + 2A_{nN} x_N (1 - x_N)] \\ & - 2 \sum_n \sum_{n'} x_n x_{n'} (A_{nn'} x_{n'} + A_{n'n} x_n) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{M^+} = & -z_M^2 A_x \left[\frac{2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{I_x^{1/2} (1 - \frac{2I_x}{z_M^2})}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] + \sum_a x_a B_{Ma} g(\alpha I_x^{1/2}) \\ & - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \left[\frac{z_M^2 g(\alpha I_x^{1/2})}{2I_x} + \left(1 - \frac{z_M^2}{2I_x}\right) \exp(-\alpha I_x^{1/2}) \right] \\ & + 2 \sum_n \sum_a x_n \sum_a F_a W_{nMa} - \sum_n \sum_n (1 + x_i) \sum_c \sum_a F_c F_a W_{nca} \\ & - 2 \sum_a \sum_a F_a W_{2Ma} + \sum_c \sum_a F_c F_a W_{2ca} \\ & - 2 \sum_n \sum_{n'} x_n x_{n'} (A_{nn'} x_{n'} + A_{n'n} x_n) \end{aligned} \quad (9)$$

Model Elektrolit ELR (Extended Long Range)

Model elektrolit ELR menghitung koefisien aktivitas di fasa cairan untuk memprediksi kesetimbangan fasa berdasarkan pada eksek energi bebas Gibbs. Model ini berdasarkan pada model yang dikembangkan oleh Pitzer-Debye-Huckel. Pada model elektrolit ini, disosiasi molekul di dalam air diperhitungkan dan semua komponen dianggap mengikuti hukum Henry.

Ekses energi bebas Gibbs untuk campuran sistem elektrolit pada model Pitzer-Debye-Hückel dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{g^E}{RT} = -(\sum_k x_k) \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho}\right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) \quad (10)$$

dimana :

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_o d}{1000}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{DKT}\right)^{3/2} \quad (11)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 x_i$$

Koefisien aktivitas untuk setiap komponen dapat dihitung dengan:

$$\ln \gamma_i = -\left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} A_\phi \left\{ \left(\frac{2Z_i^2}{\rho}\right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{Z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right\} \quad (12)$$

Elektrolit NRTL

Perhitungan koefisien aktivitas pada model elektrolit NRTL ini berdasarkan pada eksek energi bebas Gibbs dengan memperhitungkan interaksi antar molekul atau ion diantara semua komponen di fasa cairan. Energi bebas ini merupakan penjumlahan dari dua faktor, yaitu : *short range interaction* (interaksi lokal) yang merupakan interaksi antara ion-molekul, ion-ion, dan molekul-molekul yang saling berdekatan, serta *long range interaction* pada ion-ion yang berjauhan.

$$g^{ex*} = g^{ex*,LR} + g^{ex*,local}$$

Untuk kontribusi dari *long range interaction*, digunakan persamaan Pitzer-Debye-Huckel.

$$g_{PDH}^{ex*} = -RT(\sum_k x_k) \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} \frac{4A_\phi I_x}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) \quad (13)$$

Kondisi referensi yang digunakan pada persamaan tersebut untuk ion-ion yaitu kondisi pelarutan ideal. Padahal kondisi ini hanya berlaku pada pelarut air, sedangkan pelarut yang digunakan yaitu campuran pelarut alkanolamin dengan air. Karena itu dimasukkan satu komponen lagi sebagai faktor koreksi dalam menentukan eksek energi bebas Gibbs, yaitu faktor Born.

$$g_{BORN}^{ex*} = RT \left(\frac{e^2}{2kT}\right) \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w}\right) \left(\sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i}\right) 10^{-2} \quad (14)$$

dengan D_s merupakan konstanta dielektrik untuk campuran pelarut, dan D_w merupakan konstanta dielektrik untuk air murni. Jumlah dari kontribusi PDH dan faktor Born inilah yang menentukan dari eksek energi bebas Gibbs untuk *long range interaction*.

Untuk kontribusi interaksi lokal diturunkan dari hipotesis non random two liquid(NRTL). Kontribusi NRTL pada eksek energi bebas Gibbs yaitu:

$$\frac{g_{NRTL}^{ex}}{RT} = \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \frac{\sum_{a'} \frac{X_{a'} \sum_j G_{jc,a'} \tau_{jc,a'}}{(\sum_{a''} X_{a''}) (\sum_k X_k G_{kc,a'})}}{(\sum_{a''} X_{a''}) (\sum_k X_k G_{kc,a'})} + \sum_a X_a \frac{\sum_{c'} \frac{X_{c'} \sum_j G_{ja,c'} \tau_{ja,c'}}{(\sum_{c''} X_{c''}) (\sum_k X_k G_{ka,c'})}}{(\sum_{c''} X_{c''}) (\sum_k X_k G_{ka,c'})} \quad (15)$$

Total eksese energi bebas Gibbs dapat dituliskan menjadi:

$$g^{ex*} = g_{PDH}^{ex*} + g_{BORN}^{ex*} + g_{NRTL}^{ex*}$$

Koefisien aktivitas untuk molekul atau ion dapat dituliskan :

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{n_t g^{ex*}}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (16)$$

Persamaan koefisien aktivitas untuk molekul dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\ln \gamma_m = \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k G_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right) + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'} X_c G_{mc,a'}}{(\sum_{a''} X_{a''}) (\sum_k X_k G_{kc,a'})} \left(\tau_{mc,a'} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'} \tau_{kc,a'}}{\sum_k X_k G_{kc,a'}} \right) + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'} X_a G_{ma,c'}}{(\sum_{c''} X_{c''}) (\sum_k X_k G_{ka,c'})} \left(\tau_{ma,c'} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'} \tau_{ka,c'}}{\sum_k X_k G_{ka,c'}} \right) \quad (17)$$

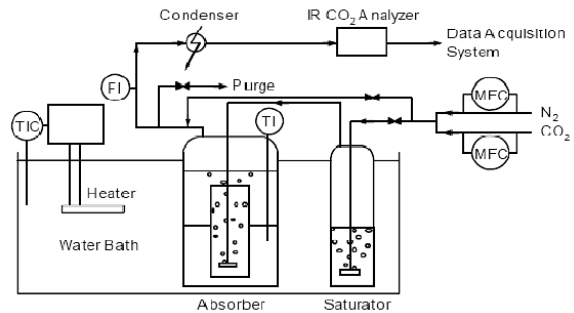
$$\frac{1}{Z_c} \ln \gamma_c = \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_k X_k G_{ka,a'} \tau_{ka,a'}}{\sum_k X_k G_{ka,a'}} + \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'} X_a G_{ca,c'}}{(\sum_{c''} X_{c''}) (\sum_k X_k G_{ka,c'})} \left(\tau_{ca,c'} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'} \tau_{ka,c'}}{\sum_k X_k G_{ka,c'}} \right) \quad (18)$$

$$\frac{1}{Z_a} \ln \gamma_a = \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'} \tau_{ka,c'}}{\sum_k X_k G_{ka,c'}} + \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'} X_c G_{ac,a'}}{(\sum_{a''} X_{a''}) (\sum_k X_k G_{kc,a'})} \left(\tau_{ac,a'} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'} \tau_{kc,a'}}{\sum_k X_k G_{kc,a'}} \right) \quad (19)$$

3. Metodologi

Penelitian ini diawali dengan pencuplikan data kesetimbangan CO₂ pada berbagai macam pelarut alkanolamin pada berbagai rentang konsentrasi dan temperatur. Data kesetimbangan ini berupa tekanan parsial CO₂ di fasa gas untuk loading CO₂ (perbandingan mol CO₂ dengan mol pelarut alkanolamin) tertentu. Data ini diambil dari beberapa jurnal yang relevan, terutama dari

jurnal-jurnal yang dipublikasikan oleh Mather et.al.. Data kesetimbangan ini akan digunakan sebagai validasi model-model koefisien aktivitas yang dikaji pada penelitian ini. Secara sederhana, peralatan yang digunakan dalam percobaan penentuan kesetimbangan CO₂ disajikan dalam **Gambar 1** berikut.

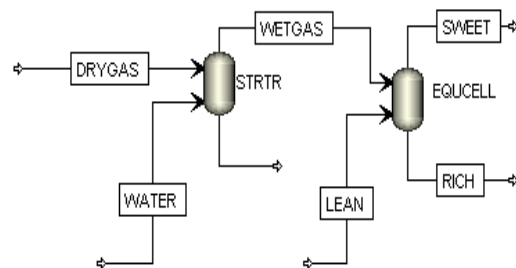


Gambar 2 Skema Peralatan Penentuan Kesetimbangan CO₂

Simulasi Model Kesetimbangan CO₂ pada Pelarut Alkanolamin

Model kesetimbangan CO₂ ini dibuat melalui simulasi dengan menggunakan beberapa simulator untuk setiap model koefisien aktivitas yang dikaji pada penelitian ini, yaitu *Kent-Eisenberg*, *Li-Mather*, *Electrolit ELR*, dan *Electrolit NRTL*.

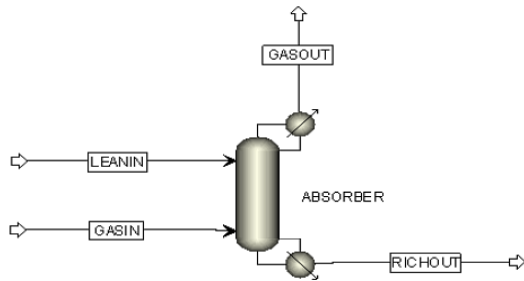
Pada simulasi ini, gas CO₂ dilewatkan dalam sebuah saturator yang berisi air untuk menjenuhkan gas CO₂ tersebut dengan air. Kemudian gas ini dikontakkan dengan pelarut alkanolamin hingga jenuh. Data yang diamati berupa tekanan parsial CO₂ di fasa gas, dan loading CO₂ di fasa cairan. Data yang diperoleh dari simulasi ini dibandingkan dengan data percobaan yang diperoleh dari jurnal agar diketahui model mana yang dapat merepresentasikan kesetimbangan CO₂ pada alkanolamin dengan paling baik. Simulasi penentuan kesetimbangan CO₂ ini secara sederhana disajikan dalam **Gambar 2** berikut.



Gambar 3 Model Simulasi Penentuan Kesetimbangan CO₂

Simulasi dan Validasi Proses Absorpsi CO₂

Simulasi proses absorpsi CO₂ pada sebuah absorber dilakukan dengan menggunakan beberapa simulator komersial untuk setiap model koefisien aktivitas yang digunakan. Pada simulasi ini, umpan yang berupa gas alam dengan konsentrasi CO₂ tertentu dikontakkan dengan pelarut alkanolamin (*lean amine*) pada sebuah absorber. Gas keluar absorber akan memiliki konsentrasi CO₂ yang rendah, sedangkan alkanolamin yang keluar dari absorber akan memiliki konsentrasi (*loading*) CO₂ yang tinggi. Hasil yang diperoleh dari simulasi ini juga dibandingkan dengan hasil eksperimen yang diperoleh dari beberapa jurnal untuk validasi. Simulasi proses absorpsi CO₂ ini disajikan dalam **Gambar 3** berikut.

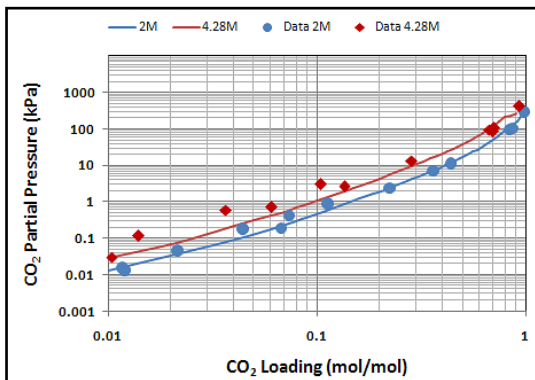


Gambar 4 Simulasi Proses Absorpsi CO₂

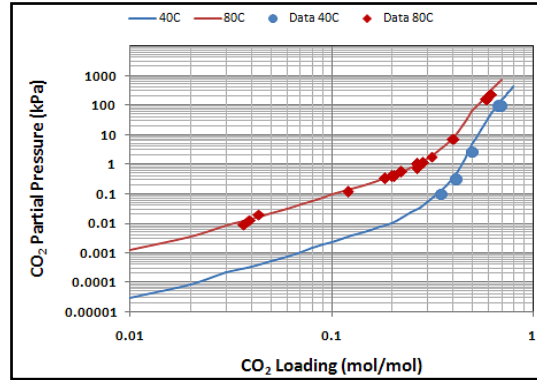
4. Hasil dan Pembahasan

Evaluasi Model berdasarkan Kent-Eisenberg

Penentuan kesetimbangan CO₂ menggunakan model yang berdasarkan Kent-Eisenberg dilakukan dengan bantuan simulator Aspen Hysys. Simulasi ini dilakukan dengan menggunakan alkanolamin tunggal (MEA dan MDEA) serta campuran alkanolamin MDEA dengan MEA.

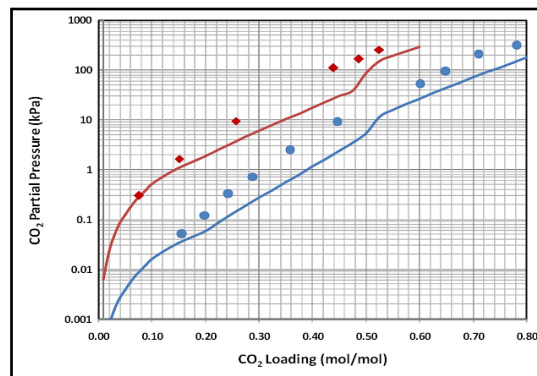


Gambar 5 Kesetimbangan CO₂-MDEA pada 40°C (Kent-Eisenberg)



Gambar 6 Kesetimbangan CO₂-MEA 2.5 M (Kent-Eisenberg)

Model berdasarkan Kent-Eisenberg hanya dapat digunakan untuk konsentrasi MDEA yang rendah (2 M). Untuk konsentrasi MDEA yang tinggi (4.28 M) terdapat penyimpangan yang cukup besar. Untuk MEA, model ini dapat merepresentasikan kesetimbangan CO₂ dengan baik.

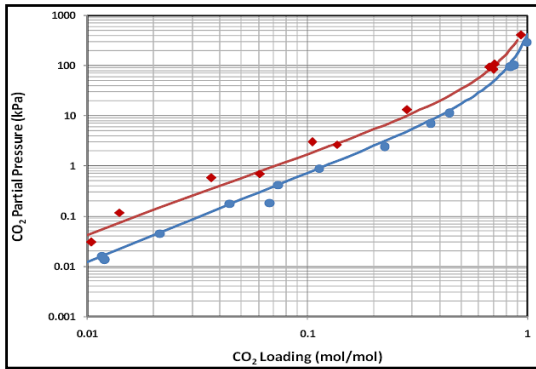


Gambar 7 Kesetimbangan CO₂ pada campuran 2M MEA dan 2M MDEA pada 40°C dan 80°C (Kent-Eisenberg)

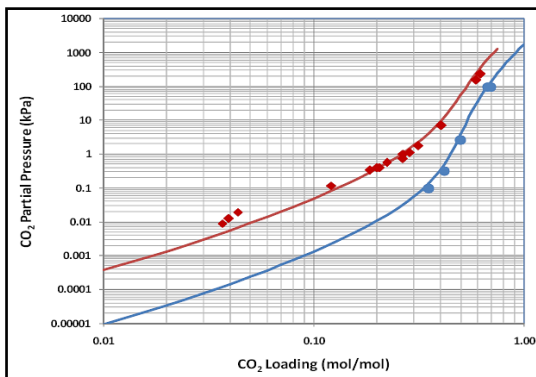
Model berdasarkan Kent-Eisenberg belum dapat merepresentasikan kesetimbangan CO₂ pada campuran MDEA dan MEA. Model ini memiliki penyimpangan yang besar sehingga tidak dapat digunakan untuk melakukan simulasi absorpsi CO₂ pada campuran alkanolamin MDEA dan MEA.

Evaluasi Model Li-Mather

Penentuan kesetimbangan CO₂ menggunakan model Li-Mather dilakukan dengan bantuan simulator Aspen Hysys.

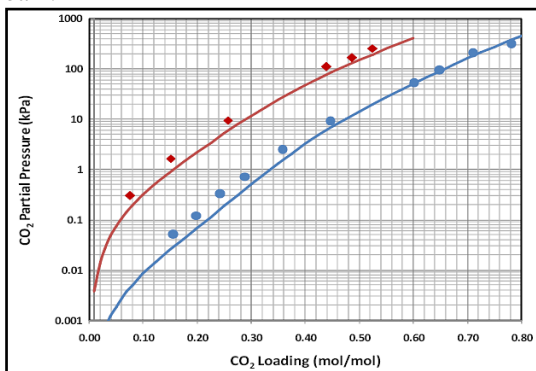


Gambar 8 Kesetimbangan CO₂-MDEA pada Temperatur 40°C (Li-Mather)



Gambar 9 Kesetimbangan CO₂-MEA 2.5 M (Li-Mather)

Untuk kesetimbangan CO₂ pada MEA terlihat bahwa model Li-Mather sudah dapat merepresentasikan dengan baik. Hanya saja pada *loading* yang rendah, untuk konsentrasi MDEA yang rendah (2M) terdapat sedikit penyimpangan. Untuk kesetimbangan CO₂ pada MDEA terlihat bahwa model Li-Mather ini dapat merepresentasikan kesetimbangan CO₂ dengan baik.

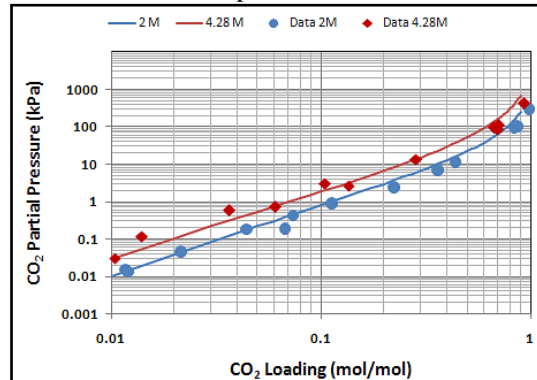


Gambar 10 Kesetimbangan CO₂ pada campuran 2M MEA dan 2M MDEA pada 40°C dan 80°C (Li-Mather)

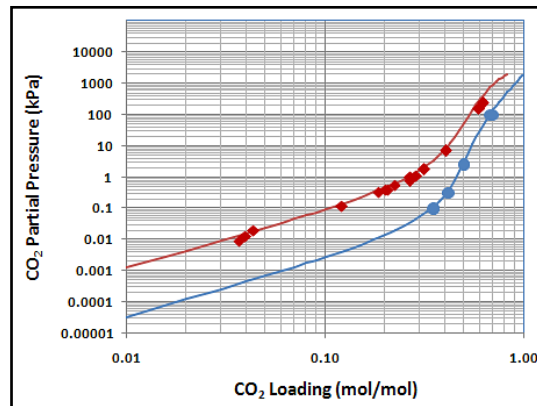
Model Li-Mather ini sudah mulai dapat merepresentasikan kesetimbangan CO₂ pada campuran MDEA dan MEA. Model ini masih memiliki penyimpangan yang cukup besar, tetapi jauh lebih baik daripada model berdasarkan Kent-Eisenberg.

Evaluasi Model Elektrolit NRTL

Penentuan kesetimbangan CO₂ menggunakan model Elektrolit NRTL dilakukan dengan bantuan simulator Aspen Plus.

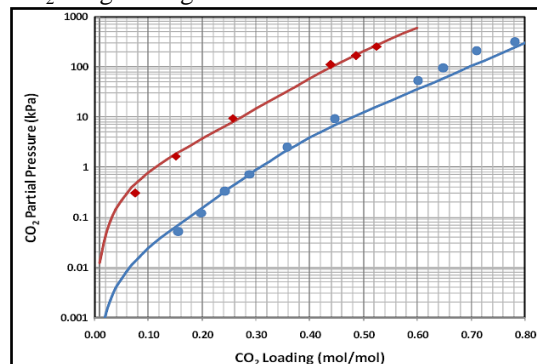


Gambar 11 Kesetimbangan CO₂-MDEA pada 40°C (Elektrolit NRTL)



Gambar 12 Kesetimbangan CO₂-MEA 2.5 M (Elektrolit NRTL)

Untuk kesetimbangan CO₂ pada MEA terlihat bahwa model Elektrolit NRTL ini dapat merepresentasikan hasil kesetimbangan dengan sangat baik. Sedangkan kesetimbangan CO₂ pada MDEA terlihat bahwa model Elektrolit NRTL ini juga dapat merepresentasikan kesetimbangan CO₂ dengan sangat baik.



Gambar 13 Kesetimbangan CO₂ pada campuran 2M MEA dan 2M MDEA pada 40°C dan 80°C (Elektrolit NRTL)

Model Elektrolit NRTL ini sudah dapat merepresentasikan kesetimbangan CO₂ pada campuran MDEA dan MEA dengan baik, terutama pada *loading* dan temperatur yang rendah.

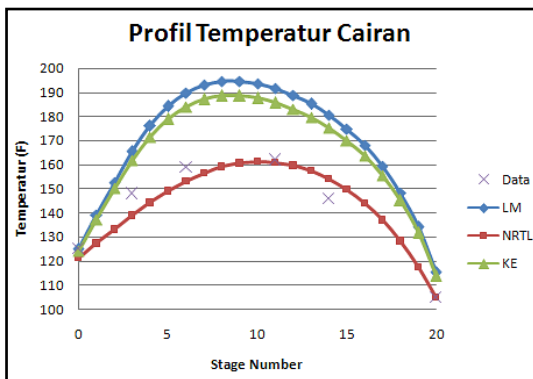
Simulasi dan Validasi Proses Absorpsi CO₂

Absorpsi CO₂ pada sebuah absorber dilakukan dengan menggunakan spesifikasi umpan yang disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1 Spesifikasi Umpan Absorber

Variabel	Gas In	Lean Amine
Temperatur(K)	305.37	317.04
Tekanan(bar)	55.158	55.158
Laju alir(mol/s)		
H ₂ O	0.399	238.26
MDEA	0	17.75
CO ₂	15.83	0.1038
H ₂ S	0.0256	0.00158
CH ₄	440.03	0

Absorber yang digunakan berupa kolom tray dengan jumlah tray 21, tipe tray Glitsch Ballast, diameter dalam 1.28 m, dan tinggi weir 46.5 mm. Perhitungan absorber menggunakan *rate-based approach*. Untuk interfacial area dan koefisien perpindahan massa digunakan korelasi Scheffe&Weiland, untuk koefisien perpindahan panas digunakan korelasi Chilton&Colburn. Untuk holdup digunakan korelasi Bennet et.al. Validasi absorber dilakukan dengan membandingkan hasil simulasi dengan data percobaan yang berupa profil temperatur fasa cairan pada tiap tray.



Gambar 14 Profil Temperatur Fasa Cairan pada Absorber

Model berdasarkan Kent-Eisenberg dan Li-Mather menghasilkan profil temperatur yang menyimpang jauh daripada hasil eksperimen. Sedangkan model elektrolit NRTL membuktikan keabsahan untuk simulasi absorber.

5. Kesimpulan

Dari evaluasi kesetimbangan CO₂ pada alkanolamin, model elektrolit NRTL memiliki tingkat akurasi yang paling tinggi jika

dibandingkan dengan model-model koefisien aktivitas yang lain. Pada model elektrolit NRTL ini, perhitungan koefisien aktivitas dilakukan dengan memperhitungkan gaya interaksi yang terjadi pada larutan elektrolit, yaitu *long range interaction*, *short range interaction*, dan melibatkan faktor koreksi terhadap pelarut alkanolamin yang digunakan. Untuk simulasi proses absorpsi CO₂ pada kolom absorber, model elektrolit NRTL juga memberikan tingkat keabsahan yang paling baik.

Ucapan Terima Kasih

Makalah ini disusun sebagai bagian dari hasil kerjasama riset terapan yang didanai oleh PT Pertamina EPTC (SP No. 081/D00600/2008-50 5 Februari 2008).

Daftar Simbol

- P = tekanan total
- R = konstanta gas
- T = suhu operasi
- A = koefisien osmotic Debye-Hückel
- d = densitas pelarut
- D = konstanta dielektrik pelarut
- e = elektron
- g^E = eksese energi bebas Gibbs
- I_x = kekuatan ion dengan basis fraksi mol
- k = konstanta Boltzman
- M_s = berat molekul pelarut
- N_o = bilangan Avogadro
- x_i = fraksi mol komponen i di fasa cairan
- y_i = fraksi mol komponen i di fasa gas
- Z = nilai absolut muatan ion
- γ = koefisien aktivitas
- ρ = parameter Pitzer-Debye-Hückel
- Φ = koefisien fugasitas

Daftar Pustaka

1. D.Lal, Fred D. Otto, dan Alan E. Mather (1985), *Solubility of H₂S and CO₂ in a Diethanolamine Solution at Low Partial Pressures*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63, hal.681-685
2. D.M. Austgen, G.T. Rochelle, Chau-Chyun Chen (1991), *Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems. 2. Representation of H₂S and CO₂ Solubility in Aqueous MDEA and CO₂ Solubility in Aqueous Mixture of MDEA with MEA or DEA*, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, hal.543-555
3. Ebenezer, Salako., *Removal of Carbon Dioxide from Natural Gas for LNG*

- Production*, NTNU, Trondheim, Norway, 2005.
- Ezra E. Isaacs, Fred D. Otto, dan Alan E. Mather (1980), *Solubility of Mixtures of H₂S and CO₂ in a Monoethanolamine Solution at Low Partial Pressures*, *Journal of Chemical Engineering Data*, 25, hal.118-120
 - Faulkner,LL, *Fundamentals of Natural Gas Processing*, CRC Press, New York, 2006.
 - F.Y. Jou, Fred D. Otto, dan Alan E. Mather (1982), *Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions*, *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21, hal.539-544
 - Garry, J and Handwerk,G., *Petroleum Refining Technology and Economics*, 4th ed, Marcell Decker, New York, 2001.
 - Geankoplis C.J, *Transport Processes and Unit Operations*, 3rd ed, Prentice Hall Inc, New Jersey, 1993.
 - Giovani Astarita, David Savage, and Attilio Bisio., *Gas Treating with Chemical Solvents*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
 - Green, Don and Perry, Robert, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 8th ed, Mc Graw Hill, USA, 2008.
 - Guo, Buyon and Ghalamdor, Ali, *Natural Gas Engineering Handbook*, Gulf Publishing, Houston, 2005.
 - J. David Lawson dan A. W. Garst (1973), *Gas Sweetening Data: Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Monoethanolamine and Aqueous Diethanolamine Solutions*, *Journal of Chemical Engineering Data*, 21, hal.20-30
 - J.I. Lee, Fred D. Otto, dan Alan E. Mather (1972), *Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures*, *Journal of Chemical Engineering Data*, 17, hal.465-468
 - J.I. Lee, Fred D. Otto, dan Alan E. Mather (1974), *The Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Monoethanolamine Solutions*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 52, hal.803-805
 - Jones,David and Pujado,Peter., *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, Netherland, 2006.
 - Kohl, Arthur and Nielsen, Richard., *Gas Purification*, 5th ed, Gulf Publishing Company, Texas, 1997
 - Maddox, Robert., *Gas Conditioning and Processing*, 3rd ed, Vol 1, 2, 3, 4, Campbell Petroleum Series, Oklahoma,1982.
 - Manning, F and Thompson, R., *Oil Field Processing of Petroleum, Volume I: Natural Gas*, Penn Well Books, Oklahoma, 1991.
 - Saeid Mokhataeb, William Poe, and James Speight, *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*, Elsevier, USA, 2006
 - Warren Mc Cabe, Julian Smith, and Peter Harriot, *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5th ed, Mc Graw Hill, New York, 1925.
 - Wauquier, JP., *Separation Processes*, Technip Vol 2, Institute Francais du Petrole, Paris, 2000.
 - Younger, AH, *Natural Gas Processing Principles and Technology*, University of Calgary, Alberta, 2004.

KAJIAN PENERAPAN TEKNIK PENYEPAKATAN DATA PADA KOLOM DISTILASI: STUDI KASUS KOLOM DE- PROPANIZER DI PABRIK LPG PT XYZ

Nugroho Wibisono^{1,*}, Arief R. Thanura¹, Tri Partono Adhi¹

¹Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung

***Alamat Korespondensi:**

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132

Telp. : +62 22 250 0989

Fax : +62 22 250 1438

Email :

webywebyweby@gmail.com;

thanura@indosat.net.id

tpadhi@che.itb.ac.id >

ABSTRAK: Teknik penyepakatan data dalam teknik kimia adalah suatu metoda matematik untuk mendapatkan data pengukuran (data lapangan dari pabrik) yang tersepakatkan dengan prinsip-prinsip dasar yang menentukan kelakuan sistem proses. Kajian implementasi teknik penyepakatan data ini dilakukan dengan mengambil studi kasus kolom depropanizer di pabrik LPG PT XYZ. Kasus riil ini diimplementasikan dengan bantuan simulator proses (Aspen Hysys 2007) untuk mendefinisikan sistem proses dari segi neraca massa, neraca komponen, neraca energi, dan batasan termodinamika. Langkah-langkah implementasi diawali dengan melakukan pendeteksian galat nyata (*gross error*) yang terdapat pada data pengukuran (data mentah). Selanjutnya, teknik optimasi diterapkan untuk meminimasi jumlah kuadrat beda antara hasil perhitungan simulasi dengan data pengukuran. Selain diperolehnya data matang dengan tingkat akurasi yang lebih tinggi daripada data mentah, kajian ini mendemonstrasikan kemanfaatan teknik penyepakatan data untuk mengestimasi parameter proses yang tak terukur secara langsung dan menyidik kemungkinan alat ukur yang tidak berfungsi sempurna.

Kata Kunci : Teknik penyepakatan data, kolom depropanizer, galat nyata, minimasi *least square*

1. Pendahuluan

1.1. Latar Belakang

Pemenuhan spesifikasi yang ketat dari produk propana - dengan tingkat kemurnian lebih dari 95% - yang dihasilkan kolom Depropanizer di pabrik LPG PT XYZ merupakan tujuan utama pengoperasian dari kolom depropanizer ini. Kegagalan memenuhi hal ini dapat mengakibatkan kerugian karena tingkat kemurnian produk propana harus dapat memenuhi spesifikasi dari pembeli.

Untuk tujuan tersebut, maka pengukuran variabel-variabel proses harus mampu merepresentasikan nilai sesungguhnya dari proses yang sedang diukur. Kemampuan ini diwakili oleh besaran akurasi dan presisi dari alat ukur.

Tingkat akurasi dan presisi suatu alat ukur dipengaruhi oleh besarnya galat yang ada. Apabila galat yang terdapat pada alat ukur cukup besar, maka pengoperasian unit operasi depropanizer akan didasarkan pada data yang salah. Hal tersebut akan mengakibatkan unjuk

kerja dari unit depropanizer juga akan terpengaruh sehingga bisa menyebabkan produk keluaran tidak memenuhi spesifikasi produk yang telah ditentukan.

Galat sendiri didefinisikan sebagai perbedaan pembacaan aktual dari variabel proses yang diperoleh terhadap nilai sesungguhnya. Secara garis besar tipe galat dapat dikelompokkan menjadi dua macam yakni galat acak (*random error*) dan galat nyata (*gross error*).

Galat acak mempunyai pengertian bahwa baik besar maupun tanda – positif atau negatif – dari galat tersebut dapat ditentukan. Galat tipe ini selalu ada pada setiap instrumentasi pengukuran dan dapat disebabkan karena fluktuasi daya, transmisi sinyal, konversi sinyal, filter analog dan lain sebagainya.

Sedangkan galat nyata mempunyai pengertian bahwa baik besar maupun tanda – positif atau negatif – dari galat tersebut tidak dapat ditentukan. Galat tipe ini tidak selalu ada pada setiap instrumentasi pengukuran dan disebabkan oleh kejadian-kejadian tak acak, seperti misalnya

kerusakan instrumentasi, kesalahan instalasi, kesalahan kalibrasi, kesalahan tipe instrumentasi pengukuran maupun korosi dari sensor. Dilihat dari besarnya kesalahan yang ditimbulkan, galat nyata mempunyai dampak yang signifikan terhadap akurasi pengukuran variabel proses.

Dalam rangka mendapatkan akurasi pengukuran yang lebih baik – sehingga unjuk kerja sistem pemroses dapat diduga dengan lebih baik – diperlukan penerapan teknik penyepakatan data pada kolom depropanizer tersebut.

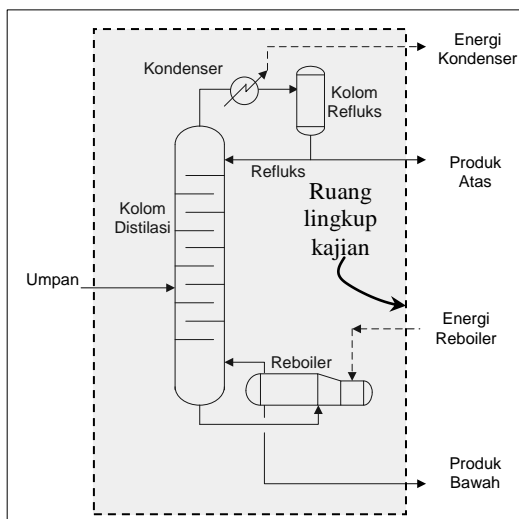
1.2. Tujuan

Pada kajian ini akan dilakukan penerapan teknik penyepakatan data pada studi kasus unit depropanizer di pabrik LPG PT XYZ dengan tujuan sebagai berikut:

1. Menyidik kemungkinan adanya galat nyata pada alat ukur di unit depropanizer.
2. Mendapatkan akurasi pengukuran variabel proses yang lebih baik.
3. Menerapkan teknik penyepakatan data dengan menggunakan perangkat lunak yang mudah didapat di lingkungan industri (Microsoft Excel dan Aspen Hysys).
4. Menyidik kemanfaatan yang bisa diperoleh dari metode teknik penyepakatan data ini.

1.3. Ruang lingkup kajian

Dalam kajian ini akan dibahas mengenai kolom depropanizer pada pabrik LPG PT XYZ dengan pembatasan yang digambarkan pada Gambar 1.



Gambar-1. Ruang lingkup kajian pada kolom depropanizer di pabrik LPG PT XYZ.

2. Teori Dasar

2.1. Dasar Teknik penyepakatan data

Teknik penyepakatan data dalam teknik kimia adalah suatu metoda matematik untuk

mendapatkan data pengukuran (data lapangan dari pabrik) yang tersepakatkan dengan prinsip-prinsip dasar yang menentukan kelakuan sistem proses kimia.

Terdapat tiga informasi utama yang dibutuhkan dalam teknik penyepakatan data yakni:

- 1) Model matematika
- 2) Data pengukuran
- 3) Model galat pengukuran.

2.1.1 Model matematika

Model matematika menggambarkan kelakuan suatu sistem dan dalam sistem proses kimia model matematika yang bisa digunakan untuk teknik penyepakatan data pada kolom depropanizer adalah

- 1) Persamaan neraca massa dan neraca komponen
- 2) Persamaan neraca energi
- 3) Prinsip normalisasi komponen

Persamaan Neraca Massa dan Neraca Komponen

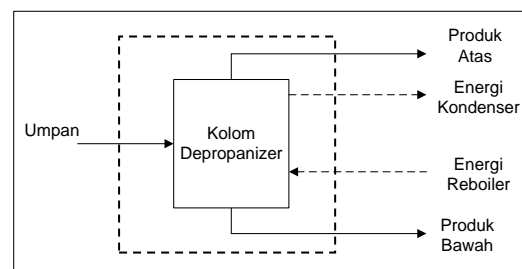
Persamaan kekekalan massa pada suatu matra batas (*boundary layer*) secara umum bisa dituliskan :

$$\text{Material Keluar} = \text{Material masuk} + \text{Material terbentuk} - \text{Konsumsi} - \text{Akumulasi} \quad (1)$$

Apabila proses terjadi pada kondisi tunak, maka material terbentuk, konsumsi dan akumulasi bernilai nol, sehingga persamaan (1) menjadi :

$$\text{Material masuk} = \text{Material Keluar} \quad (2)$$

Dengan menentukan matra batas pada sistem pemroses yang sedang dikaji seperti terlihat pada Gambar-2, maka diperoleh hubungan-hubungan besaran massa aliran.



Gambar-2 Matra Batas

Bila diberikan variabel sebagai berikut

- Laju alir gas umpan (*Feed*) = F
- Laju alir produk atas (*Distillate*) = D
- Laju alir produk bawah (*Bottom*) = B
- Fraksi komponen umpan ke - i = $x_{f,i}$
- Fraksi komponen produk atas ke - i = $x_{d,i}$

Fraksi komponen produk bawah ke $-i = x_{b,i}$

Neraca massa total diberikan dalam persamaan (3).

$$F = D + B \quad (3)$$

Neraca massa juga berlaku untuk masing-masing komponen dengan persamaan :

$$F x_{f,i} = D x_{d,i} + B x_{b,i} \quad (4)$$

Persamaan Neraca Energi

Persamaan neraca energi bisa diperoleh pada matra batas di Gambar-2 :

$$F H_f + Q_b = D H_d + B H_b + Q_c \quad (5)$$

Dimana H_f , H_d dan H_b adalah entalpi pada aliran umpan, aliran produk bawah dan aliran produk atas.

Q_b dan Q_c adalah kalor yang diperlukan untuk pemanasan di reboiler dan kalor yang dilepaskan di kondenser.

Adapun kalor yang diperlukan di reboiler :

$$Q_b = S \lambda_s \quad (6)$$

Dimana

λ_s = kalor penguapan (*heat of vaporization*)

S = laju alir uap pemanas

Sedangkan energi yang dilepas di kondenser :

$$Q_c = w c_p (T_{keluar} - T_{masuk}) \quad (7)$$

Dimana

w = laju alir fluida pendingin

c_p = kapasitas panas

T_{keluar} = temperatur keluaran kondenser

T_{masuk} = temperatur masuk kondenser.

Prinsip Normalisasi

Penjumlahan fraksi komponen yang menyusun suatu campuran multikomponen harus sama dengan 1.00 dan dijabarkan dalam persamaan (8), (9) dan (10).

$$\sum_i^n (x_{f,i}) - 1 = 0 \quad (8)$$

$$\sum_i^n (x_{d,i}) - 1 = 0 \quad (9)$$

$$\sum_i^n (x_{b,i}) - 1 = 0 \quad (10)$$

Dimana

$x_{f,i}$ = fraksi mol dari komponen ke- i pada aliran umpan

$x_{d,i}$ = fraksi mol dari komponen ke- i pada produk atas

$x_{b,i}$ = fraksi mol dari komponen ke- i pada produk bawah

n = jumlah komponen

Prinsip Ketaksamaan

Nilai dari variabel proses laju alir dan komposisi tidak boleh berharga kurang dari nol dan diberikan dalam pertidaksamaan (11) sampai dengan (16).

$$F \geq 0 \quad (11)$$

$$D \geq 0 \quad (12)$$

$$B \geq 0 \quad (13)$$

$$x_{f,i} \Big|_{i=1}^n \geq 0 \quad (14)$$

$$x_{d,i} \Big|_{i=1}^n \geq 0 \quad (15)$$

$$x_{b,i} \Big|_{i=1}^n \geq 0 \quad (16)$$

Batasan termodinamika

Berdasarkan prinsip kesetimbangan termodinamika fasa gas dan fasa cair, maka bisa ditemukan korelasi antara titik embun dan titik gelembung apabila diketahui komposisi gas masing-masing aliran baik di produk bawah maupun di produk atas.

Temperatur fluida proses pada reboiler merupakan fungsi dari komposisi dan tekanan pada keadaan jenuhnya yang dijabarkan dalam persamaan (17).

$$T_{gelembung,reb} = f(x_i, P_{gelembung,reb}) \quad (17)$$

Dimana :

$T_{gelembung,reb}$ = temperatur gelembung pada reboiler

x_i = fraksi mol campuran

$P_{gelembung,reb}$ = tekanan gelembung pada reboiler

Temperatur fluida proses pada kondenser merupakan fungsi dari komposisi dan tekanan pada keadaan jenuhnya yang dijabarkan dalam persamaan (18).

$$T_{embun,kond} = f(x_i, P_{embun,kond}) \quad (18)$$

Dimana :

$T_{gelembung,reb}$ = temperatur gelembung pada reboiler

x_i = Fraksi mol campuran

$P_{gelembung,reb}$ = tekanan gelembung pada reboiler

2.1.2 Data Pengukuran

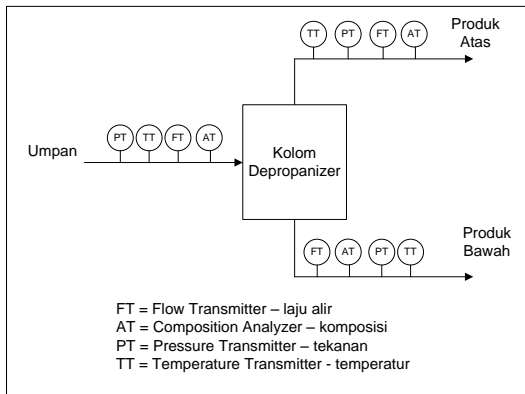
Untuk menyelesaikan model matematika yang ada, maka pengukuran harus dilakukan sehingga data-data yang diperlukan bisa tersedia.

Pada umumnya pengukuran variabel proses yang dijumpai pada industri proses kimia adalah :

- Laju alir fluida
- Tekanan fluida
- Temperatur fluida
- Komposisi komponen fluida
- Aras cairan pada bejana

Besaran-besaran lain misalnya RVP (*Reid Vapour Pressure*), kalor penguapan dan beberapa besaran lain adalah merupakan besaran yang harus dihitung dari hubungan-hubungan termodinamika.

Pada studi kasus dalam kajian ini, titik pengukuran yang terdapat pada pabrik LPG PT XYZ bisa dilihat pada Gambar-3 dibawah ini.



Gambar-3. Skema titik pengukuran pada kolom depropanizer di pabrik LPG PT XYZ.

2.1.3 Model Galat Pengukuran

Model galat pengukuran bisa ditunjukkan dengan persamaan (19) sebagai berikut.

$$\bar{M} = M + e + d \tag{19}$$

Dimana

- \bar{M} = Nilai pengukuran
- M = Nilai sebenarnya (*true value*)
- e = Galat acak
- d = Galat nyata

Terlihat bahwa nilai hasil pengukuran variabel proses oleh pengukuran akan ditambahkan atau dikurangkan – bergantung pada tanda positif atau

negatif dari galat acak – terhadap nilai sebenarnya. Makin besar galat yang ada, maka makin tidak representatif hasil pengukuran tersebut.

Dari persamaan (19) juga bisa dilihat bahwa penyimpangan pengukuran akan bisa diperbaiki apabila galat nyata dihilangkan terlebih dahulu dari pengukuran. Dengan kata lain teknik penyepakatan data tidak dapat dilakukan dengan adanya galat nyata.

Dalam kajian ini, galat acak yang akan dipergunakan didasarkan pada nilai galat acak dari spesifikasi dari alat ukur pabrikan. Berdasarkan data dari pabrikan, diperoleh galat acak absolut sebagai berikut:

- Galat alat ukur aliran = 0.05 MMSCFD
- Galat alat ukur komposisi = 2 % mol

2.2. Konsep Keteramatan dan Keberlembihan

Definisi keteramatan:

Suatu variabel proses dikatakan teramati apabila besarnya proses variabel tersebut bisa diperkirakan dengan menggunakan pengukuran yang tersedia dan kendala proses kondisi tunak.

Definisi keberlembihan:

Suatu variabel terukur dikatakan berlebih apabila variabel tersebut masih teramati meskipun pengukuran atas variabel tersebut tidak tersedia.

Teknik penyepakatan data, dalam operasinya, mengeksploitasi sifat keberlembihan dan kendala proses untuk mendapatkan perkiraan variabel proses dengan mengatur pengukuran proses sedemikian sehingga perkiraan besaran-nya memenuhi kendala (*constraints*) tersebut.

Dari proses ini, suatu perkiraan tersepakat (*reconciled estimates*) antar variabel proses akan diperoleh dan diharapkan akan mempunyai tingkat akurasi yang lebih baik dibanding dengan hasil pengukuran dan konsisten terhadap hubungan-hubungan antar besaran proses yang didefinisikan pada batasan-batasan model matematika proses kimia.

2.3 Kriteria Fungsi Tujuan

Kriteria fungsi tujuan dalam menentukan nilai tersepakat dari variabel proses dilakukan dengan mencari nilai beda kuadrat (*least square*) yang minimum. Secara matematis bisa ditunjukkan dengan persamaan (20).

$$\text{Min}_{\hat{M}_i} \sum_i^n ((\bar{M}_i - \hat{M}_i) / \sigma_i)^2 \quad (20)$$

Dimana

\hat{M}_i = Nilai tersepakat.

\bar{M}_i = Nilai Pengukuran

σ_i = Galat absolut

2.4 Kriteria Tingkat akurasi

Perbandingan tingkat akurasi dari nilai variabel proses sebelum dan setelah tersepakatkan harus memenuhi persamaan (21).

$$\frac{|V_i|}{|\sigma_i|} < 1 \quad (21)$$

Dimana :

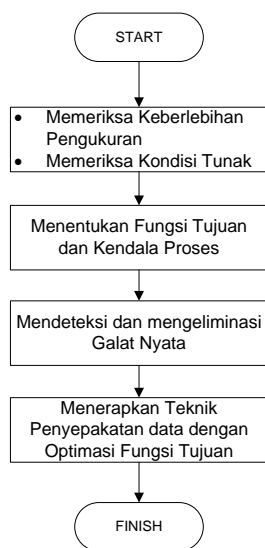
V_i = Adjustment

σ_i = galat absolut

Persamaan (21) mempunyai pengertian bahwa nilai tersepakatkan mempunyai rentang kesalahan yang lebih kecil dibanding dengan galat absolut pengukuran dari alat ukur itu sendiri.

3. Alur kerja teknik penyepakatan data

Alur kerja teknik penyepakatan data dalam kajian ini akan dilakukan dengan mengikuti tahapan seperti yang digambarkan dalam diagram alir Gambar-4 dibawah ini.



Gambar-4 : Diagram alir alur kerja teknik penyepakatan.

3.1 Memeriksa keberlebihan pengukuran dan memeriksa kondisi tunak

Sebelum melakukan pemeriksaan keberlebihan pengukuran, terlebih dahulu dilakukan identifikasi instrumentasi pengukuran variabel proses yang tersedia di lapangan.

Berdasarkan neraca massa yang diberikan dalam persamaan (3) dan persamaan (4) dan syarat bahwa teknik penyepakatan membutuhkan keberlebihan pengukuran, maka instrumentasi pengukuran yang perlu diperiksa keberlebihannya adalah alat ukur laju alir dan alat ukur komposisi.

Dari Gambar-3 bisa diidentifikasi bahwa baik aliran umpan, aliran produk atas dan aliran produk bawah kesemuanya mempunyai alat ukur laju alir dan alat ukur komposisi.

Pemeriksaan keberlebihan pengukuran bisa dilakukan secara sederhana dengan mensimulasikan peniadaan alat ukur laju alir dan alat ukur komposisi sekaligus pada aliran tertentu.

3.2 Menentukan Fungsi Tujuan dan Kendala Proses

3.2.1. Fungsi Tujuan

Fungsi tujuan merupakan basis penentu dimana proses penyepakatan data sudah berfungsi sebagaimana mestinya. Dalam kajian ini akan dicari nilai minimum fungsi tujuan – berdasarkan persamaan (20) – yang mana fungsi tujuan ini merupakan penjumlahan dari beda kuadrat antara hasil pengukuran dan hasil penyepakatan yang secara lebih spesifik dalam kajian ini diberikan dalam persamaan (22).

$$\text{Min} \sum [A + B] \quad (22)$$

Dimana

$$A = \left(\frac{F - \hat{F}}{\sigma}\right)^2 + \left(\frac{D - \hat{D}}{\sigma}\right)^2 + \left(\frac{B - \hat{B}}{\sigma}\right)^2$$

$$B = \sum_i^8 \left(\frac{x_{f,i} - \hat{x}_{f,i}}{\sigma}\right)^2 + \sum_i^8 \left(\frac{x_{d,i} - \hat{x}_{d,i}}{\sigma}\right)^2 + \sum_i^8 \left(\frac{x_{b,i} - \hat{x}_{b,i}}{\sigma}\right)^2$$

Pencarian nilai minimum ini menggunakan fasilitas Solver yang ada pada perangkat lunak Microsoft Excel®, dimana Solver ini menggunakan algoritma optimasi *Generalized Reduced Gradient (GRG2)*.

3.2.2 Kendala Proses

Dari model matematika neraca massa dan neraca komponen yang terdapat pada bagian 2.1, maka digunakan kendala proses yang memenuhi prinsip keberlebihan sebagai berikut.

- Kendala-1 : $F x_{f,C1} - (B x_{b,C1} + D x_{d,C1}) = 0$
 Kendala-2 : $F x_{f,C2} - (B x_{b,C2} + D x_{d,C2}) = 0$
 Kendala-3 : $F x_{f,C3} - (B x_{b,C3} + D x_{d,C3}) = 0$
 Kendala-4 : $F x_{f,iC4} - (B x_{b,iC4} + D x_{d,iC4}) = 0$
 Kendala-5 : $F x_{f,nC4} - (B x_{b,nC4} + D x_{d,nC4}) = 0$
 Kendala-6 : $F x_{f,iC5} - (B x_{b,iC5} + D x_{d,iC5}) = 0$
 Kendala-7 : $F x_{f,nC5} - (B x_{b,nC5} + D x_{d,nC5}) = 0$
 Kendala-8 : $F x_{f,nC6} - (B x_{b,nC6} + D x_{d,nC6}) = 0$
 Kendala-9 : $\sum_{i=1}^8 (x_{f,i}) - 1 = 0$
 Kendala-10 : $\sum_{i=1}^8 (x_{d,i}) - 1 = 0$
 Kendala-11 : $\sum_{i=1}^8 (x_{b,i}) - 1 = 0$

Dalam kajian ini neraca energi tidak digunakan sebagai kendala proses karena alat ukur untuk mengukur laju alir fluida pendingin yang diperlukan pada persamaan (7) tidak tersedia sehingga tidak memenuhi prinsip keberlembihan.

3.3 Deteksi dan penghilangan galat nyata

Dalam aplikasi teknik penyepakatan data, hal pertama yang harus dilakukan adalah memastikan bahwa tidak terdapat galat nyata dari pengukuran. Galat nyata – apabila terdapat pada pengukuran – maka harus dihilangkan dari perhitungan.

Dalam kajian ini, langkah untuk menghilangkan galat nyata dapat dibagi ke dalam tiga langkah :

- Deteksi galat nyata
- Identifikasi galat nyata dengan menemukan kemungkinan sumbernya
- Penghilangan galat nyata dengan membuang data yang telah rusak.

Dalam kajian ini metode deteksi galat nyata yang akan dipergunakan adalah analisis pengubahan (*analysis of adjustment*). Analisis pengubahan dipergunakan karena lebih berlaku secara umum^[4].

Untuk kasus dimana data telah tersepakatkan sehingga memenuhi batasan proses, maka nilai tersepakat diberikan dalam persamaan (23).

$$\hat{M}_i = \bar{M}_i + v_i \quad (23)$$

Dimana

v_i = nilai penyepakat

\hat{M}_i = Nilai tersepakat.

\bar{M}_i = Nilai Pengukuran

Galat nyata bisa dideteksi dengan menguji nilai penyepakat dengan menggunakan minimasi *least square* (Q_{min}). Galat nyata akan terdeteksi apabila

$$Q_{min} = \sum \frac{v_i^2}{\sigma_i^2} > \chi^2_{1-\alpha}(\eta) \quad (24)$$

Dimana $\chi^2_{1-\alpha}(\eta)$ adalah kuantil $(1 - \alpha)$ dari distribusi Chi-Square dengan derajat kebebasan η . Derajat kebebasan dalam kajian ini adalah jumlah titik (*node*) sistem pemroses yang dibahas. Dari Gambar-2, bisa dilihat bahwa hanya ada 1 titik untuk kasus ini sehingga nilai $\eta = 1$.

Adapun nilai $\chi^2_{1-\alpha}(\eta)$ pada $\alpha = 0.05$ dan $\eta = 1$ adalah 3.84^[4].

Dengan demikian kriteria adanya galat nyata diperikan dalam persamaan (25).

$$\chi^2_{1-\alpha}(1) > 3.84 \quad (25)$$

Tabel-1. Data pengukuran variabel proses pada kolom depropanizer

	Pengukuran Ke-1			Pengukuran Ke-2		
	Aliran Umpan	Aliran Produk Atas	Aliran Produk Bawah	Aliran Umpan	Aliran Produk Atas	Aliran Produk Bawah
Laju Alir (MMSCFD)	0,56	5,71	4,03	9,90	6,32	4,78
Tekanan (Psig)	218	205	202	219	204	201
Temperatur (°F)	160	86	226	159	88	225
Fraksi Mol Komposisi						
Metana	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etana	0,0005	0,0016	0,0001	0,0019	0,0026	0,0001
Propana	0,5241	0,9974	0,0001	0,5677	0,9960	0,0001
i-Butana	0,1511	0,0004	0,3689	0,1500	0,0005	0,3533
n-Butana	0,1464	0,0001	0,3010	0,1342	0,0004	0,3105
i-Pentana	0,0611	0,0005	0,1200	0,0561	0,0001	0,1300

n-Pentana	0,0481	0,0000	0,0934	0,0402	0,0000	0,0910
n-Heksana	0,0687	0,0000	0,1166	0,0499	0,0004	0,1150

Dari persamaan (24) apabila diberikan σ_i yang sedemikian besar – dalam kajian ini diberikan nilai 1000 – maka rentang nilai V_i yang bisa memenuhi persyaratan pada persamaan (19) lebih besar.

4. Hasil dan Analisis

4.1. Data Pengukuran Pabrik LPG PT XYZ

Telah dilakukan pengambilan dua buah himpunan data pengukuran variabel proses yang dilakukan pada rentang waktu yang berbeda pada kolom depropanizer dari pabrik LPG PT XYZ. Hasil pengambilan data tersebut ditabulasikan dalam Tabel-1.

Kedua buah himpunan data tersebut diambil ketika kondisi pabrik LPG dalam keadaan stabil dan kondisi operasi relatif tidak banyak berubah dalam jangka waktu yang sangat panjang, yaitu lebih dari satu hari sehingga data yang diambil tersebut dapat dianggap sebagai data dari proses dalam kondisi tunak.

4.2. Pemeriksaan Keberlebihan Pengukuran

Pemeriksaan keberlebihan pengukuran dan keteramatan variabel proses dari studi kasus kolom depropanizer pabrik LPG PT XYZ bisa ditabulasikan dengan hasil dalam Tabel-2.

Tabel-2. Tabulasi Pemeriksaan Keberlebihan Pengukuran

	Alat Ukur	Umpun	Produk Atas	Produk Bawah	Keteramatan
Kasus 1	Laju Alir	✓	✓	✗	Aliran produk bawah teramati
	Komposisi	✓	✓	✗	
Kasus 2	Laju Alir	✓	✗	✓	Aliran produk atas teramati
	Komposisi	✓	✗	✓	
Kasus 3	Laju Alir	✗	✓	✓	Aliran umpun teramati
	Komposisi	✗	✓	✓	

Catatan: ✓: tetap ada, ✗: ditiadakan

Dari hasil pemeriksaan keberlebihan pengukuran, didapatkan bahwa meskipun terdapat satu aliran yang alat ukurnya tidak ada – alat ukur laju alir dan alat ukur komposisi sekaligus – besarnya laju alir maupun komposisi dari aliran bersangkutan masih bisa diketahui berdasarkan pengukuran di dua aliran lainnya.

4.3 Pemeriksaan Galat Nyata dan Optimasi Nilai

4.3.1 Pengaplikasian asumsi galat acak absolut sebagai kontributor tunggal pada setiap alat ukur

Pada langkah ini dianggap bahwa setiap alat ukur hanya mempunyai galat acak absolut. Tebakan awal yang digunakan untuk mencari nilai minimum dari fungsi tujuan adalah nilai dari pengukuran. Nilai fungsi tujuan dan nilai kendala

dapat dilihat pada Tabel-3 dengan nilai tebakan awal dari pengukuran. Dapat disimpulkan bahwa dengan menggunakan nilai tebakan awal, kendala pada neraca komponen tidak dipenuhi sehingga perlu disepakatikan.

Tabel-3. Hasil tanpa optimasi.

Deskripsi	Pengukuran Pertama	Pengukuran Kedua
Fungsi Tujuan	0	0
Kendala-1	0	0
Kendala-2	-0.00926	0.001702
Kendala-3	-5.40194	-0.67471
Kendala-4	-0.43383	-0.0587
Kendala-5	-1.40337	-0.20674
Kendala-6	-0.45242	-0.06636
Kendala-7	-1.13153	-0.15774
Kendala-8	-0.3496	-0.03746
Kendala-9	0	0
Kendala-10	0	0
Kendala-11	0	0

Untuk mendapatkan nilai yang minimum dari fungsi tujuan digunakan fasilitas Solver pada Microsoft Excel serta didapatkan hasil seperti pada Tabel-4.

Tabel-4. Hasil optimasi dengan mengasumsikan galat normatif.

Deskripsi	Pengukuran Ke-1	Pengukuran Ke-2
Nilai Fungsi Tujuan	11313.37106	267.50991
Kendala-1	-1.243E-09	-6.798E-08
Kendala-2	-5.693E-10	1.118E-08
Kendala-3	3.458E-10	3.961E-08
Kendala-4	-8.522E-10	1.711E-08
Kendala-5	5.736E-10	3.928E-09
Kendala-6	5.976E-10	7.347E-09
Kendala-7	6.280E-10	4.531E-09
Kendala-8	5.196E-10	-1.574E-08
Kendala-9	0.000	0.000
Kendala-10	0.000	0.000
Kendala-11	0.000	0.000

Terlihat bahwa hasil optimasi mampu memenuhi kendala dengan baik. Namun nilai fungsi tujuan minimum lebih besar dari persyaratan persamaan (25) sehingga bisa disimpulkan bahwa pada pengukuran pertama dan pengukuran kedua terdapat galat nyata namun belum dapat ditentukan alat ukur mana yang memberikan kontribusi pada galat nyata tersebut.

4.3.2 Pengaplikasian galat bernilai besar pada alat ukur yang diduga mengandung galat nyata

Galat yang bernilai besar – absolut 1000 – diberikan pada alat ukur yang diduga mengandung galat nyata dan memberikan galat acak normatif yang bersesuaian pada alat ukur lainnya. Hasil optimasi dengan mengaplikasikan galat bernilai besar ditabulasikan pada Tabel-4.

Tabel-4. Hasil optimasi dengan menggunakan galat bernilai besar pada masing-masing alat ukur

Deteksi Galat Nyata Alat Ukur	Nilai fungsi tujuan	
	Pengukuran Pertama	Pengukuran Kedua
Laju alir umpan	8,5856	0,0154
Komposisi umpan	11.241,1000	192,0000
Laju alir produk atas	2.849,3660	6,2965
Komposisi produk atas	11.241,6300	267,4582
Laju alir produk bawah	5.647,6160	9,5390
Komposisi produk bawah	11.312,6600	266,6984

Dari hasil Tabel-4 dapat disimpulkan bahwa pada pengukuran pertama terjadi galat nyata pada lebih dari satu alat ukur karena tidak satupun variasi kombinasi di atas yang memenuhi kriteria dari persamaan (25).

Untuk mengetahui alat ukur mana yang mengandung galat nyata pada himpunan data pengukuran pertama, maka diberikan galat yang bernilai besar pada kombinasi alat ukur laju alir dan alat ukur komposisi pada satu aliran dan mencari nilai minimum dari fungsi tujuan. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel-5. Hasil Optimasi dengan kombinasi alat ukur laju alir dan alat ukur komposisi

Deteksi Galat Nyata	Fungsi Tujuan
Alat Ukur Umpan	8.432E-05
Alat Ukur Produk Atas	2.849E+03
Alat Ukur Produk Bawah	5.647E+03

Dari hasil Tabel 6 dapat disimpulkan bahwa alat ukur laju alir dan alat ukur komposisi pada aliran umpan mengandung galat nyata sehingga teknik penyepakatan data tidak dapat diterapkan.

4.3.3 Perolehan Nilai Penyepakatan

Dikarenakan pada hasil himpunan data pengukuran pertama terdapat galat nyata baik di pengukuran laju aliran maupun di pengukuran komposisi, maka sesuai dengan prinsip dasar teknik penyepakatan data, data dari alat ukur ini tidak bisa digunakan sebagai bahan penyepakatan

data. Dengan demikian prinsip keberlebihan pengukuran tidak terpenuhi.

Pada himpunan data pengukuran kedua, galat nyata hanya terjadi pada alat ukur laju umpan sehingga nilai tersepakat masih bisa didapatkan pada nilai fungsi tujuan = 0.0154 dengan hasil pemenuhan kendala pada Tabel 6.

Tabel-6. Nilai kendala komponen dan kendala normalisasi

Kendala Komponen dan Normalisasi	Nilai Kendala
Metana	-9.5941E-11
Etana	-6.5477E-10
Propana	1.1193E-10
i-Butana	9.9048E-11
n-Butana	1.3831E-10
i-Pentana	1.3565E-10
n-Pentana	1.3008E-10
n-Heksana	1.3515E-10
Normalisasi Aliran Umpan	0.0000
Normalisasi Aliran Produk Atas	0.0000
Normalisasi Aliran Produk Bawah	0.0000

Hasil penyepakatan yang dicapai dengan nilai fungsi tujuan minimum dan nilai terkendala diatas diberikan dalam Tabel-7, Tabel-8 dan Tabel-9.

Tabel-7. Hasil penyepakatan data untuk aliran umpan

	Data Pengukuran	Nilai Tersepakat	Galat
Laju Alir	9.9000	11.0963	1000
Komposisi			
Metana	0.0000	0.0000	0.02
Etana	0.0019	0.0016	0.02
Propana	0.5677	0.5674	0.02
i-Butana	0.1500	0.1518	0.02
n-Butana	0.1342	0.1340	0.02
i-Pentana	0.0561	0.0560	0.02
n-Pentana	0.0402	0.0395	0.02
n-Heksana	0.0499	0.0498	0.02

Tabel-8. Hasil penyepakatan data untuk aliran produk atas

	Data Pengukuran	Nilai Tersepakat	Galat
Laju Alir	6.3200	6.3188	0.05
Komposisi			
Metana	0.0000	0.0000	0.05
Etana	0.0026	0.0026	0.02
Propana	0.9960	0.9961	0.02
i-Butana	0.0005	0.0000	0.02
n-Butana	0.0004	0.0005	0.02
i-Pentana	0.0001	0.0001	0.02
n-Pentana	0.0000	0.0003	0.02
n-Heksana	0.0004	0.0004	0.02

Tabel-9. Hasil penyepakatan data untuk aliran produk bawah

	Data Pengukuran	Nilai Tersepat	Galat
Laju Alir	4.7800	4.7775	0.05
Komposisi			
Metana	0.0000	0.0000	0.02
Etana	0.0001	0.0002	0.02
Propana	0.0001	0.0003	0.02
i-Butana	0.3533	0.3525	0.02
n-Butana	0.3105	0.3106	0.02
i-Pentana	0.1300	0.1300	0.02
n-Pentana	0.0910	0.0913	0.02
n-Heksana	0.1150	0.1150	0.02

Berdasarkan nilai tersepat dengan hasil yang ini dapat dilihat lebih mendetail dari sisi beda kuadrat dan nilai $|v_i|/|\sigma_i|$. Dari hasil Tabel-10, Tabel-11 dan Tabel-12 bisa diamati bahwa beda kuadrat antara hasil pengukuran dan penyepakatan relatif sangat kecil.

Tabel-10. Hasil beda kuadrat dan akurasi hasil untuk aliran umpan

	Beda Kuadrat	$ v_i / \sigma_i $	Kriteria Akurasi
Laju Alir	1.431E-06	1.196E-03	<1
Komposisi			
Metana	4.152E-09	6.443E-05	<1
Etana	2.337E-04	1.529E-02	<1
Propana	3.341E-04	1.828E-02	<1
i-Butana	7.815E-03	8.840E-02	<1
n-Butana	1.460E-04	1.208E-02	<1
i-Pentana	2.116E-05	4.600E-03	<1
n-Pentana	1.106E-03	3.326E-02	<1
n-Heksana	2.460E-05	4.960E-03	<1

Tabel-11. Hasil beda kuadrat dan akurasi hasil untuk aliran produk atas

	Beda Kuadrat	$ v_i / \sigma_i $	Kriteria Akurasi
Laju Alir	5.644E-04	2.376E-02	<1
Komposisi			
Metana	2.049E-09	4.526E-05	<1
Etana	1.736E-06	1.318E-03	<1
Propana	4.337E-05	6.586E-03	<1
i-Butana	6.250E-04	2.500E-02	<1
n-Butana	1.056E-05	3.250E-03	<1
i-Pentana	1.184E-06	1.088E-03	<1
n-Pentana	2.466E-04	1.570E-02	<1
n-Heksana	7.752E-07	8.805E-04	<1

Tabel-12. Hasil beda kuadrat dan akurasi hasil untuk aliran produk bawah

	Beda Kuadrat	$ v_i / \sigma_i $	Kriteria Akurasi
Laju Alir	2.431E-03	4.931E-02	<1
Komposisi			
Metana	0.000E+00	0.000E+00	<1
Etana	1.715E-05	4.141E-03	<1
Propana	6.654E-05	8.157E-03	<1
i-Butana	1.428E-03	3.779E-02	<1
n-Butana	3.148E-05	5.610E-03	<1
i-Pentana	5.464E-06	2.337E-03	<1
n-Pentana	2.265E-04	1.505E-02	<1

n-Heksana	6.196E-06	2.489E-03	<1
-----------	-----------	-----------	----

4.4. Estimasi Parameter Proses Lain

Berdasarkan himpunan data pengukuran kedua yang telah tersepatkan, terdapat parameter-parameter dari fluida proses yang dapat diduga berdasarkan informasi pengukuran tekanan dan temperatur. Parameter proses tersebut diduga dengan menggunakan perangkat lunak Aspen Hysys menggunakan persamaan keadaan Peng-Robinson.

1. Entalpi

Entalpi pada masing-masing aliran umpan, aliran produk atas dan aliran produk bawah seperti yang ditabulasikan pada Tabel-13. Nilai entalpi ini bisa dimanfaatkan untuk penyepakatan data berdasarkan neraca energi apabila terdapat titik pengukuran pada kondenser dan reboiler sehingga bisa memenuhi persamaan-persamaan neraca energi yang telah dipaparkan.

Tabel-13. Nilai entalpi absolut pada aliran

Aliran	Entalpi
Aliran Umpan	-5.572x10 ⁴ Btu/lbmol
Aliran Produk Atas	-5.128x10 ⁴ Btu/lbmol
Aliran Produk Bawah	-6.376x10 ⁴ Btu/lbmol

2. Reid Vapour Pressure

Reid Vapour Pressure (RVP) pada suhu 100°F dari masing-masing aliran umpan, aliran produk atas dan aliran produk bawah bisa diduga dengan menggunakan informasi tekanan dan temperatur yang diberikan.

Tabel-14. Nilai RVP pada semua aliran

Aliran	RVP pada 100°F
Aliran Umpan	102.3 Psig
Aliran Produk Atas	174.9 Psig
Aliran Produk Bawah	29.9 Psig

RVP merupakan spesifikasi produk atas yang ditentukan untuk dipenuhi, sehingga dengan pendugaan yang baik dari RVP, spesifikasi produk yang lebih akurat bisa didapatkan.

3. Derajat pendinginan dari aliran produk atas

Dengan menspesifikasikan tekanan operasi sebesar 204 Psig dan kondisi jenuh pada aliran produk atas, maka bisa diduga bahwa temperatur jenuh akan pada produk atas tercapai pada 111.0 °F.

Tabel-15. Temperatur jenuh pada semua aliran

Deskripsi	Nilai
Temperatur estimasi	111.0 °F
Temperatur pengukuran	88.0 °F
Perbedaan	23.0 °F

Dengan begitu bisa sementara diduga bahwa pendinginan yang diberikan berkisar 23°F terlalu dingin sehingga berpotensi memboroskan energi pendinginan. Namun demikian dugaan ini perlu dikaji lebih lanjut.

4. Derajat pemanasan dari aliran produk bawah

Dengan menspesifikasikan tekanan operasi sebesar 201.0 Psig dan kondisi jenuh pada aliran produk atas, maka bisa diduga bahwa temperatur jenuh pada produk bawah akan tercapai pada 225.0 °F.

Tabel-16. Temperatur jenuh pada semua aliran

Deskripsi	Nilai
Temperatur estimasi	225.5 °F
Temperatur pengukuran	225.0 °F
Perbedaan	0.5 °F

Dengan begitu bisa sementara diduga bahwa pemanasan yang diberikan berkisar 0.5°F dan dinilai sudah tepat besaran panas yang diberikan. Namun demikian dugaan ini perlu dikaji lebih lanjut.

5. Kesimpulan

Berdasarkan kajian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut.

1. Dengan menggunakan perangkat bantu industri yang standar – yakni Microsoft Excel dan Hysys – maka aplikasi teknik penyepakatan data bisa diterapkan melalui kolaborasi antara Hysys standar dan Excel
2. Kemanfaatan teknik penyepakatan data berdasarkan kajian ini
 - a. Penyidikan alat ukur yang mengandung galat nyata.
 - b. Perbaikan tingkat akurasi yang lebih baik dari alat ukur yang ada.
 - c. Pendugaan parameter proses yang tak terukur langsung.
3. Teknik penyepakatan data tetap bisa diterapkan dengan baik meskipun tidak melibatkan persamaan neraca energi dan masih memenuhi kriteria yang telah ditetapkan.

Daftar Pustaka

- [1] Flystra, Daniel, Lasdon, Leon, Watson, John, Waren, Allan (1998), “Design and Use of the Microsoft Excel Solver”, *Interfaces*, 5 Vol 28, hal.29 - 55.
- [2] Narashiman, Shankar dan Jordache, Cornelius, (2000), “Data reconciliation &

Gross Error Detection – An intelligent use of Process Data”, Gulf Publishing Book Company

- [3] Romagnoli, Jose A dan Sanches, Mabel Christina (2000), “*Data Processing and Reconciliation for Chemical Process Operations*”, Academic Press
- [4] Sinnott, R K, (2005), “*Coulson & Richardson’s – Chemical Engineering – Vol 6*”, 4th Ed, Elsevier Butterworth Heinemann.
- [5] Verneuil, Vincent S. Jr dan Madron, Fransitek (1992), “*Banish Bad Plant Data*”, *Chemical Engineering Progress*, hal.46 - 47.

KELAKUAN DINAMIK KONVERTER KATALITIK PADA KONDISI *HOT-RUN* UNTUK OKSIDASI CO

Yogi Wibisono Budhi, Muh. Habibi

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Bandung 40132
Telp. (022) 2500989, Fax (022) 2501438
e-mail: Y.Wibisono@che.itb.ac.id

Abstrak

Kelakuan dinamik konverter katalitik untuk mengkonversi gas buang (CO) pada kendaraan bermotor menjadi gas yang lebih ramah lingkungan (CO₂), dapat diketahui melalui pemodelan dan simulasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh dinamika gas buang terhadap kinerja konverter katalitik pada kondisi hot run. Pada proses hot-run, laju alir dan komposisi umpan (gas buang) bergantung pada waktu, dan dihipotesiskan dengan bentuk fungsi square wave. Dalam simulasi ini, laju reaksi oksidasi CO pada level elementer digunakan sebagai reaksi model.

Hasil simulasi menunjukkan bahwa perbedaan variasi fluktuasi umpan tidak terlalu berpengaruh terhadap konversi CO. Respon sistem menuju kestabilan terhadap perubahan konsentrasi umpan cukup cepat, yakni 40 detik untuk ketiga variasi kondisi dinamik. Ketiga variasi hot-run memiliki nilai konversi CO yang berdekatan, yakni sekitar 98%. Hal ini cukup baik menggambarkan kondisi operasi ketiga variasi tersebut mengingat perbedaan konsentrasi CO maksimum-minimum saat fluktuasi hanya sebesar +/-5%-v CO.

Kata kunci: Reaktor; Emisi gas buang; Pemodelan dan simulasi; Respon transien

Abstract

The dynamic behaviour of automotive catalytic converter for CO oxidation has been studied using model reaction and simulation. This research was aimed to study the influence of gas emissions dynamics on the reactor performance during hot-run condition. In the hot-run process, the flow rate and the inlet gas composition are time dependent, and being approached using the square wave function. In this simulation, the reaction rate of CO oxidation at the elementary level was used as model reaction.

The simulation results show that the inlet fluctuation variation does not affect the reactor performance (CO conversion). The system response toward stability on the feed concentration fluctuation is quite fast, which is 40 seconds for three dynamic condition variations. The three hot-run variations indicate close CO conversion values, approximately 98%. This is enough to depict the operation condition of the three variations above when considering the maximum-minimum difference of CO concentrations during the fluctuation, which is only +/-5%-v CO.

Keywords: Reactor; Flue gas emission; Modeling and simulation; Transient response.

1. Pendahuluan

Masalah utama yang menjadi kekhawatiran manusia sekarang ini adalah degradasi kualitas udara akibat polusi yang dihasilkan dari berbagai sumber, sehingga mengarah pada masalah lingkungan. Polusi udara yang dihasilkan dari sumber kendaraan bermotor menjadi masalah serius dalam sepuluh tahun terakhir. Kekhawatiran terhadap tingginya kadar polutan dalam gas buang kendaraan dan peraturan-peraturan pemerintah yang menentukan batas-batas ini telah melahirkan banyak penelitian tentang metode-metode untuk mengurangi emisi gas tersebut. Penelitian telah diarahkan untuk menemukan konfigurasi mesin terbaru, reaktor katalitik termal untuk oksidasi polutan secara mendalam, dan sistem-sistem bahan bakar alternatif (Budhi, 2008).

Dalam 60 tahun terakhir, kendaraan bermotor di dunia telah meningkat dari sekitar 40 juta kendaraan menjadi lebih dari 700 juta. Jumlah ini diperkirakan terus meningkat hingga 920 juta sampai tahun 2010. Kekhawatiran terhadap lingkungan yang timbul dari penggunaan kendaraan-kendaraan ini disebabkan oleh fakta bahwa kebanyakan mesin menggunakan bahan bakar yang berasal dari minyak mentah sebagai sumber energi. Pembakaran hidrokarbon (HC) idealnya akan mengarah pada pembentukan H₂O dan CO₂. Akan tetapi, gas buang mengandung banyak polutan (NO_x, CO, dan HC yang tidak terkonversi), yang mana perlu diubah menjadi senyawa yang tidak berbahaya karena kontrol pembakaran yang tidak sempurna dan suhu tinggi yang dicapai dalam bilik pembakaran.

Hal utama dalam pembakaran pada kendaraan adalah konsumsi bahan bakar. Salah satu cara untuk meningkatkan penghematan bahan bakar adalah dengan mengoperasikan mesin pada operasi *lean-burn* (oksigen berlebih). Metode ini bisa mengurangi pemakaian bahan bakar hingga sampai 30% dan mengurangi CO dan HC yang tidak terkonversi akibat pembakaran yang lebih sempurna. Akan tetapi, operasi *lean-burn* ini bisa mengarah pada produksi NO_x yang lebih banyak. Emisi NO_x ini berbahaya bagi kesehatan dan lingkungan, yang mana bisa menimbulkan keasaman udara-tanah-air. NO_x dan HC juga bisa menimbulkan kabut. Komposisi gas buang yang tipikal untuk beberapa tipe mesin ditunjukkan pada Tabel 1 (Kaspar dkk., 2002).

Untuk mengurangi toksisitas emisi dari mesin pembakaran internal, sebuah alat yang disebut konverter katalitik bisa digunakan. Alat ini telah digunakan di USA sejak 1975 karena peraturan

EPA yang semakin ketat tentang gas buang kendaraan. Alat ini mengkonversi senyawa-senyawa toksik dalam gas buang menjadi zat-zat yang kurang toksik. Dengan demikian, untuk memenuhi peraturan, kendaraan otomotif harus dilengkapi dengan konverter katalitik. Konverter katalitik telah banyak diterapkan pada kendaraan bermotor, generator, alat pertambangan, truk, bus, kereta api, dan lain-lain. Akan tetapi, peraturan yang mengharuskan pemakaian konverter katalitik ini belum sepenuhnya diterapkan di banyak negara. Komitmen semua negara untuk menyelamatkan lingkungan secara lebih baik sangat diperlukan.

Tabel 1. Komposisi gas buang untuk beberapa tipe mesin

Komponen keluaran dan kondisinya ^a	Mesin diesel	Mesin pembakaran 4 tak
NO _x	350-1000 ppm	100-4000 ppm
HC	50-330 ppm C	500-5000 ppm C
CO	300-1200 ppm	0.1 – 6 %
O ₂	10-15 %	0.2-2 %
H ₂ O	1.4-7 %	10 - 12 %
CO ₂	7 %	10-13.5 %
SO _x	10-100 ppm ^b	15 – 60 %
PM	65 mg/m ³	
Temperatur	r.t. -650°C (r.t - 420°C)	r.t-1100°C ^c
GHSV (h ⁻¹)	30.000-100.000	30.000-100.000
^d λ(A/F) ^d	≈ 1.8 (26)	≈ 1 (14.7)

Komponen keluaran dan kondisinya ^a	Mesin 4 tak (lean-burn)	Mesin bakar 2 tak
NO _x	≈ 1200 ppm	100-200 ppm
HC	≈ 1300 ppm C	20.000-30.000 ppm C
CO	≈ 1300 ppm	1-3%
O ₂	4-12%	0.2-2%
H ₂ O	12%	10-12%
CO ₂	11%	10-13%
SO _x	20 ppm	≈ 20 ppm
PM		
Temperatur	r.t-850°C	r.t – 1000°C
GHSV (h ⁻¹)	30.000-100.000	30.000-100.000
^d λ(A/F) ^d	≈ 1.16 (17)	≈ 1 (14.7) ^e

^a N₂ merupakan sisa

^b Sebagai perbandingan : bahan bakar diesel dengan 500 ppm sulfur menghasilkan 20 ppm SO₂

^c Close-coupled katalis

^d λ merupakan ratio A/F nyata dengan A/F stokiometri, λ=1 pada stokiometri (A/F = 14.7)

^e Bagian dari bahan bakar yang digunakan untuk menentukan komposisi keluaran yang tidak menggambarkan nilai A/F

Konverter katalitik (lihat Gambar 1) pada dasarnya merupakan sebuah reaktor unggun tetap (*fixed bed reaktor*) yang beroperasi dinamis dan mengolah zat-zat berbahaya yang mengandung gas buang menjadi zat yang kurang berbahaya. Konversi katalitik terjadi pada katalis tertentu seperti Pt/Al₂O₃, Pt/Rh/Al₂O₃, Pt/Rh/CeO₂/Al₂O₃, dan katalis *three-way* (TWC,

logam mulia/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Perlu diketahui bahwa konverter katalitik beroperasi di bawah kondisi tidak tunak (*unsteady*), baik selama *cold start-up* maupun pada *hot run*. Selama *cold start-up*, kondisi awal di dalam konverter ditandai dengan O_2 dan N_2 yang menutupi bagian aktif katalis. Ketika mesin mulai bekerja, produk-produk pembakaran akan melewati unggun katalis untuk melanjutkan reaksi kimia. Karena suhu awal adalah suhu dingin, maka aktivitas katalis belum pada kondisi aktif, sehingga konversi zat-zat berbahaya tidak terjadi pada katalis (Zygourakis, 1989). Diperlukan waktu beberapa menit untuk mencapai 50% konversi dan konversi penuh selama periode *start-up*. Periode *start-up* dengan proses cepat merupakan salah satu hal yang penting untuk mengurangi zat-zat berbahaya yang tidak terkonversi. Pada tahapan ini, perlu digarisbawahi bahwa selama periode *start-up* perilaku reaktor mengindikasikan kondisi sementara. Di samping itu, selama *hot-run* komposisi gas buang juga ditandai dengan kondisi dinamis akibat akselerasi dan deselerasi mesin. Perilaku dinamis reaktor berkatalis unggul tetap selama proses *hot-run* merupakan kajian utama dalam penelitian ini. Bidang operasi reaktor dinamis telah dikenali sebagai bagian dari intensifikasi proses. Intensifikasi proses merupakan pengembangan peralatan baru dan metode operasi yang dilakukan dengan cara kreatif dan inovatif (Budhi, 2008). Penelitian ini bertujuan untuk mengamati pengaruh operasi dinamik selama *hot run* terhadap kinerja reaktor. Kajian dititikberatkan pada reaksi oksidasi dinamis CO menjadi CO_2 dengan katalis $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kondisi *hot-run* dirumuskan sebagai keadaan atau perilaku kendaraan yang sedang berjalan. Oksidasi CO digunakan sebagai sebuah reaksi model karena konsentrasinya yang relatif lebih besar dibandingkan dengan emisi gas NO dan HC yang terdapat dalam gas buang.



Gambar 1. Gambaran sederhana konverter katalitik pada mobil.

Perumusan Masalah

Kompleksnya berbagai proses fisika dan kimiawi yang terlibat dalam konverter katalitik dan banyaknya parameter desain dan pengoperasian menjadikan sulit untuk membuat simulasi perilaku konverter katalitik. Apabila

katalis konverter katalitik dalam keadaan dingin (sebelum *start-up*), reaktan yang masuk (gas buang) meninggalkan reaktor tanpa bereaksi dan konsentrasi yang keluar sangat tinggi selama periode ini. Gas buang panas dari mesin meningkatkan partikel padat katalis di mana reaksi bisa mulai terjadi secara perlahan. Setelah kondisi tunak dicapai (*steady state*) dan konverter telah mengalami pembakaran dan panas, konsentrasi zat berbahaya yang keluar menjadi berkurang. Untuk mengurangi emisi selama periode *cold start-up* ini, diperlukan untuk mengamati karakteristik sementara dari konsentrasi dan suhu dari waktu ke waktu untuk mengembangkan prosedur operasi yang dapat mempersingkat waktu sementara serta meningkatkan konversi waktu rata-rata (Harmsen, 2001).

Perilaku dinamik konverter katalitik untuk mengurangi NO_x , CO, dan HC merupakan sebuah parameter penting selama perancangan reaktor dan pengembangan prosedur operasi. Akan tetapi, karakteristiknya sangat unik dan sangat mempengaruhi kinerja reaktor. Apabila operasi dinamis digunakan pada konverter katalitik, kinerja reaktor bisa menyimpang dari kondisi tunak. Penyimpangan ini bisa merupakan respon negatif (lebih buruk) atau respon positif (lebih baik), bergantung pada banyak variabel yang masih perlu diteliti. Variabel-variabel ini meliputi:

- Sinyal konsentrasi umpan: konstan, gangguan berbentuk *square wave* maupun *pulse*, dll.
- Skala waktu gangguan: apabila dibandingkan dengan skala waktu reaktor, skala waktu gangguan bisa mengarah pada daerah operasi: *sliding*, dinamik, atau *quasi-steady state*; masing-masing daerah operasi menghasilkan kinerja reaktor berbeda.
- Kondisi-kondisi pengoperasian dan suhu katalis: temperatur.

Penentuan sinyal konsentrasi umpan, skala waktu gangguan, dan kondisi pengoperasian diperlukan untuk mengkaji pengaruh operasi pada kondisi tak tunak terhadap kinerja reaktor. Dalam penelitian ini, aspek-aspek tersebut dibahas melalui pemodelan dan simulasi.

Cakupan dan Gambaran Hasil Penelitian

Penelitian tentang konverter katalitik ini berfokus pada perilaku dinamik reaktor unggul tetap selama proses *hot-run*. Penelitian ini dilakukan melalui pemodelan dan simulasi. Selama pemodelan dan simulasi, model satu-dimensi dari reaktor unggul tetap digunakan sebagai neraca massa dan energi.

Di dalam model *hot run*, ada beberapa sub variasi yang digunakan, yaitu: fluktuasi simultan dengan durasi laju alir maksimum sama dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_1); fluktuasi simultan dengan durasi laju alir maksimum berbeda dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_2); dan fluktuasi bergantian dengan durasi laju alir maksimum sama dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_3).

Hasil simulasi ini akan menggambarkan kelakuan dari reaktor pada masing-masing keadaan yang akan dibandingkan dengan kondisi base case (cold start-up). Sehingga dengan informasi tersebut dapat dikaji suatu prosedur operasi yang tepat dalam pemanfaatan automotif katalitik converter.

2. Reaksi Oksidasi CO

Oksidasi CO oleh O_2 dengan katalis logam golongan VIII telah dikaji secara ekstensif selama beberapa dekade terakhir. Ada kesepakatan umum terhadap kebanyakan tahapan dasar yang membentuk mekanisme reaksi. Kemisorpsi CO pada logam mulia umumnya dianggap berlangsung secara molekuler melalui sebuah keadaan prekursor. Adsorpsi oksigen berlangsung secara disosiatif pada suhu diatas 100 K, akan tetapi oksigen yang diserap secara molekuler sering masuk dalam mekanisme reaksi. Desorpsi asosiatif signifikan dari atom-atom oksigen belum diamati pada suhu dibawah 100 K. Tahapan-tahapan pembentukan CO_2 masih diperdebatkan. Proses ini dianggap berlangsung melalui sebuah reaksi permukaan tipe Langmuir-Hinshelwood.

Model kinetika yang digunakan dalam penelitian ini didasarkan pada oksidasi CO dengan katalis Pt/ Al_2O_3 yang menggunakan O_2 untuk menghasilkan CO_2 . Dalam reaksi keseluruhan, tahapan-tahapan reaksi dasar tidak harus dipertimbangkan. Reaksi keseluruhan oksidasi CO adalah:



Persamaan laju reaksi dan parameter-parameternya adalah sebagai berikut:

$$r = k C_{CO} C_{O_2} \quad (2)$$

$$k = A \exp(-E_a / (RT)) \quad (3)$$

Tahapan Reaksi Dasar

Model kinetika yang digunakan dalam penelitian ini adalah oksidasi CO dengan oksigen yang dikatalisis dengan logam mulia Pt. Reaksi ini terdiri dari tiga tahapan dasar, yaitu adsorpsi O_2 disosiatif yang berlangsung ireversibel,

adsorpsi CO molekuler yang berlangsung reversibel dan reaksi biomolekuler antara CO dan O terserap untuk menghasilkan CO_2 , yang mendesorpsi secara instan. Ketiga tahapan dasar diberikan pada Tabel 2. Data ini diambil dari literatur (Nibbelke, 1998). Diasumsikan bahwa masing-masing koefisien laju reaksi k , tergantung pada suhu menurut hubungan Arrhenius. Nilai faktor pra-eksponensial dan energi aktivasi ditunjukkan pada juga pada Tabel 2. Nilai untuk parameter-parameter kinetik dipilih berdasarkan teori keadaan transisi. Tahapan-tahapan reaksi diasumsikan sebagai tahapan dasar dalam artian bahwa laju reaksi bisa dihitung melalui hukum aksi massa.

Tabel 2. Tahapan-tahapan reaksi yang dipertimbangkan untuk oksidasi CO yang dikatalisis logam mulia.

Nomor tahapan	Tahapan reaksi dasar	σ	A_i		E_i (kJ/mol)
1	$O_2 + 2^* \rightarrow 2 O^*$	1	$1 \cdot 10^5$	$\frac{m^3}{mol \cdot s}$	10
2	$CO + ^* \rightarrow CO^*$	2	$1 \cdot 10^4$	$\frac{m^3}{mol \cdot s}$	0
	$CO^* \rightarrow CO + ^*$	2	$1 \cdot 10^{13}$	s^{-1}	100
3	$CO^* + O^* \rightarrow CO_2 + 2^*$	2	$1 \cdot 10^{13}$	s^{-1}	80

σ menunjukkan bilangan stokiometri dari tahapan-tahapan reaksi berbeda.

Jika asumsi Langmuir tentang tempat aktif benar/sama, ketiadaan interaksi antara adsorbat-adsorbat dan pembatasan adsorpsi pada monolayer dilakukan, maka persamaan kontinuitas untuk O dan CO terserap pada sebuah titik reaktor adalah sebagai berikut :

$$\frac{d\theta_O}{dt} = 2k_1^f C_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_{CO})^2 - k_3^f \theta_O \theta_{CO} \quad (4)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_2^f C_{CO} (1 - \theta_O - \theta_{CO}) - k_2^b \theta_{CO} - k_3^f \theta_O \theta_{CO} \quad (5)$$

3. Metodologi

Penelitian untuk pengembangan prosedur operasi transien dari sebuah konverter katalitik dilakukan melalui pemodelan dan simulasi untuk menyelidiki jendela-jendela operasi yang tepat untuk implementasi konverter katalitik kendaraan bermotor. Pemodelan dan simulasi dilakukan dengan membangun persamaan neraca massa dan energi untuk sebuah reaktor unggun tetap, yang melibatkan suku akumulasi, konveksi, dan reaksi atau sumber panas. Dalam hal ini, reaksi oksidasi CO menjadi CO_2 dikembangkan pada level elementer. Kondisi ini

menghasilkan persamaan diferensial biasa, persamaan diferensial parsial, dan aljabar, yang memerlukan pendekatan metode numerik untuk memecahkan persamaannya. Persamaan-persamaan yang dibangun diselesaikan menggunakan Program FlexPDE versi 6 dari PDEsolution (2009). Model kinetika diambil dari literatur (Balenovic, 2002).

Model Matematika

Pemodelan ini bertujuan untuk membuat model matematika yang mampu menjabarkan objek fisik ke dalam rangkaian persamaan. Dalam hal ini, model konverter katalitik dibuat untuk mengamati respons dinamik reaktor akibat: (1) kondisi berbeda antara keadaan awal reaktor dan gas umpan (gas buang dari mesin) dan (2) fluktuasi inlet yang disebabkan oleh akselerasi dan deselerasi mesin. Karena pengenceran aliran umpan yang tinggi dengan komponen *inert*, total laju aliran molar bisa diasumsikan konstan pada unggun katalis. Model ini terdiri dari persamaan kontinuitas *pseudo-homogen* satu dimensi dari CO, O₂, dan CO₂ dalam fasa gas, dan neraca energi heterogen satu dimensi yang meliputi neraca panas pada fasa gas dan padat/katalis.

Neraca massa:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} \sum_k L_k R_k \quad (6)$$

dimana $\rho_B = (1 - \varepsilon_b)(1 - b)\rho_p$ adalah kerapatan unggun katalis (unit = kg_{cat} m_r⁻³) dan $\varepsilon_B = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)(1 - b)\varepsilon_p$ adalah porositas unggun (unit = m_g³ m_r⁻³), $\varepsilon_b = 0.57$ m³ interpellet gas m_r⁻³, adalah fraksi kosong unggun. L_k adalah kapasitas katalis (unit = mol kg_{cat}⁻¹). R_k adalah laju produksi komponen fase gas i .

Jika tahapan-tahapan reaksi elementer dipertimbangkan, persamaan diferensial biasa dan persamaan aljabar berlaku:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \sum_k R_k \quad (7)$$

$$\theta_{CO} + \theta_O + \theta = 1 \quad (8)$$

Neraca energi:

Fasa gas

$$\varepsilon_B \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = \Phi_k c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial z} - \alpha a_v (T_g - T_s) \quad (9)$$

Fasa padat

$$(1 - \varepsilon_B) \rho_B c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \alpha a_v (T_g - T_s) + L_k (-\Delta H_r) R_k \quad (10)$$

Hilang panas ke lingkungan diasumsikan tidak terjadi.

Syarat awal

Selama *cold start-up*, kondisi awal untuk fasa gas dalam persamaan kontinuitas diasumsikan sebagai komposisi udara, sehingga konsentrasi CO dan CO₂ adalah nol. Untuk neraca panas, suhu gas dan padatan katalis ditentukan sebagai suhu lingkungan. Kondisi tunak yang dicapai setelah tahap *cold start-up* ini digunakan sebagai syarat awal untuk operasi *hot run*.

$$\text{Pada } 0 \leq z \leq 1, C_i|_{t=0} = 0 \text{ untuk neraca massa} \quad (11)$$

$$\text{Pada } 0 \leq z \leq 1, T_g|_{t=0} = T_s|_{t=0} = 25^\circ\text{C untuk neraca energi} \quad (12)$$

Pada kondisi *hot-run*, komposisi tunak setelah *cold start-up* sebagai kondisi awal:

$$\text{Pada } 0 \leq z \leq 1, C_i|_{t=0} = C_i^{ss} \text{ untuk neraca massa} \quad (13)$$

$$\text{Pada } 0 \leq z \leq 1, T_g|_{t=0} = T_g^{ss} \text{ and } T_s|_{t=0} = T_s^{ss} \text{ untuk neraca energi} \quad (14)$$

Syarat batas

$$\text{Pada } t > 0, C_i|_{z=0} = C_i^{inlet}(t) \text{ untuk neraca massa} \quad (15)$$

Konsentrasi umpan merupakan fungsi dari waktu dan berubah mengikuti bentuk *square wave*.

$$\text{Pada } t > 0, T_g|_{z=0} = T_g^{inlet} \text{ and } \left. \frac{dT_g}{dz} \right|_{z=1} = 0 \text{ untuk neraca energi} \quad (16)$$

$$\text{Pada } t > 0, \left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=0} = \left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=1} = 0 \text{ untuk neraca energi} \quad (17)$$

Parameter reaktor model dan nilai kondisi awal dan syarat batas ditunjukkan pada Tabel 1-3.

Tabel 3. Parameter reaktor model

Reactor length (L)	0.2	A _{cat}	1.25E+04
ε	0.636	ρ_s	1800
A _s	0.008	ρ_f	1
a _v	2.40E+03	Φ_s	0.218784
d _b	1.04E-03	Φ_k	5.7934
C _{pf}	1.06E+03	C _{ps}	1300
λ_f	4.15E-02	λ_s	1.675
α	141		

Tabel 4. Nilai awal dan nilai batas

	At x=0	At t=0
C_{COin}	0.001	0
C_{O_2in}	0.02	0.02
C_{CO_2in}	0.1	0
$T_{gin\ cold\ start}$	773	300
$T_{sin\ cold\ start}$	300	300
$T_{gin\ hot\ start}$	773	773
$T_{sin\ hot\ start}$	773	773

Tabel 5. Parameter yang digunakan pada berbagai operasi konverter katalitik

Variasi	Mode (f_1)	Mode (f_2)	Mode (f_3)
Durasi fluktuasi maksimum	5 s	15 s	5 s
Durasi fluktuasi maksimum	5 s	5 s	5 s
	+/-	+/-	+/-
CO_{in}	0.00005	0.00005	0.00005
	+/-	+/-	+/-
O_{2in}	0.00005	0.00005	0.00005

4. Hasil dan Pembahasan

Operasi *hot run* dimulai pada kondisi temperatur katalis sama dengan temperatur gas buang dan katalis sudah aktif. Saat operasi ini, laju alir dan komposisi dari umpan bersifat berfluktuatif yang dikarakterisasikan dengan Model 1. Konsentrasi gas umpan (CO dan O_2), temperatur gas, dan temperatur katalis dalam reaktor mengalami perubahan nilai secara dinamik. Reaktor akan merespon terhadap perubahan-perubahan ini dengan kinerja yang berbeda-beda.

Kelakuan kondisi hot run

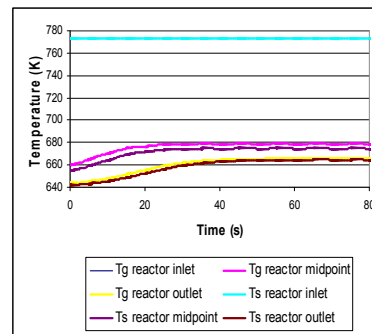
Kondisi-kondisi awal yang digunakan untuk operasi *hot run* diperoleh dari kondisi keadaan tunak. Dalam hal ini, tiga tipe mode fluktuasi diuji, yakni: fluktuasi simultan dengan durasi laju alir maksimum sama dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_1); fluktuasi simultan dengan durasi laju alir maksimum berbeda dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_2); dan fluktuasi bergantian dengan durasi laju alir maksimum sama dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_3). Kondisi-kondisi yang diterapkan untuk ketiga tipe ditunjukkan pada Tabel 3.

Untuk semua kasus *hot run*, suhu fasa gas dan fasa padat di pertengahan reaktor dan ujung reaktor menunjukkan peningkatan, dan konversi

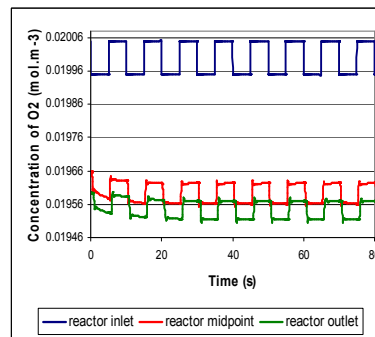
CO juga meningkat ketika dibandingkan dengan *cold start-up* akibat aktivitas katalis yang membaik. Jika mesin berjalan secara konstan, maka konversi CO adalah 98,2% (lihat tabel 6).

Dinamika Konverter Katalitik untuk Berbagai Model

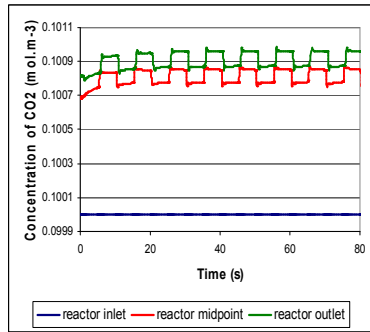
Pada Model I, konversi CO rata-rata pada keluaran reaktor, yang dihitung setelah satu siklus penuh, mencapai 98,68%. Respon CO pada keluaran konverter katalitik mulai stabil setelah 40 detik. Suhu gas dan katalis pada keluaran reaktor mencapai kondisi tunak setelah 60 detik (lihat Gambar 2). Suhu gas dan suhu katalis menunjukkan nilai yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan suhu pada kondisi keadaan tunak setelah cold-start. Akibatnya, konversi CO menjadi lebih tinggi akibat aktivitas katalis yang jauh lebih tinggi dan suhu reaksi yang lebih tinggi. Respon O_2 dan CO_2 akibat fluktuasi CO ditunjukkan pada Gambar 3 dan 4.



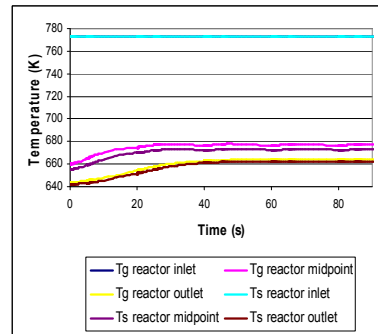
Gambar 2. Tg-Ts vs waktu



Gambar 3. Konsentrasi O_2 vs waktu



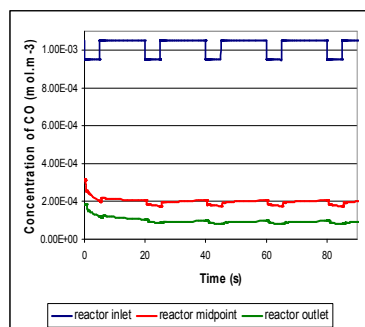
Gambar 4. Konsentrasi CO₂ vs waktu



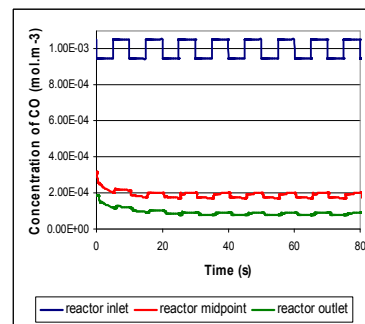
Gambar 6. Tg-Ts vs waktu

Pada Model II, periode konsentrasi CO yang lebih tinggi memiliki karakteristik lebih lama dibanding periode konsentrasi rendah. Hasil simulasi ditunjukkan pada Gambar 5 dan 6. Waktu konversi CO rata-rata pada keluaran reaktor mencapai 98,3%. Respon CO pada keluaran reaktor akibat fluktuasi umpan mulai stabil setelah 40 detik. Suhu gas dan katalis pada keluaran reaktor mencapai kondisi tunak setelah 60 detik. Kedua suhu memiliki nilai yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan kondisi tunak setelah cold-start. Konversi CO yang dicapai pada Model II ini lebih tinggi dibandingkan pada keadaan tunak cold-start, tetapi sedikit lebih rendah dari Model I. Hal ini wajar karena selama hot-run, katalis telah bersifat lebih aktif dan suhu katalis mendukung untuk konversi CO. Konsentrasi umpan rata-rata pada Model II lebih rendah dari Model I.

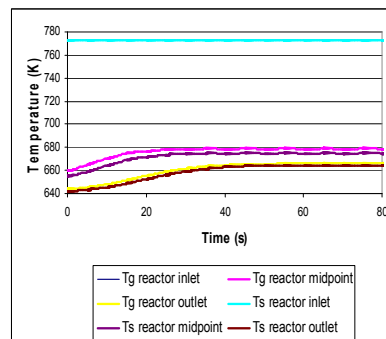
Berdasarkan hasil simulasi, waktu rata-rata konversi CO pada keluaran reaktor untuk Model III mencapai 98,48%. Respon CO pada keluaran reaktor akibat fluktuasi umpan menjadi stabil setelah 40 detik. Suhu gas dan katalis pada keluaran reaktor mencapai kondisi tunak setelah 60 detik. Pada model ini, suhu reaktor memiliki nilai lebih tinggi jika dibandingkan dengan kondisi keadaan tunak setelah *cold start-up*. Konversi CO pada Model III ini lebih tinggi dibanding kondisi keadaan tetap setelah cold start-up, tetapi sedikit lebih rendah jika dibandingkan dengan Model I dan lebih tinggi jika dibandingkan dengan Model II (lihat Gambar 7 dan 8).



Gambar 5. konsentrasi CO vs waktu



Gambar 7. konsentrasi CO vs waktu



Gambar 8. Tg-Ts vs waktu

Tabel 6. Rekapitulasi tiga model *hot run* dan *cold start (base case)*

Parameter	Variasi			
	Normal	<i>hot run</i> (f ₁)	<i>hot run</i> (f ₂)	<i>hot run</i> (f ₃)
konversi CO (%)	98.2	98,68	98,3	98,48

5. Kesimpulan

Perbedaan variasi fluktuasi umpan (f₁, f₂, dan f₃) hanya sedikit mempengaruhi kinerja konverter katalitik, respon perubahan konsentrasi, dan temperatur. Respon sistem menuju kestabilan terhadap perubahan konsentrasi umpan juga cukup cepat, yakni 40 detik untuk ketiga variasi dinamik. Hal-hal tersebut dapat disebabkan oleh kecilnya gangguan pada fluktuasi umpan (CO dan O₂), yakni senilai +/- 5%-v dari CO, unjuk kerja konverter katalitik untuk reaksi tunggal oksidasi CO dapat dilihat dari konversi CO. Ketiga variasi *hot run* memiliki nilai konversi CO yang berdekatan, yakni sekitar 98%. Hal ini cukup menggambarkan kondisi operasi ketiga variasi tersebut mengingat perbedaan konsentrasi CO maksimum-minimum saat fluktuasi hanya sebesar +/- 5%-v CO.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Osaka Gas Foundation, Japan, yang telah memberikan bantuan dana penelitian dengan judul Process Intensification in Automotive Catalytic Converter for Treatment of Exhaust Gas Emission, yang dihibahkan melalui LPPM ITB tahun 2007/2008.

Daftar Simbol

A_r	pre-eksponensial faktor (= $1,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)
a_{cat}	luas permukaan katalis / $\text{m}^2_{\text{NM}} \text{m}^{-3}_{\text{R}}$
a_v	luas permukaan geometrik / $\text{m}^2_i \text{m}^{-3}_{\text{R}}$
c_p	kapasitas panas jenis / $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
C	konsentrasi / molm^{-3}
d_b	diameter kanal monolit / m_R
d_w	ketebalan washcoat / m_R
E/R	energi aktifasi/konstanta gas ideal (= $1,5 \times 10^4 \text{ K}^{-1}$)
k_r	tetapan laju reaksi / s^{-1}
r_r	laju reaksi / $\text{mol m}^{-2}_{\text{NM}} \text{s}^{-1}$
T	temperatur / K
(ΔH_r)	panas reaksi / J mol^{-1}
z (L)	panjang reaktor / m

Greek symbols

α	koefisien perpindahan panas / $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
ε	fraksi kosong reaktor / $\text{m}^3_f \text{m}^{-3}_{\text{R}}$
Φ	laju alir massa superfisial / $\text{kg m}^{-2}_{\text{R}} \text{s}^{-1}$
λ	konduktivitas termal / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ρ	densitas / kgm^{-3}_f

Daftar Pustaka

- [1] Bolenovic, M., (2002), *Modelling and Model-Based Control of a Three-Way Catalytic Converter*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2002.
- [2] Budhi, Y. W.; Taufik, R. A., (2008), "Pengembangan Prosedur Operasi Konverter Katalitik dalam Cold Start dan Hot Run", Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 2008, Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS.
- [3] Budhi, Y. W., (2008), "Process Intensification in Automotive Catalytic Converter for Treatment of Exhaust Gas Emission". Technical Report of ITB Research Grant 2008
- [4] Budhi, Y. W., (2008), "Dynamic Behavior of Catalytic Converter for Oxidation under Cold Start-Up and Hot-Run". Technical Report of ITB Research Grant.
- [5] Budhi, Y.W., (2005). Reverse Flow Reactor Operation for Control of Catalyst Surface Coverage. *Ph.D. Dissertation*, Technische Universiteit Eindhoven, the Netherlands.
- [6] Harmsen, J.M.A., (2001), Kinetic Modelling of the Dynamic Behaviour of an Automotive Three-Way Catalyst under Cold-Start Conditions. *Ph.D. Dissertation*, Technische Universiteit Eindhoven, the Netherlands.
- [7] Harmsen, J.M.A., Hoebink, J.H.B.J., Schouten, J.C., (2001). Acetylene and carbon monoxide oxidation over a Pt/Rh/CeO₂/□-Al₂O₃ automotive exhaust gas catalyst: kinetic modelling of transient experiments. *Chemical Engineering Science* 56, 2019-2035.
- [8] Kašpar, Jan.; Fornasiero, Paolo.; Hickey, Neal, (2002), "Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives", *Catalysis Today* 77 (2003) 419-449.
- [9] Nibbelke, R. H., (1998), "Steady State, Transient and Non-Linear Kinetics in Automotive Exhaust Gas Catalysis", Dissertation, Eindhoven University of Technology.
- [10] Silveston, P.L., (1998), "Composition Modulation of Catalytic Reactors", Gordon and Breach, Ontario.

- [11] Zygourakis, K., (1998), “*Transient Operation of Monolith Catalytic Converters: A Two-Dimensional Reactor Model and the Effects of Radially Nonuniform Flow Distributions*”, Chem. Eng. Sci. 44(9), 2075-2086.

KELAKUAN DINAMIK KONVERTER KATALITIK PADA KONDISI *HOT-RUN* UNTUK OKSIDASI CO

Yogi Wibisono Budhi, Muh. Habibi

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Bandung 40132
Telp. (022) 2500989, Fax (022) 2501438
e-mail: Y.Wibisono@che.itb.ac.id

Abstrak

Kelakuan dinamik konverter katalitik untuk mengkonversi gas buang (CO) pada kendaraan bermotor menjadi gas yang lebih ramah lingkungan (CO₂), dapat diketahui melalui pemodelan dan simulasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh dinamika gas buang terhadap kinerja konverter katalitik pada kondisi hot run. Pada proses hot-run, laju alir dan komposisi umpan (gas buang) bergantung pada waktu, dan dihipotesiskan dengan bentuk fungsi square wave. Dalam simulasi ini, laju reaksi oksidasi CO pada level elementer digunakan sebagai reaksi model.

Hasil simulasi menunjukkan bahwa perbedaan variasi fluktuasi umpan tidak terlalu berpengaruh terhadap konversi CO. Respon sistem menuju kestabilan terhadap perubahan konsentrasi umpan cukup cepat, yakni 40 detik untuk ketiga variasi kondisi dinamik. Ketiga variasi hot-run memiliki nilai konversi CO yang berdekatan, yakni sekitar 98%. Hal ini cukup baik menggambarkan kondisi operasi ketiga variasi tersebut mengingat perbedaan konsentrasi CO maksimum-minimum saat fluktuasi hanya sebesar +/-5%-v CO.

Kata kunci: Reaktor; Emisi gas buang; Pemodelan dan simulasi; Respon transien

Abstract

The dynamic behaviour of automotive catalytic converter for CO oxidation has been studied using model reaction and simulation. This research was aimed to study the influence of gas emissions dynamics on the reactor performance during hot-run condition. In the hot-run process, the flow rate and the inlet gas composition are time dependent, and being approached using the square wave function. In this simulation, the reaction rate of CO oxidation at the elementary level was used as model reaction.

The simulation results show that the inlet fluctuation variation does not affect the reactor performance (CO conversion). The system response toward stability on the feed concentration fluctuation is quite fast, which is 40 seconds for three dynamic condition variations. The three hot-run variations indicate close CO conversion values, approximately 98%. This is enough to depict the operation condition of the three variations above when considering the maximum-minimum difference of CO concentrations during the fluctuation, which is only +/-5%-v CO.

Keywords: Reactor; Flue gas emission; Modeling and simulation; Transient response.

1. Pendahuluan

Masalah utama yang menjadi kekhawatiran manusia sekarang ini adalah degradasi kualitas udara akibat polusi yang dihasilkan dari berbagai sumber, sehingga mengarah pada masalah lingkungan. Polusi udara yang dihasilkan dari sumber kendaraan bermotor menjadi masalah serius dalam sepuluh tahun terakhir. Kekhawatiran terhadap tingginya kadar polutan dalam gas buang kendaraan dan peraturan-peraturan pemerintah yang menentukan batas-batas ini telah melahirkan banyak penelitian tentang metode-metode untuk mengurangi emisi gas tersebut. Penelitian telah diarahkan untuk menemukan konfigurasi mesin terbaru, reaktor katalitik termal untuk oksidasi polutan secara mendalam, dan sistem-sistem bahan bakar alternatif (Budhi, 2008).

Dalam 60 tahun terakhir, kendaraan bermotor di dunia telah meningkat dari sekitar 40 juta kendaraan menjadi lebih dari 700 juta. Jumlah ini diperkirakan terus meningkat hingga 920 juta sampai tahun 2010. Kekhawatiran terhadap lingkungan yang timbul dari penggunaan kendaraan-kendaraan ini disebabkan oleh fakta bahwa kebanyakan mesin menggunakan bahan bakar yang berasal dari minyak mentah sebagai sumber energi. Pembakaran hidrokarbon (HC) idealnya akan mengarah pada pembentukan H₂O dan CO₂. Akan tetapi, gas buang mengandung banyak polutan (NO_x, CO, dan HC yang tidak terkonversi), yang mana perlu diubah menjadi senyawa yang tidak berbahaya karena kontrol pembakaran yang tidak sempurna dan suhu tinggi yang dicapai dalam bilik pembakaran.

Hal utama dalam pembakaran pada kendaraan adalah konsumsi bahan bakar. Salah satu cara untuk meningkatkan penghematan bahan bakar adalah dengan mengoperasikan mesin pada operasi *lean-burn* (oksigen berlebih). Metode ini bisa mengurangi pemakaian bahan bakar hingga sampai 30% dan mengurangi CO dan HC yang tidak terkonversi akibat pembakaran yang lebih sempurna. Akan tetapi, operasi *lean-burn* ini bisa mengarah pada produksi NO_x yang lebih banyak. Emisi NO_x ini berbahaya bagi kesehatan dan lingkungan, yang mana bisa menimbulkan keasaman udara-tanah-air. NO_x dan HC juga bisa menimbulkan kabut. Komposisi gas buang yang tipikal untuk beberapa tipe mesin ditunjukkan pada Tabel 1 (Kaspar dkk., 2002).

Untuk mengurangi toksisitas emisi dari mesin pembakaran internal, sebuah alat yang disebut konverter katalitik bisa digunakan. Alat ini telah digunakan di USA sejak 1975 karena peraturan

EPA yang semakin ketat tentang gas buang kendaraan. Alat ini mengkonversi senyawa-senyawa toksik dalam gas buang menjadi zat-zat yang kurang toksik. Dengan demikian, untuk memenuhi peraturan, kendaraan otomotif harus dilengkapi dengan konverter katalitik. Konverter katalitik telah banyak diterapkan pada kendaraan bermotor, generator, alat pertambangan, truk, bus, kereta api, dan lain-lain. Akan tetapi, peraturan yang mengharuskan pemakaian konverter katalitik ini belum sepenuhnya diterapkan di banyak negara. Komitmen semua negara untuk menyelamatkan lingkungan secara lebih baik sangat diperlukan.

Tabel 1. Komposisi gas buang untuk beberapa tipe mesin

Komponen keluaran dan kondisinya ^a	Mesin diesel	Mesin pembakaran 4 tak
NO _x	350-1000 ppm	100-4000 ppm
HC	50-330 ppm C	500-5000 ppm C
CO	300-1200 ppm	0.1 – 6 %
O ₂	10-15 %	0.2-2 %
H ₂ O	1.4-7 %	10 - 12 %
CO ₂	7 %	10-13.5 %
SO _x	10-100 ppm ^b	15 – 60 %
PM	65 mg/m ³	
Temperatur	r.t. -650°C (r.t - 420°C)	r.t-1100°C ^c
GHSV (h ⁻¹)	30.000-100.000	30.000-100.000
$\lambda(A/F)^d$	≈ 1.8 (26)	≈ 1 (14.7)

Komponen keluaran dan kondisinya ^a	Mesin 4 tak (lean-burn)	Mesin bakar 2 tak
NO _x	≈ 1200 ppm	100-200 ppm
HC	≈ 1300 ppm C	20.000-30.000 ppm C
CO	≈ 1300 ppm	1-3%
O ₂	4-12%	0.2-2%
H ₂ O	12%	10-12%
CO ₂	11%	10-13%
SO _x	20 ppm	≈ 20 ppm
PM		
Temperatur	r.t-850°C	r.t – 1000°C
GHSV (h ⁻¹)	30.000-100.000	30.000-100.000
$\lambda(A/F)^d$	≈ 1.16 (17)	≈ 1 (14.7) ^e

^a N₂ merupakan sisa

^b Sebagai perbandingan : bahan bakar diesel dengan 500 ppm sulfur menghasilkan 20 ppm SO₂

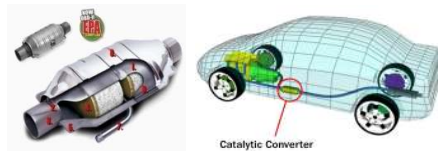
^c Close-coupled katalis

^d λ merupakan ratio A/F nyata dengan A/F stokiometri, $\lambda=1$ pada stokiometri (A/F = 14.7)

^e Bagian dari bahan bakar yang digunakan untuk menentukan komposisi keluaran yang tidak menggambarkan nilai A/F

Konverter katalitik (lihat Gambar 1) pada dasarnya merupakan sebuah reaktor unggun tetap (*fixed bed reaktor*) yang beroperasi dinamis dan mengolah zat-zat berbahaya yang mengandung gas buang menjadi zat yang kurang berbahaya. Konversi katalitik terjadi pada katalis tertentu seperti Pt/Al₂O₃, Pt/Rh/Al₂O₃, Pt/Rh/CeO₂/Al₂O₃, dan katalis *three-way* (TWC,

logam mulia/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Perlu diketahui bahwa konverter katalitik beroperasi di bawah kondisi tidak tunak (*unsteady*), baik selama *cold start-up* maupun pada *hot run*. Selama *cold start-up*, kondisi awal di dalam konverter ditandai dengan O_2 dan N_2 yang menutupi bagian aktif katalis. Ketika mesin mulai bekerja, produk-produk pembakaran akan melewati unggun katalis untuk melanjutkan reaksi kimia. Karena suhu awal adalah suhu dingin, maka aktivitas katalis belum pada kondisi aktif, sehingga konversi zat-zat berbahaya tidak terjadi pada katalis (Zygourakis, 1989). Diperlukan waktu beberapa menit untuk mencapai 50% konversi dan konversi penuh selama periode *start-up*. Periode *start-up* dengan proses cepat merupakan salah satu hal yang penting untuk mengurangi zat-zat berbahaya yang tidak terkonversi. Pada tahapan ini, perlu digarisbawahi bahwa selama periode *start-up* perilaku reaktor mengindikasikan kondisi sementara. Di samping itu, selama *hot-run* komposisi gas buang juga ditandai dengan kondisi dinamis akibat akselerasi dan deselerasi mesin. Perilaku dinamis reaktor berkatalis unggul tetap selama proses *hot-run* merupakan kajian utama dalam penelitian ini. Bidang operasi reaktor dinamis telah dikenali sebagai bagian dari intensifikasi proses. Intensifikasi proses merupakan pengembangan peralatan baru dan metode operasi yang dilakukan dengan cara kreatif dan inovatif (Budhi, 2008). Penelitian ini bertujuan untuk mengamati pengaruh operasi dinamik selama *hot run* terhadap kinerja reaktor. Kajian dititikberatkan pada reaksi oksidasi dinamis CO menjadi CO_2 dengan katalis $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kondisi *hot-run* dirumuskan sebagai keadaan atau perilaku kendaraan yang sedang berjalan. Oksidasi CO digunakan sebagai sebuah reaksi model karena konsentrasinya yang relatif lebih besar dibandingkan dengan emisi gas NO dan HC yang terdapat dalam gas buang.



Gambar 1. Gambaran sederhana konverter katalitik pada mobil.

Perumusan Masalah

Kompleksnya berbagai proses fisika dan kimiawi yang terlibat dalam konverter katalitik dan banyaknya parameter desain dan pengoperasian menjadikan sulit untuk membuat simulasi perilaku konverter katalitik. Apabila

katalis konverter katalitik dalam keadaan dingin (sebelum *start-up*), reaktan yang masuk (gas buang) meninggalkan reaktor tanpa bereaksi dan konsentrasi yang keluar sangat tinggi selama periode ini. Gas buang panas dari mesin meningkatkan partikel padat katalis di mana reaksi bisa mulai terjadi secara perlahan. Setelah kondisi tunak dicapai (*steady state*) dan konverter telah mengalami pembakaran dan panas, konsentrasi zat berbahaya yang keluar menjadi berkurang. Untuk mengurangi emisi selama periode *cold start-up* ini, diperlukan untuk mengamati karakteristik sementara dari konsentrasi dan suhu dari waktu ke waktu untuk mengembangkan prosedur operasi yang dapat mempersingkat waktu sementara serta meningkatkan konversi waktu rata-rata (Harmsen, 2001).

Perilaku dinamik konverter katalitik untuk mengurangi NO_x , CO, dan HC merupakan sebuah parameter penting selama perancangan reaktor dan pengembangan prosedur operasi. Akan tetapi, karakteristiknya sangat unik dan sangat mempengaruhi kinerja reaktor. Apabila operasi dinamis digunakan pada konverter katalitik, kinerja reaktor bisa menyimpang dari kondisi tunak. Penyimpangan ini bisa merupakan respon negatif (lebih buruk) atau respon positif (lebih baik), bergantung pada banyak variabel yang masih perlu diteliti. Variabel-variabel ini meliputi:

- Sinyal konsentrasi umpan: konstan, gangguan berbentuk *square wave* maupun *pulse*, dll.
- Skala waktu gangguan: apabila dibandingkan dengan skala waktu reaktor, skala waktu gangguan bisa mengarah pada daerah operasi: *sliding*, dinamik, atau *quasi-steady state*; masing-masing daerah operasi menghasilkan kinerja reaktor berbeda.
- Kondisi-kondisi pengoperasian dan suhu katalis: temperatur.

Penentuan sinyal konsentrasi umpan, skala waktu gangguan, dan kondisi pengoperasian diperlukan untuk mengkaji pengaruh operasi pada kondisi tak tunak terhadap kinerja reaktor. Dalam penelitian ini, aspek-aspek tersebut dibahas melalui pemodelan dan simulasi.

Cakupan dan Gambaran Hasil Penelitian

Penelitian tentang konverter katalitik ini berfokus pada perilaku dinamik reaktor unggul tetap selama proses *hot-run*. Penelitian ini dilakukan melalui pemodelan dan simulasi. Selama pemodelan dan simulasi, model satu-dimensi dari reaktor unggul tetap digunakan sebagai neraca massa dan energi.

Di dalam model *hot run*, ada beberapa sub variasi yang digunakan, yaitu: fluktuasi simultan dengan durasi laju alir maksimum sama dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_1); fluktuasi simultan dengan durasi laju alir maksimum berbeda dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_2); dan fluktuasi bergantian dengan durasi laju alir maksimum sama dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_3).

Hasil simulasi ini akan menggambarkan kelakuan dari reaktor pada masing-masing keadaan yang akan dibandingkan dengan kondisi base case (cold start-up). Sehingga dengan informasi tersebut dapat dikaji suatu prosedur operasi yang tepat dalam pemanfaatan automotif katalitik converter.

2. Reaksi Oksidasi CO

Oksidasi CO oleh O_2 dengan katalis logam golongan VIII telah dikaji secara ekstensif selama beberapa dekade terakhir. Ada kesepakatan umum terhadap kebanyakan tahapan dasar yang membentuk mekanisme reaksi. Kemisorpsi CO pada logam mulia umumnya dianggap berlangsung secara molekuler melalui sebuah keadaan prekursor. Adsorpsi oksigen berlangsung secara disosiatif pada suhu diatas 100 K, akan tetapi oksigen yang diserap secara molekuler sering masuk dalam mekanisme reaksi. Desorpsi asosiatif signifikan dari atom-atom oksigen belum diamati pada suhu dibawah 100 K. Tahapan-tahapan pembentukan CO_2 masih diperdebatkan. Proses ini dianggap berlangsung melalui sebuah reaksi permukaan tipe Langmuir-Hinshelwood.

Model kinetika yang digunakan dalam penelitian ini didasarkan pada oksidasi CO dengan katalis Pt/ Al_2O_3 yang menggunakan O_2 untuk menghasilkan CO_2 . Dalam reaksi keseluruhan, tahapan-tahapan reaksi dasar tidak harus dipertimbangkan. Reaksi keseluruhan oksidasi CO adalah:



Persamaan laju reaksi dan parameter-parameternya adalah sebagai berikut:

$$r = k C_{CO} C_{O_2} \quad (2)$$

$$k = A \exp(-E_a / (RT)) \quad (3)$$

Tahapan Reaksi Dasar

Model kinetika yang digunakan dalam penelitian ini adalah oksidasi CO dengan oksigen yang dikatalisis dengan logam mulia Pt. Reaksi ini terdiri dari tiga tahapan dasar, yaitu adsorpsi O_2 disosiatif yang berlangsung ireversibel,

adsorpsi CO molekuler yang berlangsung reversibel dan reaksi biomolekuler antara CO dan O terserap untuk menghasilkan CO_2 , yang mendesorpsi secara instan. Ketiga tahapan dasar diberikan pada Tabel 2. Data ini diambil dari literatur (Nibbelke, 1998). Diasumsikan bahwa masing-masing koefisien laju reaksi k , tergantung pada suhu menurut hubungan Arrhenius. Nilai faktor pra-eksponensial dan energi aktivasi ditunjukkan pada juga pada Tabel 2. Nilai untuk parameter-parameter kinetik dipilih berdasarkan teori keadaan transisi. Tahapan-tahapan reaksi diasumsikan sebagai tahapan dasar dalam artian bahwa laju reaksi bisa dihitung melalui hukum aksi massa.

Tabel 2. Tahapan-tahapan reaksi yang dipertimbangkan untuk oksidasi CO yang dikatalisis logam mulia.

Nomor tahapan	Tahapan reaksi dasar	σ	A_i		E_i (kJ/mol)
1	$O_2 + 2^* \rightarrow 2 O^*$	1	$1 \cdot 10^5$	$\frac{m^3}{mol \cdot s}$	10
2	$CO + ^* \rightarrow CO^*$	2	$1 \cdot 10^4$	$\frac{m^3}{mol \cdot s}$	0
	$CO^* \rightarrow CO + ^*$	2	$1 \cdot 10^{13}$	s^{-1}	100
3	$CO^* + O^* \rightarrow CO_2 + 2^*$	2	$1 \cdot 10^{13}$	s^{-1}	80

σ menunjukkan bilangan stokiometri dari tahapan-tahapan reaksi berbeda.

Jika asumsi Langmuir tentang tempat aktif benar/sama, ketiadaan interaksi antara adsorbat-adsorbat dan pembatasan adsorpsi pada monolayer dilakukan, maka persamaan kontinuitas untuk O dan CO terserap pada sebuah titik reaktor adalah sebagai berikut :

$$\frac{d\theta_O}{dt} = 2k_1^f C_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_{CO})^2 - k_3^f \theta_O \theta_{CO} \quad (4)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_2^f C_{CO} (1 - \theta_O - \theta_{CO}) - k_2^b \theta_{CO} - k_3^f \theta_O \theta_{CO} \quad (5)$$

3. Metodologi

Penelitian untuk pengembangan prosedur operasi transien dari sebuah konverter katalitik dilakukan melalui pemodelan dan simulasi untuk menyelidiki jendela-jendela operasi yang tepat untuk implementasi konverter katalitik kendaraan bermotor. Pemodelan dan simulasi dilakukan dengan membangun persamaan neraca massa dan energi untuk sebuah reaktor unggun tetap, yang melibatkan suku akumulasi, konveksi, dan reaksi atau sumber panas. Dalam hal ini, reaksi oksidasi CO menjadi CO_2 dikembangkan pada level elementer. Kondisi ini

menghasilkan persamaan diferensial biasa, persamaan diferensial parsial, dan aljabar, yang memerlukan pendekatan metode numerik untuk memecahkan persamaannya. Persamaan-persamaan yang dibangun diselesaikan menggunakan Program FlexPDE versi 6 dari PDEsolution (2009). Model kinetika diambil dari literatur (Balenovic, 2002).

Model Matematika

Pemodelan ini bertujuan untuk membuat model matematika yang mampu menjabarkan objek fisik ke dalam rangkaian persamaan. Dalam hal ini, model konverter katalitik dibuat untuk mengamati respons dinamik reaktor akibat: (1) kondisi berbeda antara keadaan awal reaktor dan gas umpan (gas buang dari mesin) dan (2) fluktuasi inlet yang disebabkan oleh akselerasi dan deselerasi mesin. Karena pengenceran aliran umpan yang tinggi dengan komponen *inert*, total laju aliran molar bisa diasumsikan konstan pada unggun katalis. Model ini terdiri dari persamaan kontinuitas *pseudo-homogen* satu dimensi dari CO, O₂, dan CO₂ dalam fasa gas, dan neraca energi heterogen satu dimensi yang meliputi neraca panas pada fasa gas dan padat/katalis.

Neraca massa:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} \sum_k L_k R_k \quad (6)$$

dimana $\rho_B = (1 - \varepsilon_b)(1 - b)\rho_p$ adalah kerapatan unggun katalis (unit = kg_{cat} m_r⁻³) dan $\varepsilon_B = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)(1 - b)\varepsilon_p$ adalah porositas unggun (unit = m_g³ m_r⁻³), $\varepsilon_b = 0.57$ m³ interpellet gas m_r⁻³, adalah fraksi kosong unggun. L_k adalah kapasitas katalis (unit = mol kg_{cat}⁻¹). R_k adalah laju produksi komponen fase gas i .

Jika tahapan-tahapan reaksi elementer dipertimbangkan, persamaan diferensial biasa dan persamaan aljabar berlaku:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \sum_k R_k \quad (7)$$

$$\theta_{CO} + \theta_O + \theta = 1 \quad (8)$$

Neraca energi:

Fasa gas

$$\varepsilon_B \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = \Phi_k c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial z} - \alpha \alpha_v (T_g - T_s) \quad (9)$$

Fasa padat

$$(1 - \varepsilon_B) \rho_B c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \alpha \alpha_v (T_g - T_s) + L_k (-\Delta H_r) R_k \quad (10)$$

Hilang panas ke lingkungan diasumsikan tidak terjadi.

Syarat awal

Selama *cold start-up*, kondisi awal untuk fasa gas dalam persamaan kontinuitas diasumsikan sebagai komposisi udara, sehingga konsentrasi CO dan CO₂ adalah nol. Untuk neraca panas, suhu gas dan padatan katalis ditentukan sebagai suhu lingkungan. Kondisi tunak yang dicapai setelah tahap *cold start-up* ini digunakan sebagai syarat awal untuk operasi *hot run*.

$$\text{Pada } 0 \leq z \leq 1, C_i|_{t=0} = 0 \text{ untuk neraca massa} \quad (11)$$

$$\text{Pada } 0 \leq z \leq 1, T_g|_{t=0} = T_s|_{t=0} = 25^\circ\text{C untuk neraca energi} \quad (12)$$

Pada kondisi *hot-run*, komposisi tunak setelah *cold start-up* sebagai kondisi awal:

$$\text{Pada } 0 \leq z \leq 1, C_i|_{t=0} = C_i^{ss} \text{ untuk neraca massa} \quad (13)$$

$$\text{Pada } 0 \leq z \leq 1, T_g|_{t=0} = T_g^{ss} \text{ and } T_s|_{t=0} = T_s^{ss} \text{ untuk neraca energi} \quad (14)$$

Syarat batas

$$\text{Pada } t > 0, C_i|_{z=0} = C_i^{inlet}(t) \text{ untuk neraca massa} \quad (15)$$

Konsentrasi umpan merupakan fungsi dari waktu dan berubah mengikuti bentuk *square wave*.

$$\text{Pada } t > 0, T_g|_{z=0} = T_g^{inlet} \text{ and } \left. \frac{dT_g}{dz} \right|_{z=1} = 0 \text{ untuk neraca energi} \quad (16)$$

$$\text{Pada } t > 0, \left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=0} = \left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=1} = 0 \text{ untuk neraca energi} \quad (17)$$

Parameter reaktor model dan nilai kondisi awal dan syarat batas ditunjukkan pada Tabel 1-3.

Tabel 3. Parameter reaktor model

Reactor length (L)	0.2	A _{cat}	1.25E+04
ε	0.636	ρ _s	1800
A _s	0.008	ρ _f	1
a _v	2.40E+03	Φ _s	0.218784
d _b	1.04E-03	Φ _k	5.7934
C _{pf}	1.06E+03	C _{ps}	1300
λ _f	4.15E-02	λ _s	1.675
α	141		

Tabel 4. Nilai awal dan nilai batas

	At x=0	At t=0
C_{COin}	0.001	0
C_{O_2in}	0.02	0.02
C_{CO_2in}	0.1	0
$T_{gin\ cold\ start}$	773	300
$T_{sin\ cold\ start}$	300	300
$T_{gin\ hot\ start}$	773	773
$T_{sin\ hot\ start}$	773	773

Tabel 5. Parameter yang digunakan pada berbagai operasi konverter katalitik

Variasi	Mode (f_1)	Mode (f_2)	Mode (f_3)
Durasi fluktuasi maksimum	5 s	15 s	5 s
Durasi fluktuasi maksimum	5 s	5 s	5 s
	+/-	+/-	+/-
CO_{in}	0.00005	0.00005	0.00005
	+/-	+/-	+/-
O_{2in}	0.00005	0.00005	0.00005

4. Hasil dan Pembahasan

Operasi *hot run* dimulai pada kondisi temperatur katalis sama dengan temperatur gas buang dan katalis sudah aktif. Saat operasi ini, laju alir dan komposisi dari umpan bersifat berfluktuatif yang dikarakterisasikan dengan Model 1. Konsentrasi gas umpan (CO dan O_2), temperatur gas, dan temperatur katalis dalam reaktor mengalami perubahan nilai secara dinamik. Reaktor akan merespon terhadap perubahan-perubahan ini dengan kinerja yang berbeda-beda.

Kelakuan kondisi hot run

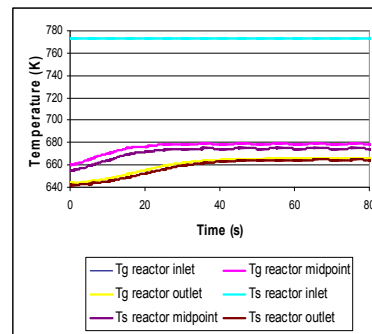
Kondisi-kondisi awal yang digunakan untuk operasi *hot run* diperoleh dari kondisi keadaan tunak. Dalam hal ini, tiga tipe mode fluktuasi diuji, yakni: fluktuasi simultan dengan durasi laju alir maksimum sama dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_1); fluktuasi simultan dengan durasi laju alir maksimum berbeda dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_2); dan fluktuasi bergantian dengan durasi laju alir maksimum sama dengan durasi laju alir minimum (selanjutnya disebut f_3). Kondisi-kondisi yang diterapkan untuk ketiga tipe ditunjukkan pada Tabel 3.

Untuk semua kasus *hot run*, suhu fasa gas dan fasa padat di pertengahan reaktor dan ujung reaktor menunjukkan peningkatan, dan konversi

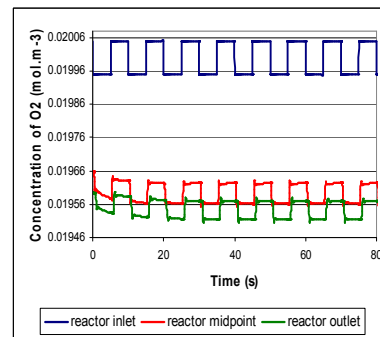
CO juga meningkat ketika dibandingkan dengan *cold start-up* akibat aktivitas katalis yang membaik. Jika mesin berjalan secara konstan, maka konversi CO adalah 98,2% (lihat tabel 6).

Dinamika Konverter Katalitik untuk Berbagai Model

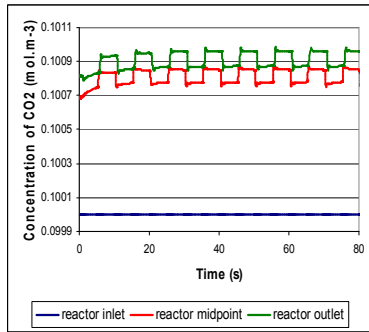
Pada Model I, konversi CO rata-rata pada keluaran reaktor, yang dihitung setelah satu siklus penuh, mencapai 98,68%. Respon CO pada keluaran konverter katalitik mulai stabil setelah 40 detik. Suhu gas dan katalis pada keluaran reaktor mencapai kondisi tunak setelah 60 detik (lihat Gambar 2). Suhu gas dan suhu katalis menunjukkan nilai yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan suhu pada kondisi keadaan tunak setelah cold-start. Akibatnya, konversi CO menjadi lebih tinggi akibat aktivitas katalis yang jauh lebih tinggi dan suhu reaksi yang lebih tinggi. Respon O_2 dan CO_2 akibat fluktuasi CO ditunjukkan pada Gambar 3 dan 4.



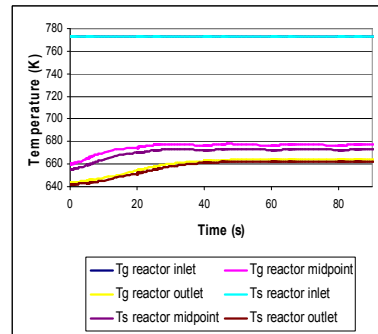
Gambar 2. Tg-Ts vs waktu



Gambar 3. Konsentrasi O_2 vs waktu



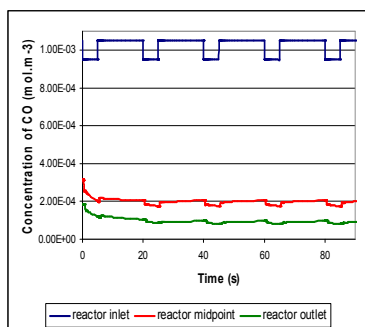
Gambar 4. Konsentrasi CO₂ vs waktu



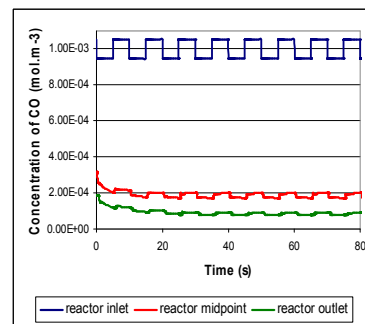
Gambar 6. Tg-Ts vs waktu

Pada Model II, periode konsentrasi CO yang lebih tinggi memiliki karakteristik lebih lama dibanding periode konsentrasi rendah. Hasil simulasi ditunjukkan pada Gambar 5 dan 6. Waktu konversi CO rata-rata pada keluaran reaktor mencapai 98,3%. Respon CO pada keluaran reaktor akibat fluktuasi umpan mulai stabil setelah 40 detik. Suhu gas dan katalis pada keluaran reaktor mencapai kondisi tunak setelah 60 detik. Kedua suhu memiliki nilai yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan kondisi tunak setelah cold-start. Konversi CO yang dicapai pada Model II ini lebih tinggi dibandingkan pada keadaan tunak cold-start, tetapi sedikit lebih rendah dari Model I. Hal ini wajar karena selama hot-run, katalis telah bersifat lebih aktif dan suhu katalis mendukung untuk konversi CO. Konsentrasi umpan rata-rata pada Model II lebih rendah dari Model I.

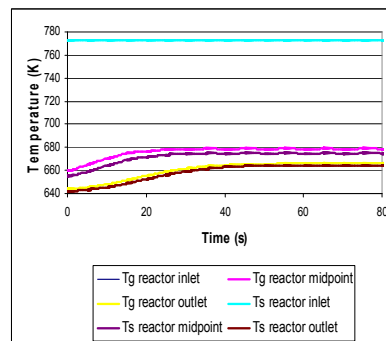
Berdasarkan hasil simulasi, waktu rata-rata konversi CO pada keluaran reaktor untuk Model III mencapai 98,48%. Respon CO pada keluaran reaktor akibat fluktuasi umpan menjadi stabil setelah 40 detik. Suhu gas dan katalis pada keluaran reaktor mencapai kondisi tunak setelah 60 detik. Pada model ini, suhu reaktor memiliki nilai lebih tinggi jika dibandingkan dengan kondisi keadaan tunak setelah *cold start-up*. Konversi CO pada Model III ini lebih tinggi dibanding kondisi keadaan tetap setelah cold start-up, tetapi sedikit lebih rendah jika dibandingkan dengan Model I dan lebih tinggi jika dibandingkan dengan Model II (lihat Gambar 7 dan 8).



Gambar 5. konsentrasi CO vs waktu



Gambar 7. konsentrasi CO vs waktu



Gambar 8. Tg-Ts vs waktu

Tabel 6. Rekapitulasi tiga model *hot run* dan *cold start (base case)*

Parameter	Variasi			
	Normal	<i>hot run</i> (f ₁)	<i>hot run</i> (f ₂)	<i>hot run</i> (f ₃)
konversi CO (%)	98.2	98,68	98,3	98,48

5. Kesimpulan

Perbedaan variasi fluktuasi umpan (f₁, f₂, dan f₃) hanya sedikit mempengaruhi kinerja konverter katalitik, respon perubahan konsentrasi, dan temperatur. Respon sistem menuju kestabilan terhadap perubahan konsentrasi umpan juga cukup cepat, yakni 40 detik untuk ketiga variasi dinamik. Hal-hal tersebut dapat disebabkan oleh kecilnya gangguan pada fluktuasi umpan (CO dan O₂), yakni senilai +/- 5%-v dari CO, unjuk kerja konverter katalitik untuk reaksi tunggal oksidasi CO dapat dilihat dari konversi CO. Ketiga variasi *hot run* memiliki nilai konversi CO yang berdekatan, yakni sekitar 98%. Hal ini cukup menggambarkan kondisi operasi ketiga variasi tersebut mengingat perbedaan konsentrasi CO maksimum-minimum saat fluktuasi hanya sebesar +/- 5%-v CO.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Osaka Gas Foundation, Japan, yang telah memberikan bantuan dana penelitian dengan judul Process Intensification in Automotive Catalytic Converter for Treatment of Exhaust Gas Emission, yang dihibahkan melalui LPPM ITB tahun 2007/2008.

Daftar Simbol

A_r	pre-eksponensial faktor (= $1,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)
a_{cat}	luas permukaan katalis / $\text{m}^2_{NM} \text{m}^{-3}_R$
a_v	luas permukaan geometrik / $\text{m}^2_i \text{m}^{-3}_R$
c_p	kapasitas panas jenis / $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
C	konsentrasi / molm^{-3}
d_b	diameter kanal monolit / m_R
d_w	ketebalan washcoat / m_R
E/R	energi aktifasi/konstanta gas ideal (= $1,5 \times 10^4 \text{ K}^{-1}$)
k_r	tetapan laju reaksi / s^{-1}
r_r	laju reaksi / $\text{mol m}^{-2}_{NM} \text{s}^{-1}$
T	temperatur / K
(ΔH_r)	panas reaksi / J mol^{-1}
z (L)	panjang reaktor / m

Greek symbols

α	koefisien perpindahan panas / $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
ε	fraksi kosong reaktor / $\text{m}^3_f \text{m}^{-3}_R$
Φ	laju alir massa superfisial / $\text{kg m}^{-2}_R \text{s}^{-1}$
λ	konduktivitas termal / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ρ	densitas / kgm^{-3}_f

Daftar Pustaka

- [1] Bolenovic, M., (2002), *Modelling and Model-Based Control of a Three-Way Catalytic Converter*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2002.
- [2] Budhi, Y. W.; Taufik, R. A., (2008), "Pengembangan Prosedur Operasi Konverter Katalitik dalam Cold Start dan Hot Run", Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 2008, Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS.
- [3] Budhi, Y. W., (2008), "Process Intensification in Automotive Catalytic Converter for Treatment of Exhaust Gas Emission". Technical Report of ITB Research Grant 2008
- [4] Budhi, Y. W., (2008), "Dynamic Behavior of Catalytic Converter for Oxidation under Cold Start-Up and Hot-Run". Technical Report of ITB Research Grant.
- [5] Budhi, Y.W., (2005). Reverse Flow Reactor Operation for Control of Catalyst Surface Coverage. *Ph.D. Dissertation*, Technische Universiteit Eindhoven, the Netherlands.
- [6] Harmsen, J.M.A., (2001), Kinetic Modelling of the Dynamic Behaviour of an Automotive Three-Way Catalyst under Cold-Start Conditions. *Ph.D. Dissertation*, Technische Universiteit Eindhoven, the Netherlands.
- [7] Harmsen, J.M.A., Hoebink, J.H.B.J., Schouten, J.C., (2001). Acetylene and carbon monoxide oxidation over a Pt/Rh/CeO₂/□-Al₂O₃ automotive exhaust gas catalyst: kinetic modelling of transient experiments. *Chemical Engineering Science* 56, 2019-2035.
- [8] Kašpar, Jan.; Fornasiero, Paolo.; Hickey, Neal, (2002), "Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives", *Catalysis Today* 77 (2003) 419-449.
- [9] Nibbelke, R. H., (1998), "Steady State, Transient and Non-Linear Kinetics in Automotive Exhaust Gas Catalysis", Dissertation, Eindhoven University of Technology.
- [10] Silveston, P.L., (1998), "Composition Modulation of Catalytic Reactors", Gordon and Breach, Ontario.

- [11] Zygourakis, K., (1998), “*Transient Operation of Monolith Catalytic Converters: A Two-Dimensional Reactor Model and the Effects of Radially Nonuniform Flow Distributions*”, Chem. Eng. Sci. 44(9), 2075-2086.

MINIMISASI KAPASITAS PENGOLAHAN AIR LIMBAH DENGAN WATER PINCH ANALYSIS PADA INDUSTRI PULP DAN KERTAS

Sri Wahyuni, Afroh Mas'udi, Ellina S. Pandebesie, Musfil A.S., Renanto H
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS Surabaya
Sukolilo - Surabaya 60111 Telp : 031 594 6240 Fax : 031 5999 282

Abstrak

Pembuatan kertas membutuhkan air proses yang sangat banyak sehingga menghasilkan limbah cair yang banyak pula. Pengolahan limbah cair pabrik pulp dan kertas pada umumnya dilakukan secara konvensional dan terjadi generalisasi cara pengolahan. Akibatnya, kapasitas pengolahan air limbah menjadi sangat besar. Tujuan perancangan sistem pengolahan air limbah adalah untuk meminimasi kapasitas pengolahan air limbah yang juga berarti menurunkan beban unit pengolahan. Metode yang digunakan adalah Water pinch analysis dan Superstruktur. Pada metode water pinch analysis, untuk satu jenis kontaminan dimulai dengan pembuatan kurva komposit yang merupakan pendekatan grafik konsentrasi (C) versus contaminant mass pick up (mc). Analisis digunakan untuk menentukan treatment line yang menggambarkan unjuk kerja proses pengolahan air limbah. Dari kurva komposit ini dapat ditentukan titik pinch, dimana juga dapat menentukan kapasitas air limbah minimum. Sedangkan pada metode Superstruktur dilakukan semua kemungkinan aliran pada sistem pengolahan limbah. Dari semua kemungkinan aliran, digunakan software LINGO 8 untuk menentukan kondisi optimum pengolahan. Penelitian dilaksanakan di industri pulp dan kertas. Kontaminan yang digunakan adalah data konsentrasi BOD dan TSS. Konsentrasi kontaminan yang dibuang ke badan air disesuaikan dengan baku mutu yang berlaku, yaitu masing-masing sebesar 100 ppm. Hasil desain dengan metode Water pinch analysis mampu mereduksi kapasitas pengolahan air limbah pada Primary Clarifier sebesar 22,59% (3,85 ton/jam menjadi 2,98 ton/jam), Aeration Tank 14,45% (3,85 ton/jam menjadi 3,29 ton/jam). Sedangkan analisa Superstruktur dengan software LINGO 8 mampu mereduksi kapasitas pengolahan air limbah pada Primary Clarifier 26,49% (3,85 ton/jam menjadi 2,83 ton/jam), Aeration Tank 16,10% (3,85 ton/jam menjadi 3,23 ton/jam).

Kata Kunci : industri pulp dan kertas, kapasitas pengolahan, minimisasi, pengolahan air limbah, superstruktur, water pinch analysis.

Abstract

The process of paper making requires a lot of water, so that it is resulting too much liquid wastes. Waste water treatment of pulp and paper are generally done in conventional ways and processing occur generalization. As a result, waste water treatment capacity becomes very large. Objective of the waste water treatment system is to minimize waste water treatment capacity also means a lower burden of processing units. Methods used are Water pinch analysis and Superstructure. In the method of water pinch analysis, for one of contaminant starting with composite curve approach, which is a graph of concentration versus mass pick-up of contaminant. Analysis used to determine treatment line that describes the performance of waste water processing. From this composite curve, can be determined pinch point, which can also determine the minimum capacity of waste water. In the method of Superstructure, it is done by using all possible flows in the waste processing system. Of all possible flows, lingo 8 software is used to determine the optimum processing conditions. Research conducted in the pulp and paper industry. Contaminant data used is the concentration of BOD and TSS. Contaminant concentration to the environment as output of treatment should be appropriate with the applicable standard, that is each of 100 ppm. The result design of water pinch

analysis could reduce waste water treatment capacity 22,59% in the Primary Clarifier (3,85 tons/hour to be 2,98 tons/hour), 14,45% in the Aeration Tank (3,85 tons/hours to be 3,29 tons/hour). The analysis of Superstructure with LINGO 8 could reduce waste water treatment capacity lower than water pinch analysis, 26,49% in the Primary Clarifier (3,85 tons/hour to be 2,83 tons/hour), 16,10% in the Aeration Tank (3,85 tons/hour to 3,23 tons/hour).

Keyword : minimization, superstructure, pulp and paper industry, treatment capacity, waste water treatment, water pinch analysis.

1. Pendahuluan

Dalam pembuatan pulp dan kertas, air memegang peranan penting karena dibutuhkan dalam setiap proses dalam jumlah yang sangat besar sehingga mengakibatkan banyaknya limbah cair yang dikeluarkan ke lingkungan sekitar. Disamping limbah cair, industri pulp dan kertas ini juga menghasilkan limbah padat dan gas. Apabila limbah yang terbuang mempunyai kualitas yang masih baik, maka lingkungan tempat dibuangnya limbah tersebut masih mampu menetralkannya, maka limbah tersebut belum membahayakan lingkungan. Akan tetapi jika parameter limbah sudah diatas Baku Mutu Limbah yang diperkenankan maka akan mempunyai dampak yang merugikan dan membahayakan lingkungan sekitar termasuk bagi manusia. Industri pulp dan kertas merupakan suatu kegiatan yang dapat menimbulkan dampak besar terhadap kualitas dan kuantitas sumber daya alam. Karena itu diperlukan pengolahan limbah agar tidak merusak atau mengganggu keseimbangan alam sekitarnya.

Pengolahan air limbah konvensional, direncanakan secara terpusat di mana pada umumnya air limbah ditampung di sumur pengumpul, kemudian dialirkan ke unit pengolahan selanjutnya. Padahal tidak harus seluruh air limbah dialirkan ke unit pengolahan yang tidak mereduksi kontaminan tertentu yang akhirnya akan memperbesar beban pengolahan. Permasalahan pada pengolahan terpusat menimbulkan biaya pengolahan yang lebih besar. Hal ini disebabkan karena biaya pengolahan air limbah berbanding lurus dengan kapasitas air limbah yang akan diolah. Karena berbagai masalah di atas, maka sudah seharusnya industri memikirkan usaha-usaha yang dapat dilakukan untuk meminimasi energi, meminimasi kapasitas pengolahan dan pendistribusian pengolahan air limbah. Air limbah didistribusikan ke unit pengolahan yang sesuai untuk mereduksi kontaminan yang terkandung di dalamnya.

Perumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana mendapatkan beban kapasitas minimum unit pengolahan melalui distribusi aliran air limbah dengan 2 jenis kontaminan.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan desain kapasitas minimum pengolahan air limbah untuk tiap *unit treatment*

dengan metode *water pinch analysis* dan superstruktur dengan *software* LINGO 8 (LINDO Systems Inc).

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Laju alir yang digunakan adalah pada unit pengolahan limbah.
2. Analisa yang dipakai adalah *Water pinch analysis* dan Superstruktur menggunakan *Software* LINGO 8.
3. Aliran air limbah yang digunakan adalah kondisi *Steady state* dan tidak mempertimbangkan *residence time* kinerja masing-masing unit pengolahan.

Pada penelitian ini akan ditambahkan optimasi terhadap pendistribusian untuk meminimasi kapasitas pengolahan air limbah menggunakan *water pinch analysis* dan superstruktur pada industri pulp dan kertas, dimana kontaminan yang diteliti adalah BOD₅ dan TSS.

2. Teori Dasar

II.1 Minimasi Kapasitas pengolahan air limbah

Pencemaran air adalah masuknya atau dimasukkannya makhluk hidup, zat energi dan atau komponen lain kedalam air oleh kegiatan manusia sehingga kualitas air turun sampai ketingkat tertentu yang menyebabkan air tidak berfungsi lagi sesuai dengan peruntukannya.

Limbah cair banyak dihasilkan oleh industri dan rumah tangga. Limbah cair sering mengandung:

- Bahan organik tersuspensi (tinggi)
- Bakteri (coliforms dan pathogen)
- Pencemar kimia, pestisida dan logam berat

Sisa atau hasil buangan produksi yang berupa zat cair dan diolah melalui Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL). Jika hasil analisis menunjukkan bahwa limbah tersebut beracun berdasarkan baku mutu, harus dikirim ke pusat pengolahan limbah cair. Jika sesuai baku mutu dapat digunakan untuk *internal production consumption* atau dibuang ke lingkungan dengan ijin BAPPEDAL.(Irfan, 2009)

Pada tahun 1994 metode untuk meminimasi air proses dan air limbah diperkenalkan oleh Wang dan Smith, yaitu metode *water pinch analysis* (WPA). Mereka

mempresentasikan pendekatan grafis, yang diadaptasi dari integrasi panas dengan teknologi *pinch*. Penggambaran kurva komposit antara massa vs konsentrasi, dapat menentukan alokasi kebutuhan air baku minimal sebelum dilakukan perencanaan jaringannya (Wang dan Smith, 1994). Pada penelitian Wang dan Smith belum mempertimbangkan kemungkinan kapasitas air limbah minimal, sehubungan dengan keterbatasan unjuk kerja unit pengolahan yang ada. Penelitian ini kemudian dikembangkan oleh Kuo dan Smith dengan mempertimbangkan multi pencemar, multi unit pengolahan dan unjuk kerja masing-masing unit pengolahan (Kuo dan Smith, 1997).

Pada tahun 1998 metode untuk meminimasi air proses dan air limbah industri dikembangkan dengan mengintegrasikan pendekatan *water pinch* dan optimasi superstruktur dengan model matematik. Pendekatan yang dilakukan mencakup kemungkinan untuk *reuse*, *regeneration*, *recycling* dan *sequence* pengolahannya. Hasil penelitian mendapat solusi bahwa penggunaan *nonconvex* MINLP dapat diterapkan untuk mengoptimasi persoalan tersebut (Alva-Argaez, 1998).

Huang, Yang dan Lou (2000) menggunakan pendekatan NLP untuk sintesa integrasi jaringan pemakaian air dan pengolahan limbah. Model yang dikembangkan Huang ini dapat menyelesaikan metode *water pinch* yang diintegrasikan dengan pendekatan matematis. Pada tahun yang sama penelitian pada pabrik tapioka dengan menggunakan metode *mass exchanged networks* (MENs) dan teknik optimasi non linier programming (NLP) untuk mengelola pemakaian air dan air limbah. Pada penelitian ini, diasumsikan hanya satu kontaminan yang dominan, yang dinyatakan dalam besaran COD. Hasil penelitiannya menunjukkan dapat menurunkan pemakaian air sebesar 13,22% (Srinophakun, Suriyaphradilok dan Tia, 2000).

Ujang, Wong dan Manan (2002), melakukan penelitian untuk meminimasi kebutuhan air industri dengan menggunakan metode *Water Pinch Analysis*. Studi ini menunjukkan bahwa pendekatan regenerasi dan *reuse* dapat efektif meminimumkan konsumsi air baku dan memaksimalkan pemakaian kembali air limbah sebesar 50%.

El-Halwagi, Gabriel dan Harell (2003) mengembangkan sistematika, *single-stage*, metode grafik untuk menentukan target minimum pemakaian air dengan teknik *reuse/recycling*. Mereka menguraikan masalah dengan optimisasi, kemudian menggunakan teknik program dinamis untuk menentukan kondisi matematika dan strategi optimal. Kondisi

dan karakteristik yang diperoleh ini, ditransformasikan ke dalam grafik, untuk mendapat target minimum pemakaian air. Grafik dibuat berdasarkan beban versus *flow rate*, yang menghasilkan target yang pasti tanpa harus melakukan iterasi.

Suarez et al. (2004) mengembangkan metode superstruktur distribusi pengolahan air limbah dengan pendekatan matematik yaitu optimasi global. Hasilnya menunjukkan pendekatan ini sangat robust dan bermanfaat dalam perancangan jaringan.

Karrupiah dan Grossman (2005) melakukan sintesa superstruktur untuk mengintegrasikan sistem pemakaian air baku dan pengolahan air limbah dalam satu jaringan agar diperoleh pemakaian air baku dan kapasitas air limbah yang minimum. Pada tahun yang sama (Lovelady dan El-Halwagi, 2005) dikembangkan strategi proses integrasi untuk meminimalkan kebutuhan air dan kapasitas air limbah. Dalam penelitian ini dikembangkan konsep integrasi massa pada pabrik pulp dan kertas sampai strategi optimal operasional dan kontrolnya.

Ellina S. Pandebesie (2008) melakukan penelitian untuk meminimasi laju alir air limbah pada unit pengolahan menggunakan metode *water pinch* untuk industri amoniak dengan kontaminan NH_3 dan COD.

Teknologi pinch dikenalkan oleh Linnhoff dan Vredefeld untuk menggambarkan rangkain metode Termodinamika dasar dalam mendapatkan kondisi energi minimum pada sistem Heat Exchanger. Analisa pinch kemudian berkembang dan digunakan untuk proses industri yang lebih kompleks, diantaranya adalah : *Regional Energy analysis*, *Total Site Analysis*, *Network Pinch*, *Top Level Analysis*, *Combine Heat and Power Optimization*, *Water Pinch* dan *Hydrogen Pinch*.

(www.cheresources.com)

Pendekatan *pinch analysis* digunakan untuk menentukan kebutuhan air minimal. Kemudian analisis dapat dilakukan dengan membuat kurva komposit untuk visualisasi secara grafik ataupun melakukan perhitungan untuk membuat diagram *water cascade*. Penentuan titik pinch dapat dilakukan dengan cara konsentrasi outlet efluen ditetapkan pada tingkat tertentu, biasanya ditentukan untuk memenuhi standar baku mutu yang berlaku (konsentrasi outlet) dan dengan menetapkan *removal ratio* (R). Kemudian digambarkan kedalam kurva komposit. Kurva ini akan membentuk konvex di mana titik terendahnya adalah titik pinch. *Slope* garis operasi pengolahan efluen, ditarik dari konsentrasi outlet efluen, melalui titik pinchnya. Garis inilah yang merupakan garis operasi minimumnya.

Untuk kerja proses pengolahan efluen biasanya ditentukan dengan *removal ratio* (Smith 2005) sebagai berikut:

$$R = \frac{\text{Massa kontaminan yang dihilangkan (mass pick up)}}{\text{Massa kontaminan masuk}}$$

$$R = \frac{(mw_{in} \cdot C_{in} - mw_{out} \cdot C_{out})}{mw_{in} \cdot C_{in}}$$

Dimana :

- R = *removal ratio*
 mw_{in} = *mass flowrate* inlet (ton/jam)
 mw_{out} = *mass flowrate* outlet (ton/jam)
 mC_{in} = massa kontaminan masuk (kg/jam)
 C_{in} = konsentrasi kontaminan inlet (ppm)
 C_{out} = konsentrasi kontaminan outlet (ppm)

Laju alir kontaminan yang dihilangkan ($mw_{in} - mw_{out}$) sangat kecil dibandingkan laju alir inlet (mw_{in}), sehingga dapat diabaikan ($mw_{in} = mw_{out}$). Maka persamaan diatas menjadi :

$$R = \frac{(mw_{in} \cdot C_{in} - mw_{in} \cdot C_{out})}{mw_{in} \cdot C_{in}}$$

$$R = \frac{mw_{in} (C_{in} - C_{out})}{mw_{in} \cdot C_{in}}$$

$$R = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}}$$

Hubungan massa kontaminan yang dihilangkan (*mass pick up*), *mass flowrate* dan konsentrasi dinyatakan sebagai berikut :

$$\Delta mc = mw \cdot \Delta C$$

Dimana Δmc adalah *mass pick up* (kg/jam), mw adalah *mass flowrate* (ton/jam) dan ΔC adalah interval konsentrasi (ppm) yang diperoleh dari selisih konsentrasi masuk dan keluar unit pengolahan.

Pengolahan air limbah konvensional, direncanakan secara terpusat, di mana pada umumnya air limbah ditampung di sumur pengumpul, kemudian dialirkan ke unit pengolahan selanjutnya. Padahal tidak harus seluruh air limbah dialirkan ke unit pengolahan yang tidak mereduksi kontaminan tertentu yang akhirnya akan memperbesar beban pengolahan. Karena berbagai masalah di atas, maka sudah seharusnya industri memikirkan usaha-usaha yang dapat dilakukan untuk meminimasi energi, meminimasi kapasitas pengolahan dan pendistribusian pengolahan air limbah. Air limbah didistribusikan ke unit pengolahan yang sesuai untuk mereduksi kontaminan yang terkandung di dalamnya. Pada penelitian ini akan ditambahkan optimasi terhadap pendistribusian untuk meminimasi kapasitas pengolahan air limbah menggunakan *water pinch analysis* dan superstruktur pada industri pulp dan kertas, dimana kontaminan yang diteliti adalah BOD₅ dan TSS.

LINGO (*Linear Interactive and Global Optimizer*).

Lingo adalah suatu alat yang dirancang untuk membuat dan memecahkan persamaan linear, nonlinear integer optimasi dan model lebih cepat, lebih mudah dan lebih efisien. Lingo menyediakan paket lengkap terpadu yang mencakup bahasa yang kuat untuk mengekspresikan optimasi model, fitur yang lengkap untuk membuat dan mengedit masalah dan sebuah set cepat built-in solvers.

Keuntungan Utama LINGO :

1. Expressi Model yang Mudah

Lingo akan memotong waktu. Lingo digunakan untuk merumuskan permasalahan linear, nonlinier dan integer dengan cepat dan dalam bentuk yang sangat mudah dibaca. Bahasa permodelan LINGO memungkinkan untuk menyatakan model dalam cara yang mudah menggunakan *summations intuitif dan subscripted variables*.

2. Pilihan Data yang Tepat

Lingo membutuhkan waktu dan kerumitan dari pengelolaan data. Hal ini memungkinkan untuk membangun model yang tarik informasi langsung dari database dan spreadsheet. Demikian juga, keluaran Lingo dapat menjadi solusi tepat informasi database atau spreadsheet sehingga memudahkan untuk membuat laporan di aplikasi yang dikehendaki

3. Powerfull Solver

Lingo tersedia dengan sebuah set komprehensif yang cepat, *built-in* untuk solvers *Linear*, *Nonlinear* (cembung & nonconvex), kuadrat, konstrain kuadrat dan integer Optimasi. Lingo membaca formulasi dan secara otomatis memilih satu yang sesuai.

4. Model Interaktif

Dapat merancang dan membangun model dengan LINGO atau dapat menghubungi LINGO secara langsung dari aplikasi yang telah dibuat. Untuk mengembangkan model interaktif, Lingo menyediakan lingkungan yang lengkap untuk membangun pemodelan, memecahkan, dan menganalisis model. Untuk membuat *turn key solutions* Lingo datang dengan callable berbentuk DLL dan OLE yang dapat dipanggil dari aplikasi yang ditulis. Lingo juga dapat dipanggil langsung dari makro Excel atau aplikasi database.

5. Extensive Documentations and Help

Lingo menyediakan semua alat yang dibutuhkan untuk mempelajari secara mendalam dan berjalan cepat. Mendapatkan *user manual* Lingo (dalam bentuk cetak dan tersedia melalui Bantuan online), yang sepenuhnya menggambarkan perintah dan fitur dari program. Juga dilengkapi dengan versi super dan lebih besar adalah salinan Optimisasi Model dengan

Lingo, pemodelan text yang komprehensif mendiskusikan semua golongan linear, integer dan masalah optimasi nonlinear. Lingo juga dilengkapi dengan puluhan contoh nyata untuk dimodifikasi dan diperluas.

Industri Pulp dan kertas

Proses pembuatan kertas secara umum dapat dibagi menjadi tiga tahap, meliputi: proses pembuatan pulp, proses pembuatan kertas, dan proses penyempurnaan produk (*finishing*).

Limbah cair industri sangat beraneka ragam, tergantung dari jenis industri, bahan baku yang digunakan dan sistem operasinya. Karakteristik limbah cair dapat diklasifikasikan sebagai berikut :

Karakteristik fisik

Parameter yang termasuk dalam karakteristik fisik adalah warna, bau, solid dan temperatur. Karakteristik yang paling penting adalah kandungan solid yang berdampak negatif dari segi estetika dan kejernihan warna air. Adanya solid yang berlebihan menyebabkan air keruh, suspended solid dapat meningkatkan jumlah lumpur yang mengendap dan akan terjadi suatu kondisi anaerobik. Temperatur dapat mempengaruhi laju reaksi kimia sehingga mempengaruhi kehidupan dalam air.

Karakteristik kimia

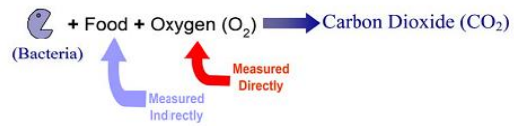
Karakteristik kimia dari air buangan mempunyai dampak yang kurang baik terhadap lingkungan. Adanya bahan – bahan organik terlarut akan menurunkan jumlah oksigen terlarut dalam air serta menimbulkan bau yang tidak sedap pada air. Bahan – bahan yang toksik akan mempengaruhi rantai makanan maupun kesehatan pada masyarakat. Kehadiran nutrisi dapat mengakibatkan eutrophication pada danau. Walaupun beberapa bahan kimia memerlukan pengujian khusus, banyak ditemukan pengklasifikasian atau jenis senyawa yang terdapat dalam air buangan.

Karakteristik biologi

Uji biologi limbah cair digunakan untuk mengetahui bakteri patogen. Informasi biologi diperlukan untuk menentukan derajat pengolahan limbah cair. Disamping juga untuk menaksir tingkat kekotoran air limbah sebelum dibuang ke badan air. Pembagian dari jenis mikroorganisme sangat bervariasi, disamping itu terdapat kecenderungan klasifikasi kedalam tumbuh – tumbuhan, binatang dan protista, sebagai contohnya adalah fungi, algae, protozoa, porifera, crustaceae dan cacing.

1. BOD (*Biological Oxygen Demand*)

Sebuah standart test untuk mengukur tingkat (rate) penguraian materi organik (memerlukan oxygen) oleh mikroba. Pengukuran dalam gelap pada 20 C untuk 5 hari, didefinisikan sebagai BOD₅.

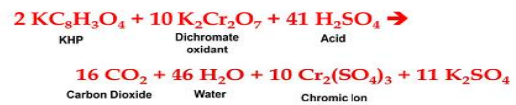


Food - Organic material (carbon), exerts carbonaceous oxygen demand (CBOD)

2. COD (Chemical Oxygen Demand)

Jumlah oksidan-oksidan yang bereaksi dalam sebuah contoh air. Jumlah oksigen yang dikonsumsi diekspresikan dalam oxygen equivalent: mg/L dari O₂.

COD Reaction



3. TSS (Total Suspended Solid)

TSS adalah materi padat seperti pasir, lumpur, tanah maupun logam berat yang tersuspensi didaerah perairan. TSS merupakan salah satu parameter biofisik perairan yang dinamikanya mencerminkan dinamika perubahan yang terjadi di daratan dan perairan.

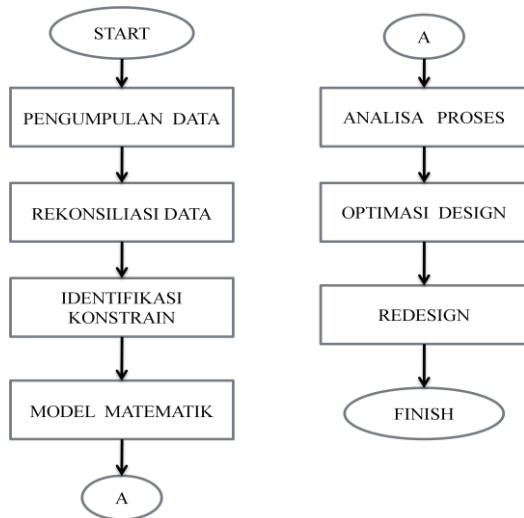
Berdasarkan Surat Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.112 tahun 2003 tentang baku mutu air limbah domestik.

Tabel 2.1 Baku Mutu Air Limbah Domestik

Parameter	Kadar Maksimum	Satuan
BOD ₅	100	mg/l
PH	6-9	-
TSS	100	mg/l

Tabel 2.1 menunjukkan konsentrasi BOD₅ dan TSS yang dapat dibuang ke lingkungan memiliki nilai konsentrasi maksimum 100 mg/l. Dengan densitas (ρ) air limbah 1 g/mL, maka konsentrasi BOD₅ dan TSS dapat dikonversi menjadi 100 ppm.

3. Metodologi



Pengumpulan Data dan Identifikasi Konstrai

Pengumpulan data sangat penting sehubungan dengan kualitas data, karena hasil akhir penelitian dipengaruhi oleh kualitas data. Karena itu, sebelum data dapat digunakan, perlu dilakukan rekonsiliasi data. Rekonsiliasi data adalah pemilihan data yang akan dipakai dalam analisis. Data yang perlu dikumpulkan adalah seluruh unit dan jaringan pengolahan air limbah, dapat berupa data primer dan data sekunder. Data primer dikumpulkan dengan cara melakukan tinjauan langsung ke lapangan/pabrik dan melakukan wawancara terhadap karyawan/petugas, untuk menemukan masalah-masalah yang ada. Data sekunder dikumpulkan dari hasil pencatatan/arsip pabrik yang telah dioperasikan.

Data yang diperlukan antara lain:

- Laju alir masing-masing aliran
- Konsentrasi kontaminan masing-masing aliran.
- Identifikasi konstrain, berapa konsentrasi kontaminan maksimum yang boleh masuk unit pengolahan, dimana konsentrasi ini disesuaikan dengan efisiensi pengolahan pengolahan masing-masing unit pengolahan. Untuk instalasi pengolahan air limbah akan ditentukan parameter dominan, dalam penelitian ini kontaminan yang dipakai adalah BOD dan TSS
- Diagram alir proses pengolahan air limbah

Pembuatan *flow sheet* dan Neraca Massa

Dari hasil pengumpulan data, akan dibuat *flowsheet* dan neraca masa kondisi eksisting. Neraca massa harus divalidasi atau buat neraca masa baru jika diperlukan.

Analisis Kapasitas Pengolahan Air Limbah Minimal dengan *Water Pinch*

Pendekatan *water pinch analysis* digunakan untuk menentukan kapasitas

pengolahan air limbah minimal. Kemudian analisis dapat dilakukan dengan membuat kurva komposit untuk visualisasi secara grafik.

Penentuan titik pinch dapat dilakukan dengan cara konsentrasi outlet efluen ditetapkan pada tingkat tertentu, ditentukan untuk memenuhi standar baku mutu yang berlaku (konsentrasi outlet) dan dengan menetapkan *removal ratio* (R). Kemudian digambarkan kedalam kurva komposit. Kurva ini akan membentuk konvex di mana titik terendahnya adalah titik pinch. Slope garis operasi pengolahan efluen, ditarik dari konsentrasi outlet efluen, melalui titik pinchnya. Garis inilah yang merupakan garis operasi minimumnya.

Untuk kerja proses pengolahan efluen biasanya ditentukan dengan *removal ratio* (Smith 2005) sebagai berikut:

$$R = \frac{\text{Massa kontaminan yang dihilangkan (mass pick up)}}{\text{Massa kontaminan masuk}}$$

$$R = \frac{\Delta mc}{mc_{in}}$$

$$R = \frac{(mw_{in} \cdot C_{in} - mw_{out} \cdot C_{out})}{mw_{in} \cdot C_{in}}$$

Dimana :

R = *removal ratio*

mw_{in} = *mass flowrate* inlet (ton/jam)

mw_{out} = *mass flowrate* outlet (ton/jam)

mc_{in} = massa kontaminan masuk (kg/jam)

C_{in} = konsentrasi kontaminan inlet (ppm)

C_{out} = konsentrasi kontaminan outlet (ppm)

Laju alir kontaminan yang dihilangkan ($mw_{in} - mw_{out}$) sangat kecil dibandingkan laju alir inlet (mw_{in}), sehingga dapat diabaikan ($mw_{in} = mw_{out}$). Maka persamaan diatas menjadi :

$$R = \frac{(mw_{in} \cdot C_{in} - mw_{in} \cdot C_{out})}{mw_{in} \cdot C_{in}}$$

$$R = \frac{mw_{in} (C_{in} - C_{out})}{mw_{in} \cdot C_{in}}$$

$$R = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}}$$

Hubungan massa kontaminan yang dihilangkan (*mass pick up*), *mass flowrate* dan konsentrasi dinyatakan sebagai berikut :

$$\Delta mc = mw \cdot \Delta C$$

Dimana Δmc adalah *mass pick up* (kg/jam), mw adalah *mass flowrate* (ton/jam) dan ΔC adalah interval konsentrasi (ppm) yang diperoleh dari selisih konsentrasi masuk dan keluar unit pengolahan.

Optimasi untuk Meminimasi Kapasitas Pengolahan Air Limbah dengan Metode *Superstructure*

Analisis dilakukan dengan membuat jaringan instalasi unit pengolahan air limbah PT. KERTAS LECES (Persero) menjadi satu kesatuan. Dari alternatif struktur yang diperoleh

dilakukan optimasi dengan model yang telah divalidasi dengan data eksisting. Optimasi akan dilakukan dengan langkah-langkah sebagai berikut:

1. Menentukan *objective function*: meminimasi kapasitas pengolahan air limbah yang akan diolah
2. Menentukan Konstrain
3. Melakukan optimasi dengan menggunakan model matematika pada program LINGO 8.

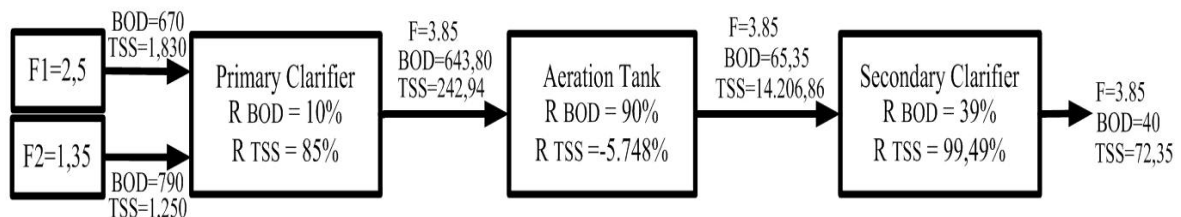
Perancangan Kembali (Redesign)

Jika ingin mendapatkan hasil reduksi kapasitas pengolahan air limbah yang signifikan, maka kemungkinan adanya pemisahan ataupun pencampuran, sehingga diperlukan perancangan kembali.

4. Hasil dan Pembahasan

Kondisi Eksisting Instalasi Unit Pengolahan Air Limbah PT. KERTAS LECES (Persero).

Penelitian ini dilakukan pada instalasi unit pengolahan air limbah PT. KERTAS LECES (Persero). Adapun kondisi eksistingnya sebagai berikut:



Gambar 4.1 Diagram Alir Instalasi Unit Pengolahan Air Limbah PT. KERTAS LECES (Persero).

Seperti terlihat pada gambar 4.1, desain pada kondisi eksisting instalasi unit pengolahan air limbah PT. KERTAS LECES (Persero) terdiri dari 2 aliran sumber limbah dengan 3 unit pengolahan. Masing-masing aliran mengandung 2 kontaminan yaitu BOD (*Biological Oxygen Demand*) dan TSS (*Total Suspended Solid*). Aliran pertama (F1) sebesar 2,5 ton/jam mengandung BOD sebesar 670 ppm dan TSS sebesar 1.830 ppm. Sedangkan aliran kedua (F2) sebesar 1,35 ton/jam mengandung BOD sebesar 790 ppm dan TSS sebesar 1.250 ppm. Sehingga, seperti terlihat pada tabel 4.1, total aliran masuk unit pengolahan sebesar 3,85 ton/jam.

Tabel 4.1 Sumber Air Limbah

Sumber Limbah	BOD (ppm)	TSS (ppm)	Laju Alir (ton/jam)
F1	670	1.830	2,5
F2	790	1.250	1,35
Total			3,85

Unit pengolahan yang menjadi objek penelitian ada 3 dimana semua unit pengolahan tersebut tersusun secara seri yaitu *Primary Clarifier*, *Aeration Tank* dan *Secondary Clarifier*. *Primary Clarifier* memiliki fungsi

utama untuk menurunkan kadar TSS sebelum semua aliran limbah diproses di *Aeration Tank*. *Aeration Tank* memiliki fungsi utama untuk menurunkan kadar BOD akibat aktivitas mikroorganisme yang dapat menyebabkan meningkatkan kadar TSS. Sedangkan *Secondary Clarifier* digunakan untuk menurunkan kadar TSS akibat terjadi peningkatan kadar TSS setelah aliran limbah keluar dari *Aeration Tank*.

Tabel 4.2 Kondisi Eksisting Unit Pengolahan

Unit Pengolahan	kontaminan	Cin (ppm)	Cout (ppm)
Primary Clarifier	BOD	712,0779	643,80
	TSS	1626,623	242,94
Aeration Tank	BOD	643,80	65,35
	TSS	242,94	14.206,86
Secondary Clarifier	BOD	65,35	40
	TSS	14.206,86	72,35

Tabel 4.2 menyatakan kondisi eksisting unit pengolahan yang dilihat pada konsentrasi kontaminan masuk dan keluar unit. Melalui kondisi eksisting unit pengolahan seperti pada tabel 4.2, dapat ditentukan *Removal ratio (R)* yang dapat digunakan sebagai patokan

performance alat. Selain itu, konsentrasi kontaminan (TSS maupun BOD) masuk unit pengolahan yang didapat dari data eksisting dapat digunakan sebagai batasan konsentrasi maksimum masuk peralatan pada analisa.

Tabel 4.3 Karakteristik Unit Pengolahan

Unit Pengolahan	Removal Ratio (R)	
	BOD	TSS
Primary Clarifier	0,1	0,85
Aeration Tank	0,9	-57,48*
Secondary Clarifier	0,39	0,9949

**gain ratio*= jumlah TSS mengalami kenaikan

Tabel 4.3 menunjukkan karakteristik Unit pengolahan yang ditinjau dari kemampuan unit untuk menghilangkan kontaminan yaitu berdasarkan *Removal ratio (R)*.

$$R = \frac{\text{Massa kontaminan yang dihilangkan (mass pick up)}}{\text{Massa kontaminan masuk}}$$

$$R = \frac{\Delta mc}{mc_{in}}$$

$$R = \frac{(mw_{in} \cdot C_{in} - mw_{out} \cdot C_{out})}{mw_{in} \cdot C_{in}}$$

Dimana :

R = *removal ratio*
 $m_{w_{in}}$ = *mass flowrate* inlet (ton/jam)
 $m_{w_{out}}$ = *mass flowrate* outlet (ton/jam)
 $m_{C_{in}}$ = massa kontaminan masuk (kg/jam)
 C_{in} = konsentrasi kontaminan inlet (ppm)
 C_{out} = konsentrasi kontaminan outlet (ppm)

Laju alir kontaminan yang dihilangkan ($m_{w_{in}} - m_{w_{out}}$) sangat kecil dibandingkan laju alir inlet ($m_{w_{in}}$), sehingga dapat diabaikan ($m_{w_{in}} = m_{w_{out}}$). Maka persamaan diatas menjadi:

$$R = \frac{(m_{w_{in}} \cdot C_{in} - m_{w_{in}} \cdot C_{out})}{m_{w_{in}} \cdot C_{in}}$$

$$R = \frac{m_{w_{in}} (C_{in} - C_{out})}{m_{w_{in}} \cdot C_{in}}$$

$$R = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}}$$

Hubungan massa kontaminan yang dihilangkan (*mass pick up*), *mass flowrate* dan konsentrasi dinyatakan sebagai berikut :

$$\Delta mc = mw \cdot \Delta C$$

Dimana Δmc adalah *mass pick up* (kg/jam), mw adalah *mass flowrate* (ton/jam) dan ΔC adalah interval konsentrasi (ppm) yang diperoleh dari selisih konsentrasi masuk dan keluar unit pengolahan.

Setelah melalui serangkaian unit pengolahan, konsentrasi kontaminan TSS dan BOD hasil pengolahan yang dapat dibuang ke badan air (C_{out}) harus memenuhi standar baku mutu air limbah, dimana untuk parameter TSS dan BOD ditetapkan sebesar 100 ppm sesuai dengan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.112 Tahun 2003 Tentang Baku Mutu Air Limbah Domestik. Pada penelitian ini, air limbah mengalami pemisahan ataupun pencampuran. Air limbah yang harus masuk ke dalam unit pengolahan akan dicampur terlebih dahulu. Jika ada aliran air limbah yang sebagian masuk ke unit pengolahan dan sebagian dapat dialirkan langsung tanpa melalui pengolahan air limbah, maka pada aliran tersebut akan terjadi pemisahan. Kemudian pada titik akhir sebelum air limbah dibuang ke badan air, akan dilakukan pencampuran kembali.

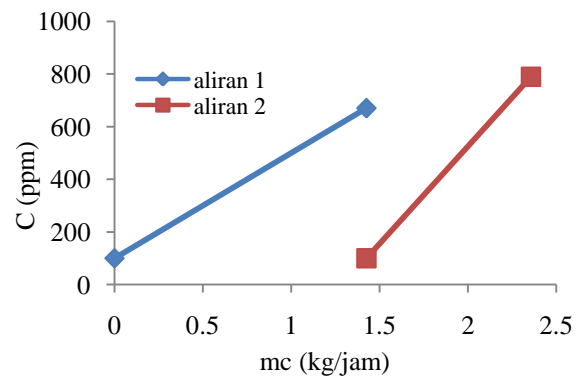
Penentuan Laju Alir Minimum dengan Water Pinch Analysis

Langkah awal penentuan laju alir minimum dengan *Water Pinch Analysis* adalah menghitung *mass pick up* dari masing-masing kontaminan (mc) terlebih dahulu dengan persamaan $\Delta mc = mw \times \Delta C$. Dimana Δmc adalah massa kontaminan yang dihilangkan (*mass pick up*), (ton/jam), mw merupakan laju alir (*mass flowrate*), (ton/jam) dan ΔC merupakan interval konsentrasi (ppm) dimana merupakan selisih konsentrasi input dan konsentrasi output yang diijinkan untuk dibuang ke lingkungan berdasarkan Baku Mutu Air Limbah Domestik.

Tabel 4.4 Aliran efluen individual BOD

Aliran	mw (ton/jam)	Cin (ppm)	Cout (ppm)	ΔC (ppm)	Δmc (kg/jam)	mc pada kurva (kg/jam)
1	2,5	670	100	570	1,425	0 1,425
2	1,35	790	100	690	0,932	1,425 2,357

Tabel 4.4 menunjukkan aliran efluen individual BOD untuk menentukan *mass pick up* untuk masing-masing aliran. Langkah selanjutnya adalah penentuan titik mc untuk pembuatan kurva aliran efluen. Titik awal mc untuk aliran pertama pada kurva dapat ditentukan dengan banyaknya BOD awal yang dihilangkan (mula-mula 0 kg/jam), dan titik akhir adalah banyaknya BOD total yang bisa dihilangkan (1,425 kg/jam). Sedangkan untuk aliran kedua, titik awal ditentukan dengan kondisi akhir banyaknya BOD pada aliran pertama (1,425 kg/jam) dan titik akhir adalah banyaknya BOD total yang bisa dihilangkan pada aliran pertama dan kedua sekaligus (2,357 kg/jam)



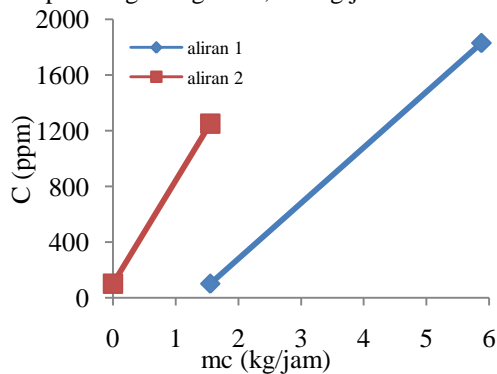
Gambar 4.2 Kurva aliran efluen individual BOD

Gambar 4.2 memperlihatkan kurva aliran efluen individual BOD untuk aliran 1 dan 2 dimana cara pembacaan masing-masing aliran adalah dari arah kanan atas ke kiri bawah. Untuk aliran pertama, pada konsentrasi 670 ppm terdapat target 1,425 kg/jam BOD yang akan dihilangkan. Sesuai Baku Mutu Air Limbah Domestik, Konsentrasi limbah diturunkan hingga 100 ppm dengan target *removal* BOD tercapai (BOD 0 kg/jam). Sedangkan untuk aliran kedua, konsentrasi awal 790 ppm dengan target 0,932 kg/jam BOD yang akan dihilangkan. Konsentrasi diturunkan hingga 100 ppm dengan batas target *removal* BOD pada aliran kedua yaitu 1,425 kg/jam.

Tabel 4.5 Aliran efluen individual TSS

Aliran	mw (ton/jam)	Cin (ppm)	Cout (ppm)	ΔC (ppm)	Δmc (kg/jam)	mc pada kurva (kg/jam)
1	2,5	1.830	100	1.730	4,325	1,553
						5,878
2	1,35	1.250	100	1.150	1,553	0
						1,553

Tabel 4.5 menunjukkan aliran efluen individual TSS untuk menentukan *mass pick up* untuk masing-masing aliran. Langkah selanjutnya adalah penentuan titik mc untuk pembuatan kurva aliran efluen. Berbeda dengan kurva aliran efluen BOD, untuk kurva aliran efluen TSS dimulai dengan aliran kedua. Titik awal mc untuk aliran kedua pada kurva dapat ditentukan dengan banyaknya TSS awal yang dihilangkan (mula-mula 0 kg/jam), dan titik akhir adalah banyaknya TSS total yang bisa dihilangkan (1,553 kg/jam). Sedangkan untuk aliran pertama, titik awal ditentukan dengan kondisi akhir banyaknya TSS pada aliran kedua (1,553 kg/jam) dan titik akhir adalah banyaknya TSS total yang bisa dihilangkan pada aliran pertama dan kedua sekaligus (5,878 kg/jam) atau mampu menghilangkan 4,325 kg/jam TSS



Gambar 4.3 Kurva aliran efluen individual TSS

Gambar 4.3 memperlihatkan kurva aliran efluen TSS untuk aliran 1 dan 2 dimana cara pembacaan masing-masing aliran adalah dari arah kanan atas ke kiri bawah. Untuk aliran kedua, pada konsentrasi 1.250 ppm terdapat target 1,553 kg/jam TSS yang akan dihilangkan. Sesuai Baku Mutu Air Limbah Domestik, Konsentrasi limbah diturunkan hingga 100 ppm dengan target *removal* TSS tercapai (TSS 0 kg/jam). Sedangkan untuk aliran pertama, konsentrasi awal 1.830 ppm dengan target 4,325 kg/jam TSS yang akan dihilangkan. Konsentrasi diturunkan hingga 100 ppm dengan batas target *removal* TSS pada aliran kedua yaitu 1,553 kg/jam.

Dari kurva aliran efluen individual, 2 kontaminan tersebut, dapat ditentukan interval

konsentrasi untuk membuat kurva kompositnya. *Slope* masing-masing interval konsentrasi tersebut juga diperhitungkan yang dihitung dari kumulatif laju alir pada interval konsentrasi yang ditentukan berdasarkan konsentrasi masuk kontaminan BOD dan TSS. Pada sistem pengolahan limbah ini, terdapat 2 data konsentrasi kontaminan untuk 2 aliran dan 1 standart konsentrasi keluaran berdasarkan Baku Mutu Air Limbah Domestik. Sehingga dapat dibuat 3 titik interval konsentrasi untuk menentukan mc, slope dan mc kumulatif. Slope didapat dari $1/mw$, mc didapatkan dari mw dikalikan dengan interval konsentrasi dengan konsentrasi lebih kecil di atasnya, sedangkan mc kumulatif didapatkan dari akumulasi mc mulai dari interval interval di atasnya.

Tabel 4.6 Interval kurva komposit BOD

interval	mw (ton/jam)	mc (kg/jam)	slope	mc kumulatif
100	0	0	-	0
670	3,85	2,19	0,26	2,19
790	1,35	0,162	0,74	2,36

Tabel 4.6 menunjukkan 3 interval konsentrasi yang sudah diurutkan dimana 100 ppm didapat dari Baku Mutu Air Limbah Domestik untuk konsentrasi BOD, 670 ppm dari Cin BOD aliran pertama dan 790 dari Cin BOD aliran kedua. Kemudian mc = 2,19 kg/jam didapatkan dari mw dikalikan interval konsentrasi 100-670 ppm yang nantinya akan digunakan untuk menghitung mc kumulatif. Demikian juga untuk mc = 0,162 kg/jam, didapatkan dari mw dikalikan dengan interval konsentrasi 670-790 ppm. Kemudian mc kumulatifnya didapatkan dari total mc yang didapat dan mc kumulatif sebelumnya. Perhitungan ini juga berlaku untuk interval kurva komposit TSS yang ditunjukkan pada tabel 4.7.

Tabel 4.7 Interval kurva komposit TSS

interval	mw (ton/jam)	mc (kg/jam)	slope	mc kumulatif
100	0	0	-	0
1.250	3,85	4,43	0,26	4,43
1.830	1,35	0,78	0,74	5,21

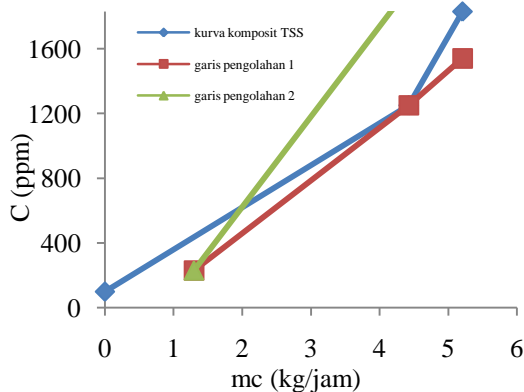
Kemudian dari hasil perhitungan dibuat kurva kompositnya. Pada multi proses dapat ditemukan beberapa garis pengolahan. Hal ini terjadi karena keterbatasan efisiensi (*removal ratio*) masing-masing unit pengolahan. Jika konsentrasi efluen suatu unit pengolahan masih diatas baku mutu efluen air limbah, maka masih diperlukan unit pengolahan lanjutan,

begitu seterusnya sampai standar baku mutu dapat dicapai. Setiap garis pengolahan dibuat perbagian yang merupakan garis singgung pada titik terendah masing-masing bagian tersebut yang tidak boleh memotong kurva komposit. Untuk memperoleh laju alir minimum, garis singgung dibuat securam mungkin. Garis pengolahan secara keseluruhan jika digabungkan tidak boleh memotong kurva komposit.

Pendekatan grafis pada pentargetan laju alir air limbah minimum dapat dikembangkan menjadi kurva komposit multi unit pengolahan. Masing-masing garis pengolahan mewakili besaran pengolahan yang dapat dilakukan satu unit pengolahan. Dalam merancang aliran pada pembacaan kurva komposit mengikuti aturan Wang dan Smith dimana:

1. Aliran diatas titik pinch diolah semua
2. Aliran pada titik pinch diolah sebagian
3. Aliran dibawah titik pinch tidak diolah

Kurva komposit yang dijadikan acuan dalam mendistribusikan aliran untuk mendapatkan desain pengolahan air limbah adalah kurva komposit BOD, karena konsentrasi BOD selalu turun disetiap *unit treatment* terutama di *Aeration Tank*. Sedangkan kurva komposit TSS konsentrasi TSS naik turun. Dalam penelitian ini, unit pengolahan yang didesain untuk menurunkan kandungan TSS adalah *Primary Clarifier* dan *Secondary Clarifier*. Sedangkan untuk menurunkan kandungan BOD adalah *Aeration Tank*. Kurva komposit untuk masing-masing kontaminan dapat dilihat pada gambar 4.4 dan 4.5.



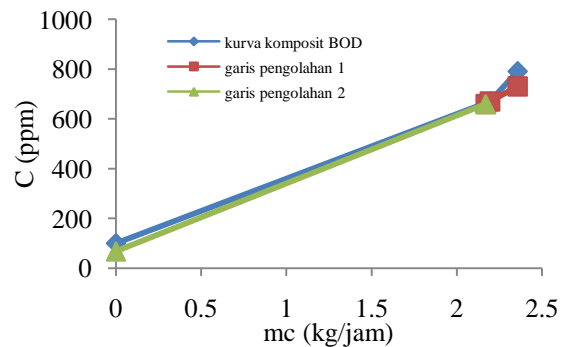
Gambar 4.4 Kurva komposit TSS

Pembacaan Gambar 4.4 untuk masing-masing kurva dilakukan mulai dari kanan atas hingga kiri bawah. Untuk kurva komposit TSS, titik awal dimulai dari 5,21 kg/jam yang merupakan mc kumulatif TSS pada interval konsentrasi 1.830 ppm. Kemudian dilanjutkan ke 4,43 kg/jam yang merupakan mc kumulatif TSS pada interval konsentrasi 1.250 ppm. Titik kurva komposit TSS berakhir pada mc 0 kg/jam dengan

konsentrasi sesuai Baku Mutu Air Limbah Domestik.

Dari kurva komposit tersebut, dapat ditentukan titik pinch yaitu titik terendah kondisi konvex kurva yang terletak pada titik $mc = 4,43$ kg/jam dan konsentrasi TSS = 1.250 ppm. Langkah selanjutnya adalah membuat garis pengolahan. Garis pengolahan ditarik pada titik terendah bagian pertama, ditarik sampai konsentrasi yang dapat dicapai unit pengolahan, seperti yang dapat dilihat pada garis pengolahan I.

Pada kurva komposit TSS seperti pada gambar 4.4, konsentrasi masuk *Primary Clarifier* sebesar 1.567,67 ppm, jika *removal ratio* 0,85 maka konsentrasi keluarnya sebesar 234,13 ppm dan laju alir sebesar 2,98 ton/jam atau dapat mereduksi laju alir sebesar 1,02 ton/jam (22,59%) dari laju alir sebesar 3,85 ton/jam. Dikarenakan fungsi utama *Primary Clarifier* sebagai sedimentasi TSS maka kapasitas pengolahan yang diperoleh dari kurva komposit TSS dipilih sebagai kapasitas pengolahan *Primary Clarifier*. Sedangkan konsentrasi BOD masuk sebesar 724,27 ppm, *removal rasionya* 0,1 maka konsentrasi keluarnya sebesar 654,82 ppm. Untuk garis pengolahan II karena konsentrasi TSS naik dan memotong kurva komposit sehingga analisa *water pinch* untuk menentukan kapasitas pengolahan *Aeration Tank* dan *Secondary Clarifier* tidak dapat ditentukan.

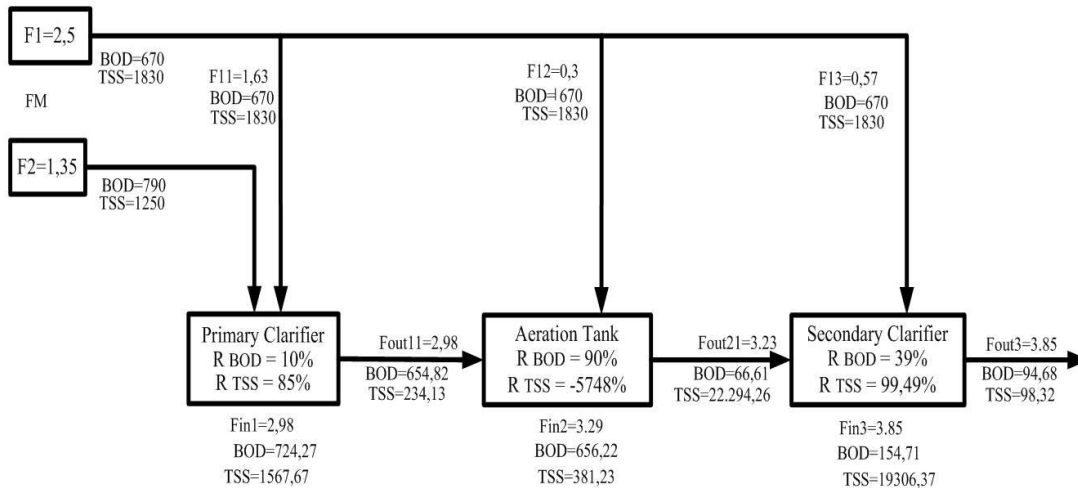


Gambar 4.5 Kurva komposit BOD

Sedangkan untuk kapasitas pengolahan *Aeration Tank* diperoleh dari kurva komposit BOD seperti pada gambar 4.5. Hal ini dikarenakan fungsi utama *Aeration Tank* untuk menurunkan konsentrasi BOD yang diakibatkan oleh aktivitas mikroorganisme sehingga menaikkan konsentrasi TSS. Dimana konsentrasi masuk BOD sebesar 656,22 ppm dengan *removal rasionya* 0,9 maka konsentrasi keluarnya sebesar 66,61 ppm. Sedangkan konsentrasi masuk TSS sebesar 381,23 ppm dengan *gain ratio* 58,48 sehingga menaikkan konsentrasi TSS menjadi 22.294,26 ppm dengan laju alir sebesar 3,29 ton/jam atau dapat mereduksi laju alir sebesar 0,56 ton/jam (14,45%) dari laju alir

sebesar 3,85 ton/jam. Dalam menentukan kapasitas pengolahan *Secondary Clarifier* seharusnya diperoleh dari kurva komposit TSS. Dan dikarenakan kurva komposit TSS tidak bisa digunakan dan dengan mempertimbangkan besarnya konsentrasi efluen kontaminan BOD dan TSS dari hasil pengolahan *Aeration Tank*, maka total laju alir sebesar 3.85 ton/jam dari hasil pengolahan *Aeration Tank* dan *splitting* semua diolah pada *Secondary Clarifier* dengan konsentrasi masuk BOD 154,71 ppm dan TSS 19.306,37 ppm dengan masing masing efisiensi sebesar 0,39 dan 0,9949 sehingga diperoleh konsentrasi keluar BOD sebesar 94,68 ppm dan TSS sebesar 98,32 ppm.

Sebenarnya laju alir masih dapat diminimasi sampai batas konsentrasi efluen yang sesuai dengan konsentrasi baku mutu lingkungan yakni 100 ppm kedua-duanya. Kesulitan dari metode *water pinch analysis* ini adalah diperlukan *trial and error* untuk menghasilkan laju alir yang optimal. Desain yang diperoleh dari *water pinch analysis* sebagai berikut:



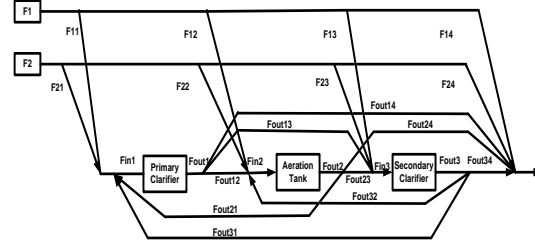
Gambar 4.6 Desain berdasarkan water pinch analysis

Dimana :

- F1 dan F2 = aliran limbah masuk (ton/jam)
- F11, F12, F13 = pembagian aliran dari stream 1 masuk Unit I, II, III (ton/jam)
- Fin1, Fin2, Fin3 = flowrate total masuk Unit I, II, III (kg/jam)
- Fout1, Fout2, Fout3 = flowrate total keluar Unit I, II, III (kg/jam)
- BOD dan TSS = konsentrasi kontaminan (ppm)

Penentuan Kapasitas Minimum dengan Metode superstruktur

Berdasarkan data-data sumber air limbah yang ada pada table 4.1, dibuat rancangan Superstruktur yaitu sebuah rancangan yang dibuat berdasarkan segala kemungkinan distribusi aliran ke semua unit pengolahan limbah dengan tetap mengacu pada konsentrasi keluaran yang harus disesuaikan dengan baku mutu lingkungan. *Software* yang digunakan adalah LINGO 8.



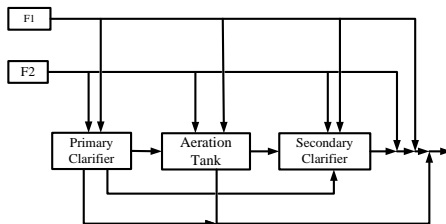
Gambar 4.7 Semua kemungkinan metode superstruktur

Semua kemungkinan distribusi aliran ke semua unit pengolahan limbah yang bisa dilakukan :

1. Aliran Flowrate 1 (F1) : Masuk Unit 1, masuk Unit 2, masuk Unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.
2. Aliran Flowrate 2 (F2) : Masuk Unit 1, masuk Unit 2, masuk Unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.
3. Aliran keluar Unit 1 : masuk Unit 2, masuk Unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.
4. Aliran keluar Unit 2 : masuk Unit 3 dan, di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total dan masuk kembali ke Unit 1.

- Aliran keluar Unit 3 : di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total, masuk kembali ke Unit 1 dan masuk kembali ke Unit 2.

Penentuan kapasitas minimum dengan metode Superstruktur berdasarkan model matematik berupa neraca massa pada sistem pengolahan. Neraca massa yang digunakan adalah neraca massa total aliran dan neraca massa komponen kontaminan, BOD dan TSS. Dalam pembuatan model matematik pada *software* LINGO 8, dipertimbangkan ketetapan untuk masing-masing peralatan berdasarkan *removal ratio* (R) yang akhirnya akan menentukan konsentrasi kontaminan keluar peralatan. Hal yang sangat penting untuk diperhatikan adalah penentuan konstrain berupa konsentrasi maksimum kontaminan boleh masuk peralatan dan konsentrasi maksimum kontaminan yang boleh dibuang ke lingkungan. Dengan data input pada tabel 4.1, maka kondisi minimum kapasitas pengolahan pada unit *Primary Clarifier*, *Aeration Tank* dan *Secondary Clarifier* dapat ditentukan. Penentuan kapasitas minimum menggunakan metode Superstruktur pada penelitian ini menggunakan asumsi tanpa *recycle* sehingga semua kemungkinan yang dapat dilakukan adalah :



Gambar 4.8 Semua kemungkinan metode superstruktur tanpa *recycle*

Semua kemungkinan distribusi aliran ke semua unit pengolahan limbah tanpa *recycle* :

- Aliran Flowrate 1 (F1) : Masuk Unit 1, masuk Unit 2, masuk Unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.
- Aliran Flowrate 2 (F2) : Masuk Unit 1, masuk Unit 2, masuk Unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.
- Aliran keluar Unit 1 : masuk Unit 2, masuk Unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.
- Aliran keluar Unit 2 : masuk Unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.
- Aliran keluar Unit 3 : di bercampur dengan aliran keluar total seluruhnya.

Kondisi Minimum Kapasitas Pengolahan

$$Fin1 + Fin2 + Fin3 \leq 11,55$$

Dimana $Fin1$ adalah semua aliran masuk unit 1 (*Primary Clarifier*), $Fin2$ adalah semua

aliran masuk unit 2 (*Aeration Tank*) dan $Fin3$ adalah semua aliran masuk unit 3 (*Secondary Clarifier*). Sedangkan 11,55 merupakan kapasitas maksimum yang bisa dicapai semua unit (3 unit) yang diambil dari kondisi eksisting instalasi unit pengolahan.

Neraca Massa Total

$$Fm = F1 + F2$$

Fm adalah aliran masuk total yang terdiri dari 2 aliran masuk yaitu $F1$ dan $F2$.

$$F1 = F11 + F12 + F13 + F14$$

$F1$ adalah aliran masuk *flowrate* 1 yang memiliki 4 kemungkinan pembagian aliran yaitu Masuk Unit 1, masuk Unit 2, masuk Unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.

$$F2 = F21 + F22 + F23 + F24$$

$F2$ adalah aliran masuk *flowrate* 2 yang memiliki 4 kemungkinan pembagian aliran yaitu Masuk Unit I, masuk Unit II, masuk Unit III dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.

$$Fin1 = F11 + F21$$

$Fin1$ adalah aliran masuk unit 1 (*Primary Clarifier*) dimana kemungkinan alirannya berasal dari *flowrate* 1 dan 2.

$$Fin2 = F12 + F22 + Fout11$$

$Fin2$ adalah aliran masuk unit 2 (*Aeration Tank*) dimana kemungkinan alirannya berasal dari *flowrate* 1, 2 dan output dari unit pertama.

$$Fin3 = F13 + F23 + Fout12 + Fout21$$

$Fin3$ adalah aliran masuk unit 3 (*Secondary Clarifier*) dimana kemungkinan alirannya berasal dari *flowrate* 1, 2, output dari unit pertama dan output dari unit kedua.

$$Fout1 = Fin1 = F11 + F21$$

Kondisi *steady state*, *flowrate* masuk dan keluar unit 1 (*Primary Clarifier*) sama dimana *flowrate* kontaminan yang dihilangkan sangat kecil dibandingkan dengan *flowrate* total sehingga *flowrate* kontaminan yang dihilangkan dapat diabaikan.

$$Fout2 = Fin2 = F12 + F22 + Fout11$$

Kondisi *steady state*, *flowrate* masuk dan keluar unit 2 (*Aeration Tank*) sama dimana *flowrate* kontaminan yang dihilangkan sangat kecil dibandingkan dengan *flowrate* total sehingga *flowrate* kontaminan yang dihilangkan dapat diabaikan.

$$Fout3 = Fin3 = F13 + F23 + Fout12 + Fout21$$

Kondisi *steady state*, *flowrate* masuk dan keluar unit 3 (*Secondary Clarifier*) sama dimana

flowrate kontaminan yang dihilangkan sangat kecil dibandingkan dengan *flowrate* total sehingga *flowrate* kontaminan yang dihilangkan dapat diabaikan.

$$F_{out1} = F_{out11} + F_{out12} + F_{out13}$$

F_{out1} adalah aliran keluar unit 1 dengan kemungkinan aliran masuk unit 2, masuk unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.

$$F_{out2} = F_{out21} + F_{out22}$$

F_{out2} adalah aliran keluar unit 1 dengan kemungkinan aliran masuk unit 3 dan di *by pass* bercampur dengan aliran keluar total.

$$F_k = F_m = F_1 + F_2$$

Kondisi *steady state*, *flowrate* masuk total (F_m) sama dengan *flowrate* keluar total (F_k) dimana *flowrate* kontaminan yang dihilangkan sangat kecil dibandingkan dengan *flowrate* total sehingga *flowrate* kontaminan yang dihilangkan dapat diabaikan.

Neraca Massa Komponen Kontaminan

Neraca Massa Komponen a (BOD)

$$(F_{in1} \times C_{aF_{in1}}) = (F_{11} \times C_{aF1}) + (F_{21} \times C_{aF2})$$

$C_{aF_{in1}}$ adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* input unit 1, C_{aF1} adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* 1 sedangkan C_{aF2} adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* 2.

$$(F_{in2} \times C_{aF_{in2}}) = (F_{12} \times C_{aF1}) + (F_{22} \times C_{aF2}) + (F_{out11} \times C_{aF_{out1}})$$

$C_{aF_{in2}}$ adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* input unit 2, C_{aF1} adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* 1, C_{aF2} adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* 2 sedangkan $C_{aF_{out1}}$ adalah konsentrasi BOD keluar dari unit 1.

$$(F_{in3} \times C_{aF_{in3}}) = (F_{13} \times C_{aF1}) + (F_{23} \times C_{aF2}) + (F_{out12} \times C_{aF_{out1}}) + (F_{out21} \times C_{aF_{out2}})$$

$C_{aF_{in3}}$ adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* input unit 3, C_{aF1} adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* 1, C_{aF2} adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* 2, $C_{aF_{out1}}$ adalah konsentrasi BOD keluar dari unit 1 sedangkan $C_{aF_{out2}}$ adalah konsentrasi BOD keluar dari unit 2.

$$(F_k \times C_{aF_k}) = (F_{out13} \times C_{aF_{out1}}) + (F_{out22} \times C_{aF_{out2}}) + (F_{out3} \times C_{aF_{out3}}) + (F_{14} \times C_{aF1}) + (F_{24} \times C_{aF2})$$

C_{aF_k} adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* output total, $C_{aF_{out1}}$ adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* keluar unit 1, $C_{aF_{out2}}$ adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* keluar unit 2, $C_{aF_{out3}}$ adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* keluar unit 3, C_{aF1} adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* 1 sedangkan C_{aF2} adalah konsentrasi BOD pada *flowrate* 2.

Neraca Massa Komponen b (TSS)

$$(F_{in1} \times C_{bF_{in1}}) = (F_{11} \times C_{bF1}) + (F_{21} \times C_{bF2})$$

$C_{bF_{in1}}$ adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* input unit 1, C_{bF1} adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* 1 sedangkan C_{bF2} adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* 2.

$$(F_{in2} \times C_{bF_{in2}}) = (F_{12} \times C_{bF1}) + (F_{22} \times C_{bF2}) + (F_{out11} \times C_{bF_{out1}})$$

$C_{bF_{in2}}$ adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* input unit 2, C_{bF1} adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* 1, C_{bF2} adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* 2 sedangkan $C_{bF_{out1}}$ adalah konsentrasi TSS keluar dari unit 1.

$$(F_{in3} \times C_{bF_{in3}}) = (F_{13} \times C_{bF1}) + (F_{23} \times C_{bF2}) + (F_{out12} \times C_{bF_{out1}}) + (F_{out21} \times C_{bF_{out2}})$$

$C_{bF_{in3}}$ adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* input unit 3, C_{bF1} adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* 1, C_{bF2} adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* 2, $C_{bF_{out1}}$ adalah konsentrasi TSS keluar dari unit 1 sedangkan $C_{bF_{out2}}$ adalah konsentrasi TSS keluar dari unit 2.

$$(F_k \times C_{bF_k}) = (F_{out13} \times C_{bF_{out1}}) + (F_{out22} \times C_{bF_{out2}}) + (F_{out3} \times C_{bF_{out3}}) + (F_{14} \times C_{bF1}) + (F_{24} \times C_{bF2})$$

C_{bF_k} adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* output total, $C_{bF_{out1}}$ adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* keluar unit 1, $C_{bF_{out2}}$ adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* keluar unit 2, $C_{bF_{out3}}$ adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* keluar unit 3, C_{bF1} adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* 1 sedangkan C_{bF2} adalah konsentrasi TSS pada *flowrate* 2.

Performance Alat

Kemampuan alat dalam menghilangkan kontaminan a (BOD) dan kontaminan b (TSS) yang dilihat berdasarkan *removal ratio* (R) yang mana dapat ditentukan melalui :

$$R = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}}$$

Dengan data *removal ratio* (R), maka model matematika dalam menentukan konsentrasi kontaminan keluaran masing-masing unit adalah sebagai berikut :

Unit 1

$$Ca_{Fout1} = 0,90411 \times Ca_{Fin1}$$

$$Cb_{Fout1} = 0,14935 \times Cb_{Fin1}$$

Ca_{Fout1} adalah konsentrasi BOD keluaran unit 1 dan Ca_{Fin1} adalah konsentrasi BOD masuk unit 1. Cb_{Fout1} adalah konsentrasi TSS keluaran unit 1, Cb_{Fin1} adalah konsentrasi TSS masuk unit 1.

Unit 2

$$Ca_{Fout2} = 0,10151 \times Ca_{Fin2}$$

$$Cb_{Fout2} = 58,4795 \times Cb_{Fin1}$$

Ca_{Fout2} adalah konsentrasi BOD keluaran unit 2 dan Ca_{Fin2} adalah konsentrasi BOD masuk unit 2. Cb_{Fout2} adalah konsentrasi TSS keluaran unit 2, Cb_{Fin2} adalah konsentrasi TSS masuk unit 2.

Unit 3

$$Ca_{Fout3} = 0,61 \times Ca_{Fin3}$$

$$Cb_{Fout3} = 0,0051 \times Cb_{Fin3}$$

Ca_{Fout3} adalah konsentrasi BOD keluaran unit 3 dan Ca_{Fin3} adalah konsentrasi BOD masuk unit 3. Cb_{Fout3} adalah konsentrasi TSS keluaran unit 3, Cb_{Fin3} adalah konsentrasi TSS masuk unit 3.

Penetapan Konstrain

Konstrain ditentukan berdasarkan konsentrasi maksimum kontaminan boleh masuk peralatan dan konsentrasi maksimum kontaminan yang boleh dibuang ke lingkungan. Batasan untuk masing-masing unit ditinjau dari data desain. Dengan menetapkan data desain sebagai batasan maksimum konsentrasi boleh masuk unit pengolahan, maka dapat ditulis secara matematik sebagai berikut :

Unit 1

$$Ca_{Fin1} \leq 800$$

$$Cb_{Fin1} \leq 1.600$$

Ca_{Fin1} adalah konsentrasi BOD masuk unit 1 dengan konsentrasi maksimum 800 ppm. Sedangkan Cb_{Fin1} adalah konsentrasi TSS masuk unit 1 dengan konsentrasi maksimum 1.600 ppm.

Unit 2

$$Ca_{Fin2} \leq 700$$

$$Cb_{Fin2} \leq 1.000$$

Ca_{Fin2} adalah konsentrasi BOD masuk unit 2 dengan konsentrasi maksimum 700 ppm. Sedangkan Cb_{Fin2} adalah konsentrasi TSS masuk unit 2 dengan konsentrasi maksimum 1.000 ppm.

Unit 3

$$Ca_{Fin3} \leq 200$$

$$Cb_{Fin3} \leq 20.000$$

Ca_{Fin3} adalah konsentrasi BOD masuk unit 3 dengan konsentrasi maksimum 200 ppm. Sedangkan Cb_{Fin3} adalah konsentrasi TSS masuk unit 3 dengan konsentrasi maksimum 20.000 ppm.

Konstrain juga berdasarkan konsentrasi maksimum kontaminan yang boleh dibuang ke lingkungan.

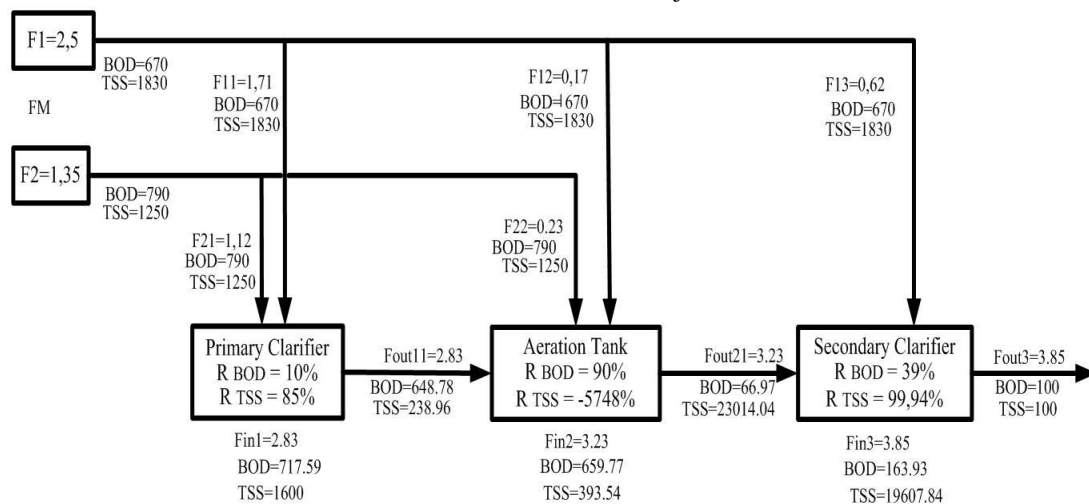
$$Ca_{Fk} \leq 100$$

$$Cb_{Fk} \leq 100$$

Ca_{Fk} adalah konsentrasi BOD keluar sistem unit pengolahan dan Cb_{Fk} adalah konsentrasi TSS keluar sistem unit pengolahan dengan batas maksimum berdasarkan baku Mutu Limbah sebesar 100 ppm.

Dengan data limbah pada tabel 4.1 dan semua model matematika, dapat ditentukan kapasitas minimum pengolahan menggunakan metode Superstruktur dengan *software* LINGO 8. Dan hasil yang diperoleh adalah sebagai berikut :

Hasil desain pada gambar 4.8 menunjukkan :



Gambar 4.9 Desain berdasarkan metode Superstruktur

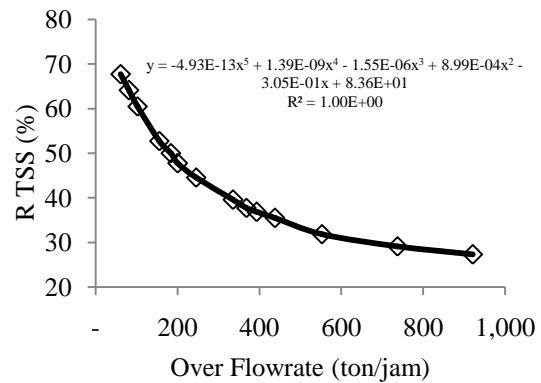
1. Kapasitas laju alir yang masuk ke *Primary Clarifier* sebesar 2,83 ton/jam atau dapat mereduksi laju alir sebesar 1,02 ton/jam (26,49%) dari laju alir sebesar 3,85 ton/jam.
2. Kapasitas laju alir yang masuk ke *Aeration Tank* sebesar 3,23 ton/jam atau dapat mereduksi laju alir sebesar 0,62 ton/jam (16,10%) dari laju alir sebesar 3,85 ton/jam.
3. Kapasitas laju alir ke *Secondary Clarifier* tetap sebesar 3,85 ton/jam

Desain kapasitas pengolahan air limbah metoda Superstruktur lebih kecil dibandingkan dengan *water pinch analysis*. Hal ini disebabkan karena metode Superstruktur melakukan optimasi dengan menggunakan model matematika untuk meminimasi kapasitas pengolahan air limbah yang dilakukan oleh *software* LINGO 8.

Hasil desain ini menggunakan asumsi dimana pada masing-masing unit pengolahan, dalam penentuan kapasitas minimumnya tidak terdapat hubungan secara langsung secara matematik antara perubahan *flowrate* aliran total masuk unit pengolahan (Fin) dengan *Removal ratio* (R) masing-masing kontaminan (BOD dan TSS). Demikian juga pada penurunan konsentrasi masing-masing kontaminan, tidak ada kaitan langsung antara penurunan konsentrasi BOD terhadap TSS ataupun sebaliknya. Sehingga antara *flowrate* input masing-masing unit, R BOD dan R TSS bersifat *independent*.

Menurut Frank Woodard pada tahun 2001, dalam *wastewater treatment* pada pabrik pulp dan kertas terdapat hubungan secara langsung secara matematik antara perubahan *flowrate* aliran total masuk unit pengolahan (Fin) dengan *Removal ratio* (R) masing-masing kontaminan (BOD dan TSS). Frank menyatakan terdapat hubungan antara perubahan *flowrate* konsentrasi masuk unit dengan *removal ratio* (R) TSS, kemudian *removal ratio* (R) TSS mempengaruhi besarnya *removal ratio* (R) BOD dalam 1 unit tersebut.

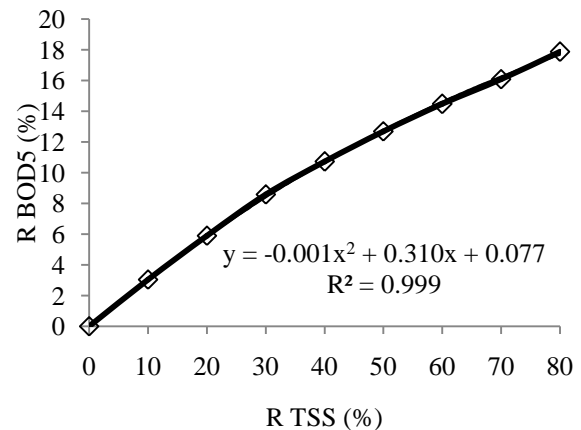
Hubungan matematik antara perubahan *flowrate* aliran total masuk unit pengolahan (Fin) dengan *Removal ratio* (R) TSS dapat diwakili dengan kurva pada gambar 4.10 di bawah ini.



Gambar 4.10 Hubungan *over flowrate* dan *removal ratio* TSS

Pada gambar 4. 10, perubahan *over flowrate* berbanding terbalik terhadap *removal ratio* TSS. Peningkatan *flowrate* masuk unit pengolahan menyebabkan *removal ratio* TSS yang semakin rendah. Pengaruh *over flowrate* terhadap *removal ratio* TSS dapat diwakili dengan model matematik $y = -4,93E-13x^5 + 1,39E-09x^4 - 1,55E-06x^3 + 8,99E-04x^2 - 3,05E-01x + 8,36E+01$ dimana Y merupakan *removal ratio* TSS dan x merupakan *flowrate* aliran masuk unit.

Sedangkan hubungan matematik antara *Removal ratio* (R) TSS dengan *Removal ratio* (R) BOD dapat diwakili dengan kurva pada gambar 4.11 di bawah ini.



Gambar 4.11 Hubungan *removal ratio* TSS dan *removal ratio* BOD

Seperti terlihat pada gambar 4.11, perubahan *removal ratio* TSS berbanding lurus dengan perubahan *removal ratio* BOD. Peningkatan *removal ratio* TSS menyebabkan peningkatan *removal ratio* BOD. Namun perubahan *removal ratio* TSS tidak berpengaruh besar pada perubahan *removal ratio* BOD, dengan demikian sistem yang digunakan adalah sistem pengolahan untuk menurunkan konsentrasi TSS. Dalam penelitian ini, sistem yang digunakan dalam menurunkan TSS adalah peralatan pada unit 1 dan 3 yaitu *Primary* dan *Secondary Clarifier*. Pengaruh penurunan

konsentrasi TSS terhadap konsentrasi BOD5 dapat diwakili dengan model matematik $y = -0,001x^2 + 0,310x + 0,077$ di mana Y merupakan removal ratio penurunan konsentrasi TSS dan x merupakan *removal ratio* penurunan BOD.

Penentuan kapasitas minimum dengan metode Superstruktur berdasarkan model matematik dengan adanya korelasi antara *flowrate* input dan *removal ratio* kontaminan (BOD dan TSS) tidak jauh berbeda dengan cara Superstruktur dengan *flowrate* input dan *removal ratio* kontaminan (BOD dan TSS) yang *independent*. Perbedaan hanya terdapat pada *performance* alat pada unit 1 dan 3. Jika korelasi ini dibuat dalam model matematik, maka *performance* alat pada unit 1 dan 3 adalah sebagai berikut :

Unit 1

$$rb1 = (-4,93x10^{-13}x(Fin1)^5) + (1,39x10^{-9}x(Fin1)^4) - (1,55x10^{-6}x(Fin1)^3) + (8,99x10^4x(Fin1)^2) - (3,05x10^{-1}xFin1) + 8,36x10$$

$$ra1 = (-0,001x(rb1)^2) + (0,31x rb1) + 0,077$$

$$CaFout1 = (1 - ra1) x CaFin1$$

$$CbFout1 = (1 - rb1) x CbFin1$$

$CaFout1$ adalah konsentrasi BOD keluaran unit 1 dan $CaFin1$ adalah konsentrasi BOD masuk unit 1. $CbFout1$ adalah konsentrasi TSS keluaran unit 1, $CbFin1$ adalah konsentrasi TSS masuk unit 1. Sedangkan $Fin1$ adalah *flowrate* total masuk unit 1, $rb1$ adalah *removal ratio* (R) TSS pada unit 1 dan $ra1$ adalah *removal ratio* (R) BOD pada unit 1.

Unit 3

$$rb3 = (-4,93x10^{-13}x(Fin3)^5) + (1,39x10^{-9}x(Fin3)^4) - (1,55x10^{-6}x(Fin3)^3) + (8,99x10^4x(Fin3)^2) - (3,05x10^{-1}xFin3) + 8,36x10$$

$$ra3 = (-0,001x(rb3)^2) + (0,31x rb3) + 0,077$$

$$CaFout3 = (1 - ra3) x CaFin3$$

$$CbFout3 = (1 - rb3) x CbFin3$$

$CaFout3$ adalah konsentrasi BOD keluaran unit 3 dan $CaFin3$ adalah konsentrasi BOD masuk unit 3. $CbFout3$ adalah konsentrasi TSS keluaran unit 3, $CbFin3$ adalah konsentrasi TSS masuk unit 3. Sedangkan $Fin3$ adalah *flowrate* total masuk unit 3, $rb3$ adalah *removal ratio* (R) TSS pada unit 3 dan $ra3$ adalah *removal ratio* (R) BOD pada unit 3.

Namun hubungan matematik antara *flowrate* aliran total masuk unit pengolahan (Fin) dengan *Removal ratio* (R) masing-masing kontaminan (BOD dan TSS) ini belum mampu menemukan kapasitas minimum untuk masing-masing unit pengolahan. Hal ini karena belum ada hubungan yang menyatakan *removal ratio* maksimum yang bisa dicapai oleh peralatan dalam penelitian, kondisi alat, kondisi proses pengolahan (meliputi suhu proses maupun suhu limbah dan propertis limbah baik secara fisik ataupun kimianya) serta ketetapan yang menyatakan hubungan kondisi lapangan dengan literatur.

5. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. *Water pinch analysis* mampu mereduksi kapasitas pengolahan air limbah pada *Primary Clarifier* sebesar 22,59% (3,85 ton/jam menjadi 2,98 ton/jam), *Aeration Tank* 14,45 % (3,85 ton/jam menjadi 3,29 ton/jam).
2. Metode *Superstructure* mampu mereduksi kapasitas pengolahan air limbah pada *Primary Clarifier* 26,49% (3,85 ton/jam menjadi 2,83 ton/jam), *Aeration Tank* 16.10 % (3,85 ton/jam menjadi 3,23 ton/jam).

Metode *Superstructure* lebih besar mereduksi kapasitas pengolahan air limbah dari pada *water pinch analysis* dikarenakan analisa *superstructure* didasarkan pada model matematik yang paling minimum

Ucapan Terima Kasih

1. Bapak Ir. Musfil A.S, M.Eng. Sc selaku dosen pembimbing yang senantiasa memberikan bimbingan kepada kami selama pengerjaan skripsi ini.
2. Bapak Prof. Ir. Renanto Handogo, MS. Ph.D selaku kepala Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses.
3. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng, selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS
4. Ir. Kusno Budi Karjono, MT, selaku Koordinator Tugas Akhir dan Skripsi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS.
5. Ir. Winarsih dan Dr.Ir. Arief Widjaja, M.Eng selaku dosen penguji atas saran dan masukan kepada kami.
6. Ibu Elina Pandhebesi atas saran dan masukannya yang tiada henti untuk penyusunan laporan skripsi kami.
7. Tak lupa kami haturkan pula terima kasih untuk kedua orang tua tercinta atas segala kasih sayang, kesabaran, doa dan

- pengorbanan yang tak pernah bosan diberikan kepada kami.
8. Teman-teman seperjuangan terima kasih untuk kerja samanya dan kepada Dalpro Crews terima kasih untuk masukan dan semua bantuannya.
 9. Panitia SNTKI 2009 yang sudah memberikan kesempatan untuk mengikuti seminar SNTKI 2009.

Daftar Simbol

BOD	=	Biological Oxygen Demand, ppm
TSS	=	Total Suspended Solid, ppm
mc	=	mass pick-up contaminant, kg/jam
Fin	=	Flowrate masuk, ton/jam
Fout	=	Flowrate keluar, ton/jam
Cin	=	Konsentrasi masuk, ppm
Cout	=	Konsentrasi keluar, ppm
R	=	Removal ratio
ρ	=	Densitas, g/mL

Daftar Pustaka

- [1.] Ali M. & Suciningtias W. 2005. *Minimasi Limbah pada Industri Limbah dan Kertas*. Prosiding Seminar Nasional Kimia Lingkungan VII. Jurusan Teknik Lingkungan ITS, Surabaya.
- [2.] El-Halwagi, M.M, Gabriel, F and Harell, D., 2003, *Rigorous Graphical Targeting for Resource Conservation via Material Recycle/Reuse Networks*, *Ind.Eng. Chem. Res*, vol 42, hal. 4319-4328.
- [3.] E.M.Lovelady and M.M. El-halwagi. "An Integrated Approach to the Optimization of Water Usage and Discharge in Pulp and Paper Plants". *Chemical Engineering Department, Texas A&M University, Collage Station, TX 77843* (2005)
- [4.] Karrupiah, R dan Grossman, I.E. 2005. *Global optimation for the synthesis of integrated water system in chemical processes*, Department of Chemical Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA.
- [5.] *Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.112 Tahun 2003 Tentang Baku Mutu Air Limbah Domestik*. Jakarta.
- [6.] Kuo, W.C.J dan Smith, R. 1997. *Effluent treatment system design*, *Chemical Engineering Science*. 52.
- [7.] Lindo System Inc. "Lingo User's Guide". *Lindo System Inc. Chicago* (1999)
- [8.] Pandebesri E.S., Renanto H, J.C.Liu and Tri Widjaja. "*Minimasi Laju Alir Air Limbah pada Unit Pengolahan dengan Menggunakan Metode Water Pinch*". *Jurnal Purifikasi* Vol. 9, NO. 1, juli 2008:39-48. (2008)
- [9.] Prijambada. D. Irfan. 2009 *Pengolahan Limbah Cair Secara Biologis*. Lab. Mikrobiologi Tanah dan Lingkungan. Fakultas Pertanian, UGM. Jogjakarta.
- [10.] Smith, R., 1995. *Chemical proses design*. Mcgraw-Hill, Inc, New York
- [11.] Smith, R. 2005. *Chemical proses design & Integration*. John Willey & Sons : England.
- [12.] Ujang, Z., Wong, C.L dan Manan, Z.A., 2002 *Industrial wastewater minimization using water pinch analysis: a case study on an old textile plant*, *Water Science and Technology*, 46.
- [13.] Woodard, Frank. 2001. *Industrial Waste Treatment Handbook*. Butterwoth-Heinemann. Woburn
- [14.] www.lindo.com

Level Laju Reaksi Elementer Transien untuk Menelaah Kelakuan Dinamik Konverter Katalitik dalam Oksidasi CO

Yogi Wibisono Budhi

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132

Sri Baardianti A. M.

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132

Wiwin Lukman Febrianto

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132

Abstrak

Polusi udara yang dihasilkan dari kendaraan bermotor dapat menimbulkan masalah yang cukup besar terhadap lingkungan dan kesehatan. Teknologi untuk mengurangi jenis emisi tersebut telah diterapkan, namun diperlukan terobosan baru untuk meningkatkan kinerja reaktor. Ketika konverter katalitik otomotif dingin, gas buang meninggalkan reaktor tanpa bereaksi terlebih dahulu kemudian keluar konsentrasi emisi yang sangat tinggi. Untuk memperkecil emisi pada saat cold start-up, kita perlu mempersingkat waktu dinamikanya serta meningkatkan konversinya. Perlu ditekankan bahwa tidak ada operasi start-up yang berada dalam keadaan tunak. Perilaku dinamik konverter katalitik untuk oksidasi CO menggunakan katalis Pt/ γ -Al₂O₃ telah dipelajari sebagai model reaksi. Mekanismenya didasarkan pada reaksi elementer yang lebih cocok untuk kondisi transien. Dalam penelitian ini, perilaku dinamik pada keadaan cold start-up dipelajari untuk menelaah kinerja reaktor pada operasi normal dan operasi paksa. Dalam keadaan operasi paksa, aktivitas katalis menjadi lebih baik, sehingga osilasi yang stabil lebih cepat dicapai. Permukaan katalis hampir seluruhnya dipenuhi oleh oksigen teradsorpsi yang mendorong laju oksidasi CO. Pada tingkat reaksi elementer secara transien, potensi manfaat yang penting dapat diidentifikasi.

Kata Kunci : Cold start up, Pt/ γ -Al₂O₃, Emisi gas buang, Respon dinamik

Abstract

Air pollution generated from vehicle sources is gaining more interest due to its considerable problem to environment and health. The technology to abate such emission has been applicable, but new breakthrough is required for improved reactor performance. When the automotive catalytic converter is cold, the exhaust gas leaves the reactor unreacted and exit concentration is very high. In order to minimize the cold start up emission, we need to shorten the transient time as well as increase the steady state conversion. It should be stressed upfront that no start-up operation is in a static mode. The dynamic behaviour of the catalytic konverter for CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ has been studied as a model reaction. The mechanism is based on the elementary reaction steps, which are more suitable for transient condition. In the current study, the dynamic behaviour under cold start-up was studied to investigate the reactor performance under normal and forced operation. It was shown that under forced unsteady state operation, the activity of the catalyst becomes much better, leading to faster time to reach the stable oscillation. It was also shown that the catalyst surface coverage is fully occupied by adsorbed oxygen, which drives the CO reaction rate. On the level of transient elementary reaction steps, the significant potential benefits might be identified.

Keyword : Cold start up, Pt/ γ -Al₂O₃, Exhaust gas emission, Dynamic response

1. Pendahuluan

Masalah lingkungan yang menjadi isu utama saat ini adalah polusi udara yang berasal dari berbagai macam sumber. Salah satu penyumbang emisi gas tersebut adalah kendaraan bermotor. Sejak ditemukan oleh N.A. Otto pada tahun 1878, mesin kendaraan bermotor telah mengalami peningkatan yang sangat banyak (Harmsen, 2001). Walaupun demikian, proses pembakaran yang sempurna belum dapat dicapai sepenuhnya, sehingga menyebabkan munculnya polutan dalam aliran gas buang, seperti karbon monoksida (CO), nitrogen oksida (NO_x), dan hidrokarbon (HC) yang tidak terbakar.

Jumlah kendaraan bermotor di Indonesia dan dunia kian meningkat dengan pesat. Hal ini juga berakibat terhadap meningkatnya polusi udara yang disebabkan oleh gas buang kendaraan bermotor. Polusi udara tersebut sangat berbahaya bagi lingkungan dan kesehatan makhluk hidup. Polutan adalah racun dan berkontribusi pada pembentukan *smog*, hujan asam, dan peningkatan efek rumah kaca (Matros, 1999).

Hampir 90% dari produksi CO dengan kadar 1000-1200 ppm dihasilkan dari emisi kendaraan bermotor (Scholz, 2007). Oleh sebab itu, peraturan pemerintah mengenai batasan emisi gas akan diperketat sehingga semakin ramah bagi lingkungan dan aman bagi kesehatan.

Untuk menurunkan kadar emisi gas buang dari kendaraan bermotor sehingga memenuhi peraturan pemerintah, sebuah alat yang bernama konverter katalitik dapat digunakan. Konverter katalitik adalah sebuah alat berupa reaktor unggun tetap yang berfungsi untuk mengonversi emisi gas buang (CO, NO_x, dan HC) menjadi gas yang lebih ramah lingkungan dan kesehatan, yakni CO₂, H₂O dan N₂, dengan bantuan katalis.

Selama periode *cold-start* pada konverter katalitik gas buang kendaraan bermotor, laju reaksi katalitik rendah akan menyebabkan emisi gas berbahaya ke lingkungan. Untuk mengoptimalkan operasi konverter yang sudah ada, kinetika reaksi perlu diketahui secara detail. Kelakuan dinamik dari operasi katalitik konverter memerlukan penggunaan prosedur kinetika secara transien untuk mengembangkan model kinetika yang akurat. Beberapa dapat digunakan untuk membuat model *predictive controller*, yang bisa menghasilkan kondisi proses yang optimal pada semua kondisi (Harmsen, 2001).

Penelitian ini mengkaji pengembangan prosedur operasi konverter katalitik pada beberapa kondisi dan modus operasi melalui model matematika. Persoalan utama yang menjadi fokus perhatian tertuju pada pengembangan model yang dapat mendeskripsikan kelakuan dinamik konverter

katalitik saat *cold-start* adalah model yang mampu mewakili kelakuan dinamik konverter katalitik dalam merespon fluktuasi umpan baik konsentrasi, temperatur, dan laju alir.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengembangkan prosedur operasi tak tunak dalam konverter katalitik dengan reaksi tunggal yang dapat digunakan sebagai petunjuk awal kondisi dan modus operasi, serta pembandingan pada percobaan skala laboratorium. Kajian dilakukan melalui pemodelan dan simulasi komputer dengan reaksi model oksidasi CO pada katalis Pt/γ-Al₂O₃.

2. Teori Dasar

Mesin pembakaran bensin pada kendaraan bermotor masih belum dapat mencapai proses pembakaran yang sempurna sejak ditemukan oleh Otto pada tahun 1878 (Harmsen, 2001). Oleh karena itu, gas buang kendaraan bermotor masih mengandung polutan-polutan yang tidak diinginkan seperti CO, HC yang tak terbakar, dan NO. Polutan-polutan tersebut meningkatkan masalah kesehatan dan polusi di masyarakat, sehingga kesadaran masyarakat tentang dampak dari polusi tersebut perlu ditingkatkan.

Karbon monoksida

Karbon monoksida (CO) biasanya dihasilkan oleh pembakaran parsial hidrokarbon dalam bahan bakar. CO selalu dihasilkan di dalam proses pembakaran yang jumlah oksigennya tidak mencukupi. Dengan demikian, kehadiran CO secara langsung bergantung pada jumlah udara/nisbah bahan bakar. Meskipun begitu, CO juga dapat terkandung di dalam gas buang walaupun dalam keadaan oksigen berlebih (Balenović, 2002).

CO memiliki tingkat toksisitas yang tinggi. Beberapa ratus ppm CO dapat menyebabkan pusing dan sakit kepala. CO dengan kadar ribuan ppm dapat menyebabkan kematian (Balenović, 2002). Kadar CO yang tinggi pada daerah lokal lebih berbahaya bila dibandingkan dengan daerah global. Oleh karena itu, daerah yang paling berbahaya adalah tempat dengan lalu lintas padat atau apabila mesin beroperasi pada tempat yang kurang ventilasinya.

Mekanisme

Berbagai penelitian telah banyak dilakukan untuk mengembangkan katalis yang digunakan pada proses konversi gas buang. Beberapa penelitian menambahkan NH₃ atau hidrokarbon untuk mengurangi NO_x (reduksi katalis secara selektif) (Szybist, 2005; Liotta, 2002). Ada juga penelitian yang bertitik berat pada konsep absorpsi/desorpsi NO_x (Takahashi

dkk, 1996; James, 2003; Epling, 2004). Cara lain untuk mengurangi kadar NO_x, CO dan HC adalah dengan mengoperasikan konverter katalitik pada operasi paksa (*forced unsteady state mode*). Hal ini berdasarkan pada fakta bahwa gas buang selalu berada pada keadaan *unsteady state*, yang dapat diamati dari laju alir gas, komposisi gas, dan temperatur gas. Pengembangan operasi konverter katalitik secara transien jarang dapat ditemukan di literatur. Oleh karena itu, operasi dinamik pada konverter katalitik dipelajari dalam penelitian ini.

Oksidasi CO oleh O₂ dengan menggunakan kelompok logam golongan VIII telah dipelajari secara ekstensif selama beberapa puluh tahun ini (Nibbelke, 1998). *Chemisorption* CO pada logam mulia umumnya dianggap beroperasi secara molecular (Shimizu, 2000). Proses adsorpsi oksigen adsorpsi berjalan secara disosiatif pada suhu di atas 100 K. Namun, molekul oksigen yang teradsorpsi sering dimasukkan dalam mekanisme reaksi. Sejauh ini, belum ada yang mengamati proses desorpsi atom oksigen pada suhu yang lebih rendah dari 100 K. Langkah pembentukan CO₂ masih diperdebatkan dan diperkirakan berjalan sesuai dengan tipe Langmuir-Hinshelwood jenis reaksi permukaan (Nibbelke, 1998).

Metode Numerik

Perilaku dinamik reaktor dalam keadaan *cold start-up* dan fluktuasi dari konsentrasi umpan atau laju alir di dikarakterisasi oleh reaksi dan panas, disertai dengan gradien yang curam baik dalam konsentrasi atau temperatur. Ketika sebuah grid yang tetap digunakan untuk diskretisasi parsial, perubahan solusi numerik pada setiap titik mungkin akan terjadi dengan sangat cepat. Banyak upaya telah dilakukan untuk mengembangkan metode grid adaptif pada gradien yang curam tersebut. Meskipun beberapa metode untuk grid tetap menunjukkan karakteristik yang baik, metode grid bergerak (*moving grid*) dapat digunakan secara lebih efisien dengan cara memperbaiki grid hanya pada daerah gradient yang curam. Sebagian besar penelitian yang disajikan dalam literatur tentang simulasi reaktor dengan pembalikan aliran secara periodik menggunakan metode-metode yang diusulkan oleh Eigenberger dan Nieken (1988).

3. Metodologi

Riset untuk pengembangan prosedur operasi konverter katalitik secara transien dilakukan dengan pemodelan dan simulasi untuk menemukan kondisi operasi yang sesuai untuk penggunaan konverter katalitik pada kendaraan. Pemodelan dan simulasi telah terpenuhi dengan pengaturan persamaan kontinuitas dan neraca

energi untuk reaktor unggun tetap, di dalamnya termasuk akumulasi, konveksi, dan *source term*. Pada hal ini, tahap reaksi elementer dari oksidasi CO digunakan. Kondisi tersebut menghasilkan persamaan diferensial biasa, persamaan diferensial parsial, dan persamaan aljabar yang memerlukan metode numerik untuk menyelesaikan persamaan tersebut. Paket perangkat lunak FlexPDE versi 6 dari PDEsolutions (2009) digunakan dalam simulasi. Model kinetik diambil dari literatur.

Model matematika

Pemodelan bertujuan untuk mendeskripsikan objek fisik ke dalam suatu persamaan matematika. Untuk hal ini, model transien konverter katalitik telah dikembangkan untuk mengamati respon dinamik dari reaktor sehubungan dengan (1) perbedaan kondisi antara kondisi awal reaktor dan gas masukan (gas buang dari mesin) dan (2) fluktuasi gas umpan karena penggunaan gas dan rem pada mesin. Karena tingginya pengenceran aliran masukan dengan komponen inert, laju alir molar total yang melalui unggun katalis dapat diasumsikan konstan.

Model terdiri dari neraca massa *pseudo-homogeneous* satu dimensi arah aksial untuk komponen-komponen CO, O₂, dan CO₂, serta neraca panas heterogen satu dimensi arah aksial.

Neraca massa

Aliran gas di dalam reaktor terutama dipengaruhi oleh faktor konveksi, sedangkan faktor difusi aksial dianggap tidak terjadi, sehingga neraca massa adalah:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} \sum_k L_k R_k \quad (1)$$

di mana $\rho_B = (1 - \varepsilon_b)(1 - b)\rho_p$ adalah densitas unggun katalis (unit = kg_{cat} m_r⁻³) dan $\varepsilon_B = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)(1 - b)\rho_p$ adalah porositas unggun (unit = m_g³ m_r⁻³), $\varepsilon_b = 0.57$ m³ interpellet gas m_r⁻³, adalah fraksi kosong unggun. L_k adalah kapasitas katalis (unit = mol kg_{cat}⁻¹). R_k adalah laju produksi fasa gas komponen i .

Ketika tahap reaksi elementer ikut dipertimbangkan, komponen teradsorpsi membentuk persamaan diferensial biasa dan persamaan aljabar:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \sum_k R_k \quad (1b)$$

$$\theta_{CO} + \theta_O + \theta = 1 \quad (1c)$$

Neraca energi

Fasa gas

$$\varepsilon_B \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = \Phi_k c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial z} - \alpha a_v (T_g - T_s) \quad (2)$$

Fasa padat

$$(1 - \varepsilon_B) \rho_B c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \alpha a_v (T_g - T_s) + L_k (-\Delta H_r) R_k \quad (3)$$

Hilang panas ke lingkungan dianggap tidak ada.

Kondisi awal

Pada *cold start-up*, kondisi awal untuk fasa gas pada persamaan kontinuitas diasumsikan seperti komposisi udara. Dengan begitu konsentrasi CO dan CO₂ ditetapkan nol. Untuk neraca energi, temperatur kedua gas dan katalis ditetapkan pada temperatur lingkungan.

Pada $0 \leq z \leq 1$, $C_i|_{t=0} = 0$ untuk neraca massa.

Pada $0 \leq z \leq 1$, $T_g|_{t=0} = T_s|_{t=0} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ untuk neraca energi.

Kondisi batas

Pada $t > 0$:

$$C_i|_{z=0} = C_i^{inlet} \text{ untuk neraca massa} \quad (8)$$

$$T_g|_{z=0} = T_g^{inlet} \text{ dan } \frac{dT_g}{dz}|_{z=1} = 0$$

$$\frac{dT_s}{dz}|_{z=0} = \frac{dT_s}{dz}|_{z=1} = 0 \text{ untuk neraca energi} \quad (9)$$

Cold start-up dan fluktuasi konsentrasi atau laju alir gas umpan bergantung pada fungsi waktu, sementara aliran fluida yang melewati unggun katalis membentuk profil aksial. Keadaan tersebut mendorong ke arah persamaan diferensial parsial dan kompleksitas model reaktor. Oleh karena itu, model persamaan yang tepat dengan konverter katalitik harus diselesaikan secara numerik. Untuk masalah ini, paket perangkat lunak FlexPDE versi 6 (PDEsolutions Inc., 2009) digunakan untuk menyelesaikan persamaan diferensial parsial. Parameter dan model reaktor dan nilai dari kondisi awal dan batas ditunjukkan pada Tabel 1-3.

Tabel 1. Parameter model reaktor

Panjang reaktor (L)	0,2	A _{cat}	1.25E+04
ε	0,636	ρ _s	1800
A _s	0,008	ρ _f	1
a _v	2,40x10 ³	Φ _s	0.218784
d _b	1,04 x10 ⁻³	Φ _k	5.7934
C _{pf}	1,06 x10 ³	C _{ps}	1300
λ _f	4,15 x10 ⁻²	λ _s	1.675
α	141		

Tabel 2. Nilai awal dan batas

	Pada z=0	Pada t=0
C _{CO,in}	0,001	0
C _{O2,in}	0,02	0,02
C _{CO2,in}	0,1	0
T _{g,in cold start}	773	300
T _{s,in cold start}	300	300
T _{g,in hot start}	773	773
T _{s,in hot start}	773	773

Tabel 3. Parameter-parameter kondisi operasi dinamik konverter katalitik

Parameter variasi	Mode (f ₁)	Mode (f ₂)	Mode (f ₃)
Durasi fluktuasi maksimum	5 s	15 s	5 s
Durasi fluktuasi minimum	5 s	5 s	5 s
	+/-	+/-	+/-
CO _{in}	0,00005	0,00005	0,00005
	+/-	+/-	+/-
O _{2,in}	0,00005	0,00005	0,00005

(4)

4. Hasil dan Pembahasan

Cold Start-Up: Perilaku dinamik pada operasi normal

Reaksi global

Model kinetik yang digunakan dalam studi ini didasarkan pada oksidasi CO dengan katalis Pt/γ-Al₂O₃ dengan menggunakan O₂ untuk menghasilkan CO₂. Reaksi global oksidasi CO adalah:



Persamaan laju reaksi dan parameternya ditunjukkan sebagai berikut:

$$r = k C_{CO} C_{O_2} \quad (5)$$

$$k = A \exp(-E_a/(RT)) \quad (6)$$

Reaksi elementer

Model kinetik yang digunakan dalam penelitian ini adalah oksidasi CO oleh oksigen dengan menggunakan katalis logam mulia Pt. Model ini terdiri dari tiga langkah dasar, yaitu adsorpsi disosiatif O₂ ireversibel, adsorpsi reversibel molekul CO dan reaksi bimolekular antara CO dan O teradsorpsi untuk menghasilkan CO₂, yang terdesorpsi secara spontan. Tiga langkah dasar tersebut diberikan dalam Tabel 4. Data ini diambil dari literatur (Nibbelke, 1998). Diasumsikan bahwa masing-masing koefisien

laju reaksi k_i bergantung pada temperatur menurut persamaan Arrhenius. Nilai faktor pra-eksponensial dan energi aktivasi ditampilkan juga di dalam Tabel 4. Nilai untuk parameter kinetik dipilih berdasarkan teori keadaan transisi.

Asumsi-asumsi Langmuir tentang area aktif yang identik, tidak adanya interaksi antara adsorbat dan terjadinya adsorpsi ke monolayer secara terisolasi, persamaan kontinuitas untuk O dan CO teradsorbsisi pada suatu titik dari reaktor adalah sebagai berikut:

$$\frac{d\theta_O}{dt} = 2k_1^f C_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_{CO})^2 - k_3^f \theta_O \theta_{CO} \quad (7)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_2^f C_{CO} (1 - \theta_O - \theta_{CO}) - k_2^b \theta_{CO} - k_3^f \theta_O \theta_{CO} \quad (8)$$

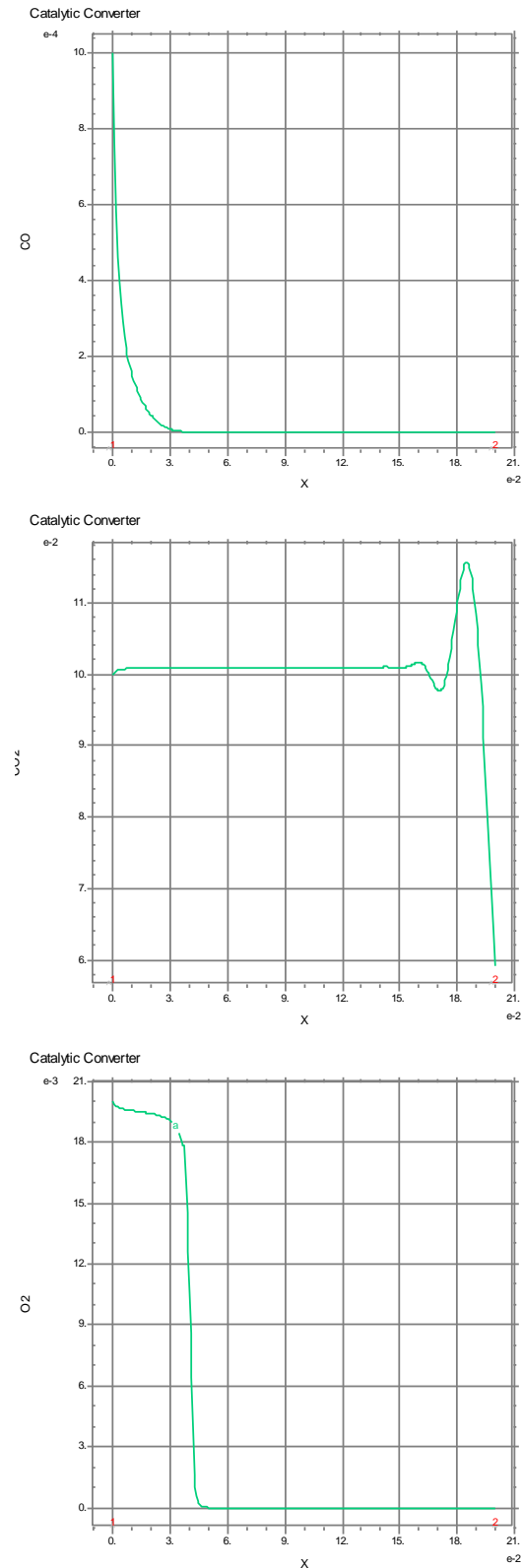
Tabel 4. Tahapan reaksi oksidasi CO pada katalis logam mulia dengan menggunakan O₂. σ merupakan nomor stoikiometrik dari setiap tahapan reaksi.

	Reaksi Elementer	σ	A_i		E_i (kJ/mol)
1	$O_2 + 2* \diamond \rightarrow 2 O^*$	1	$1.0 \cdot 10^5$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	10
2	$CO + * \rightarrow CO^*$	2	$1.0 \cdot 10^4$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	0
	$CO^* \rightarrow CO + *$	2	$1.0 \cdot 10^{13}$	s^{-1}	100
3	$CO^* + O^* \rightarrow CO_2 + 2*$	2	$1.0 \cdot 10^{13}$	s^{-1}	80

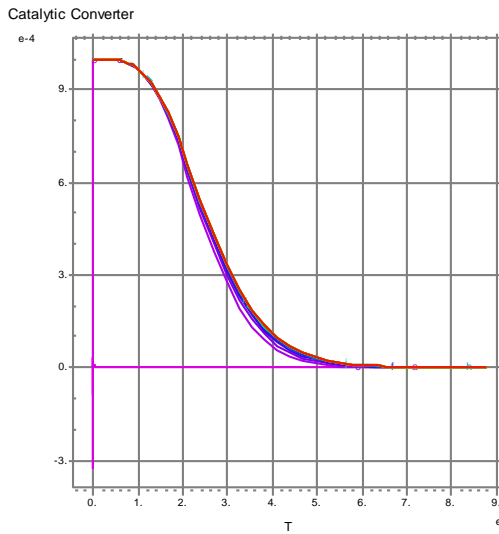
Perubahan konsentrasi

Kinerja konverter katalitik diamati selama keadaan *cold start-up*. Hal ini berarti, kondisi awal dari reaktor adalah nol (kosong) untuk CO dan CO₂, dan temperatur lingkungan untuk fasa gas dan partikel padat. Gambar 1 menunjukkan perubahan konsentrasi gas pada detik ke-1 setelah *start-up* dimulai. Pada saat ini, konsentrasi CO di sepanjang reaktor turun secara berarti di umpan reaktor, tetapi peristiwa ini tidak disebabkan oleh tingginya konversi. Rendahnya konsentrasi CO di umpan reaktor adalah karena awalnya belum ada gas CO sehingga ketika CO mulai memasuki reaktor, CO akan teradsorpsi pada permukaan katalis. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 2 di mana CO yang teradsorpsi menunjukkan konsentrasi yang lebih tinggi pada awal proses *cold start-up*. Namun, CO yang teradsorpsi pada permukaan katalis cenderung menurun dari waktu ke waktu dan beranjak ke nilai yang sangat rendah. Di sisi lain, O teradsorpsi mengambil alih untuk mengisi permukaan katalis. Konsentrasi adatom oksigen pada permukaan katalis meningkat dengan

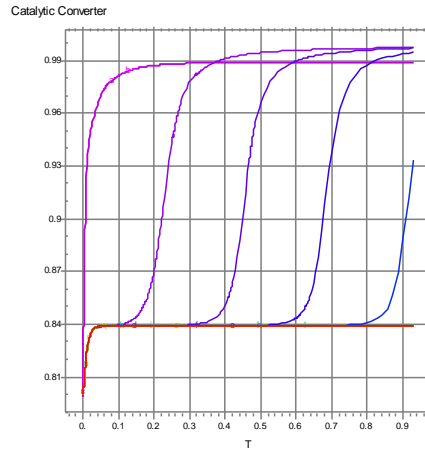
sangat cepat. Permukaan katalis sepenuhnya ditempati oleh O teradsorpsi seperti ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 1. Profil konsentrasi CO, O₂, dan CO₂ sepanjang reaktor pada t=1s setelah *cold start-up*.

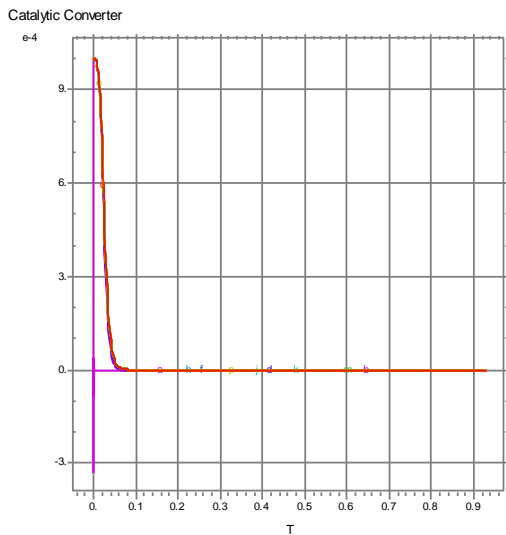


(a)



(b)

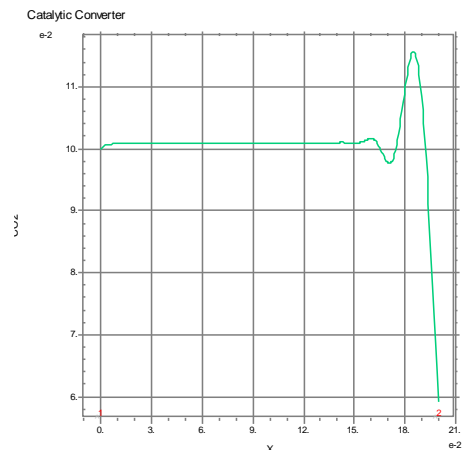
Gambar 3. (a) O₂ teradsorpsi dan (b) area kosong pada permukaan katalis dengan fungsi waktu 1s



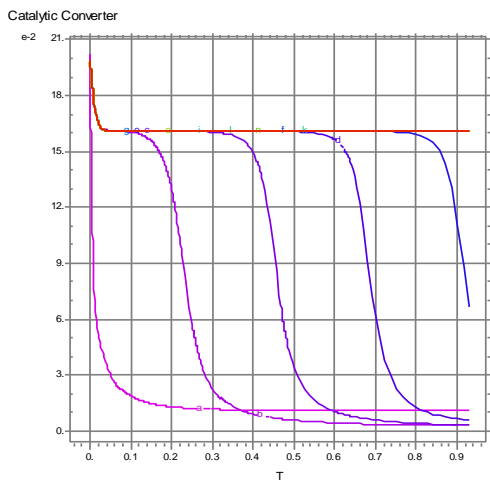
(b)

Gambar 2. CO teradsorpsi pada permukaan katalis dengan fungsi waktu: (a) 0.1 s dan (b) 1 s

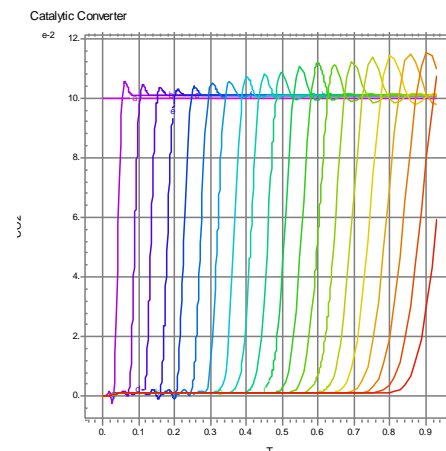
Ketika oksidasi CO berlangsung di dalam reaktor, CO₂ juga ikut terbentuk. Konsentrasi CO₂ sepanjang reaktor dan kinetika produksi CO₂ dari waktu ke waktu disajikan pada Gambar 4.



(a)



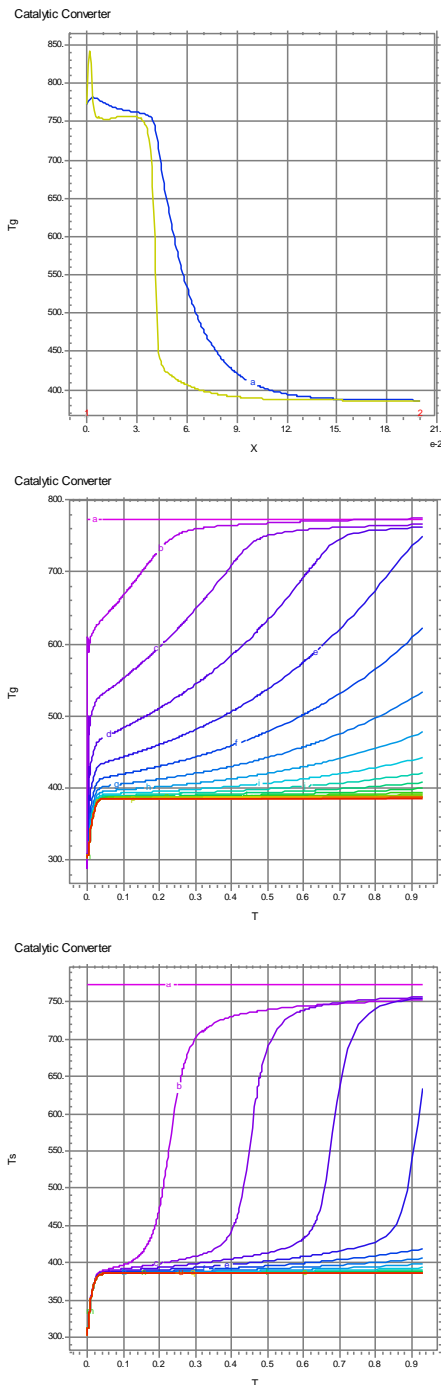
(a)



(b)

Gambar 4. (a) Konsentrasi CO₂ sepanjang reaktor dan (b) produksi CO₂ dengan fungsi waktu 1 s

Sampai titik ini, suhu di sepanjang reaktor menunjukkan profil yang lebih tinggi pada umpan reaktor dan lebih rendah di keluaran reaktor. Reaksi eksotermik oksidasi CO mengindikasikan peningkatan yang signifikan pada temperatur padatan dekat umpan reaktor. Sedangkan pada bagian tengah dan akhir reaktor, suhu fasa gas masih lebih tinggi daripada suhu padatan (lihat Gambar 5).

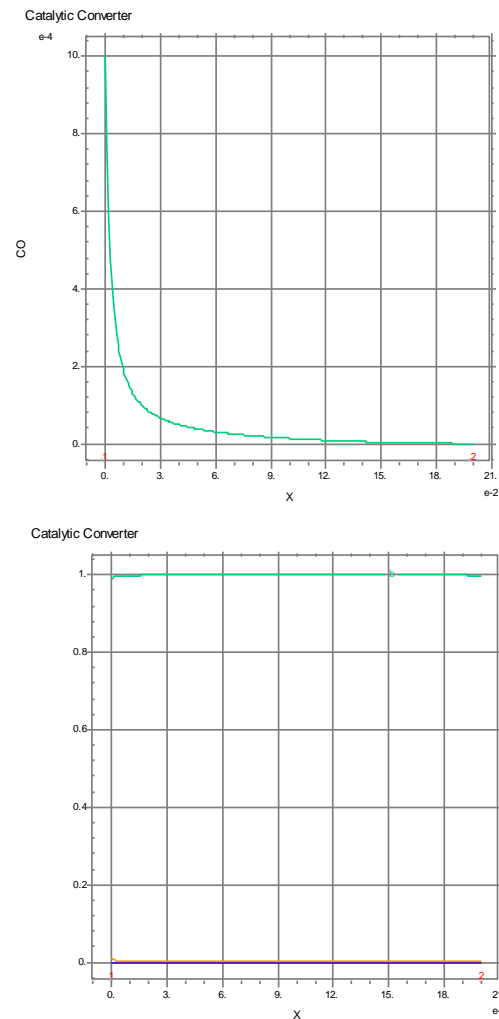


Gambar 5. Profil temperatur fasa gas dan fasa padat sepanjang reaktor pada $t = 1$ s setelah cold start-up dan perubahan temperatur untuk fase gas dan fase padat.

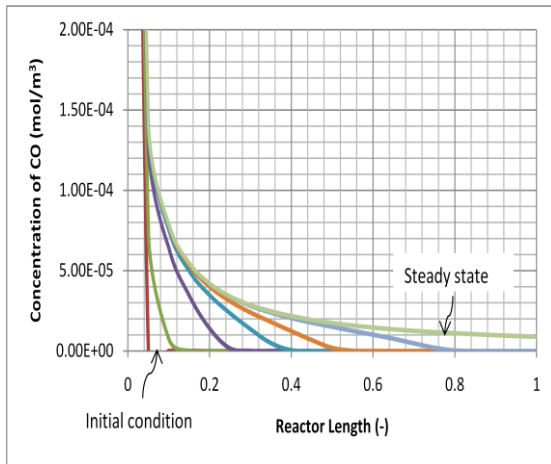
Mencapai kondisi tunak untuk massa

Kondisi tunak untuk konsentrasi dan panas diperoleh pada skala waktu yang berbeda. Konsentrasi biasanya dapat mencapai kondisi tunak lebih cepat daripada panas.

Pencapaian kondisi tunak untuk konsentrasi sangat cepat dan hanya membutuhkan waktu beberapa detik. Waktu yang diperlukan setiap komponen untuk mencapai kondisi tunak berbeda-beda. Ini berarti bahwa tahap-tahap elementer yang terlibat mengendalikan reaksi. Reaksi produksi CO₂ lebih cepat mencapai tunak dibandingkan konsumsi O₂ dan CO. Konsentrasi CO₂ mencapai kondisi tunak setelah 1 s, sementara O₂ dan CO mencapai kondisi tunak setelah 5 detik. Jangka waktu yang diperlukan komponen O₂ pada fasa gas untuk mendapatkan kondisi tunak sejalan dengan waktu yang dibutuhkan untuk adatom O mendapatkan kondisi tunak. Jangka waktu serupa berlaku untuk area kosong, tetapi profil tersebut menunjukkan efek cermin (lihat Gambar 7).



Gambar 6. Profil konsentrasi CO dan area kosong pada kondisi tunak

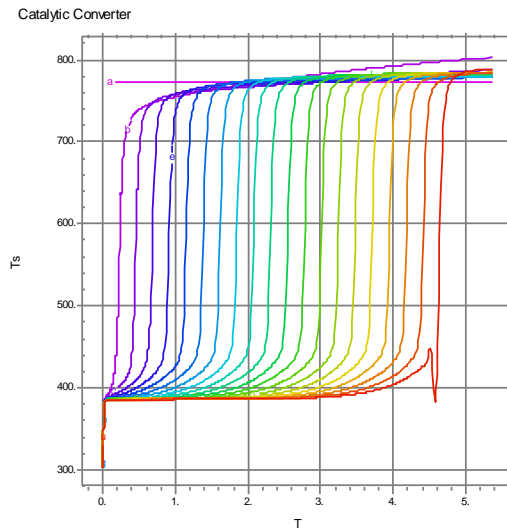


Gambar 7. Profil konsentrasi CO untuk mencapai kondisi tunak

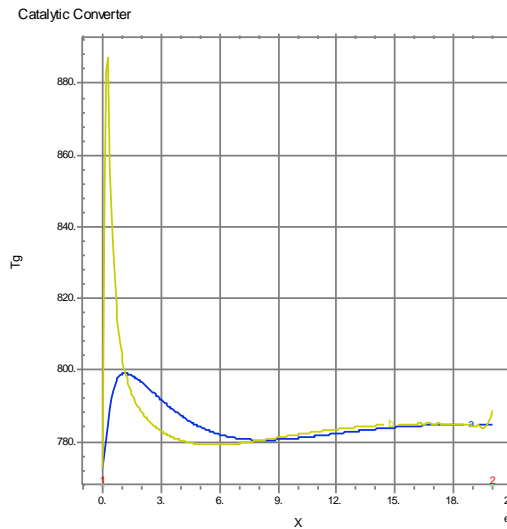
Mencapai kondisi tunak untuk panas

Seperti yang dinyatakan sebelumnya, temperatur akan mencapai kondisi tunak beberapa detik setelah konsentrasi. Gambar 8 menggambarkan profil temperatur untuk fasa gas dan fasa padat sebagai fungsi waktu sampai 5 s. Pada saat ini, profil konsentrasi telah menunjukkan kondisi tunak, profil temperatur belum menunjukkan kondisi tunak. Selama 5 detik pertama, ada peningkatan yang berarti dari temperatur lingkungan ke temperatur reaksi. Ketika temperatur reaksi telah tercapai, ada transfer panas dari fasa padat ke fasa gas karena reaksi oksidasi CO adalah reaksi eksotermik.

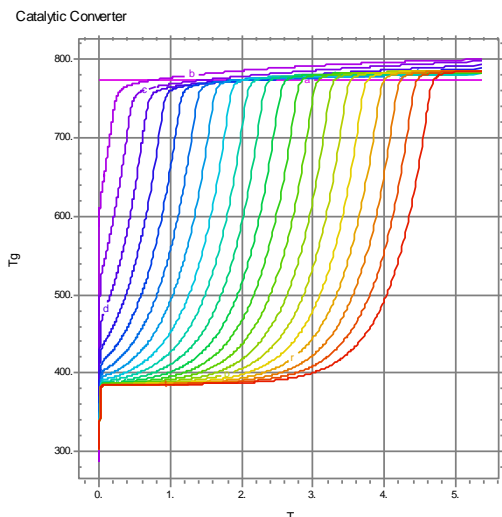
Profil temperatur di sepanjang reaktor disajikan pada Gambar 9. Peningkatan temperatur secara mendadak untuk fasa gas terjadi di umpan reaktor karena tingginya konsentrasi CO. Pada Gambar 10, perubahan temperatur untuk fasa gas dan fasa padat diambil pada waktu yang berbeda. Kondisi tunak diperoleh setelah 90 s.



Gambar 8. Profil konsentrasi CO dan area kosong pada kondisi tunak



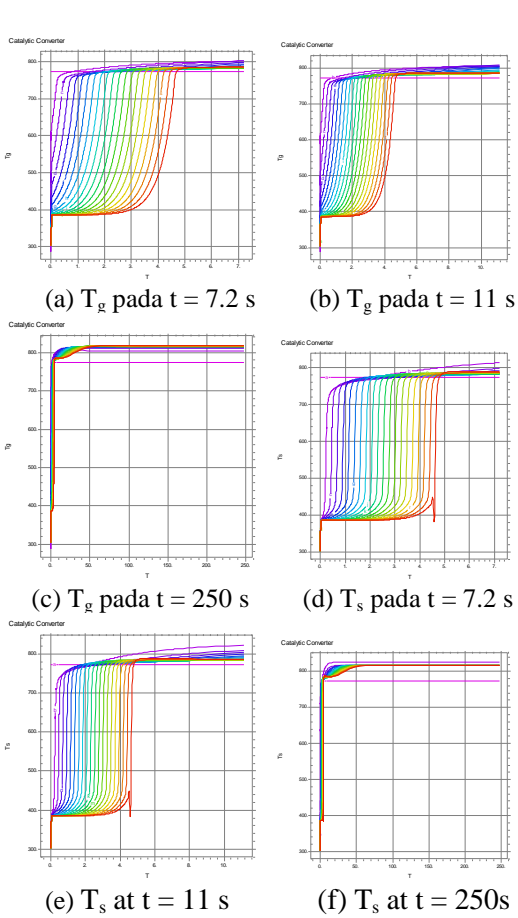
Gambar 9. Profil temperatur sepanjang reaktor pada 5 s. Pada umpan reaktor, temperatur meningkat secara drastis sampai 880 K karena tingginya konsentrasi CO pada bagian tersebut.



Cold start-up: perilaku dinamik pada operasi paksa

Perilaku dinamik pada operasi paksa dibuat untuk mengamati profil dinamikanya dan membandingkannya dengan operasi normal. Perbandingan tersebut disajikan pada Gambar 11.

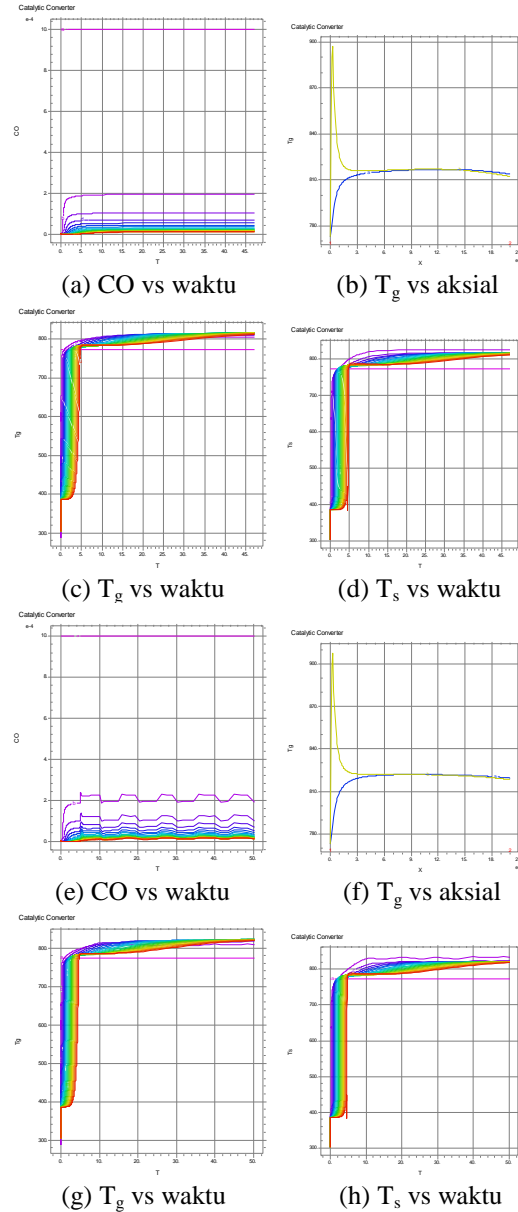
Profil-profil dari waktu ke waktu pada operasi normal mencapai kondisi tunak pada 50 s. Untuk profil yang sama, operasi paksa belum mencapai kondisi tunak pada 50 s dikarenakan oleh gangguan dari modulasi komposisi pada laju alir gas umpan. Hasilnya, konsentrasi CO berfluktuasi pada posisi aksial di dalam reaktor.



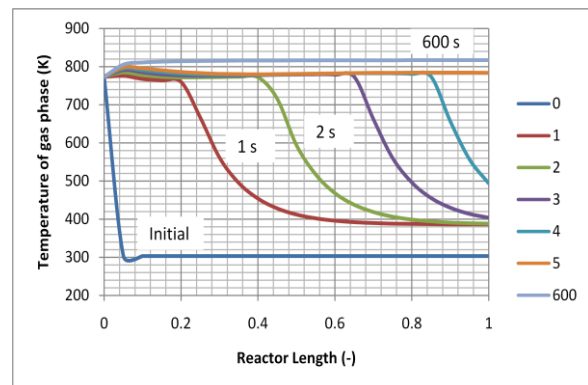
Gambar 10. Profil temperatur sebagai fungsi dair waktu: (a)-(c) untuk fasa gas, (d)-(f) untuk fasa padat. Kondisi tunak dicapai pada $t=90$ s.

Fluktuasinya memiliki amplitudo yang lebih tinggi pada umpan reaktor, tetapi pada perbatasan, konsentrasi CO tetap konstan. Fluktuasi laju alir gas umpan dengan gangguan juga mempengaruhi profil temperatur sepanjang reaktor, terutama untuk fasa padat. Di dekat umpan reaktor, temperatur padatan meningkat hingga mencapai lebih dari 900 K pada operasi paksa (lihat Gambar 18-f) dan lebih rendah dari 900 K pada operasi normal (lihat Gambar 18-b). Profil temperatur untuk fasa gas dan fasa padat setelah 1/5 bagian panjang reaktor cenderung datar. Pada operasi normal, suhunya sekitar 815 K, sementara pada operasi paksa sekitar 825 K.

Gambar 12 menunjukkan profil temperatur fasa gas sepanjang reaktor selama *cold start-up* pada operasi normal. Tampak bahwa propagasi panas cukup cepat, tapi keadaan tunak dicapai setelah 90 s.



Gambar 11. Perbandingan perilaku dinamik pada: (a)-(d) operasi normal, (e)-(h) operasi paksa



Gambar 12. Profil temperatur fasa gas sepanjang reaktor

Cold start-up: kinerja reaktor

Kinerja konverter katalitik pada operasi normal dan operasi paksa menunjukkan sedikit perbedaan pada konversi CO. Dalam operasi normal, konversi CO dari waktu ke waktu rata-rata mencapai 98,92% setelah kondisi tunak, sedangkan pada operasi paksa juga mencapai nilai yang sama setelah osilasi stabil. Di wilayah transisi (dari *start-up* sampai kondisi tunak), konversi CO adalah 99,48% pada operasi normal dan 98,90% pada operasi paksa. Waktu yang diperlukan untuk mencapai kondisi tunak lebih lama pada operasi normal (90 s) dibandingkan operasi paksa (50 s). Dalam operasi paksa, aktivitas katalis menjadi lebih tinggi sehingga menyebabkan laju reaksi menjadi lebih cepat dan panas yang dilepaskan juga lebih banyak yang selanjutnya meningkatkan temperatur katalis.

5. Kesimpulan

Pada operasi paksa, aktivitas katalis menjadi jauh lebih baik, yang menyebabkan lebih cepatnya waktu yang diperlukan untuk mencapai osilasi yang stabil. Walaupun konversi CO menurun sedikit, hal tersebut dapat diabaikan. Di dalam penelitian ini juga didapat bahwa cakupan permukaan katalis sepenuhnya dipenuhi oleh oksigen teradsorpsi, yang mendorong laju reaksi CO. Fluktuasi laju alir umpan tidak mempengaruhi kinerja reaktor, yang ditunjukkan oleh kecilnya perbedaan konversi reaktor. Pada tingkat reaksi elementer secara transien, potensi manfaat yang signifikan dapat diidentifikasi.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Riset ITB No. 030/K01.09/PL/2008 yang telah membiayai penelitian ini.

Daftar Simbol

A_r	pre-eksponensial faktor ($= 1,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)
a_{cat}	luas permukaan katalis / $\text{m}_{NM}^2 \text{m}_{R}^{-3}$
a_v	luas permukaan geometrik / $\text{m}_i^2 \text{m}_R^{-3}$
c_p	kapasitas panas jenis / $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
C	konsentrasi / mol m^{-3}
d_b	diameter kanal monolit / m_R
d_w	ketebalan washcoat / m_R
E/R	energi aktivasi/konstanta gas ideal ($= 1,5 \times 10^4 \text{ K}^{-1}$)
k_r	tetapan laju reaksi / s^{-1}
L	panjang reaktor/ m
r_r	laju reaksi/ $\text{mol m}_{NM}^{-2} \text{s}^{-1}$
T	temperatur / K
(ΔH_r)	panas reaksi / J mol^{-1}
z	panjang reaktor / m

Greek symbols

α	koefisien perpindahan panas / $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
----------	---------------------------------------------------------------

ε	fraksi kosong reaktor / $\text{m}_f^3 \text{m}_R^{-3}$
Φ	laju alir massa superfisial / $\text{kg m}_{R}^{-2} \text{s}^{-1}$
λ	konduktivitas termal / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ρ	densitas / kg m_f^{-3}

Daftar Pustaka

- [1] Balenović, Mario, (2002), "Modeling and Model-Based Control of a Three-Way Catalytic Converter", *Dissertation, Eindhoven University of Technology*.
- [2] Budhi, Y.W., (2005), "Reverse Flow Reactor Operation for Control of Catalyst Surface Coverage", *Ph.D. Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands*.
- [3] Budhi, Y.W., Jaree, A., Hoebink, J.H.B.J., Schouten, J.C., (2004), "Simulation of reverse flow operation for manipulation of catalyst surface coverage in the selective oxidation of ammonia", *Chemical Engineering Science* 59, 4125-4135.
- [4] Budhi, Y.W., Hoebink, J.H.B.J., Schouten, J.C., (2004), "Reverse flow operation with reactor side feeding: Analysis, modelling, and simulation", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 6955-6963.
- [5] Budhi, Y.W., Hoebink, J.H.B.J., Schouten, J.C., (2005), "Influence of reactor side feeding on the product distributions in a reverse flow operation for selective oxidation of ammonia", *Submitted to Industrial and Engineering Chemistry Research*.
- [6] Epling, W.S., Parks, J.E., Campbell, G.C., Yezerets, A., Currier, N.W., Campbell, L.E., (2004), "Further evidence of multiple NO_x sorption sites on NO_x storage/reduction catalysts", *Catalyst Today* 96, 21-30.
- [7] Harmsen, J.M.A., (2001), "Kinetic Modelling of the Dynamic Behaviour of an Automotive Three-Way Catalyst under Cold-Start Conditions", *Ph.D. Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, the Netherlands*.
- [8] Harmsen, J.M.A., Hoebink, J.H.B.J., Schouten, J.C., (2001), "Acetylene and carbon monoxide oxidation over a Pt/Rh/CeO₂/γ-Al₂O₃ automotive exhaust gas catalyst: kinetic modelling of transient experiments", *Chemical Engineering Science* 56, 2019-2035.
- [9] James, D., Fourré, E., Ishii, M., Bowker, M., (2003), "Catalytic decomposition/regeneration of Pt/Ba(NO₃)₂ catalysts : Nox storage and

- reduction”, *Applied Catalyst B* 45, 147-159.
- [10] Liotta, L.F., Macaluso, A., Arena, G.E., Livi, M., Centi, G., Deganello, G., (2002), “A study of the behaviour of Pt supported on CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃-BaO as NO_x storage-reduction catalyst for the treatment of lean burn engine emissions”, *Catalyst Today* 75, 439-449.
- [11] Matros, Yu. Sh., Bunimovich, G.A., Strots, V.O., Mirosh, E.A., (1999), “Reversed flow konverter for emission control after automotive engines”, *Chemical Engineering Science*, 54, 2889-2898.
- [12] Nibbelke, R. H., (1998), “Steady State, Transient and Non-Linear Kinetics in Automotive Exhaust Gas Catalysis”, *Dissertation, Eindhoven University of Technology*.
- [13] Scholz, C. M. L., (2007), “NO_x Storage and Reduction over a Lean-Burn Automotive Catalyst”, *Dissertation, Eindhoven University of Technology*.
- [14] Shimizu, A., Tanaka, K., Fujimori, M., (2000), “Abatement technologies for N₂O emissions in the adipic acid industry”, *Chemosphere – Global Change Science* 2, 425-434.
- [15] Szybist, J.P., Boehman, A.L., Taylor, J.D., McCormick, R.L., (2005), “Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NO_x effect”, *Fuel Processing Technology* 86, 1109-1126.
- [16] Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S., Kasahara, K., (1996), “The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst”, *Catalyst Today* 27, 63-69.

OPTIMASI PROSES SULFONASI LIGNIN ISOLAT MENJADI NATRIUM LIGNOSULFONAT MENGUNAKAN METODE PERMUKAAN RESPON

Ismiyati^{*)}

^{*)} Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Jakarta
Jl. Cempaka Putih Tengah 27, Jakarta Pusat (10510)
email: ismiyati_umj@yahoo.com

ABSTRAK

Metode permukaan respon digunakan untuk menentukan suatu fungsi atau pendekatan model yang tepat untuk menganalisis beberapa variabel bebas yang mempengaruhi variabel tak bebas (respon), serta bertujuan untuk menentukan nilai optimum dari kedua variabel tersebut. Penentuan pendekatan model proses sulfonasi lignin menjadi Natrium-lignosulfonat (NLS) menggunakan analisis plot kontur permukaan respon, serta kondisi optimum menggunakan analisis kanonik. Hasil penelitian diperoleh nilai konversi Lignin menjadi Natrium-lignosulfonat (NLS) ditunjukkan dengan taksiran parameter model:

$$\hat{Y} = 71,424517 + 7,429468 X_1 - 1,325554 X_2 + 2,738632 X_3 - 20,265698X_1^2 + 13,233228 X_1X_2 - 26,730698 X_2^2 + 4,462943 X_1X_3 - 5,262171 X_2X_3 - 35,955698 X_3^2 ;$$

R - Kuadrat = 97,88 %

Hasil analisis kanonik proses sulfonasi lignin menjadi natrium-lignosulfonat (NLS) diperoleh kondisi proses optimum terjadi pada nisbah pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin) yaitu 60,32 % (b/b), pH yaitu 6,03, serta suhu reaksi yaitu 90,28 °C, dengan nilai konversi sebesar 72,20%, dan hasil validasi diperoleh konversi 70,04 %.

Kata Kunci: Lignin ,Sulfonasi, Natrium lignosulfonat, Metode Permukaan Respon (MPR)

ABSTRACT

Response Surface Method (RSM) is used to determine the function or model that accurate to analyze some independent variables that influence dependent variable and to determine the optimum value for that both variables. Determination models of Lignin Sulphonation process to produce Sodium Lignosulphonate was conducted by Response Surface Plot Contour Analyzis and the optimum condition process was conducted by Canonical Analysis.

The result of research was to obtain the conversion of lignin to be sodium lignosulphonate that was showed by the model below:

$$\hat{Y} = 71,424517 + 7,429468 X_1 - 1,325554 X_2 + 2,738632 X_3 - 20,265698X_1^2 + 13,233228 X_1X_2 - 26,730698 X_2^2 + 4,462943 X_1X_3 - 5,262171 X_2X_3 - 35,955698 X_3^2 ;$$

R - Kuadrat = 97,88 %

The result of canonical analyzis of lignin sulphonation process showed that the optimum condition was obtained i.e ratio of reactant (NaHSO₃ and lignin) of 60.32%, pH of 6.32 and temperature of 90.28 °C which produced conversion of 72.20%. Laboratorium validation at the same condition for conversion was 70,04 %.

Keyword: Lignins, Sulphonation , Sodium Lignosulphonate, Response Surface Method (RSM)

1. Pendahuluan

Dalam dunia industri, potensi lignin isolat cukup besar, karena memiliki sifat yang khas dan jumlah yang cukup besar berasal dari isolasi limbah industri pulp (*black liquor*), yang diseluruh dunia mencapai sekitar lebih dari 50 juta ton pertahun. Proses isolasi lignin dari *black liquor* pada umumnya dilakukan menggunakan metode Kim yaitu metode pelarutan dengan garam (NaOH) serta pengendapan dengan asam sulfat (H_2SO_4) encer, (Kim *et al*, 1987). Lignin isolat bersifat kurang polar (tidak larut air), maka dalam pengembangannya perlu dilakukan modifikasi untuk memperbaiki sifat lignin tersebut. Modifikasi lignin umumnya dilakukan melalui proses sulfonasi lignin dengan bahan penyulfonasi oleum (Dilling, 1989), dan bahan penyulfonasi natrium bisulfit ($NaHSO_3$) menjadi natrium lignosulfonat (Dilling, *et al*, 1990). Natrium lignosulfonat memiliki sifat yang lebih polar (larut dalam air) sehingga pemanfaatannya dalam industri menjadi lebih luas yaitu sebagai bahan pendispersi pada berbagai sistem dispersi partikel (pasta gipsum dan pasta semen), sebagai bahan perekat dalam industri keramik, sebagai bahan pengemulsi, serta sebagai pelarut warna dalam industri tekstil (Filder, 2001).

Dalam proses produksi sering dihadapkan pada kondisi proses yang harus ditentukan dengan tujuan untuk mendapatkan kondisi proses optimum, sehingga menghasilkan produk terbaik (optimum). Variabel proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat yang optimum adalah nisbah pereaksi ($NaHSO_3$ dan lignin), pH serta suhu reaksi yang mempengaruhi nilai konversi lignin bereaksi menjadi natrium lignosulfonat.

Metode permukaan respon atau *response surface method* (RSM) adalah salah satu cara untuk meramalkan pendekatan model yang menghubungkan antara variabel bebas yang mempengaruhi variabel tak bebas (respon), serta mengoptimalkan kondisi proses yang dispesifikasikan.

Ruang lingkup penelitian yaitu: menentukan variabel tak bebas (respon) dan variabel bebas; membuat taksiran model persamaan orde ke dua; memeriksa dan pengujian model; menentukan kondisi optimum dari model yang sesuai dan menganalisis kanoniknya.

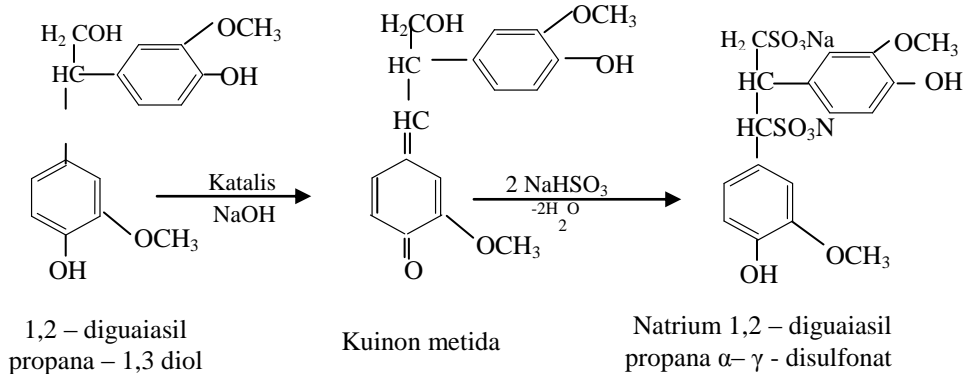
Taksiran model persamaan yang diperoleh diharapkan mendekati ketepatan dengan uji simpangan dari model (*lack of fit*) bersifat tidak nyata secara statistik dan hasil validasi di laboratorium dapat diterima.

2. Teori Dasar

A. Proses Sulfonasi Lignin Isolat Menjadi Natrium Lignosulfonat

Natrium lignosulfonat (NLS) merupakan hasil reaksi sulfonasi lignin dengan agen penyulfonasi seperti oleum, natrium bisulfit ($NaHSO_3$) maupun natrium thiosulfat. Tujuan dilakukan sulfonasi adalah memasukkan gugus sulfonat ke dalam lignin, sehingga mampu merubah sifat hidrofilitas lignin yang kurang polar (tidak larut air) menjadi natrium lignosulfonat (NLS) yang lebih polar (larut air). Dengan memasukkan gugus sulfonat dan garamnya ($NaSO_3^-$) ke dalam gugus hidroksil (OH^-) lignin, mampu meningkatkan sifat hidrofilitasnya yang menyebabkan natrium lignosulfonat (NLS) mudah larut dalam air. Prinsip inilah yang menggambarkan natrium lignosulfonat (NLS) berperan sebagai *surface active agent* (surfaktan) yang berfungsi sebagai bahan aditiv dalam berbagai industri. Dari penelitian Yasuda perlu dilakukan perbaikan-perbaikan untuk mendapatkan kualitas produk natrium lignosulfonat yaitu mendapatkan konversi (lignin bereaksi) yang tinggi serta kemurnian natrium lignosulfonat (NLS) yang tinggi pula. Disamping itu natrium lignosulfonat (NLS) yang dihasilkan memenuhi karakteristik sebagai bahan pendispersi pada sistem dispersi partikel (pasta gipsum). Untuk meningkatkan sifat hidrofilitas natrium lignosulfonat (NLS) dan efisiensi terhadap kebutuhan bahan penyulfonasi natrium bisulfit $NaHSO_3$, serta penanganan dalam pemurnian produk natrium lignosulfonat (NLS), dilakukan dengan menambahkan katalis NaOH sekaligus sebagai pengatur pH sehingga tidak perlu menggunakan bahan penyulfonasi $NaHSO_3$ yang berlebih.

Reaksi sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) menggunakan katalis NaOH, berlangsung serupa dengan sulfonasi 1,2-diguasilpropana-1,3-diol. Langkah pertama berlangsung melalui pembentukan kuinon metida dengan pemecahan gugus α -hidroksil (eliminasi air). Reaksi adisi elektrofilik terhadap kuinon metida oleh bisulfit menghasilkan natrium 1,2-diguasilpropana- α -sulfonat (eliminasi air) dan diikuti adisi elektrofilik yang menghasilkan natrium 1,2-diguasilpropana- α , γ -disulfonat (Fengel dan Wegner, 1995). Reaksi sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) seperti disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi Sulfonasi terhadap 1,2 – diguaiasilpropana – 1,3 – diol

B. Optimasi Proses Sulfonasi Lignin Menggunakan Metode Permukaan Respon

Untuk menentukan kondisi proses sulfonasi lignin yang optimum digunakan metode permukaan respon (MPR) atau *response surface method (RSM)*. Menurut Montgomery (1992), Metode permukaan respon (MPR) adalah suatu kumpulan dari teknik-teknik statistik dan matematika yang berguna untuk menganalisis permasalahan tentang beberapa variabel bebas yang mempengaruhi variabel tak bebas atau respon, serta bertujuan untuk mengoptimalkan respon tersebut. Pada dasarnya analisis permukaan respon adalah serupa dengan analisis regresi yaitu menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metode kuadrat terkecil (*least square method*) dan diperluas dengan menerapkan teknik matematika untuk menentukan titik-titik optimum agar dapat ditemukan respon yang optimum (maksimum atau minimum).

Pada penelitian proses sulfonasi lignin isolat menjadi natrium lignosulfonat belum diketahui bentuk hubungan antara variabel bebas yang dispesifikasikan yaitu nisbah pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin), pH serta suhu reaksi, dengan variabel tak bebas (respon) yang dispesifikasikan yaitu nilai konversi lignin membentuk natrium lignosulfonat. Dengan demikian metode permukaan respon (MPR) dapat digunakan untuk: (1) mencari suatu fungsi atau model pendekatan yang cocok untuk meramalkan respon tersebut. (2) menentukan nilai-nilai optimum dari variabel bebas yang diamati serta mengoptimalkan respon tersebut (Box et al, 1978). Rumusan model matematis untuk model polinomial ordo kedua adalah sebagai berikut :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon$$

.....1)

Untuk menentukan kondisi operasi optimum pada orde ke dua diperlukan rancangan komposit terpusat (*central composite design*) dalam pengumpulan data percobaan. Rancangan komposit terpusat (CCD) adalah rancangan faktorial 2k atau faktorial sebagian (*fractional factorial*), yang diperluas melalui penambahan titik-titik pengamatan pada pusat agar memungkinkan pendugaan koefisien parameter permukaan ordo kedua (kuadratik). Penentuan kondisi optimum proses sulfonasi lignin membentuk natrium lignosulfonat dilakukan dengan menggunakan analisis kanonik (*canonical analysis*) dan analisis plot kontur permukaan respon. Analisis kanonik dalam metode permukaan respon adalah mentransformasikan permukaan respon dalam bentuk kanonik. Pada analisis ini akan diperoleh titik stasioner yaitu berupa titik dari respon maksimum, titik dari serpon minimum maupun titik pelana (*saddle point*). Plot kontur adalah suatu seri garis atau kurva yang mengidentifikasi nilai-nilai peubah uji pada respon yang konstan sehingga plot kontur memegang peranan penting dalam mempelajari analisis permukaan respon. Pengujian model pada metode permukaan respon digunakan untuk mengetahui ketepatan model berdasarkan atas uji penyimpangan model atau *lack of fit*, R-kuadrat (koefisien determinan), uji signifikansi model dan uji asumsi residual (Box et al, 1978). Kriteria utama dalam menentukan ketepatan model adalah bila uji simpangan dari model (*lack of fit*) bersifat tidak nyata secara statistik serta model dianggap tidak tepat apabila uji penyimpangan dari model (*lack of fit*) bersifat nyata secara statistik .

3. Metodologi

A. Bahan dan Alat

Bahan yaitu Lignin isolat, agen penyulfonasi yaitu natrium bisulfit (NaHSO_3) dan NaOH sebagai katalis, serta metanol untuk pemurnian produk natrium-lignosulfonat (NLS). Peralatan yang digunakan adalah reaktor batch berpengaduk dilengkapi dengan pendingin balik. Alat-alat untuk pemurnian yaitu corong Buchner untuk penyaring sisa lignin yang tidak bereaksi dan corong pemisah untuk memisahkan sisa natrium bisulfit (NaHSO_3) yang tidak bereaksi.

B. Prosedur Proses Sulfonasi Lignin

Sulfonasi lignin dilakukan dalam reaktor batch berpengaduk dilengkapi dengan pendingin balik. Lignin dengan berat tertentu (5 gram) disuspensikan dengan 150 ml air atau perbandingan lignin : air (1 : 30 w/w), dalam labu bulat leher 3 ukuran 500 ml dan diaduk menggunakan *magnetic-stirrer*. Suspensi ini ditambahkan natrium bisulfit sebagai agen penyulfonasi dengan nisbah reaktan (rasio lignin dan NaHSO_3) divariasikan yaitu 40, 50, 60, dan 70% b/b, sedang pH yang diamati pada pH 4,5,6, dan 7 dengan cara menambahkan NaOH 20 % yang ditunjukkan dalam skala indikator pH universal. Campuran tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* agar campuran bereaksi sempurna. Suhu reaksi yang diamati : 70, 80, 90 dan 100 °C, dengan pemanas water bath selama 4 jam, yang dimonitor dengan thermometer. Hasil reaksi berupa produk natrium-lignosulfonat (NLS) , sisa reaksi (lignin dan natrium bisulfit) serta air.

Proses pemisahan produk natrium lignosulfonat (NLS) dan pemurnian produk dilakukan melalui beberapa tahap yaitu hasil reaktor didistilasi untuk guna mengurangi volume air dengan diuapkan pada suhu 100 °C, larutan yang telah pekat disaring dengan corong *Buchner*. Filtratnya berupa natrium lignosulfonat yang masih mengandung lignin dan natrium bisulfit (sisa reaksi). Filtrat kemudian ditambahkan methanol (teknis yang

didistilasi) sebanyak 100 ml sambil dikocok kuat sehingga natrium bisulfit terendapkan, kemudian dipisahkan engan corong pemisah. Untuk memisahkan sisa natrium bisulfit. Filtrat natrium-lignosulfonat (NLS) diuapkan pada suhu 60 °C untuk menghilangkan atau memisahkan metanol, sehingga menghasilkan natrium-lignosulfonat (NLS) yang lebih murni dan pekat. Natrium lignosulfonat (NLS) pekat yang diperoleh dikeringkan dalam oven vakum maksimum suhu 50 °C ditimbang sampai diperoleh natrium lignosulfonat (NLS) dengan berat konstan. Endapan berupa lignin yang tidak bereaksi dicuci, dikeringkan dalam oven vakum pada 50 °C, dan dapat dikembalikan sebagai bahan baku lignin.

Variabel bebas yang berpengaruh pada proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) adalah nisbah reaktan, pH dan suhu reaksi, sedangkan variabel tak bebas atau respon adalah konversi pembentukan lignin menjadi natrium-lignosulfonat (NLS). Desain eksperimen dan analisis hasil optimasi variabel proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan *response surface method (RSM)* dan *central composite design (CCD)*.

C. Rancangan Percobaan

Rancangan percobaan untuk menentukan nilai optimum pada percobaan pembuatan natrium-lignosulfonat menggunakan metode permukaan respon (*Response Surface Method, RSM*). Desain eksperimen adalah 2^3 faktorial dengan 3 variabel bebas yang dicobakan yaitu: 1) nisbah pereaksi (rasio lignin dengan natrium bisulfit sebagai agen penyulfonasi) dikodekan dengan X_1 , 2) pH proses sulfonasi dikodekan dengan X_2 , 3) suhu reaksi dikodekan dengan X_3 . Variabel respon yang diamati adalah konversi natrium-lignosulfonat. Jumlah satuan percobaan terdiri atas 20 unit percobaan faktorial, 6 ulangan center point dan 6 pengaruh kuadrat. Pada percobaan model kuadrat dengan 3 variabel bebas dilakukan dengan rancangan komposit terpusat (*Central Composite Design*) menggunakan $\alpha = 1.68$. Faktor, kode dan taraf kode pada percobaan pembuatan natrium lignosulfonat dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Faktor, kode dan taraf kode pada proses sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat

No	Faktor	Kode	Taraf kode				
			$-\alpha$ -1,68	Rendah -1	Tengah 0	Tinggi +1	$+\alpha$ +1,68
1	Nisbah Pereaksi (NaHSO ₃ terhadap lignin)	X ₁	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)
2	pH	X ₂	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)
3	Suhu	X ₃	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)	Respon (Konversi)

Model persamaan kondisi optimum untuk proses natrium-lignosulfonat dengan desain faktorial 2³ adalah :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{1,2} X_1 X_2 + \beta_{1,3} X_1 X_3 + \beta_{2,3} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \varepsilon \dots\dots\dots 2$$

Keterangan:

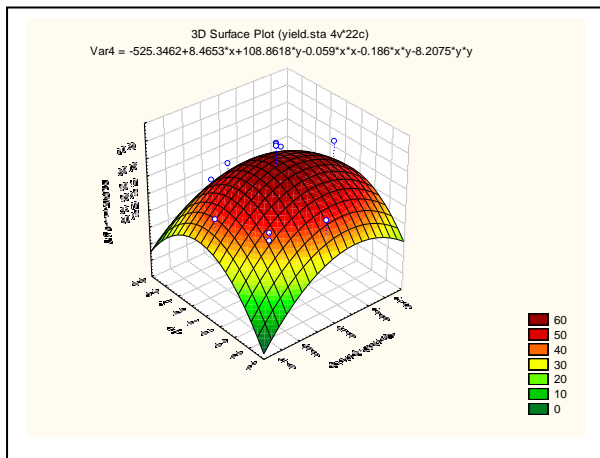
- Y : nilai konversi lignin menjadi NLS
- β_0 : intercept
- $\beta_1, \beta_2, \beta_3$: koefisien regresi variabel X₁, X₂ dan X₃
- $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$: koefisien interaksi antar faktor
- $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$: koefisien kuadratik X₁², X₂² dan X₃²
- ε : nilai galat

Pengolahan data yang dihasilkan dilakukan pada metode RSM menggunakan metode regresi kuadratik terkecil dalam perangkat lunak *Statistical Analysis System (SAS)* (Mattjik, dkk., 2002)

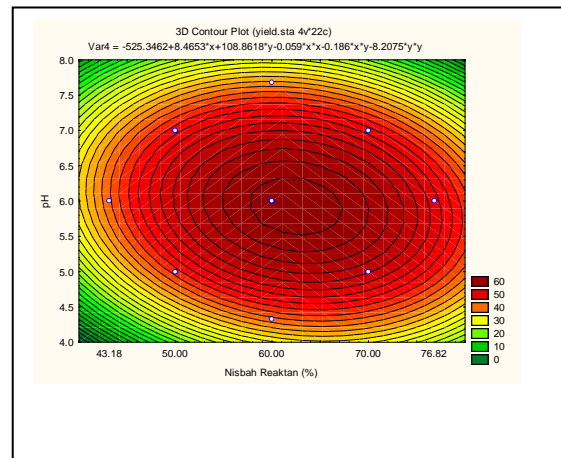
4. Hasil dan Pembahasan

A. Pengaruh Nisbah Pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin), pH Serta Suhu Reaksi Terhadap Nilai Konversi

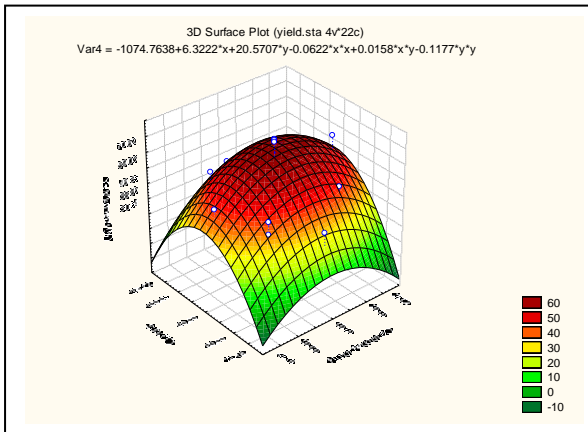
Berdasarkan analisa statistik menunjukkan bahwa nilai konversi lignin menjadi natrium lignosulfonat hasil sulfonasi dipengaruhi oleh nisbah pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin), pH serta suhu operasi. Ketiga faktor ini mempunyai pengaruh yang positif terhadap peningkatan nilai konversi. Hal ini diperkirakan bahwa semakin tinggi nisbah pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin) yaitu > 40 %, pH > 4 dan suhu reaksi >70 °C mengakibatkan semakin banyak lignin yang bereaksi dengan natrium bisulfid menjadi natrium lignosulfonat (NLS) Plot permukaan respon dan kontur nilai konversi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) , disajikan pada Gambar 2; 3; 4; 5; 6; 7.



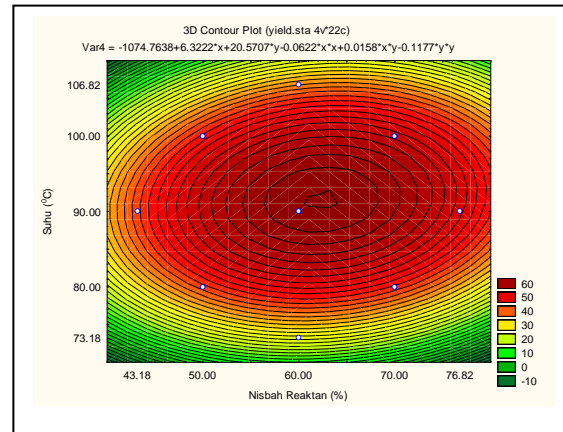
Gambar 2. Respon permukaan nilai konversi sebagai fungsi dari nisbah pereaksi dan pH, dalam reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS



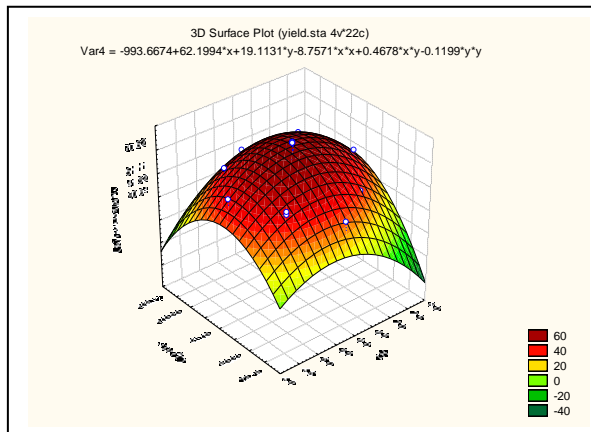
Gambar 3. Kontur respon nilai konversi sebagai fungsi dari nisbah pereaksi dan pH, dalam reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS



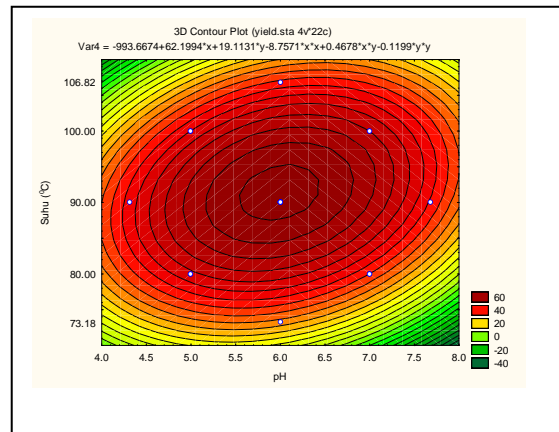
Gambar 4. Respon permukaan nilai konversi sebagai fungsi dari nisbah pereaksi dan suhu reaksi, dalam reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS



Gambar 5. Kontur respon nilai konversi sebagai fungsi dari nisbah pereaksi dan suhu reaksi, dalam reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS



Gambar 6. Respon permukaan nilai konversi sebagai fungsi dari pH dan suhu reaksi, dalam reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS



Gambar 7. Kontur respon nilai konversi sebagai fungsi dari pH dan suhu reaksi, dalam reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS

B. Optimasi Nisbah Pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin), pH, dan Suhu Reaksi Proses Sulfonasi Lignin Isolat Menjadi NLS terhadap Nilai Konversi.

Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa nisbah pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin), pH, dan suhu reaksi berpengaruh nyata terhadap perolehan nilai konversi lignin membentuk natrium-lignosulfonat (NLS), dan model merupakan persamaan kuadrat. Untuk memeriksa signifikansi model, menunjukkan

model linier (*p-value* = <.0001) dan model kuadrat (*p-value* = <.0001), nilai tersebut signifikan karena *p-value* dari model linier dan kuadrat kurang dari alfa 0,05. (Montgomery, 1998). Menurut Box *et al* (1978), syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Hasil analisis uji kesesuaian model (*lack of fit*) menunjukkan bahwa *p-value* hasil uji bernilai 0,1428. Apabila digunakan alfa 5%, maka dapat disimpulkan bahwa model yang dibuat sesuai dengan data.

Estimasi koefisien regresi untuk nilai konversi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) menunjukkan hasil taksiran parameter model, sebagai berikut :

$$\hat{Y} = 71,424517 + 7,429468 X_1 - 1,325554 X_2 + 2,738632 X_3 - 20,265698 X_1^2 + 13,233228 X_1 X_2 - 26,730698 X_2^2 + 4,462943 X_1 X_3 - 5,262171 X_2 X_3 - 35,955698 X_3^2$$

R - Kuadrat = 97,88 %

Hasil analisis kanonik menunjukkan nilai konversi optimum adalah 72,20 % yang terjadi pada nisbah pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin) yaitu 60,30 %, pH 6,11 dan suhu reaksi 90,10 °C. Hasil uji di laboratorium diperoleh nilai konversi adalah 70,04 %.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa:

- 1) Estimasi koefisien regresi konversi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) menunjukkan hasil taksiran parameter model, sebagai berikut :

$$\hat{Y} = 71,424517 + 7,429468 X_1 - 1,325554 X_2 + 2,738632 X_3 - 20,265698 X_1^2 + 13,233228 X_1 X_2 - 26,730698 X_2^2 + 4,462943 X_1 X_3 - 5,262171 X_2 X_3 - 35,955698 X_3^2$$

R - Kuadrat = 97,88 %

- 2) Hasil analisa kanonik menunjukkan bahwa kondisi optimum proses sulfonasi terjadi pada nisbah pereaksi (NaHSO₃ terhadap lignin) yaitu 60,30 %, pH 6,11 dan suhu reaksi 90,1 °C, dengan konversi sebesar 72,20 %.
- 3) Hasil validasi di laboratorium diperoleh konversi sebesar 70,04% .

Daftar Simbul

- Y : variabel konversi (lignin menjadi NLS) (%)
X₁ : nisbah pereaksi (NaHSO₃ thp lignin), (% b/b)
X₂ : pH
X₃ : suhu reaksi (°C)

Daftar Pustaka

- [1] Box GEP, Draper, N.R., (1987), "Empirical Model-Building and Response Surfaces", John Wiley and Sons, New York
- [2] David, N. dan Hon, S., (1996), "Chemical Modification of Lignocellulosic Materials", Marcel Dekker, Inc. New York.
- [3] Detroit, dan William, J., (1980), "Lignosulfonate Derivatives", U.S. Patent No. 4,219,471
- [4] Dilling, P., (1986), "Sulfonation of Lignin", U.S. Patent No. 5,043,432
- [5] Dilling, P., (1989), "Oleum Sulphonation of Lignins", U.S. Patent No. 5,043,435
- [6] Dilling, P., Loeffler, V.R., Prazak, G., and Thomas, K.U., (1990), "Production of Lignosulfonate Additives", U.S. Patent No. 4,892,588
- [7] Fengel D., dan Wegener, G., (1995), "Kayu: Kimia, Ultra struktur, Reaksi-reaksi", Penerjemah Sastrohamidjoyo, H., Gajah Mada University Press, Yogyakarta
- [8] Filder, F.J., (2001), "Commercial Consideration and Markets for Naturally Derived Biodegradable Surfactant", Inform 12 (12) : 1161 – 1164
- [9] Kirk-Othmer, (1962), "Encyclopedia of Chemical Technology: Sulfonation and Sulfation.", V 19, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York
- [10] Kim, H., Hill, M.K. and Fricke, A.L., (1987), "Preparation of Kraft Lignin From Black Liquor", Tappi Journal, 12 : 112-115.
- [11] Kucera, F., (2001), "Homogeneous and Heterogeneous Sulphonation of Polystyrene" Master Thesis, Faculty of Chemistry, Chemistry of Materials, Brno University of Technology.
- [12] Mattjik, A. A. dan Sumertajaya, I.M., (2002), "Perancangan Percobaan dengan Aplikasi SAS dan Minitab", IPB Press, Bogor.
- [13] Montgomery, D.C., (1998), "Design and Analysis of Experiment", John Wiley and Sons, New York

Pemodelan dan Simulasi Proses *Start-up* Reaksi Oksidasi Katalitik Uap Bensin pada *Reverse Flow Reactor*

Profiyanti Hermien Suharti, Yogi Wibisono Budhi*, Yazid Bindar
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Labtek X, Jl. Ganesha 10, Bandung - 40132

Abstrak

Peningkatan jumlah Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU) dapat menyebabkan bertambahnya emisi uap bensin yang berbahaya bagi lingkungan. *Reverse Flow Reactor* (RFR) dapat digunakan sebagai piranti teknik dalam mengubah uap bensin menjadi zat yang lebih ramah lingkungan (CO_2) melalui reaksi oksidasi katalitik. Reaksi oksidasi katalitik uap bensin adalah reaksi eksotermik dengan akumulasi panas yang sangat besar, sehingga RFR dapat bertindak sebagai reaktor ototermal jika prosedur operasi yang tepat dapat dikembangkan. Melalui pemodelan dan simulasi menggunakan perangkat lunak FlexPDE versi 6 (www.pdesolutions.com), dinamika RFR untuk reaksi oksidasi katalitik uap bensin dipelajari dalam kajian ini. Model RFR dikembangkan berdasarkan persamaan kontinuitas heterogen, model satu dimensi dalam reaktor unggun tetap, dengan menggunakan iso-oktana sebagai komponen model. Kajian ini bertujuan untuk mengamati kelakuan RFR pada saat *start-up*. Dinamika RFR diamati pada waktu proses *start-up* dengan variasi *switching time* (ST). Penentuan ST berpengaruh terhadap kinerja RFR sebagai reaktor ototermal. Hasil kajian ini menunjukkan bahwa semakin besar ST maka RFR tidak bisa beroperasi secara ototermal. Reaksi oksidasi katalitik tidak dapat berlangsung karena tidak ada panas yang bisa dimanfaatkan untuk memanaskan umpan. Panas reaksi yang dihasilkan terbawa keluar reaktor oleh aliran gas. Proses *start-up* dapat berjalan dengan baik jika digunakan ST yang rendah, sekitar 10-100 detik.

Kata Kunci : Reaktor, Oksidasi katalitik, Ramah lingkungan, *Switching time*

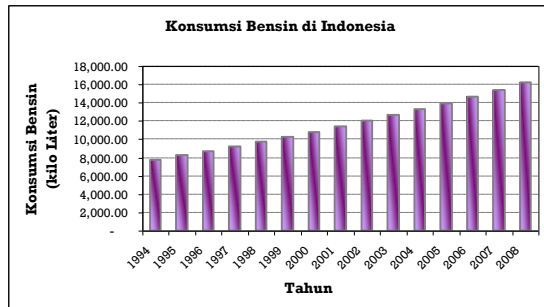
Abstract

Increasing the amount of Fuel Gas Stations (SPBU) can cause higher gasoline vapor emissions, which are harmful to the environment. *Reverse Flow Reactor* (RFR) may be used as an engineering tool to convert the gasoline vapor into an environmentally friendly substance (CO_2) through the catalytic oxidation reactions. Catalytic oxidation of gasoline vapor is one of the exothermic reaction with a very large heat accumulation, so RFR may act as a autothermal reactor if a proper operating procedure can be developed. Through modeling and simulation using FlexPDE software version 6, the dynamics behavior of RFR for the catalytic oxidation of gasoline vapor is studied. RFR model was developed based on the continuity equation of mass and energy balance for heterogeneous one-dimensional models in the fixed bed reactor, by using iso-octane as a model component. This study aimed to observe the behavior of RFR at *start-up* process. Dynamics performance of RFR observed at the time of *start-up* process with variation in *switching time* (ST). ST can affected to RFR performance, especially as autothermal reactor. The results of this study indicate that the greater ST, RFR can not operate in autothermal condition. Catalytic oxidation reactions can not occur because there was no heat accumulation to heating the feed gas, because the heat of reaction carried out by the gas flow reactor. Autothermal condition can work well if used low ST, about 10-100 seconds.

Keywords : Reactor, Catalytic oxidation, Environmental friendly, *Switching time*

1. Pendahuluan

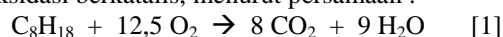
Saat ini konsumsi bensin sebagai bahan bakar kendaraan bermotor terus meningkat, seperti terlihat pada Gambar 1. Kemudahan untuk mendapatkan bahan bakar semakin diperluas dengan adanya rencana penambahan jumlah Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU) di Indonesia. Pada tahun 2009, pemerintah berencana untuk menambah jumlah SPBU di seluruh Indonesia, dari 3500 buah menjadi 5000 buah.



Gambar 1. Konsumsi bensin di Indonesia selama 15 tahun terakhir (Sumber: PT Energi Management Indonesia, 2008).

Penambahan jumlah SPBU di Indonesia membawa dampak positif maupun negatif. Kemudahan akses, penambahan lapangan pekerjaan adalah beberapa dampak positif dari bertambahnya jumlah SPBU. Dampak negatif penambahan SPBU terlihat dari dampak yang ditimbulkan terhadap lingkungan dan manusia yang berada di sekitar SPBU. Hal ini terjadi karena bensin termasuk komponen organik yang mudah menguap (*volatile organic compound* – VOC) dan mengandung berbagai zat yang dapat membahayakan kesehatan manusia dan lingkungan di sekitar SPBU. Uap bensin mempunyai densitas yang lebih besar daripada densitas udara dan *atmospheric life times* yang besar, sehingga berbahaya bagi lingkungan di sekitar SPBU karena cenderung untuk berada di lapisan atmosfer paling bawah dalam jangka waktu yang lama (www.atsdr.cdc.gov).

Salah satu alternatif untuk mengurangi emisi uap bensin yang terdapat di sekitar SPBU adalah mengubah uap bensin tersebut menjadi bahan yang lebih tidak berbahaya melalui reaksi oksidasi berkatalis, menurut persamaan :



Konsentrasi uap bensin di sekitar SPBU sangat kecil dan bervariasi terhadap waktu, sehingga membutuhkan penanganan khusus. Reaktor yang dapat mengakomodasi kondisi tersebut adalah reaktor yang beroperasi secara tak tunak. Dalam mode operasi ini, reaktor sengaja dipertahankan dalam kondisi tak tunak. Reaktor

tak tunak memiliki variabel proses yang bervariasi terhadap waktu. Variabel proses reaktor dapat berupa temperatur, tekanan, laju alir, dan konsentrasi. Kondisi tak tunak dapat diperoleh dengan cara modulasi komposisi atau pembalikan arah aliran (Reshetnikov dkk., 2003).

Jenis reaktor tak tunak yang banyak dikembangkan adalah reaktor aliran bolak – balik (*reverse flow reactor*). *Reverse flow reactor* (RFR) adalah reaktor unggun diam dengan arah aliran yang diubah secara periodik. Unggun yang terdapat di dalam RFR, berupa katalis dan inert, dapat berfungsi sebagai penyimpan panas karena kapasitas panas unggun lebih besar dari kapasitas panas gas. Jika reaksi yang berlangsung adalah reaksi eksotermik, seperti reaksi pembakaran, maka panas yang dihasilkan dapat disimpan di dalam unggun reaktor (Silveston dkk., 1995)

Pada saat arah aliran dibalik secara periodik dengan waktu yang singkat, maka kehilangan panas yang sudah tersimpan dalam unggun dapat dihindari dan panas reaksi yang dihasilkan akan terjebak di dalam unggun. Dengan demikian, aliran umpan tidak lagi memerlukan pemanas awal untuk mencapai temperatur reaksi, dan reaktor beroperasi secara ototermal. Fenomena ini juga berlaku untuk umpan dengan kenaikan temperatur adiabatik yang sangat rendah (Silveston dkk., 1995)

Reaksi oksidasi katalitik uap bensin adalah reaksi eksotermik dengan akumulasi panas yang sangat besar, sehingga RFR dapat bertindak sebagai reaktor ototermal jika prosedur operasi yang tepat dapat dikembangkan. Hal ini terjadi karena reaksi oksidasi katalitik dengan konsentrasi yang rendah dan berfluktuasi dapat menyebabkan ketidakstabilan proses dan reaksi dapat menjadi padam. Ketidakstabilan proses dapat terjadi karena panas reaksi yang dihasilkan tidak mencukupi kebutuhan panas yang digunakan di *preheater*, sehingga pada kondisi tertentu reaksi akan padam.

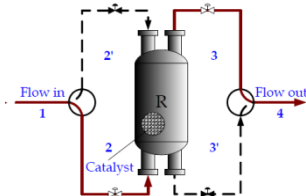
Prosedur operasi tersebut dikembangkan berdasarkan dinamika variabel operasi RFR, khususnya pada waktu *start-up*. Kajian ini bertujuan untuk mempelajari dinamika RFR pada saat *start-up*. Dinamika RFR pada waktu proses *start-up* diamati pada beberapa variasi *switching time* (ST). Penentuan ST akan berpengaruh terhadap kinerja RFR sebagai reaktor ototermal.

2. Teori Dasar

RFR adalah reaktor unggun diam dengan arah aliran yang diubah secara periodik. RFR memiliki kemampuan untuk beroperasi secara ototermal, karena (1) unggun yang terdapat di dalam RFR, berupa katalis dan inert, dapat berfungsi sebagai penyimpan panas, dan (2) panas reaksi yang dihasilkan dari reaksi

pembakaran yang bersifat eksotermik terjebak di dalam unggun pada saat arah aliran dibalik.

Gambar 2 menunjukkan skema pengoperasian reaktor unggun tetap dalam kondisi tak tunak/RFR. Operasional proses terdiri dari dua siklus. Pada siklus pertama, umpan mengalir ke dalam reaktor melalui urutan 1-2-R-3-4, dan pada siklus berikutnya umpan mengalir melalui urutan 1-2'-R-3'-4'.



Gambar 2. Skema RFR (Budhi, 2005).

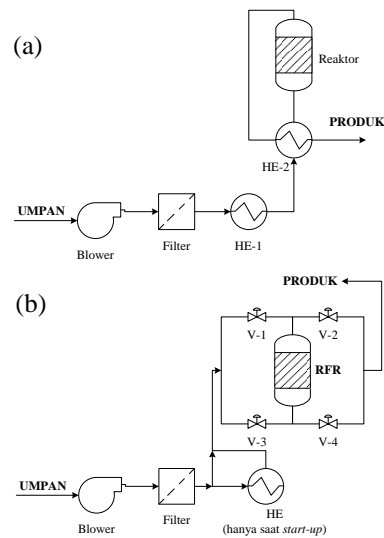
RFR dikembangkan pertama kali oleh Cottrell (1938) sebagai alat yang efisien untuk mengolah udara yang mengandung *volatile organic compounds* (VOC) dengan konsentrasi rendah menggunakan reaksi pembakaran berkatalis. RFR menunjukkan kemampuan untuk menjebak panas hasil reaksi, sehingga panas tersebut dapat dimanfaatkan untuk menjaga agar reaktor beroperasi pada temperatur yang diinginkan. Hal ini lebih dikenal dengan konsep reaktor ototermal (Baressi dkk., 2007).

Gambar 3(a) menunjukkan skema oksidasi VOC secara konvensional, terdiri dari sebuah reaktor unggun tetap, yang beroperasi secara isotermal; sebuah unit pengambil panas (*heat recovery*), di mana keluaran reaktor digunakan untuk memanaskan umpan yang masih dingin; sebuah *blower*, dipasang dalam sistem untuk mengakomodasi hilangnya tekanan (Δp) yang terjadi; dan sebuah penyaring (*filter*). Gambar 3(b) menunjukkan skema oksidasi VOC menggunakan RFR (Baressi dkk., 2007)

Jika ΔT_p adalah kenaikan temperatur yang dibutuhkan untuk membawa umpan menuju ke kondisi temperatur optimum reaktor dan ΔT_{ad} adalah kenaikan temperatur umpan pada reaktor yang beroperasi secara adiabatik, kondisi ototermal dapat tercapai pada saat ΔT_p lebih rendah daripada panas yang bisa dimanfaatkan kembali oleh unit pengambil panas, dapat dinyatakan dalam sebagai berikut:

$$\Delta T_p < \eta (\Delta T_{ad} + \Delta T_p) \quad [2]$$

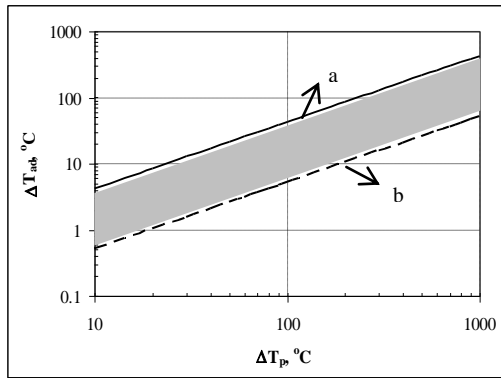
Di mana η adalah efisiensi dari proses pengambilan panas yang terjadi di dalam proses oksidasi VOC, merupakan perbandingan antara panas yang bisa diambil di alat penukar panas [skema 3(a)] atau panas yang bisa digunakan untuk memanaskan umpan [skema 3(b)] dengan jumlah ΔH_{reaksi} dan ΔT_p .



Gambar 3. Skema unit pengolahan campuran udara dan VOC, dengan proses oksidasi katalitik, menggunakan (a) reaktor unggun tetap dalam kondisi tunak dan (b) RFR (Baressi dkk., 2007).

Baressi dkk. (2007) menyatakan bahwa harga η dapat digunakan sebagai acuan awal untuk menentukan kemampuan sistem beroperasi secara ototermal. Pada saat oksidasi VOC menggunakan reaktor unggun tetap yang beroperasi secara tunak, alat penukar panas yang terdapat dalam sistem akan bertindak sebagai *recuperative heat exchanger* dan memiliki nilai $\eta \approx 70\%$. Harga η yang lebih besar dapat dicapai jika alat penukar panas bertindak sebagai *regenerative heat exchanger*. Kondisi ini dapat diperoleh pada saat oksidasi VOC menggunakan RFR, yaitu menunjukkan nilai $\eta \approx 95\%$.

Gambar 4 menunjukkan dua garis yang diperoleh dari persamaan [2] dengan harga η yang berbeda, yaitu $\eta \approx 70\%$ (garis a) dan $\eta \approx 95\%$ (garis b). Daerah di atas garis (a) adalah daerah operasi di mana kondisi ototermal bisa tercapai menggunakan *recuperative heat exchanger*, sedang daerah di atas garis (b) adalah kondisi operasi di mana kondisi ototermal bisa tercapai menggunakan *regenerative heat exchanger* (RFR). Daerah yang berada di antara kedua garis tersebut (daerah yang diarsir) adalah daerah operasi di mana kondisi ototermal hanya bisa tercapai jika menggunakan RFR. Sedangkan daerah di bawah garis (b) menunjukkan daerah operasi yang membutuhkan asupan energi, atau dengan kata lain tidak mampu mencapai kondisi ototermal, walaupun menggunakan RFR (Baressi dkk., 2007).



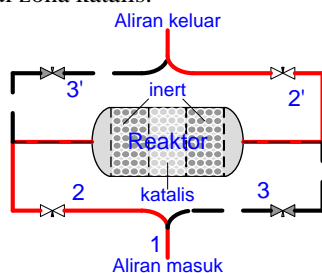
Gambar 4. Kurva ΔT_{ad} terhadap ΔT_p , menunjukkan kemampuan daerah operasi untuk mencapai kondisi ototermal (Baressi dkk., 2007).

Dari uraian di atas, terlihat bahwa RFR dapat beroperasi secara ototermal jika reaksi oksidasi katalitik menghasilkan panas dengan jumlah yang cukup untuk memanaskan umpan. Dengan demikian metode *start-up* sangat menentukan keberlangsungan reaksi di dalam RFR. Permasalahan yang dikaji dalam bahasan ini adalah penentuan metode *start-up* yang dapat menjaga keberlangsungan reaksi oksidasi katalitik uap bensin di dalam RFR. Kajian ini dilakukan melalui simulasi model reaksi oksidasi katalitik uap bensin di RFR dengan menggunakan perangkat lunak Flex PDE versi 3.

Persamaan model yang menggambarkan fenomena yang terjadi di RFR diperoleh dari model reaktor unggun tetap, yang merupakan model persamaan reaksi heterogen (*heterogeneous model*), dengan melibatkan kondisi di fasa gas dan fasa padat (katalis) secara simultan (Cittadini dkk., 2001).

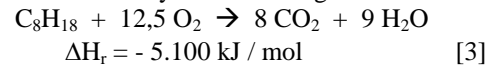
3. Metodologi Pemodelan

RFR, tempat berlangsungnya reaksi oksidasi uap bensin, dimodelkan sebagai reaktor unggun tetap dengan 3 zona yaitu: zona *inert*, zona katalis, dan zona *inert*, seperti terlihat pada Gambar 5. Reaksi oksidasi uap bensin hanya terjadi di zona katalis.



Gambar 5. Skema RFR

Uap bensin yang mengandung banyak komponen VOC dimodelkan hanya mengandung iso-oktana, karena sifat-sifat fisik uap bensin sangat mirip dengan sifat fisik iso-oktana (Petrachi dkk., 2005). Persamaan reaksi yang menggambarkan peristiwa reaksi tersebut diperoleh dari hasil penelitian Ibrahim dan Idem, 2007. Persamaannya adalah sebagai berikut:



$$r_A = \frac{1 \times 10^{11} \exp(19 \times 10^4) \left(F_a F_b^4 - \frac{F_d F_c}{K_p} \right)}{\left(1 + 1.3 \times 10^9 + 1.7 \times 10^8 F_d + 9.2 \times 10^9 F_a + \left(\frac{687 F_b}{F_d} \right)^2 \right)^2} \quad [4]$$

Persamaan neraca massa dan neraca energi reaksi oksidasi uap bensin di RFR dengan model reaksi heterogen satu dimensi adalah sebagai berikut (Matros, 1996):

Neraca massa dan energi untuk fasa gas:

$$0 = -U_{(t)} \rho_g^0 \frac{\partial x_g}{\partial z} + \beta_0 a_v \rho_g (x_s - x_g) \quad [5]$$

$$\epsilon \rho_g c_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = -U_{(t)} \rho_g^0 c_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \alpha_0 a_v (T_s - T_g) \quad [6]$$

Neraca massa dan energi untuk fasa padat (katalis):

$$0 = \beta_0 a_v \rho_g (x_s - x_g) + \Psi R_{(s, T_s)} \quad [7]$$

$$\left[(\lambda - \epsilon) \epsilon_p \rho_g c_g + \epsilon_s \rho_s c_s \right] \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_{s,ef} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \alpha_0 a_v (T_g - T_s) + \Psi (\Delta H) R_{(s, T_s)} \quad [8]$$

di mana $U_{(t)} = \kappa_{(t)} u$ [κ bernilai (+1) untuk arah kanan dan (-1) untuk arah ke kiri]. Kondisi batas untuk persamaan neraca massa dan neraca energi tersebut adalah:

$$x = 0, T_g = T_{in} \text{ dan } \frac{\partial T_g}{\partial z} = 0 \text{ pada } z = 0 \quad [9]$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} = 0 \text{ pada } z = L \quad [10]$$

Dimensi reaktor secara lengkap dapat dilihat di Tabel 1.

Tabel 1. Dimensi Reaktor

Diameter reaktor	27 mm
Panjang total reaktor	230 mm
Waktu tinggal di dalam reaktor, τ	0,35 detik
Zona inert	
Panjang per segmen inert	100 mm
Material unggun inert	Dolomit
Diameter rata-rata partikel unggun	3 mm
Zona katalis	
Panjang zona katalis	30 mm
Material unggun inert	Pt/Al ₂ O ₃
Diameter rata-rata partikel unggun	3,2 mm

Simulasi

Simulasi dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak FlexPDE versi 6, untuk beberapa variabel *switching time* (ST) dan diamati dinamika variabel proses selama *start-*

up. Salah satu metoda yang digunakan dalam kajian ini adalah dengan cara memanaskan zona katalis pada temperatur di atas temperatur *ignition* (pembakaran) uap bensin selama selang waktu tertentu, sehingga zona katalis memiliki temperatur yang seragam, dan uap bensin akan segera bereaksi ketika memasuki zona katalis. Temperatur zona katalis dipilih seminimal mungkin di atas temperatur pembakaran uap bensin, dimana gas umpan dapat segera bereaksi sesaat setelah berkontak dengan katalis.

4. Hasil dan Pembahasan

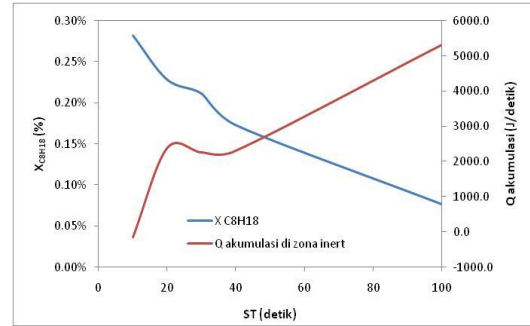
Dari kajian pustaka (*American Petroleum Institute-API Publication*), diketahui bahwa temperatur pembakaran uap bensin adalah 495°F atau sekitar 530K. Uap bensin yang terdapat di SPBU akan bercampur dengan udara, sehingga berada pada temperatur ambien, ± 303K. Dengan demikian, untuk mencapai temperatur pembakaran yang diinginkan, uap bensin harus dipanaskan menggunakan *pre-heat*. Kenaikan temperatur yang diinginkan adalah sebesar 227,37K (ΔT_p). Matros (1996) menyatakan bahwa ΔT_{ad} dapat dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$\Delta T_{ad} = \frac{x_{C8H18} \cdot \Delta H_r}{\rho_g \cdot c_g} \quad [11]$$

Konsentrasi uap bensin dalam udara di sekitar SPBU adalah sekitar 0,001 mol/m³, dengan ΔT_{ad} sebesar 4,126K. Jika nilai ΔT_p dan ΔT_{ad} pembakaran uap bensin diposisikan pada kurva di Gambar 4, terlihat bahwa kondisi pembakaran uap bensin berada pada daerah di mana kondisi otothermal dapat tercapai apabila menggunakan RFR (daerah yang diarsir). Dengan demikian, penentuan metoda *start-up* operasi pembakaran uap bensin di dalam RFR sangat diperlukan.

Metoda yang digunakan dalam kajian ini adalah dengan cara memanaskan zona katalis pada temperatur tertentu di atas temperatur pembakaran uap bensin selama selang waktu tertentu. Temperatur yang dipilih adalah 779K. Dinamika variabel proses selama proses *start-up* diamati pada berbagai nilai *switching time* (ST). Simulasi yang dilakukan menunjukkan bahwa untuk harga ST yang semakin besar maka konversi reaksi pembakaran uap bensin rata-rata semakin kecil. Oleh karena itu dipilih rentang ST dimana reaksi pembakaran masih dapat berlangsung, yaitu pada rentang 10 hingga 100 detik. Hasil simulasi selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 6.

Pada saat digunakan ST=10 detik, konversi reaksi yang tercapai (X_{C8H18}) memberikan hasil yang paling tinggi, akan tetapi akumulasi panas di zona inert (Q_{acc}) memberikan nilai yang negatif. Hal ini menunjukkan bahwa panas reaksi yang dihasilkan tidak mencukupi kebutuhan



Gambar 6. Kurva X_{C8H18} dan Q_{acc} terhadap ST

panas untuk memanaskan umpan. Untuk memperoleh harga ST yang optimum dalam proses ini, maka dibuat kurva X_{C8H18} dan Q_{acc} terhadap ST, seperti terlihat pada Gambar 6. Dari kurva tersebut terlihat bahwa nilai ST optimum adalah ± 50 detik.

Profil temperatur gas pada saat kondisi *start-up* dapat dilihat di Gambar 7. Profil tersebut menunjukkan temperatur gas di ujung kiri dan ujung kanan katalis (di daerah perbatasan antara zona inert dengan zona katalis). Dari Gambar 7 terlihat bahwa temperatur gas bersilasi dengan selang waktu ST. Untuk selang waktu yang kecil, 10 detik, RFR sudah mencapai kondisi osilasi yang stabil (*stable oscillation*) sehingga memberikan nilai konversi uap bensin yang tertinggi diantara kondisi operasi yang lain. Sedang untuk ST 100 detik, walaupun memberikan kondisi osilasi yang stabil tetapi nilai konversi uap bensinnya sangat rendah. Hal ini dikarenakan banyak uap bensin yang terbawa aliran sebelum sempat bereaksi di zona katalis.

Temperatur rata-rata padatan (katalis) dan gas selama proses berlangsung, untuk berbagai harga ST, dapat dilihat di Tabel 3. T_g rata-rata diperoleh dengan cara merata-rata nilai T_g yang terukur setiap waktu, di ujung kiri katalis dan ujung kanan katalis, yang merupakan batas antara zona inert dengan zona katalis. Sedang T_s rata-rata menunjukkan nilai rata-rata T_s di sepanjang zona katalis. T_s rata-rata sebagian besar sudah berada di atas temperatur pembakaran uap bensin. Hal ini tidak berlaku untuk T_g rata-rata. Pada beberapa kondisi, T_g rata-rata masih di bawah temperatur pembakaran. Kondisi ini dapat menyebabkan reaksi pembakaran uap bensin belum berjalan dengan sempurna, sehingga capaian konversi reaksi uap bensin masih rendah.

Profil dinamika variabel proses RFR, khususnya profil T_g , dapat dilihat pada Gambar 8. Gambar tersebut menunjukkan profil T_g sepanjang reaktor, pada beberapa siklus. Siklus ganjil [Gambar 8(a), 8(c), dan 8(e)] menunjukkan gas umpan masuk dari arah kiri

Tabel 3. Hasil simulasi pada berbagai nilai ST

ST (detik)	T_g rata-rata ($^{\circ}\text{C}$)		T_s rata-rata ($^{\circ}\text{C}$)	
	zona katalis sebelah kiri	zona katalis sebelah kanan	zona katalis sebelah kiri	zona katalis sebelah kanan
10	504.22	303.23	718.85	798.12
20	469.39	703.46	634.92	792.21
30	435.99	725.40	591.15	765.27
40	455.73	672.79	605.27	736.59
100	325.61	659.58	401.49	579.52

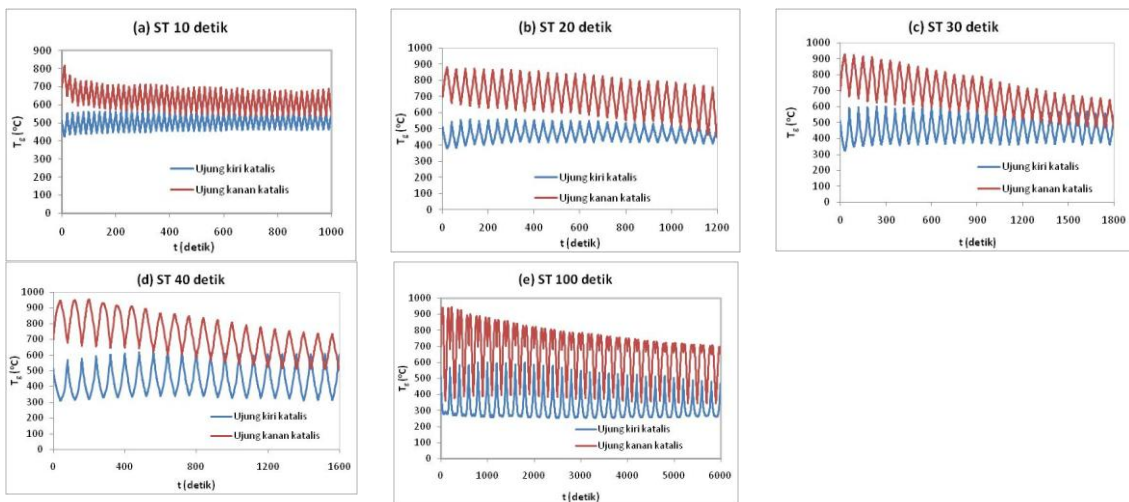
reaktor, menuju ke kanan. Sedang siklus genap [Gambar 8(b), 8(d), dan 8(f)] menunjukkan arah aliran sebaliknya. Jika sistem sudah mencapai osilasi yang stabil maka profil T_g pada masing-masing pasangan kurva akan membentuk pola yang hampir sama, dengan arah kebalikan, seakan-akan seperti dicerminkan. Kondisi tersebut terlihat untuk $ST=10$ detik, sedang untuk

kondisi $ST=40$ detik dan $ST=100$ detik, kondisi tersebut tidak tercapai. Hal ini menunjukkan bahwa masih banyak panas yang hilang karena terbawa aliran, sehingga tidak terakumulasi di zona inert. Dengan demikian, kajian ini dapat dilanjutkan dengan cara mengatur ST yang sesuai, sehingga panas yang hilang karena terbawa aliran dapat diperkecil. Perlakuan lain yang mungkin dilakukan adalah dengan cara mengubah waktu tinggal gas umpan di dalam reaktor.

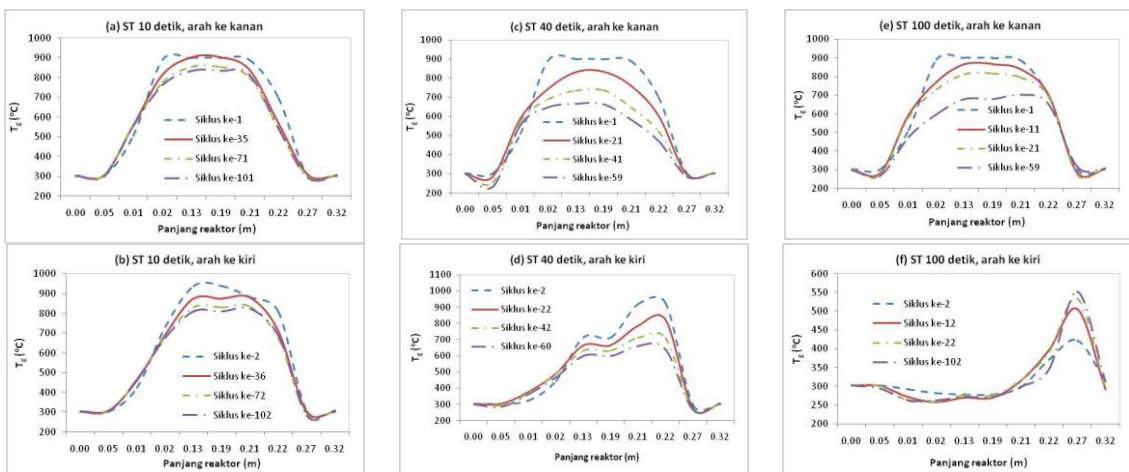
5. Kesimpulan

Dari kajian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa RFR dapat digunakan sebagai piranti teknik dalam mengubah uap bensin menjadi zat yang lebih ramah lingkungan.

RFR memiliki kemampuan beroperasi secara ototermal, pada rentang *switching time* (ST) 10-100 detik, dan memberikan hasil terbaik pada $ST= \pm 50$ detik.



Gambar 7. Profil temperatur gas (T_g) pada kondisi *start-up*, untuk berbagai ST; (a) $ST=10$ detik, (b) $ST=20$ detik, (c) $ST=30$ detik, (d) $ST=40$ detik, dan (e) $ST=100$ detik.



Gambar 8. Profil temperatur gas (T_g) sepanjang reaktor, pada kondisi *start-up*, untuk berbagai ST dan siklus; (a) dan (b) $ST=10$ detik, (c) dan (d) $ST=40$ detik, serta (e) dan (f) $ST=100$ detik.

Daftar Simbol

c	= kapasitas panas, J/mol.°C
F_i	= laju alir komponen dalam umpan,
r_A	= kecepatan reaksi pembakaran uap bensin,
Q_{acc}	= panas yang terakumulasi di zona inert, J/detik
t	= waktu, detik
T	= temperatur, °C
U	= laju alir umpan, m/detik
x_i	= konsentrasi masing-masing komponen, mol/m ³
X	= konversi reaksi pembakaran, %
z	= panjang reaktor, m
ΔH_r	= panas reaksi, kJ/mol
ΔT_p	= beda temperatur di <i>pre-heater</i> , °C
ΔT_{ad}	= beda temperatur adiabatic, °C
η	= efisiensi dari proses pengambilan panas, %
ρ	= densitas, mol/m ³
Ψ	= faktor keefektifan katalis (<i>effectiveness factor</i>),
ϵ	= fraksi kosong

Subscript

g	= gas
s	= <i>solid</i> (padatan)
in	= <i>input</i> (umpan)
(t)	= merupakan fungsi waktu

Daftar Pustaka

- [1] Barresi, A. A., Baldi, G., dan Fissore, D., (2007), "Forced Unsteady-State Reactors as Efficient Devices for Integrated Processes: Case Histories and New Perspectives", *Industrial Engineering Chemical Resources*, **46**, hal. 8693-8700.
- [2] Budhi, Y.W., (2005), "Reverse flow reactor operation for control of catalyst surface coverage", *Proefschrift*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Nederlands.
- [3] Cittadini, M., Vanni, M., Barresi, A. A., dan Baldi, G., (2001), "Reverse-flow catalytic burners: response to periodical variations in the feed", *Chemical Engineering Science*, **56**, hal. 1443-1449.
- [4] Ibrahim, H. H., dan Idem, R. O., (2007), "Kinetic studies of the partial oxidation of gasoline (POXG) over a Ni-CeO₂ catalyst in a fixed-bed flow reactor", *Chemical Engineering Science*, **62**, hal. 6582-6594.
- [5] Matros, Y. S. dan Bunimowich, G.A., (1996), "Reverse Flow Operation in Fixed Bed Catalytic Reactors", *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **38** (1), hal. 1-68.
- [6] Petrachi, G.A., Negro, G., Specchia, S., Saracco, G., Maffettone, P.I., dan Specchia, V., (2005), "Combining Catalytic

Combustion and Steam Reforming in a Novel Multifunctional Reactor for On-Board Hydrogen Production from Middle Distillates", *Industrial Engineering Chemical Resources*, **44**, hal. 9422-9430.

- [7] Silveston, P., Hudgins, R. R., Renken, A., (1995), "Periodic operation of catalytic reactors - introduction and overview", *Catalysis Today*, **25**, hal. 91-112.
- [8] www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance/gasoline.

Pemodelan dan Simulasi Reaktor Membran Berbasis Pd/Ag untuk Water Gas Shift Reaction

Hari Rionaldo, Yogi Wibisono Budhi

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institute Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132

Abstrak

Pemodelan dan simulasi WGSR (Water Gas Shift Reaction) dilangsungkan dalam sebuah reaktor membran Pd/Ag pada variasi temperatur 573 – 773 K, rasio H₂O/CO adalah 1, 2, dan 3, dan pada tekanan atmosferik (1 atm) . Pemodelan dimaksudkan untuk mempelajari unjuk kerja reaktor membran ditinjau dari tingkat konversi CO dan membandingkannya dengan model reaktor unggun tetap konvensional. Konversi CO pada reaktor membran dapat mencapai hampir 100% pada berbagai rentang temperatur dan rasio H₂O/CO yang dikaji. Nilai konversi CO ini cukup tinggi jika dibandingkan dengan konversi CO yang dicapai pada reaktor unggun tetap konvensional yang hanya sekitar 78%. Peningkatan variasi temperatur 573 – 773 K pada rasio H₂O/CO 1 menyebabkan penurunan konversi CO dari 99% ke 96%. Sedangkan peningkatan rasio H₂O/CO dari 1, 2, dan 3 cenderung meningkatkan konversi CO pada berbagai variasi temperatur, namun peningkatan rasio H₂O/CO ini menyebabkan penurunan permeasi H₂.

Kata Kunci : Pemodelan dan simulasi, Reaktor membran, Membran paladium

Abstract

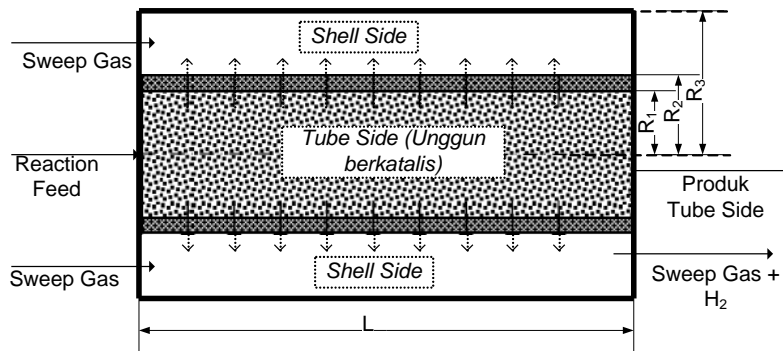
Modeling and Simulation WGSR (Water Gas Shift Reaction) is conducted in Pd/Ag membrane reactors at temperature variation 573 – 773 K, H₂O/CO ratio 1, 2 and 3, and at atmospheric pressure (1 atm) . Membrane Reactors is modeled to study performance of membrane reactor that seen from level of CO conversion and compare to model of conventional fixed bed reactors without membrane. CO conversion at membrane reactor can reach 100% at various of temperature and H₂O/CO ratio, this conversion is high enough in comparison with conventional fixed bed reactors that only have CO conversion as high as 78%. Improvement of temperature variation 573 – 773 K at ratio H₂O/CO 1 causes degradation of CO conversion from 99% to 96%. Whereas increasing H₂O/CO ratio from 1, 2 and 3 tend to increase CO conversion at various temperature variations, nevertheless ratio improvement H₂O/CO causes degradation of H₂ permeation.

1. Pendahuluan

Peran teknologi gasifikasi biomassa di Indonesia diharapkan dapat mengarah pada pembangkit daya. Mengingat Indonesia merupakan kawasan dengan banyak pulau maka kebijakan swasembada energi di masing-masing daerah dengan memanfaatkan sumber daya lokal yaitu biomassa harus didukung oleh teknologi gasifikasi. Teknologi gasifikasi biomassa, teknologi pembersihan gas, pengkayaan hidrogen, pemisahan hidrogen dan teknologi sel tunam sebisa mungkin dirancang secara kompak demi tercapainya sistem produksi yang efisien [1]. Hal ini dapat dicapai melalui integrasi proses

dan intensifikasi proses yang salah satunya adalah melalui reaktor membran.

Reaktor membran adalah unit proses yang merupakan perpaduan dari fungsi reaksi dan pemisahan menggunakan membran dalam satu unit proses. Dalam hal reaksi kesetimbangan, contoh reaksi penggeseran uap air, reaktor membran memiliki kelebihan yaitu kemampuannya memisahkan hidrogen, baik yang terkandung dalam aliran umpan maupun hidrogen yang terbentuk dari reaksi di dalam reaktor secara kontinu sehingga reaksi cenderung terus bergeser ke arah terbentuknya produk. Peran membran sangat vital pada reaktor membran, selain sebagai pemisah membran juga



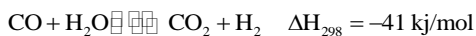
Gambar 1. Diagram umum skema reaktor membran

menaikkan konversi reaksi dengan menggeser kesetimbangan ke arah produk [1,2].

Simulasi model berbantuan perangkat lunak adalah cara awal dalam mengetahui dan menganalisis perilaku reaktor membran. Dengan adanya data hasil simulasi ini, informasi-informasi yang dibutuhkan untuk melakukan percobaan di laboratorium, di antaranya adalah pemilihan rentang variabel operasi seperti temperatur dan rasio H₂O/CO dapat diperkirakan dengan mudah, cepat, dan aman [2].

2. Teori Dasar

Diagram skema reaktor membran dapat dilihat pada Gambar 1. Sistem proses yang dimodelkan adalah reaktor membran untuk produksi gas hidrogen melalui reaksi penggeseran uap air. Sebelum dimasukkan ke dalam reaktor, gas umpan dialirkan pada laju alir dan tekanan tertentu untuk dicampurkan dengan kukus. Setelah gas bercampur, kemudian dipanaskan hingga mencapai temperatur reaksi. Selanjutnya gas diumpankan ke sisi buluh reaktor membran yang telah dipanaskan pada temperatur reaksi. Dalam kajian ini, temperatur reaksi *High Temperature Shift Converter* (HTSC), yaitu 575 – 773 K dipilih mengingat pada temperatur tinggi tersebut, konversi kesetimbangan cenderung menurun, namun laju reaksi akan berlangsung lebih cepat, sehingga volume reaktor yang diperlukan menjadi lebih kecil. Penurunan konversi kesetimbangan akan diperbaiki dengan menggunakan reaktor membran yang akan memisahkan produk hidrogen dan menggeser kesetimbangan kea kanan. Reaksi penggeseran uap air ini dilakukan menggunakan katalis CuO/ZnO/Al₂O₃. Reaksi penggeseran uap air berlangsung pada sisi buluh.



Karena membran paladium (Pd) merupakan membran yang sangat selektif

terhadap H₂ dan tekanan reaktor di sisi buluh dibuat lebih tinggi daripada tekanan reaktor di sisi cangkang, maka gas H₂ yang terkandung dalam gas produser dan dari hasil reaksi akan berdifusi ke sisi cangkang. Tekanan parsial H₂ di sisi cangkang diciptakan sangat rendah dengan mengalirkan, gas penyapu (N₂) yang juga berfungsi untuk membawa H₂ keluar dari membran menuju keluaran reaktor. Sedangkan gas-gas yang tidak bereaksi dan CO₂ hasil reaksi akan keluar dari sisi buluh reaktor.

3. Pemodelan Reaktor Membran

Neraca massa pada bagian buluh atau zona reaksi untuk masing-masing komponen dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = -r \tag{1}$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = -r \tag{2}$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = r \tag{3}$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = r - J \tag{4}$$

Sedangkan neraca massa pada daerah buluh adalah:

$$\frac{df_{H_2}}{dz} = J \tag{5}$$

$$\frac{df_{N_2}}{dz} = 0 \tag{6}$$

Laju reaksi, *r*, dinyatakan pada Persamaan 7. *K_p* adalah tetapan kesetimbangan dan *k* adalah tetapan laju reaksi dengan nilai 5,4 × 10³ [cm³ (STP) cm⁻¹ min⁻¹ atm⁻¹] pada temperatur 673 K [3]

$$r = k \frac{P_{CO}P_{H_2O} - K_p^{-1}P_{CO_2}P_{H_2}}{1 + 4.4P_{H_2O} + 13P_{CO_2}} \quad (7)$$

Mekanisme permeasi hidrogen melewati membran paladium telah banyak diteliti. Dari hasil kajian tersebut diketahui bahwa permeasi hidrogen melewati membran paladium mengikuti mekanisme *solution-diffusion*, sehingga fluks hidrogen, J , dapat dirumuskan melalui hukum Sievert yaitu [4]:

$$J = (Q/t)(\bar{P}_{H_2}^n - \bar{P}_{H_2}^n) \quad (8)$$

Model untuk reaktor membran yang digunakan dalam simulasi ini diturunkan dengan mengasumsikan bahwa aliran bersifat *plug flow*, tidak terjadi degradasi suhu yang berarti di sepanjang reaktor (isothermal), dan tidak terjadi penurunan tekanan yang berarti di sepanjang reaktor (isobar).

3. Metodologi

Pengaruh temperatur terhadap kinerja reaktor membran dipelajari dengan memvariasikan temperatur operasi pada temperatur HTSC (*High Temperature Shift Converter*) 573, 673, dan 773 K dan untuk mempelajari pengaruh perubahan komposisi maka komposisi umpan dibuat bervariasi dengan rasio H₂O/CO adalah 1, 2, dan 3. Laju alir umpan basis dibuat tetap untuk CO yaitu 25 cm³/detik.

Konstanta kesetimbangan reaksi, K_p , pada masing-masing temperatur dihitung berdasarkan perhitungan termodinamika. Konstanta kesetimbangan merupakan fungsi dari temperatur yang dinyatakan dengan:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) \quad (9)$$

dan hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 1.

Model matematis yang berupa sekumpulan persamaan diferensial biasa orde 1 diselesaikan menggunakan perangkat lunak FlexPDE versi 6 (PDEsolutions, 2009).

Tabel 1. Konstanta kesetimbangan reaksi pada berbagai variasi temperatur, 1 atm.

Temperatur (K)	K_p
573	218.1468
673	12.35389
773	5.132156

Parameter-parameter yang digunakan dalam simulasi adalah koefisien permeasi hidrogen, $Q = 5.9 \times 10^2 \text{ cm}^3(\text{STP}) \mu\text{m}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-0.76}$. Membran yang digunakan adalah jenis paladium komposit berpenyangga gelas berpori. Dimensi membran yang digunakan adalah panjang membran, $z = 5 \text{ cm}$, diameter luar, OD = 10 mm dan tebal membran, $l = 20 \mu\text{m}$

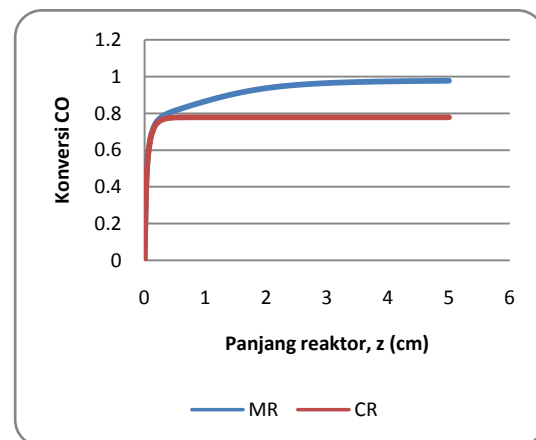
4. Hasil dan Pembahasan

Reaksi penggeseran gas air merupakan reaksi antara CO dan H₂O yang menghasilkan CO₂ dan H₂. Reaksi ini bersifat eksotermis dengan melepas sejumlah panas sebesar 41 kJ/mol. Menurut hukum kesetimbangan termodinamika, reaksi eksotermis lebih baik diselenggarakan pada temperatur yang rendah untuk mendapatkan konversi kesetimbangan yang relatif tinggi. Namun laju reaksi akan berjalan lebih lambat.

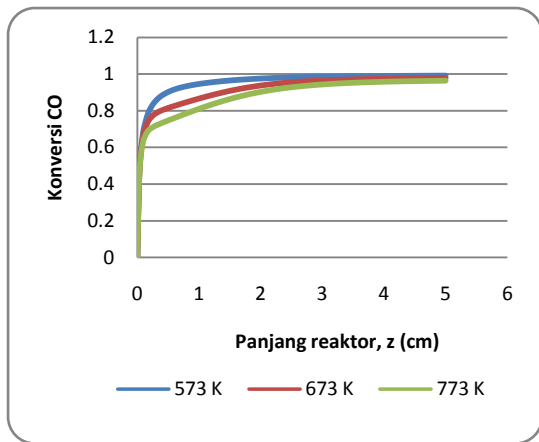
Pengaruh jenis reaktor

Perbandingan profil konversi CO reaktor membran dengan reaktor konvensional diperlihatkan pada Gambar 2. Konversi CO yang dihasilkan pada reaktor membran dapat mendekati 100%. Nilai konversi ini jauh lebih besar jika dibandingkan dengan reaktor konvensional tanpa membran, di mana konversi CO yang dihasilkan pada reaktor konvensional pada temperatur 673 K dan rasio H₂O/CO = 1 hanya mampu mencapai nilai 78%.

Integrasi membran pada reaktor mampu meningkatkan konversi reaksi hingga mencapai 100%. Hal ini membuktikan bahwa peran membran tidak hanya sebagai media pemisah tetapi juga berperan dalam meningkatkan konversi reaksi. Pada reaksi WGS, hidrogen



Gambar 2. Perbandingan profil konversi CO pada reaktor membran (MR) dengan reaktor konvensional (CR) pada 673 K dan rasio H₂O/CO = 1



Gambar 3. Profil konversi CO pada berbagai temperatur operasi (573, 673 dan 773 K) dan rasio H₂O/CO = 1

yang terbentuk dipisahkan secara kontinu melewati membran sehingga reaksi cenderung terus bergeser ke arah terbentuknya produk, dengan demikian hidrogen akan lebih banyak dihasilkan.

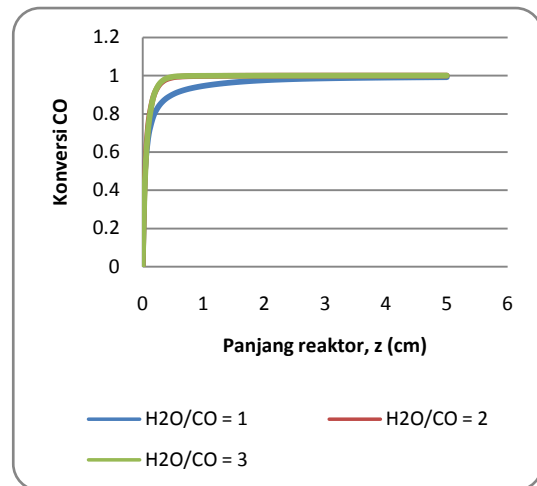
Pengaruh temperatur reaksi

Pengaruh temperatur operasi reaktor membran pada rasio H₂O/CO = 1 diperlihatkan pada Gambar 3. Konversi CO pada reaktor membran meningkat dengan meningkatnya temperatur, dimana Peningkatan variasi temperatur dari 573 K ke 773 K menyebabkan penurunan konversi CO dari 99% ke 96%. Hal ini disebabkan karena nilai konstanta kesetimbangan reaksi, K_p , berbanding terbalik terhadap temperatur, untuk temperatur yang semakin tinggi memberikan nilai K_p yang rendah. Pada model persamaan laju reaksi yang digunakan (Persamaan 7), bahwa laju reaksi berbanding terbalik terhadap konstanta kesetimbangan.

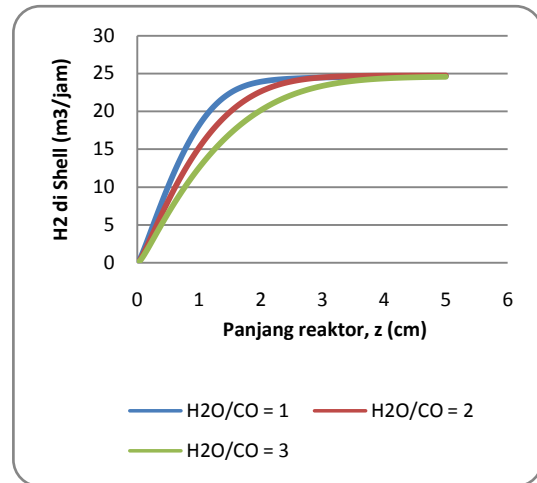
Reaksi penggeseran gas air berlangsung sangat cepat karena dilangsungkan pada temperatur tinggi (673 K). Namun hal ini tidak diimbangi oleh laju permeasi hidrogen melewati membran paladium. Konversi reaksi umumnya telah mencapai nilai yang konstan pada pertengahan reaktor.

Pengaruh rasio H₂O/CO

Pada Gambar 4 terlihat bahwa perubahan rasio H₂O/CO dari 1 ke 2 menyebabkan perubahan konversi CO yang berarti yang terlihat jelas pada saat panjang reaktor 1 cm. Namun pada perubahan rasio H₂O/CO dari 2 ke 3 tidak menyebabkan perubahan yang berarti terhadap konversi CO. Meningkatkan rasio H₂O/CO



Gambar 4. Profil konversi CO pada berbagai rasio H₂O/CO (1, 2 dan 3) dan temperatur tetap 573 K



Gambar 5. Profil konsentrasi H₂ di Shell pada berbagai rasio H₂O/CO (1, 2 dan 3) pada temperatur tetap 573 K

berarti meningkatkan jumlah H₂O dalam umpan umpan reaksi. Peningkatan jumlah H₂O dalam umpan reaksi menyebabkan reaksi cenderung bergeser ke arah produk, sehingga hidrogen yang dihasilkan menjadi lebih banyak. Namun perlu diketahui bahwa peningkatan H₂O juga berpengaruh pada permeasi hidrogen.

Gambar 5 memperlihatkan profil konsentrasi H₂ di bagian cangkang pada berbagai rasio H₂O/CO yaitu 1, 2, dan 3. Rasio H₂O/CO yang lebih tinggi menyebabkan hidrogen lebih sukar berpindah, hal ini terlihat dari jumlah H₂ yang lebih sedikit di bagian cangkang. Meningkatnya jumlah H₂O di sisi buluh menyebabkan berkurangnya tekanan parsial H₂ di sisi buluh, sehingga beda tekanan partial antara sisi buluh dan cangkang juga berkurang. Penurunan beda tekanan parsial hidrogen ini

menyebabkan menurunnya laju permeasi hidrogen, sehingga jumlah hidrogen juga berkurang. Peristiwa ini sesuai dengan hukum Sievert yang menyatakan bahwa *driving force* pada permeasi hidrogen adalah beda tekanan parsial hidrogen.

5. Kesimpulan

Reaktor membran menunjukkan kinerja yang lebih unggul dibandingkan reaktor unggul tetap dalam melangsungkan reaksi penggeseran gas air. Bahkan konversi reaksi untuk reaktor membran dapat melebihi konversi kesetimbangan termodinamika.

Peningkatan rasio H₂O/CO menyebabkan konversi CO meningkat, namun mengurangi fluks hidrogen yang menyebabkan H₂ di bagian cangkang berkurang akibat penurunan perbedaan tekanan parsial hidrogen antara sisi buluh dan cangkang. Semakin tinggi temperatur operasi, konversi CO semakin menurun, karena reaksi penggeseran gas cair bersifat eksotermis.

Temperatur operasi sebaiknya diatur pada temperatur yang tinggi (673-773) karena pada temperatur tinggi laju reaksi menjadi lebih besar dan waktu tinggal dapat dipersingkat yang menyebabkan berkurangnya ukuran reaktor yang digunakan. Kemungkinan terjadinya penurunan konversi pada temperatur tinggi diatasi dengan menggunakan membran yang berfungsi sebagai pemisah sekaligus menaikkan konversi dengan menggeser kesetimbangan ke arah produk.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Kantor Menteri Negara Riset dan Teknologi yang telah memberikan bantuan dana penelitian melalui Insentif Riset Dasar tahun 2007/2008.

Daftar Pustaka

- [1] Smith, B., Shantha, S. M., (2007), "Membrane Reactor Based Hydrogen Separation from Biomass Gas – A Review of Technical Advancements and Prospects", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5
- [2] Kumar, S., Shankar, S., Shah, P. R., Kumar, S., (2006), "A Comprehensive Model for Catalytic Membrane Reactor" *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 4
- [3] Uemiya, S., Sato, N., Ando, H., dan Kikuchi, E., (1991), "The Water Gas Shift Reaction Assisted by a Palladium Membrane Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research Journal*, 30(3), hal.585-589.
- [4] Ward, T. L., Dao, T., (1999), "Model of Hydrogen Permeation Behaviour in Palladium Membranes", *Journal of Membrane Science*, 153. 211 – 231.
- [5] Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., (2001), "Chemical Engineering Thermodynamics" 6ed. McGraw-Hill

PEMODELAN MATEMATIK PADA DESAIN TUNGKU PUTAR REDUKSI U_3O_8 DIPERKAYA U_{235} SAMPAI 5% DENGAN PEMANAS LISTRIK

Bambang G Susanto

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (PTBN)-BATAN
Kawasan PUSPIPTEK Setu, Tangerang Selatan.

Wahyudi B. Sediawan, Akbar Surya Laksamana, Ronny Pujiwiyono

Jurusan Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada
Jl. Grafika No. 2 Kampus UGM Yogyakarta 55281.

ABSTRAK

PEMODELAN MATEMATIK PADA RANCANGAN TUNGKU PUTAR REDUKSI U_3O_8 DIPERKAYA U_{235} SAMPAI 5% DENGAN PEMANAS LISTRIK. Telah dilakukan pemodelan matematik untuk perancangan tungku putar reduksi U_3O_8 diperkaya U_{235} sampai 5% dengan pemanas listrik. Dari penyusunan model matematik berdasar neraca massa, energi, perpindahan panas, perpindahan massa, dan kinetika reaksi, dan diselesaikan secara numerik memakai program polimath 5.1, diperoleh hasil rancangan tungku reduksi putar sbb: Diameter Rotary Kiln = 0.24 m; Panjang Rotary Kiln = 3.5 m; laju pemanas listrik = 1000 kJ/jam/m; konversi mendekati 100%; Suhu padatan masuk kiln = 513^0 K; Suhu padatan mencapai maksimum $778,8^0$ K pada panjang kiln 2,4 m; Suhu padatan keluar kiln = 448^0 K ; suhu gas masuk kiln = $388,8^0$ K pada panjang kiln 3,5 m; Suhu gas keluar kiln = 540^0 K.

Katakunci: pemodelan matematik, Tungku putar reduksi; pemanas listrik, diperkaya U_{235} .

ABSTRACT

MATHEMATICAL MODELING ON THE DESIGN OF ELECTRICALLY HEATED ROTARY KILN FOR THE REDUCTION OF U_3O_8 ENRICHED U_{235} UP TO 5%. A mathematical model for the design of electrically heated rotary reduction kiln for U_3O_8 enriched U_{235} up to 5% has been formulated. The model was set-up by applying the concepts of mass and energy balances, heat and mass transfers, as well as reaction kinetics, and then was solved numerically using polimath 5.1 program. The rotary kiln specification obtained from the mathematical simulation is as the following: diameter of kiln = 0.24 m; length of kiln = 3.5 m; electric heat flux = 1000 kJ/jam/m; conversion achieved approximately 100%; inlet solid temperature = 513^0 K; maximum solid temperature = 778.8^0 K (at 2.4 m from the inlet); exit solid temperature = 448^0 K; inlet gas temperature = 388.8^0 K; exit gas temperature = 540^0 K.

Keywords: mathematical modeling; rotary reduction kiln; electric heater; enriched U_{235} .

PENDAHULUAN

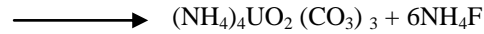
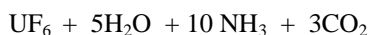
Blue print pengelolaan energi tahun 2005 -2025 dan Peraturan Pemerintah Nomor 5 tahun 2005 tentang kebijakan energi telah memasukkan opsi nuklir sebagai bauran energi dimasa yang akan datang^(1,2). Bila opsi PLTN dipilih untuk dibangun di Indonesia, maka perlu dipikirkan sejak awal perencanaan tentang kesinambungan pasokan bahan bakar untuk PLTN itu dalam jangka panjang. Untuk menjawab masalah ini, PTBN-BATAN sejak tahu 2006 telah melakukan Pra Studi Kelayakan Pembangunan Pabrik Elemen Bakar Nuklir Tipe PWR (Susanto BG dkk, 2008). Salah satu kajian pra studi kelayakan itu adalah kemungkinan didirikannya pabrik elemen bakar nuklir tipe PWR melalui jalur konversi ammonium uranil karbonat (AUK) yang akan merubah gas UF₆ diperkaya U₂₃₅ sampai 5% menjadi serbuk UO₂ murni nuklir. Serbuk UO₂ kemudian dilakukan pengepresan dan proses sinter untuk memperoleh pellet UO₂ (Susanto B.G.dkk ,2006)

Teknologi proses konversi UF₆ menjadi UO₂ yang banyak ditemukan di industri nuklir biasanya melalui tiga macam proses yaitu (Susanto BG dkk 2006, TRS IAEA no.221, 1983)

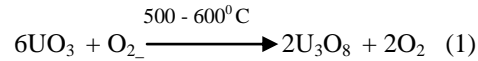
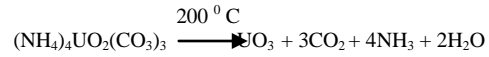
1. UF₆ diendapkan menjadi AUK (Ammonium Uranil Karbonat) dengan tambahan CO₂ dan NH₃.
2. UF₆ dihidrolisa dengan larutan air dan ammonia untuk diendapkan menjadi ADU (Ammonium diuranat).
3. UF₆ dihidrolisa dan direduksi menggunakan uap dan gas hydrogen dengan proses kering terintegrasi (*Integrated Dry Route/IDR*)

Bila dipilih tipe proses nomor 1, maka gas UF₆ diendapkan menjadi ammonium uranil karbonat (AUK) dan kemudian dilakukan proses kalsinasi menjadi serbuk U₃O₈, serta diikuti dengan proses reduksi agar serbuk U₃O₈ yang terbentuk berubah menjadi serbuk UO₂. Proses reduksi dilakukan dalam dapur reduksi baik secara batch maupun secara kontinu. Untuk kapasitas yang besar, proses untuk kondisi operasi serbuk UO₂ dilakukan dalam tungku putar (*rotary kiln*) reduksi. Tungku sistem reduksi merupakan tempat terbentuknya produk yang ingin dihasilkan dari pabrik bahan bakar nuklir ini yaitu serbuk UO₂. Urutan reaksi untuk memperoleh serbuk UO₂, melalui jalur pengendapan Ammonium Uranil Karbonat (AUK) (Susanto BG dkk, 2006, 2008)sbb:

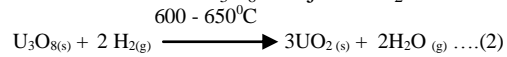
1. Reaksi Pengendapan Ammonium Uranil Karbonat (AUK):



2. Reaksi Kalsinasi :



3. Reaksi Reduksi U₃O₈ menjadi UO₂:



Kinetika reaksi yang menggambarkan secara kuantitatif laju proses reduksi (2) adalah sbb (Fane A.G., Le Page A.H, 1975) :

$$\frac{dX_B}{dt} = A.(Y_{H_2})^m (1 - X_B)^n \exp(-E_a/RT) \dots (3)$$

dengan: X_B = fraksi padat reaktan yang dirubah,
Y_{H₂} = mole fraksi gas hidrogen dalam arus gas
A = 7.8(10³)/detik ; m = 0,9 ;
n = order dari reaksi yg bergantung dari suhu reaksi reduksi dan konsentrasi hidrogen.

$$E_a = 86.4 \text{ kJ/mole.}$$

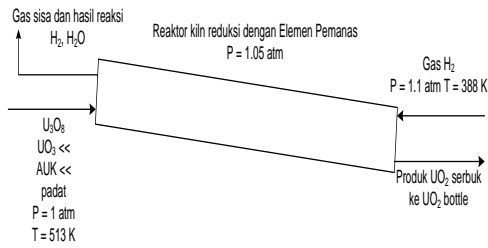
Hasil samping dari proses reduksi yaitu uap air. Gas hidrogen masuk ke *kiln* secara *counter current* dengan serbuk U₃O₈. Tungku putar reduksi juga dialiri gas nitrogen sebagai gas inert yang mempunyai fungsi untuk menyusutkan konsentrasi oksigen di dalam tungku. Konsentrasi oksigen harus disusutkan untuk menghindari terjadinya proses oksidasi dan ledakan.

TATA KERJA

Untuk memperoleh data hasil desain melalui pemodelan matematik tungku reduksi putar, dilakukan beberapa tahapan desain dan diilustrasikan sesuai gambaran dengan kondisi sbb:

- : Mereaksikan serbuk U₃O₈ dengan gas H₂ untuk menghasilkan produk UO₂ serbuk
- : Padat-gas
- : *Rotary Plug Flow Reactor*
- : Non-isothermal non-adiabatik, tekanan atmosferis (=1,05 atm)
- : *Heating Element* dengan pemanas listrik

Secara umum aliran massa yang terjadi dalam reaktor adalah sebagai berikut:



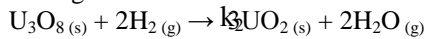
Gambar 1. Gambar Skema Rotary Kiln Reduksi

1. Penentuan mekanisme reaksi dalam reaktor

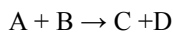
Reaktor rotary kiln reduksi merupakan tempat terbentuknya produk yang ingin dihasilkan dari pabrik bahan bakar nuklir ini yaitu serbuk UO_2 . Proses pembuatan UO_2 dilakukan dengan cara mereaksikan serbuk U_3O_8 dan gas hidrogen. Hasil samping dari proses reduksi yaitu uap air. Gas hidrogen masuk ke kiln secara *counter current* dengan serbuk U_3O_8 .

Reaktor rotary kiln reduksi juga dialiri gas nitrogen sebagai gas inert yang mempunyai fungsi untuk menyusutkan konsentrasi oksigen di dalam reaktor. Konsentrasi oksigen harus disusutkan untuk menghindari terjadinya ledakan.

Reaksi pada reaktor rotary kiln reduksi dapat dituliskan sebagai berikut:



Sebagai penyederhanaan lambang, dapat dituliskan:



dengan : $A = U_3O_8$; $B = H_2$; $C = UO_2$; $D = H_2O$

2. Penentuan laju reaksi di reaktor

Laju reaksi kalsinasi dan reduksi merupakan laju reaksi dengan order satu dengan konstanta laju reaksi mengikuti hukum Arrhenius.

$$k = A_r \cdot \exp(-E_a/RT)$$

dengan

A_r = koefisien frekuensi tumbukan ($waktu^{-1}$ untuk reaksi order 1)

E = energi aktivasi reaksi (J/mol)

R = tetapan umum gas = 8,314 J/mol K = 1,987 cal/mol K

T = suhu reaksi, K

Reaksi reduksi berlangsung dalam fase padat. Oleh karena itu, basis perhitungan yang digunakan adalah laju U_3O_8 yang masuk reaktor. Parameter C_{A0} pada reaktor kiln umumnya ditulis sebagai variabel ϕ , yaitu mol padatan per volume kiln. Nilai ϕ didapatkan dengan persamaan:

$$\phi = \left(\frac{\text{volume padatan}}{\text{volume kiln}} \right) \cdot \left(\frac{\rho \text{ padatan}}{BM \text{ padatan}} \right) \text{ mol } U_3O_8 / \text{vol. kiln}$$

$$\text{Bila } x_A = \frac{\text{mol A menjadi C}}{\text{mol A umpan}}$$

laju reaksi reduksi (3) dapat dituliskan sebagai

$$(-r_A) = k_2 \cdot (y_B)^m (1 - x_A)^n \cdot S \cdot \phi$$

dengan nilai : $m = 0,88$; $n = 0,65$; $A_r = 7.8 \times 10^3 s^{-1}$; $E_a = 86,4 \text{ kJ/mol}$. (Fane A.G., Le Page A.H, 1975)

3. Penentuan dimensi tungku reduksi

Perhitungan dimensi tungku pada perancangan menggunakan reaktan uranium harus berdasarkan pada kritikalitas keamanan yang diperbolehkan. Kritikalitas tersebut meliputi rasio Uranium-235 per total Uranium, jarak minimal antar alat dan bentuk geometri alat. Untuk pemrosesan menggunakan reaktan *uranium oxide*, rasio (U-235/U) yang diperbolehkan adalah 1,58 kg U-235/U dan untuk bentuk geometri silinder, diameter maksimal adalah 24,6 cm (Pruvost N.L., Paxton H.C, 1996). Berdasarkan hal tersebut, diameter reaktor ditentukan terlebih dahulu. Nilai diameter yang digunakan adalah 24 cm. Massa uranium yang diperbolehkan dalam satu reaktor adalah 30 kg Uranium. Sedangkan laju uranium per jam sebesar 90 kg/jam. Oleh karena itu, untuk mencapai kapasitas yang diinginkan, diperlukan tiga buah reaktor identik dan disusun paralel. Ukuran reaktor kiln dirancang berdasar simulasi matematis.

4. Penyusunan persamaan diferensial tungku putar reduksi adalah sbb:

a. Neraca massa U_3O_8 (A) pada fasa padat dalam elemen volum panjang Δz :

Kecepatan massa masuk – kecep. massa keluar – kecep.reaksi = kecepatan akumulasi massa.

$$F_A|_z - F_A|_{z+\Delta z} - (-r_A) \cdot V = 0$$

$$-(F_A|_{z+\Delta z} - F_A|_z) = (-r_A) \cdot S \cdot \Delta z$$

Jika dilimitkan terhadap Δz menuju nol

$$F_{A0} \cdot \frac{dx_A}{dz} = k_2 \cdot (y_B)^m (1 - x_A)^n \cdot S \cdot \phi$$

$$\frac{dx_A}{dz} = \frac{k_2 \cdot (y_B)^m (1 - x_A)^n \cdot S \cdot \phi}{F_{A0}} \quad (4)$$

b. Neraca massa H_2 (B) pada fasa gas dalam elemen volum panjang Δz :

Kecepatan massa masuk – kecep. massa keluar – kecep.reaksi = kecepatan akumulasi massa.

$$G_B|_{z+\Delta z} - G_B|_z - (-r_B).V = 0$$

$$G_B|_{z+\Delta z} - G_B|_z = (-2.r_A).S.\phi.\Delta z$$

Jika dilimitkan terhadap Δz menuju nol

$$G_E \frac{dy_B}{dz} = 2.k_2.(y_B)^m.(1-x_A)^n.S.\phi$$

$$\frac{dy_B}{dz} = \frac{2.k_2.(y_B)^m.(1-x_A)^n.S.\phi}{G_E} \quad (5)$$

c. Neraca massa UO_2 (C) pada fasa padat dalam elemen volum panjang Δz :

Kecepatan massa masuk – kecep. massa keluar – kecep.reaksi = kecepatan akumulasi massa.

$$F_C|_z - F_C|_{z+\Delta z} + (r_C).V = 0$$

$$F_C|_z - F_C|_{z+\Delta z} + (-3.r_A).V = 0$$

$$F_C|_{z+\Delta z} - F_C|_z = (-3.r_A).Ac.\Delta z$$

Jika dilimitkan terhadap Δz menuju nol

$$\frac{dF_C}{dz} = 3.k_2.(y_B)^m.(1-x_A)^n.S.\phi$$

$$\frac{dF_C}{dz} = 3.\phi.Ar.(y_B)^m.(1-x_A)^n.\exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right).S$$

Atau: $F_C = F_{C0} + 3.F_{A0}.x_A|_z$
.....(6)

d. Neraca massa H_2O (D)

$$G_D = G_{D0} - 2.F_{A0}.x_A|_z \quad \dots\dots\dots(7)$$

5. Penyusunan neraca panas

a. Neraca panas pada fase gas dalam elemen volum panjang Δz :

Kecep. panas masuk – kecep.panas keluar = akumulasi panas

$$\left[(G_B.Cp_B + G_D.Cp_D + G_E.Cp_E)(T_G - T_R) \right]_{z+\Delta z} - \left[(G_B.Cp_B + G_D.Cp_D + G_E.Cp_E)(T_G - T_R) \right]_z - ha.\Delta z.S.(T_G - T_S) = 0$$

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{ha.S.(T_G - T_S)}{G_B.Cp_B + G_D.Cp_D + G_E.Cp_E} \quad \dots\dots\dots(8)$$

b. Neraca panas pada fase padat dalam elemen volum panjang Δz :

Kecep.panas masuk – kecep.panas keluar + kecep pembangkitan panas = akumulasi panas .

$$\left[(F'.Cp_U)(T_S - T_R) \right]_z + ha.\Delta z.S.(T_G - T_S) - \left[(F'.Cp_U)(T_S - T_R) \right]_{z+\Delta z} + (-\Delta H_{R2})(-r_2).S.\Delta z.\phi + Q.\Delta z = 0$$

$$\lim \frac{\left[(F'.Cp_U)(T_S - T_R) \right]_{z+\Delta z} - \left[(F'.Cp_U)(T_S - T_R) \right]_z}{\Delta z} =$$

$$ha.\Delta z.S.(T_G - T_S) + (-\Delta H_{R2})(-r_2).S.\Delta z.\phi + Q.\Delta z$$

$$\frac{dT_S}{dz} = \frac{Q + ha.S.(T_G - T_S) + (-\Delta H_{R2})(-r_2).S.\phi}{(F'.Cp_U)}$$

$$\frac{dT_S}{dz} = \frac{Q + ha.S.(T_G - T_S) + (-\Delta H_{R2})(-r_2).S.\phi}{(F'.x_A.Cp_{UO2} + F'.(1-x_A).Cp_{U3O8})}$$

.....(9)

Selanjutnya persamaan differensial dari neraca massa dan panas yang disusun diatas (persamaan 4, 5, 8, 9) dan seluruh besaran-besaran harga yang dipilih dimasukkan kedalam program polymath 5.1 untuk memperoleh penyelesaian dari persamaan differensialnya. Susunan persamaan differensial yang dimasukkan dalam program polymath 5.1 sbb:

1. $\frac{dx_A}{dz} = \frac{k_3.(y_B)^m(1-x_A)^n.S.\phi}{F_{A0}}$
2. $\frac{dy_B}{dz} = \frac{2.k_2.(y_B)^m.(1-x_A)^n.S.\phi}{G_E}$
3. $\frac{dT_G}{dz} = \frac{ha.S.(T_G - T_S)}{G_B.Cp_B + G_D.Cp_D + G_E.Cp_E}$
4. $\frac{dT_S}{dz} = \frac{Q + ha.S.(T_G - T_S) + (-\Delta H_{R2})(-r_2).S.\phi}{(F'.x_A.Cp_{UO2} + F'.(1-x_A).Cp_{U3O8})}$

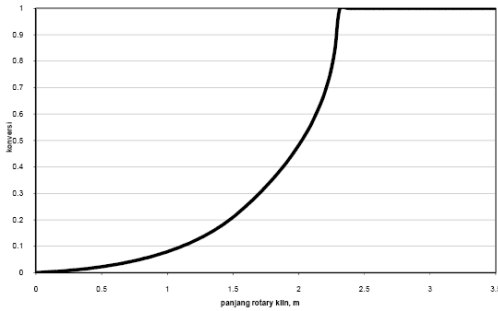
Kondisi batas (untuk satu tungku) : pada z = 0 (inlet padatan)

z	= 0
x_a	= 0
T_s, K	= 513
T_g, K	= 540 (trial)
y H_2	= 0,55
G N_2	= 0,9
G_B , laju H_2 (kmol/jam)	= 0,33

HASIL PEMODELAN MATEMATIK DAN PEMBAHASAN

Dari berbagai hasil penyelesaian persamaan diferensial dengan menggunakan polimath 5.1 (simulasi), ditentukan spesifikasi rotary kiln yang layak. Berikut disajikan 2 profil yang menggambarkan dimensi dan *performance* dari tungku sbb:

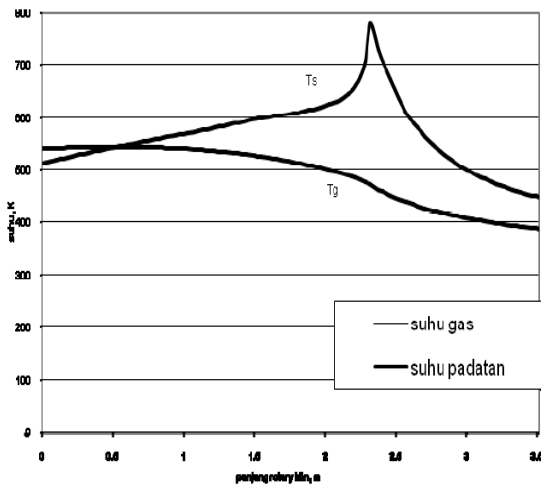
1. Profil hubungan konversi U_3O_8 sepanjang tungku putar reduksi



Gambar 2. Profil Konversi U₃O₈ Sepanjang Rotary Kiln Reduksi

Dari profil seperti dalam Gambar 2 diatas, terlihat bahwa pada panjang tungku putar 0 m, konversi U₃O₈ yang menjadi UO₂ juga masih 0%. Selanjutnya pada panjang tungku putar sekitar 1,1 m konversi U₃O₈ yang menjadi UO₂ sekitar 10%, dan pada panjang tungku putar mencapai 2 m konversi telah naik sekitar 45%, bahkan pada panjang kiln sekitar 2,25 m konversi telah mencapai sekitar 70%. Konversi U₃O₈ mendekati 100% setelah serbuk dalam tungku mencapai panjang sekitar 2,4 m dan konversi tidak berubah lagi (mendekati 100%) pada panjang kiln 3.5m.

2. Profil Suhu padatan dan gas sepanjang tungku putar reduksi



Gambar 3. Profil Suhu Padatan dan Gas Sepanjang Rotary Kiln Reduksi

Dari profil suhu padatan dan gas sepanjang tungku putar reduksi seperti dalam gambar 3 diatas menunjukkan bahwa suhu sat padat (Ts) masuk tungku putar reduksi pada suhu 513° K dan mencapai suhu tertinggi 778,8⁰ K, ketika sat padat (campuran U₃O₈ dan UO₂) mencapai panjang Kiln sekitar 2,4 m. Suhu sat padat (serbuk UO₂ hasil reduksi) keluar tungku (kiln) telah turun mencapai 448⁰ K ketika serbuk UO₂

keluar dari tungku (mencapai 3,5m). Selain itu suhu gas (Tg) masuk kiln sekitar 388,8⁰ K pada panjang kiln 3,5 m (arus gas masuk kiln berlawanan dengan arah U₃O₈). Suhu gas tersebut mencapai harga maksimum sekitar 540⁰K, ketika gas meninggalkan tungku reduksi (pada panjang kiln 0 m).

KESIMPULAN

Dari pemodelan matematik berbasis neraca massa dan energi, perpindahan panas dan massa, laju reaksi, serta simulasi yang dilakukan melalui program polimath 5.1 diperoleh rancangan tungku reduksi putar sbb: Diameter Rotary Kiln = 0.24 m; Panjang Rotary Kiln = 3.5 m; laju pemanas listrik (Q) = 1000 kJ/jam/m; konversi mendekati 100%; Suhu padatan (Ts) masuk kiln = 513⁰ K; Suhu padatan (Ts) maximum = 778,8⁰ K (pada panjang kiln 2,4 m); Suhu padatan (Ts) keluar kiln = 448⁰ K ; suhu gas (Tg) masuk kiln =388,8⁰ K, Suhu gas (Tg) keluar kiln = 540⁰K .

DAFTAR PUSTAKA

1. ANONYM, Peraturan Presiden Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2005 , Tentang Kebijakan Energi Nasional, Jakarta 25 Januari 2006.
2. ANONYM, “Blue Print Pengelolaan Energy Nasional 2005-2025”, <http://www.esdm.go.id>
3. SUSANTO , BG, dkk, Pra Studi Kelayakan Pabrik Elemen Bakar Nuklir Tipe Pressurized Water Reactor (PWR) di Indonesia, Volume 1 dan 2, PTBN-BATAN, 5 Desember 2008
4. SUSANTO B.G.dkk, “ Laporan Pra Studi Kelayakan Pabrik Elemen Bakar Nuklir Tahun 2006 Tahap I”, PTBN-BATAN, Desember 2006.
5. Technical Report Series IAEA, No. 221, ”Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel’, Vienna 1983..
6. FANE A.G., Le PAGE A.H., “The Production of Sinterable Uranium Dioxide From Ammonium Diuranate, Part III Continous Production in Pulsed Fluidized Bed Reactor”, AAEC/E-347, February 1975.
7. PRUVOST N.L., PAXTON H.C., Nuclear Criticality Safety Guide”, LA-12808, Los Alamos National Laboratory, September 1996

LAMPIRAN 1.

HASIL SIMULASI PERSAMAAM DIFFERENSIAL TUNGKU REDUKSI PUTAR DENGAN PROGRAM POLIMATH 5.1

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
z	0	0	3.5	3.5
xa	0	0	1.0000014	1.0000014
Tg	540	388.8025	543.92586	388.8025
Ts	513	448.30872	778.80976	448.30872
yH2	0.55	0.55	0.8033337	0.8033337
Vpk	0.1	0.1	0.1	0.1
dp	0.01	0.01	0.01	0.01
F	0.114	0.114	0.114	0.114
CpU308	251.16	251.16	251.16	251.16
Arr	2.808E+07	2.808E+07	2.808E+07	2.808E+07
D	0.24	0.24	0.24	0.24
S	0.0452389	0.0452389	0.0452389	0.0452389
BmU	841.64	841.64	841.64	841.64
Gh2L	0.33	0.33	0.33	0.33
Gvap	0.23	0.0019997	0.23	0.0019997
Cpvap	33	33	33	33
Gn2	0.9	0.9	0.9	0.9
Cph2	29.329444	29.090483	29.333012	29.090483
G	0.0071833	0.0071833	0.0071833	0.0071833
Gh2	0.495	0.495	0.7230003	0.7230003
Cpn2	30	30	30	30
C3	49.108075	48.098418	49.108075	48.098418
h	24.865445	24.865445	24.865445	24.865445
Rho	1.895E+04	1.895E+04	1.895E+04	1.895E+04
q	1000	1000	1000	1000
dHr	-5.9E+04	-5.9E+04	-5.9E+04	-5.9E+04
CpU	23.758	23.758	23.758	23.758
Xa	0	0	1	1
sip	2.2515565	2.2515565	2.2515565	2.2515565
a	24	24	24	24
ha	596.77069	596.77069	596.77069	596.77069
C2	728.92567	-8256.4217	728.92567	-1606.5042
CpUO3	81.67	81.67	81.67	81.67
CpUO2	81.34	81.34	81.34	81.34
C4	28.63224	9.27276	28.63224	9.27276
R	8.314	8.314	8.314	8.314
E3	8.64E+04	8.64E+04	8.64E+04	8.64E+04
k3	0.0447369	0.0024052	44.347321	0.0024052
C1	0.0026927	0	0.35659	0
Q	1000	0	1000	1000

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(xa)/d(z) = (C1/F)$
- [2] $d(Tg)/d(z) = C2/C3$
- [3] $d(Ts)/d(z) = (Q+C2+(-dHr)*C1)/(C4)$
- [4] $d(yH2)/d(z) = 2*C1/Gn2$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $V_{pk} = 0.1$; [2] $dp = 1E-2$; [3] $F = 0.114$; [4] $Cp_{U3O8} = 251.16$
[5] $Arr = 7800*3600$; [6] $D = 0.24$; [7] $S = (3.14159*D^2)/4$; [8] $BmU = 841.64$
[9] $Gh2L = 0.33$; [10] $Gvap = 0.23-2*F*xa$; [11] $Cpvap = 33$; [12] $Gn2 = 0.9$
[13] $Cph2 = 25.399+2.0178E-2*Tg-3.8549E-5*Tg^2+3.188E-8*Tg^3-8.7585E-12*Tg^4$
[14] $G = (Gn2*28+Gh2L*2)/3600$; [15] $Gh2 = Gn2*yH2$; [16] $Cpn2 = 30$
[17] $C3 = Gh2*Cph2+Gn2*Cpn2+Gvap*Cpvap$; [18] $h = (23.7*(G/S)^{0.67})^{*3.6}$
[19] $Rho = 18950$; [20] $q = 1000$; [21] $dHr = -59000$; [22] $CpU = 23.758$
[23] $Xa = \text{if}(xa>1)\text{then}(1)\text{else}(xa)$; [24] $sip = Vpk*Rho/BmU$; [25] $a = 6*Vpk/dp/2.5$
[26] $ha = h*a$; [27] $C2 = ha*S*(Tg-Ts)$; [28] $Cp_{U3O8} = 251.16$; [29] $Cp_{UO2} = 81.34$
[30] $C4 = (F*Xa*Cp_{UO2}+F*(1-Xa)*Cp_{U3O8})$; [31] $R = 8.314$; [32] $E3 = 86400$
[33] $k3 = Arr*\exp(-E3/(R*T_s))$; [34] $C1 = k3*(1-Xa)^{0.5}*(yH2)^{0.88}*S*sip$
[35] $Q = \text{if}(Ts>600)\text{then}(q==0)\text{else}(q)$;

Comments

- [1] $d(xa)/d(z) = (C1/F)$; *konversi U3O8 jadi UO2*
[2] $d(Tg)/d(z) = C2/C3$; *suhu gas di dalam kiln, Kelvin*
[3] $d(Ts)/d(z) = (Q+C2+(-dHr)*C1)/(C4)$; *suhu padatan di dalam kiln, Kelvin*
[4] $d(yH2)/d(z) = 2*C1/Gn2$; *fraksi H2 dalam kiln, mol H2/mol N2*
[5] $C1 = k3*(1-Xa)^{0.5}*(yH2)^{0.88}*S*sip$; *laju reaksi*
[6] $C2 = ha*S*(Tg-Ts)$; *panas yang ditransfer dari gas ke solid atau sebaliknya, kJ/jam m*
[7] $C3 = Gh2*Cph2+Gn2*Cpn2+Gvap*Cpvap$; G_{Cp} , *kJ/kmol*
[8] $C4 = (F*Xa*Cp_{UO2}+F*(1-Xa)*Cp_{U3O8})$; *panas padatan, kJ/jam.K*
[9] $k3 = Arr*\exp(-E3/(R*T_s))$; *konstanta laju reaksi, 1/jam*
[10] $S = (3.14159*D^2)/4$; *luas penampang, m2*
[11] $h = (23.7*(G/S)^{0.67})^{*3.6}$; *koefisien transfer panas konveksi, kJ/jam m2 K*
[12] $sip = Vpk*Rho/BmU$; *mol U/volume kiln, kmol/m3*
[13] $G = (Gn2*28+Gh2L*2)/3600$; *laju alir massa gas, kg/detik*
[14] $Gvap = 0.23-2*F*xa$; *laju mol uap air terbentuk, kmol/jam*
[15] $Cpvap = 33$; *kapasitas panas H2O, kJ/kmol K*
[16] $Gh2 = Gn2*yH2$; *laju mol H2, kmol/jam*
[17] $Cph2 = 25.399+2.0178E-2*Tg-3.8549E-5*Tg^2+3.188E-8*Tg^3-8.7585E-12*Tg^4$;
kapasitas panas H2, kJ/kmol K
[18] $Gh2L = 0.33$; *laju mol H2 masuk, kmol/jam*
[19] $Gn2 = 0.9$; *laju mol nitrogen, kmol/jam*
[20] $Cpn2 = 30$; *kapasitas panas N2, kJ/kmol K*
[21] $F = 0.114$; *laju umpan uranium masuk, kmol/jam*
[22] $D = 0.24$; *diameter kiln, m*
[23] $Rho = 18950$; *berat jenis uranium, kg/m3*

-
- [24] $Q = \text{if}(T_s > 600) \text{then}(q == 0) \text{else}(q)$; *constraint heating element*
- [25] $dH_r = -59000$; *panas reaksi, kJ/kmol*
- [26] $C_{pU} = 23.758$; *kapasitas panas uranium, kJ/kmol K*
- [27] $X_a = \text{if}(x_a > 1) \text{then}(1) \text{else}(x_a)$; *konstrain x_a*
- [28] $a = 6 * V_{pk} / d_p / 2.5$; *specific surface padatan, m²/m³*
- [29] $d_p = 1E-2$; *diameter partikel, m*
- [30] $h_a = h * a$; *koefisien transfer panas konveksi, kJ/jam m³ K*
- [31] $V_{pk} = 0.1$; *fraksi padatan dalam kiln*
- [32] $C_{pUO_3} = 81.67$; *kapasitas panas UO_3 , kJ/kmol K*
- [33] $C_{pUO_2} = 81.34$; *kapasitas panas UO_2 , kJ/kmol K*
- [34] $C_{pU_3O_8} = 251.16$; *kapasitas panas U_3O_8 , kJ/kmol K*
- [35] $R = 8.314$; *konstanta gas umum, J/mol K*
- [36] $E_3 = 86400$; *energi aktivasi reaksi reduksi, J/mol*
- [37] $Arr = 7800 * 3600$; *jumlah tumbukan per jam reaksi reduksi*
- [38] $B_{mU} = 841.64$; *berat molekul U_3O_8 , g/gmol*
- [39] $q = 1000$; *panas dari heating element, kJ/jam.m*

Pemodelan *Rotary Kiln* pada Produksi Besi Spons

Yazid Bindar

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132
Telp : +62 22 250 0989, Fax : +62 22 250 1438
Email : dhiebindar@yahoo.com

Anton Irawan

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Cilegon.

Teguh Kurniawan

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Cilegon.

Abstrak

Makalah ini memaparkan model matematis suatu reaktor rotary kiln dalam memproduksi besi spons (DRI, Direct Reduced Iron) berdasarkan konsep teknik reaksi kimia serta neraca massa dan energi. Pemodelan dilakukan dengan membagi rotary kiln menjadi empat zona berdasarkan peristiwa kimia-fisik dominan yang terjadi sepanjang reaktor, yaitu : pengeringan, preheating, devolatilisasi, dan oksidasi-reduksi. Pada masing-masing zona terjadi interaksi antara gas dan padatan yang diterangkan dengan 1) model perpindahan panas secara konduksi, konveksi, radiasi, 2) reaksi-reaksi kimia termasuk juga penguapan air 3) laju masuk dan keluar tiap-tiap senyawa yang terlibat. Hasil pemodelan berupa profil temperatur dan komposisi aksial rotary kiln untuk aliran gas dan padatan.

Kata kunci: besi spons, model, rotary kiln.

Abstrak

The paper presents a mathematical model of rotary kiln for sponge iron production (DRI, Direct Reduced Iron) based on reaction engineering, heat and mass balances. Appropriate models for simulating solid-gas contact were developed by made zones with dominant physical-chemistry consideration along the reactor. There were four zones i.e. drying, preheating, devolatilization, and reduction-oxidation. In each zone, it is considered: (1) heat transfer by conduction, convection and radiation (2) chemical reactions, including vaporization of the water content (3) entrance and exit of flows of each chemical specimen. The results are complete maps of axial temperature and composition of both gas and bed section.

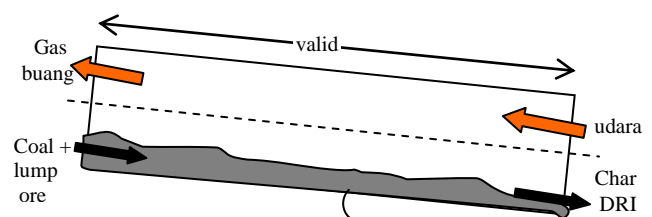
Keyword : DRI, model, rotary kiln.

1. Pendahuluan

Rotary kiln atau tanur putar merupakan suatu reaktor berbentuk silinder panjang, berputar, dipasang dengan sudut kemiringan tertentu (gambar 1). Umpan berupa padatan dimasukkan dari ujung atas dan keluar dari bawah setelah mengalami proses pada temperatur tinggi dengan bantuan gas panas hasil reaksi pembakaran. Tanur putar banyak digunakan pada industri semen, metalurgi, kimia, serta pengolahan limbah padat.

Pemodelan tanur putar pada industri metalurgi, khususnya reduksi bijih besi belum banyak dilakukan, padahal metode simulasi

merupakan cara yang cukup ampuh untuk keperluan desain dan operasi tanur putar.



Gambar 1. Skema tanur putar



Gambar 2. Tanur putar di industri proses

Untuk melakukan pemodelan diperlukan analisis yang detail terhadap fenomena perpindahan massa dan panas yang terjadi di dalam tanur putar. Serangkaian metodologi telah dikembangkan untuk melakukan pemodelan dengan pembagian zona dan segmentasi setiap zona. Pada akhirnya dalam setiap segmen akan dihasilkan sistem persamaan differensial bernilai awal.

Direct reduced iron (DRI) adalah hasil reduksi bijih besi untuk bahan baku pembuatan baja. Reaksi reduksi ini dilakukan oleh gas karbon monoksida dan atau hydrogen. Saat gas pereduksi bereaksi untuk menghilangkan oksigen dalam bijih besi akan terbentuk pori dan dihasilkan pula gas karbondioksida. Gas pereduksi dan karbondioksida akan hilir mudik berdifusi melewati celah pori sehingga membuat struktur mikro bijih besi tereduksi seperti spons. Oleh karena itulah seringkali DRI disebut pula sebagai besi spons.

Produksi DRI dengan menggunakan gas pereduksi karbon monoksida hasil reaksi pembakaran batubara yang diumpankan secara bersamaan ke dalam tanur putar memiliki beberapa kelebihan, yaitu

1. Perpindahan panas yang efisien
2. Rentang ukuran, kualitas bahan baku bijih besi dapat lebih bervariasi
3. Lebih ekonomis

2. Teori Dasar

Laju padatan arah aksial dalam tanur putar telah banyak di modelkan baik secara numeric maupun analitik. Berikut ini persamaan untuk laju alir padatan aksial dalam tanur putar (Kramers dan Croockweit 1952)

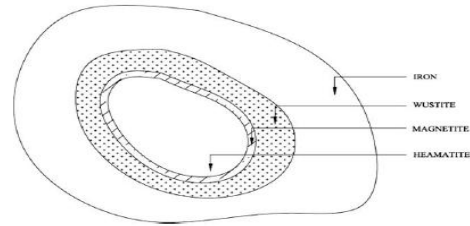
$$u(z) = \frac{8\Phi_m}{(\alpha(z) - \sin \alpha(z)) d_{wi}^2 \rho_a} \quad (1)$$

$$\alpha(z) = 2 \cos^{-1} \left(1 - \frac{2H(z)}{d_{wi}} \right) \quad (2)$$

Reaksi-reaksi kimia yang terjadi di dalam tanur putar besi spons cukup kompleks karena selain reaksi reduksi bijih besi juga terjadi reaksi devolatilisasi dan pembakaran batu bara.

Reaksi utama reduksi bijih besi adalah sebagai berikut:

1. Reduksi hematite (Fe₂O₃) menjadi magnetit (Fe₃O₄)
 $3Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$
2. Reduksi magnetit (Fe₃O₄) menjadi wustit (FeO)
 $Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$
3. Reduksi wustite (FeO) menjadi DRI
 $FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$



Gambar 3. Penampang melintang besi spons

Reaksi yang berkaitan dengan batubara yaitu devolatilisasi dan pembakaran dapat dimodelkan sebagai berikut.

1. Batubara(s)+heat → VM(H₂,CH₄,CO)(g)
2. C(s) + O₂ (g) → CO(g)
3. C(s) + O_{2(g)} → CO₂(g)
4. C (s)+ CO₂(g) → CO(g)

Kinetika reaksi untuk berbagai reaksi dalam tanur putar tersebut telah dimodelkan dengan cukup baik oleh para peneliti sebelumnya. Untuk kinetika reaksi pengeringan (Pattison, et.al., 2000) dimodelkan sebagai berikut,

$$k_{dr} = k_{o,dr} \exp\left(-\frac{E_{dr}}{RT}\right) \quad (3)$$

keterangan:

$$k_{o,dr} = 3.11 \text{ s}^{-1}$$

$$E_{dr} = 27700 \text{ J/mol}$$

Kinetika devolatilisasi batubara (Pattison, et.al., 2000) dimodelkan sebagai berikut.

$$v_j = k_{dc} \rho_{dc} w_j \quad (4)$$

j= H₂, CO, CH₄

$$k_{dev,j} = k_{o,dev,j} \exp\left(-\frac{E_{dev,j}}{RT}\right) \quad (5)$$

Tabel 1. Parameter kinetika devolatilisasi

Senyawa	Ko, dev s ⁻¹	Edev, J/mol
H ₂	316,4	108500
CO	32,6	78700
CH ₄	27,9	72400

Kinetika oksidasi batubara (Babu, B.V., et.al) dimodelkan sebagai berikut.

$$\frac{dn_C}{dt} = -k_C n_C \quad (6)$$

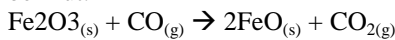
$$k_C = A_C \exp\left(\frac{-E_C}{RT}\right) \quad (7)$$

Keterangan:

A_C = 36,16 1/s

E_C = 77390 J/mol

Kinetika reduksi bijih besi oleh karbon monoksida hasil pembakaran batubara (A.K Ray and K.K Prasad, 1992) dimodelkan sebagai berikut.



$$\frac{d\alpha}{dt} = 1,41A_p \exp\left(-\frac{E}{R_g T_s}\right) (1-\alpha)^{2/3} \left(1 - \frac{P_{\text{CO}_2}^{eq'}}{P_{\text{CO}_2}^{eq}}\right)$$

$$\left\{ 1 + C_1 \exp\left[\frac{E_B - E}{R_g T_s}\right] T_s (1-\alpha)^{2/3} \left(1 - \frac{P_{\text{CO}_2}^{eq'}}{P_{\text{CO}_2}^{eq}}\right) \right\}^{-1} \quad (8)$$

Keterangan:

$$P_{\text{CO}_2}^{eq'} = 1 - P_{\text{CO}}^{eq'}$$

$$P_{\text{CO}}^{eq'} = 0,5K_P \left[\left(1 + \frac{4}{K_P}\right)^{1/2} - 1 \right]$$

$$K_P = \exp\left(C + \frac{D}{T_s}\right)$$

C = 21,37

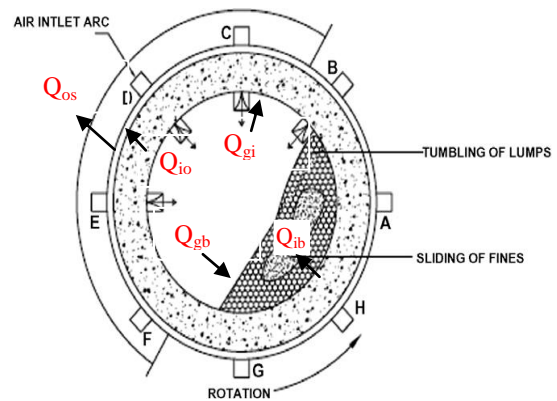
D = -20729K - 1

Pemodelan peristiwa perpindahan panas terdiri atas tiga mekanisme perpindahan, yaitu konduksi, konveksi, dan radiasi (gambar 4)

Perpindahan panas secara konduksi terjadi dominan pada dinding bagian dalam tanur

yang terbuat dari material logam, kemudian isolator dan akhirnya dinding luar tanur yang berinteraksi dengan lingkungan. Selain itu konduksi juga terjadi antar bijih besi, antar batubara dan bijih besi-batubara dalam tanur putar.

Panas yang dibawa oleh gas panas akan berpindah ke padatan yang lebih dingin melalui mekanisme konveksi dan radiasi.



Gambar 4. Penampang melintang tanur putar dengan kecepatan putar ω.

Secara garis besar pemodelan perpindahan panas dalam tanur putar dapat diturunkan sebagai berikut.

$$Q_{gb} = h_{gb} A_{gb} (T_g - T_s) + \overline{GS}_b \sigma (T_g^4 - T_s^4) \quad (9)$$

$$Q_{gi} = h_{gi} A_{gi} (T_g - T_i) + \overline{GS}_i \sigma (T_g^4 - T_i^4) \quad (10)$$

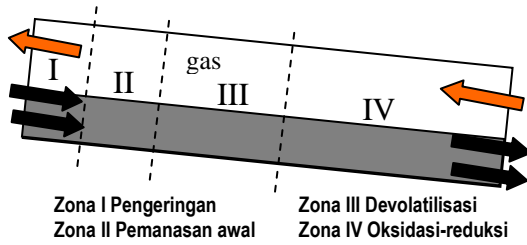
$$Q_{ib} = k_b 2\pi dz \frac{(T_i - T_s)}{\log\left(\frac{r_o}{r_i}\right)} + \overline{SS}_a \sigma (T_i^4 - T_s^4) \quad (11)$$

$$Q_{io} = k_w 2\pi dz \frac{(T_i - T_o)}{\log\left(\frac{r_o}{r_i}\right)} \quad (12)$$

$$\frac{dT_s}{dz} = \frac{(Q_{gb} + Q_{gi} + Q_{io} - \sum \Delta H_{r,i})}{\sum C_{p,i}} \quad (13)$$

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{(Q_{gb} + Q_{ib} + Q_{io} - \sum \Delta H_{r,j})}{\sum C_{p,j}} \quad (14)$$

3. Metodologi



Gambar 5. Pembagian zona-zona berdasarkan fenomena fisik dan kimia pada rotary kiln.

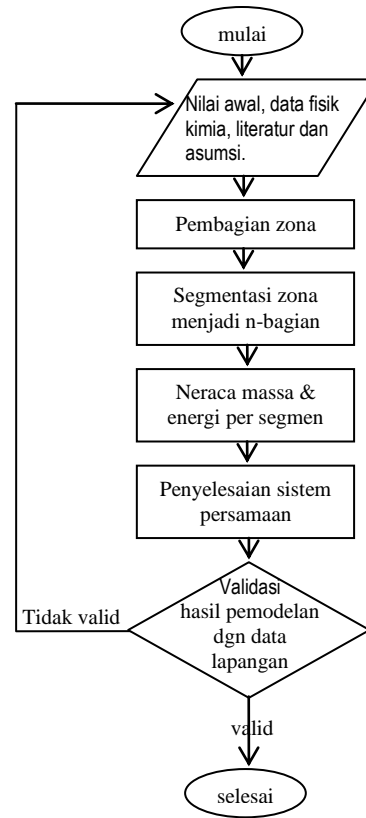
Pada tahap awal dilakukan pengumpulan data fisik, kimia, lapangan, literatur dan asumsi.

Pembagian zona-zona dilakukan untuk menyederhanakan pemodelan berdasarkan pada kejadian fisik ataupun kimia yang paling dominan terjadi sepanjang tanur putar besi spons. Ada empat zona yang dapat dibuat seperti disajikan pada gambar 5.

Pada zona 1, batubara dan biji besi akan mengalami proses pengeringan sehingga air menguap seluruhnya. Pada zona 2, batubara dan bijih besi mengalami kenaikan temperatur sampai pada temperatur proses devolatilisasi pada batubara dapat terjadi. Pada zona 3, batubara akan mengalami proses devolatilisasi menghasilkan gas-gas hidrogen, karbon monoksida, dan metan. Pada saat itu bijih besi belum mengalami reduksi yang signifikan. Pada zona 4, karbon dalam batubara terbakar menghasilkan karbon monoksida dan karbon dioksida. Secara simultan karbon monoksida akan mereduksi bijih besi menjadi DRI.

Dalam setiap zona dilakukan segmentasi menjadi n-bagian. Penyusunan persamaan model dilakukan per segmen yang melibatkan model kinetika reaksi, perpindahan panas dan massa. Hasil simulasi pada segmen ke-i akan menjadi nilai awal bagi persamaan ke-i+1, begitu selanjutnya hingga seluruh segmen dapat diselesaikan.

Validasi dilakukan dengan membandingkan hasil simulasi dengan data lapangan yang tersedia. Jika hasil simulasi dengan data lapangan berbeda jauh, maka dilakukan penyesuaian terhadap parameter dan asumsi yang telah dibuat.



Gambar 6. Algoritma pemodelan tanur putar besi spons

sistem persamaan differensial diselesaikan dengan menggunakan bantuan rutin ode23 MATLAB.

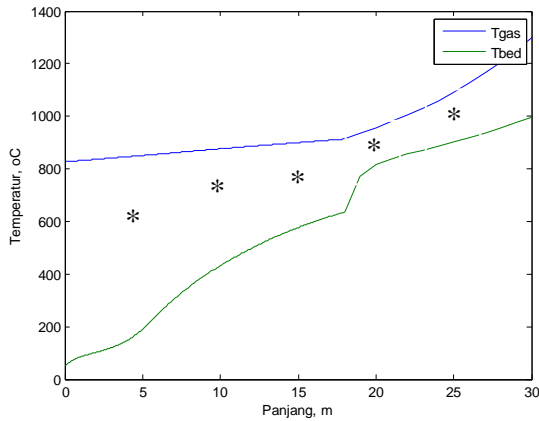
4. Hasil dan Pembahasan

Hasil yang diperoleh dari pemodelan adalah:

1. Profil temperatur aksial untuk aliran gas dan padatan (gambar 7)
2. Derajat metalisasi DRI sepanjang reaktor tanur putar. (gambar 8)
3. Profil laju alir massa setiap senyawa dalam aliran gas pada masing-masing zona (gambar 9,10,11)
4. Profil laju alir massa setiap senyawa dalam aliran padatan.

Data lapangan yang dapat dikumpulkan dari industri tidak begitu lengkap. Hanya profil temperatur rata-rata gas-padatan yang dapat dibandingkan dengan data lapangan. Terlihat pada kurva bahwa temperatur aktual rata-rata gas-padatan berada di antara temperatur gas dan temperatur padatan hasil simulasi. Sepanjang sepuluh meter pertama nampak bahwa kesesuaian antara model dengan data lapangan tidak terlalu

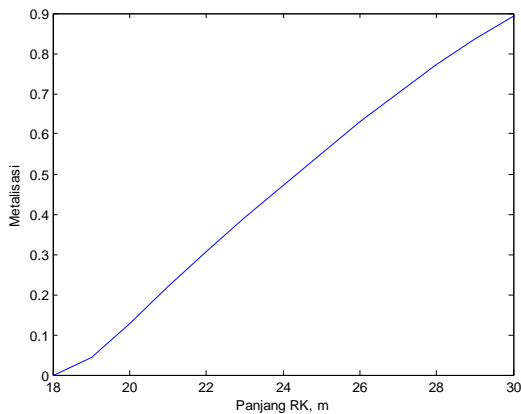
baik dibandingkan untuk dua puluh meter terakhir.



*data lapangan untuk temperatur gas dan solid

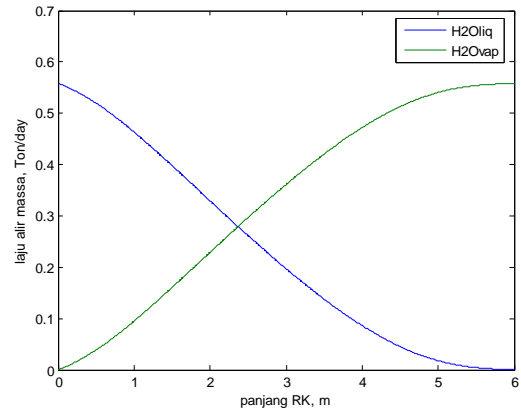
Gambar 7. Profil temperatur aksial gas dan padatan dalam tanur putar

Dari gambar 7 diatas dapat dilihat kenaikan temperatur cukup tajam terjadi pada $x=18$ meter, menandakan reaksi pembakaran batubara terjadi intensif. Berkaitan dengan itu gas-gas hasil pembakaran semakin banyak terbentuk seperti terlihat pada gambar 11.

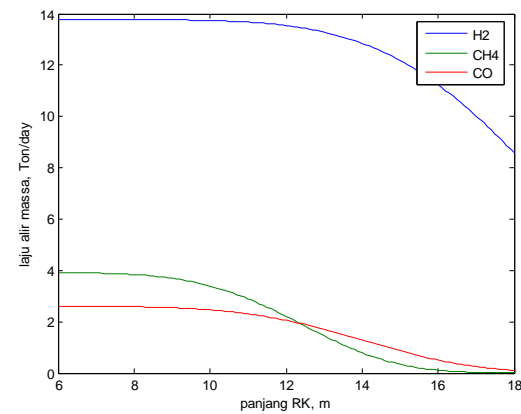


Gambar 8. Derajat metalisasi DRI

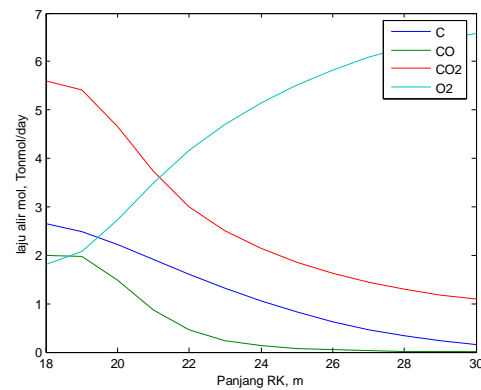
Derajat metalisasi menunjukkan jumlah besi yang terbentuk dibandingkan dengan total besi oksida yang tersisa. Pada gambar 8 derajat metalisasi pada akhir keluaran reaktor mencapai 90 %.



Gambar 9. Profil laju alir massa air pada zona pengeringan



Gambar 10. Profil laju alir gas-gas volatil pada zona devolatilisasi



Gambar 11. Profil laju alir gas-gas pada zona oksidasi reduksi

5. Kesimpulan

Simulasi peristiwa perpindahan panas dan massa pada tanur putar produksi besi spons telah berhasil dilakukan. Perpaduan antara pemodelan yang tepat dengan pemrograman yang tangguh telah

memberikan gambaran profil temperatur dan komposisi sepanjang tanur putar dengan cukup baik. Meskipun demikian masih diperlukan penyempurnaan terhadap pendekatan-pendekatan yang telah dilakukan agar lebih mendekati data-data di lapangan. Secara keseluruhan kesesuaian antara model dengan data lapangan masih harus diperbaiki baik dari sisi pemodelan maupun dari pengukuran data-data lapangan yang akurat. Dengan pengembangan pemodelan tanur putar besi spons lebih lanjut diharapkan dapat menjadi acuan dalam perancangan dan operasional tanur putar besi spons.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih PT Krakatau Steel atas kerjasamanya.

Daftar Simbol

$u(z)$ = laju solid arah aksial (m/s).

Φ_m = Laju alir massa solid (kg/s).

$H(z)$ = tinggi bed (m).

d_{wi} = Inside diameter (m)

ρ_a = massa jenis, kg/m³

α = derajat reduksi (metalitasi)

T_s = Temperatur solid

Q_{gb} = konveksi dan radiasi dari gas ke padatan

Q_{gi} = Konveksi dan radiasi dari gas ke dinding dalam tanur putar.

Q_{ib} = Konveksi dan radiasi dari dinding dalam rotary kiln ke padatan

Q_{io} = Konduksi dari dinding dalam ke rotary kiln ke padatan

Chemical Engineering Birla Institute of Technology & Science Pilani 333031 (Rajasthan) India.

4. H. Kramers, P. Croockweit (1952): *Chem. Eng. Sci.*, vol 1, pp. 259-65
5. Pattison, et.al. (2000), "Coal Pyrolysis in a Rotary Kiln: Part I. Model of the Pyrolysis of a Single Grain". *Metallurgical And Materials Transactions B*, Volume 31b, 381-390.
6. Pattison,at.al. (2000), "Coal Pyrolysis in a Rotary Kiln: Part II. Overall Model of the Furnace", *Metallurgical And Materials Transactions B*, Volume 31b,

Daftar Pustaka

1. A A. Boateng, (2008), " *Rotary Kiln: Transport Phenomena and Transport Processes*", Butterworth-Heinemann, USA.
2. A.K Ray and K.K Prasad, (1992) ,"A model for the isothermal reduction of iron ore with coal char", *Solid State Ionics Journal*, 50, 217-226
3. Babu, B.V., et.al. *Modeling and Simulation of Reduction Zone of Downdraft Biomass Gasifier: Effect of Air to Fuel Ratio*. Department of

ANALISIS KESTABILAN SOLUSI TUNAK PADA KONVERTER KATALITIK: SEBUAH PENDEKATAN NUMERIK

Aang Nuryaman dan Agus Yodi Gunawan
Program Studi Matematika, FMIPA ITB
Jl. Ganesha No 10 Bandung

Yogi Wibisono Budhi
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri ITB
Jl. Ganesha No 10 Bandung

Abstrak:

Dinamika temperatur dan konsentrasi gas karbon monoksida (CO) pada reaksi oksidasi di dalam konverter katalitik dapat dirumuskan sebagai sebuah sistem persamaan diferensial parsial dengan syarat awal dan syarat batas tertentu. Dalam makalah ini, kestabilan solusi tunak sistem tersebut dipelajari melalui sebuah pendekatan numerik. Ketika profil awal dari temperatur dan konsentrasi di sekitar solusi tunak berevolusi dalam waktu dan akhirnya menuju solusi tunak, maka sistem tersebut dikatakan stabil. Jika sebaliknya, maka sistem tersebut tidak stabil. Dalam kajian yang dilakukan, kami menemukan bahwa profil temperatur gas CO adalah stabil, sedangkan profil konsentrasi gas CO tidak stabil. Ketidakstabilan ini bergantung pada dua parameter, yaitu kecepatan alir gas dan panjang konverter katalitik. Penurunan kecepatan alir gas cenderung menstabilkan profil konsentrasi.

Kata Kunci : Dinamika reaktor, oksidasi katalitik, stabilitas, pemodelan dan simulasi,

Abstract

The dynamics of temperature and concentration of carbon monoxide on the oxidation reaction in a catalytic converter can be formulated as a set of partial differential equations with initial conditions and certain boundary conditions. In this paper, the stability of the steady state solution of those systems is studied via a numerical approach. When the initial profiles of temperature and concentration close to the steady state solutions evolve in time and finally reach the steady state, the system is called stable. Otherwise, it is unstable. We find that in our simulation the temperature profile is stable. On the other hand, the concentration profile is unstable. This instability depends on two parameters, namely superficial gas velocity and length of catalytic converter. Decreasing the gas velocity tends to stabilize the concentration profile.

Keyword : Reactor dynamic, catalytic oxidation, stability, modeling and simulation

1. Pendahuluan

Revolusi industri telah memacu pertumbuhan industri di berbagai bidang. Selain memberikan dampak positif bagi kehidupan manusia, banyaknya industri/pabrik berikut produknya yang berbahan bakar minyak termasuk kendaraan bermotor, memberikan dampak buruk bagi lingkungan dan kehidupan manusia. Salah satunya adalah berupa emisi gas buang yang berbahaya hasil proses pembakaran bahan bakar minyak yang tidak sempurna pada mesin-mesin industri maupun kendaraan bermotor (<http://www.en.wikipedia.org/catalytic-converter>). Gas buang tersebut di antaranya

adalah CO (karbon monoksida), NO (nitrogen oksida) dan C_xH_y (hidrokarbon).

Salah satu cara untuk mengurangi dampak buruk emisi gas buang khususnya pada kendaraan bermotor adalah dengan mengubah gas CO, NO_x , dan hidrokarbon tersebut menjadi senyawa yang kurang berbahaya, seperti CO_2 , N_2 , dan H_2O , sebelum dilepaskan ke lingkungan. Untuk itu di pertengahan tahun 1970-an di Amerika dan tahun 1986 di Eropa dikembangkan suatu teknologi yang didasari cara kerja tersebut dengan menempatkan konverter katalitik pada saluran pembuangan gas kendaraan bermotor (McCabe dan Kisenyi, 1995). Reaktor ini berfungsi sebagai

tempat pengolahan gas berbahaya CO dan hidrokarbon melalui reaksi oksidasi dan gas NO melalui reaksi reduksi (Nibbelke, 1998). Penambahan katalis pada konverter katalitik ditujukan untuk mempercepat terjadinya reaksi oksidasi maupun reduksi tersebut. Hal ini mengingat selama kendaraan bermotor menyala, emisi gas buang dikeluarkan secara cepat.

Mengingat operasi kendaraan bermotor selalu dalam keadaan yang berfluktuasi, maka konverter katalitik seyogyanya dikembangkan melalui pendekatan dinamik. Dinamika aliran gas buang kendaraan bermotor yang berkaitan dengan perilaku kendaraan bermotor merupakan persoalan nyata yang harus dihadapi dalam mengembangkan konverter katalitik. Salah satu persoalan penting dalam konverter katalitik adalah kira-kira 75% dari semua gas karbonmonoksida dan hidrokarbon dibuang selama 1-2 menit pertama setelah kondisi *cold start-up* (Nibbelke, 1998). Kelakuan *cold start-up* adalah saat kendaraan dinyalakan dari keadaan dingin (umumnya di pagi hari). Pada saat kondisi tersebut, katalis dalam konverter katalitik masih dalam keadaan dingin sehingga tidak menunjukkan aktivitas yang tinggi untuk mengonversikan emisi gas buang. Pemanasan katalis dilakukan secara alamiah oleh aliran panas gas buang dan membutuhkan waktu beberapa menit untuk mencapai temperatur aktif. Selain itu perilaku pengendara dalam menjalankan kendaraan akan mempengaruhi dinamika hasil reaksi. Pada saat pengendara banyak memainkan gas pada kendaraannya, maka emisi gas buang sebagai gas inlet (reaktan) pun akan bersifat fluktuatif. Dengan demikian dinamika dalam konverter katalitik pun akan dinamis, baik itu dalam akumulasi temperatur maupun konsentrasi senyawa dalam konverter katalitik.

Model matematika untuk laju perubahan akumulasi temperatur (neraca energi) dan konsentrasi CO (neraca massa) pada konverter katalitik dapat dinyatakan dalam bentuk sistem dinamik berupa persamaan diferensial parsial (PDP) di mana temperatur dan konsentrasi sebagai peubah tak bebasnya. Asumsi yang digunakan adalah distribusi temperatur maupun konsentrasi sepanjang garis $z = z_i$ dengan z_i suatu titik tertentu pada koordinat panjang konverter katalitik adalah bernilai sama. Dengan demikian dapat dipandang sebagai model satu dimensi. Kemudian diasumsikan pula bahwa tidak ada hambatan antara fasa gas dan fasa padat sehingga pada model neraca energi, temperatur pada fasa gas dan fasa padat bernilai sama. Hal ini berlaku juga pada model neraca massa. Kedua asumsi ini menjadikan model disebut dengan *one-dimensional pseudohomogenous model*. Selanjutnya perpindahan panas dan perpindahan

massa diabaikan serta diasumsikan tidak ada panas dari luar yang masuk ke dalam konverter katalitik maupun panas yang keluar lingkungan (kondisi adiabatik $Q = 0$).

Kemudian karena laju reaksi kimia oksidasi CO bergantung pada konsentrasi gas, maka antara konsentrasi gas pada setiap waktu t , akan memberikan dinamika yang berbeda pada peubah temperatur dan konsentrasi. Permasalahan yang menarik untuk dikaji pada suatu sistem dinamik adalah perilaku sistem tersebut setelah beroperasi dalam jangka waktu yang lama. Salah satu kondisi yang menjadi perhatian adalah kondisi di mana peubah tak bebas temperatur dan konsentrasi yang terlibat dalam sistem tidak mengalami perubahan untuk $t \rightarrow \infty$ yang disebut dengan solusi tunak (*steady state/equilibrium solution*). Permasalahan selanjutnya adalah apakah solusi tunak tersebut stabil atau tidak stabil, yaitu solusi sistem dinamik dengan syarat awal di dekat solusi tunak akan mendekati solusi tunak ataukah justru menjauhinya seiring dengan bertambahnya waktu. Mengingat sistem dinamik untuk konverter katalitik berbentuk PDP tak linier yang solusi analitiknya sulit untuk didapatkan maka salah satu cara yang dapat dilakukan adalah melalui pendekatan numerik. Karena itu tujuan dari penelitian ini adalah untuk menganalisis kestabilan solusi tunak model konverter katalitik melalui pendekatan numerik dikaitkan dengan konsentrasi gas umpan berupa fungsi konstan untuk setiap t .

Di dalam penelitian ini permasalahan dibatasi pada kasus reaksi oksidasi CO dalam keadaan isothermis dan nonisothermis. Untuk kasus isothermis, temperatur dianggap konstan sepanjang koordinat aksial. Dengan demikian persamaan neraca energi tidak melibatkan dalam kasus ini. Sehingga model yang dikaji hanya persamaan yang berkaitan dengan persamaan neraca massa (konsentrasi). Sedangkan untuk kasus nonisothermis temperatur dapat berbedabeda untuk suatu koordinat aksial tertentu sehingga dalam model matematikanya melibatkan persamaan neraca energi dan neraca massa.

2. Teori Dasar

Pada suatu konverter katalitik, beberapa kuantitas seperti laju perubahan temperatur dan konsentrasi dapat dibedakan. Secara umum masing-masing kuantitas dapat digambarkan sebagai himpunan persamaan diferensial parsial:

$$\frac{dy}{dt} = f(y, \nabla y, \nabla^2 y, \beta, \lambda) \quad (1)$$

di mana y vektor peubah bebas berdimensi n yang berupa fungsi dari ruang dan waktu; seperti konsentrasi atau konversi reaktan, temperatur

pelet atau laju reaksi; t menyatakan waktu, f fungsi vektor berdimensi n , ∇y suatu bentuk konveksi, $\nabla^2 y$ suatu bentuk difusi, λ suatu parameter bifurkasi seperti konsentrasi inlet, panjang konverter katalitik dan lain-lain, serta β menyatakan vektor parameter selain parameter λ . Grafik ukuran skalar dari vektor y versus parameter bifurkasi λ disebut dengan diagram bifurkasi. Contoh ukuran skalar dari vektor y adalah dapat berupa elemen dari y , panjangnya dalam ruang Euclidean ataupun nilai maksimumnya. Persamaan (1) disebut autonomous karena vektor f tidak bergantung pada waktu secara eksplisit.

Misalkan nilai vektor y bersifat pseudohomogen untuk suatu koordinat spasial tertentu. Setelah mempertimbangkan syarat awal dan syarat batas, dengan menggunakan skema beda hingga atau elemen hingga, maka persamaan (1) dapat direduksi menjadi sistem persamaan diferensial biasa. Misalkan $y_i = y(z_i, t)$ maka persamaan (1) dapat dinyatakan dalam bentuk:

$$\frac{dY}{dt} = F(Y, \lambda) \quad (2)$$

$$Y(0) = Y_0$$

Dengan $Y = [y_1 \ y_2 \ \dots \ y_n]^t$ dan n menyatakan banyaknya grid diskritisasi koordinat aksial.

Dalam konteks di sini, kita mempertimbangkan $F: \mathbb{R}^{n+1} \rightarrow \mathbb{R}^n$ dan umumnya berbentuk tak linier serta terdiferensialkan secukupnya, $Y \in \mathbb{R}^n$ dan $\lambda \in \mathbb{R}$. Untuk suatu nilai λ yang diberikan, kurva solusi dari (1) dan (2) disebut dengan orbit atau trayektori. Solusi di mana $Y_s(t) = Y_\infty$ untuk semua t disebut solusi tunak atau solusi steady state. Solusi tunak memenuhi

$$\frac{dY}{dt} = 0 \quad (3)$$

Kestabilan solusi tunak $Y_s(t)$ dapat diuji dengan memberikan gangguan kecil (*small perturbation*) pada $Y_s(t)$. Jika respon pada gangguan kecil semakin membesar seiring dengan bertambahnya waktu maka solusi kesetimbangan dikatakan tidak stabil. Sebaliknya bila respon semakin mengecil seiring dengan bertambahnya waktu maka sistem dikatakan stabil (Seydel, 1994;).

Perhatikan bahwa hampiran Taylor $F(Y, \lambda)$ di sekitar titik kesetimbangan $Y_s(t) = Y_\infty$ memberikan

$$F(Y, \lambda) = F(Y_\infty, \lambda) + \frac{\partial F(Y_\infty, \lambda)}{\partial Y} (Y - Y_\infty)$$

$$+ O(\|Y - Y_\infty\|^2) \quad (4)$$

di mana $\frac{\partial F(Y_\infty, \lambda)}{\partial Y} = J$ menyatakan matriks Jacobian dari F yang dievaluasi di titik kesetimbangan yaitu:

$$J = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial F_1}{\partial y_1} \right|_{Y=Y_\infty} & \dots & \left. \frac{\partial F_1}{\partial y_n} \right|_{Y=Y_\infty} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial F_n}{\partial y_1} \right|_{Y=Y_\infty} & \dots & \left. \frac{\partial F_n}{\partial y_n} \right|_{Y=Y_\infty} \end{pmatrix}$$

Sekarang perhatikan bentuk linierisasi dari sistem (4):

$$\frac{dY}{dt} = J(Y - Y_\infty)$$

Karena $\frac{dY}{dt} = \frac{d(Y - Y_\infty)}{dt}$ maka sistem terlinierisasi dapat dituliskan sebagai:

$$\frac{dh}{dt} = Jh \quad (5)$$

dengan $h = (Y - Y_\infty)$.

Misalkan matriks Jacobian $J = \frac{\partial F(Y_\infty, \lambda)}{\partial Y}$ memiliki n buah nilai eigen real yang berbeda yaitu $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. Terkait dengan masing-masing nilai eigen, terdapat $v_1, v_2, \dots, v_n \in \mathbb{R}^n$ sehingga

$$Jv_j = \alpha_j v_j, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Kita definisikan suatu matriks $T = [v_1 \ v_2 \ \dots \ v_n]$. Jadi berlaku $JT = T \text{diag}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$

Dengan $\text{diag}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ menyatakan matriks diagonal dengan elemen diagonalnya adalah $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. Jika kita definisikan transformasi koordinat melalui $Tu = h$ maka didapat:

$$\frac{du}{dt} = T^{-1}h$$

$$= T^{-1}JT u$$

$$\frac{du}{dt} = \text{diag}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)u \quad (6)$$

Solusi persamaan diferensial (6) berbentuk:

$$u_i(t) = C_i e^{\alpha_i t}$$

Dengan $C_i, i = 1, 2, \dots, n$; adalah konstanta integrasi. Dengan demikian solusi dari (5) adalah berbentuk:

$$h(t) = Tu = \sum_{i=1}^n C_i e^{\alpha_i t} v_i$$

Jika nilai-nilai eigen dari J adalah semuanya real dan berbeda, jelas $h(t)$ akan

konvergen ke $\mathbf{0}$ bilamana semua nilai eigen dari J adalah negatif, selain itu menuju ∞ atau $-\infty$. Dalam kasus pertama, titik kesetimbangan dikatakan stabil secara asimtotik dan dalam kasus yang kedua dinamakan tak stabil

Definisi 1. Suatu titik kesetimbangan \mathbf{u}_0 dikatakan stabil secara asimtotik jika ada lingkungan di sekitar \mathbf{u}_0 , sehingga untuk setiap solusi yang kondisi awalnya diambil di lingkungan tersebut, akan memenuhi untuk setiap $\varepsilon > 0$ akan ada T_ε sehingga $\|\mathbf{u}(t) - \mathbf{u}_0\| < \varepsilon$ jika $t > T_\varepsilon$.

Selain kestabilan asimtotik seperti yang didefinisikan di atas, kita dapat juga memperluaskan konsep kestabilan dengan tidak mensyaratkan bahwa solusi memenuhi:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{u}(t) = \mathbf{u}_0$$

Tetapi tetap berada dalam lingkungan di sekitar titik kesetimbangan. Kestabilan seperti ini disebut kestabilan Lyapunov atau kestabilan netral.

Definisi 2. Suatu titik kesetimbangan \mathbf{u}_0 dikatakan stabil secara asimtotik jika ada lingkungan di sekitar \mathbf{u}_0 , sehingga untuk setiap $\varepsilon > 0$ akan ada $\delta > 0$ sehingga solusi $\mathbf{u}(t)$ ($\mathbf{u}(0) = \mathbf{u}_0$) memenuhi $\|\mathbf{u}(t) - \mathbf{u}_0\| < \varepsilon$ jika $\|\mathbf{u}_0\| < \delta$.

Definisi 3. suatu titik kesetimbangan dikatakan tidak stabil jika \mathbf{u}_0 tidak memenuhi Definisi 1.

Di sisi lain jika ada nilai eigen J berupa bilangan kompleks, maka masing-masing pasangan konjugat kompleks menentukan kontribusi pada solusi (5). Sebagai contoh asumsikan bahwa α_i dan α_j adalah sepasang konjugat kompleks di mana $\alpha_i = \alpha^{(r)} + i\alpha^{(i)}$ dan $\bar{\alpha}_i = \alpha_j = \alpha^{(r)} - i\alpha^{(i)}$ dengan $\alpha^{(r)}, \alpha^{(i)} \in \mathbb{R}$ dan $\alpha^{(i)} \neq 0$. Sebagai tambahan misalkan $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}^{(r)} + i\mathbf{v}^{(i)}$ adalah vektor eigen kompleks yang terkait dengan α_i yaitu:

$$J\mathbf{v}_i = J(\mathbf{v}^{(r)} + i\mathbf{v}^{(i)}) \\ = (\alpha^{(r)} + i\alpha^{(i)})(\mathbf{v}^{(r)} + i\mathbf{v}^{(i)})$$

Maka $\mathbf{v}_j = \bar{\mathbf{v}}_i = \mathbf{v}^{(r)} - i\mathbf{v}^{(i)}$ adalah vektor eigen yang terkait dengan nilai eigen α_j . Oleh karena itu, kontribusi dari α_i dan α_j pada solusi $\mathbf{h}(t)$ adalah:

$$C_i e^{\alpha_i t} \mathbf{v}_i + C_j e^{\alpha_j t} \mathbf{v}_j \\ = e^{\alpha^{(r)} t} (C_i e^{i\alpha^{(i)} t} \mathbf{v}_i + C_j e^{-i\alpha^{(i)} t} \bar{\mathbf{v}}_i)$$

Bentuk $e^{\alpha^{(r)} t}$ menunjukkan pertumbuhan solusi sedangkan $(C_i e^{i\alpha^{(i)} t} \mathbf{v}_i + C_j e^{-i\alpha^{(i)} t} \bar{\mathbf{v}}_i)$

menunjukkan bentuk osilasi. Jadi jika $\alpha^{(r)}$ positif untuk suatu nilai eigen kompleks, maka solusi $\mathbf{h}(t)$ akan menuju ∞ atau $-\infty$ (tak stabil).

Sebaliknya jika $\alpha^{(r)}$ negatif maka solusi $\mathbf{h}(t)$ menuju nol, dengan kata lain stabil.

3. Metodologi

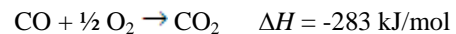
Perumusan Model

Konverter katalitik dirancang untuk mengurangi ketiga emisi gas berbahaya tersebut menjadi senyawa yang kurang/tidak berbahaya. Untuk jenis *two-way catalytic converter* memiliki dua tugas yang dilakukan secara simultan (<http://www.en.wikipedia.org/catalytic-converter>), yaitu:

1. Oksidasi karbon monoksida menjadi karbon dioksida : $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
2. Oksidasi hidrokarbon yang tidak terbakar menjadi karbon monoksida dan uap air: $\text{C}_x\text{H}_{2x+2} + 2x\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + 2x\text{H}_2\text{O}$

Sedangkan untuk jenis *three-way catalytic converter* (McCabe dan Kisenyi, 1995; <http://www.en.wikipedia.org/catalytic-converter>) yang sudah digunakan sejak tahun 1981, selain dua tugas di atas, yang ketiganya adalah proses reduksi nitrogen oksida menjadi nitrogen dan oksigen : $2\text{NO}_x \rightarrow x\text{O}_2 + \text{N}_2$.

Pada makalah ini, pembahasan akan dibatasi pada peran konverter katalitik untuk proses oksidasi gas karbon monoksida menjadi karbon dioksida yang dapat dinyatakan dalam persamaan reaksi kimia:



Koefisien pada masing-masing senyawa menyatakan jumlah gas (dalam satuan mol) yang dibutuhkan atau dihasilkan dalam reaksi tersebut. Pada reaksi di atas untuk satu mol gas karbonmonoksida memerlukan 0,5 mol gas oksigen dan hasilnya berupa satu mol gas karbondioksida. Kemudian entalpi, ΔH , bertanda negatif menyatakan reaksi yang berlangsung adalah eksotermis yaitu reaksi yang mengeluarkan panas.

Pada oksidasi gas karbon monoksida dalam konverter katalitik, selain terjadinya perubahan jumlah akumulasi konsentrasi senyawa pada reaktor akibat berkurangnya gas inlet maupun penambahan dari hasil reaksi, juga terjadi perubahan temperatur yang berasal dari energi panas hasil reaksi. Panas yang dihasilkan berguna untuk memanaskan katalis maupun reaktan sehingga dapat mempercepat terjadinya reaksi. Oleh karena itu, perumusan model matematika dalam reaksi ini melibatkan peubah temperatur dan jumlah akumulasi konsentrasi senyawa (konversi) dalam konverter katalitik. Dengan menggunakan asumsi pada bagian pendahuluan, maka untuk laju perubahan akumulasi temperatur dipengaruhi oleh faktor difusi, konveksi dan energi panas hasil reaksi

yang terkait dengan laju reaksi. Adapun laju akumulasi konsentrasi reaktan maupun senyawa hasil reaksi hanya dipengaruhi oleh faktor konveksi dan laju reaksi. Oleh karena itu, model matematika untuk laju kedua peubah tersebut dapat dinyatakan dalam bentuk persamaan diferensial:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_s(\rho c)_s + \varepsilon_g(\rho c)_g) \frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda_{ef} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \\ &- (\rho c)_g u \frac{\partial T}{\partial z} + (-\Delta H)W(C, T) \\ \varepsilon_g \rho_g \frac{\partial C}{\partial t} &= -u \rho_g^0 \frac{\partial C}{\partial z} + W(C, T) \end{aligned} \quad (7)$$

$$T(z, 0) = T_{0r}, T(0, t) = T_0, \frac{\partial T}{\partial z}(L, t) = 0$$

$$C(0, t) = c_0, 0 \leq z \leq L, t \geq 0$$

Peubah tak bebas T dan C secara berturut-turut menyatakan temperatur konverter (dalam Kelvin) dan konsentrasi gas CO dalam konverter katalitik (dalam mol.m⁻³). Sedangkan peubah bebas t dan z secara berurutan menyatakan waktu dan koordinat panjang reaktor dalam satuan detik dan meter. Kemudian u dan ΔH berturut-turut menyatakan laju alir linier (m.det⁻¹) dari gas reaktan/inlet dan entalpi (dalam J.m⁻³). Adapun parameter yang lain berhubungan dengan sifat fisis dari katalis maupun gas reaktan yang terkait. Sedangkan W menyatakan laju reaksi kimia yang berhubungan dengan reaksi yang terjadi. Untuk reaksi oksidasi, laju reaksi W dapat dinyatakan sebagai:

$$W = k \cdot [CO] \cdot [O_2]^{1/2}$$

Karena konsentrasi CO yang sangat kecil, yaitu 1000 ppm, bila dibandingkan dengan jumlah konsentrasi O₂ di udara yang berlebih maka dapat dikatakan konsentrasi O₂ pada reaksi di atas dianggap konstan (perubahannya sangat kecil). Sehingga persamaan laju reaksi menjadi:

$$W = \bar{k}[CO] = \bar{k}C$$

Konstanta laju reaksi $\bar{k} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ merupakan penyesuaian dari konstanta laju reaksi k ketika konsentrasi O₂ berlebih. Bila kita substitusikan W ke dalam (7) maka diperoleh:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_s(\rho c)_s + \varepsilon_g(\rho c)_g) \frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda_{ef} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \\ &- (\rho c)_g u \frac{\partial T}{\partial z} + (-\Delta H)k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C \\ \varepsilon_g \rho_g \frac{\partial C}{\partial t} &= -u \rho_g^0 \frac{\partial C}{\partial z} \\ &- k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C \end{aligned} \quad (8)$$

Dalam hal kasus isotermis yaitu tidak ada lagi perubahan temperatur di sepanjang koordinat panjang reaktor, maka kita dapat memandang

hanya terjadi perubahan akumulasi konsentrasi saja. Dengan demikian model matematikanya hanya memuat persamaan kedua yang berkaitan dengan konsentrasi atau konversi saja.

$$\varepsilon_g \rho_g \frac{\partial C}{\partial t} = -u \rho_g^0 \frac{\partial C}{\partial z} - k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT^{is}}\right) C \quad (9)$$

T^{is} menyatakan temperatur pada kondisi isotermis.

Nondimensionalisasi

Untuk menghindari kesalahan penggunaan satuan pada peubah maupun ketidakseimbangan besaran nilai peubah pada proses komputasi pada model matematika konverter katalitik maka kita dapat melakukan proses nondimensionalisasi model. Misalkan $T = T_0 \tilde{T}$, $C = c_0 \tilde{C}$, $t = t_c \tau$ dan $z = L \tilde{z}$ dengan \tilde{T} , \tilde{C} , τ dan \tilde{z} secara berturut-turut menyatakan peubah temperatur, konsentrasi, waktu dan koordinat aksial tak berdimensi. Adapun T_0 , c_0 , L dan t_c secara berurutan menyatakan temperatur gas umpan, konsentrasi gas umpan, panjang konverter katalitik dan lamanya waktu tinggal gas inlet dalam konverter katalitik di mana $t_c = \frac{\varepsilon_g L}{u}$. Substitusikan ke persamaan (8) maka diperoleh:

$$\begin{aligned} \tilde{A} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tau} &= \tilde{B} \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{z}^2} - \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{z}} + \tilde{D} \exp\left(-\frac{E_{aR}}{\tilde{T}}\right) \tilde{C} \\ \tilde{E} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} &= -\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} - \tilde{F} \exp\left(-\frac{E_{aR}}{\tilde{T}}\right) \tilde{C} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{Dengan } \tilde{A} = \frac{[\varepsilon_s(\rho c)_s + \varepsilon_g(\rho c)_g]L}{t_c u (\rho c)_g}, \quad \tilde{B} =$$

$$\frac{\lambda_{ef}}{(\rho c)_g u L}, \quad \tilde{D} = \frac{(-\Delta H)k_0 c_0 L}{(\rho c)_g u T_0}, \quad \tilde{E} = \frac{\varepsilon_g L}{u t_c}, \quad \tilde{F} =$$

$$\frac{k_0 L}{u \rho_g} \text{ dan } E_{aR} = \frac{E_a}{RT_0}.$$

Kemudian syarat batas menjadi:

$$\begin{aligned} \tilde{T}(\tilde{z}, 0) &= \Gamma, \tilde{T}(0, \tau) = 1, \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{z}}(1, \tau) = \\ 0, \tilde{C}(0, \tau) &= 1 \end{aligned}$$

Sedangkan untuk kasus isotermis model matematika tak berdimensinya adalah:

$$\tilde{E} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} = -\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} - k^* \tilde{C} \quad (11)$$

$$\text{Dengan } k^* = \tilde{F} \exp\left(-\frac{E_{aR}}{\tilde{T}^{is}}\right)$$

Solusi Tunak

Solusi tunak kasus keadaan nonisotermis untuk model dalam peubah temperatur dan konsentrasi

CO tak berdimensi terjadi pada saat $\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tau} = 0$ dan $\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} = 0$ yaitu:

$$\tilde{B} \frac{d^2 \tilde{T}}{d\tilde{z}^2} - \frac{d\tilde{T}}{d\tilde{z}} + \tilde{D} \exp\left(-\frac{E_{aR}}{\tilde{T}}\right) \tilde{C} = 0$$

$$-\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} - \tilde{F} \exp\left(-\frac{E_{aR}}{\tilde{T}}\right) \tilde{C} = 0 \quad (12)$$

$$\tilde{T}(0) = 1, \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{z}}(1) = 0, \tilde{C}(0) = 1$$

Karena bentuk syarat solusi tunak adalah sistem persamaan diferensial biasa tak linier yang terkait dengan syarat batas, maka solusi tunak dapat dihipotesis secara numerik dengan menggunakan metoda yang sudah dikenal yaitu *shooting method* (Mathew dan Fink, 1999; Hoffman, 2001). Misalkan $p_1 = \tilde{T}$, $p_2 = \frac{d\tilde{T}}{d\tilde{z}}$ dan $p_3 = \tilde{C}$. Maka persamaan (12) dapat ditulis sebagai masalah nilai batas dari sistem persamaan diferensial tak linier orde 1:

$$\frac{dp_1}{d\tilde{z}} = p_2$$

$$\frac{dp_2}{d\tilde{z}} = \frac{1}{\tilde{B}} p_2 - \frac{d\tilde{T}}{d\tilde{z}} + \frac{\tilde{D}}{\tilde{B}} \exp\left(-\frac{E_{aR}}{p_1}\right) p_3$$

$$\frac{dp_3}{d\tilde{z}} = -\tilde{F} \exp\left(-\frac{E_{aR}}{p_1}\right) p_3$$

$$p_1(0) = 1, p_2(1) = 0, p_3(0) = 1$$

Kemudian pada saat kondisi isotermis, solusi tunak terpenuhi bila:

$$\frac{d\tilde{C}}{d\tilde{z}} = -k^* \tilde{C} \quad (14)$$

$$\tilde{C}(0) = 1$$

yang memberikan solusi

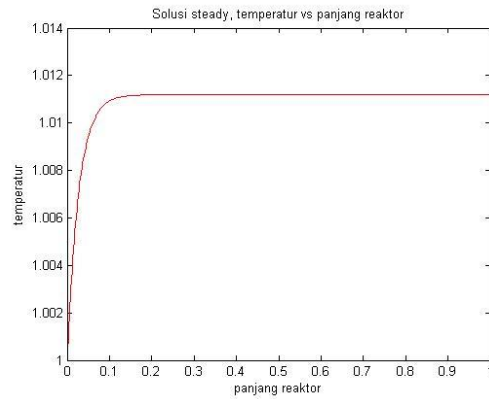
$$\tilde{C}_s(\tilde{z}) = \exp(-k^* \tilde{z}) \quad (15)$$

Dengan menggunakan data fisis pada **Tabel 1** pada simulasi solusi numerik, maka diperoleh profil solusi tunak untuk kasus nonisotermis seperti Gambar 1 dan Gambar 2:

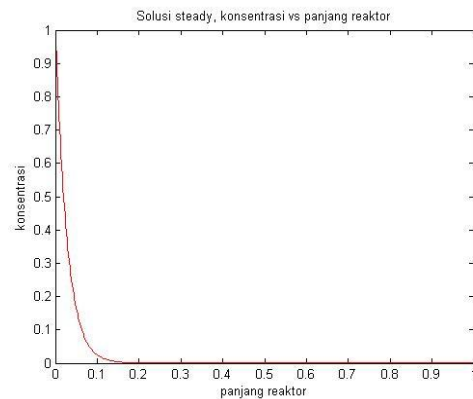
Tabel 1. Data Fisis Konverter Katalitik

Parameter	Nilai	Satuan
λ_{ef}	0,0145	J.m ⁻¹ .det ⁻¹ .K ⁻¹
ρ_g	1	kg.m ⁻³
c_g	1	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
u	0,218784	m.det ⁻¹
ΔH	-283.000	J.mol ⁻¹

k_0	1,3x10 ⁶	det ⁻¹
E_{aR}	1,51x10 ⁴ x10 ^{-0.3}	K
c_0	0,001	mol.m ⁻³
ε_g	0,636	
L	0,2	m
T_0	723	K

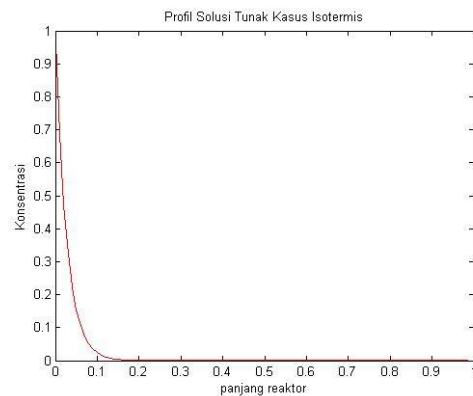


Gambar 1. Profil Solusi Tunak untuk \tilde{T}



Gambar 2. Profil Solusi Tunak untuk \tilde{C}

Sedangkan untuk kasus isotermis, dengan $\tilde{T}^{is} = 1.01$ diperoleh profil untuk peubah \tilde{C} seperti Gambar 3



Gambar 3. Profil Solusi Tunak untuk \tilde{C}

Dari Gambar 1 terlihat bahwa pada saat kondisi tunak, terjadi peningkatan temperatur di awal ujung konverter tempat masuk gas inlet akibat energi panas hasil reaksi walaupun hanya sekitar 1,1% dari suhu semula. Namun setelah melewati kira-kira 0,15 kali panjang konverter, temperatur kemudian bernilai konstan. Hal ini dimungkinkan karena gas inlet yang masuk sudah hampir terkonversi secara sempurna pada posisi yang sama seperti yang ditampilkan pada Gambar 2 sehingga tidak ada panas lagi yang dihasilkan. Adapun dari Gambar 2 dan 3, perilaku peubah konsentrasi saat kondisi non isotermis maupun saat kondisi isotermis menunjukkan hal yang sama.

4. Hasil dan Pembahasan

Perhatikan bahwa solusi tunak $y_s(z, t) = y_s(z)$ yang memenuhi (12,13) adalah solusi dari sistem persamaan diferensial parsial (10,11) untuk semua t . Pertanyaan yang muncul adalah apakah solusi yang didekatnya mendekati solusi tunak ataukah meninggalkan lingkungan sekitar solusi tunak.

Untuk menguji kestabilan solusi tunak pada model konverter katalitik, ada tiga metode yang dapat digunakan yaitu simulasi solusi sistem persamaan diferensial parsial dengan syarat awal solusi tunak, metode yang didasarkan pada semi diskritisasi koordinat panjang reaktor, dan metode inertial manifold (Seydel, 1994). Namun pada penelitian ini hanya akan diterapkan metode yang pertama.

Prinsip metode ini adalah melalui simulasi perilaku dinamik sistem dengan mengambil $y_s(z)$ sebagai profil awal untuk $t = 0$. Kemudian persamaan (10,11) diselesaikan secara numerik sebagai masalah nilai awal dengan $y(z, 0) = y_s(z)$. Kestabilan ditandai ketika $y(z, t)$, untuk t yang bertambah, konvergen atau dekat ke $y_s(z)$. Di sisi lain, ketidakstabilan ditandai dengan nilai $y(z, t)$ yang berbeda dengan profil awal secara nyata.

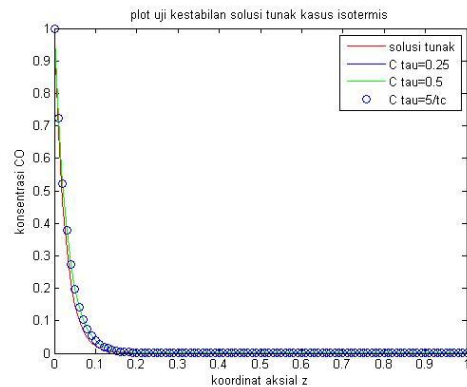
Kasus Isotermis

Uji kestabilan solusi tunak kasus isotermis dilakukan melalui simulasi solusi numerik persamaan (3.5) dengan menggunakan syarat awal $\tilde{C}_s(\tilde{z}) = \exp(-k^* \tilde{z})$. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode upwind yang memberikan persamaan beda:

$$\tilde{C}_i^{n+1} = \tilde{C}_i^n - \frac{1}{\tilde{E}} \frac{\Delta \tau}{\Delta \tilde{z}} (\tilde{C}_i^n - \tilde{C}_{i-1}^n) - \frac{k^*}{\tilde{E}} \Delta \tau \tilde{C}_i^n \tag{16}$$

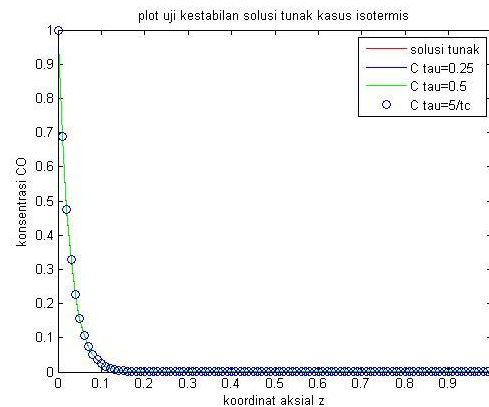
Syarat awal dan syarat batas memberikan $\tilde{C}_i^0 = \tilde{C}_s(\tilde{z}_i)$, dan $\tilde{C}_0^n = 1$.

Dengan menggunakan $\Delta \tilde{z} = 0,01$ dan $\Delta \tau = 0,0005$, plot kurva solusi numerik persamaan (11) bila dibandingkan dengan solusi tunak dapat dilihat pada Gambar 4:



Gambar 4 Kurva Solusi Numerik Kasus Isotermis

Dari plot solusi numerik pada Gambar 4 terlihat adanya perbedaan profil solusi tunak dengan solusi numerik model awal seiring dengan bertambahnya waktu. Norm selisih solusi tunak dengan solusi numerik model awal mencapai 0,1389. Hal ini menunjukkan bahwa pada kasus isotermis solusi tunak tidak stabil. Namun bila parameter \tilde{F} pada k^* dijadikan 1,2 kali dibandingkan dengan kondisi tunak diperoleh profil solusi numerik (11) yang semakin mendekati solusi tunaknya (mendekati kondisi stabil) seperti yang terlihat pada Gambar 5 dengan norm error 0,0075.



Gambar 5 Kurva Solusi Numerik Kasus Isotermis dengan $\tilde{F}_{baru} = 1,2 \times \tilde{F}$

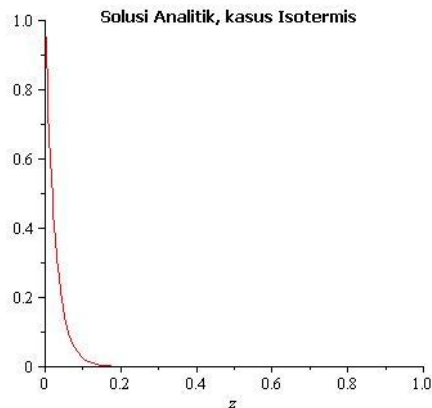
Sebagai perbandingan, solusi analitik untuk persamaan model kasus isotermis (Beltrami, 1998) adalah berbentuk:

$$\tilde{C}(\tilde{z}, \tau) = S(\tau - \tilde{E}\tilde{z})e^{-k^*\tilde{z}}$$

dengan

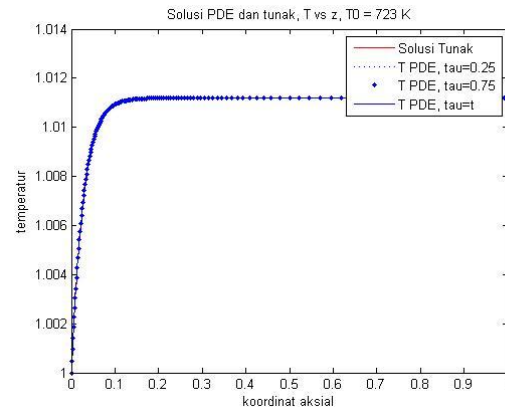
$$S(\tau) = \begin{cases} 1; & \text{jika } \tau \geq 0 \\ 0; & \text{jika } \tau < 0 \end{cases}$$

Plot kurva dari solusi analitiknya adalah seperti Gambar 6.



Gambar 6 Kurva Solusi Analitik Kasus Isotermis

solusi tunak dapat dilihat pada Gambar 7 dan Gambar 8 berikut:



Gambar 7 Kurva Solusi Numerik peubah \tilde{T} , kasus nonisotermis

Untuk simulasi kestabilan solusi tunak kasus nonisotermis diskritisasi spasial dan waktu yang digunakan adalah sebagai berikut:

$$\frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{z}^2} = \frac{\tilde{T}_{i+1}^n - 2\tilde{T}_i^n + \tilde{T}_{i-1}^n}{\Delta \tilde{z}^2}$$

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{z}} = \frac{\tilde{T}_{i+1}^n - \tilde{T}_{i-1}^n}{2\Delta \tilde{z}}$$

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tau} = \frac{\tilde{T}_i^{n+1} - \tilde{T}_i^n}{\Delta \tau} \quad (17)$$

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} = \frac{\tilde{C}_i^n - \tilde{C}_{i-1}^n}{\Delta \tilde{z}}$$

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} = \frac{\tilde{C}_i^{n+1} - \tilde{C}_i^n}{\Delta \tau}$$

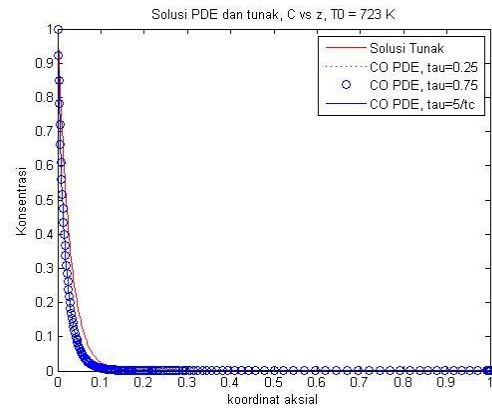
Substitusikan diskritisasi (17) ke (10) yang memberikan persamaan beda:

$$\tilde{T}_i^{n+1} = \tilde{T}_i^n + \frac{\tilde{B}}{\tilde{A}} p (\tilde{T}_{i+1}^n - 2\tilde{T}_i^n + \tilde{T}_{i-1}^n) - \frac{q}{\tilde{A}} (\tilde{T}_{i+1}^n - \tilde{T}_{i-1}^n) + \frac{\tilde{D}}{\tilde{A}} \exp\left(-\frac{E_{aR}}{\tilde{T}_i^n}\right) \tilde{C}_i^n$$

$$\tilde{C}_i^{n+1} = \tilde{C}_i^n - \frac{1}{\tilde{E}} \frac{\Delta \tau}{\Delta \tilde{z}} (\tilde{C}_i^n - \tilde{C}_{i-1}^n) - \frac{\tilde{F}}{\tilde{E}} \Delta \tau \exp\left(-\frac{E_{aR}}{\tilde{T}_i^n}\right) \tilde{C}_i^n$$

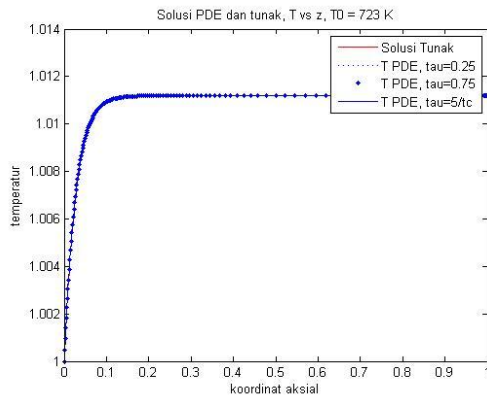
dengan $p = \frac{\Delta \tau}{\Delta \tilde{z}^2}$, dan $q = \frac{\Delta \tau}{2\Delta \tilde{z}}$. Kemudian syarat awal $\tilde{C}_i^0 = \tilde{C}_s(\tilde{z}_i)$ dan $\tilde{T}_i^0 = \tilde{T}_s(\tilde{z}_i)$, serta syarat batas memberikan $\tilde{C}_0^n = 1, \tilde{T}_0^n = 1$ dan $\tilde{T}_N^n = \tilde{T}_{N-2}^n$ dengan N menyatakan banyaknya grid diskritisasi koordinat aksial.

Profil peubah temperatur dan konsentrasi tak berdimensi dari solusi numerik persamaan (10) dan bila dibandingkan dengan

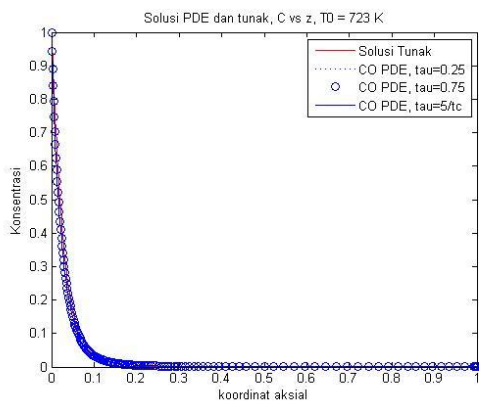


Gambar 8 Kurva Solusi Numerik peubah \tilde{C} , kasus nonisotermis

Dari profil perbandingan solusi tunak dengan solusi numerik (10) di atas, untuk peubah temperatur reaktor dapat dikatakan stabil. Norm dari selisih solusi tunak dan solusi numerik model awal cukup kecil yaitu $3,663 \times 10^{-4}$. Namun untuk peubah konsentrasi CO ada perbedaan yang nyata antara solusi tunak dengan solusi numerik sistem model awal. Norm dari selisih solusi tunak dan solusi numerik model awal untuk peubah konsentrasi yaitu 0,9006. Dengan demikian untuk neraca massa ada indikasi profil solusi tunaknya tidak stabil. Namun ketika parameter \tilde{D} dan \tilde{F} diubah menjadi 0,7 kali nilai semula diperoleh profil seperti Gambar 9 dan 10 serta norm dari selisih solusi tunak dan solusi numerik model awal untuk peubah temperatur dan konsentrasi menjadi $3,3685 \times 10^{-4}$ dan 0,2959.



Gambar 9 Kurva Solusi Numerik peubah \tilde{T} , kasus nonisotermis: 0,7D & 0,7F



Gambar 10 Kurva Solusi Numerik peubah \tilde{C} , kasus nonisotermis: 0,7D & 0,7F

5. Kesimpulan

Dari hasil simulasi, didapatkan bahwa dengan data fisis pada Tabel 1 (Nibbelke, 1998), ada indikasi bahwa solusi tunak model neraca massa dan neraca energi pada konverter katalitik secara umum adalah tidak stabil. Hal ini ditandai dengan adanya perbedaan yang *significant* antara solusi tunak dengan solusi numerik model awal khususnya pada peubah konsentrasi gas CO. Untuk kasus isotermis, solusi tunak mendekati solusi numerik model ketika perbandingan parameter panjang reaktor L dengan laju alir linier u menjadi 1,2 kali semula. Sedangkan untuk kasus nonisotermis, solusi tunak mendekati solusi numerik model ketika perbandingannya dijadikan 0,7 kali dari semula. Hal ini mengindikasikan kemungkinan terjadinya bifurkasi pada model konverter katalitik.

Namun di sisi lain, metode pendekatan numerik untuk uji kestabilan solusi tunak ini memiliki beberapa kendala. Diantaranya adalah masalah berapa banyak grid yang harus diterapkan pada proses diskritisasi sehingga kesimpulan stabil atau tidak stabilnya solusi tunak dikatakan benar. Untuk itu kestabilan solusi tunak dengan menggunakan pendekatan

numerik ini harus diuji lebih lanjut melalui membandingkannya dengan metode lainnya seperti yang diungkapkan pada (Seydel, 1994).

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai oleh proyek Hibah Kompetitif Penelitian Sesuai Prioritas Nasional Batch I T.A 2009 Nomor: 164/SP2H/PP/DP2M/V/2009 yang berjudul Pengembangan Teknologi Konverter Katalitik untuk Mengolah Emisi Gas Buang Sepeda Motor dengan Peneliti Utama Dr. Yogi Wibisono Budhi.

Daftar Simbol

- λ_{ef} = konduktivitas panas efektif reaktor, $J.m^{-1}.det^{-1}.K^{-1}$
- ρ_g = densitas fasa gas, $kg.m^{-3}$
- ε_g = fraksi fasa gas dalam reaktor
- ε_s = fraksi fasa padat dalam reaktor
- T = temperatur reaktor, K
- u = kecepatan alir linier, $m.det^{-1}$
- ΔH = panas reaksi, $J.mol^{-1}$
- k_0 = konstanta laju reaksi, det^{-1}
- E_a = energy aktivasi,
- R = konstanta gas
- c_0 = konsentrasi gas inlet, mol
- T_0 = temperatur gas inlet, K
- T^{is} = temperatur pada saat isotherm, K
- c_g = kapasitas panas fasa gas, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
- c_s = kapasitas panas fasa padat, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
- t = Waktu, det
- L = panjang reaktor, m
- z = koordinat aksial, m
- ρ_s = densitas fasa padat, $kg.m^{-3}$
- Q = Kalor, $J.det^{-1}$

Daftar Pustaka

- [1] Beltrami, E. (1998), "Mathematics for Dynamical Modeling", 2nd Ed., Academic Press, San Diego. hal. 75-89.
- [2] Hoffman, J. D. (2001), "Numerical Methods for Engineer and Scientist", 2nd edition, Marcel Dekker, New York.
- [3] <http://www.catalyticconverter.org/design>.
- [4] <http://www.en.wikipedia.org/catalytic-converter>.
- [5] Mathews, J. H. dan Fink, K. D. (1999), "Numerical Methods Using Matlab", Third Edition. Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River. Hal. 487-504.
- [6] McCabe, R.W. dan Kisenyi, J. M. (1995). *Advances in Automotive Catalyst*

- Technology. Chem. & Ind.* 7 August. Hal. 605 – 608.
- [7] Nibelke, R. B. (1998) “Steady State, Transient and Non-Linear Kinetics In Automotive Exhaust Gas Catalysis” *Post Graduate Thesis*, Technische Universiteit Eindhoven, Netherland. Hal. 21-35
- [8] Perko, L. (1992), “*Diferential Equations and Dynamical Systems*”. Springer-Verlag, New York.
- [9] Scholz, C. M. L. (2007), “NO_x Storage and Reduction Over A Lean-Burn Automotive Catalyst”, *Ph. D Dissertation*. Technische Universiteit Eindhoven Netherland.
- [10] Seydel, R. (1994), “*Practical Bifurcation and Stability Analysis From Equilibrium to Chaos*”. Ed. 2nd. Springer-Verlag, New York. Hal 209 – 241.

Penentuan Metode Operasi *Reverse Flow Reactor* dengan Umpan Fluktuatif dalam Pengolahan Emisi Gas Metana di Stasiun Kompresor

M. Effendy, Yogi Wibisono Budhi, Yazid Bindar, Subagjo

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132

Abstrak

Kebocoran gas CH₄ dari stasiun kompresor tidak dapat dihindarkan dan ini merupakan salah satu sumber penyebab pemanasan global. Dampak pemanasan global ini dapat dikurangi dengan mengoksidasi gas CH₄ menjadi gas CO₂. Strategi penangkapan gas CH₄ menggunakan *exhaust* yang terpasang pada bagian atas gedung menyebabkan (1) kadar CH₄ yang terdeteksi dalam campuran gas cukup kecil ($\pm 1\%$ volume), (2) temperatur gas umpan mendekati temperatur ruangan (± 30 °C), (3) konsentrasi gas CH₄ akan berperilaku dinamik. *Reverse flow reactor* (RFR) mempunyai kemampuan untuk mengatasi akibat yang ditimbulkan oleh proses penangkapan gas CH₄ di stasiun kompresor dan mempunyai kemampuan secara ototermal. Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan metode operasi yang tepat untuk mengatasi gas umpan yang berperilaku dinamik. Model yang dikembangkan mengacu pada persamaan kontinuitas dan konsentrasi gas umpan yang berperilaku dinamik dimodelkan sebagai fungsi step. Model diselesaikan menggunakan software FlexPDE versi 3. Penggunaan *switching time* yang tepat dapat mengatasi permasalahan konsentrasi gas umpan yang berperilaku dinamik. Pada ST = 50 detik, RFR mampu bekerja secara ototermal dengan nilai akumulasi panas di bagian inert yang berfluktuasi antara 12,4 – 14,2 kJ. Pada ST = 100 detik, panas yang terjebak di dalam reaktor semakin lama semakin meningkat. Penggunaan ST = 100 detik memerlukan prosedur operasi tambahan untuk menjaga reaktor agar tidak meleleh dan menjaga reaktor tetap beroperasi secara ototermal.

Kata Kunci : Pemanasan global, Dinamika konsentrasi, Operasi ototermal, Pemodelan dan Simulasi.

Abstract

The leak of CH₄ from the compressor stations can not be avoided and it may cause the global warming. The impact of the global warming can be reduced by oxidizing CH₄ into CO₂. The CH₄ capture strategy using the exhaust mounted on the top of the building causes (1) CH₄ levels detected in the gas mixture is very small ($\pm 1\%$ volume), (2) the feed gas temperature is near the ambient temperature (± 30 °C), (3) the CH₄ concentration fluctuates over time. The reverse flow reactor (RFR) is a fixed bed reactor, which has the ability to abate the leak of CH₄ and has the ability to act as an autothermal reactor. The purpose of this research is to find a proper operation procedure of the fixed bed reactor for the oxidation of lean methane emission via modeling and simulation. The reactor model is based on the continuity equation and the heat balance, while the concentration of the feed gas behavior dynamic and modeled as a step function. The model was solved numerically using the software package FlexPDE version 6. At ST = 50 seconds, the RFR operates autothermally with heat accumulation in the inert section fluctuating between 12.4 to 14.2 kJ. At ST = 100 seconds, the heat trap inside the reactor increases monotonically. The use of ST = 100 seconds requires an additional operation procedure to keep the reactor safe.

Keyword : Global warming, Concentration dynamic, Autothermal operation, Modeling and Simulation

1. Pendahuluan

Kebocoran gas bumi di stasiun kompresor hampir pasti terjadi. Hal ini dikarenakan komponen utama penyusun gas bumi adalah metan. Metan tergolong molekul yang sangat kecil, sehingga sering terjadi kebocoran pada *seal* yang digunakan untuk menghubungkan instrumen-instrumen dalam stasiun kompresor. Sumber kebocoran dalam stasiun kompresor berasal dari tiga tempat, yaitu: reaksi pembakaran yang tidak sempurna pada mesin kompresor, kebocoran yang terjadi pada peralatan seperti *valve* dan *flange*, dan pada instrumen *venting* kompresor.

Kebocoran gas CH₄ dalam satu stasiun kompresor relatif kecil jika dibandingkan dengan gas bumi yang mengalir di dalam jaringan perpipaan transmisi. Rata-rata kebocoran yang terjadi di bawah 0,01%. Kebocoran gas CH₄ yang relatif sedikit membutuhkan strategi untuk menangkap kebocoran tersebut. Strategi menangkap gas CH₄ yang bocor di stasiun kompresor adalah dengan membangun sebuah gedung yang membentengi stasiun kompresor dan di bagian atas kompresor dipasang *exhaust* yang berfungsi sebagai alat untuk menghisap kebocoran gas CH₄ di dalam gedung stasiun kompresor yang telah bercampur dengan udara. Proses cara seperti ini mengakibatkan, (1) kadar CH₄ yang terdeteksi dalam campuran gas cukup kecil ($\pm 1\%$ volume), (2) temperatur gas umpan mendekati temperatur ruangan ($\pm 30\text{ }^\circ\text{C}$), (3) konsentrasi gas CH₄ akan berperilaku dinamik.

Dampak akibat kebocoran gas CH₄ pada stasiun kompresor ke lingkungan dapat dikurangi dengan cara mengoksidasi gas CH₄ menjadi gas CO₂. Oksidasi gas CH₄ menjadi CO₂ akan mengurangi dampak pemanasan global sebesar 87%. Reaksi oksidasi katalitik gas CH₄ menjadi gas CO₂ adalah reaksi yang bersifat eksotermis.

Metode operasi aliran bolak-balik yang diterapkan pada reaktor unggun diam katalitik atau *reverse flow reactor* (RFR) adalah metode yang tepat untuk mengoksidasi gas CH₄ menjadi CO₂. RFR mempunyai keunggulan dibandingkan reaktor unggun diam katalitik konvensional di dalam hal: (a) kemampuan untuk beroperasi secara ototermal, walaupun ΔT adiabatik komponen yang dihilangkan cukup kecil (20-30°C), (b) mempunyai harga efisiensi termal penukar panas yang lebih besar, sehingga panas hasil reaksi pembakaran gas CH₄ dapat dimanfaatkan dengan efisiensi yang tinggi.

Proses pengolahan emisi gas CH₄ untuk menjadi komponen gas yang tidak berbahaya terhadap lingkungan menggunakan RFR menyebabkan proses berlangsung secara dinamik. Kondisi dinamik ini diakibatkan oleh

dua variabel. Pertama, akibat proses pembalikan arah aliran yang merupakan variabel yang dapat dikendalikan. Kedua, akibat tidak dapatnya mendeteksi titik kebocoran dan pada saat proses penangkapan gas CH₄ di stasiun kompresor. Kondisi dinamik ini merupakan variabel yang tidak dapat dikendalikan.

Pengaruh dinamik akibat variabel yang kedua akan sangat berpengaruh terhadap proses RFR, khususnya kinerja RFR untuk tetap dapat beroperasi secara ototermal. Kondisi ototermal ini diperoleh karena adanya panas yang terakumulasi pada bagian *inert* yang digunakan untuk memanaskan gas umpan sampai mencapai kondisi operasi. Kondisi ototermal dalam pengoperasian RFR harus tetap dijaga. Hal ini dimaksudkan agar tidak adanya penambahan emisi yang bersumber dari bahan bakar apabila proses membutuhkan panas.

Strategi untuk menghindari reaktor bersifat non-ototermal adalah dengan membuat suatu prosedur operasi terkait dengan waktu pembalikan arah aliran secara periodik (*switching time*) terhadap laju akumulasi panas di dalam reaktor (khususnya pada bagian inert). Laju akumulasi panas ini dapat memperlihatkan reaktor akan padam (bersifat non-ototermal) atau reaktor akan meleleh.

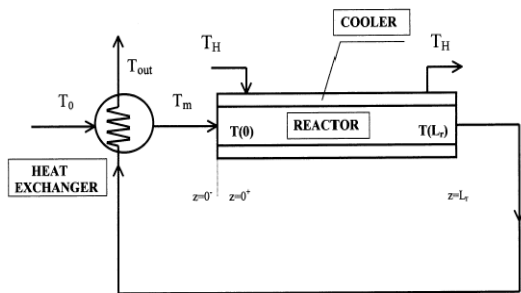
Tujuan penelitian ini adalah untuk mengembangkan prosedur operasi yang tepat (*switching time*) sehingga mampu mengatasi dinamika konsentrasi gas umpan.

2. Teori Dasar

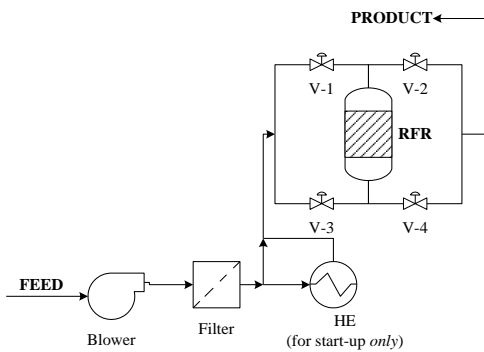
Oksidasi gas CH₄ menggunakan reaktor unggun tetap dapat dioperasikan secara ototermal. Gambar 1 (a) menunjukkan skema oksidasi gas CH₄ secara konvensional. Gambar 1 (b) menunjukkan skema oksidasi gas CH₄ menggunakan RFR (Baressi dkk., 2007).

Jika ΔT_p adalah kenaikan temperatur yang dibutuhkan untuk membawa umpan menuju ke kondisi temperatur optimum reaktor dan ΔT_{ad} adalah kenaikan temperatur umpan pada reaktor yang beroperasi secara adiabatik, kondisi ototermal dapat tercapai pada saat ΔT_p lebih rendah daripada panas yang bisa dimanfaatkan kembali oleh unit pengambil panas, atau dapat dinyatakan dalam persamaan matematis sebagai berikut:

$$\Delta T_{ad} > \Delta T_p \frac{1-\eta}{\eta} \quad (1)$$



(a) Reaktor unggun tetap dalam kondisi tunak



(b) Reaktor unggun tetap dalam kondisi tunak

Gambar 1. Skema unit pengolahan campuran udara dan CH₄ dengan proses oksidasi katalitik.

di mana η adalah efisiensi dari proses pengambilan panas yang terjadi di dalam proses oksidasi gas CH₄, merupakan perbandingan antara panas yang bisa diambil di alat penukar panas [skema 1(a)] atau panas yang bisa digunakan untuk memanaskan umpan [skema 1(b)] dengan jumlah ΔH_{reaksi} dan ΔT_p .

Baressi dkk. (2007) menyatakan bahwa harga η dapat digunakan sebagai acuan awal untuk menentukan kemampuan sistem beroperasi secara ototermal. Pada saat oksidasi gas CH₄ menggunakan reaktor unggun tetap yang beroperasi secara tunak (Gambar 1 (a)), alat penukar panas yang terdapat dalam sistem akan bertindak sebagai *recuperative heat exchanger* dan memiliki nilai $\eta \approx 70\%$. Harga η yang lebih besar dapat dicapai jika alat penukar panas bertindak sebagai *regenerative heat exchanger*. Kondisi ini dapat diperoleh pada saat oksidasi gas CH₄ menggunakan RFR, yaitu menunjukkan nilai $\eta \approx 95\%$.

3. Metodologi

Penelitian ini difokuskan pada pengaruh *switching time* terhadap kinerja reaktor secara ototermal akibat dinamika konsentrasi gas

umpan. Berbagai variasi ST digunakan dan kami menggunakan model matematika untuk mensimulasikan kinerja reaktor. Model matematika menggunakan persamaan kontinuitas yang menghasilkan persamaan diferensial parsial. Penyelesaian persamaan diferensial menggunakan metode numerik *finite element* dengan menggunakan perangkat lunak FlekPDE versi 6.

Model matematik

Suku akumulasi perlu dilibatkan dalam persamaan matematika karena reaktor beroperasi secara tak tunak akibat pembalikan arah aliran yang dilakukan secara periodik. Kapasitas panas volumetrik dari padatan mempunyai nilai orde tiga kali lipat dibandingkan fasa gas. Ini dilakukan agar akumulasi panas di dalam fasa gas dapat tercakup dari model yang sederhana. Secara prinsip, dalam reaktor unggun diam pergerakan fluida di dalam reaktor didominasi oleh pergerakan gas di sepanjang reaktor. Namun, dalam model matematika pada perpindahan energi, suku dispersi panas perlu dilibatkan karena pada kenyataannya reaktor bersifat non-isotermal.

Suku persamaan laju reaksi menggunakan dasar reaksi global karena oksidasi adalah reaksi yang sangat cepat. Persamaan kontinuitas untuk neraca massa menggunakan model *pseudo-homogeneous* satu dimensi. Hal ini didasarkan pada asumsi tidak ada perpindahan massa antara fasa gas dan fasa padatan. Sedangkan neraca energi menggunakan model *heterogeneous* satu dimensi. Persamaan 1-4 menunjukkan model matematika untuk RFR.

Neraca energi untuk fasa gas:

$$\left(\varepsilon_{gas} C_{p,gas} \rho_{gas} \right) \frac{dT_g}{dt} + \left(U_s C_{p,gas} \rho_{gas} \right) \frac{dT_g}{dx} + h_s a_v (T_g - T_s) + Q_{loss} = 0 \quad \dots(1)$$

Kondisi batas:

$$\lambda_{eff} \frac{dT_g}{dx} = \rho_g C p_g u (T_g - T_g^0)$$

pada $x = 0$, untuk aliran ke kanan; pada $x = x_L$, untuk aliran ke kiri.

Neraca energi untuk fasa padatan:

$$\left(\varepsilon_{kat} \varepsilon_{gas} C_{p,gas} \rho_{gas} + \varepsilon_{solid} C_{p,solid} \rho_{solid} \right) \frac{dT_s}{dt} + k_{eff} \frac{d^2 T_s}{dx^2} - h_s a_v (T_g - T_s) - \Delta H_r r_{CH_4} = 0 \dots(2)$$

Kondisi batas:

$$\frac{dT_s}{dx} = 0 \quad \text{pada } x = 0$$

$$\frac{dT_s}{dx} = 0 \quad \text{pada } x = x_L$$

Neraca massa:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -U(t) \frac{\partial C_i}{\partial x} - r_i \quad \dots(3)$$

Kondisi batas:

$$C_i = C_i^0$$

pada $x = 0$, untuk aliran ke kanan; pada $x = x_L$, untuk aliran ke kiri.

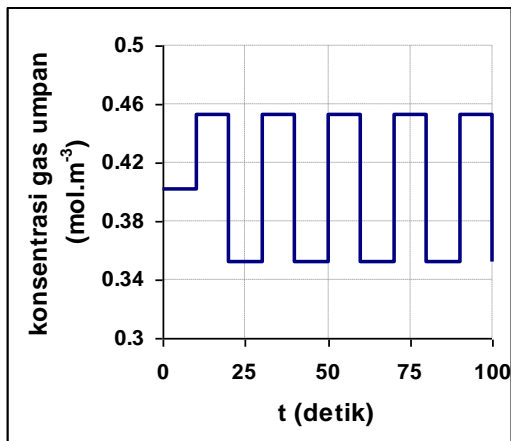
Energi yang hilang ke lingkungan:

$$Q_{loss} = \frac{2\pi L(T - T_{udara})}{\ln(r_2/r_1) + \frac{1}{K r_2 h_o}} \quad \dots(4)$$

Persamaan laju reaksi untuk reaksi oksidasi CH_4 menjadi CO_2 mengikuti persamaan laju reaksi orde satu:

$$r_{CH_4} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (C_{CH_4})^n \quad \dots(5)$$

Model dinamik konsentrasi gas umpan menggunakan fungsi step. Model fungsi step ditunjukkan pada Gambar 2. Amplitudo dinamika konsentrasi gas umpan sebesar 0,5% dengan frekuensi 10 detik.



Gambar 2. Dinamika konsentrasi gas umpan fungsi step

Tabel 2 menunjukkan parameter operasi dan sifat fisik yang digunakan untuk menyelesaikan model matematik yang telah disusun berdasarkan persamaan kontinuitas.

Table 2. Parameter operasi dan sifat fisik:

Kuantitas	Nilai
Kondisi operasi	
Laju volumetrik gas umpan, Q_g	1,4 m ³ /s
Temperatur gas umpan, T_g^0	303.15 K (30°C)
Fraksi mol metana di gas umpan	0.01
Laju alir gas umpan, U_s	0.7 m/s
Reaktor	
Diameter, d	0.027 m
Panjang unggun katalis, L_c	2 x 0.03 m
Panjang unggun inert, L_i	2 x 0.1 m
Switching time,	
t_s	20/50/100/150/ 200/240 s
Fraksi kosong unggun, ε_{gas}	0.3
Fraksi volumetrik katalis	0.451
Koefisien perpindahan panas reaktor	131 W/m ² .K
Faktor pre-exponential, k_0	(a) 1.61 x 10 ⁷ mol ^{0.19} /m ^{0.57} .s
Energi aktivasi, E_a	(a) 142,4 J/mol
Orde reaksi, n	(a) 0.81
^a Digunakan oleh Gosiewski dkk. (2007)	
Sifat fisik katalis	
Massa jenis, $\rho_{solid,c}$	1541 kg/m ³
Kapasitas panas, $C_{p,c}$	836 J/kg.K
Konduktifitas panas, λ_c	5.51 W/m.K
Sifat fisik inert	
Massa jenis, $\rho_{solid,i}$	2800 kg/m ³
Kapasitas panas, $C_{p,i}$	920 J/kg.K
Konduktifitas panas, λ_i	5.51 W/m.K

3.2. Prosedur Operasi

Reaksi dapat berlangsung pada temperatur operasi. Untuk mencapai kondisi yang diinginkan langkah-langkah yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Reaktor dipanaskan hingga temperatur 773 K di sepanjang reaktor.
2. Campuran gas CH_4 dalam udara (konsentrasi gas CH_4 1% pada temperatur 773 K) dialirkan ke dalam reaktor, aliran dibolak-balik pada *switching time* tertentu selama 1200 detik.
3. Temperatur gas umpan diturunkan menjadi 303 K dan dialirkan ke dalam reaktor dan aliran dibolak-balik pada *switching time* tertentu selama 1200 detik.
4. Melakukan dinamika konsentrasi gas umpan pada berbagai variasi *switching time* selama 1200 detik.
5. Mengulang langkah 1-4 dengan variasi *switching time*.

4. Hasil dan Pembahasan

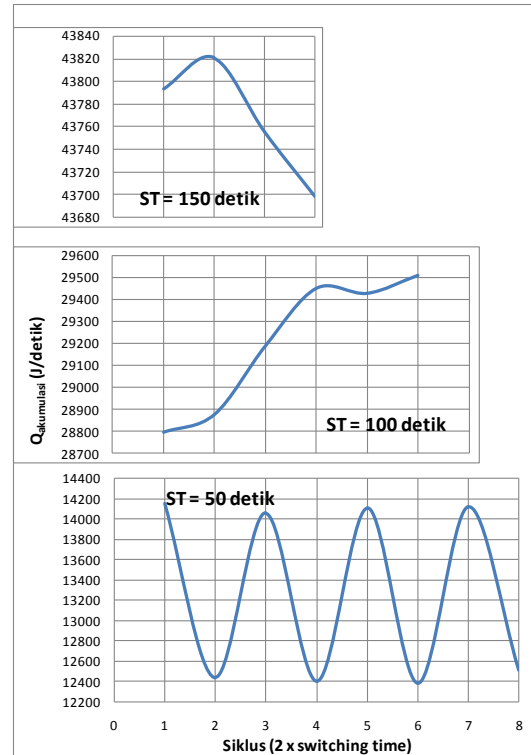
Kemampuan reaktor bekerja secara ototermal sangat dipengaruhi oleh kemampuan *inert* untuk menyimpan panas. Kemampuan *inert* dalam menyimpan panas dipengaruhi oleh parameter desain seperti: bahan material inert, panjang reaktor, porositas unggun, dan juga parameter operasi seperti konsentrasi umpan, laju alir gas, dan frekuensi ubah (*switching time*) aliran (Salinger dan Eigenberger, 1996). Pengaruh parameter desain tidak dikaji dalam penelitian kali ini.

Hasil simulasi yang diperoleh untuk mengkaji keterkaitan parameter operasi konsentrasi umpan yang berperilaku dinamik dengan *switching time* terhadap kinerja reaktor disajikan pada Gambar 3. Pada berbagai variasi *switching time* yang dilakukan (50, 100, dan 150 detik), metana yang terkonversi sebesar 100%. Ini disebabkan panas yang tersimpan dibagian inert masih mampu memanasi gas umpan sampai mencapai temperatur operasi (873 K) selama selang waktu 1200 detik. Kemampuan reaktor bekerja secara ototermal dalam waktu yang lama dapat dilihat dari profil akumulasi panas tiap siklus pada bagian *inert* reaktor.

Gambar 3 menunjukkan hubungan akumulasi panas di bagian inert tiap siklus untuk berbagai variasi *switching time*. Pada siklus 1, akumulasi panas untuk ketiga variasi ST mempunyai perbedaan nilai. Nilai akumulasi panas yang berbeda disebabkan oleh perbedaan ST yang diterapkan pada setiap langkah-langkah prosedur operasi.

Pada ST 50 detik, pengaruh dinamika konsentrasi gas umpan tidak berpengaruh terhadap kemampuan reaktor bekerja secara ototermal. Akumulasi panas di bagian inert hanya berperilaku dinamik, namun tidak akan pernah mengalami kenaikan ataupun penurunan. Nilai akumulasi panas yang berfluktuasi antara 12,4 – 14,2 kJ sudah cukup mampu untuk memanaskan gas umpan sampai mencapai temperatur operasi. Hal ini ditandai dengan konversi metana yang maksimum, yaitu 100%.

Pada ST = 100 detik, akumulasi panas di bagian *inert* terus meningkat seiring bertambahnya waktu. Peningkatan nilai akumulasi panas yang terus menerus akan menyebabkan reaktor tidak mampu lagi menahan panas. Maka, untuk prosedur operasi ST = 100 detik dengan dinamika konsentrasi gas umpan fungsi *step* (Amplitudo 0,5% dan frekuensi 10 detik) reaktor akan mengalami *melting*. *Melting* dapat dihindari dengan cara membuat suatu prosedur tambahan untuk mengambil sebagian panas dari reaktor. Prosedur tambahan ini meliputi bagaimana, di mana, dan kapan panas di reaktor harus diambil.



Gambar 3. Akumulasi panas dibagian inert tiap siklus pada berbagai variasi switching time

Pada ST = 150 detik, akumulasi panas di bagian *inert* akan mengalami penurunan seiring bertambahnya waktu. Penurunan nilai akumulasi panas yang terus menerus akan menyebabkan reaktor padam (reaktor bersifat non-ototermal). Hal ini disebabkan waktu pembalikan arah aliran terlalu lama. Waktu pembalikan arah aliran yang terlalu lama mengakibatkan panas yang diinginkan tersimpan pada bagian *inert* akan terbawa keluar bersama-sama dengan aliran massa. Akibatnya, seiring bertambahnya waktu akumulasi panas pada bagian *inert* tidak cukup besar untuk memanaskan gas umpan sampai mencapai temperatur operasi.

5. Kesimpulan

Reverse flow reactor mempunyai kemampuan yang andal untuk mengatasi konsentrasi gas umpan yang berperilaku dinamik. Penggunaan *switching time* yang tepat dapat mengatasi permasalahan konsentrasi gas umpan yang berperilaku dinamik (terlihat pada penggunaan ST = 50 detik). Selain itu, ΔT adiabatik pada reaksi oksidasi CH₄ yang cukup besar (200°C pada konsentrasi gas CH₄ 1%) mempunyai peluang memanfaatkan panasnya sebagai sumber energi termal. Hal tersebut dapat terlihat pada saat penggunaan ST = 100 detik. Akumulasi panas yang terus meningkat di reaktor akan menyebabkan kerugian, panas

tersebut harus diambil dan dapat digunakan sebagai sumber energi termal.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Ikatan Alumni Institut Teknologi Bandung (IA-ITB) yang telah memberikan bantuan dana penelitian dalam proyek Riset Internasional yang berjudul *New Alternative Thermal Energy Production While Reducing Greenhouse Gas Emission from Coal Mine Flue Gas Using a Novel Technology of Reverse Flow Reactor* untuk tahun 2008/2009.

Daftar Simbol

r	= laju reaksi, mol/(m ³ .s)
R	= konstanta gas, cal/(gmol K)
T	= suhu operasi, K
L	= panjang reaktor (m)
K	= konduktivitas panas isolator (W/m.K)
h_0	= koefisien perpindahan panas (W/m ² .K)
$r_2 - r_1$	= tebal isolator (m)

Daftar Pustaka

- [1] Balaji, S., and Lakshminarayanan, S., Performance comparison of autothermal reactor configurations for methane combustion, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006), 3880-3890.
- [2] Chaouki, J., Guy, C., Sapundzhiev, C., Kusohorsky, D., Klvana, D., Combustion of methane in a cyclic catalytic reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 2957-2963.
- [3] Cittadini, M., Vanni, M., Barresi, A.A., Baldi, G., Simplified procedure for design of catalytic combustors with periodical flow reversal, *Chem. Eng. Process* 40 (2001) 255-262.
- [4] Eigenberger, G., Nieken, U., Catalytic combustion with periodic flow reversal, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 2109-2115.
- [5] Gawdzik, A., Rakowski, L., The methods of analysis of the dynamic properties of the adiabatic tubular reactor with switch flow, *Chem. Eng. Sci.* 13 (1989) 1165-1173.
- [6] Gosiewski, K., Matros, Y. Sh., Warmuzinski, K., Jaschik, M., Tanczyk, M., Homogeneous vs. catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactor, *Chem. Eng. Science* (2007).
- [7] Gupta, V.K., Bhatia, S.K., Solution of cyclic profiles in catalytic reactor operation with periodic flow reversal, *Computers Chem. Eng.* 15 (1991) 229-237.
- [8] Hayes, R.E., Catalytic solutions for fugitive methane emissions in the oil and gas sector, *Chem. Engineering Science* 59 (2004), 4073-4080.
- [9] Haynes, T.N., Georgakis, C., Caram, H.S., The design of reverse flow reactors for catalytic combustion system, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 401-416.
- [10] Moore, S., Freund, P., Riemer, P., Smith, A., Abatement of methane emissions, IEQ Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, ISBN 1 898373 16 7 (1998).
- [11] Nieken, U., Kolios, G., Eigenberger, G., Limiting cases and approximate solutions for fixed-bed reactors with periodic flow reversal, *AIChE J.* 41 (1995) 1915-1925.
- [12] Nieken, U., Kolios, G., Eigenberger, G.A., Fixed-bed reactors with periodic flow reversal: experimental results for catalytic combustion, *Catal. Today* 20 (1994) 335-350.
- [13] Nijdam, J.L., van der Geld, C.W.M., Experiments with a large scale reverse flow reactor, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 2729-2741.
- [14] Salinger, A.G., Eigenberger, G., The direct calculation of periodic states of the reverse flow reactor-I. Methodology and propane combustion results, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 4903-4913.
- [15] Sapundzhiev, C., Chaouki, J., Guy, C., Klvana, D., Catalytic combustion of natural gas in a fixed bed reactor with flow reversal, *Chem. Eng. Commun.* 125 (1993) 171-186.
- [16] Sapundzhiev, C., Grozev, G., Elenkov, D., Non-steady-state catalytic decontamination of waste gases, *Chem. Eng. Technol.* 14 (1991) 209-212.
- [17] van de Beld, B., Westerterp, K.R., Air purification in a reverse flow reactor: model simulations vs experiments, *AIChE J.* 42 (1996) 1139-1148.
- [18] van de Beld, B., Westerterp, K.R., Air purification in reactor with periodic flow reversal, *Chem. Eng. Technol.* 17 (1994) 217-226.
- [19] Xiao, W., Yuan, W., Modelling and simulation for adiabatic fixed-bed reactor with flow reversal, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 3631-3641.
- [20] Zulfle, H., Turek, T., Catalytic combustion in a reactor with periodic flow reversal. Part 2. Steady-state reactor model, *Chem. Eng. Process* 36 (1997) 327-340.

PENGEMBANGAN MODEL ONO-KONDO (OK) UNTUK MEMPREDIKSI KAPASITAS ADSORPSI GAS TEKANAN TINGGI

Mahmud Sudibandriyo

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UI
Kampus UI – Depok, Telp: 021-7863516, email: msudib@che.ui.ac.id

Abstrak

Penelitian adsorpsi gas pada tekanan tinggi masih sangat jarang, demikian juga model yang akurat menggambarkan adsorpsi gas pada tekanan tinggi. Model sekarang yang paling banyak dipakai dalam pemodelan adsorpsi sudah tidak cocok dipakai pada adsorpsi gas tekanan tinggi. Hal ini terutama disebabkan karena: tidak adanya koreksi terhadap densitas gas yang teradsorpsi yang berpengaruh terutama pada adsorpsi tekanan tinggi, asumsi monolayer, tidak adanya korelasi yang jelas terhadap ketergantungan temperatur, tidak menunjukkan korelasi sifat fisis gas maupun karakteristik adsorbent. Pada penelitian ini, diusulkan model baru yang dikembangkan dari "lattice theory". Teori ini mempunyai basis teori yang kuat, dan juga menawarkan beberapa aspek keuntungan praktis yang dapat dikembangkan untuk mengatasi permasalahan pemodelan adsorpsi tekanan tinggi di atas. Evaluasi parameter model dilakukan dengan menggunakan data adsorpsi tekanan tinggi di literatur serta data baru yang diperoleh melalui percobaan adsorpsi gas tekanan tinggi di laboratorium. Percobaan adsorpsi dilakukan dengan menggunakan tiga macam adsorbent (karbon aktif, zeolite, batubara), tiga macam gas (nitrogen, metana dan CO₂), serta pada tiga temperatur adsorpsi yaitu 25 °C, 35 °C, dan 45 °C, dengan rentang tekanan sampai 60 atm. Hasil pengembangan model menunjukkan bahwa Model OK tergeneralisasi dapat memperkirakan adsorpsi gas dengan ketepatan rata-rata 8% AAD. Model OK tergeneralisasi dapat memperkirakan adsorpsi isothermal gas lain didasarkan dari data percobaan suatu gas pada temperatur tertentu. Sementara itu, Hasil data percobaan adsorpsi gas tekanan tinggi dari peralatan baru yang dibuat, juga dapat direpresentasikan model dengan baik.

Kata Kunci : adsorpsi, gas, tekanan tinggi

Abstract

Research on high pressure adsorption is considerably rare, also model that can accurately represent high pressure gas adsorption. The existing model mostly used in the adsorption is not suitably applied for high pressure gas adsorption. This is mostly due to the absence of an adsorbed gas density correction which is important in high pressure gas adsorption, inaccurate assumption of monolayer, no clear correlation on temperature dependency, and gas sphysical properties and adsorbent characteristics are not included in the correlation. In this study, a new model is developed from "lattice theory". This model has a strong theoreticl base which can overcome the discrepancies of the existing model. Parameter model evaluation used high pressure adsorption data available in the literature and new adsorption data obtained from experimental observation. The data includes adsorptions on three kinds adsorbents (activated carbon, zeolite, and coals), three gases (nitrogen, methane, and CO₂), at three elevated temperatures, 25 °C, 35 °C, dan 45 °C, with pressure range up to 60 atm. The generalized OK model can predict the adsorption on activated carbon with 8% AAD. Furthermore, a high potential exist the model that provides reasonably accurate predictions for other gases adsorption isotherms based on adsorption data for one gas at given temperature

Keyword : adsorption, gas, high-pressure

1. Pendahuluan

Pengetahuan tentang adsorpsi gas, terutama pada tekanan tinggi merupakan hal yang penting dalam aplikasi yang melibatkan adsorpsi gas pada tekanan tinggi seperti pada: pemisahan gas, penyimpanan gas (Compressed Natural Gas, Hydrogen Storage dll), produksi methane dan penyimpanan CO₂ pada Coalbed Methane, dll. Namun demikian, Penelitian adsorpsi gas pada tekanan tinggi masih sangat jarang, demikian juga model yang akurat menggambarkan adsorpsi gas pada tekanan tinggi.

Model sekarang yang paling banyak dipakai dalam pemodelan adsorpsi (misalnya: Langmuir) sudah tidak cocok dipakai pada adsorpsi gas tekanan tinggi. Ketidakcocokan ini terutama disebabkan karena: tidak adanya koreksi terhadap densitas gas yang teradsorpsi yang berpengaruh terutama pada adsorpsi tekanan tinggi, asumsi monolayer, tidak adanya korelasi yang jelas terhadap ketergantungan temperatur, tidak menunjukkan korelasi sifat fisis gas maupun karakteristik adsorbent serta kurang tepat untuk diterapkan pada adsorpsi campuran gas. Sementara itu, pengetahuan tentang bagaimana molekul teradsorpsi saling berinteraksi dengan molekul lain maupun dengan molekul bahan pengadsorpsi merupakan hal yang penting tidak hanya untuk mendapatkan model yang lebih akurat, tetapi juga mempunyai dasar teoritis yang kuat dan kemampuan dalam memprediksi adsorpsi suatu gas jika data percobaan tidak diperoleh. Dengan demikian perlu dikembangkan suatu model adsorpsi baru yang dapat mengatasi semua kekurangan model yang sudah ada.

Karakteristik model yang akan dihasilkan harus memenuhi kriteria sebagai berikut:

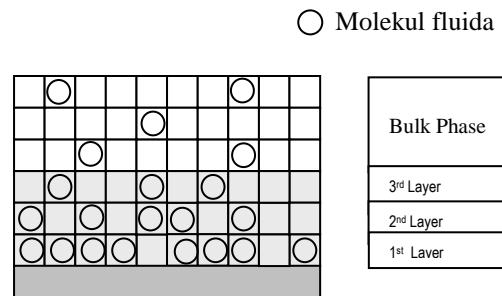
1. Mampu mengoreksi efek densitas gas pada tekanan tinggi (s/d 20 atm).
2. Mampu merepresentasikan data percobaan dengan tingkat keakuratan yang sama dengan rentang ketelitian dari percobaan tersebut.
3. Mampu mengkorelasikan antara kapasitas adsorpsi dengan sifat fisis gas dan karakteristik dari adsorbent.
4. Mampu memperkirakan adsorpsi suatu gas pada temperatur yang lain jika data adsorpsi gas tersebut pada satu isothermal diketahui.
5. Mampu memperkirakan adsorpsi gas yang lain jika adsorpsi isothermal gas tertentu pada adsorbent tertentu diketahui.
6. Mampu menunjukkan kemampuan prediksi yang cukup baik (kurang dari 10 % deviasi).

7. Dapat dikembangkan untuk memperkirakan adsorpsi campuran gas

2. Teori Dasar

Salah satu model yang mempunyai potensi untuk dikembangkan sesuai dengan kriteria yang tertulis dalam masalah penelitian adalah model kisi-kisi yang pertamakali dikembangkan oleh Ono-Kondo (OK, 1960). Model ini kemudian digunakan oleh Aranovich, dkk (1996, 1997, 2001) untuk pemodelan adsorpsi komponen pada suatu larutan. Model ini layak untuk dikembangkan untuk pemakaian adsorpsi gas tekanan tinggi karena selain mempunyai basis teori yang kuat, model ini juga menawarkan beberapa aspek keuntungan praktis.

Di dalam model kisi-kisi, system fluida diasumsikan terdiri dari beberapa lapisan kisi-kisi yang dapat terisi oleh molekul fluida ataupun hanya berupa ruang kosong. Pada kasus terjadinya adsorpsi (lihat Gambar 1), jumlah molekul yang lebih banyak akan berada pada lapisan fasa teradsorpsi daripada yang berada pada fasa gas (bulk).



Gambar 1. Adsorpsi Multi-layers

Interaksi molekular terjadi diantara molekul-molekul yang bertetangga. Pada saat kesetimbangan tercapai, konfigurasi energi bebas dari lapisan pertama dan lapisan berikutnya dapat dituliskan sebagai berikut (Hocker, 1999):

$$F_{1st} = \sum_i N_i^s (\frac{c_p}{2} \epsilon_{ii} + \epsilon_{is}) + \sum_i \sum_j N_i^s x_{j,2nd} \epsilon_{ij} + kT \sum_i N_i^s \ln x_i^s + \frac{c_p M^s T}{8} \sum_i \sum_j \Delta_{ij} x_i^s x_j^s \int_0^{1/T} (\Psi_{ij}^s + \Psi_{ji}^s) d(1/T) \tag{1}$$

dan

$$F_{2nd} = \sum_i N_i^l (\frac{c_p}{2} \epsilon_{ii}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j N_i^l (x_{j,i-1} + x_{j,i+1}) \epsilon_{ij} + kT \sum_i N_i^l \ln x_i^l + \frac{c_p M^l T}{8} \sum_i \sum_j \Delta_{ij} x_{i,i}^l x_{j,i}^l \int_0^{1/T} (\Psi_{ij}^l + \Psi_{ji}^l) d(1/T) \tag{2}$$

Pada persamaan ini, N_i adalah jumlah dari molekul adsorbate i , M adalah jumlah total sel kisi-kisi yang berada pada suatu lapisan tertentu, x_i is adalah densitas tereduksi atau fraksi dari sel

yang terisi oleh molekul teradsorpsi i pada lapisan t ($= N_{i,t} / M_t$) dan c_p adalah angka koordinat dalam arah paralel. Fraksi sel yang terisi ini juga bisa dituliskan sebagai $x_{i,t} = \rho_{i,t} / \rho_{i,mc}$ dan $x_{i,b} = \rho_{i,b} / \rho_{i,mc}$, dimana $\rho_{i,t}$ adalah densitas komponen i yang teradsorpsi pada lapisan t , $\rho_{i,b}$ adalah densitas komponen i yang teradsorpsi pada fasa gas, dan $\rho_{i,mc}$ adalah densitas komponen i yang teradsorpsi pada kapasitas maksimumnya. Parameter yang menunjukkan interaksi energi antara adsorbate-adsorbate dituliskan sebagai ε_{ij} , dan parameter interaksi energi antara adsorbate-adsorbent dituliskan sebagai ε_{is} . T adalah temperature absolute dan k adalah konstanta Boltzman.

Kondisi kesetimbangan kimia antara lapisan-lapisan teradsorpsi dan lapisan gas (bulk) dinyatakan dalam kesamaan potensial kimia di tiap lapisan dan bulk sebagai berikut:

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} = \mu_{i,3} = \dots = \mu_{i,m} = \mu_{i,b} \quad (3)$$

dimana potensial kimia untuk tiap lapisan dan bulk tersebut didefinisikan sebagai:

$$\mu_{i,t} = \left. \frac{\partial F_{i,t}}{\partial N_{i,t}} \right|_{T,M,N_{n,t}} \quad (4)$$

Dengan mengkombinasikan persamaan (1) – (4) diperoleh persamaan yang menggambarkan kesetimbangan adsorpsi gas untuk lapisan $t = 2, 3, \dots, m$ (jumlah lapisan):

$$\ln[x_i(1-x_b)/x_b(1-x_i)] + z_0(x_i-x_b)\varepsilon_{ii}/kT + (x_{i+1}-2x_i+x_{i-1})\varepsilon_{ii}/kT = 0 \quad (5)$$

dan kesetimbangan adsorpsi gas untuk lapisan pertama:

$$\ln[x_1(1-x_b)/x_b(1-x_1)] + (z_1x_1+x_2-z_0x_b)\varepsilon_{ii}/kT + \varepsilon_{is}/kT = 0 \quad (6)$$

Sedangkan total adsorpsi Gibbs dihitung dengan menggunakan:

$$n_i^{Gibbs} = C_i \sum_{t=1}^m (x_{i,t} - x_{i,b}) \quad (7)$$

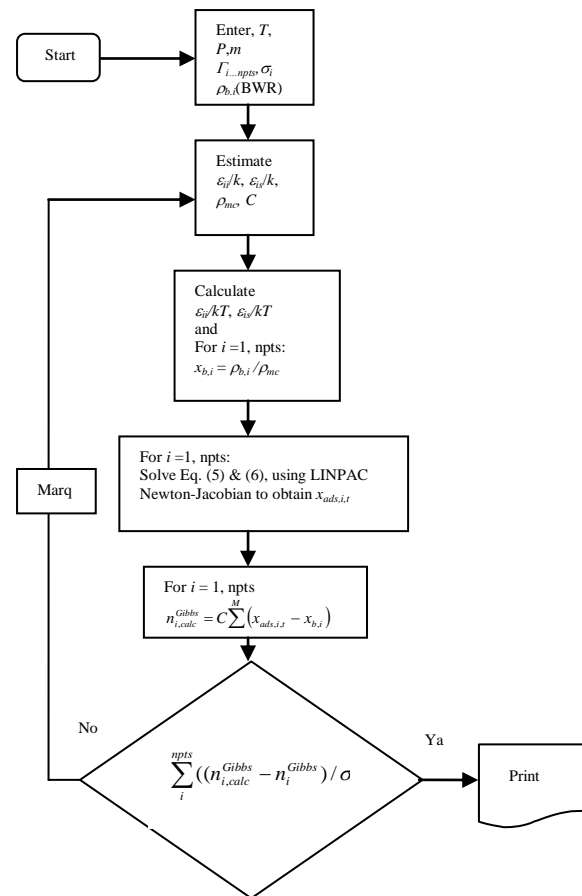
Pada persamaan di atas, parameter C merepresentasikan kapasitas maksimum dari adsorbent dan bisa juga dianggap sebagai parameter yang berhubungan dengan fraksi pori aktif ataupun sifat struktur lain di dalam adsorbent. Jumlah lapisan, m , bagaimanapun, adalah khas untuk sistem adsorbate-adsorbent tertentu dan perlu didefinisikan sebelum menggunakan model tersebut di atas. Ini biasanya ditentukan dengan menggunakan angka yang dapat merepresentasikan data percobaan adsorpsi yang paling baik.

Formulasi umum sangat penting dipakai untuk memperkirakan adsorpsi suatu system yang lain, jika data percobaan tidak ada. Lebih lanjut lagi, karena parameter-parameter dari model biasanya didapatkan dari berdasarkan suatu pengukuran adsorpsi isothermal, maka

ketergantungan parameter tersebut terhadap temperature juga harus dievaluasi.

3. Metodologi

Secara umum, model baru yang dikembangkan ini dievaluasi kemampuannya melalui uji konsistensi internal dan eksternal. Konsistensi internal dari model dapat digambarkan sebagai kemampuan model ini untuk merepresentasikan data percobaan adsorpsi yang akurat dengan kesalahan yang kurang lebih sama dengan ketelitian percobaan itu sendiri. Parameter-parameter dari model dievaluasi dan dikembangkan untuk mencapai bentuk yang “general” dengan menggunakan regresi sebagaimana digambarkan dalam Gambar 2. Dalam hal ini sekitar kurang lebih 3000 titik data adsorpsi berbagai gas pada berbagai adsorbent dan temperature dari literature digunakan untuk uji konsistensi internal. Paralel dengan evaluasi model, percobaan adsorpsi gas pada berbagai adsorbent juga dilakukan di laboratorium. Hasil percobaan ini selain dapat memberikan kontribusi yang berguna untuk database percobaan adsorpsi gas pada tekanan tinggi, juga dapat digunakan sebagai uji konsistensi eksternal dari model baru ini.



Gambar 2. Algoritma Optimasi Parameter

4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Penentuan Jumlah Lapisan Teradsorpsi

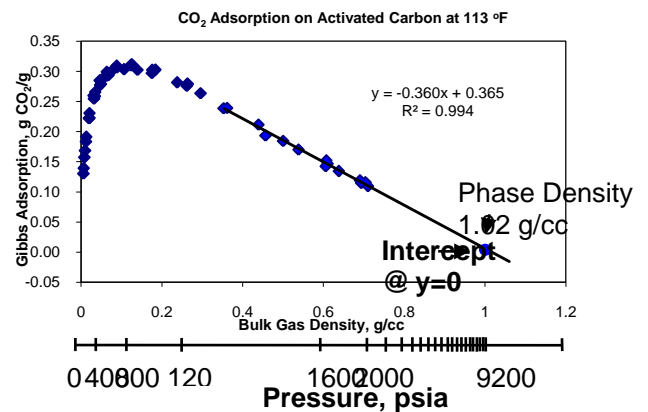
Pembuatan program untuk pemodelan adsorpsi tekanan tinggi telah dilakukan dengan menggunakan dua versi yaitu di dalam program Excell maupun FORTRAN sesuai dengan algoritma di atas. Tabel 1 menunjukkan hasil pendahuluan penggunaan model ini untuk merepresentasikan data adsorpsi gas nitrogen, methane dan CO₂ pada karbon aktif pada 45 °C, serta data adsorpsi CO₂ pada batubara. Dalam hal ini, ada tiga parameter yang ditentukan, dan empat parameter yang diregresi untuk mendapatkan deviasi yang paling minimum terhadap data percobaan. Hasilnya menunjukkan bahwa model yang digunakan sangat baik merepresentasikan data percobaan, dilihat dari % AAD (Average Absolute Deviation) yang sangat kecil (0,3 – 3,4 %). Hasil ini menunjukkan bahwa program yang akan digunakan untuk mengevaluasi model cukup layak untuk dipakai. Tabel 1 juga menunjukkan bahwa penggunaan model – 1 lapis dengan model -3 lapis menunjukkan hasil yang tidak berbeda jauh. Lebih jauh juga bisa diperlihatkan bahwa untuk model 3-lapis, jumlah molekul yang teradsorpsi di lapis ke 2 dan lapis ke 3 menunjukkan angka yang tidak berarti. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa adsorpsi gas pada kedua adsorbent tersebut berlangsung pada kondisi 1 lapis (monolayer), sehingga model adsorpsi 1 lapis akan digunakan pada evaluasi model berikutnya.

Tabel 1. Perbandingan Jumlah Lapisan Adsorpsi

Model Parameter	Activated Carbon			Coal
	N2	CH4	CO ₂	CO ₂
1-Lapis				
ϵ_{is}/k (K)	-1032	-1385	-1690	-1170
ϵ_{ij}/k (K)	41	64	82	60
ρ_{mc} (g/cc)	0.67	0.34	0.98	0.95
C (mmol/g)	2.72	3.26	4.53	1.19
NPTS	22	18	52	11
% AAD	0.3	0.6	2.8	2.9
3 Lapis				
ϵ_{is}/k (K)	-1020	-1380	-1650	-1160
ϵ_{ij}/k (K)	50	64	82	70
ρ_{mc} (g/cc)	0.67	0.40	1.02	0.98
C (mmol/g)	2.81	3.20	4.58	1.23
NPTS	22	18	52	11
% AAD	0.3	0.6	3.4	3.0

4.2 Perkiraan Densitas Maksimum Phase Teradsorpsi

Model OK mempunyai empat parameter: ρ_{mc} , ϵ_{ij}/k , ϵ_{is}/k and C. Untuk mengurangi jumlah parameter yang diregresi di dalam model, densitas maksimum fasa teradsorpsi, ρ_{mc} , diperkirakan secara sendiri. Perkiraan yang sering digunakan untuk memperkirakan densitas maksimum fasa teradsorpsi adalah dengan menggunakan densitas cairan pada titik didih normalnya (Arri dan Yee, 1992). Namun dari evaluasi parameter hasil pemodelan pendahuluan, sebagaimana tertuang pada Tabel 1 menunjukkan bahwa densitas maksimum ini lebih mendekati harga kebalikan dari van der Waals co-volume. Harga densitas maksimum dari regresi model dan dari harga kebalikan van der Waals co-volume juga mirip dengan hasil perkiraan secara grafis yang ditunjukkan oleh Gambar 3 untuk adsorpsi gas CO₂. Sebagaimana terlihat pada gambar tersebut, jika adsorpsi absolut menjadi konstan pada tekanan tinggi, adsorpsi Gibbs akan menunjukkan penurunan secara linear dengan kenaikan harga ρ_{gas} . Ekstrapolasi pada daerah linear ini akan menghasilkan perpotongan dengan sumbu - x pada $\rho_{ads} = \rho_{gas} = \rho_{mc}$. Penggunaan teknik ekstrapolasi ini membutuhkan data yang cukup banyak di daerah tekanan tinggi di atas harga maksimum dari adsorpsi Gibbsnya; dengan demikian perkiraan dengan grafik ini hanya dapat digunakan untuk karbon dioksida, sedangkan untuk adsorbat yang lain, umumnya data yang tersedia tidak sampai pada daerah linear tersebut. Dengan demikian, perkiraan harga densitas maksimum cukup menggunakan harga kebalikan dari van der Waals co-volume.



Gambar 3. Perkiraan Densitas Maksimum

Perkiraan Parameter Interaksi Energi Adsorbat-Adsorbat

Sebagaimana dijelaskan dalam Bab II, pada penelitian ini, parameter energi adsorbat-adsorbat, ϵ_{ii}/k , diperkirakan sebanding dengan parameter energi pada energi potensial Lennard-Jones. Secara teori, hubungan ini dapat diturunkan dan dapat dituliskan sebagai $\epsilon_{ii} = 0.432\epsilon^*$.

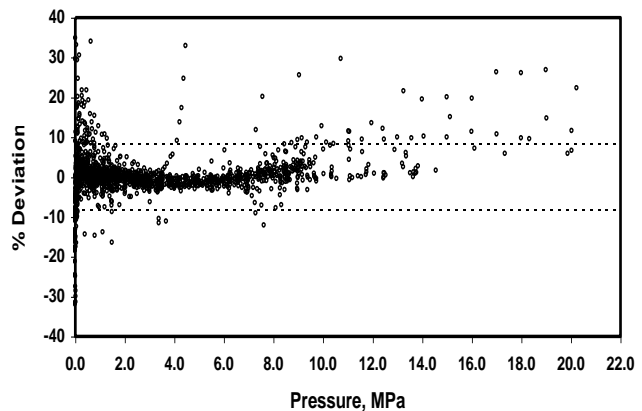
Parameter energi adsorbat-adsorbat, yang diperoleh dari adsorpsi gas pada karbon aktif sebagaimana terlihat pada Tabel 1, menunjukkan harga yang cukup mendekati harga yang diperoleh dari korelasi yang diusulkan; contohnya, harga hasil regresi dari ϵ_{ii}/k untuk CO₂ adalah 82 K dibandingkan dengan harga 84,3 K yang diperoleh dari korelasi yang diusulkan. Lebih jauh lagi, Harga adsorpsi Gibbs yang dihitung tidak begitu sensitive terhadap perubahan kecil dari harga ϵ_{ii}/k . Perubahan 10% dari harga parameter ini masih memberikan harga adsorpsi Gibbs yang masuk akal. Dari studi ini juga didapatkan bahwa parameter energi adsorbat-adsorbat mempunyai harga yang positif, yang menunjukkan energi potensial yang repulsive. Hasil ini mengkonfirmasi temuan dari Benard and Chahine (1997) dan juga sesuai dengan hasil simulasi molecular yang dilaporkan oleh Aranovich (2001).

4.4 Model OK dengan Dua Parameter

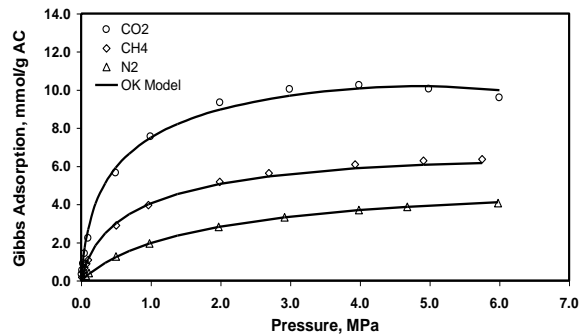
Parameter densitas fasa teradsorpsi dan energi adsorbat-adsorbat dapat diperkirakan dari kebalikan co-voleme Van der Waals serta dari korelasi dengan parameter energi potensial Lennard-Jones 12-6. Untuk pengembangan lebih jauh pembuatan model yang lebih "general", perkiraan tersebut dipakai untuk merepresentasikan data adsorpsi gas pada karbon aktif dan zeolit yang pernah dilaporkan di literatur. Dalam hal ini, parameter energi adsorbat-adsorbent, ϵ_{ii}/k , diregresi untuk setiap system adsorbent dan parameter C diregresi untuk setiap *isotherm*. Karena tidak ada informasi yang detil tentang angka ketidakpastian di dalam setiap pengukuran dari data eksperimen yang ada di literatur, maka persen deviasi absolut rata-rata (% AAD) dari adsorpsi Gibbs, digunakan sebagai kriteria yang diminimumkan dalam regresi untuk memperoleh dua parameter dalam model tersebut.

Gambar 4 menunjukkan plot persen penyimpangan dari representasi model OK terhadap data eksperimen (2242 titik data). Sekitar 90% dari data dapat direpresentasikan dengan baik oleh model dalam 8.4 % AAD, dengan rata-rata penyimpangan sebesar 3.6%. Deviasi yang cukup tinggi terjadi terutama ketika

harga adsorpsi Gibbs yang kecil pada tekanan rendah. Gambar 5 menunjukkan representasi dari model OK terhadap data adsorpsi CO₂ pada karbon aktif Norit R1 Extra), dimana persen penyimpangannya cukup besar (9.5 % AAD). Sebagaimana di dalam gambar, model dapat merepresentasikan data percobaan dengan cukup bagus pada tekanan di atas 0.5 MPa. Adsorpsi nitrogen dan methane pada karbon aktif yang sama juga ditunjukkan di dalam gambar sebagai perbandingan.

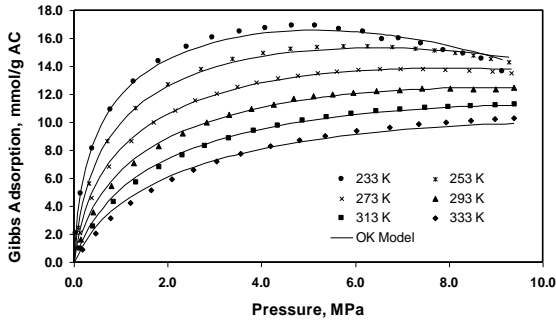


Gambar 4. Penyimpangan Model Terhadap Data Eksperimen



Gambar 5. Representasi Model OK atas Adsorpsi Gas pada Karbon Aktif Norit R1 Extra pada 298 K (Data: Dreisbach, 1999)

Gambar 6 merepresentasikan model OK terhadap system dengan rentang temperatur yang cukup besar. Sebagaimana terlihat di dalam gambar, model dengan 2 parameter dapat menggambarkan variasi temperatur dengan baik.

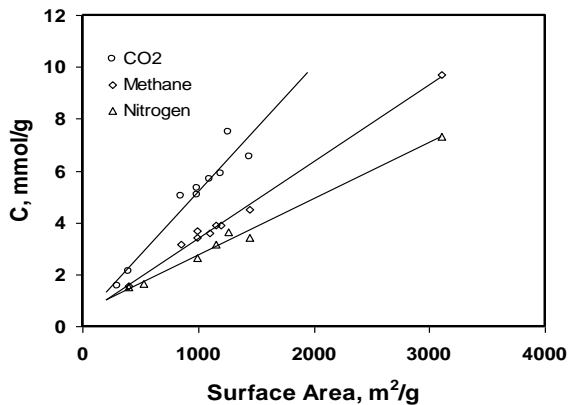


Gambar 5. Representasi Model OK pada Berbagai Temperatur

4.5 Dasar untuk Generalisasi Parameter

Didasarkan dari evaluasi dari harga-harga parameter C hasil regresi terlihat bahwa, untuk gas tertentu dan temperature tertentu, harga C naik jika luas permukaan adsorbent naik. Gambar 6 menunjukkan plot dari parameter C yang diperoleh terhadap luas permukaan, A . Harga dari luas permukaan, sebagian besar, berasal dari hasil pengukuran yang dilaporkan oleh masing-masing penulis dalam literature. Namun, ada beberapa yang diperoleh dari informasi yang ada di perusahaan yang memproduksi bahan adsorbent tersebut, ataupun diperkirakan dari literature. Meskipun keakuratan luas permukaan yang dilaporkan masih perlu dipertanyakan, namun sebagaimana pada Gambar 6 terlihat adanya hubungan yang linear antara parameter C dan luas permukaan, A . Hal ini mengkonfirmasi asumsi awal bahwa kapasitas adsorpsi maksimum, C , dapat dibagi oleh dua kontributor, yaitu: kontribusi dari karakteristik adsorbent, yang direpresentasikan oleh luas permukaan (A , m^2/g), dan kontribusi dari karakteristik adsorbat. Di dalam studi ini kita mengusulkan korelasi sederhana berikut untuk kapasitas adsorpsi maksimum, C :

$$C(T) = \frac{AC_a(T)}{2}$$



Gambar 6. Korelasi antara Parameter C , dengan Luas Permukaan Adsorbent pada Temperatur Konstan

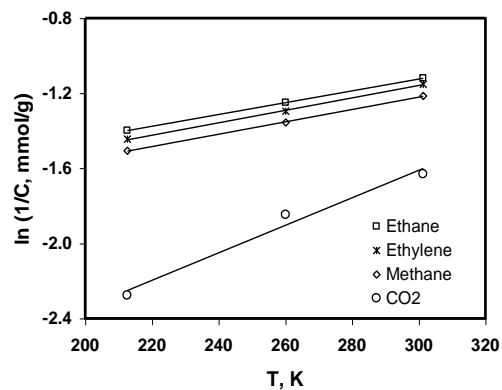
C_a adalah densitas permukaan dari phase teradsorpsi ($mmol/m^2$) yang harganya tergantung hanya pada jenis adsorbatnya.

C juga merupakan fungsi dari temperatur. Dari hasil yang diperoleh dari regresi, harga C naik dengan naiknya temperatur. Ketergantungan dari kapasitas adsorpsi maksimum terhadap temperatur bukanlah sesuatu yang baru ditemukan. Benard dan Chahine (1997; 2001) melaporkan adanya ketergantungan terhadap temperatur dari C , dan mereka mengusulkan hubungan empiris untuk C . Demikian juga Do (1998) mengindikasikan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum di dalam model Langmuir juga sebagai fungsi temperatur. Dalam hal ini, Do memperkirakan bahwa ketergantungan terhadap temperatur ini adalah disebabkan karena adanya "thermal expansion" dari phase yang teradsorpsi. Di dalam studi ini kita mengusulkan korelasi tersebut sebagai:

$$\ln(1/C) = \delta T - [\ln C_{a,o} + \delta T_o + \ln(A/2)]$$

Dimana T_o (K) dipilih pada titik didih normal dari adsorbat (triple point untuk CO_2), $T(K)$ adalah temperatur absolut, $C_{a,o}$ adalah densitas permukaan dari phase teradsorpsi pada T_o , dan δ adalah koefisien ekspansi thermal dari phase teradsorpsi.

Untuk suatu system tertentu, persamaan di atas menghasilkan korelasi linear jika $\ln(1/C)$ diplot terhadap temperatur, T . Gambar 7 menunjukkan kebenaran dari hipotesis ini untuk adsorpsi gas pada karbon aktif BPL (data: Reich, 1980). Hubungan linear pada gambar ini mengindikasikan bahwa korelasi yang diusulkan di atas dapat merepresentasikan hubungan antara temperatur dengan kapasitas adsorpsi maksimum, C .



Gambar 7. Korelasi antara Parameter C , dengan Temperatur

Parameter energi adsorbat-adsorben, ϵ_{is}/k , dibuat umum didasarkan pada interaksi atas satu molekul dengan satu bidang kisi-kisi

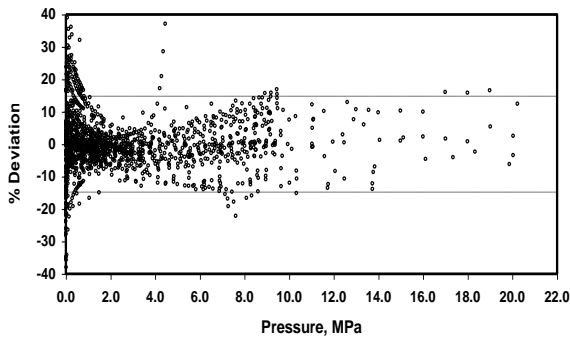
(lattice). Di dalam studi ini kita mengusulkan hubungan untuk mencari ϵ_{is}/k sebagai:

$$\epsilon_{is} = -\frac{6}{5}\pi\rho_c\epsilon_{ic}^*\sigma_{ic}^2$$
 Dimana $\rho_c = 0.382$ atom/ \AA^2 adalah densitas atom karbon untuk di dalam bidang seperti grafit atau karbon aktif. Diameter tumbukan antara adsorbate-carbon diperkirakan dengan $\sigma_{ic} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{CC})$.

Parameter energi Lennard Jones antara adsorbate-carbon dirata-ratakan sebagai:

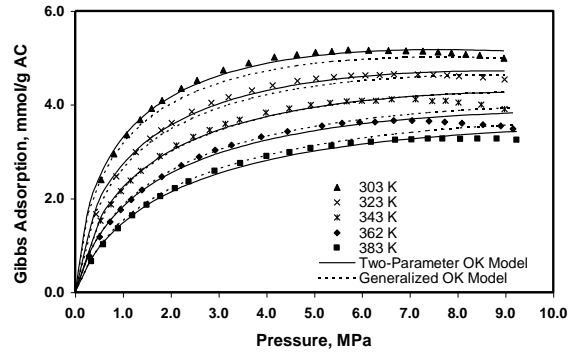
$$\epsilon_{ic}^* = \sqrt{\epsilon_{ii}^*\epsilon_{CC}^*}$$

Generalisasi dari parameter model kemudian dilakukan dengan mengevaluasi $C_{a,o}$, δ dan ϵ_{CC}^* dari berbagai system yang diteliti. Gambar 8 menunjukkan plot penyimpangan dari model OK yang sudah digeneralisasikan terhadap data adsorpsi gas pada karbon aktif. Rata-rata persen penyimpangan yang diperoleh adalah sekitar 8%. Dalam hal ini, luas permukaan yang digunakan adalah yang berasal dari laporan di literatur. Untuk CO_2 : $C_{a,o} = 0.0142$ mmol/ m^2 ; $\delta = 0.0039$ (K^{-1}) dan untuk adsorbat lain: $C_{a,o} = 0.102/\sigma^2 + 0.0034$; σ dalam \AA , dan $\delta = 0.0024$ (K^{-1}). ϵ_{cc}/k (K) diset sama dengan 40.



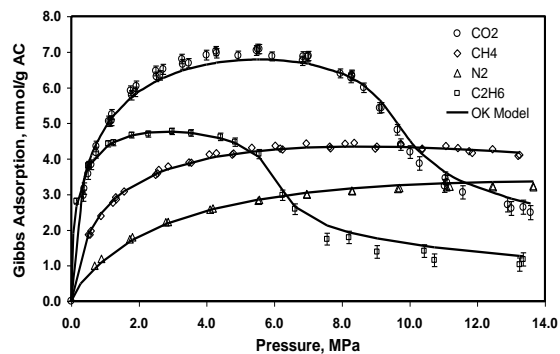
Gambar 8. Penyimpangan Prediksi Model Terhadap Data Eksperimen

Gambar 9 menunjukkan perbandingan antara model yang sudah digeneralisasikan (prediksi) dengan model dengan dua parameter diregresi berdasarkan data adsorpsi gas methane pada karbon aktif. Sebagaimana ditunjukkan dalam gambar, model tergeneralisasi dapat memprediksi adsorpsi isotherm dengan tingkat kesalahan sekitar dua kali lipat dari tingkat kesalahan model dengan dua parameter yang diregresi.



Gambar 9. Perbandingan antara Prediksi Model dan Model OK dengan Dua-Parameter pada Adsorpsi Methan pada AC (Data: Frere, 2000)

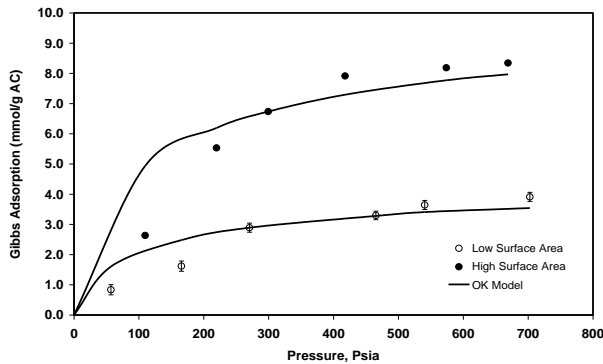
Beberapa system adsorpsi gas telah digunakan untuk memvalidasi model OK yang digeneralisasi. Gambar 10 menunjukkan kemampuan prediksi dari model yang digeneralisasi terhadap data pengukuran adsorpsi gas pada karbon aktif pada 318.2 K (Sudibandriyo,2003). Luas permukaan sebesar 920 m^2/g dan parameter energi adsorben-adsorben, ϵ_{CC}^*/k , 39 K, diperoleh untuk mendapatkan kecocokan dengan data adsorpsi CO_2 yang paling akurat. Kemudian dengan menggunakan informasi karakteristik adsorben ini dan korelasi general untuk $C_{a,o}$ dan δ , adsorption isothermal untuk tiga gas yang lain dapat diprediksi. Prosedur perkiraan yang sama digunakan untuk beberapa system yang lain, mengkonfirmasi bahwa adsorpsi gas dapat diperkirakan dengan menggunakan model yang digeneralisasi dengan keakuratan sekitar 8% AAD.



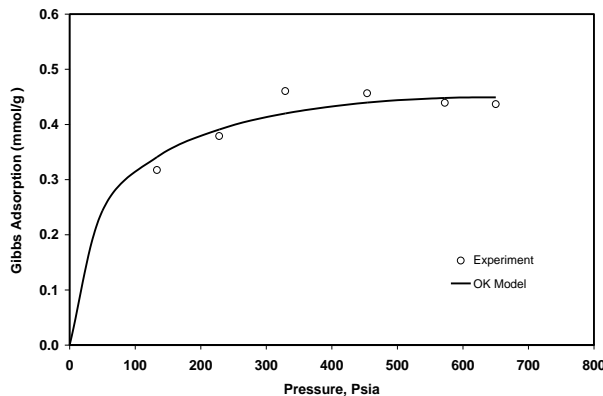
Gambar 10. Prediksi Model OK untuk Adsorpsi Gas pada Karbon Aktif pada 318.2K

4.6 Pemodelan pada Hasil Percobaan Pengukuran Adsorpsi Isothermal

Gambar 11 dan Gambar 12 menunjukkan hasil percobaan adsorpsi gas karbon dioksida pada karbon aktif dan zeolite secara berturut-turut pada temperatur 303 K yang dilakukan di Departemen Teknik Kimia - UI. Garis pada gambar tersebut menunjukkan model OK dengan parameter yang sudah digeneralisasi dari hasil pada pengembangan model. Terlihat pada gambar bahwa meskipun model pada umumnya dapat merepresentasikan data dengan cukup baik pada tekanan tinggi, namun pada tekanan rendah terlihat ada penyimpangan yang cukup menyolok antara model dengan data percobaan. Hal ini kemungkinan disebabkan karena penggunaan indikator tekanan yang kurang begitu akurat.



Gambar 11. Adsorpsi CO₂ pada Dua Jenis Karbon Aktif, 303 K



Gambar 12. Adsorpsi CO₂ pada Zeolite, 303 K

5. Kesimpulan

1. Model OK monolayer cukup efektif untuk pemodelan adsorpsi gas di daerah superkritis.
2. Secara rata-rata, model OK dengan dua parameter dapat merepresentasikan data adsorpsi isothermal dengan deviasi sebesar 3.6% AAD.
3. Model OK tergeneralisasi dapat memperkirakan adsorpsi gas dengan ketepatan rata-rata 8% AAD.
4. Model OK tergeneralisasi dapat memperkirakan adsorpsi isothermal gas lain didasarkan dari data percobaan suatu gas pada temperatur tertentu.
5. Hasil data percobaan adsorpsi gas tekanan tinggi juga dapat direpresentasikan model dengan baik, namun data pada tekanan rendah menunjukkan ketidak-akuratan yang cukup significant.

Daftar Pustaka

- [1] Aranovich, G.L. dan Donohue, M.D., (1996), "Adsorption of Supercritical Fluids", *J. Colloid and Interface Sci.* 180, hal. 537-541.
- [2] Aranovich, G.L., Donohue, M.D., (1997), "Predictions of Multilayer Adsorption Using Lattice Theory", *J. Colloid and Interface Sci.* 189, hal. 101-108.
- [3] Aranovich, G.L., Hocker, T., Wu, D.W., Donohue, M.D., (1997), "Nonrandom Behavior in Multicomponent Lattice Mixture: Effects of Solute Size and Shape", *J. Chem. Phys.* 106 (24), hal. 10282-10291.
- [4] Aranovich, G.L., dan Donohue, M.D., (2001), "Surface Compression in Adsorption Systems", *Colloid and Surfaces A.*, 187-188, hal. 95-108.
- [5] Arri, L. E., dan Yee, D., (1992), "Modeling Coalbed Methane Production With Binary Gas Sorption", *SPE Paper 24363, presented at the SPE Rocky Mountain Regional Meeting*, Casper, Wyoming, May 18-21,.
- [6] Benard, P., dan Chahine, R., (1997), "Modelling of High-Pressure Adsorption Isotherms above the Critical Temperature on Microporous Adsorbents: Application to Methane", *Langmuir*, 13, hal. 808-813.
- [7] Benard, P., dan Chahine, R., (2001), "High-Pressure Adsorption Isotherms of Hydrogen", *Langmuir*, 13, hal. 808-813.
- [8] Do, D.D., (1998), *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London.

- [9] Dreisbach, F., Staudt, R., Keller, J.U., (1999), "High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and Their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon". *Adsorption*, 5, hal. 215-227.
- [10] Frère, M.G., dan De Weireld, G.F., (2002), "High-Pressure and High-Temperature Excess Adsorption Isotherms of N₂, CH₄, and C₃H₈ on Activated Carbon", *J. Chem. Eng. Data*, 47, hal. 823-829.
- [11] Hocker, T., Aranovich, G.L., Donohue, M.D., (1999) "Monolayer Adsorption for The Subcritical Lattice Gas and Partially Miscible Binary Mixture", *J. Colloid and Interface Sci*, 211, hal. 61-80.
- [12] Ono, S., dan Kondo, S., (1960). "Molecular Theory of Surface Tension in Liquids", in *Encyclopedia of Physics* (S. Flugge, Ed.), Vol. X., Springer-Verlag, Gottingen,
- [13] Reich, R., Ziegler, W.T., Rogers, K.A., (1980), "Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212-301 K and Pressures to 35 Atmospheres", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, hal. 336.
- [14] Sudibandriyo, M., Pan, Z., Fitzgerald, J. E., Robinson, Jr., R. L., Gasem, K. A. M., (2003), "Adsorption of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary Mixtures on Dry Activated Carbon at 318.2 K and Pressures to 13.6 Mpa", *Langmuir*, 19 (13), hal. 5323-5331.

PENGENDALIAN *CRUDE DISTILLATION UNIT* (CDU) DENGAN *MODEL PREDICTIVE CONTROL* (MPC)

Faris Aji, Herdyan Aswin, dan Renanto

Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses, Jurusan Teknik Kimia
Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Sukolilo-Surabaya

Email: herdyan_23@yahoo.co.id

Crude Distillation Unit (CDU) merupakan proses awal dari fraksinasi *crude oil*. Proses ini merupakan proses yang kompleks dimana banyak terjadi fluktuasi laju alir *crude oil* yang merupakan umpan dari unit tersebut. Hal ini menimbulkan gangguan pada kualitas produk akibat perubahan pada temperatur produk. Untuk itu perlu dilakukan pengendalian temperatur produk guna menjaga kualitas produk yang dihasilkan. Pengendalian ini melibatkan beberapa variabel yang dikendalikan, yaitu temperatur produk *light naphta*, temperatur produk *heavy naphta*, temperatur produk *kerosene*, temperatur produk *diesel*, dan temperatur produk *Atmospheric Gas Oil* (AGO). Variabel manipulasi yang digunakan untuk proses pengendalian ini adalah laju alir refluks, laju alir *steam heavy naphta*, laju alir *steam kerosene*, laju alir *steam diesel*, serta laju alir *steam* AGO. *Model Predictive Control* (MPC) merupakan metode pengendalian yang baik dan efisien untuk sistim yang melibatkan banyak variabel kontrol dan variabel manipulasi (Multi Input Multi Output / MIMO). Dengan penerapan sistim pengendalian ini maka temperatur produk dapat dijaga. Pada penelitian ini, dilakukan pengendalian temperatur produk CDU dengan menggunakan pengendali MPC. Dari pengendalian ini, dilihat respon pengendalian yang dihasilkan pada pemberian gangguan pada laju alir umpan untuk mencari parameter *tuning* yang memberikan kinerja pengendali yang terbaik. Kinerja pengendali terbaik ditetapkan berdasarkan metode IAE (Integral of The Absolute Value of The Error). Simulasi *steady state* dan *dynamic* dilakukan dengan menggunakan simulator HYSYS. Dari penelitian yang dilakukan diperoleh hasil bahwa penerapan pengendalian dengan MPC dapat mengendalikan *Crude Distillation Unit*. Parameter *tuning* pengendali MPC terbaik yang diperoleh adalah (Prediction Horizon) $P=100$; (Control Horizon) $M=10$; (Sample Time) $T=2$; $\Gamma_U/\Gamma_Y=0.8$.

Kata kunci : CDU, IAE, MPC, temperatur produk

PENDAHULUAN

Crude Distillation Unit (CDU) merupakan proses distilasi yang kompleks dimana terdapat multi input dan multi output. Input dari unit ini berupa umpan *crude oil*, *bottom steam*, dan *steam stripping*. Output dari unit ini memiliki 5 produk utama. Dimana produk utama tersebut diambil dari distilat dan side stripper. Penentuan kualitas produk tersebut berdasarkan temperatur yang berkaitan dengan *True Boiling Point* (TBP). (Irvin, 2007).

Pada CDU ini, umpan masuk berupa *crude oil* dimana laju alirnya berfluktuasi. Hal ini dapat mempengaruhi temperatur produk secara langsung. Oleh karena itu, diperlukan suatu sistim pengendalian untuk menjaga temperatur produk pada nilai yang diinginkan.

Model Predictive Control (MPC) merupakan suatu sistim pengendalian yang menggunakan

model untuk melakukan perhitungan kontrol dengan tujuan menentukan urutan dari pergerakan kontrol sehingga respon *controlled variable* yang terprediksi mendekat ke arah *set-point* yang optimum dengan cara yang benar. Kemampuan MPC ini dapat memberikan pengendalian yang lebih baik daripada pengendali konvensional. Pengendalian dengan MPC juga memungkinkan untuk dilakukan pengendalian sistim multivariabel dimana variabel-variabelnya saling terinteraksi. (Ogunnaike dan Ray, 1994) Sehingga sistim pengendalian dengan MPC ini sangat cocok untuk diterapkan pada sistim CDU.

SIMULASI *STEADY STATE*

Simulasi *Plant* dari pengolahan minyak bumi pada *Crude Distillation Unit* (CDU) ini

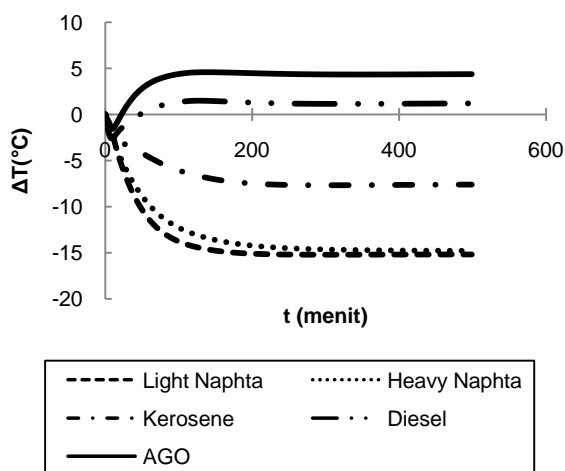
berdasarkan pada data simulasi *steady state* oleh Kaes (2000). Simulasi dilakukan dengan menggunakan *software* HYSYS 3.2. Pada simulasi ini dipakai model termodinamika Peng-Robinson mengacu bahwa proses yang dibuat dalam simulasi merupakan *petroleum processing* (Chen & Mathias, 2002).

Unit ini disimulasikan sebagai suatu kolom distilasi dengan 26 tray dengan feed pada tray ke 24. Diganakan sumber panas berupa injeksi steam. Kondensor yang dipakai berupa kondensor parsial dengan *water draw*. Alat pelengkap yang dipakai adalah 3 *pump around* dan 4 *side stripper*. Produk yang dihasilkan unit ini adalah 5 produk utama, yaitu *Light Naphta*, *Heavy Naphta*, *Kerosene*, *Diesel*, dan *Atmospheric Gas Oil (AGO)* serta produk samping berupa *Wet Gas*, *Water*, dan *Residue*.

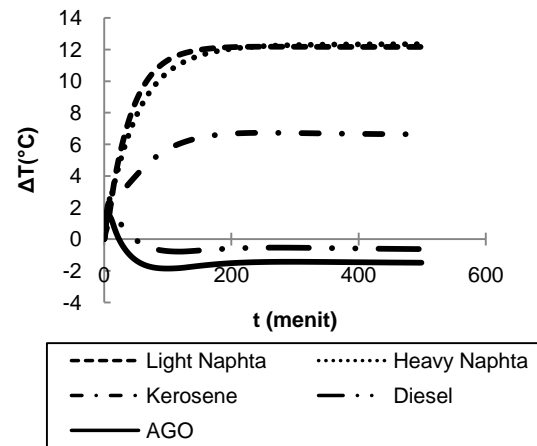
SIMULASI DYNAMIC

Untuk masuk ke simulasi *dynamic* diperlukan *sizing* atau pemasangan ukuran alat paa simulasi *steady state*. *Sizing* yang dilakukan antara lain pada kolom utama dan *side stripper* meliputi *tray spaing*, diameter, *weir height*, *weir length*, dan tekanan. Sedangkan pada *pump around cooler* dan *condenser* berupa volume. Selain itu dilakukan juga pengaturan *pressure-flow relation* dimana dipakai *fix flow rate* untuk input dan *fix pressure* untuk output.

Pada simulasi *dynamic* dilakukan pemberian *disturbance* yaitu perubahan laju alir umpan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap temperatur produk.



Gambar 1 Grafik open-loop response controlled variables pada perubahan laju alir umpan -5%



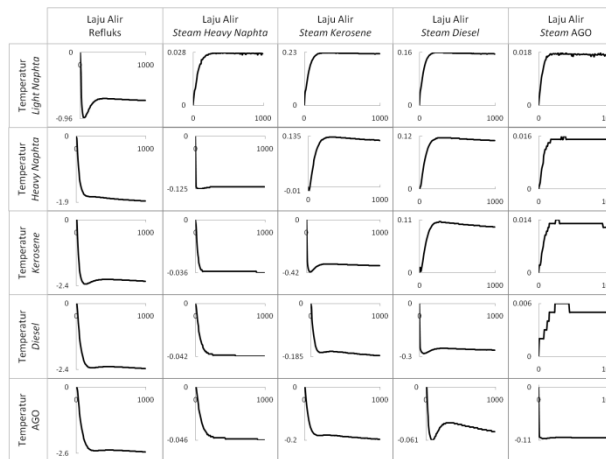
Gambar 2 Grafik open-loop response controlled variables pada perubahan laju alir umpan +5%

Dari grafik 1 dan 2 dapat diketahui bahwa adanya gangguan pada laju alir umpan memberikan perubahan pada temperatur produk. Ini secara langsung berpengaruh pada kualitas produk, dimana kualitas produk kolom distilasi minyak bumi sangat ditentukan oleh temperatur aliran *draw* produk. Oleh karena itu diperlukan adanya sistem pengendalian untuk mengendalikan temperatur produk kolom CDU untuk menjaga kualitas dari produk itu sendiri. Dalam menjaga temperatur produk kolom distilasi minyak bumi, *manipulated variable* yang paling berpengaruh adalah laju aliran *steam* pada setiap *side stripper* (Kaes, 2000). Selain itu juga aliran refluks untuk menjaga temperatur kolom secara keseluruhan.

MODEL PREDICTIVE CONTROL(MPC)

Pada penelitian ini, pengendali MPC digunakan untuk mengendalikan temperatur dari 5 produk utama (Sebagai *controlled variable / CV*), yaitu *Naphta*, *Heavy Naphta*, *Kerosene*, *Diesel*, dan *Atmospheric Gas Oil (AGO)* dengan menggunakan 5 *manipulated variable*, yaitu laju alir refluks, laju alir *steam heavy naphta*, laju alir *steam kerosene*, laju alir *steam diesel*, dan laju alir *steam AGO*. Sebagai model untuk pengendali ini digunakan *step response data* yang diperoleh dari *step test*. Tes ini dilakukan dengan memberikan gangguan berupa *input step* pada salah satu *manipulated variable* dengan menjaga konstan *manipulated variable* yang lain. Besar *input step* yang diberikan pada masing-masing *manipulated variable* adalah

sebesar 3% dari besar laju alir masing-masing aliran tersebut. Nilai ini diambil dengan pertimbangan bahwa pada perubahan 3%, respon yang diperoleh masih berada pada zona linier. Yang dimaksud zona linier di sini adalah zona dimana perubahan berupa *input* step positif dan negatif akan memberikan respon dengan nilai berupa pencerminan.



Gambar 3 Step Response Data

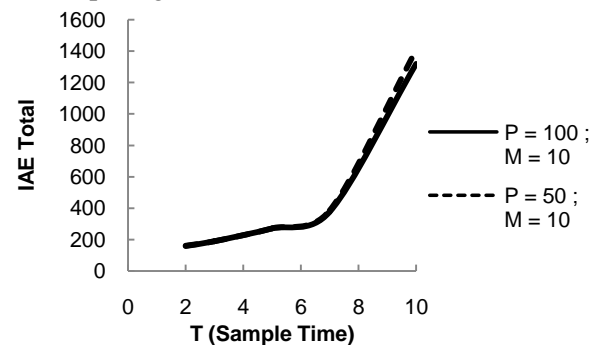
Pada MPC, selain model juga diperlukan adanya penentuan *tuning parameter* untuk melakukan pengendalian. Parameter *tuning* tersebut antara lain: *Sample Time*(T), *Prediction Horizon*(P), *Control Horizon* (M), dan *Weighting Function* (Gamma_U/Gamma_Y). Untuk memperoleh parameter *tuning* terbaik dilakukan variasi terhadap parameter-parameter tersebut guna mendapatkan hubungan masing-masing parameter dengan IAE total. IAE atau *Integral of The Absolute Value of The Error* merupakan metode untuk menunjukkan kinerja sistim pengendali dengan mengukur deviasi kumulatif variabel terkontrol dari *set point*-nya selama *transient response*. Dimana nilai IAE diperoleh berdasarkan persamaan:

$$IAE = \int_0^{\infty} |SP(t) - CV(t)| dt$$

Dimana yang dimaksud dengan IAE total adalah jumlah total dari kelima nilai IAE. Dengan IAE Total dihitung sampai dengan waktu 200 menit dengan pertimbangan bahwa pada waktu tersebut respon *controlled variable* sudah stabil dengan error di bawah 0.01. *Disturbance* yang diberikan adalah kenaikan laju alir umpam sebesar 5%.

Variasi Sample Time (T)

Sample time merupakan parameter yang menunjukkan selang waktu yang memisahkan satu pergerakan kontrol dengan pergerakan kontrol selanjutnya. Pengaruh dari parameter ini dapat dilihat pada gambar 4 berikut:

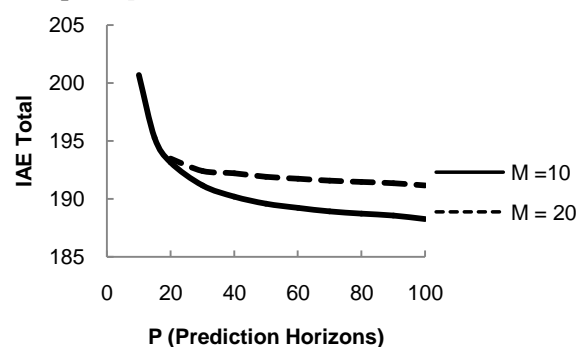


Gambar 4 Pengaruh *Sample Time* terhadap IAE total

Pemilihan *sample time* yang lebih kecil menurunkan nilai IAE total. Sebaliknya, peningkatan *sample time* menaikkan nilai IAE total. Sehingga pemilihan parameter *sample time* untuk memperoleh nilai IAE total yang kecil bisa dilakukan dengan memilih nilai *sample time* yang kecil. Akan tetapi pada nilai parameter *sample time* yang terlalu kecil, sistim menjadi tidak stabil dan menjauhi ke arah *set point*.

Variasi Prediction Horizon (P)

Prediction Horizon merupakan parameter yang menunjukkan seberapa banyak prediksi output yang akan dilakukan oleh pengendali MPC pada setiap *sample time*.



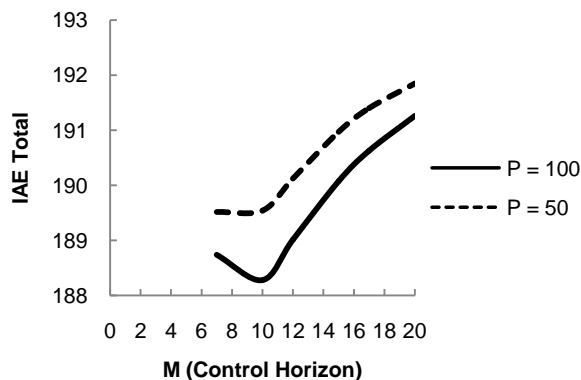
Gambar 5 Pengaruh *Prediction Horizon* terhadap IAE total

Pada variasi *prediction horizon*, pengaruh pemilihan *prediction horizon* berkebalikan dengan nilai IAE total. Dimana kenaikan *prediction horizon* akan menurunkan nilai IAE total. Pada simulator, nilai *prediction horizon*

dibatasi kurang dari atau sama dengan jumlah data dari *step response* (Step response Length) pada *range* 20 s.d. 100. Oleh karena itu dapat disimpulkan, untuk memperoleh IAE total minimum, dipakai parameter *prediction horizon* maksimum, yaitu 100.

Variasi Control Horizon (M)

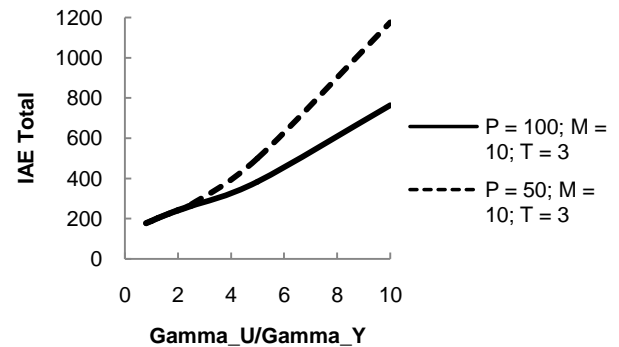
Control Horizon merupakan parameter pengendali MPC yang menunjukkan jumlah langkah control berkelanjutan yang dilakukan dan diprediksi dalam sebuah *sample time*. Kenaikan *control horizon* akan meningkatkan nilai IAE total. Pada simulator, besarnya *control horizon* dibatasi lebih kecil atau sama dengan *prediction horizon*.



Gambar 6 Pengaruh Control Horizon terhadap IAE total

Variasi Weighting Function (Gamma_U/Gamma_Y)

Weighting Function berhubungan dengan optimisasi untuk menghasilkan output *controller* setiap kontrol interval. Perubahan Γ_U/Γ_Y memberikan dampak pada besarnya IAE total yang dihasilkan. Dimana peningkatan nilai rasio parameter ini meningkatkan nilai IAE total. Rasio Γ_U/Γ_Y di bawah 0.8, mengakibatkan adanya osilasi pada *controlled variable* yang menjauhi nilai *set point*.



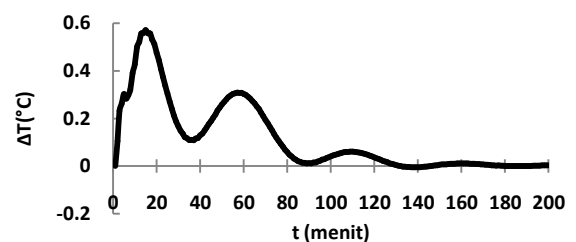
Gambar 7 Pengaruh Γ_U/Γ_Y terhadap IAE total

Dari pengaruh variasi parameter *tuning* yang diperoleh pada IAE total, diperoleh nilai parameter-parameter terbaik yang memberikan nilai IAE total yang minimal, yaitu:

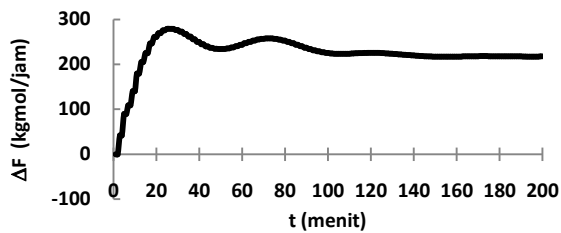
- P (Prediction Horizon) = 100
- M (Control Horizon) = 10
- T (Sample Time) = 2
- Γ_U/Γ_Y = 0.8

Dari nilai parameter *tuning* ini, dilakukan pengujian performa pengendali dengan melihat respon *controlled variable* pada pemberian *disturbance* pada laju alir umpan sebesar +5% dan -5%. Perhitungan nilai IAE dilakukan sampai *settling time* tercapai. Dimana dalam penelitian ini, *settling time* didefinisikan sebagai waktu yang dibutuhkan untuk mencapai nilai *error* sebesar 0.001.

Pada pemberian *disturbance* +5% laju alir umpan, pengendali MPC dapat mengendalikan sistim sehingga setiap *controlled variable* mampu mencapai nilai *set point*.

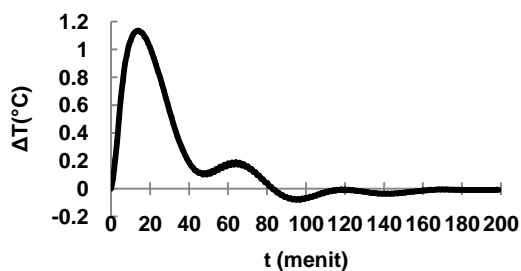


Gambar 8 Respon perubahan *controlled variable* temperatur *Light Naphta* pada perubahan laju alir umpan +5%

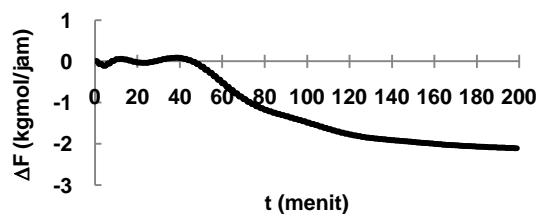


Gambar 9 Respon perubahan *manipulated variable* laju alir Refluks pada perubahan laju alir umpan +5%

Pada gambar 8 ditunjukkan bahwa MPC mampu mengendalikan temperatur *Light Naphta* kembali ke *set point*-nya pada *disturbance* +5% laju alir umpan tanpa adanya *offset*. *Settling time* yang diperlukan untuk mencapai *set point* adalah 179 menit. Dimana nilai IAE-nya sebesar 22.7275. Pada gambar 9 dapat dilihat respon perubahan laju alir refluks sebagai *manipulated variable* dari temperatur *Light Naphta*. Dapat diketahui untuk mengendalikan temperatur *Light Naphta* pada pemberian *disturbance* hingga mencapai *set point*-nya diperlukan penambahan laju alir refluks sebesar 218 kgmol/jam.



Gambar 10 Respon perubahan *controlled variable* temperatur *Heavy Naphta* pada perubahan laju alir umpan +5%

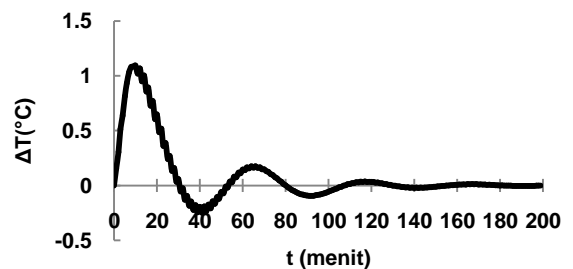


Gambar 11 Respon perubahan *manipulated variable* laju alir steam *Heavy Naphta* pada perubahan laju alir umpan +5%

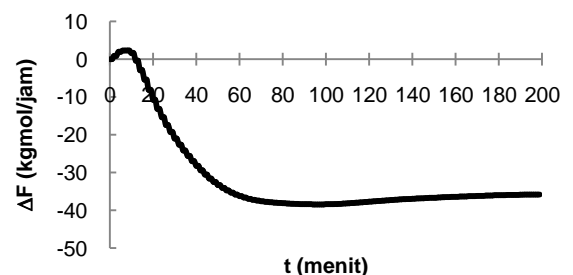
Pada gambar 10 ditunjukkan bahwa MPC mampu mengendalikan temperatur *Heavy Naphta* kembali ke *set point*-nya pada pemberian *disturbance* +5% laju alir umpan

tanpa adanya *offset*. *Settling time* yang diperlukan untuk mencapai *set point* adalah 171 menit. Dimana nilai IAE-nya sebesar 36.5165. Pada gambar 11 dapat dilihat respon perubahan laju alir *Heavy Naphta steam* sebagai *manipulated variable* dari temperatur *Heavy Naphta*. Dapat diketahui bahwa untuk mengendalikan temperatur *Heavy Naphta* pada pemberian *disturbance* hingga mencapai *set point*-nya diperlukan penurunan laju alir *Heavy Naphta steam* sebesar 2.043 kgmol/jam.

Pada gambar 12 ditunjukkan bahwa MPC mampu mengendalikan temperatur *Kerosene* kembali ke *set point*-nya pada pemberian *disturbance* +5% laju alir umpan tanpa adanya *offset*. *Settling time* yang diperlukan untuk mencapai *set point* adalah 180 menit. Dimana nilai IAE-nya sebesar 27.5555. Pada gambar 13 dapat dilihat respon perubahan laju alir *Kerosene steam* sebagai *manipulated variable* dari temperatur *Kerosene*. Dapat diketahui bahwa untuk mengendalikan temperatur *Kerosene* pada pemberian *disturbance* hingga mencapai *set point*-nya diperlukan penurunan laju alir *Kerosene steam* sebesar 35.997 kgmol/jam.



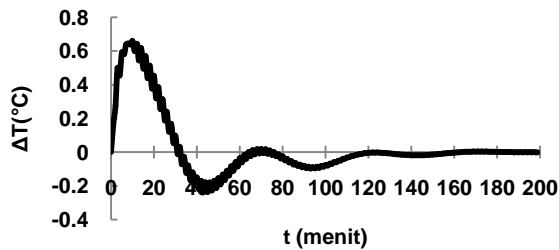
Gambar 12 Respon perubahan *controlled variable* temperatur *Kerosene* pada perubahan laju alir umpan +5%



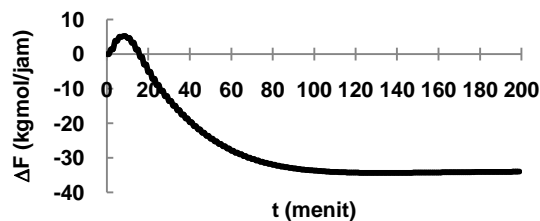
Gambar 13 Respon perubahan *manipulated variable* laju alir steam *Kerosene* pada perubahan laju alir umpan +5%

Pada gambar 14 ditunjukkan bahwa MPC mampu mengendalikan temperatur *Diesel* kembali ke *set point*-nya pada pemberian

disturbance +5% laju alir umpan tanpa adanya *offset*. *Settling time* yang diperlukan untuk mencapai *set point* adalah 180 menit. Dimana nilai IAE-nya sebesar 19.7055.

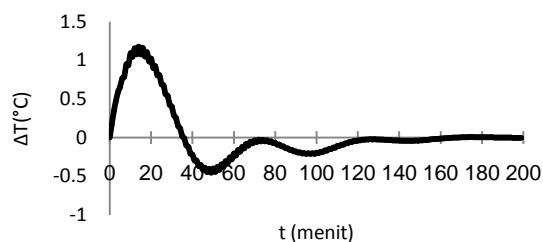


Gambar 14 Respon perubahan *controlled variable* temperatur Diesel pada perubahan laju alir umpan +5%

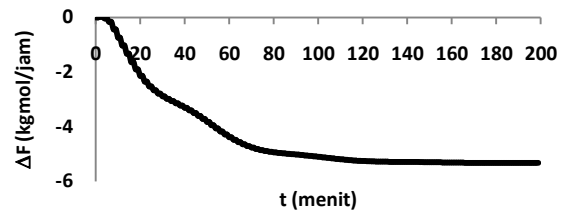


Gambar 15 Respon perubahan *manipulated variable* laju alir steam Diesel pada perubahan laju alir umpan +5%

Pada gambar 15 dapat dilihat respon perubahan laju alir Diesel steam sebagai *manipulated variable* dari temperatur Diesel. Dapat diketahui bahwa untuk mengendalikan temperatur Diesel pada pemberian *disturbance* hingga mencapai *set point*-nya diperlukan penurunan laju alir Diesel steam sebesar 34.128 kgmol/jam.



Gambar 16 Respon perubahan *controlled variable* temperatur AGO pada perubahan laju alir umpan +5%



Gambar 17 Respon perubahan *manipulated variable* laju alir steam AGO pada perubahan laju alir umpan +5%

Pada gambar 16 ditunjukkan bahwa MPC mampu mengendalikan temperatur AGO kembali ke *set point*-nya pada pemberian *disturbance* +5% laju alir umpan tanpa adanya *offset*. *Settling time* yang diperlukan untuk mencapai *set point* adalah 191 menit. Dimana nilai IAE-nya sebesar 41.4955. Pada gambar 17 dapat dilihat respon perubahan laju alir AGO steam sebagai *manipulated variable* dari temperatur AGO. Untuk mengendalikan temperatur AGO pada pemberian *disturbance* hingga mencapai *set point*-nya diperlukan penurunan laju alir AGO steam sebesar 5.322 kgmol/jam.

Nilai IAE Total yang diperoleh adalah sebesar 148.3711. Pada sistim ini, perubahan maksimum yang masih bisa dikendalikan tanpa adanya *offset* oleh pengendali MPC adalah sebesar +5.4% laju alir umpan. Dimana pada perubahan tersebut, salah satu *manipulated variable* telah mencapai batas minimum. Apabila pemberian *disturbance* ditingkatkan sampai kurang dari +10% laju alir umpan, maka sistim masih dapat dikendalikan dengan terdapat *offset* antara *controlled variable* dengan nilai *set point*. Pada *disturbance* lebih dari +10% laju alir umpan, dapat menimbulkan osilasi pada *controlled variable* dan cenderung menjauhi nilai *set point*. Hal ini yang dihindari dalam suatu sistim pengendalian.

Pada pemberian *disturbance* -5% laju alir umpan, pengendali MPC dapat mengendalikan sistim sehingga setiap *controlled variable* mampu mencapai nilai *set point*. Pada kondisi ini, Nilai IAE Total yang diperoleh adalah sebesar 165.7625. Pada sistim ini, perubahan maksimum yang masih bisa dikendalikan tanpa adanya *offset* oleh pengendali MPC adalah sebesar -6.5% laju alir umpan. Dimana pada perubahan tersebut, salah satu *manipulated variable* telah mencapai batas maksimum. Apabila pemberian *disturbance* ditingkatkan sampai maka sistim masih dapat dikendalikan

dengan terdapat *offset* pada nilai *controlled variable*.

KESIMPULAN

Pengendalian dengan MPC dapat diterapkan pada sistem CDU dengan baik. Dimana penentuan parameter *tuning* sangat mempengaruhi performa dari sistem pengendali ini. Semakin besar *sample time*, *control horizon*, maupun rasio *weighting function* akan menurunkan performa MPC, sedangkan peningkatan nilai *prediction horizon* akan menaikkan performa MPC. Parameter terbaik yang diperoleh untuk sistem CDU ini antara lain:

- P (Prediction Horizon) = 100
- M (Control Horizon) = 10
- T (Sample Time) = 2
- Gamma_U/Gamma_Y = 0.8

Dengan nilai IAE total pada pemberian *disturbance* +5% laju alir umpan sebesar 148.3711 dan pada pemberian *disturbance* -5% laju alir umpan nilai IAE-totalnya sebesar 165.7625.

DAFTAR NOTASI

IAE	<i>Integral of Absolute value of the Error</i>
M	<i>Control horizon</i>
P	<i>Prediction horizon</i>
T	<i>Sample Time</i>
CV	<i>Controlled Variable</i>
SP	<i>Set Point</i>
Gamma_U/Gamma_Y	<i>Weighting Function</i>

DAFTAR PUSTAKA

Budhiarto, A.. 2009. *Buku Pintar Migas Indonesia*.

Chen, C.C. dan P.M. Mathias. 2002. *Applied Thermodynamics for Process Modelling*, *AIChE Journal* vol. 48 no. 2 hal. 194-200. Cambridge, MA.: Aspen Technology Inc.

HYSYS 2004.2 Documentation. 2005. Aspen Technology Inc. Ten Canal Park Cambridge, MA 02141-2201, USA.

Irvin, Z.. 2007. *Simulasi Pengendali Advanced Process Control pada Main Distillation Pertamina UP V Balikpapan Menggunakan Program HYSYS*, Tesis S-2, ITS, Surabaya.

Juwari. 2004. *Inferential Control of Product Composition in a Distillation Column*, Tesis S-2, Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia.

Kaes, G.L. 2000. *Refinery Process Modelling*. Georgia.: The Athens Printing Company.

Nasution, A.A. dan A. Santoso. 2008. *Strategi Tuning Unconstrained Model Predictive Control untuk Multivariabel Proses (2X2 FOTPDT) dengan Memperhatikan Interaksi Proses*, Skripsi S-1, ITS, Surabaya.

Ogunnaike, B.A. dan W.H. Ray. 1994. *Process Dynamics, Modelling, and Control*. New York: Oxford University Press.

Riadi, Irvan dan A. Pratama. 2008. *Pengendalian Steam Boiler dengan Sistem Multi-Input Multi-Output (MIMO) Model Predictive Control (MPC)*, Skripsi S-1, ITS, Surabaya.

Seborg, D.E., T.F. Edgar, dan D.A. Mellichamp. 2004. *Process Dynamics and Control*. USA: John Wiley and Sons, Inc.

PENGENDALIAN TEMPERATUR OUTLET *HOT STREAM* PADA *COOLING WATER NETWORK (CWN)* DENGAN *MODEL PREDICTIVE CONTROL (MPC)*

Resti Afiadinie, Irna Herawati, Renanto

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS Surabaya
Sukolilo - Surabaya 60111 Telp : 031 594 6240 Fax : 031 5999 282

Abstrak

Cooling water network (CWN) merupakan metode yang umum digunakan di dunia industri untuk meningkatkan efisiensi air pendingin sehingga mampu meminimalkan polusi panas (*thermal pollution*). Berbagai konfigurasi desain *cooling water network (CWN)* telah dikembangkan agar mampu mencapai kondisi optimum. Namun dalam aplikasinya, kondisi optimum *hot stream* yang didinginkan oleh *cooling water network (CWN)* sulit tercapai. Hal ini disebabkan oleh berbagai variabel yang mempengaruhinya. Oleh karena itu, diperlukan sistem pengendali suhu outlet *hot stream* dengan memanipulasi beberapa variabel seperti flowrate air pendingin untuk mendukung desain *cooling water network (CWN)* agar mampu mencapai kondisi optimum.

Penelitian ini dilakukan untuk mengendalikan *cooling water network (CWN)* dengan menggunakan *Model Predictive Control (MPC)* sebagai alat pengendalinya. Pemilihan alat pengendali ini didasarkan pada berbagai kelebihanannya jika dibandingkan dengan alat pengendali yang lain. Simulasi sistem pengendalian dilakukan dengan menggunakan *software Hysys*.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka diperoleh parameter *model predictive control (MPC)* sebagai pengendali temperatur outlet *hot stream* pada *cooling water network (CWN)* dengan performa terbaik adalah *prediction horizon (P)* 100 dan *control horizon (M)* 5 dengan IAE pada T1 sebesar 609,633, T2 sebesar 486,402 dan T3 sebesar 486,402.

Kata kunci : *Cooling Water Network (CWN)*, *Hysys*, *Model Predictive Control (MPC)*

Abstract

Cooling water network (CWN) is the common method that used in industry to increase the efficiency of cooling water for minimizing thermal pollution. Variety design's configurations of cooling water network have been developed in order to reach the optimum condition. But in application, the reaching optimum condition of hot stream's temperature is difficult. Because there are many variables that influence cooling water network. Therefore we need the controlling system of hot temperature by manipulating some variables such as water flow rate to support the design of cooling water network in reaching the optimum condition.

The aim of this research is to control outlet hot stream temperature of cooling water network by using *Model Predictive Control (MPC)* as the controller. Disturbance of this process is flow rate of process fluid by increasing 10%. *Model Predictive Control* is chosen because it is better than other controllers. This system is simulated by using *Hysys software*.

Based on the research which has done, the best *model predictive control's* parameter are *prediction horizon (P)* 100 and *control horizon (M)* 5 with IAE for T1 is 609,633, T2 is 486,402 and T3 is 486,402.

Keywords : *Cooling Water Network (CWN)*, *Hysys*, *Model Predictive Control (MPC)*

1. Pendahuluan

Seiring dengan perkembangan dunia industri yang menimbulkan berbagai dampak baik positif maupun negatif. Pencemaran lingkungan menjadi salah satu hal yang dipertimbangkan. Pemerintah mengeluarkan berbagai kebijakan yang bersifat mengikat suatu industri. Hal tersebut akan memaksa kalangan industri melakukan pengolahan limbah industri sampai memenuhi ambang batas lingkungan yang ditetapkan.

Salah satu limbah yang umum disebabkan oleh adanya industri adalah limbah panas (*waste heat*) yang akan berimbas pada polusi panas (*thermal pollution*). Fenomena ini terjadi akibat penggunaan air sebagai pendingin dalam suatu industri sehingga air mengalami kenaikan suhu sampai melebihi kondisi normalnya yang akan menyebabkan kerugian bagi kehidupan perairan (Hart, John BA, 2008). Adanya limbah panas ini tentunya juga akan meningkatkan biaya pengolahan agar tidak lagi menyebabkan pencemaran lingkungan. Oleh karena itu, berbagai metode telah dikembangkan untuk meminimalkan polusi panas tersebut.

Metode yang umum digunakan dalam dunia industri untuk meningkatkan efisiensi air pendingin adalah melakukan sirkulasi air pendingin (*re-circulating cooling water system*) dengan komponen utama berupa pendingin (*cooling tower*), jaringan air pendingin (*cooling water network*), dan arus aliran dari sistem sirkulasi air pendingin itu sendiri. Berbagai konfigurasi *cooling water network* seperti seri, paralel, dan seri-paralel telah dikembangkan untuk mencapai kondisi yang optimum (Kim J-K dan Smith, 2001).

Namun dalam pengoperasiannya, pencapaian kondisi *hot stream* yang diinginkan *cooling water network* sampai sesuai dengan target cukup sulit dicapai akibat adanya berbagai variabel yang mempengaruhinya. Hal ini tentunya akan menimbulkan berbagai akibat yang mengganggu proses dalam suatu industri. Oleh karena itu diperlukan sistem pengendali suhu *outlet hot stream* pada *cooling water network* dengan memanipulasi beberapa variabel seperti *flowrate* air pendingin untuk mendukung desain *cooling water network* agar mampu mencapai kondisi optimum.

Salah satu alat pengendali yang telah berkembang pesat adalah *Model Predictive Control (MPC)*. Hal ini disebabkan oleh berbagai kelebihan yang dimiliki, antara lain :

- Dapat menangani masalah pengendalian multi variable dengan baik

- Dapat memperkirakan berbagai batasan saat aktualisasi model
- Dapat menjalankan operasi lebih dekat dengan *constraint* jika dibandingkan dengan alat pengendali yang lain sehingga operasi akan berlangsung pada kondisi yang lebih menguntungkan (Maciejowski, 2002)

Berdasarkan beberapa kelebihan tersebut, maka *MPC* diharapkan dapat digunakan sebagai alat pengendali temperatur *outlet hot stream* pada *cooling water network*.

2. Teori Dasar

II.1 Cooling Water Network

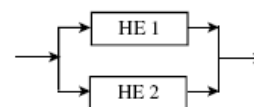
Sebagian besar industri membutuhkan *external heat sink* untuk pembuangan panas dan pengendalian temperatur. Pembuangan limbah panas harus diminimalisasi semaksimal mungkin. Proses harus memberikan prioritas untuk *recovery* limbah panas. Jika terdapat limbah panas pada suhu yang cukup tinggi maka sisa panas tersebut harus dimanfaatkan sebelum dibuang ke lingkungan. Air biasa digunakan sebagai pendingin dalam suatu sistem yang tergabung di dalam *cooling water network*.

Ketika penggunaan air dibatasi atau kebijakan lingkungan membatasi pembuangan air panas ke sungai, danau, dan laut maka pabrik harus meresirkulasikan *cooling water system*. Resirkulasi *cooling water system* sejauh ini merupakan metode yang paling umum digunakan untuk meminimalisasi panas yang terbuang ke lingkungan.

II.2 Konfigurasi Cooling Water Network

Peningkatan performa dari menara pendingin dapat dilakukan dengan meminimalkan *flowrate* dari aliran *inlet*. Hal tersebut tergantung pada kondisi sistem jaringan air. Oleh karena itu dibutuhkan suatu perhatian khusus untuk mengoptimalkan sistem jaringan air terutama dalam hal konfigurasi pendingin yang terdapat dalam jaringan air pendingin tersebut. Adapun konfigurasi yang umum digunakan dalam perancangan jaringan air pendingin (*cooling water network*), sebagai berikut :

1. Konfigurasi Paralel

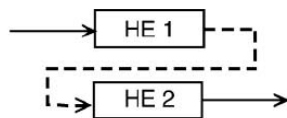


Gambar 2.1

Konfigurasi Paralel *Cooling Water Network*

Pada konfigurasi paralel ini, air pendingin untuk masing-masing *heat exchanger* disuplai secara langsung dari menara pendingin. Desain jaringan air pendingin dengan konfigurasi paralel ini dapat memaksimalkan *flowrate* air pendingin *return* dan meminimumkan temperatur air pendingin *return*.

2. Konfigurasi Seri

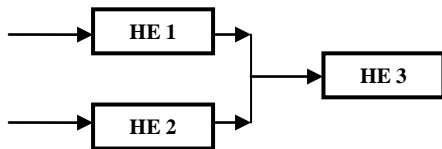


Gambar 2.2

Konfigurasi Seri *Cooling Water Network*

Pada konfigurasi seri ini terjadi *reuse* air pendingin yaitu air pendingin yang keluar dari HE 1 digunakan kembali sebagai media pendingin pada HE 2. Desain jaringan air pendingin dengan konfigurasi paralel ini dapat meminimalkan *flowrate* air pendingin *return* dan memaksimalkan temperatur air pendingin *return*.

3. Konfigurasi Seri-Paralel



Gambar 2.3

Konfigurasi Seri-Paralel *Cooling Water Network*

Konfigurasi pendingin secara seri-paralel mengakibatkan beberapa hal sebagai berikut :

- Meningkatkan efisiensi menara pendingin karena dapat meminimalkan laju dan meningkatkan suhu air pendingin *return*.
- Tidak menurunkan performa dari *heat exchanger* secara signifikan
- Tidak meningkatkan *pressure drop* secara signifikan.

Selanjutnya diperlukan suatu permodelan dari *cooling water network* agar kita dapat mengendalikan temperatur keluar. Berdasarkan permodelan tersebut maka kita dapat mengendalikan *cooling water network* sehingga temperatur proses dapat dikontrol dengan mengubah-ubah *flowrate* air pendingin secara otomatis. Pada penelitian ini alat pengendali yang akan digunakan adalah *Model Predictive Control* (MPC) dengan metode *Integral of The Absolute Value of The Error* (IAE).

II.3 Macam – Macam Controller

Sistem pengendali (*controller*) adalah elemen aktif dalam sistem pengendalian yang menerima informasi dari pengukuran dan membuat tindakan yang sesuai untuk mengatur harga *manipulated variable*. Pengaturan *manipulated variable* sangat bergantung pada *control law* yang diterapkan secara otomatis pada *controller*. Beberapa *control law* yang umum diterapkan pada sistem pengendalian:

1. *Proportional Controller* (*P-controller*)
dimana nilai *output* dari *P-controller* akan sebanding terhadap *error*.

$$c'(t) = K_c \cdot \epsilon(t) + c_s$$

2. *Proportional-Integral Controller* (*PI-controller*)
Dimana nilai *output* dari *PI-controller* akan sebanding terhadap *error* ditambah suatu faktor dikali nilai integrasi *error* sebagai fungsi waktu.

$$c'(t) = K_c \cdot \epsilon(t) + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t \epsilon(t) \cdot dt + c_s$$

3. *Proportional-Integral-Derivative Controller* (*PID-Controller*)

Dimana nilai *output* dari *PID-controller* akan ditentukan oleh konstanta yang menghubungkan kesebandingan *error* terhadap *output* ditambah suatu faktor dikali nilai integrasi *error* sebagai fungsi waktu lalu ditambah suatu faktor dikali nilai diferensial (*gradien/slope*) *error* sebagai fungsi waktu.

$$c'(t) = K_c \cdot \epsilon(t) + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t \epsilon(t) \cdot dt + K_c \cdot \tau_D \cdot \frac{\epsilon}{dt} + c_s$$

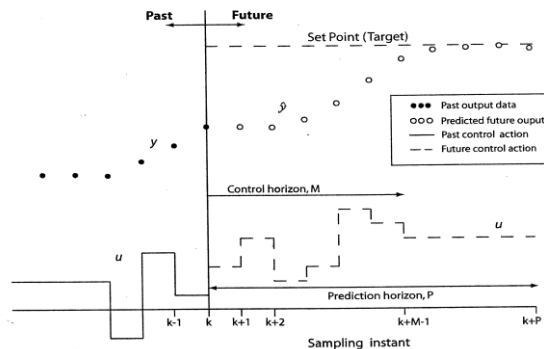
(Seborg dkk, 2004)

II.4 Model Predictive Control (MPC)

II.4.1 Pengenalan Model Predictive Control (MPC)
Model Predictive Control (MPC) adalah suatu teknik kontrol tingkat lanjut untuk masalah pengendalian multivariabel yang sulit. Konsep dasar MPC adalah apabila kita ingin mengendalikan proses dengan berbagai macam input dan output terdapat suatu model dinamis yang akurat untuk proses tersebut. Kita dapat menggunakan model tersebut dan hasil pengukuran saat ini untuk memprediksi nilai pada output. Perubahan yang sesuai pada variabel input dapat dihitung berdasarkan prediksi dan hasil pengukuran tersebut.

Kontrol prediktif merupakan jenis pengontrol yang didisain berdasarkan model suatu proses. Model tersebut digunakan untuk menghitung suatu set prediksi keluaran proses. Berdasarkan set prediksi tersebut, sinyal kontrol yang akan diberikan ke proses dihitung dengan melakukan minimalisasi suatu fungsi harga sehingga selisih antara set

prediksi keluaran proses tersebut dengan set masukan referensi yang minimal.



Gambar 2.4
Konsep Model Predictive Control

Gambar 2.5 menunjukkan bahwa model dari proses dihitung berdasarkan prediksi dari kurva lintasan variabel yang dikontrol.

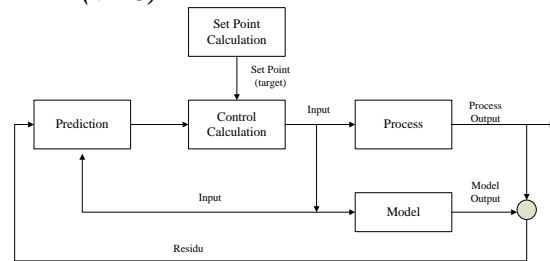
Pada nilai sampel saat ini, disimbolkan dengan k , strategi MPC akan menghitung sebuah set dari nilai M dari *input* $\{u(k+i-1), i=1,2,3,\dots,M\}$. Set tersebut terdiri *input* saat t ini $u(k)$ dan $M-1$ *input* yang akan datang. *Input* akan dijaga konstan setelah kontrol M bergerak. *Input* akan dihitung sehingga sebuah set dari *output* terprediksi $\{\hat{y}(k+i), i=1,2,\dots,P\}$ mencapai *set-point* dengan cara yang optimum. Nilai dari prediksi P akan berdasarkan *prediction horizon*, sementara nilai dari pergerakan kontrol M disebut *control horizon*. (Seborg, dkk, 2004)

Setelah mengkoreksi ketidaksesuaian antara nilai yang diprediksi dan nilai sebenarnya dari variabel yang dikontrol, selanjutnya prediksi variabel yang dikontrol akan dikurangi dengan lintasan prediksi setpoint untuk menghasilkan vektor *error* yang merupakan *input* dari algoritma kontrol dalam mengeluarkan sinyal kontrol (*manipulated variabel*). Selanjutnya, sinyal kontrol inilah yang digunakan untuk mengatur aksi pada aktuator (*control valve* atau motor) agar nilai aktual proses dapat menjejaki *set point* yang diinginkan.

Adapun keuntungan MPC adalah sebagai berikut :

1. Model proses akan meliputi interaksi dinamis dan statis antara variabel input, output, dan gangguan
2. Batasan pada *input* dan *output* diperlakukan dengan cara yang sistematis
3. Kalkulasi kontrol bisa dikoordinasikan dengan nilai set point yang optimum
4. Model prediksi yang akurat mampu memberikan peringatan awal pada potensi masalah

II.4.2 Prinsip Kerja Model Predictive Control (MPC)



Gambar 2.5
Blok Diagram Model Predictive Control

Model proses digunakan untuk memprediksi nilai dari *variable output*. Residual merupakan perbedaan antara nilai *output* aktual dan hasil prediksi yang akan dikirim sebagai sinyal umpan balik ke blok prediksi. Blok prediksi digunakan untuk menghitung dua jenis perhitungan MPC yaitu perhitungan *set-point* dan perhitungan yang akan dilakukan pada setiap sampel.

Set-point untuk perhitungan kontrol disebut target. Perhitungan kontrol dilakukan berdasarkan hasil pengukuran sekarang dan nilai prediksi dari *output*. Prediksi didapat dari model dinamis, biasanya model linear empiris seperti *step response* untuk multivariable atau fungsi transfer.

Tujuan dari perhitungan kontrol MPC yaitu untuk menentukan urutan dari pergerakan kontrol (yang memanipulasi perubahan *input*) sehingga respon yang terprediksi mendekati ke arah *set-point* yang optimum dengan cara yang benar. (Seborg dkk,2004)

II.5 Kriteria Unjuk Kerja Sistem Loop Tertutup

Fungsi dari suatu sistem pengendali adalah untuk meyakinkan bahwa sistem dengan pengendali (*closed loop system*) memiliki karakteristik respon *steady state* dan dinamika yang diinginkan. Secara ideal, diinginkan suatu sistem dengan pengendali yang memiliki kriteria unjuk kerja sebagai berikut:

1. Sistem dengan pengendali harus stabil
2. Pengaruh dari gangguan harus ditekan serendah mungkin
3. Diperoleh respon yang cepat dan halus terhadap perubahan *set point*
4. *Steady state offset* dapat dieliminasi
5. Aksi pengendali yang berlebihan harus dihindari
6. Sistem pengendali bersifat *robust*, yaitu tidak peka terhadap perubahan-perubahan kondisi operasi maupun terhadap kesalahan-kesalahan asumsi model proses (Seborg dkk, 2004).

Unjuk kerja sistem pengendalian dapat didefinisikan sebagai kemampuan suatu sistem pengendalian

untuk mencapai respon dinamika yang diinginkan dengan indikasi ukuran-ukuran unjuk kerja sistem pengendalian pada jangkauan kondisi operasi yang diharapkan.

Terdapat beberapa ukuran unjuk kerja sistem *loop* tertutup antara lain *integral error (IAE, ISE, dan ITAE)*, *decay ratio*, dan *rinse time*. Ada dua hal tambahan yang perlu dicapai agar unjuk kerja sistem lup dapat diterima. Pertama *offset steady state* dari variabel yang dikendalikan harus sama dengan nol apabila terjadi perubahan input yang berupa *step*. Kedua, kestabilan sistem pengendali sehingga parameter pengendali perlu ditentukan melalui tuning pengendali untuk memberikan respon sistem yang stabil dalam jangkauan kondisi operasi tertentu. *Offset* adalah perbedaan antara nilai akhir, *steady state* dari *set point* dan variabel terkontrol. Dalam banyak kasus, *zero steady state offset* diinginkan, karena sistem pengendalian dapat mencapai nilai yang diinginkan paling tidak setelah dalam jangka waktu yang lama.

Rise Time adalah waktu dari tahap perubahan dalam *set point* sampai variabel terkontrol pertama mencapai *set point* baru. *Rise time* yang pendek biasanya yang diinginkan.

Integral Error Measures ini mengindikasikan deviasi kumulatif variabel terkontrol dari *set pointnya* selama *transient respons*.

Beberapa ukuran yang digunakan adalah sebagai berikut :

- o *Integral of the absolute value of error (IAE)*

$$IAE = \int_0^{\infty} |SP(t) - CV(t)| dt$$

- o *Integral of the squared error (ISE)*

$$ISE = \int_0^{\infty} [SP(t) - CV(t)]^2 dt$$

- o *Integral of the time weighted absolute error (ITAE)*

$$ITAE = \int_0^{\infty} t |SP(t) - CV(t)| dt$$

Metode IAE adalah nilai yang mudah untuk menganalisa secara visual, karena metode tersebut adalah jumlah area di atas dan di bawah *set point*. Hal ini merupakan ukuran kinerja pengendalian yang memadai jika efek kinerja pada pengendalian adalah linier dengan derajat deviasi. Secara umum metode ITAE yang paling banyak disukai karena metode ini biasanya menghasilkan *control setting* yang paling konservatif. Sebaliknya metode ISE merupakan metode yang sangat agresif. Kriteria IAE cenderung mendapatkan *control setting* yang berada diantara ITAE dan ISE *setting criteria*. Berdasarkan pada

pertimbangan-pertimbangan di atas penelitian ini menggunakan metode IAE.

Decay Ratio (B/A) adalah rasio sekitar puncak di dalam sebuah respon *underdamped controlled variable response*. Biasanya perilaku periodik dengan *amplitude* yang besar dihindari dalam variabel proses. *Decay ratio* kecil biasanya diinginkan dan *overdamped response* kadang juga diinginkan.

Periodic Osilation (P) adalah waktu antara dua puncak tertinggi atau dua lembah terendah dari respon.

Settling Time adalah waktu yang digunakan sistem untuk mencapai nilai konstan yang mendekati . Biasanya $\pm 5\%$ dari nilai *finalnya*.

Manipulated Variabel Overshoot adalah jumlah maksimum yang variabel termanipulasi melebihi nilai *final steady statenya* dan biasanya dinyatakan sebagai persen perubahan di dalam variabel termanipulasi dari nilai awalnya sampai *final*.

3. Metodologi

III.1 Pengumpulan dan Pengolahan Data

Beberapa data yang dibutuhkan untuk pelaksanaan penelitian ini meliputi,

- a. *Process Flow Diagram (PFD)* sistem *Cooling Water Network (CWN)*
- b. Data fisika dan kimia *fluida process* dan air sebagai pendingin
- c. Data desain *Cooling Water Network*

III.2 Simulasi Steady State

Simulasi *steady state* merupakan langkah awal yang dilakukan sebelum melakukan simulasi pengendalian dengan menggunakan *software hysys*. Beberapa data seperti kondisi dan komponen stream diperlukan untuk diinputkan ke dalam *software hysys*. Selanjutnya dilakukan validasi untuk mengetahui apakah model simulasi sudah mewakili kondisi sebenarnya di lapangan.

III.3 Simulasi Dynamic Mode

Simulasi *dynamic mode* merupakan salah satu tahapan yang harus dilakukan dalam simulasi pengendalian *software hysys*. Simulasi ini telah memperhitungkan waktu sehingga proses sesuai yang terjadi di lapangan, dapat berubah secara fluktuatif apabila terjadi gangguan.

III.4 Step Response Test

Step response test merupakan salah satu langkah yang dilakukan untuk melakukan simulasi pengendalian dengan menggunakan *Model*

Predictive Control. Data *step response test* merupakan model yang digunakan pengendali untuk dapat merespon apabila terjadi gangguan dalam sistem. Hal ini dilakukan dengan memberikan gangguan pada *manipulated variable* dan mengamati *control variable*.

Namun untuk meminimalisasi error akibat pendekatan fungsi transfer dari data *step test* maka dalam simulasi ini, input model ke dalam *Model Predictive Control* adalah data *step test*. Hasil *step response test* ini akan dimasukkan ke dalam MPC pada *Hysys 3.2* sebagai model dengan mengikuti format yang telah ditetapkan oleh *Hysys*.

III.5 Model Predictive Control

Model Predictive Control merupakan salah satu *controller* yang dapat disimulasikan dalam *software Hysys*. Permodelan yang diinputkan dalam *software Hysys* untuk melakukan simulasi pengendalian dengan *Model Predictive Control* dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu dengan memasukkan data *step test* atau data konstanta fungsi transfer. Apabila dimasukkan data *step test*, maka *software Hysys* akan mendekatinya dengan fungsi transfer *first order plus time delay*.

$$G(s) = \frac{K e^{-\theta s}}{\tau s + 1}$$

$$\frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{K e^{-\frac{\theta}{\tau}}}{\tau s + 1}$$

Apabila dilakukan inverse tanpa adanya *time delay* ($\theta = 0$), maka diperoleh sebagai berikut,

$$y(t) = KM(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

III.6 Tuning Parameter dan Pengujian

Tuning parameter merupakan langkah terakhir yang akan dilakukan dalam simulasi pengendalian dengan *Model Predictive Control*. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan parameter pengendali yang tepat untuk mengendalikan suatu sistem sehingga *control variable* dapat mencapai *setpoint*. Hasil simulasi ini selanjutnya dievaluasi dengan metode *Integral Absolute Error (IAE)* untuk mendapatkan nilai yang paling optimum.

4. Hasil dan Pembahasan

IV.1 Simulasi Steady State

Penelitian pengendalian *cooling water network (CWN)* ini dilakukan dengan menggunakan *software Hysys*. Simulasi *steady state* ini merupakan langkah awal untuk melakukan simulasi pengendalian. Dalam simulasi *steady state* ini juga dilakukan pemilihan

fluid package dengan tujuan untuk mendapatkan model simulasi yang sesuai dengan kondisi sebenarnya. Berbagai *fluid package* disediakan dalam *software Hysys* antara lain Margules, NRTL, UNIQUAC, Peng-Robinson, Grayston Streed, SRK, dan PRSV. Simulasi *cooling water network (CWN)* ini menggunakan model termodinamika Peng-Robinson karena sistem yang digunakan dalam penelitian ini merupakan salah satu bagian dalam *petroleum processing (Chen and Mathias, 2002)*. Setelah dilakukan simulasi dalam kondisi *steady state*, maka dilakukan validasi untuk mengukur kesesuaian simulasi yang dilakukan dengan proses yang terjadi di lapangan. Validasi dilakukan dengan membandingkan temperatur outlet (T_{out}) air pendingin setiap *heat exchanger* hasil simulasi dengan data desain. Adapun hasil yang diperoleh sebagai berikut,

Tabel 3.1
Data Validasi Simulasi *Steady State*

Alat	Temperatur Desain (°C)	Temperatur Simulasi (°C)	Error (%)
HE-1	46	45,73	0,58
HE-2	46	45,73	0,58
HE-3	46	45,73	0,58

Seperti terlihat pada tabel di atas, simulasi menunjukkan hasil yang tidak terlalu jauh dengan data lapangan yaitu dengan error 0,58%. Hal ini menunjukkan bahwa simulasi *steady state* telah dapat mewakili proses sebenarnya yang terjadi di lapangan.

IV.2 Simulasi Dynamic Mode

Simulasi *dynamic mode* merupakan langkah awal yang harus dilakukan sebelum mengendalikan suatu variabel pada sistem dengan menggunakan *software Hysys*. Hal ini diawali dengan menginputkan data ukuran alat ke dalam *software Hysys* atau dikenal dengan istilah *sizing* sebagai syarat perubahan ke *dynamic mode*.

Setelah dilakukan simulasi dalam kondisi *dynamic*, maka dilakukan validasi untuk mengetahui kesesuaian antara simulasi dengan *software Hysys* dengan proses yang terjadi di lapangan. Dalam simulasi ini, validasi yang dilakukan adalah dengan membandingkan temperatur outlet (T_{out}) fluida proses setiap *heat exchanger* hasil simulasi dengan data desain. Adapun hasil yang diperoleh sebagai berikut,

Tabel 3.2
Data Validasi Simulasi *Dynamic Mode*

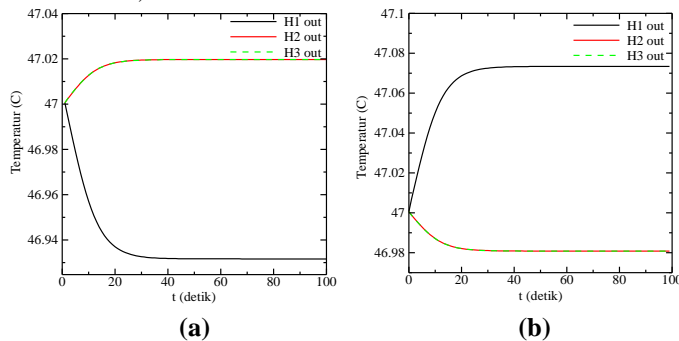
Alat	Temperatur Desain (°C)	Temperatur Simulasi (°C)	Error (%)
HE-1	47	47,006	0,013
HE-2	47	47,006	0,013
HE-3	47	47,006	0,013

Berdasarkan simulasi yang dilakukan dapat diketahui bahwa hasil simulasi seperti terlihat di atas menunjukkan data yang tidak terlalu jauh dengan data lapangan, yaitu dengan error 0,609%. Hal ini dapat menyatakan bahwa simulasi telah dapat mewakili proses yang terjadi di lapangan.

IV.3 Step Response Test

Hasil *step response test* merupakan metode untuk mendapatkan model yang dipakai dalam sistem pengendalian dengan *Model Predictive Control (MPC)*. *Step response test* dilakukan dengan memberikan gangguan pada salah satu *flowrate cooling water* sebagai *manipulated variable* dengan menjaga *manipulated variable* yang lain dan mengamati respon temperatur *outlet hot stream* sebagai *control variable*.

Step response test dalam penelitian ini dilakukan dengan melakukan perubahan pada masing-masing *flowrate cooling water* sebagai *manipulated variable* sebesar +10% dan -10%. Adapun hasil *step test* terhadap sistem *cooling water network* sebagai berikut,



Gambar 3.1

Grafik *Step Test* dengan *Manipulated Variabel I*
(a) +10% (b) -10%

Berdasarkan hasil *step test* di atas dapat diketahui respon masing-masing *control variable* yaitu temperatur *outlet hot stream* apabila salah satu *manipulated variable* diganggu dengan penambahan *flowrate* sebesar 10%. Gambar 4.1 menunjukkan respon temperatur *outlet hot stream* pada setiap *heat exchanger* apabila *manipulated variable I* ditambah

10%. Temperatur *outlet hot stream I* akan menurun seiring dengan penambahan laju alir *cooling water* pada *heat exchanger I*. Hal ini disebabkan adanya penambahan pendingin berupa *cooling water* menyebabkan transfer panas yang lebih besar sehingga perubahan suhu yang dicapai oleh *outlet hot stream* pada *heat exchanger I* juga lebih besar. Oleh karena itu, suhu *outlet hot stream I* mengalami penurunan. Sedangkan suhu *outlet hot stream II dan III* mengalami sedikit kenaikan. Hal ini disebabkan oleh adanya interaksi *cooling water* yang mengalir pada masing-masing *heat exchanger*. Ketika *flowrate manipulated variabel I* ditambah sebesar 10% yang ditandai dengan membesarnya bukaan *valve cooling water* pada *heat exchanger I* menyebabkan terjadinya penurunan tekanan pada aliran tersebut sehingga aliran *cooling water II & III* memiliki kecenderungan untuk sedikit mengalir ke aliran *I*. Seperti halnya yang terjadi pada *heat exchanger I* ketika terjadi perubahan aliran *cooling water* maka transfer panas yang terjadi juga akan berubah. Namun hal ini berkebalikan karena jumlah *cooling water* yang mengalir semakin kecil sehingga transfer panas yang lebih kecil sehingga perubahan suhu yang dicapai oleh *outlet hot stream* pada *heat exchanger II & III* juga lebih kecil. Oleh karena itu, suhu *outlet hot stream II & III* mengalami sedikit kenaikan.

Kondisi ini juga terjadi apabila gangguan diberikan *manipulated variable II dan III*. Namun suhu *outlet hot stream* yang mengalami penurunan merupakan *outlet hot stream* pada *heat exchanger* yang *flowrate manipulated variabelnya* diperbesar. Sedangkan suhu *outlet hot stream heat exchanger* yang lain mengalami sedikit penurunan akibat adanya perubahan *flowrate cooling water* pada masing-masing *heat exchanger* yang disebabkan adanya interaksi dalam sistem *cooling water network*. Oleh karena adanya pola respon yang sama akibat adanya *disturbance* masing-masing *heat exchanger*, penelitian ini hanya menggunakan *flowrate hot stream* pada *heat exchanger I* sebagai *disturbance* untuk mengamati respon dari *control variabel* pada masing-masing *heat exchanger*.

Transfer panas yang terjadi pada *heat exchanger* ini telah sesuai dengan literatur bahwa adanya perubahan laju alir *cooling water* pada sebuah *heat exchanger* maka akan mempengaruhi suhu yang dapat dicapai oleh *hot stream*. Karena panas yang mampu ditransfer suatu fluida sebanding dengan *flowratanya* (Kern, 1983). Semakin besar *flowrate* fluida maka panas yang dapat ditransfer semakin besar, begitu pula sebaliknya.

Hasil *step response test* di atas juga menunjukkan bahwa respon yang didapatkan bersifat linear, di mana *step test* positif dan negatif menunjukkan hasil berupa pencerminan. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa simulasi di atas dapat mempresentasikan kondisi sebenarnya yang terjadi di lapangan.

IV.4 Tuning Parameter Model Predictive Control (MPC)

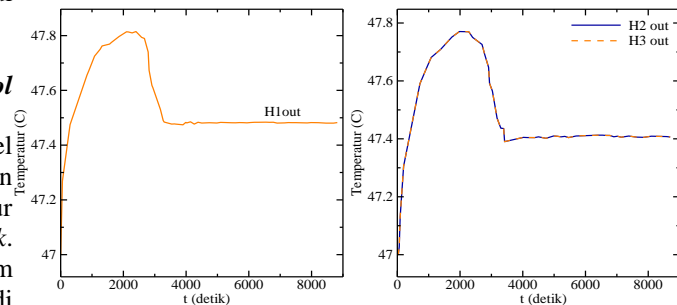
Penelitian ini akan mencari parameter model predictive control (MPC) yang mampu memberikan respon yang terbaik untuk pengendalian temperatur outlet hot stream pada cooling water network. Namun aplikasi tuning parameter suatu sistem pengendali sangat sulit untuk mencapai kondisi di mana control variable sama dengan set point sehingga hal ini dilakukan dengan trial and error parameter dengan memperhatikan beberapa aturan yang ada. Selanjutnya dilakukan pemberian disturbance dengan menambah laju alir hot stream pada salah satu heat exchanger. Dengan melakukan pengamatan terhadap respon control variable, maka akan diketahui nilai parameter yang sesuai untuk mengontrol sistem cooling water network. Evaluasi kesesuaian parameter ini dilakukan dengan perhitungan Integral Absolute Error (IAE) yang merupakan luasan daerah grafik respon terhadap setpoint.

Langkah awal simulasi pengendalian pada software Hysys dilakukan dengan pemasangan Model Predictive Control (MPC) pada sistem dan menghubungkannya dengan control variable dan manipulated variable. Sistem cooling water network (CWN) dalam penelitian ini terdiri dari 3 control variable sebagai input dan 3 manipulated variable sebagai output Model Predictive Control (MPC).

Selanjutnya pengendalian awal dilakukan dengan menggunakan parameter basic Model Predictive Control (MPC) yang disediakan oleh software Hysys. Adapun parameter tersebut adalah sebagai berikut,

- Number of inputs : 3
- Number of outputs : 3
- Step Respon Length : 100
- Prediction Horizon : 25
- Control Horizon : 2
- Reference Trajectory : 1
- Gamma_U : 1
- Gamma_Y : 1
- Control Interval : 30 seconds

Hasil simulasi ini selanjutnya dievaluasi untuk mendapatkan parameter yang berpengaruh terhadap kinerja Model Predictive Control (MPC). Hasil pengendalian dengan parameter basic Model Predictive Control (MPC) sebagai berikut.



Gambar 3.2

Grafik Respon Temperatur Outlet Hot Stream pada Heat Exchanger dengan Parameter Basic pada Software Hysys

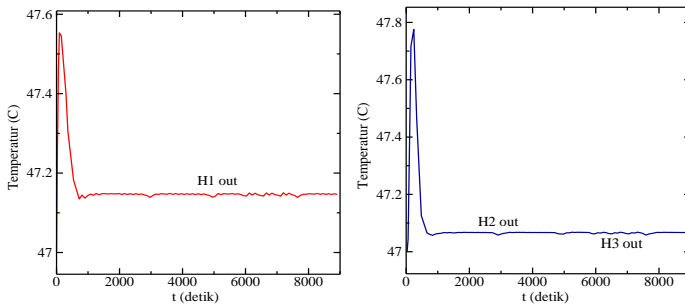
Berdasarkan grafik di atas, dapat diketahui bahwa Model Predictive Control (MPC) sebagai alat pengendali belum menunjukkan performance yang optimal. Hal ini terlihat setelah diberikan gangguan pada flowrate hot stream pada salah satu heat exchanger, maka control variable tidak dapat mencapai set point dan mencapai offset sebesar 0,4°C.

Selanjutnya dilakukan tuning parameter Model Predictive Control (MPC) dengan metode trial and error. Dalam penelitian ini, beberapa parameter telah ditrial ke dalam sistem cooling water network (CWN) untuk mengetahui respon control variable. Akan tetapi hanya terdapat dua parameter Model Predictive Control (MPC) yang memberikan pengaruh signifikan terhadap perubahan control variable mendekati setpoint. Parameter tersebut adalah Prediction Horizon (P) dan Control Horizon (M).

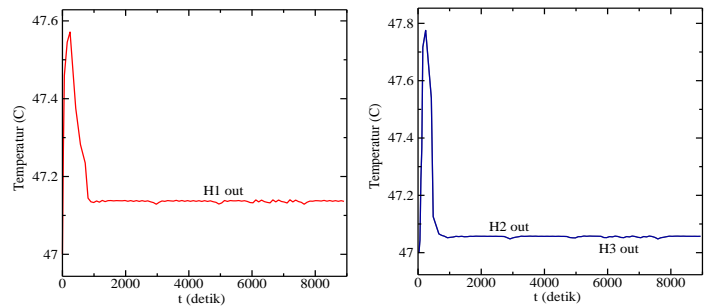
Prediction horizon (P) merupakan jumlah prediksi output yang akan dilakukan oleh Model Predictive Control (MPC) dalam setiap sampling time. Kinerja alat pengendali akan mencapai efisien apabila parameter P pada alat pengendali tersebut telah mencapai optimum. Kinerja alat pengendali akan mengalami peningkatan seiring dengan peningkatan parameter. Namun terdapat batas maksimum nilai P yang menyebabkan kinerja suatu pengendali menjadi efisien. Nilai parameter P di atas batas maksimal tersebut tidak akan meningkatkan kinerja Model Predictive Control (MPC) bahkan terdapat kemungkinan justru menyebabkan penurunan

kinerjanya dan setiap sistem memiliki nilai parameter P optimum yang berbeda-beda. *Control horizon* (M) merupakan jumlah langkah kontrol berkelanjutan yang diterapkan dan diprediksi oleh pengendali *Model Predictive Control* (MPC) dalam sebuah *sampling time*. Menurut Seborg, dkk. (2004), nilai *control horizon* dibuat kecil yaitu $5 < M < 20$.

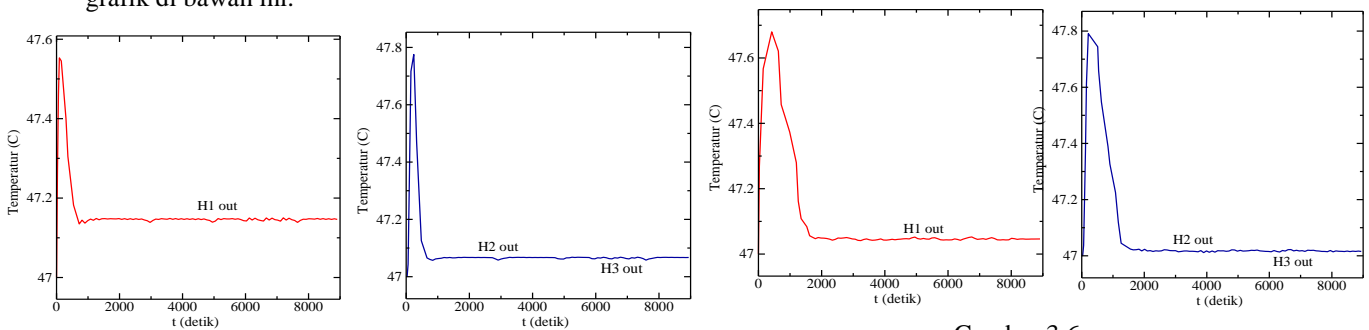
Berdasarkan penelitian yang dilakukan, interval nilai P yang memberikan respon *control variable* yang mendekati *setpoint* adalah antara 94 sampai 100. Sedangkan interval nilai M antara 4 dan 5. Oleh karena itu, dalam penelitian ini *tuning parameter* dilakukan dengan mengombinasikan kedua parameter tersebut dengan hasil seperti terlihat dalam grafik di bawah ini.



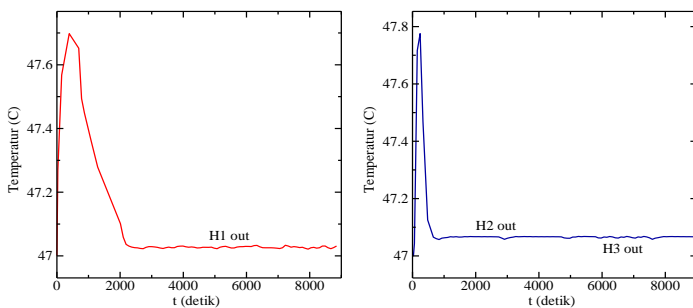
Gambar 3.3
 Grafik Respon Temperatur *Outlet Hot Stream* pada *Heat Exchanger* dengan $P = 94$ dan $M = 4$



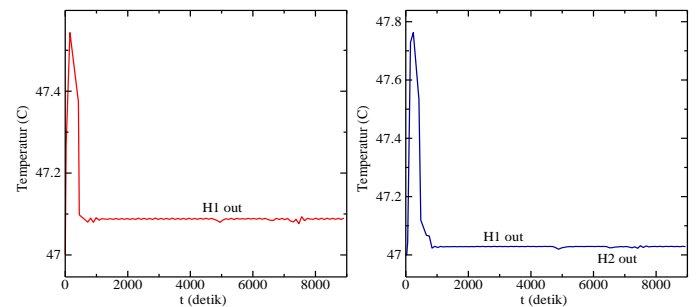
Gambar 3.5
 Grafik Respon Temperatur *Outlet Hot Stream* pada *Heat Exchanger I* dengan $P = 97$ dan $M = 4$



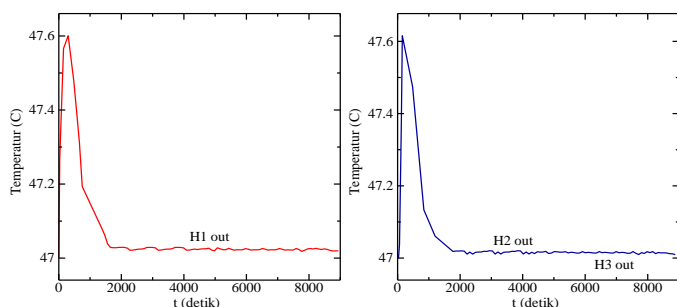
Gambar 3.6
 Grafik Respon Temperatur *Outlet Hot Stream* pada *Heat Exchanger* dengan $P = 97$ dan $M = 5$



Gambar 3.4
 Grafik Respon Temperatur *Outlet Hot Stream* pada *Heat Exchanger* dengan $P = 94$ dan $M = 5$



Gambar 3.7
 Grafik Respon Temperatur *Outlet Hot Stream* pada *Heat Exchanger* dengan $P = 100$ dan $M = 4$



Gambar 3.8

Grafik Respon Temperatur Outlet Hot Stream pada Heat Exchanger dengan $P = 100$ dan $M = 5$

Berdasarkan hasil simulasi di atas, dapat diketahui kecenderungan respon *control variable* pada berbagai parameter pada *Model Predictive Control (MPC)*. Grafik di atas menunjukkan bahwa dengan adanya *Model Predictive Control (MPC)* sebagai alat pengendali menyebabkan respon *control variable* yang berusaha mendekati *setpoint* ketika diberikan *disturbance* berupa *flowrate hot stream* pada *heat exchanger I*.

Selain itu, grafik ini juga menunjukkan adanya interaksi antara *heat exchanger* yang satu dengan yang lain. Hal ini terlihat dengan terjadinya perubahan temperatur *outlet hot stream* pada *heat exchanger II* dan *III* ketika diberikan *disturbance* berupa *flowrate hot stream* pada *heat exchanger I*. Kondisi ini juga mempengaruhi kinerja *Model Predictive Control (MPC)* sehingga *control variable* tidak benar-benar tepat pada *setpoint*. Akan tetapi *error* yang terjadi relatif sangat kecil yaitu kurang dari 0,3% sehingga dapat diabaikan.

Parameter yang berbeda pada *Model Predictive Control (MPC)* juga menghasilkan *performance* pengendalian yang berbeda pula. Oleh karena itu, dalam penentuan parameter terbaik dilakukan evaluasi dengan perhitungan *Integral Absolut Error (IAE)*. Adapun hasil evaluasi tersebut sebagai berikut,

Tabel 3.3
Integral Absolut Error (IAE) Setiap Parameter Model Predictive Control (MPC)

Parameter	P = 94	
	T ₁	T ₂ , T ₃
M = 4	1433,493	765,143
M = 5	986,934	711,099

Parameter	P = 97	
	T ₁	T ₂ , T ₃
M = 4	1413,839	718,427
M = 5	977,768	707,280

Parameter	P = 100	
	T ₁	T ₂ , T ₃
M = 4	930,301	495,198
M = 5	609,633	486,402

Keterangan :

T₁ = Temperatur Outlet Hot Stream pada Heat Exchanger I

T₂ = Temperatur Outlet Hot Stream pada Heat Exchanger II

T₃ = Temperatur Outlet Hot Stream pada Heat Exchanger III

Data di atas menunjukkan evaluasi *performance Model Predictive Control (MPC)* dalam pengendalian temperatur *outlet hot stream* pada *cooling water network (CWN)* dengan berbagai parameter. Tabel di atas menunjukkan adanya kecenderungan respon dari masing-masing parameter. Apabila ditinjau berdasarkan nilai parameter *prediction horizon (P)*, maka semakin besar P semakin kecil nilai *IAE*. Hal ini menunjukkan *performance Model Predictive Control (MPC)* sebagai alat pengendali semakin bagus. Begitu pula dengan nilai *IAE* dengan adanya perubahan parameter *control horizon (M)*. Hal ini telah sesuai dengan literatur bahwa nilai *control horizon* antara $5 < M < 20$ (Seborg dkk, 2004).

Berdasarkan hasil evaluasi terhadap nilai *Integral Absolut Error (IAE)* di atas, maka parameter *Model Predictive Control (MPC)* yang optimum untuk mengendalikan temperatur *outlet hot stream* pada *cooling water network (CWN)* adalah dengan *prediction horizon (P)* sebesar 100 dan *control horizon (M)* sebesar 5.

5. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut,

1. Pengendalian temperatur *outlet hot stream* pada *cooling water network (CWN)* dengan *Model Predictive Control (MPC)* dapat dilakukan dengan mengatur parameter pada *Model Predictive Control (MPC)* sehingga *control variable* (berupa temperature outlet hot stream) dapat mencapai *setpoint* sebesar 47°C.
2. Parameter *Model Predictive Control (MPC)* yang dapat menghasilkan *performance* pengendalian terbaik dengan *disturbance*

flowrate hot stream pada heat exchanger I sebesar +10% adalah *prediction horizon (P)* sebesar 100 dan *control horizon (M)* sebesar 5.

UCAPAN TERIMA KASIH

1. Bapak Prof. Ir. Renanto Handogo, MS., Ph.D., selaku Dosen Pembimbing dan Kepala Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses, Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS, atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan..
 2. Bapak Ir. Musfil A. S., M.Eng.Sc., atas semua bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
 3. Bapak Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng. selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
 4. Bapak Prof. Dr. Ir. Kusno Budhikarjono, MT., selaku Koordinator Tugas Akhir dan Skripsi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.
 5. Bapak Prof. Ali Altway, M.S, Bapak Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng, dan Bapak Ir. Musfil A. S., M.Eng.Sc. selaku dosen penguji atas saran dan masukan kepada kami.
 6. Orang tua serta saudara-saudara kami, atas doa, bimbingan, perhatian, serta kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.
 7. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya yang telah memberikan ilmunya kepada penulis.
 8. Seluruh civitas akademika Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS yang telah memberikan dukungan moril kepada penulis.
 9. Keluarga besar Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), khususnya teman-teman di Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS atas semua dukungan, semangat, serta kerjasamanya.
 10. Panitia SNTKI 2009 yang sudah memberikan kesempatan untuk mengikuti seminar SNTKI 2009.
- [4] Chen and Mathias. *Applied Thermodynamics For Process Modelling*. AIChE Journal, February 2002 Vol. 48, No. 2
 - [5] Cooper, J. Douglas. *Process Data, Dynamic Modeling and a Recipe for Profitable Control*. <http://www.controlguru.com/wp/p78.html>. Diakses tanggal 24 Januari 2009
 - [6] Findeisen, Rolf dan Frank Allgower. 2002. *An Introduction to Nonlinear Model Predictive Control*. Institute for Systems Theory in Engineering, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany.
 - [7] Hart, John, B.A. 2008. *Thermal Pollution*. http://encarta.msn.com/encyclopedia_1741500_922/thermal_pollution.html. Diakses tanggal 25 Januari 2009
 - [8] Kern, D. Q. 1983. *Process Heat Transfer*. New York: McGraw-Hill Inc.
 - [9] Kim J-K, Smith. 2001. *Cooling Water System Design*. *Chemical Engineering Science*, 56,3641–3658.
 - [10] Ling, Keck-Voon, Jan Maciejovski. 2007. *Multiplexed Model Predictive Control* World Congress, Volume 16 | Part 1
 - [11] Marlin, Thomas E. 2000. *ProcessControl Designing Processes and Control Systems for Dynamic Performance 2nd Edition*. USA: McGraw-Hill, Inc.
 - [12] Nasution, Anggi Arifin dan Anton Santoso. 2008. *Strategi Tuning Unconstrained Model Predictive Control* untuk Multivariabel Proses (2x2 Fopdt) dengan Memperhatikan Interaksi Proses. Skripsi S1 ITS Surabaya
 - [13] Seborg, Dale E, Thomas F.E., Duncan A.M. 2004. *Process Dynamics and Control 2nd Edition*. Singapura: John Wiley & Sons (Asia) Pte. Ltd.
 - [14] Smith, Robin. 2005. *Chemical Process Design and Integration*. Manchester: John Wiley & Sons Pte. Ltd.
 - [15] Stephanopoulos G. 1984. *Chemical Process Control: An Introduction to Theory and Practice*. Prentice Hall International, Inc.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Amir, Mohamad Fauzan. *Kontrol Proses Berbasis Model (Model Predictive Control)*. <http://www.iarg.tf.itb.ac.id>. Diakses tanggal 25 Januari 2009
- [2] Arbaoui, M. A. *Counter-Current Tubular Heat Exchanger: Modeling and Adaptive Prediction Functional Control*. *Applied Thermal Engineering* 27 (2007) 2332-2338
- [3] Camacho E.F., Bordons. 1999. *Model Predictive Control*. London: Springer- Verlag.

PERMODELAN PERPINDAHAN MASSA PADA PROSES PENGERINGAN LIMBAH PADAT INDUSTRI TAPIOKA DI DALAM TRAY DRYER

Aulia Agus Kurniady

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Sukolilo Surabaya 60111

Nidia Rachma Setiyajyantri

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Sukolilo Surabaya 60111

Ali Altway

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Sukolilo Surabaya 60111

Susianto

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Sukolilo Surabaya 60111

Kusno Budhikarjono

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Sukolilo Surabaya 60111

ABSTRAK

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengembangkan model matematis proses pengeringan limbah padat tapioka di dalam tray dryer dan mengestimasi harga parameter model difusivitas efektif (D_{eff}) dan koefisien perpindahan massa uap air pada permukaan padatan ke udara pengering (k_G).

Penelitian dilaksanakan dengan mengembangkan model matematis yang didasarkan pada konsep hukum II Fick untuk difusi pada padatan berbentuk lempeng (slab). Faktor partisi dimasukkan dalam model pengeringan pada penelitian ini untuk kondisi batas pada permukaan padatan limbah tapioka. Persamaan diferensial proses difusi untuk pengeringan diselesaikan secara numerik dengan metode finite difference. Hasil pengembangan model matematis ditulis dalam program Matlab versi 6.5. Validasi model dilakukan dengan fitting parameter model D_{eff} dan k_G menggunakan data eksperimen yang telah dilakukan oleh Dedi dkk (2009) dengan kondisi percobaan suhu udara pengering 60, 70, dan 80 °C, kecepatan udara pengering 0.2 ; 0.6 ; dan 1 m/s, dan tebal sampel 0.005 m.

Difusivitas efektif (D_{eff}) dipengaruhi oleh suhu udara pengering, dimana semakin tinggi suhu udara pengering pada rentang suhu pengeringan antara 60 sampai 80 °C maka harga D_{eff} semakin besar dengan rentang harga dari 7.33×10^{-8} sampai 7.73×10^{-8} m²/detik, pengaruh suhu terhadap D_{eff} dapat dinyatakan dengan $D_{eff} \propto T^{0.91}$. Koefisien perpindahan massa (k_G) semakin meningkat dengan kenaikan suhu udara pengering dan kecepatan alir udara. Pada rentang suhu pengeringan antara 60 menjadi 80 °C menyebabkan kenaikan k_G antara 2.20×10^{-9} sampai 2.24×10^{-9} kgmol/detik m² Pa, pengaruh suhu terhadap k_G dapat dinyatakan dengan $k_G \propto T^{0.31}$. Sedangkan peningkatan kecepatan alir udara dari 0.2 sampai dengan 1 m/s menyebabkan kenaikan harga k_G dari 1.98×10^{-9} menjadi 2.20×10^{-9} kgmol/detik m² Pa, pengaruh kecepatan alir udara terhadap k_G dapat dinyatakan dengan $k_G \propto v^{0.07}$.

Kata kunci : Permodelan, difusivitas efektif, koefisien perpindahan massa, faktor partisi, tray dryer, limbah padat tapioka.

ABSTRACT

The purpose of this research is to develop mathematical model of drying process of tapioca solid waste in tray dryer and estimate the parameter value of effective diffusivity (D_{eff}) and mass transfer coefficient water vapor at solid surface (k_G).

The research has been carried out by developing mathematical model based on second Fick's law for diffusion at solid slab. This research considered the surface resistance by introducing partition factor for boundary condition at solid surface. The differential equation of diffusion process for drying was solved numerically using finite difference method. The developing result of mathematical model has been written on 6.5 version Matlab program. Model validation has done to fit model parameter D_{eff} and k_G using experiment data Dedi's (2009) with experimental condition drying air temperature 60, 70 and 80 °C, drying air velocity 0.2 ; 0.6 ; and 1 m/s, and sample thickness 0.005 m.

Effective Diffusivity (D_{eff}) is influenced by drying air temperature. The value of D_{eff} increase from 7.33×10^{-8} to 7.73×10^{-8} m²/second with increasing drying temperature from 60 to 80 °C, influence of temperature to D_{eff} can be expressed with $D_{eff} \propto T^{0.91}$. Mass transfer coefficient (k_G) ever mount with increase of dryer air temperature and air velocity. The value of k_G increase from 2.20×10^{-9} to 2.24×10^{-9} kgmol/second m²Pa with increasing drying temperature from 60 to 80 °C, influence of temperature to k_G can be expressed with $k_G \propto T^{0.31}$. While make-up of air velocity from 0.2 up to 1 m / s the value of k_G increase from 1.98×10^{-9} to 2.20×10^{-9} kgmol / second m² Pa, influence of air velocity to k_G can be expressed with $k_G \propto v^{0.07}$.

Keyword : Model, effective diffusivity, mass transfer coefficient, partition factor, tray dryer, tapioca solid waste.

1. Pendahuluan

Dalam industri pangan, limbah dapat menimbulkan masalah bagi lingkungan. Limbah industri pangan juga dapat menimbulkan masalah dalam penanganannya karena mengandung sejumlah besar karbohidrat, protein, lemak, garam-garam mineral dan sisa-sisa bahan kimia yang digunakan dalam pengolahan dan pembersihan. Limbah industri pangan merupakan sumber makanan untuk pertumbuhan mikroba karena kandungan bahan organik yang tinggi (Virlandia dkk, 2005).

Salah satu contoh limbah industri pangan yang menimbulkan pencemaran lingkungan adalah limbah industri tapioka. Di Indonesia industri tapioka tersebar di beberapa daerah antara lain di pulau Sumatra, Jawa, dan Sulawesi. Propinsi Lampung merupakan salah satu wilayah penghasil utama singkong, dimana tingkat konsumsi singkong untuk industri tapioka di Lampung mencapai 4000-5000 ton perhari (Dinas Pertanian Lampung Timur, 2004).

Industri tapioka menghasilkan limbah padat sekitar 10-30% dari berat singkong yang berupa ampas hasil ekstraksi dari pengolahan tepung tapioka (Kosugi, 2008). Limbah padat tersebut akan menimbulkan bau yang tidak sedap apabila tidak ditangani dengan tepat.

Limbah padat tapioka mempunyai kadar air yang cukup tinggi yaitu sekitar 60-70% (Sriroth, 2000). Kandungan air yang cukup

tinggi dalam limbah padat tapioka merupakan media yang baik untuk pertumbuhan mikroorganisme yang menyebabkan proses pembusukan limbah padat menjadi lebih cepat dan proses pembusukan ini dapat menimbulkan masalah bau pada limbah padat tapioka. Oleh karena itu diperlukan proses penanganan yang baik dan tepat untuk mengurangi masalah bau tersebut yang sering menimbulkan persoalan dengan masyarakat sekitar pabrik tepung tapioka. Salah satu cara untuk menangani limbah padat tapioka adalah dengan proses pengeringan.

Untuk merancang alat pengering diperlukan data karakteristik pengeringan bahan yang akan dikeringkan. Data karakteristik pengeringan adalah spesifik untuk setiap bahan padat yang dikeringkan dan diperoleh dengan melakukan pengukuran pada percobaan pengeringan. Namun demikian data karakteristik pengeringan yang tersedia sangat terbatas seperti limbah padat tapioka. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk mendapatkan data karakteristik pengeringan limbah padat tapioka.

Penelitian tentang proses pengeringan limbah padat tapioka belum banyak dilakukan. Dedi dkk (2009) telah melakukan penelitian eksperimental untuk memperoleh data karakteristik limbah padat tapioka dan data karakteristik pengeringan yang diperoleh kemudian dimodelkan menggunakan model

empiris yang ada di literatur. Hasil pemodelan yang telah dilakukan oleh Dedi dkk adalah parameter model empiris. Dari hasil penelitian tersebut masih perlu dilakukan penelitian untuk mendapatkan parameter-parameter perpindahan massa pada proses pengeringan limbah padat tapioka.

Sejumlah peneliti telah mengembangkan model matematik untuk mendapatkan parameter perpindahan massa pada proses pengeringan diantaranya adalah Marek Markowski (1997) yang melakukan penelitian untuk mengevaluasi koefisien perpindahan massa pada pengeringan sayuran, Antti Hukka (1999) melakukan penelitian untuk mendapatkan koefisien perpindahan massa dan difusivitas efektif pada pengeringan *Nordic softwood*, Ireneusz Bialobrzeski (2007) dengan penelitiannya menentukan koefisien perpindahan massa pada pengeringan seledri, sedangkan Amendola et al (2007) pada pengeringan pisang dan Srinivas Kannan (2008) pada pengeringan pengeringan serbuk gergaji melakukan penelitian untuk mendapatkan difusivitas efektif.

Berdasarkan hasil studi literatur yang telah dilakukan tentang permodelan proses pengeringan, pada kebanyakan model hanya didasarkan pada peristiwa perpindahan massa dalam padatan. Pengembangan model pengeringan yang melibatkan peristiwa perpindahan massa pada sisi udara pengering belum banyak dilakukan. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk studi simulasi atau permodelan peristiwa peristiwa perpindahan massa untuk proses pengeringan dengan mempertimbangkan perpindahan massa pada sisi udara pengering untuk proses pengeringan limbah padat tapioka. Hasil pengembangan model akan divalidasi dengan data pengeringan limbah padat tapioka yang telah dilakukan oleh Dedi dkk untuk memperoleh parameter model. Hasil permodelan ini diharapkan dapat digunakan untuk memprediksi karakteristik pengeringan limbah padat tapioka

Permasalahan yang dihadapi dapat dirumuskan sebagai berikut: Limbah padat industri tapioka dalam jumlah yang sangat besar menimbulkan polusi bagi lingkungan terutama bau bila tidak ditangani secara baik, proses pengeringan natural dengan memanfaatkan sinar matahari tidak mampu mengatasi laju kenaikan volume limbah padat industri tapioka terutama pada musim hujan, dan penelitian untuk percobaan pengeringan limbah padat industri tapioka belum banyak dilakukan sehingga data karakteristik pengeringannya sangat terbatas.

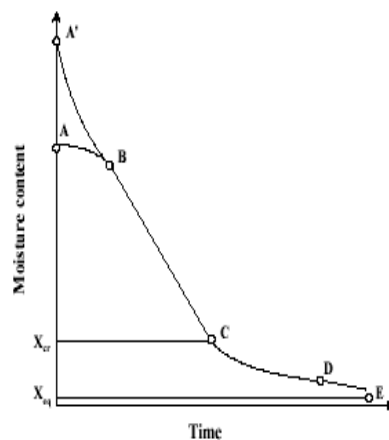
Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan model matematis proses

pengeringan limbah padat tapioka di dalam *tray dryer* dengan memperhatikan resistansi permukaan yang dinyatakan dengan faktor partisi dan mengestimasi nilai parameter model yaitu difusivitas efektif (D_{eff}) dan koefisien perpindahan massa (k_G) dengan validasi model menggunakan data pengeringan limbah padat tapioka yang telah dilakukan oleh Dedi dkk (2009).

2. Teori Dasar

Pengeringan adalah pemisahan sejumlah kecil air atau zat cair dari padatan untuk mengurangi kandungan zat cair dalam padatan sampai kadar tertentu. Pengeringan biasanya merupakan langkah terakhir dari sederetan operasi dan hasil pengeringan biasanya siap dikemas. Kandungan zat cair dalam bahan yang dikeringkan berbeda dari satu bahan ke bahan lain. Ada bahan yang tidak mempunyai kandungan zat cair sama sekali (*bone dry*). Pada umumnya zat padat selalu mengandung sedikit fraksi air sebagai air terikat. Zat padat yang akan dikeringkan biasanya terdapat dalam bentuk serpih (*flake*), bijian (*granule*), kristal (*crystal*), serbuk (*powder*), lempeng (*slab*), atau lembaran sinambung (*continous sheet*) dengan sifat-sifat yang berbeda satu sama lain. Zat cair yang akan diuapkan bisa terdapat pada permukaan zat padat seperti pada kristal, dapat pula seluruh zat cair terdapat di dalam zat padat seperti pada pemisahan pelarut dari lembaran polimer, atau dapat pula sebagian zat cair di luar dan sebagian di dalam.

Perubahan *moisture content* terhadap waktu pengeringan dapat digambarkan dengan kurva karakteristik pengeringan yaitu bentuk kurva karakteristik pengeringan ditunjukkan dalam gambar berikut :



Gambar 1. Kurva Pengeringan untuk Konveksi (Strumillo et al, 1986)

Pada Gambar 1 profil pengeringan dapat dibagi menjadi 3 bagian, yaitu : *preheating* (periode pengeringan awal), periode laju konstan dan periode laju menurun, yang tergantung pada karakteristik dari padatan. Garis A - B menggambarkan perubahan *moisture content* dalam padatan selama periode awal. Selama periode ini, suhu padatan dan lapisan cairan di permukaan padatan lebih rendah dibandingkan suhu kesetimbangan, sehingga laju pengeringan A - B meningkat hingga dicapai suhu yang menghubungkan B - C. Jika suhu padatan basah lebih tinggi dari suhu kesetimbangan, maka periode pengeringan awalnya adalah sesuai dengan garis A' - B. Periode awal biasanya sangat singkat dan dalam prakteknya diabaikan. Laju pengeringan dalam periode B - C adalah konstan, begitu juga *slope* garis B - C. *Moisture content* pada tahap transisi antara periode laju konstan dan periode laju menurun disebut sebagai *critical moisture content*. Dimulai pada titik kritis ini, garis penurunan *moisture content* yang sebelumnya lurus (linear) menjadi garis *asymtotik* hingga mendekati titik kesetimbangan, M_e , dimana tidak akan terjadi penurunan *moisture content* lagi dalam padatan.

Distribusi *moisture* di dalam padatan dapat terjadi secara difusi. Kecepatan difusi tersebut dinyatakan dengan hukum kedua Fick yang digunakan sebagai dasar perhitungan kuantitatif laju pengeringan zat padat, dengan persamaan :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{eff} (\nabla^2 M) \quad \dots\dots\dots(1)$$

dimana M adalah *moisture content*, t adalah waktu, dan D_{eff} adalah difusivitas efektif.

Difusi merupakan ciri untuk bahan-bahan yang lambat kering. Tahanan terhadap perpindahan massa uap air dari permukaan zat padat ke udara biasanya dapat diabaikan dan difusi di dalam zat padat itulah yang mengendalikan laju pengeringan keseluruhan. *Moisture content* pada permukaan pada kondisi ini akan berada pada nilai kesetimbangan atau sangat berdekatan dengan nilai tersebut. Kecepatan udara hampir tidak berpengaruh, sedang kelembaban udara mempengaruhi proses pengeringan terutama melalui pengaruhnya terhadap *equilibrium moisture content*. Oleh karena difusivitas meningkat bersamaan dengan suhu, kecepatan pengeringan juga meningkat jika suhu meningkat. (Mc Cabe, 1987)

Model difusi yang berawal dari hukum II Fick dikembangkan untuk berbagai bentuk geometris padatan. Dengan asumsi koefisien difusi konstan, distribusi *moisture* awal seragam, mengabaikan tahanan luar, gradien suhu dan penyusutan volume padatan,

memberikan persamaan difusivitas efektif *moisture* dalam padatan sebagai berikut :

- Untuk padatan berbentuk lempengan (*slab*) :

$$\frac{M - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D_{eff}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right) \dots\dots\dots(2)$$

- Untuk padatan berbentuk bola :

$$\frac{M - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_{eff} t}{r^2}\right) \dots\dots\dots(3)$$

- Untuk padatan berbentuk silinder :

$$\frac{M - M_e}{M_0 - M_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{r^2 \alpha_n^2} \exp(D_{eff} \alpha_n^2 t), J_0(r \alpha_n) = 0 \dots\dots\dots(4)$$

dimana L adalah ketebalan *slab*, r adalah jari-jari dari bola/silinder, M adalah *moisture content*, M_e adalah *equilibrium moisture content*, M_0 adalah *moisture content* awal, n adalah bilangan bulat positif, $J_0(x) = 0$ adalah fungsi Bessel bentuk pertama dan orde nol dan α_n adalah akar dari fungsinya. (Crank, 1975)

Beragam penelitian pada proses pengeringan menggunakan berbagai macam model untuk mendapatkan model matematis yang sesuai untuk kondisi pengeringan. Model yang digunakan untuk pengeringan yaitu model difusi, perpindahan massa dan panas, empiris dan semi-teoritis.

Pada penelitian eksperimental umumnya memakai model semi-teoritis untuk mendapatkan model pengeringannya. Dari model-model semi teoritis yang ada kemudian dibandingkan untuk didapatkan salah satu model semi teoritis yang paling sesuai dengan *error* paling minimum.

Penelitian pengeringan limbah padat tapioka yang telah dilakukan Dedi dkk (2009) adalah membandingkan hasil percobaan dengan 13 model semi teoritis di atas. Hasil yang direkomendasikan sebagai model pengeringan lapisan tipis untuk limbah padat tapioka dengan *error* terkecil adalah model Midilli.

Disamping mendapatkan model semi teoritis yang cocok untuk model pengeringan, banyak penelitian percobaan pengeringan yang juga bertujuan untuk mendapatkan difusivitas efektif, diantaranya adalah sebagai berikut :

Penelitian pengeringan ampas buah zaitun telah dilakukan oleh Doymaz et al (2004). Metode yang digunakan untuk menentukan koefisien difusi efektif persamaan difusi diselesaikan dengan menggunakan persamaan difusi Crank (1975) untuk padatan dengan bentuk slab. Begitu pula pada penelitian Doymaz I (2004) untuk pengeringan buah murbei menggunakan model teori pengeringan lapisan tipis dengan persamaan difusi Crank (1975) untuk partikel berbentuk bola, sedangkan untuk persamaan difusi dengan bahan silinder yang tidak terdefinisi telah diteliti oleh Roberts et al (2008) pada penelitian percobaan

pengeringan biji anggur. Mereka memperoleh harga koefisien difusi dengan menghitung *slope* dari garis lurus yang diperoleh dari persamaan difusi, yaitu dengan mengplot logaritma *moisture ratio* terhadap waktu. Pengaruh suhu pengeringan terhadap difusivitas efektif dihubungkan oleh persamaan Arrhenius sebagai berikut :

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(5)$$

dimana D_{eff} adalah difusivitas efektif, D_0 adalah harga difusivitas awal, E_a adalah energi aktivasi, R adalah konstanta gas dan T adalah suhu pengeringan.

Disamping model-model semi-teoritis yang telah ada, model matematis untuk pengeringan dapat diperoleh dengan mengembangkan persamaan difusi yang berawal dari hukum II Fick dengan kondisi batas dan asumsi yang berbeda-beda pada setiap penelitian. Beberapa peneliti mengembangkan sendiri model pengeringannya dan menghasilkan model empiris yang dapat dipakai sebagai pedoman untuk peneliti pengeringan selanjutnya.

Pengembangan model matematik yang berawal dari hukum II Fick biasanya ditulis dalam program komputer dan disimulasi untuk mendapatkan pengaruh parameter dan kondisi operasi pada pengeringan. Berikut beberapa penelitian pengembangan model matematik untuk mendapatkan parameter perpindahan massa pada proses pengeringan :

Marek Markowski (1997) melakukan penelitian untuk mendapatkan persamaan untuk koefisien perpindahan massa dalam padatan k_c yang dikembangkan sendiri dari neraca massa, serta mencari kondisi batas yang sesuai untuk permukaan padatan. Penelitian ini dimulai dari pengembangan hukum II Fick dengan kondisi batas pada permukaan padatan sebagai berikut :

$$-D_{eff} \frac{\partial M}{\partial x} = k_c (M - M_e) \dots\dots\dots(6)$$

dimana D_{eff} adalah difusivitas efektif, x adalah arah difusi *moisture*, k_c adalah koefisien perpindahan massa dalam padatan, M adalah *moisture content* dan M_e adalah *equilibrium moisture content*.

Dari penyelesaian pengembangan model matematisnya kemudian dibuat program simulasinya untuk dibandingkan dengan data percobaan dengan nilai D_{eff} yang diperoleh dari persamaan empiris peneliti sebelumnya, k_c dari persamaan yang dikembangkan dari neraca massa padatan, dan kondisi operasi yang disesuaikan dengan percobaan dengan persamaan k_c sebagai berikut :

$$k_c = -\frac{V}{A} \frac{\partial M / \partial t}{M - M_e} \dots\dots\dots(7)$$

dimana k_c adalah koefisien perpindahan massa dalam padatan, V adalah volume padatan yang dikeringkan, A adalah luas permukaan padatan yang dikeringkan, t adalah waktu pengeringan, M adalah *moisture content* dan M_e adalah *equilibrium moisture content*.

Antti Hukka (1999) dengan penelitiannya mencari parameter koefisien difusivitas efektif dan koefisien perpindahan massa pada pengeringan *softwood* mengembangkan model yang bermula dari hukum II Fick yang menandakan bahwa semua penguapan diasumsikan terjadi pada permukaan padatan. Analogi tersebut tidak valid untuk kayu, karena dalam hal ini material kayu sendiri yang mengambil posisi hambatan penguapan pada permukaan kayu, sehingga Hukka dalam penelitian ini menambahkan koefisien koreksi β yang diperkenalkan oleh Plumb et al (1985) ke dalam kondisi batas pada permukaan kayu :

$$-\rho D_{eff} \frac{\partial M}{\partial x} = k_G (P_{AS} - P_A) \beta \dots\dots\dots(8)$$

$$\beta = e^{\left(\frac{a+bM}{\rho_s} + cT\right)} \dots\dots\dots(9)$$

dimana ρ adalah densitas kayu, D_{eff} adalah difusivitas efektif, M adalah *moisture content*, x adalah arah difusi *moisture*, k_G adalah koefisien perpindahan massa, P_{AS} adalah tekanan parsial uap air pada permukaan padatan, P_A adalah tekanan parsial uap air dalam udara, β adalah koefisien koreksi, T adalah suhu pengeringan dan a, b, c adalah parameter untuk koefisien koreksi.

Ireneusz Bialobrzewski (2007) melakukan penelitian untuk menentukan koefisien perpindahan massa pada pengeringan seledri. Pengembangan model dibuat dengan mempertimbangkan penyusutan volume padatan. Harga koefisien perpindahan massa dihitung dari persamaan yang dibuat oleh Marek Markowski (1997).

Penelitian untuk mendapatkan koefisien difusi juga dilakukan oleh Mariangela Amendola et al (2007) pada pengeringan pisang dan Srinivas Kannan (2008) pada pengeringan serbuk gergaji. Mereka menggunakan kondisi batas yang sama untuk menyelesaikan hukum II Fick, bahwa *moisture content* pada permukaan padatan adalah *equilibrium moisture content*. Dengan kondisi batas tersebut mereka menggunakan persamaan difusi yang telah dikembangkan oleh Crank (1975) untuk bentuk geometris padatan yang berbeda pada setiap padatan yaitu pisang bentuk silinder dan serbuk gergaji bentuk *slab*. Estimasi koefisien difusi

diperoleh dengan meminimalkan *error* antara data percobaan dan prediksi model.

3. Metodologi

Langkah penelitian dilaksanakan sesuai tahapan-tahapan berikut ini:

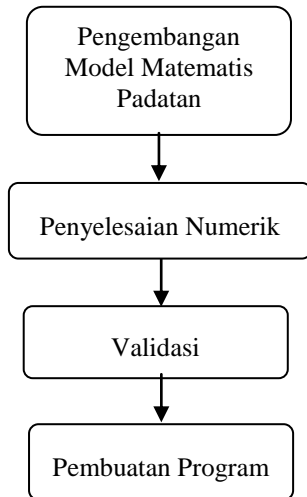
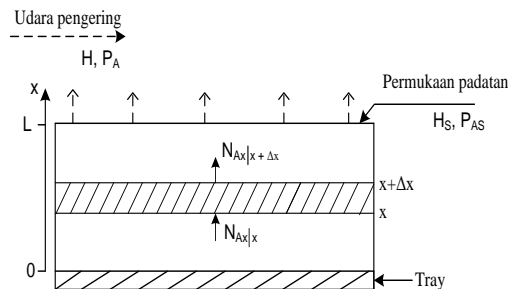


Diagram Alir Langkah-langkah penelitian

Pengembangan Model Matematis



Asumsi-asumsi yang digunakan dalam pemodelan ini adalah :

1. Difusi *moisture* hanya pada arah x (ke atas : dari dasar tray ke permukaan padatan).
2. Aliran udara pengering cukup besar sehingga kondisi udara pengering relatif konstan (T dan H).
3. Moisture dalam padatan pada kondisi awal (t=0) adalah merata.
4. Tidak terjadi penyusutan padatan selama proses pengeringan.
5. Temperatur padatan konstan selama pengeringan pada suhu bola basah

Neraca Massa Komponen Moisture :

$$\text{Akumulasi} = \text{Input} - \text{Output} \quad \dots\dots(10)$$

$$\text{Input} = N_{Ax|x} = -\rho D_{eff} \left. \frac{\partial M}{\partial x} \right|_x \quad \dots\dots(11)$$

$$\text{Output} = N_{Ax|x+\Delta x} = -\rho D_{eff} \left. \frac{\partial M}{\partial x} \right|_{x+\Delta x} \quad \dots\dots(12)$$

$$\text{Akumulasi} = \rho \Delta x \frac{\partial M}{\partial t} \quad \dots\dots(13)$$

Pers (11), (12), dan (13) disubstitusi ke Pers(10)

$$\rho \frac{\partial M}{\partial t} = -\rho D_{eff} \frac{\left. \frac{\partial M}{\partial x} \right|_x - \left. \frac{\partial M}{\partial x} \right|_{x+\Delta x}}{\Delta x} \quad \dots\dots(14)$$

Untuk $\Delta x \rightarrow 0$, maka Pers (14) dapat ditulis kembali menjadi :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \quad \dots\dots(15)$$

Dengan mempertimbangkan bahwa kondisi air pada permukaan tidak selalu dalam keadaan kesetimbangan, maka digunakan faktor partisi empiris baru untuk kondisi kesetimbangan air dan udara pengering di permukaan padatan limbah padat tapioka. Faktor partisi yang diperkenalkan pada pada penelitian ini dinyatakan dengan persamaan

$$\beta = e^{-\left(\frac{M_0 - M(t)}{M_0}\right)}$$

Kondisi batas :

$$t = 0 \quad M = M_0 \quad 0 \leq x \leq L \quad \dots\dots(16)$$

$$t > 0 \quad \frac{\partial M}{\partial x} = 0 \quad x = 0 \quad \dots\dots(17)$$

$$t > 0 \quad -\frac{\rho}{BM} D_{eff} \frac{\partial M}{\partial x} = k_G (P_{AS} - P_A) \beta \quad x = L \quad \dots\dots(18)$$

Penyelesaian Numerik. Persamaan differensial proses difusi yang dinyatakan dalam Pers (15) dengan kondisi batas Pers (16)-(18) diselesaikan secara numerik dengan metode *finite difference*.

Pembuatan Program. Model matematis yang telah dikembangkan di atas ditulis dalam program Matlab versi 6.5.

Validasi Model. Validasi model dilakukan dengan *fitting* parameter model difusivitas efektif (D_{eff}) *moisture* dalam padatan dan koefisien perpindahan massa (k_G) menggunakan data percobaan yang telah dilakukan oleh Dedi dkk (2009) dengan kondisi percobaan sebagai berikut :

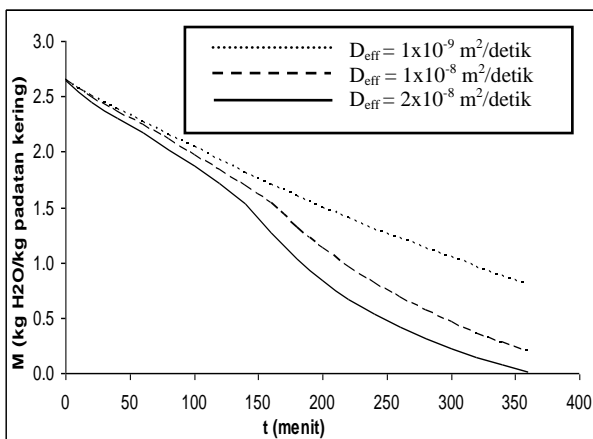
- Suhu udara pengering : 60, 70, dan 80 °C
- Kecepatan udara pengering: 0.2, 0.6, dan 1 m/s
- Tebal sampel yaitu : 0.005 m

4. Hasil dan Pembahasan

Tujuan penelitian ini adalah pengembangan model matematis peristiwa perpindahan massa proses pengeringan untuk mengestimasi karakteristik pengeringan dalam pengering rak (*tray dryer*). Model yang dikembangkan dalam penelitian ini didasarkan pada peristiwa perpindahan massa dalam

padatan dan aliran udara pengering dengan pendekatan bahwa *moisture* pada permukaan padatan tidak berada dalam kondisi kesetimbangan (*equilibrium*). Model yang diperoleh kemudian diselesaikan dengan metode beda hingga (*finite difference*) menggunakan bahasa pemrograman Matlab 6.5. Model yang diperoleh divalidasi dengan data percobaan pengeringan limbah padat tapioka yang telah dilakukan oleh Dedi dkk (2009) untuk menentukan koefisien difusi efektif (D_{eff}) *moisture* dalam padatan dan koefisien perpindahan massa konvektif uap air (k_G) dalam aliran udara pengering. Hasil penelitian ini disajikan dalam pembahasan seperti dibawah ini.

Pengaruh Parameter Koefisien Difusi Efektif Terhadap Hasil Pemodelan. Koefisien difusi efektif (D_{eff}) merupakan salah satu parameter yang berpengaruh terhadap pemodelan karakteristik pengeringan. Gambar 2 menunjukkan pengaruh D_{eff} terhadap kurva karakteristik pengeringan yang dipresentasikan sebagai profil perubahan *moisture* dengan waktu pengeringan untuk kondisi harga D_{eff} divariasikan antara 1×10^{-9} s/d 1×10^{-8} m²/detik pada koefisien perpindahan massa (k_G) konstan pada 5×10^{-9} kgmol/detik m² Pa. Variasi harga D_{eff} ini dilakukan untuk melihat sensitivitas model terhadap perubahan parameter D_{eff} . Pada gambar dapat ditunjukkan bahwa koefisien difusi berpengaruh signifikan terhadap laju pengurangan *moisture* dalam padatan terutama pada *moisture* yang rendah. Pada kondisi *moisture* tinggi (awal waktu pengeringan) pengaruh D_{eff} relatif kecil. Ini ditunjukkan oleh kurva pengeringan yang relatif tidak banyak berbeda untuk rentang harga D_{eff} yang divariasikan.

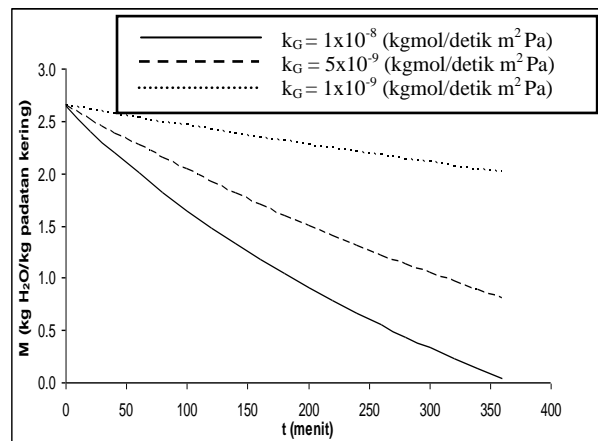


Gambar 2. Profil perubahan *moisture content* terhadap waktu pengeringan untuk berbagai harga D_{eff} pada $k_G=5 \times 10^{-9}$ m²/detik, $v=1$ m/detik, dan $M_0=2.651$ kg H₂O/kg padatan kering

Pengaruh Parameter Koefisien Perpindahan Massa (k_G) Terhadap Hasil Pemodelan.

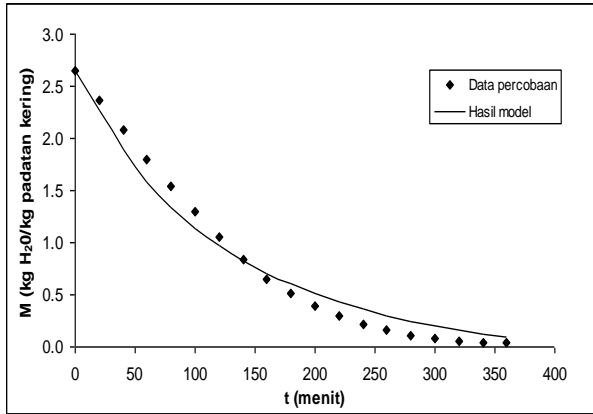
Gambar 3. menunjukkan pengaruh k_G terhadap kurva karakteristik pengeringan yang ditunjukkan sebagai profil perubahan *moisture* dengan waktu pengeringan untuk kondisi harga k_G divariasikan antara 1×10^{-9} s/d 1×10^{-8} kgmol/detik m² Pa dengan harga D_{eff} konstan pada 1×10^{-9} m²/detik. Variasi harga k_G ini dilakukan untuk melihat sensitivitas model terhadap perubahan parameter k_G . Pada gambar tersebut ditunjukkan bahwa koefisien perpindahan massa berpengaruh signifikan terhadap laju pengurangan *moisture* dalam padatan.

Pengaruh koefisien perpindahan massa, k_G lebih signifikan dibandingkan pengaruh koefisien difusi, D_{eff} seperti dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3. Hal ini diduga karena pengaruh kondisi awal *moisture* dimana pada penelitian ini digunakan limbah padat tapioka dengan *moisture* awal yang cukup tinggi 2.651 kg H₂O/kg padatan kering seperti pada kondisi percobaan yang dilakukan oleh Dedi, dkk (2009).

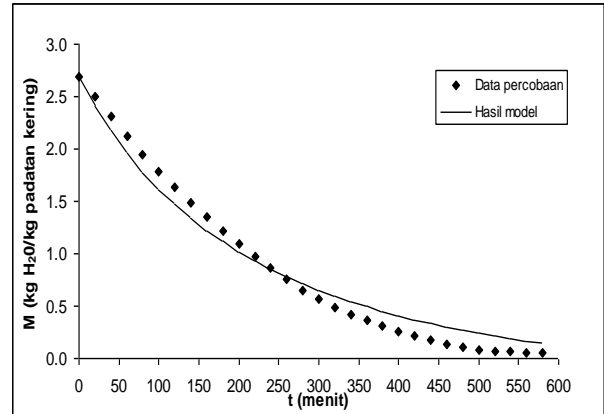


Gambar 3. Profil perubahan *moisture content* terhadap waktu pengeringan untuk berbagai harga k_G pada $D_{eff}=1 \times 10^{-9}$ m²/detik, $v=1$ m/detik dan $M_0=2.651$ kg H₂O/kg padatan kering

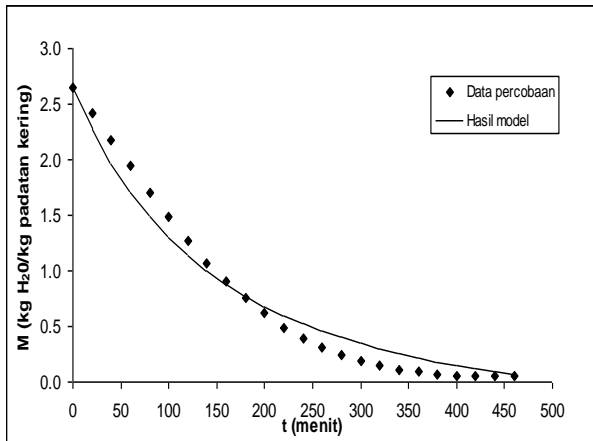
Validasi Model. Untuk melihat validitas model yang telah dibuat, maka hasil model dibandingkan dengan data percobaan. Parameter perpindahan massa D_{eff} dan k_G diperoleh dengan *fitting* (penyesuaian) sampai didapat kurva terbaik yang mendekati data percobaan. Gambar 4 sampai dengan Gambar 8 di bawah ini menunjukkan perbandingan hasil model dengan data percobaan.



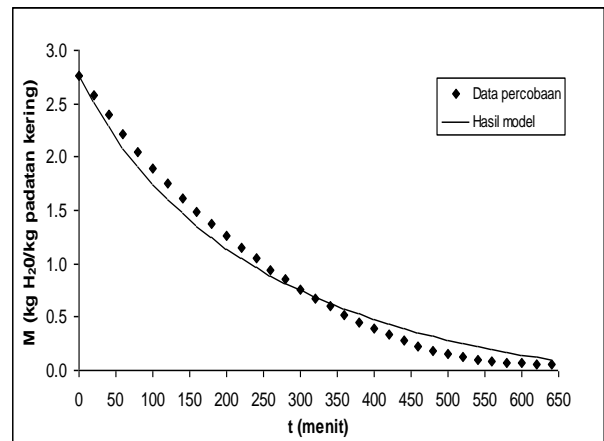
Gambar 4. Validasi data percobaan dengan model matematis pada $T = 80^{\circ}\text{C}$, $v = 1$ m/detik dan $M_0 = 2.651$ kg $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ padatan kering



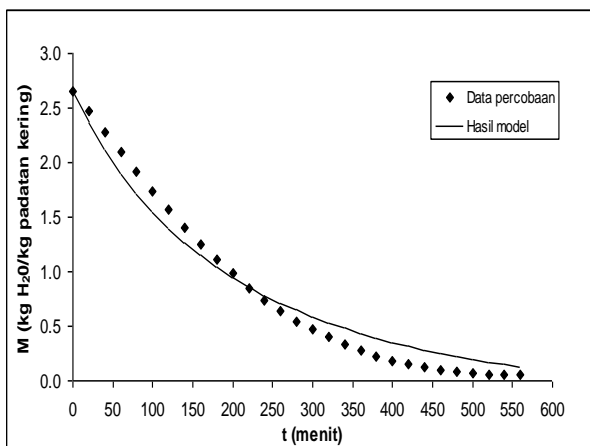
Gambar 7. Validasi data percobaan dengan model matematis pada $T = 60^{\circ}\text{C}$, $v = 1$ m/detik dan $M_0 = 2.694$ kg $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ padatan kering



Gambar 5. Validasi data percobaan dengan model matematis pada $T = 70^{\circ}\text{C}$, $v = 1$ m/detik dan $M_0 = 2.651$ kg $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ padatan kering



Gambar 8. Validasi data percobaan dengan model matematis pada $T = 60^{\circ}\text{C}$, $v = 1$ m/detik dan $M_0 = 2.766$ kg $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ padatan kering

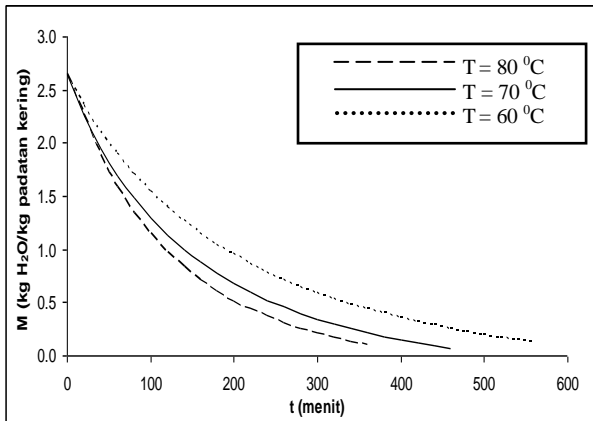


Gambar 6. Validasi data percobaan dengan model matematis pada $T = 60^{\circ}\text{C}$, $v = 1$ m/detik dan $M_0 = 2.651$ kg $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ padatan kering

Pada Gambar 4 sampai Gambar 8 terlihat bahwa hasil simulasi belum bisa menggambarkan secara sempurna data percobaan pengeringan limbah padat tapioka yang telah dilakukan Dedi, dkk (2009). Hal ini menunjukkan bahwa model pengeringan yang telah dikembangkan dalam penelitian ini perlu disempurnakan dengan mempertimbangkan faktor lain yang belum dapat terakomodasi dalam model penelitian ini.

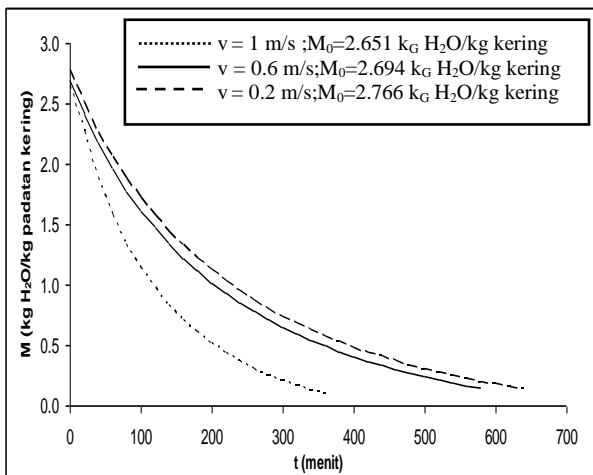
Pengaruh Suhu Udara Pengering terhadap Karakteristik Pengeringan. Gambar 9 memperlihatkan bahwa semakin tinggi suhu udara pengering maka semakin sedikit waktu yang dibutuhkan untuk pengeringan. Tingginya suhu udara pengering menyebabkan kelembaban relatif udara pengering semakin kecil sehingga *driving force* perpindahan massa di permukaan padatan ($P_{As}-P_A$) semakin besar. Sebagai akibatnya kenaikan suhu menyebabkan laju perpindahan massa semakin besar atau

pengeringan semakin cepat.



Gambar 9. Profil perubahan moisture content terhadap waktu pengeringan untuk berbagai suhu udara pengering pada $v = 1$ m/detik dan $M_0 = 2.651$ kg H₂O/kg padatan kering

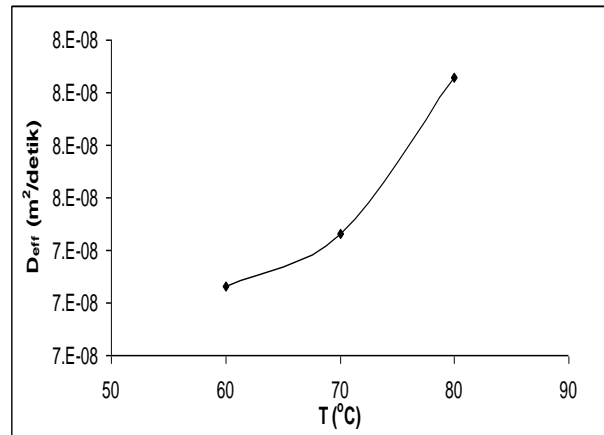
Pengaruh Kecepatan Alir Udara terhadap Karakteristik Pengeringan. Gambar 10 menunjukkan bahwa laju alir udara pengering mempengaruhi kecepatan pengeringan. Semakin besar kecepatan alir udara maka resisten perpindahan massa semakin kecil atau harga k_G semakin besar sehingga laju pengeringan semakin besar.



Gambar 10. Profil perubahan moisture content terhadap waktu pengeringan untuk berbagai kecepatan alir udara pengering pada $T = 80^\circ\text{C}$

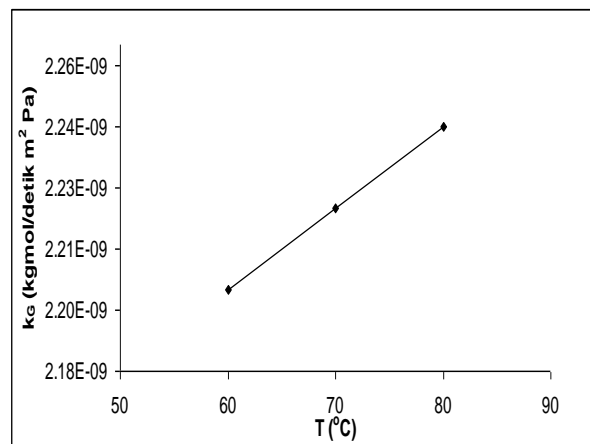
Pengaruh Kondisi Operasi Pengeringan terhadap Parameter Perpindahan Massa. Pada Gambar 11 dapat ditunjukkan bahwa D_{eff} dipengaruhi oleh suhu udara pengering. Semakin tinggi suhu udara pengering maka harga D_{eff} semakin besar. Pengaruh suhu pengeringan terhadap D_{eff} dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius (I. Doymaz et al, 2004; J. S. Roberts et al, 2008) : $D_{eff} = D_0 \exp(-E_a/RT)$. Sedangkan dari hasil validasi model

diperoleh $D_{eff} \propto T^{0.91}$ yang berarti bahwa dengan semakin besarnya suhu pengeringan menyebabkan semakin besar harga D_{eff} .



Gambar 11. Pengaruh suhu udara pengering terhadap harga D_{eff} pada $v = 1$ m/detik

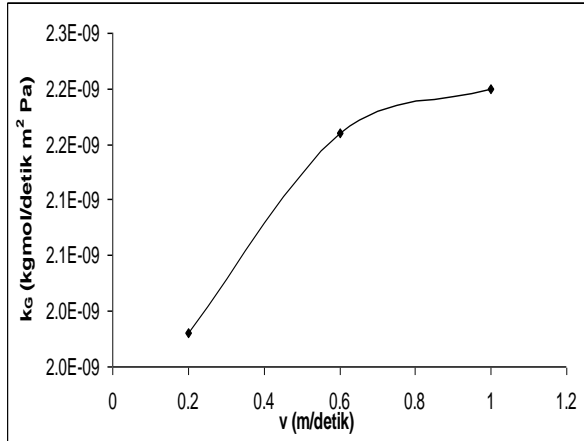
Gambar 12 memperlihatkan pengaruh suhu udara pengering terhadap k_G . Semakin tinggi suhu udara pengering menyebabkan harga k_G semakin naik. Secara teoritis menurut teori film bahwa koefisien perpindahan massa dalam gas sebanding dengan D_{AB} dimana secara teoritis untuk sistem gas $D_{AB} \propto T^{1.5}$, sedangkan dari hasil validasi model diperoleh $k_G \propto T^{0.31}$. Persamaan tersebut menunjukkan bahwa dengan semakin meningkatnya suhu udara pengering mengakibatkan semakin besar harga k_G .



Gambar 12. Pengaruh suhu udara pengering terhadap harga k_G pada $v = 1$ m/detik

Pada Gambar 13 dapat dilihat pengaruh langsung kecepatan alir udara terhadap harga k_G . Kenaikan kecepatan alir udara pengering menyebabkan harga k_G juga semakin besar. Kecepatan udara pengering berpengaruh pada hidrodinamika aliran pada permukaan padatan. Semakin tinggi kecepatan aliran maka turbulensi aliran dipermukaan semakin besar, sehingga film hidrodinamik semakin tipis. Menurut teori film koefisien

perpindahan massa berbanding terbalik dengan tebal film hidrodinamik. Dengan demikian semakin tinggi kecepatan aliran maka k_G semakin besar. Kenaikan k_G secara empiris sebanding dengan $v^{0.5}$, sedangkan dari hasil validasi model $k_G \propto v^{0.07}$.



Gambar 13. Pengaruh kecepatan alir udara pengering terhadap harga koefisien perpindahan massa pada $T = 60^\circ\text{C}$

5. Kesimpulan

1. Pada penelitian ini telah dikembangkan model perpindahan massa untuk pengeringan dengan memasukkan faktor partisi $\beta = e^{-\left(\frac{M_0 - M(t)}{M_0}\right)}$.
2. Semakin tinggi suhu udara pengering dari 60°C s/d 80°C maka harga D_{eff} semakin besar dengan rentang harga dari 7.33×10^{-8} s/d 7.73×10^{-8} m²/detik. Difusivitas efektif sebanding dengan $T^{0.91}$.
3. Pada peningkatan suhu pengeringan antara 60°C s/d 80°C menyebabkan kenaikan k_G antara 2.20×10^{-9} s/d 2.24×10^{-9} kgmol/detik m² Pa. Koefisien perpindahan massa sebanding dengan $T^{0.31}$.
4. Pada peningkatan kecepatan alir udara dari 0.2 s/d 1 m/dtk menyebabkan kenaikan harga k_G dari 1.98×10^{-9} s/d 2.20×10^{-9} kgmol/detik m² Pa. Koefisien perpindahan massa sebanding dengan $v^{0.07}$.

Daftar Simbol

- A = Luas permukaan padatan yang dikeringkan, m²
 a, b, c = Koefisien model pengeringan semi teoritis
 A, B, C = Konstanta Antoine
 D_{AB} = Difusivitas molekul air ke gas, m²/detik
 D_{eff} = Difusivitas efektif, m²/detik
 D_0 = Difusivitas awal dari persamaan Arrhenius, m²/detik
 E_a = Energi aktivasi, kJ/mol
 H = Humidity, kg H₂O/kg udara

- H_S = Saturated humidity, kg H₂O/kg udara
 J_D = Faktor perpindahan massa
 J_0 = Fungsi Bessel
 k'_c = Koefisien perpindahan massa, m/detik
 k_G = Koefisien perpindahan massa, kgmol/detik m² Pa
 l = Panjang slab dalam arah aliran udara, m
 L = Ketebalan padatan yang dikeringkan, m
 M = Moisture content sembarang waktu, kg moisture/kg bahan kering
 M_e = Equilibrium moisture content, kg moisture/kg bahan kering
 M_0 = Moisture content awal, kg moisture/kg bahan kering
 MR = Rasio moisture
 n = Konstanta
 N_A = Flux massa moisture A, kg /detik m²
 N_{Re} = Bilangan Reynolds,

$$N_{Re} = lv\rho_{\text{udara}} / \mu_{\text{udara}}$$
 N_{Sc} = Bilangan Schmidt,

$$N_{Sc} = \mu_{\text{udara}} / (\rho_{\text{udara}} D_{AB})$$
 N_{Sh} = Bilangan Sheerwood,

$$N_{Sh} = k'_c l / D_{AB}$$
 P_A = Tekanan parsial uap air dalam udara, Pa
 P_{As} = Tekanan parsial uap air pada permukaan padatan, Pa
 r = Jari-jari bahan yang dikeringkan, m
 R = Konstanta gas, m³ Pa/kgmol K
 t = Waktu pengeringan, detik
 T = Suhu udara pengering, °C, K
 v = Laju alir udara, m/detik
 V = Volume padatan yang dikeringkan, m³
 x = Arah difusi moisture
 β = Faktor koreksi, $\beta = e^{-\left(\frac{M_0 - M(t)}{M_0}\right)}$
 μ_{udara} = Viskositas udara, Pa detik
 ρ = Densitas padatan yang dikeringkan, kg/m³
 ρ_{udara} = Densitas udara, kg/m³

Daftar Pustaka

- [1] Amendola, M., Queiros, M.R., "Mathematical Methodologies for Calculating the Mass Diffusion Coefficient of Bananas during Drying", R. Bras. Eng. Agric. Ambiental, vol. 11, n. 6, pp. 623-627, (2007).

- [2] Bialobrzewski, I., “Determination of the Mass Transfer Coefficient during Hot-Air-Drying of Celery Root”, *Journal of Food Engineering*, 78, pp. 1388-1396, (2007).
- [3] Cheunkum, O., “Production of Lactic Acid from Cassava Solid Waste”, A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Engineering in Environmental Engineering, Suranaree University of Technology, (2001).
- [4] Crank, J., “The Mathematics of Diffusion”, Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [5] Dinas Pertanian Lampung, (2004).
- [6] Doymaz, I., “Drying Kinetics of White Mulberry”, *Journal of Food Engineering*, 61, pp. 341-346, (2004).
- [7] Doymaz, I., Gorel, O., Akgun, N.A., “Drying Characteristics of the Solid By-product of Olive Oil Extraction”, *Biosystems Engineering*, 88(2), pp. 213–219, (2004).
- [8] Geankoplis, C.J.; “Transport Processes and Unit Operations”, 3th., Prentice Hall Inc, New Jersey, USA, (1993).
- [9] Grace, M.R., “Cassava Processing”, *FAO Plant Production and Protection Series*, no. 3, (1997).
- [10] Harianto, D., Khoir, M., “Studi Karakteristik Pengeringan Limbah Padat Industri Tapioka”, *Skripsi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS*, (2009).
- [11] Hassini, L., Azzouz, S., Belghith, A., “Estimation of the Moisture Diffusion Coefficient of Potato During Hot-Air Drying”, *Proceedings of the 13th International Drying Symposium (IDS 2004)*, São Paulo, Brazil, vol. B, pp. 1488-1495, (2004).
- [12] Hukka, A., “The Effective Diffusion Coefficient and Mass Transfer Coefficient of Nordic Softwoods as Calculated from Direct Drying Experiments”, *Holzforschung*, 53, pp. 534-540, (1999).
- [13] Kannan, C.S., “Drying Kinetics of Saw Dust in Tray Dryer”, *Journal of Sustainable Development*, vol 1, no. 3, (2008).
- [14] Kosugi, A., Kondo, A., Ueda, M., Murata, Y., Vaithanomsat, P., Thanapase, W., Arai, T., Mori, Y., “Production of Ethanol from Cassava Pulp Via Fermentation with a Surface-Engineered Yeast Strain Displaying Glucoamylase”, *Renewable Energy*, pp. 1-5, (2008).
- [15] Markowski, M., “Air Drying of Vegetables : Evaluation of Mass Transfer Coefficient”, *Journal of Food Engineering*, 34, pp. 55-62, (1997).
- [16] Mc Cabe, W.L., “Unit Operation of Chemical Engineering”, 4th, Mc.Graw-Hill International Book Co, (1985).
- [17] Plumb, O., Spolek, G.A., Olmstead B.A., “Heat and Mass Transfer in Wood During Drying”, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 28 (9), pp. 1669-1678, (1985).
- [18] Roberts, J.S, Kidd, D.R, Zakour, O.P, “Drying Kinetics of Grape Seeds”, *Journal of Food Engineering*, 89, pp. 460-465, (2008).
- [19] Sriroth, K., Chollakup, R., Chotineeranat, S., Piyachomkwan, K., Oates, G.C., “Processing of Cassava Waste for Improved Biomass Utilization”, *Bioresource Technology*, 71, pp. 63-69, (2000).
- [20] Virlandia, F., Nurwidayarsi, dan Anggraeni, M., “Pemanfaatan Onggok Tapioka Sebagai Bahan Baku Pembuatan Minyak Melalui Teknologi Biokonversi”, <http://andyafood.wordpress.com/>, diakses pada 2 Januari 2009.
- [21] Wiloso, dkk., “Utilization of Agricultural Wastes for Biogas Production in Indonesia”, *Research and Development Center for Applied Chemistry, Indonesian Institute of Sciences, Serpong, Indonesia*, (1995).
- [22] 07 Mei 2003. Nafkah Mereka Tergantung Sinar Matahari. www.kompas.com, Kompas, 12 Januari 2009.
- [23] 2003, Production of Tapioca, www.foodmarketexchange.com, 15 Januari 2009.

SIMULASI *FALLING FILM EVAPORATOR* DENGAN SISTEM *BLACK LIQUOR* – UDARA

Gallilea Tanjung
Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111
Email:alimohad@chem-eng.its.ac.id

Reino Arif Perdana Surya
Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111
Email:alimohad@chem-eng.its.ac.id

Ali Altway
Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111
Email:alimohad@chem-eng.its.ac.id

Kusno Budhikarjono
Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111
Email:alimohad@chem-eng.its.ac.id

Susianto
Jurusan Teknik Kimia/Fakultas Teknologi Industri/ITS
Jl. Raya ITS 60111
Email:alimohad@chem-eng.its.ac.id

Abstraksi

Falling film evaporator adalah alat yang banyak digunakan dalam industri kimia untuk memekatkan suatu larutan yang memiliki sifat sensitif terhadap temperatur. Falling film evaporator kebanyakan dioperasikan secara vakum yang dalam operasinya terdapat kendala yaitu masalah kebocoran (leakage). Salah satu cara untuk mengatasi kendala tersebut adalah dengan mengalirkan udara untuk menurunkan tekanan parsial uap air sehingga akan terjadi peningkatan laju evaporasi larutan.

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan analisa secara teoritis fenomena perpindahan panas dan massa pada falling film evaporator untuk sistem black liquor-udara dan menentukan model matematis untuk memprediksikan kinerja falling film evaporator. Pengembangan model matematis didasarkan pada neraca massa dan neraca panas pada sistem evaporator yang menghasilkan sistem persamaan differensial biasa yang diselesaikan secara numerik dengan metode Runge-Kutta orde 4 dan finite difference menggunakan software program MATLAB versi 6.1. Variabel dari penelitian ini adalah laju alir larutan yang divariasi 50 l/jam; 100 l/jam; 150 l/jam, laju alir udara yang divariasi 50 m³/jam; 100 m³/jam; 150 m³/jam, dan pemanasan dinding yang divariasi 5 kW; 10 kW; 15 kW.

Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa distribusi temperatur larutan dan konsentrasi dipengaruhi oleh laju alir larutan, laju alir gas, dan pemanasan dinding baik searah posisi radial, r dan axial, z.

Kata kunci : simulasi, falling film, evaporator, black liquor

PENDAHULUAN

Evaporator adalah alat yang banyak digunakan dalam industri kimia untuk memekatkan suatu larutan. Terdapat banyak tipe *evaporator* yang dapat digunakan dalam industri kimia. Umumnya *evaporator* dioperasikan pada kondisi vakum untuk menurunkan temperatur didih larutan. Cara lain untuk menurunkan temperatur didih larutan adalah dengan mengalirkan gas *inert* (udara) panas yang berfungsi untuk menurunkan tekanan parsial uap, sehingga menurunkan temperatur didih larutan. Hal ini menggantikan prinsip evaporasi secara vakum yang memungkinkan penguapan dengan temperatur rendah. Namun sistem vakum memerlukan biaya tinggi, ada cara lain untuk menurunkan temperatur penguapan yaitu dengan cara menurunkan tekanan parsial uap air didalam fase gas dengan cara pengaliran udara. Untuk memekatkan larutan yang peka terhadap panas diperlukan alat dengan waktu kontak yang singkat dan pemanasan dengan temperatur yang tidak terlalu tinggi, dalam hal ini digunakan *falling film evaporator*. Karena waktu kontak sangat pendek cairan tidak mengalami pemanasan berlebihan selama mengalir melalui *evaporator* serta dibutuhkan *driving force* perbedaan temperatur yang rendah, dengan *pressure drop* yang rendah.

Falling film evaporator memiliki waktu tertahan yang pendek, dan menggunakan gaya gravitasi untuk mengalirkan liquida yang masuk melalui pipa. *Falling film evaporator* kurang peka terhadap padatan, tetapi lebih peka terhadap liquida yang melewati pipa. Pada umumnya umpan masuk pada bagian atas dari kolom melewati *tube* yang sudah dipanaskan dengan *steam*. Selanjutnya umpan mengalir dengan membentuk pola *film* yang tipis.

Beberapa penelitian yang telah dilakukan, Palen, et al, (1994) mengadakan penelitian hubungan antara perpindahan panas dan perpindahan massa, untuk campuran biner ethylen glikol dan propilen glikol, pada tekanan atmosfer. Penelitian ini menggunakan distribusi *film* tipe *plug flow* melalui celah. Dari hasil penelitiannya diperoleh kesimpulan : Koefisien perpindahan panas untuk campuran tidak terlalu tergantung pada suatu dinding dan bilangan Reynolds tetapi sangat tergantung pada komposisi campuran, harga laju perpindahan panas efektif bisa 80 % lebih rendah dari

komponen tunggal. Dalam range bilangan laminar sampai turbulen, bilangan Reynolds semakin besar, koefisien perpindahan panas semakin besar. Tahanan perpindahan massa di dalam *film* cairan berpengaruh terhadap temperatur *interface* yang mengakibatkan pengurangan efektif dari *driving force* perbedaan suhu.

Hewit, et al. (1993) memberikan persamaan koefisien perpindahan panas pada aliran laminar halus, laminar gelombang dan turbulen. Lailatul, et al. (2000) mengadakan penelitian tentang pengaruh laju alir, dan konsentrasi terhadap koefisien perpindahan panas untuk larutan gula. Penelitian ini dilakukan pada tekanan atmosferik. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa koefisien perpindahan panas tergantung pada laju alir dan konsentrasi larutan. Budhikarjono, et al (2005) mengadakan penelitian tentang perpindahan panas dan massa penguapan *falling film* campuran uap-gas metanol-air arah berlawanan. Hasil yang diperoleh menunjukkan meningkatnya laju alir udara maka perpindahan panasnya juga meningkat meskipun tidak signifikan.

Pada penelitian ini digunakan sistem *black liquor*-udara dengan menggunakan *falling film evaporator*. *Black liquor* adalah hasil samping dari sisa larutan pemasak dalam industri kertas. *Black liquor* merupakan larutan berwarna hitam yang mengandung air, lignin, selulosa, Na_2CO_3 , dan Na_2SO_4 . Pada industri kertas, setelah dilakukan pemekatan terhadap *black liquor*, selanjutnya diuapkan pada *recovery boiler* dalam *furnace* yang didesain khusus, bersama Na_2SO_4 untuk mendapatkan Na_2S , dan Na_2CO_3 dalam bentuk abu. Selanjutnya abu tersebut dicampur dengan air dan *lime* (CaO) untuk mengubah Na_2CO_3 menjadi NaOH sehingga kembali terbentuk *white*

PENURUNAN RUMUS

liquor yang akan digunakan kembali pada proses *pulping* berikutnya.

Persamaan Neraca Massa Momentum

$$\int d(r \tau_{r,z}) = \int (\rho_L - \rho_G) g r \, dr \dots \dots \dots (1.1)$$

$$r \tau_{r,z} = (\rho_L - \rho_G) g \frac{r^2}{2} + K_1 \dots \dots \dots (1.2)$$

Boundary Condition I : $r = R - \delta \quad \rightarrow \tau_{rz} = 0$

$$0 = (\rho_L - \rho_G) g \frac{(R - \delta)^2}{2} + K_1 \dots \dots \dots (1.3)$$

$$K_1 = - (\rho_L - \rho_G) g \frac{(R - \delta)^2}{2} \dots \dots \dots (1.4)$$

Substitusi Persm (1.4) ke Persm (1.2)

$$r \tau_{rz} = (\rho_L - \rho_G) g \frac{r^2}{2} - (\rho_L - \rho_G) g \frac{(R - \delta)^2}{2} \dots \dots \dots (1.5)$$

$$\tau_{rz} = (\rho_L - \rho_G) \frac{g}{2} \left(r - \frac{(R - \delta)^2}{r} \right) \dots \dots \dots (1.6)$$

Untuk fluida Newtonian : $\tau_{rz} = - \mu \frac{dV_z}{dr}$

sehingga,

$$\tau_{rz} = - \mu \frac{dV_z}{dr} = (\rho_L - \rho_G) \frac{g}{2} \left(r - \frac{(R - \delta)^2}{r} \right) \dots \dots \dots (1.7)$$

$$\int dV_z = \int - \frac{(\rho_L - \rho_G) g}{2\mu} \left(r - \frac{(R - \delta)^2}{r} \right) dr \dots \dots \dots (1.8)$$

$$V_z = - \frac{(\rho_L - \rho_G) g}{2\mu} \left(\frac{1}{2} r^2 - (R - \delta)^2 \ln r \right) + K_2 \dots \dots \dots (1.9)$$

Boundary Condition II: $r=R \quad \rightarrow V_z = 0$

$$0 = \frac{(\rho_L - \rho_G) g}{2\mu} \left(\frac{1}{2} R^2 - (R - \delta)^2 \ln R \right) + K_2 \dots \dots \dots (1.10)$$

$$K_2 = \frac{(\rho_L - \rho_G) g}{2\mu} \left(\frac{1}{2} R^2 - (R - \delta)^2 \ln R \right) \dots \dots \dots (1.11)$$

Substitusi Persm (1.11) ke Persm (1.9)

$$V_z = - \frac{(\rho_L - \rho_G) g}{2\mu} \left(\frac{1}{2} r^2 - (R - \delta)^2 \ln r \right) + \frac{(\rho_L - \rho_G) g}{2\mu} \left(\frac{1}{2} R^2 - (R - \delta)^2 \ln R \right) \dots \dots \dots (1.12)$$

$$V_z = \frac{(\rho_L - \rho_G) g}{4\mu} (R^2 - r^2) - \frac{(\rho_L - \rho_G) g}{2\mu} (R - \delta)^2 \ln \frac{R}{r} \dots \dots \dots (1.13)$$

Persamaan Distribusi Temperatur dan Konsentrasi
Persamaan Distribusi Temperatur

Untuk Neraca neraca panas film liquida

$$(2\pi r \Delta r V_z \rho_L C_{p,L} T_L)_{z=z} + (-k_L 2\pi r \Delta z \frac{\partial T_L}{\partial r})_{r=r} - (2\pi r \Delta r V_z \rho_L C_{p,L} T_L)_{z=z+\Delta z} + (-k_L 2\pi r \Delta z \frac{\partial T_L}{\partial r})_{r=r+\Delta r} = 0$$

Didiagi dengan $2\pi r \Delta r \Delta z$

$$-\frac{(V_z \rho_L C_{p,L} T_L)_{z=z+\Delta z} - (V_z \rho_L C_{p,L} T_L)_{z=z}}{\Delta z} + \frac{1}{r} \frac{(-k_L r \frac{\partial T_L}{\partial r})_{r=r+\Delta r} - (-k_L r \frac{\partial T_L}{\partial r})_{r=r}}{\Delta r} = 0$$

$$\rho_L C_{p,L} V_z \frac{\partial T_L}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (-k_L r \frac{\partial T_L}{\partial r}) = 0 \dots \dots \dots (1.14)$$

$$\rho_L C_{p,L} V_z \frac{\partial T_L}{\partial z} = \frac{k_L}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T_L}{\partial r}) = 0 \dots \dots \dots (1.15)$$

Penurunan rumus untuk metode *finite difference* :

$$\frac{\partial T_L}{\partial z} = \frac{k_L}{\rho_L C_{p,L} V_z} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T_L}{\partial r}) \dots \dots \dots (1.16)$$

$$\frac{k_L}{\rho_L C_{p,L}} = \alpha \dots \dots \dots (1.17)$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial z} = \frac{\alpha}{V_z} \frac{1}{r} \left(r \frac{\partial^2 T_L}{\partial r^2} + \frac{\partial T_L}{\partial r} \right) \dots \dots \dots (1.18)$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial z} = \frac{\alpha}{V_z} \left(\frac{\partial^2 T_L}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_L}{\partial r} \right) \dots \dots \dots (1.19)$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial z} = \frac{\alpha}{V_z} \left(\frac{T_L(i+1, j) - 2T_L(i, j) + T_L(i-1, j)}{\Delta r^2} + \frac{1}{ri} \frac{T_L(i+1, j) - T_L(i-1, j)}{2\Delta r} \right) \dots \dots \dots (1.20)$$

Boundary Condition III : untuk pertemuan antara fase liquid dan fase gas

$$Q = \left(k \frac{dT_L}{dr} \right)_{r=R-\delta} = h(T_L - T_G) + \lambda K_y (Y_{AS} - Y_{AG}) \dots \dots \dots (1.21)$$

$$k \frac{T_L(2, j) - T_L(1, j)}{\Delta r} = h(T_L(1, j) - T_G(1, j)) + \lambda K_y (Y_{AS} - Y_{AG}) \dots \dots \dots (1.22)$$

$$T_L(1, j) = \frac{\frac{k}{\Delta r} T_L(2, j) + h T_G(1, j) - \lambda K_y (Y_{AS} - Y_{AG})}{h + \frac{k}{\Delta r}} \dots \dots \dots (1.23)$$

untuk indeks i s/d n

Masuk persamaan dalam *finite difference* ke persamaan:

$$K_{21} = \Delta Z \frac{\alpha}{V_z(2)} \frac{\partial^2 T_L(3, j) - 2T_L(2, j) + T_L(1, j)}{\partial r^2} + \frac{1}{r(2)} \frac{T_L(3, j) - T_L(1, j)}{2\partial r}$$

$$K_{31} = \Delta Z \frac{\alpha}{V_z(3)} \frac{\partial^2 T_L(4, j) - 2T_L(3, j) + T_L(2, j)}{\partial r^2} + \frac{1}{r(3)} \frac{T_L(4, j) - T_L(2, j)}{2\partial r}$$

(dilanjutkan sampai i=4 dan j=4)

$$K_{44} = \Delta Z \frac{\alpha}{V_z(4)} \frac{\partial^2 T_L(5, j) - 2T_L(4, j) + T_L(3, j)}{\partial r^2} + \frac{1}{r(4)} \frac{T_L(5, j) - T_L(3, j)}{2\partial r}$$

Dengan metode *runge kutta* :

$$T_L(2, j+1) = T_L(2, j) + \frac{1}{6} (K_{21} + 2K_{22} + 2K_{23} + K_{24}) \dots (1.24)$$

$$T_L(3, j+1) = T_L(3, j) + \frac{1}{6} (K_{31} + 2K_{32} + 2K_{33} + K_{34}) \dots (1.25)$$

$$T_L(4, j+1) = T_L(4, j) + \frac{1}{6} (K_{41} + 2K_{42} + 2K_{43} + K_{44}) \dots (1.26)$$

Distribusi Konsentrasi
Perhitungan Berat Molekul Rata-rata Campuran

BM H₂O = 18
 BM Black Liquor = 147,844
 Fraksi Massa Black Liquor = 60 %
 Fraksi Mol Black Liquor =

$$\frac{\frac{\text{Fraksi Massa Black Liquor}}{\text{BM Black Liquor}}}{\frac{\text{Fraksi Massa Black Liquor}}{\text{BM Black Liquor}} + \frac{\text{Fraksi Massa H}_2\text{O}}{\text{BM H}_2\text{O}}} = 0,154423$$

Fraksi massa H₂O = 40%
 Fraksi Mol Black Liquor =

$$\frac{\frac{\text{Fraksi Massa H}_2\text{O}}{\text{BM H}_2\text{O}}}{\frac{\text{Fraksi Massa Black Liquor}}{\text{BM Black Liquor}} + \frac{\text{Fraksi Massa H}_2\text{O}}{\text{BM H}_2\text{O}}} = 0,845577$$

$$\text{BM}_{\text{rata-rata}} = (\text{Fraksi Mol} \times \text{BM})_{\text{BlackLiquor}} + (\text{Fraksi Mol} \times \text{BM})_{\text{H}_2\text{O}} = (0,154423 \times 147,844) + (0,845577 \times 18) = 38,05$$

Perhitungan Neraca Massa Udara

$$Y_{AS} = \frac{P_{AS}}{P} = \frac{(1 - \frac{Ca}{C}) P_A^o(T_L(1, j))}{P} \dots (1.27)$$

$$Ca = \frac{QCao}{F} \dots (1.28)$$

$$\frac{\partial Y_{AG}}{\partial z} = -ky\pi D(Y_{AS} - Y_{AG}) \dots (1.29)$$

Perhitungan Neraca Panas Udara

$$\frac{\partial T_G}{\partial z} = - \frac{h_G}{\rho_G C_{p,G} V_G} \pi D (T_L(1, j) - T_G) \dots (1.30)$$

Perhitungan Neraca Massa Total

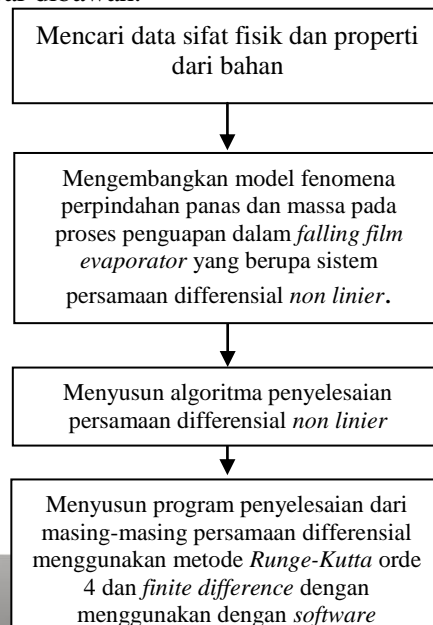
$$\frac{\partial F}{\partial z} = ky\pi D (Y_{AS} - Y_{AG}) \dots (1.31)$$

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan secara teoritis dengan membuat program simulasi untuk mempelajari fenomena perpindahan panas dan massa pada *falling film evaporator* untuk penguapan *black liquor* dengan aliran udara.

Langkah-langkah Penelitian

Secara garis besar penelitian ini dilakukan dengan langkah-langkah yang ditunjukkan pada gambar dibawah.



dengan laju alir gas $50 \text{ m}^3/\text{jam}$ dan pemanasan dinding 5 kW .

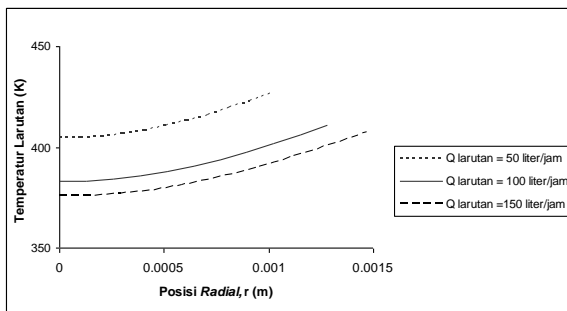
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian kami ini dilakukan simulasi dengan menggunakan fasilitas MATLAB 6.1, menggunakan metode *Runge Kutta* dan *Finite Diferrence*. Dari simulasi tersebut diperoleh prediksi distribusi temperatur larutan (T_L), temperatur gas (T_G) dan konsentrasi (ca) pada proses evaporasi menggunakan *falling film evaporator* dengan sistem *black liquor*-udara. Dalam simulasi ini kami menggunakan variabel *input* laju alir larutan, laju alir gas (udara), dan pemanasan dinding kolom *evaporator*. Sedangkan variabel *output* yang akan dibahas yaitu distribusi temperatur larutan dan temperatur gas, konsentrasi liquida dalam aliran laminar dan konsentrasi akhir *black liquor*.

Pengaruh dari variable-variabel *input* terhadap perubahan temperatur larutan, temperatur gas dan konsentrasi *black liquor* akan dibahas pada bab ini.

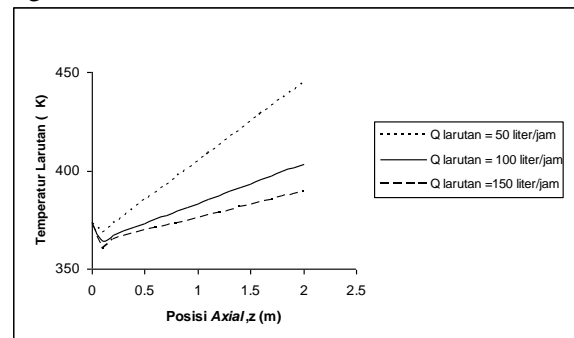
Pengaruh Laju Alir Larutan Terhadap Distribusi Temperatur

Dalam *falling film evaporator* hal utama yang perla diperhatikan yaitu ketebalan film dari aliran laminar, karena akan Sangat mempengaruhi distribusi temperatur larutan dan konsentrasi seperti ditunjukan pada Gambar 4.1 dan 4.2 di bawah ini :



Gambar 1 hubungan antara temperatur larutan (K) dengan posisi *radial*, r (m) pada larutan

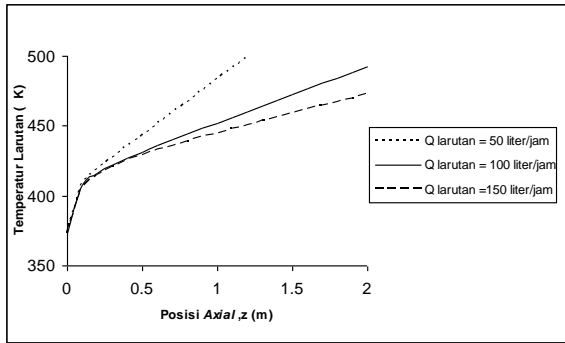
Dari Gambar 1 diatas diperoleh hasil bahwa semakin besar laju alir larutan maka semakin kecil temperatur larutan pada posisi yang sama. Hal tersebut disebabkan karena pada laju alir larutan yang besar diperoleh tebal *film* yang semakin besar juga sehingga pada bagian *film* yang lebih tebal diperoleh distribusi temperatur yang lebih kecil. Hal ini disebabkan karena semakin tebal *film* yang dihasilkan, semakin banyak material dalam larutan yang harus dipanasi oleh pemanasan pada dinding sehingga distribusi temperatur larutan semakin turun. Selain itu faktor pemanasan langsung pada dinding dan aliran udara membuat perbedaan temperatur yang signifikan.



Gambar 2 hubungan antara temperatur larutan (K) dengan posisi *axial*, z (m) pada bagian *interface* antara larutan dan udara pada laju alir larutan dengan laju alir gas $100 \text{ m}^3/\text{jam}$ dan pemanasan dinding 5 kW .

Dari Gambar 2 diatas diperoleh hasil bahwa semakin besar laju alir larutan maka semakin kecil temperatur larutan pada posisi yang sama. Sama halnya dengan penjelasan untuk posisi *axial*, r diatas, pengaruh tebal film masih menjadi penyebab utama semakin besarnya laju alir larutan maka semakin turun pula temperatur larutan.

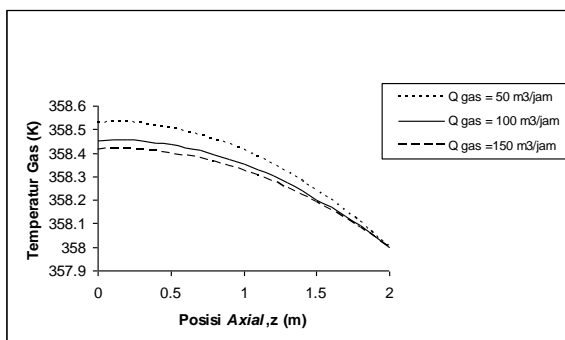
Tetapi disini terjadi penyimpangan yang mungkin disebabkan karena pada pendinginan dari udara yang masuk dan terjadinya penguapan pada *interface* antara larutan dan gas sebelum panas mengalir karena terjadi pemanasan pada dinding kolom evaporator. Adanya panas laten yang terjadi di permukaan, sehingga terjadi perubahan fase pada *interface* yang semula larutan menjadi uap air.



Gambar 3 hubungan antara temperatur larutan (K) dengan posisi *axial*, *z* (m) pada bagian dinding kolom pada laju alir larutan dengan laju alir gas 100 m³/jam dan pemanasan dinding 10 kW

Sama halnya Gambar 1 pada laju alir larutan semakin besar maka diperoleh temperatur larutan yang semakin turun. Hal tersebut disebabkan karena semakin tebal *film* yang dihasilkan, semakin banyak material dalam larutan yang harus dipanasi oleh pemanasan pada dinding sehingga distribusi temperatur larutan semakin turun. Selain itu faktor pemanasan langsung pada dinding dan aliran udara membuat perbedaan temperatur yang signifikan. Dan juga pada bagian *film* yang lebih tebal H₂O yang diuapkan juga lebih banyak sehingga temperatur larutan cenderung turun dengan semakin tebalnya *film*.

Pengaruh Laju Alir Gas Terhadap Distribusi Temperatur

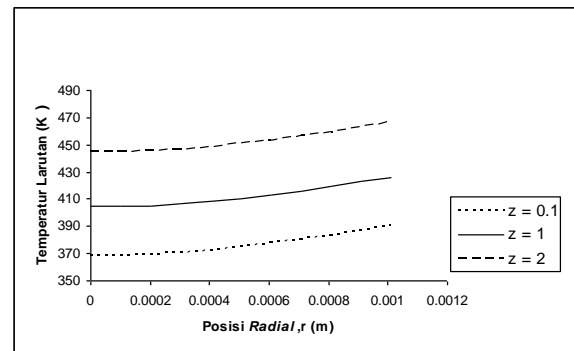


Gambar 4 hubungan antara temperatur gas (K) dengan posisi *axial*, *z* (m) pada laju alir gas dengan laju alir larutan 100 m³/jam dan pemanasan dinding 15 kW.

Pada Gambar 4 diatas diperoleh hubungan antara temperatur gas pada posisi *axial*, *z* (m), dimana semakin besar laju aliran gas maka semakin kecil temperatur gas. Hal tersebut disebabkan aliran udara selain mempercepat

proses penguapan juga menurunkan tekanan parsial uap air, sehingga titik jenuh larutan cenderung turun, yang mempengaruhi temperatur udara menurun

Distribusi Temperatur pada Posisi *Radial* *r*



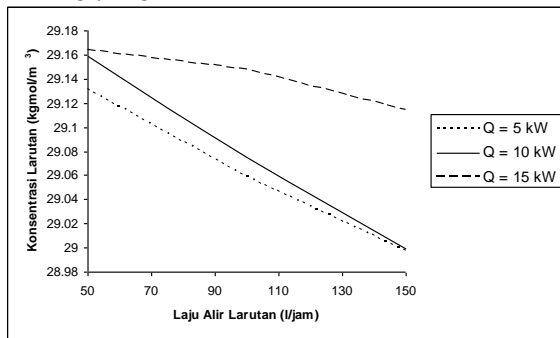
Gambar 5 hubungan antara temperatur larutan (k) dengan posisi *radial*, *r* (m) pada posisi *axial*, *z* (m) dengan laju alir larutan 50 liter/jam, laju alir gas 50 m³/jam dan pemanasan dinding 10 kW.

Dari Gambar 5 diperoleh hasil temperatur larutan semakin naik searah posisi *radial*, *r*. Begitu pula untuk searah posisi *axial*, *z* yang semakin naik juga cenderung mengalami kenaikan temperatur larutan. Hal tersebut disebabkan adanya pengaruh pemanasan dinding pada kolom *evaporator* yang diberikan pada semua titik sepanjang bagian kolom secara vertikal. Selain itu juga karena adanya laju alir udara yang menurunkan tekanan parsial dalam *evaporator*.

Pengaruh Konsentrasi Terhadap Distribusi Temperatur Liquid dan Temperatur Gas

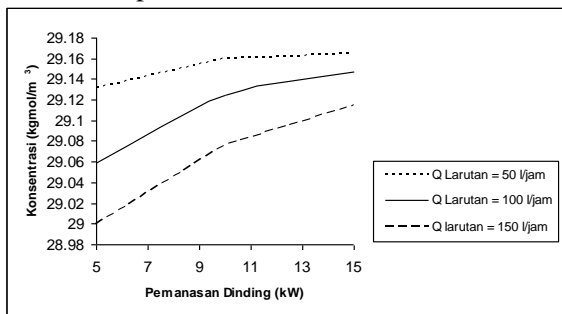
Pada *falling film evaporator* selain temperatur larutan dan temperatur gas, variabel lain yang juga sangat berpengaruh yaitu konsentrasi. Karena untuk mengetahui kinerja suatu *evaporator* kita harus mengetahui sejauh mana perubahan konsentrasi yang terjadi. Di bawah ini gambar hubungan antara konsentrasi

terhadap posisi *axial,z* (m) dengan pemanasan dinding yang bervariasi.

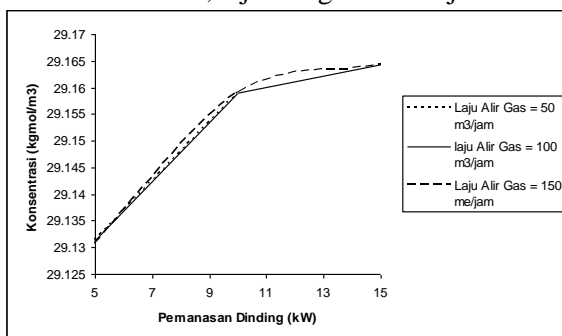


Gambar 6 hubungan antara konsentrasi larutan (kgmol/m^3) dengan laju alir larutan, pemanasan dinding (Q), dan laju alir gas $50 \text{ m}^3/\text{jam}$.

Dari Gambar 6 diperoleh hasil konsentrasi larutan semakin turun dengan semakin besarnya laju alir larutan. Selain itu semakin besar pemanasan dinding semakin naik pula konsentrasi larutan, karena H_2O teruapkan lebih banyak dengan pemanasan dinding yang lebih besar pula.



Gambar 7 hubungan antara konsentrasi larutan (kgmol/m^3) dengan pemanasan dinding (Q), laju alir larutan, laju alir gas $50 \text{ m}^3/\text{jam}$.



Gambar 8 hubungan antara konsentrasi larutan (kgmol/m^3) dengan pemanasan dinding (Q), laju alir gas, laju alir larutan 50 l/jam .

Sama halnya dengan Gambar 6 pada Gambar 7 dan Gambar 8 semakin naiknya pemanasan dinding semakin naik pula konsentrasi larutan. Pada gambar diatas juga

menunjukkan variasi laju alir larutan, semakin besar laju alir larutan semakin turun konsentrasi larutan.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh hasil sebagai berikut :

1. Temperatur larutan dipengaruhi oleh tebal film, laju alir larutan, laju alir gas, serta pemanasan dinding searah posisi radial,r dan axial,z.
2. Perubahan konsentrasi akhir larutan dipengaruhi oleh tebal film, laju alir larutan, laju alir gas dan juga pemanasan dinding searah posisi radial,r dan axial,z.

DAFTAR PUSTAKA

- Geankoplis, C. J. (1995). *“Transport Processes and Unit Operation”*, third edition, Allyn and Bacon, Inc., Boston.
- Hewit, G.F., Shires, G.L., and Bott, T.R. (1994) *“Process Heat Transfer”*, CRC Pres, London,
- Kern, D.Q, (1965) *“Process Heat Transfer”*, International edition, Mc Graw-Hill Book Company, Singapore.
- Treybal, R.E., *“Mass Transfer Operation”*, third edition, Mc Graw-Hill Book Company, Singapore.
- Biermann, C.J., *“Handbook of Pulping and Papermaking”*, third edition, Mc Graw-Hill Book Company, Singapore.
- Palen J.W., Wang, Q., and Chen, J.C., (1994) *“Falling Film Evaporation of Binary Mixtures”*, Dept. of Chemical Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA., *AICHE Journal* 40, p. 207 – 214
- Budhikarjono, Kusno “Perpindahan Panas dan Massa Penguapan *Falling Film* Campuran Uap-Gas”, Jurusan Teknik Kimia, ITS, Surabaya
- Lailatul, et. al, “Pengaruh Laju Alir dan Konsentrasi terhadap Koefisien Perpindahan Panas untuk Larutan Gula “. Jurusan Teknik Kimia, ITS. Surabaya
- Wahyudi, Anggoro et.al, “Permodelan Fenomena Perpindahan Panas dan Massa pada *Falling Film Evaporator* dengan Aliran Udara”, Jurusan Teknik Kimia, ITS, Surabaya

Nadira et.al, “Permodelan Fenomena Perpindahan Panas dan Massa pada *Falling Film Evaporator* untuk Fluida non-Newtonnian”, Jurusan Teknik Kimia, ITS, Surabaya

Glover, B William, “Selecting Evaporators For Process Applications”, LCI Corp, www.cepmagazine.com, North Carolina State University

SIMULASI KINERJA REAKTOR DAN REGENERATOR UNIT FCC DENGAN SOFTWARE HYSYS

I Gede Dharma S., Yan Dwi S., Musfil A.S., Renanto
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS-Surabaya
Sukolilo-Surabaya60111 Telp : 031 594 6240 Fax : 031 5999 282

Abstrak

FCC (Fluid Catalytic Cracking) merupakan proses yang penting di dalam industri pengolahan minyak bumi. Proses utama unit FCC terdiri dari reaktor dan regenerator. Pada reaktor terjadi reaksi perengkahan rantai hidrokarbon panjang menjadi lebih rendah dengan menggunakan bantuan katalis, sedangkan pada regenerator terjadi proses pembakaran coke untuk mengembalikan keaktifan katalis dan juga panas yang dihasilkan pada regenerator digunakan sebagai suply panas untuk reaksi cracking pada reaktor.

Simulasi ini diawali dengan memilih data operasi, kemudian memilih fluid package berdasarkan literatur. Setelah data yang diperlukan telah dimasukkan, maka proses simulasi memasuki tahap pengkonvergensi. Apabila simulasi telah konvergen, maka hasil simulasi d4alidasi menggunakan data desain. Pada simulasi ini diberikan perubahan C/O ratio dan feed rate. C/O ratio diubah dari C/O ratio pada data simulasi hingga didapatkan C/O ratio optimum yang masih menghasilkan produk utama sesuai spesifikasi. Sedangkan untuk variabel feed rate diubah pada 110%, 120%, 130% and 140% desain.

Hasil simulasi menunjukkan bahwa penurunan C/O ratio hingga 6,045 masih menghasilkan produk utama dengan spesifikasi yang diinginkan. C/O ratio pada nilai 9,2 merupakan C/O ratio optimum yang dapat menghasilkan produk naphtha yang maksimum. Sedangkan pengubahan feed rate pada 130 % desain adalah kapasitas maksimum yang masih dapat menghasilkan produk utama yang diinginkan.

Kata Kunci : FCC, HYSYS, Reaktor, Regenerator, Simulasi

Abstract

FCC (Fluid Catalytic Cracking) is an important process in a crude refinery industry. The main process of FCC unit consists of a reactor and a regenerator. The heavy hydrocarbon molecules are cracked to be lighter molecules using a catalyst in reactor, coke in catalyst are being burned in order to react4ate the catalysts in regenerator and the heat that produced in regenerator is used as heat supply for cracking reaction in reactor.

This simulation begins by selecting the operations data, and then selecting a base fluid simulation package based on the literature. After the required data has been input then model is starting to be convergent. When the model has convergent, the model is validated by the design data. C/O ratio and feed rate changes are g4en in simulation. C/O ratio is minimized from C / O ratio of the simulation data to C/O ratio while keeping the main product on its specification. The changes are done on the feed rate of 110%, 120%, 130% and 140% design.

Simulation results indicate that the reduction of C/O ratio up to 6.045 still produce the desired main product. C/O ratio at 9.2 is the optimum C/O ratio that produces the maximum naphtha product, while changes in feed rate at 130% of design capacity is the maximum that is still within the tolerance for the desired main product.

Keyword : FCC, HYSYS, Reactor, Regenerator, Simulation

1. Pendahuluan

Dewasa ini industri perminyakan memiliki peran yang besar sebagai industri hulu dalam dunia industri yang berkembang sangat pesat. Selain untuk bahan bakar, industri perminyakan merupakan penyedia bahan baku utama untuk industri plastik. Banyak cara yang dapat dilakukan untuk meningkatkan produksi minyak yang memang sangat dibutuhkan dalam banyak proses industri.

Salah satu cara yang digunakan untuk mengatasi permintaan bahan bakar minyak yang sangat tinggi ini adalah menggunakan proses *cracking*. Proses *cracking* adalah peristiwa pemutusan rantai karbon dari rantai karbon yang panjang yang memiliki nilai jual yang rendah menjadi beberapa fraksi yang banyak dibutuhkan untuk proses industri. Proses ini dapat dibedakan menjadi *thermalcracking* dan *catalytic cracking*. *Thermalcracking* merupakan proses *cracking* dimana fraksi minyak berat (biasanya residu) direngkahkan menjadi produk ringan dengan hanya menggunakan bantuan panas. Proses *cracking* lain adalah *catalytic cracking*, prosesnya sama dengan *thermal cracking* namun tidak hanya menggunakan bantuan panas, tapi juga menggunakan katalis dalam proses perengkahannya. Hal itu yang menyebabkan proses dengan menggunakan katalis akan lebih efisien.

Dengan tingginya permintaan terhadap bahan bakar, produksi industri perminyakan pun dituntut untuk ditingkatkan agar dapat memenuhi permintaan tersebut. Dari banyaknya proses pengolahan minyak bumi yang ada *catalytic cracking* merupakan proses yang paling menguntungkan karena dapat meningkatkan kualitas dari long residue dan apabila dibandingkan dengan *thermal cracking* proses ini lebih spesifik dalam reaksi karena menggunakan katalis dalam prosesnya sehingga meningkatkan konversi fraksi naphtha. Oleh karena itu diperlukan proses simulasi untuk mengevaluasi kondisi optimum dan kapasitas maksimum dari unit *catalytic cracking* ini, tentunya dengan mempertimbangkan kualitas bahan bakar yang keluar dari unit *catalytic cracking* ini. Keuntungan melakukan simulasi ini adalah dapat mengurangi resiko operasi dan juga bisa mengurangi biaya dan waktu pengoperasian.

Perumusan masalah dalam penelitian ini adalah untuk melihat produk hasil dari reaktor FCC dengan *Catalyst Oil Ratio* dan kapasitas over actual yang berbeda-beda. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui *Catalyst Oil Ratio* yang optimum pada reaktor dan regenerator unit FCC, dan untuk mengetahui produk hasil dari reaktor FCC dengan kapasitas over aktual yang berbeda-beda.

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memahami tentang proses dan cara mengevaluasi pada reaktor dan regenerator unit FCC, mengurangi resiko operasi dan juga bisa mengurangi biaya dan waktu pengoperasian, mengetahui *Catalyst Oil Ratio* yang optimum pada reaktor dan regenerator unit FCC, dan juga untuk mengetahui kapasitas maksimum pada reaktor dan regenerator unit FCC.

2. Teori Dasar

Industri pengolahan minyak bumi

Sekitar akhir abad ke-19 industri pengolahan minyak bumi telah banyak berkembang. Industri ini mempunyai efek yang luar biasa kepada hampir semua kehidupan modern. Dalam perkembangan industri ini, berbagai macam proses pengolahan minyak bumi telah dikembangkan.

Minyak bumi sebagai bahan utama dalam industri pengolahan minyak bumi (*crude refinery industri*) adalah cairan kental berwarna cokelat gelap atau kehijauan yang mudah terbakar, yang berada di lapisan atas dari beberapa area di kerak bumi. Minyak bumi terdiri dari beratus-ratus senyawa hidrokarbon dari rantai yang terpendek, yaitu metana, yang mempunyai satu atom karbon saja, hingga senyawa hidrokarbon yang panjang yang mempunyai 200 atom karbon atau lebih.

Secara umum produk yang dihasilkan dari *crude oil* dapat diklasifikasikan sebagai berikut :

1. Volatile products

- Propane LPG
- Butane LPG
- Light naphtha

2. Light distillates

- Gasoline
- Heavy naphtha
- Kerosene dan jet fuels

3. Middle distillates

- Automotives diesel
- Heating oils
- Gas oils

4. Fuels oils

- Marine diesel
- Bunker fuels

5. Lubricating oils

- Motor
- Spindle

6. Waxes

- Food and paper coating grade
- Pharmaceutical grade
- Bitumen
- Asphalts
- Coke

7. Bitumen

- Asphalts
- Coke

Crude assay

Crude assay merupakan kumpulan dari data-data laboratorium dan pilot plant yang menggambarkan properti dari crude oil. Sedikitnya assay harus memuat kurva true boiling point dan kurva specific gravity dari crude oil. Selain dari data true boiling point dan specific gravity terdapat data-data lain yang ada dalam crude assay seperti :

1. ASTM distillation
2. Equilibrium Flash Vaporization (EFV)
3. API gravity
4. Reid Vapor Pressure (RVP)
5. Flash point
6. Octane number
7. Viscosity
8. Cloud and pour points
9. Sulphur content

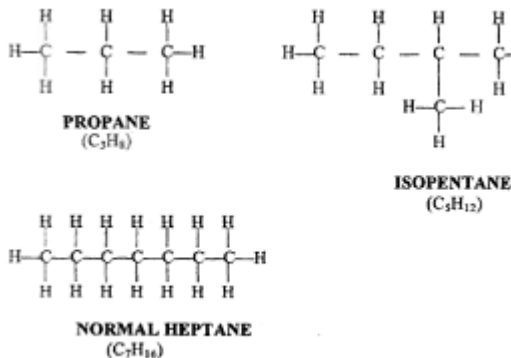
Komponen-komponen crude oil tidak dapat dipisahkan menjadi kompoen hidrokarbon pada umumnya, tetapi komponen-komponen crude oil dikelompokkan sesuai karakteristik properties untuk kebutuhan perencanaan proses refinery. Grup dari komponen-komponen crude oil ini dinamakan cut ranges.

Klasifikasi hidrokarbon

Tipe-tipe hidrokarbon yang ada di dalam feed FCC secara garis besar dapat diklasifikasikan atas Parafin, Olefin, Naphthene, dan Aromatik (PONA).

Parafin

Parafin adalah rantai hidrokarbon lurus atau bercabang yang memiliki rumus kimia C_nH_{2n+2} . Nama-nama tiap golongan parafin berakhiran dengan -ane, seperti propane, isopentane, dan normal heptane.



Gambar 2.1 Contoh –contoh tipe parafin

Secara umum feed FCC sebagian besar bertipe parafinik, jumlahnya mencapai 50 –60 % berat dari total feed. Hidrokarbon tipe ini mudah untuk direngkah dan juga menghasilkan jumlah total produk liquid paling banyak. Tipe ini menghasilkan paling gasoline paling banyak dan

fuel gas yang paling sedikit, akan tetapi memiliki nilai octane number yang paling rendah.

Olefin

Olefin adalah tipe hidrokarbon dengan rumus bangun C_nH_{2n+2} . Nama –nama pada tiap –tiap komponen diberi akhiran –ene, seperti ethene (ethylene) dan propane (propylene).



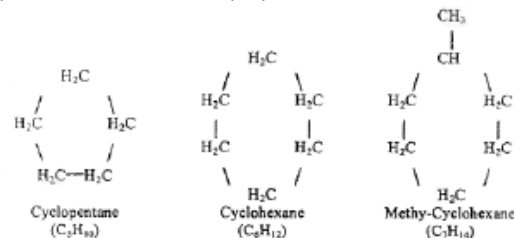
Gambar 2.2 Contoh –contoh tipe olefin

Dibandingkan dengan parafin, struktur olefin tidak stabil dan dapat bereaksi dengan sesama olefin atau komponen lain seperti oksigen dan larutan bromin. Olefin tidak didapatkan secara alami, mereka muncul pada feed FCC sebagai hasil proses feed sebelumnya. Proses–proses tersebut meliputi thermal cracking dan operasi catalytic cracking yang lain.

Olefin bukan merupakan tipe feed yang diinginkan sebagai feed pada unit FCC, karena olefin sering terpolimerisasi membentuk produk-produk yang tidak diinginkan seperti slurry dan coke. Kandungan olefin pada feed FCC hanya kurang dari 5% dari berat total feed.

Naphthene

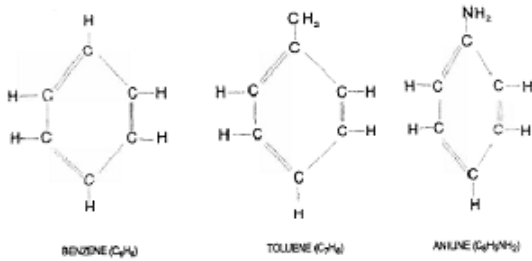
Naphthene memiliki rumus bangun yang samaseperti olefin, C_nH_{2n} , tetapi karakteristik diantara keduanya sangatlah berbeda. Tidak seperti olefin yang merupakan rantai lurus, naphthene lebih seperti parafin yang telah dibentuk sehingga berbentuk siklik atau cincin. Contoh dari naphthene adalah cyclopentane, cyclohexane, dan methylcyclohexane.



Gambar 2.3 Contoh –contoh tipe naphthene

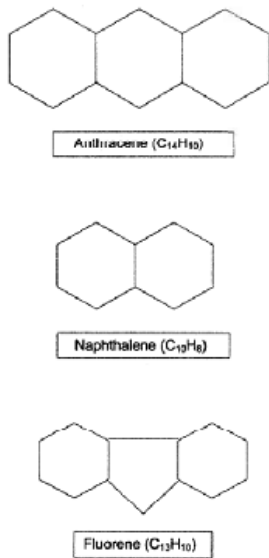
Aromatik

Aromatik (C_nH_{2n}) adalah komponen yang setidaknya mengandung satu cincin benzene. Cincin benzene sangat stabil dan tidak mudah untuk direngkah menjadi komponen yang lebih kecil lagi.



Gambar 2.4 Contoh –contoh tipe aromatik

Aromatik bukan merupakan tipe yang diinginkan dalam *feed* FCC karena hanya sebagian kecil saja yang bisa terengkah. Perengkahan dari aromatik umumnya merupakan perengkahan rantai samping yang hanya akan menghasilkan *fuel gas* yang berlebih. Sebagai tambahan, beberapa aromatik mengandung lebih dari satu cincin (*polynuclear aromatics*). Gambar II.5 dibawah ini menunjukkan beberapa contoh komponen *polynuclear aromatics*.



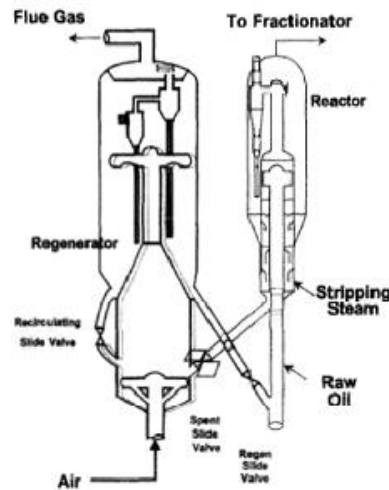
Gambar 2.5 Contoh –contoh bentuk *polynuclear aromatics*

Sebagian dari komponen *polynuclear aromatics* ini setelah mengalami proses *catalytic cracking* hanya akan berakhir dikatalis sebagai *coke*., dan beberapa akan menjadi *slurry*. Bila dibandingkan dengan perengkahan parafin, perengkahan aromatik akan menghasilkan konversi yang lebih rendah, *yield* gasoline yang lebih rendah, tetapi *octane number* yang lebih tinggi. (Sadeghbeigi, 2000)

Deskripsi proses FCC

FCC merupakan bagian penting dalam proses pengolahan minyak bumi. Proses *Catalytic Cracking* sudah banyak digunakan

sejak tahun 1941. Proses pada unit ini bertujuan untuk merengkah minyak bumi dengan rantai C yang panjang menjadi lebih rendah dengan menggunakan katalis. Proses utama pada FCC terdiri dari reaktor dan regenerator. (Kaes, 2000)



Gambar 2.6 Reaktor dan regenerator unit FCC

Feed raw oil berupa rantai hidrokarbon panjang masuk pada riser reaktor. Sebelum mencapai riser, *raw oil* panas dikabutkan (*atomized*) oleh *steam*. Pada reaksi ini diperlukan katalis, dankatalis yang digunakan berupa zeolit. Pengontakan katalis dengan *feed* dilakukan dengan cara mengangkat katalisdariregenerator ke riserdengan menggunakan *lift steam* dan *lift gas*. Katalis kemudian kontak dengan minyak dan mempercepat reaksi *cracking*, selain itu katalis juga memberikan panas pada hidrokarbon (*raw oil*) sehingga lebih membantu mempercepat reaksi *cracking* yang terjadi. Katalis dan hidrokarbon naik ke bagian atasriser karena kecepatan *lift steam* dan *lift gas* yang sangat tinggi. Aliran katalis keriser ini diatur untuk menjaga suhu reaktor.

Setelah reaksi terjadi, di bagian atas riser(reaktor) katalis harus dipisahkan dari hidrokarbon untuk mengurangi terjadinya *secondary cracking* sehingga rantai hidrokarbonnya menjadi lebih kecil dan akhirnya membentuk *coke*. Pada bagian atas, sebagian besar katalis akan terpisah dari *atomize hydrocarbon* dan jatuh ke seksi *stripping*, selain itu katalis juga dipisahkan pada *cyclone* dekat reaktor dengan memanfaatkan gaya sentrifugal sehingga katalis terpisah dari *atomized hydrocarbon* berdasarkan perbedaan densitasnya dan jatuh ke seksi *stripping*. *Steam* diinjeksikan ke *stripping* untuk mengambil hidrokarbon yang masih menempel pada permukaan *spent catalyst*. *Atomized hydrocarbon* yang terkumpul keluar dari top riser mengalir ke seksi fraksinasi.

Spent Catalyst dari seksi *stripping* dialirkan menuju regenerator. Regenerator mempunyai dua fungsi utama, yaitu untuk mengembalikan keaktifan katalis dan sebagai pemberi panas untuk proses perengkahan pada reaktor. *Spent Catalyst* diregenerasi dengan membakar *coke* yang menempel pada permukaan katalis dengan mengalirkan udara pada katalis. *Coke* terjadi akibat reaksi *cracking* dan tidak bisa diambil oleh *steam* pada *stripping* sehingga mengurangi aktifitas katalis.

Udara hasil pembakaran dialirkan menuju *cyclone* terlebih dahulu untuk mengambil partikel katalis yang terikutkemudian dialirkan menuju aliran flue gas.

Ratio dari katalis/oil adalah ukuran yang digunakan untuk menentukan jumlah katalis aktif per satuan volume *feed*, ini adalah *ratio* dari berat sirkulasi katalis (ton/hr) terhadap berat sirkulasisdari *feed* (ton/hr).

$$C/O = \frac{\text{ton/hr katalis sirkulasi}}{\text{ton/hr feed}}$$

Perbandingan *C/O ratio* akan naik dengan kenaikan temperatur reaktor. Makin tinggi *C/O*, makin banyak reaksi *catalytic cracking* dibandingkan reaksi *thermal cracking*. Kerugiannya reaksi perpindahan hydrogen akan semakin dominan, sehingga produksi *coke* meningkat. *Coke* terdiri dari *coke* hasil reaksi *thermal*, *coke* dari *feed* dan *coke* dari reaksi transfer hydrogen.

C/O ratio akan turun dengan kenaikan temperatur regenerator dan kenaikan temperatur *feed*. *C/O ratio* naik, konversi dan produksi *coke* akan naik. Masing-masing tipe katalis bervariasi dari segi aktifitas dan selektifitas produk. Kaitan perubahan di atas hanyabersifat umum untuk katalis tertentu. Perubahan tipe katalis akan menimbulkan perubahan dalam produk dan jumlah *coke* yang dihasilkan. (Sadeghzadeh, 2008)

Konversi pada FCC dinyatakan oleh banyaknya hidrokarbon dengan rantai pendek yang diproduksi. Sehingga selisih antara massa *feed* dengan massa produk bawah yang mempunyai rantai panjang yaitu LCO dan Bottom, menyatakan konversi dari reaksi *cracking*.

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{\text{feed (LCO + Bottom)}}{\text{feed}} \times 100$$

melakukan simulasi. Data yang diperoleh dari *plant test* tidak lengkap meliputi data desain, sehingga untuk data desain reaktor dan regenerator yang detail digunakan data desain FCC pada umumnya.

Data yang dibutuhkan meliputi :

Tabel 3.1 Data desain reaktor dan regenerator

Riser	Panjang	36,58 m
	Diameter	1,018 m
Riser Termination Zone	Panjang	1,000 m
	Diameter	4,370 m
Catalyst Stripper	Tinggi	7,620 m
	Diameter	3,048 m
	Diameter annulus	1,295 m
Regenerator	Tinggi dense bed	4,572 m
	Diameter dense bed	7,620 m
	Diameter "Dilute phase"	7,620 m
	Diameter Interface	7,620 m
	Tinggi inlet cyclone	15,24 m
	Diameter inlet cyclone	2,286 m
	Diameter outlet cyclone	1,219 m

Tabel 3.2 Data Properties Feed

Spec. Gravity		0,888
Distillation	IBP	248 °C
	10% vol	378 °C
	30% vol	418 °C
	50% vol	440 °C
	70% vol	465 °C
	90% vol	-
	FBP	-
CCR		1,05 %wt
Sulfur content		0,1 %wt
Nitrogen content		10 ppm
Hydrogen content		13 %wt
Metal content	Fe	- ppm
	Ni	0,8 ppm
	Na	2 ppm
	V	0,3 ppm

3. Metode Penelitian

Pengambilan dan pemilihan data operasi

Pengambilan data operasi dimaksudkan untuk memasukkan semua data yang diperlukan untuk

Tabel 3.3 Data operasi

Feed	Mass flow	120625	Kg/jam
	Temperatur	331	°C
Reaktor	Tekanan	147,1	kPa
	Temperatur	520	°C
Regenerator	Tekanan	137,3	kPa

Pengujian (validasi) program simulasi

Pengujian model berfungsi untuk memastikan apakah model yang disusun dengan pendekatan dan asumsi-asumsi yang digunakan dapat mewakili keadaan yang sebenarnya.

Pengujian model menggunakan data desain yang didapat dari pabrik dengan mensimulasikan FCC pada program HYSYS dengan kapasitas desain.

Variabel yang d4alidasi :

1. Fraksi produk reaktor : *Fuel gas*, Propylene, LPG, Naphtha, LCGO, *Bottom Product* dan *Coke*.
2. Oktan number produk utama (naphtha).
3. *Catalyst / Oil ratio*.

Pengubahan variabel kapasitas over aktual

Demi untuk mendapatkan pruduk utama yang lebih banyak maka perlu adanya penambahan kapasitas *feed* masuk FCC. Dengan adanya pengubahan nilai dari aliran *feed* maka kualitas produk akan berubah. Semakin besar aliran *feed* yang masuk FCC sedangkan jumlah katalis yang digunakan tetap, maka kalitas produk akan menurun. Oleh karena itu perlu dilakukan simulasi dengan mengubah kapasitas *feed* FCC mencapai kapasitas over aktual. Penambahan kapasitas *feed* tersebut juga memperhatikan aspek kualitas dan kuantitas produk utama agar masih memenuhi spesifikasi. Variabel over aktual yang akan dilakukan adalah sebesar 110%, 120%, 130% dan 140%.

4.Hasil Penelitian dan Pembahasan

Hasil simulasi dan validasi

Reaktor dan regenerator dari FCC yang telah disimulasikan didalam HYSYS kemudian d4alidasi dengan data desain. Tabel di bawah ini adalah perbandingan hasil antara data desain dan data yang diperoleh dari simulasi dengan HYSYS.

Tabel 4.1 Validasi fraksi produk FCC

Produk	Fraksi (%)		% error
	Plant test	HYSYS	
<i>Fuel gas</i>	3,62	3,51	3,07
<i>Raw PP</i>	6,86	7,21	5,08
LPG	9,98	10,85	8,67
Naphtha	49,68	48,60	2,18
LCGO	18,4	17,39	5,51
<i>Bottom Product</i>	7,93	8,17	2,97
<i>Coke</i>	3,95	4,29	8,59

Tabel 4.2 Validasi parameter utama FCC

Parameter	Plant test	HYSYS	% error
<i>Octane Number</i>	92	92,71	0,77
<i>C/O ratio</i>	6,69	7,053	5,43

Dari tabel 4.1 dan 4.2 dapat dilihat perbandingan antara data desain dengan data hasil simulasi dengan HYSYS terdapat perbedaan / error. Error tersebut terjadi karena :

1. Data *plant test* yang kurang lengkap, sehingga dalam simulasi data yang dimasukkan adalah data desain FCC pada umumnya menurut literatur.
2. Data *feed* yang diperoleh kurang lengkap, seperti data *crude assay* produk yang hanya mencantumkan % *distillation volume* pada IBP, 10%, 30%, 50% dan 70%, sehingga data-data yang lainnya dihitung oleh HYSYS itu sendiri yang mengakibatkan terjadinya perbedaan komposisi *feed*.
3. Data katalis yang digunakan dalam *plant test* yang kurang lengkap sehingga mengakibatkan hasil simulasi tidak sama dengan data desain.

Meskipun masih terdapat perbedaan antara data desain dengan data hasil simulasi, namun besarnya error masih dapat ditolerir. Error dari hasil simulasi < 10%, sehingga permodelan FCC ini dianggap dapat mewakili proses yang sebenarnya dilapangan.

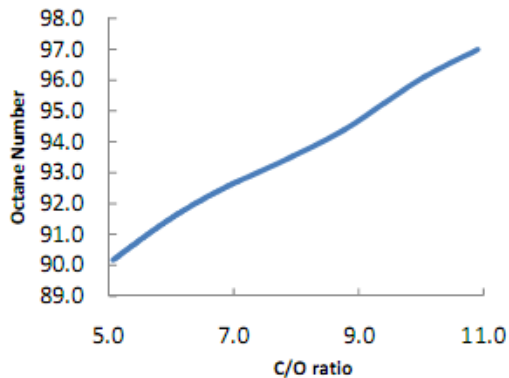
Pengubahan variabel

Setelah model yang telah disimulasikan tervalidasi maka yang dilakukan selanjutnya adalah mengubah variabel. Variabel pertama yang diubah adalah *C/O ratio*. Variabel kedua adalah *feed rate* yang diubah sebesar 110%, 120%, 130% dan 140% desain.

Variabel C/O Ratio

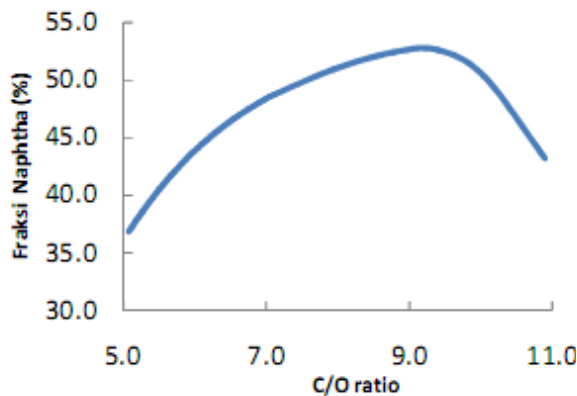
Variabel C/O ratio akan diganti dari nilai yang ditunjukkan pada tabel 4.2 yaitu sebesar 7,053. Perubahan variabel C/O ratio bertujuan untuk mendapatkan nilai C/O ratio yang optimum.

Parameter yang diamati yaitu kualitas produk utama, naphtha, seperti octane number. Selain itu juga kuantitas produk utama juga dipertimbangkan untuk memastikan jumlah naphtha yang terbentuk.



Gambar 4.1 Grafik C/O ratio vs Octane number

Dari gambar 4.1 di atas dapat dilihat bahwa octane number akan semakin naik seiring dengan naiknya nilai C/O ratio. Hal ini dikarenakan dengan naiknya C/O ratio dimana feed konstan maka akan menambah jumlah katalis yang berkontak langsung dengan feed, sehingga akan menambah reaksi cracking yang terjadi yang mengakibatkan kualitas produk akan semakin meningkat. (Sadeghzadeh, 2008)



Gambar 4.2 Grafik C/O ratio vs Fraksi Naphtha (%)

Pada gambar 4.2 diatas dapat dilihat hubungan antara C/O ratio dengan fraksi naphtha yang terbentuk. Sama halnya dengan octane number, kenaikan C/O ratio juga mengakibatkan meningkatnya jumlah naphtha yang terbentuk. Hal itu karena semakin bertambahnya jumlah katalis yang ditambahkan dalam reaksi catalytic cracking maka konversi pun akan semakin besar yang menyebabkan rantai rendah seperti naphtha semakin bertambah.

Pada suatu saat penambahan C/O ratio akan mengurangi fraksi naphtha yang terbentuk. Seperti yang terlihat pada gambar 4.2 di atas pada nilai C/O ratio sebesar 9,2 dimana produk naphtha yang terbentuk merupakan nilai yang maksimum. Setelah melewati angka 9,2 maka kecenderungannya pembentukan naphtha akan berkurang. Hal tersebut diakibatkan karena dengan semakin banyaknya jumlah katalis yang berkontak dengan feed maka semakin banyak feed yang akan mengalami proses cracking. Namun bila katalis yang ditambahkan terlalu banyak maka feed akan terkonversi menjadi produk dengan rantai yang lebih rendah dari naphtha, yaitu produk seperti fuel gas, propane, butane propylene, dan coke. Jika nilai C/O ratio dinaikkan nilainya secara terus menerus maka ada kemungkinan sebagian besar feed akan terkonversi menjadi produk samping.

Coke merupakan byproduk yang terbentuk selama proses catalytic cracking. Coke akan menempel pada permukaan katalis sehingga akan menyebabkan keaktifan katalis tersebut berkurang. Oleh karena itu katalis diregenerasi di dalam regenerator dengan membakar coke tersebut. Selain itu juga semakin banyak jumlah coke yang menempel pada permukaan katalis akan menyebabkan energi yang dibutuhkan untuk pembakaran coke tersebut juga semakin besar. (Sadeghzadeh, 2008)

Apabila kebutuhan yang diinginkan adalah untuk mengurangi jumlah penggunaan katalis, maka nilai harus C/O ratio diturunkan. Seperti yang dilihat pada gambar 4.1 dimana penurunan nilai C/O ratio diiringi dengan penurunan nilai octane number. Batasan nilai octane number yang masih diijinkan sesuai dengan spesifikasi produk adalah 92, sehingga nilai C/O ratio hanya bisa dikurangi sampai batas spesifikasi tersebut. Nilai C/O ratio yang masih memenuhi spesifikasi adalah sebesar 6,405. Apabila nilai C/O ratio diturunkan lagi maka nilai octane number akan berada di bawah 92, dan tidak memenuhi spesifikasi. Pada tabel 4.3 di bawah ini menunjukkan spesifikasi produk pada C/O ratio 6,405.

Tabel 4.3 Spesikasi produk pada C/O ratio 6,405

Parameter	Nilai
C/O ratio	6,405
API gravity	64,45
Spec. gravity	0,722
Sulfur content (%)	0,12
Octane Number	92,03
Konversi	70,2
Fraksi naphtha (%)	46,05

Sedangkan bila kebutuhan yang diinginkan adalah jumlah fraksi naphtha yang lebih banyak maka seperti yang ditampilkan pada gambar 4.2, nilai C/O ratio harus dinaikkan dari nilai desain awal yaitu 7,053. Nilai C/O ratio yang optimum yang harus dinaikkan adalah pada nilai 9,2, dimana pada nilai tersebut fraksi naphtha mencapai nilai maksimum yaitu sebesar 52,755 %. Pada tabel 4.4 di bawah ini menunjukkan spesifikasi produk pada C/O ratio 9,2.

Tabel 4.4 Spesikasi produk pada C/O ratio 9,2

Parameter	Nilai
C/O ratio	9,2
API gravity	62,54
Spec. gravity	0,729
Sulfur content (%)	0,09
Octane Number	94,97
Konversi	84,39
Fraksi naphtha (%)	52,755

Variabel Kapasitas Over Aktual

Untuk variabel *feed* akan dilakukan evaluasi dengan kapasitas over aktual yaitu sebesar 110%,120%, 130% dan 140% desain. Dalam hal ini *feed rate* ditingkatkan jumlahnya, sedangkan nilai C/O ratio dibuat konstan seperti hasil validasi data desain yaitu sebesar 7,053.

Hasil simulasi yang telah dilakukan didapatkan spesifikasi produk untuk tiap-tiap variabel seperti di bawah ini.

Tabel 4.5 Spesifikasi produk naphtha pada kapasitas 100%

Parameter	Nilai
C/O ratio	7,053
API gravity	63,87
Spec. gravity	0,724
Sulfur content (%)	0,105
Octane Number	92,71
Konversi	74,45
Fraksi naphtha (%)	48,6

Tabel 4.6 Spesifikasi produk naphtha pada kapasitas 110%

Parameter	Nilai
C/O ratio	7,053
API gravity	64,10
Spec. gravity	0,723
Sulfur content (%)	0,113
Octane Number	92,873
Konversi	72,767
Fraksi naphtha (%)	47,3

Tabel 4.7 Spesifikasi produk naphtha pada kapasitas 120%

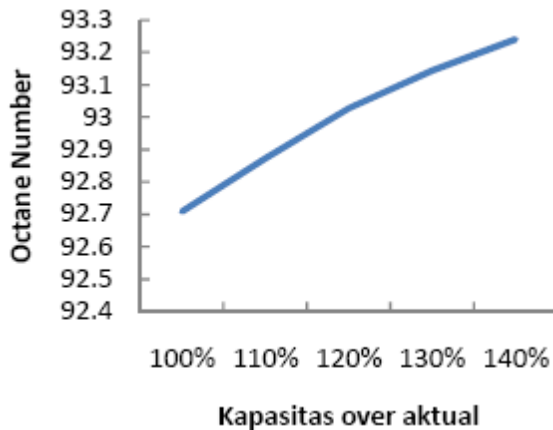
Parameter	Nilai
C/O ratio	7,053
API gravity	64,35
Spec. gravity	0,722
Sulfur content (%)	0,122
Octane Number	93,028
Konversi	70,876
Fraksi naphtha (%)	45,892

Tabel 4.8 Spesifikasi produk naphtha pada kapasitas 130%

Parameter	Nilai
C/O ratio	7,053
API gravity	64,62
Spec. gravity	0,721
Sulfur content (%)	0,131
Octane Number	93,144
Konversi	68,918
Fraksi naphtha (%)	44,442

Tabel 4.9 Spesifikasi produk naphtha pada kapasitas 140%

Parameter	Nilai
C/O ratio	7,053
API gravity	64,89
Spec. gravity	0,720
Sulfur content (%)	0,140
Octane Number	93,241
Konversi	66,904
Fraksi naphtha (%)	42,954



Gambar 4.3 Grafik Kapasitas over aktual vs Octane number

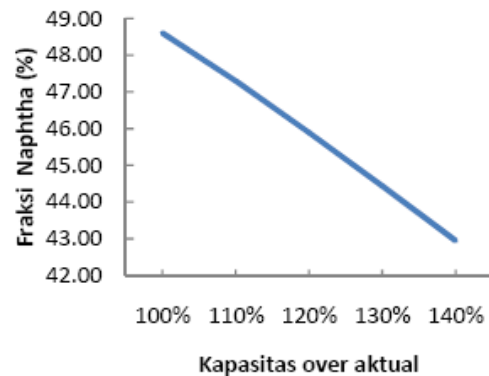
Untuk parameter *octane number* dari grafik 4.3 di atas dapat dilihat bahwa dengan kenaikan *feed rate* maka *octane number* menunjukkan kecenderungan naik juga walaupun konversi akan semakin menurun. Hal ini diakibatkan oleh karakteristik *feed* yang masuk itu sendiri, dimana dalam kasus ini tipe hidrokarbon parafinik semakin menurun sedangkan tipe olefin, naphthenik dan aromatik

semakin meningkat seperti yang di ditampilkan di tabel 4.3. Hal itulah yang menyebabkan nilai *octane number* semakin meningkat, dimana diketahui bahwa tipe parafinik memiliki *octane number* yang kecil dibandingkan dengan olefin, naphthenik dan aromatik.

Dengan naiknya *feed rate* maka *octane number* akan semakin naik juga. Dengan nilai *octane number* yang semakin naik maka spesifikasi produk masih tercapai dimana batasan minimum *octane number* adalah sebesar 92. (http://www.refiningonline.com/engelhardkb/crep/TCR4_29.htm)

Tabel 4.10 Perubahan tipe *feed* produk naphtha pada kapasitas yang berbeda-beda

Parameter	Feed rate				
	100%	110%	120%	130%	140%
Parrafins (%)	26,45	24,20	21,73	19,37	17,03
Olefins (%)	41,73	43,32	45,07	46,73	48,36
Naphthenes (%)	27,72	28,16	28,66	29,18	29,72
Aromatics (%)	4,10	4,31	4,53	4,72	4,90



Gambar 4.4 Grafik Kapasitas over aktual vs Fraksi naphtha (%)

Untuk parameter fraksi naphtha dimana dari grafik diatas dapat dilihat bahwa semakin tinggi kapasitas over aktual maka fraksi naphtha yang terbentuk akan semakin menurun. Hal tersebut diakibatkan karena jumlah *feed* yang lebih besar dan nilai *C/O ratio* yang tetap, hal itu akan menyebabkan waktu tinggal di dalam riser akan semakin sedikit sehingga proses *cracking* hanya berlangsung sebentar dan produk dengan rantai rendah yang terbentuk akan berkurang.

Dari segi kualitas spesifikasi produk naphtha masih memenuhi, akan tetapi dari kuantitas produk naphtha yang dihasilkan semakin menurun. Dengan fraksi produk awal yaitu sebesar 48.6 % dibatasi nilai maksimum untuk fraksi naphtha yaitu sebesar 10% dari

desain awal, sehingga nilai batas minimum untuk fraksi adalah 43.74%. Semakin kecil konversi *feed* menjadi produk naphtha maka produk yang tidak diinginkan seperti LCO dan *Bottom product* akan semakin besar sehingga menyebabkan proses tidak menguntungkan.

Nilai fraksi naphtha untuk tiap-tiap kapasitas dapat dilihat pada tabel 4.11 dibawah ini.

Tabel 4.11 Perubahan fraksi naphtha pada tiap-tiap kapasitas

Feed rate	Fraksi naphtha
100%	48.60
110%	47.08
120%	45.56
130%	44.03
140%	42.48

Pada tabel di atas dapat dilihat bahwa pada kapasitas 140% desain produk naphtha yang terbentuk sudah dibawah batas yang diinginkan. Sehingga kapasitas maksimum yang masih memenuhi spesifikasi adalah 130% desain atau sebesar 168875 Kg/Jam.

5. Kesimpulan

Dari hasil simulasi dan evaluasi yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan :

1. Pengubahan variabel *Catalyst Oil Ratio* (*C/O ratio*) berpengaruh pada kualitas produk. Semakin besar nilai *C/O ratio* maka nilai *octane number* akan semakin naik.
2. Untuk mengurangi jumlah penggunaan katalis yang digunakan maka nilai *C/O ratio* harus diturunkan. Nilai *C/O ratio* yang masih memenuhi spesifikasi adalah 6,405 , dimana spesifikasi produknya adalah :

Parameter	Nilai
<i>C/O ratio</i>	6,405
<i>API gravity</i>	64,45
<i>Spec. gravity</i>	0,722
<i>Sulfur content (%)</i>	0,12
<i>Octane Number</i>	92,03
Konversi	70,2
Fraksi naphtha (%)	46,05

3. Untuk menambah jumlah produk naphtha yang terbentuk maka nilai *C/O ratio* harus dinaikkan sampai nilai optimum, yaitu pada nilai 9,2. Spesifikasi produknya adalah :

Parameter	Nilai
<i>C/O ratio</i>	9,2
<i>API gravity</i>	62,54
<i>Spec. gravity</i>	0,729
<i>Sulfur content (%)</i>	0,09
<i>Octane Number</i>	94,97
Konversi	84,39
Fraksi naphtha (%)	52,755

4. Pengubahan variabel kapasitas over aktual berguna untuk menambah jumlah produk yang terbentuk. Semakin besar kapasitas yang *feed* FCC tersebut maka akan semakin banyak juga *rate* produk yang terbentuk, tetapi konversi reaksi menjadi produk utama (naphtha) akan berkurang.
5. Pada pengubahan variabel kapasitas over aktual didapatkan besar kapasitas yang masih memenuhi spesifikasi yaitu sebesar 130% desain. Spesifikasi produknya adalah :

Parameter	Nilai
<i>C/O ratio</i>	7,053
<i>API gravity</i>	64,62
<i>Spec. gravity</i>	0,721
<i>Sulfur content (%)</i>	0,131
<i>Octane Number</i>	93,144
Konversi	68,918
Fraksi naphtha (%)	44,442

Daftar Simbol

- AT = Cross-sectional area dari riser, m²
 C = *Coke*, wt%
 c = Fungsi dari kualitas *feed*
 Cp = Specific heat, kJ/kg.K
 D = Diameter riser, m
 E = Energi aktivasi, kJ/mol
 F = Mass flow, kg/s
 Fr = Froude Number = $U_o / (gD)0.5$

Fr_t = Froude Number berdasar atas terminal velocity
g = Konstanta gravitasi, m/s²
G = Flux massa solid, kg/m².s
ΔH = Panas reaksi, kJ/kg
ΔH_{vap} = Enthalphi penguapan dari gas *oil*, kJ/kg
K_i = Konstanta kinetika reaksi, kg.s⁻¹. kg cat⁻¹
r = Kecepatan reaksi, Kg.s-1. Kgcat
R = Konstanta gas, kJ/kmol
P = Tekanan, kPa
t_c = Waktu tinggal katalis, s
T = Temperatur, K
U_t = Terminal velocity dari partikel katalis, m/s
U_o = Kecepatan superficial riser, m/s
V_p = Kecepatan katalis rata-rata, m/s
W_i = Fraksi massa komponen i
Z = Posisi axial, m
X = Konversi massa gas *oil*, wt%
Y = Yield massa, wt%
α = Konstanta *coking*
ε = Void fraction
Ψ = Slip factor
ρ = Density, Kg/m³
Φ = fungsi katalis decay

Daftar Pustaka

- [1.] Chen, Chau-Chyun and Paul M. Mathias, 2002, *Applied Thermodynamics for Process Modeling*, AIChE Journal, vol. 48, no.2, page 194-200.
- [2.] Fogler, H. Scott, 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd edition, Prentice Hall PTR, New Jersey.
- [3.] Gupta, Raj Kumar, Vineet Kumar and V.K. Srivastava, 2007, *A New Generic Approach for The Modeling of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Riser Reactor*, Chemical Engineering Science, vol. 62, page 4510-4528.
- [4.] Jones, D.S.J., 1996, *Elements of Petroleum Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [5.] Hernandez-Barajas, Jose Roberto, Richart Vazquez-Roman and Ma.G. Felix-Flores, 2009, *A Comprehensive Estimation of Kinetic Parameters in Lumped Catalytic Cracking Reaction Model*, Fuel, vol. 88, page 169-178.
- [6.] _____, 2008, *Aspen HYSYS Refining CatCracker, Operation Guide*, Version Number: 7.0, Aspen Technology Inc., Burlington, MA.
- [7.] Kaes, Gerald L., 2000, *Refinery Process Modeling : A Practical Guide to Steady State Modeling Of Petroleum Processes, First Edition*, Kaes Enterprises, Inc., Colbert.
- [8.] Sadeghbeigi, Reza, 2000, *Fluid Catalytic Cracking Handbook 2nd edition*, Butterworth – Heinemann, Woburn, MA.
- [9.] Sadeghzadeh, Jafar Ahari, Amir Farshi and Khaled Forsat, 2008, *A Mathematical Modeling of The Riser Reactor in Industrial FCC Unit*, Petroleum and Coal, vol 50, no.2, page 15-2.
- [10.] www.refiningonline.com/engelhardkb/crep/TCR4_29.htm

SIMULASI RECOVERY CO₂ DARI GAS SINTESA DENGAN ABSORBEN K₂CO₃ DAN KATALIS DEA DALAM *PACKED* *COLUMN*

Sanita Sari

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
Jl. Raya ITS 60111

Lela Kumalasari

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
Jl. Raya ITS 60111

Lily Pudjiastuti

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
Jl. Raya ITS 60111

Erwan Adi Saputro

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
Jl. Raya ITS 60111

M. Rozi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
Jl. Raya ITS 60111

Ali Altway

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
Jl. Raya ITS 60111

Susianto

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
Jl. Raya ITS 60111

Abstraksi

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan permodelan recovery CO₂ dari gas sintesa dalam larutan K₂CO₃ dan katalis DEA dalam packed column dengan memperhitungkan kelarutan gas-gas lain dan mempelajari kinerja kolom absorpsi yang dinyatakan dengan % recovery dan kinerja kolom stripping yang dinyatakan dengan % kemurnian CO₂ yang dihasilkan.

Simulasi dilakukan secara teoritis dengan mengembangkan model matematis untuk fenomena perpindahan massa yang disertai dengan reaksi kimia pada proses recovery CO₂ dalam larutan K₂CO₃. Model perpindahan massa yang digunakan adalah model Danckwertz dan pemrogramannya dilakukan dengan MATLAB 6.1. Selanjutnya hasil prediksi simulasi divalidasi dengan data aktual pada plant PKT I. Variabel-variabel yang digunakan adalah laju alir liquid, tekanan operasi dan suhu liquid masuk.

Dari hasil simulasi dapat disimpulkan bahwa kenaikan laju alir absorben akan menaikkan % recovery CO₂ dimana pada laju alir absorben 1500 m³/jam, temperatur 116°C dan tekanan 28 atm %recovery CO₂ sebesar 97.9224,% sedangkan pada laju alir 2900 m³/jam % removal CO₂ sebesar 98,6198%. Pada tekanan 24 atm %recovery CO₂ sebesar 96.8202% pada saat tekanan dinaikkan menjadi 30 atm %recovery CO₂ sebesar 98,6665%, hal ini menunjukkan bahwa naiknya tekanan menyebabkan naiknya %recovery CO₂. Pada suhu kurang dari 150 °C, kenaikan suhu liquid akan turut menaikkan harga % recovery CO₂, namun setelah itu, harga % recovery akan turun dimana saat temperatur 20°C % recovery CO₂ sebesar 84,1042% dan ketika temperatur dinaikkan menjadi 150°C

% recovery CO₂ sebesar 99,8511% pada saat temperatur dinaikkan lagi diatas 150°C % removal CO₂ terus mengalami penurunan. Pada kolom stripping diperoleh % efisiensi penyerapan sebesar 50% dan mol CO₂ bebas air yang keluar sebesar 0.999. Setelah hasil simulasi dari kondisi isothermal dan non-isothermal dibandingkan, ternyata diperoleh hasil % recovery CO₂ yang tidak jauh berbeda. Ketika laju alir absorben 1900 m³/jam, tekanan 28 atm dan suhu 116°C % recovery CO₂ pada absorpsi isothermal sebesar 98,2225 dan % recovery CO₂ pada absorpsi nonisothermal sebesar 98,1235. Hasil simulasi pada penelitian ini mendekati data lapangan dari plant PKT I.

Kata kunci: % recovery CO₂, absorpsi, stripping, % kemurnian CO₂.

Abstract

The research has proposed to develop CO₂ recovery model from synthesis gas with K₂CO₃ solution and DEA as a catalyst in packed column by considering another gases solubility, and to study absorber performance represented by % recovery and stripper performance represented by % CO₂ purity.

Simulation had theoretically done by developing mathematical model for mass transfer accompanied by chemical reaction for CO₂ recovery using K₂CO₃ solution. Danckwartz mass transfer model had been used for interphase mass transfer model and the computer programming was developed using MATLAB 6.1. Then, the simulation results was validated with actual data from PKT I plant. Liquid rate, operation pressure and liquid temperature were the process variables that had been studied.

The simulations indicate that raising absorbent rate will increase % CO₂ recovery. Where for absorbent rate of 1500 m³/jam, temperatur of 116°C and pressure of 28 atm, the recovery of CO₂ in the absorber is 97.9224%, while for for liquid rate of 2900 m³/jam, the CO₂ removal become 98,6198%. At pressure of 24 atm, CO₂ recovery is 96.8202%, while increasing the pressure to 30 atm enhance the CO₂ recovery to 98,6665%. When temperature less than 150 °C, the increasing of temperature will raise % CO₂ recovery. But then % CO₂ recovery will decrease at increasing temperature. Stripping efficiency at stripper was 50% and CO₂ purity out of the stripper (free water) was 0.999. The comparison of isothermal and non-isothermal condition indicated that % CO₂ recovery almost had the equal results. When absorbent rate 1900 m³/hr, pressure 28 atm and temperature 116 °C, % recovery at isothermal condition was 98,2225 and at non-isothermal condition it was 98,1235. This simulation results agree very well with plant data from PKT I.

Key word : % recovery CO₂, absorption, stripping, % CO₂ purity.

1. Latar Belakang

Tujuan dari absorpsi di industri adalah untuk menghilangkan suatu komponen dari campuran gas atau untuk menghasilkan suatu produk reaksi. Salah satu gas yang biasa dipisahkan dengan proses absorpsi adalah karbon dioksida (CO₂). Namun, hasil dari proses pemisahan CO₂ dari gas sintesa menunjukkan bahwa masih ada gas-gas lain yang terikut, seperti metana (CH₄), hidrogen (H₂) dan lain sebagainya. Hasil proses penangkapan CO₂ tidak sepenuhnya hanya menangkap CO₂ saja, sehingga gas CO₂ yang dihasilkan tidak murni. Hal ini dikarenakan proses absorpsi yang biasa dilakukan pada tekanan tinggi sehingga banyak gas-gas lain yang turut larut dalam solvent dan mengakibatkan kemurnian CO₂ kurang memenuhi syarat.

2. Pengembangan Model Matematis

Pada pengembangan model matematis absorpsi CO₂ ke dalam larutan K₂CO₃ dalam *packed column* dibutuhkan data kesetimbangan reaksi, data kinetika reaksi, data kelarutan komponen gas-gas di dalam larutan elektrolit, data perpindahan massa dan panas. Data-data ini diperoleh dari literature.

Pengembangan model matematis proses absorpsi dalam *packed column* dinyatakan berikut ini. Pengembangan model matematis dilakukan dengan membuat neraca massa differensial pada *packed column*. Persamaan (1) menunjukkan persamaan neraca differensial komponen B (Potasium karbonat) pada *packed column*.

$$\frac{dC_B^0}{dz} = -2 \frac{Ek_L a}{v} (C_{Ai} - C_{Ae}) \quad (1)$$

Dimana enhancement factor E diperoleh dengan model Danckwerts yang ditunjukkan pada persamaan (2).

$$E = \sqrt{1 + M_H} \quad (2)$$

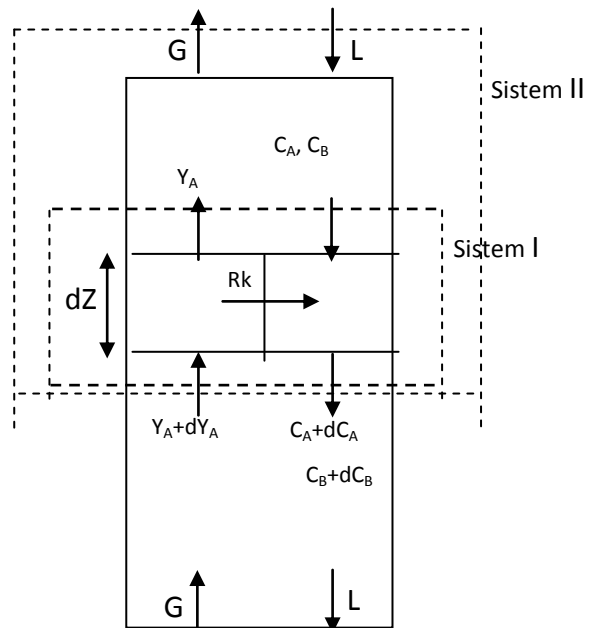
$$M_H = \frac{D_A (k_{OH} [OH^-] + k_c [Cat])}{k_L^2} \quad (3)$$

Konsentrasi produk yaitu KHCO₃ diperoleh dari stoichiometri reaksi yaitu yang ditunjukkan pada persamaan (4)

$$C_P = C_{PIN} - \frac{V_P}{V_B} (C_B - C_{BIN}) \quad (4)$$

Persamaan (1) diselesaikan dengan cara kolokasi orthogonal seperti ditunjukkan pada persamaan (5).

$$C_{Bj} - C_{BIN} = -2 \frac{Z_T}{H_{T,CO_2}} \sum_{i=0}^{NC+1} H_{ji} E_i (C_{Ai}^* - C_{Ae}) \quad (5)$$



Gambar 1. Skema neraca massa diferensial pada *packed column*

Untuk memperhitungkan melarutnya gas-gas selain CO₂ maka dibuat neraca differensial untuk komponen gas k yang terlarut dalam liquid yang ditunjukkan pada persamaan (6).

$$\frac{dC_k^0}{d\xi} = \frac{k_{Lk} a}{L} Z_T (C_k^* - C_k^0) \quad (6)$$

dan diselesaikan dengan metoda kolokasi orthogonal sebagai berikut,

$$C_{Kj}^0 = C_{KIN} + \frac{Z_T}{H_{T,k}} \sum_{i=1}^8 H_{ji} (C_K^* - C_K^0) \quad (7)$$

dimana H_T adalah HTU yang dinyatakan dengan persamaan (8)

$$H_T = \frac{L}{k_L a_s A} \quad (8)$$

Molfraksi komponen-komponen dalam fasa gas dapat diperoleh dengan neraca massa sistim makro seperti ditunjukkan pada persamaan (9) dan (10).

$$Y_A - Y_{Aout} = \frac{L}{V_B} [C_{BIN} - C_B^0] \quad (9)$$

$$G(Y_k - Y_{kout}) = L(C_k^{IN} - C_k^0) \quad (10)$$

Pada persamaan diatas Y_k adalah mole ratio yaitu perbandingan mole gas k disuatu posisi aksial dalam kolom terhadap mole gas total masuk. Untuk memperoleh mole fraksi gas k disuatu posisi aksial didalam kolom maka digunakan persamaan (11) dan (12)

$$G_T = G \sum_{k=1}^{k=N \text{ komp}} Y_k \quad (11)$$

$$y_k = \frac{G \times Y_k}{G_T} \quad (12)$$

Selanjutnya konsentrasi CO₂ pada interface diperoleh dari persamaan (13) dengan memperhitungkan tahanan fasa gas. Konsentrasi ini dibutuhkan pada penyelesaian persamaan (1).

$$C_{Ai} = \frac{k_G P_A + Ek_L C_{Ae}}{Ek_L + k_G He} \quad (13)$$

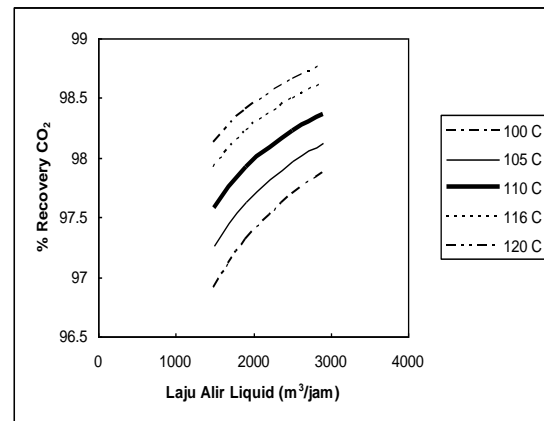
Konsentrasi pada interface untuk gas-gas lain juga diperhitungkan dengan persamaan yang serupa dengan persamaan (13). Sistem persamaan-persamaan aljabar yang ditimbulkan pada pemodelan matematis ini diselesaikan dengan metoda pendekatan berturutan. Program computer yang dikembangkan dari model matematik ini menggunakan fasilitas Matlab 6.1.

3. Sistem yang dipelajari

Sistem yang dipelajari pada penelitian ini adalah kolom dengan diameter 3 m yang diisi dengan packing sampai setinggi 30 m. Packing yang digunakan berbentuk berl saddle dengan ukuran 0.07 m. Gas dimasukkan dari bagian bawah kolom dengan suhu 125°C dan laju alir 308000 m³/jam. Sedangkan absorbent yang berupa larutan K₂CO₃ dialirkan dari bagian atas kolom dengan laju alir divariasi. Laju alir liquid divariasi dari 1900, 2900, 3900, 4900 dan 5900 m³/jam. Tekanan kolom absorber divariasi dari 24, 26, 28, 30, dan 32 atm.

4. Hasil dan Pembahasan

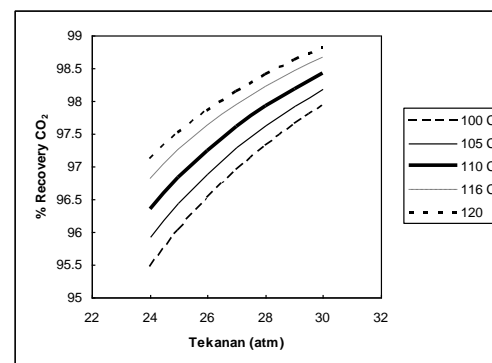
Pada simulasi absorpsi CO₂ ini, laju alir absorbent yaitu larutan K₂CO₃ divariasi dari 1500 m³/jam hingga 2900 m³/jam. Pengaruh laju alir absorbent terhadap % recovery CO₂ pada proses absorpsi CO₂ dalam kondisi isothermal dapat dilihat dari grafik dibawah ini.



Gambar 2. Pengaruh besarnya laju alir absorbent terhadap % recovery CO₂ dengan laju alir gas konstan sebesar 308.000 m³/jam, P = 28 atm dan ZT = 30 m.

Dari Gambar 2 dapat diketahui bahwa kenaikan laju alir absorbent memberikan pengaruh yang nyata terhadap kenaikan % recovery CO₂. Hal ini menunjukkan bahwa tahanan sisi liquid memiliki pengaruh yang cukup besar terhadap proses penyerapan CO₂ kedalam larutan K₂CO₃. Meskipun pada simulasi ini tahanan perpindahan masa pada sisi gas tetap diperhitungkan. Dari hasil simulasi pada laju alir liquid 1900 m³/jam, laju alir gas 308000 m³/jam, tekanan 28 atm dan temperatur 116°C diperoleh % recovery sebesar 98.225%. Sedangkan pada plant PKT pada kondisi operasi tersebut % recovery CO₂ yang diperoleh adalah sebesar 98%.

Pengaruh tekanan terhadap % recovery CO₂ dari hasil prediksi simulasi ditunjukkan pada gambar 2.

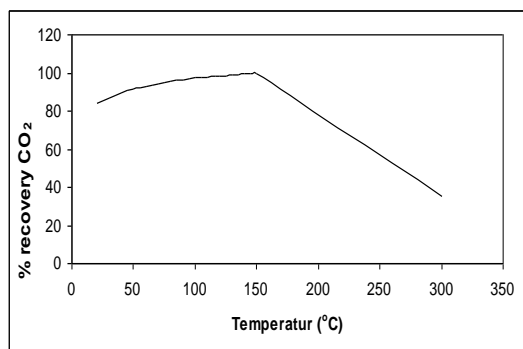


Gambar 3. Pengaruh variasi tekanan terhadap % recovery CO₂ dengan laju alir gas konstan sebesar 308.000 m³/jam, laju alir liquid 1900 m³/jam dan ZT = 28 atm.

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi tekanan operasi kolom absorpsi maka % recovery CO₂ juga semakin tinggi. Dalam range tekanan 24 atm hingga 30 atm memberi pengaruh yang cukup berarti pada % recovery CO₂. Pada

temperatur 116°C pada saat tekanan 24 atm diperoleh % recovery CO₂ sebesar 96,8202% dan pada saat tekanan 30 atm diperoleh % recovery CO₂ sebesar 98,6665%. Hal ini disebabkan karena dengan semakin tingginya tekanan, maka kelarutan CO₂ dalam larutan K₂CO₃ juga akan semakin besar. Sehingga konsentrasi CO₂ menjadi semakin besar, sehingga apabila tekanan dinaikkan maka reaksi akan bergeser ke kanan (ke arah produk). Kelarutan ini ditentukan dengan menggunakan Hukum Henry.

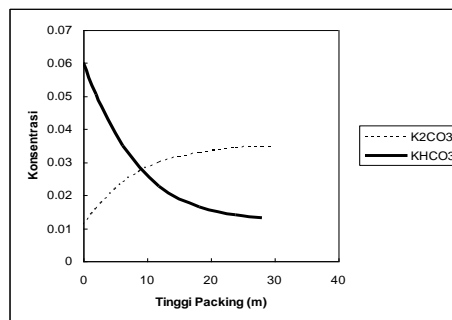
Pengaruh besarnya temperatur terhadap % recovery CO₂ dari hasil prediksi simulasi ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 4. Pengaruh temperatur absorben terhadap % recovery CO₂ dengan laju alir gas konstan sebesar 308.000 m³/jam, laju alir absorben 1900 m³/jam dan ZT = 30 m.

Gambar 4 menunjukkan bahwa temperatur memberikan pengaruh yang cukup besar terhadap % recovery CO₂. Kenaikan temperatur akan menyebabkan kenaikan difusivitas dan konstanta kecepatan reaksi yang tentunya juga akan menyebabkan terjadinya kenaikan laju penyerapan gas CO₂ kedalam larutan K₂CO₃. Namun, kenaikan temperatur ini akan menurunkan kelarutan gas. Penurunan kelarutan gas akan berakibat pada penurunan laju penyerapan. Dari Gambar 4.4 diketahui bahwa pada temperatur kurang dari 150°C kecepatan reaksi dan laju difusivitas besar menyebabkan % recovery CO₂ naik, namun setelah temperatur lebih tinggi dari 150°C terjadi penurunan kelarutan lebih tinggi daripada kecepatan reaksi dan laju difusivitas yang menyebabkan % recovery CO₂ menurun. Untuk tekanan absorber 28 atm, pada temperatur 150°C diperoleh % recovery CO₂ sebesar 99,8511%.

Distribusi konsentrasi didalam *packed coloumn* dari hasil prediksi simulasi ditunjukkan gambar 4.

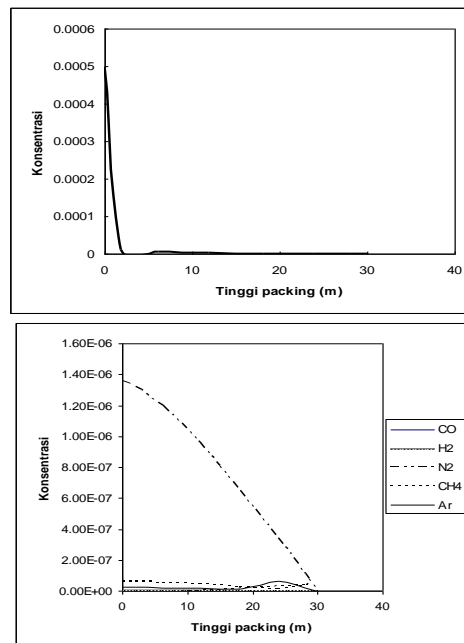


Gambar 5. Distribusi konsentrasi liquid dalam *packed coloumn* dengan kondisi operasi P = 28 atm , suhu liquid = 116 °C , suhu gas = 125 °C , laju alir gas konstan sebesar 308.000 m³/jam dan laju alir liquid 1900 m³/jam.

Gambar 5 menunjukkan bahwa konsentrasi K₂CO₃ mengalami penurunan, pada laju alir liquid 1900 m³/jam, tekanan 28 atm dan temperatur 116°C konsentrasi awal K₂CO₃ sebesar 0,03484 dan konsentrasi K₂CO₃ yang keluar dari kolom absorber sebesar 0,011133 . Hal ini disebabkan karena larutan K₂CO₃ tersebut bereaksi dengan gas CO₂ dalam *packed column* membentuk senyawa KHCO₃. Sehingga konsentrasi KHCO₃ mengalami kenaikan dari 0,012822 menjadi 0,060239. Reaksi antara CO₂ dan larutan K₂CO₃ tersebut sebagai berikut :



Distribusi konsentrasi didalam *packed column* dari hasil prediksi simulasi ditunjukkan gambar 5 dibawah ini :



Gambar 6. Distribusi konsentrasi gas dalam liquid pada *packed coloumn* dengan kondisi operasi P = 28 atm , suhu liquid = 116 °C , suhu gas = 125 °C , laju alir gas konstan sebesar

308.000 m³/jam dan laju alir liquid 1900 m³/jam.

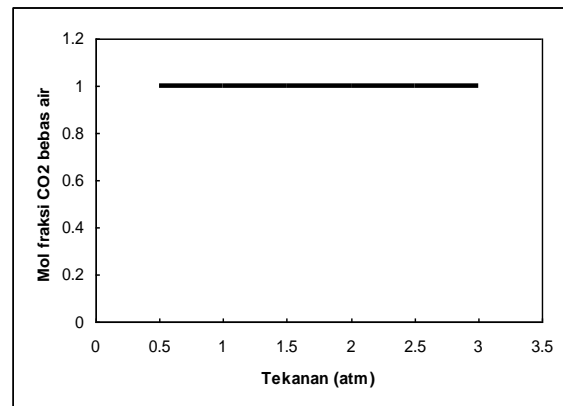
Gambar 6 menunjukkan bahwa konsentrasi gas CO₂ dalam liquid mengalami kenaikan karena terserap oleh larutan K₂CO₃ yaitu dari 0 (tidak ada CO₂ didalam larutan K₂CO₃) menjadi 0,000497, disamping itu komposisi gas lain seperti CH₄, CO, H₂, N₂ dan Ar juga mengalami kenaikan. Larutan K₂CO₃ yang digunakan sebagai absorbent masuk kedalam kolom pada bagian atas kolom dan awalnya tidak mengandung CO₂, CO, H₂, N₂, CH₄ maupun argon, tetapi pada saat keluar dari absorber larutan K₂CO₃ tersebut mengandung gas CO sebesar 5,4x10⁻⁴, H₂ sebesar 2,62x10⁻¹¹, N₂ sebesar 1,36x10⁻⁶, CH₄ sebesar 5,91x10⁻⁸ dan argon sebesar 2,51x10⁻⁸. Hal ini menunjukkan bahwa tidak hanya gas CO₂ saja yang larut dalam larutan K₂CO₃, tetapi gas-gas yang lain seperti CO, H₂, N₂, CH₄ dan Ar juga ikut larut dalam larutan K₂CO₃.

Hasil yang diperoleh dari simulasi kemudian dibandingkan dengan data yang ada di PKT 1.

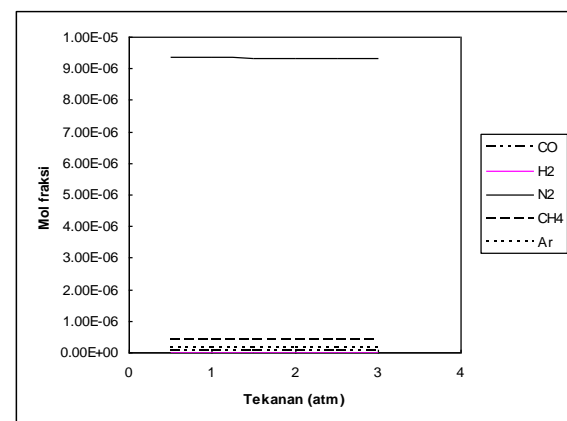
Tabel 1. Perbandingan hasil simulasi dengan data PKT 1

	Hasil simulasi		Data PKT 1
	Isotermal	Nonisotermal	
Laju alir liquid (m ³ /jam)	1900	1900	1900
Laju alir gas (m ³ /jam)	308000	308000	308000
Tekanan (atm)	28	28	28
Temperatur absorber (°C)	116	116	116
Temperatur gas (°C)	125	125	125
% recovery	98.2225	98.1235	98

Larutan K₂CO₃ yang telah digunakan untuk menyerap CO₂ di kolom absorpsi distripping untuk memisahkan CO₂ yang telah terserap dari larutan K₂CO₃, sehingga larutan K₂CO₃ tersebut bisa digunakan lagi di kolom absorpsi. Pada simulasi untuk proses stripping CO₂ ini dipelajari pengaruh tekanan striper dan absorber terhadap mol fraksi CO₂ dalam aliran gas yang keluar dari kolom striper.



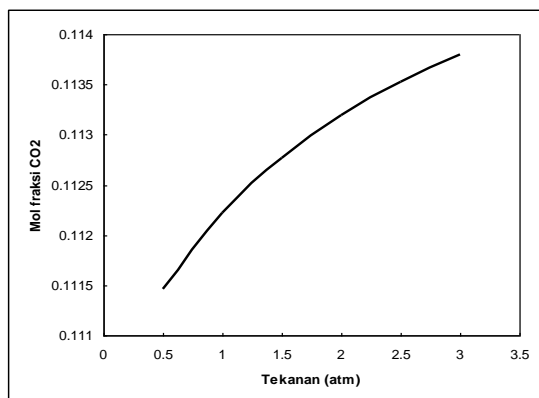
Gambar 7. Pengaruh tekanan dalam kolom striper terhadap mol fraksi CO₂ bebas air dalam aliran gas yang keluar dari kolom striper untuk tekanan absorber 28 atm



Gambar 8. Pengaruh tekanan dalam kolom striper terhadap mol fraksi gas dalam aliran gas yang keluar dari kolom striper untuk tekanan absorber 28 atm

Dari Gambar 8 dan Gambar 9 dapat diketahui bahwa perubahan tekanan pada kolom striper tidak banyak memberikan pengaruh terhadap mol fraksi CO₂ bebas air dalam aliran gas keluar maupun pada mol fraksi gas-gas lain dalam aliran gas keluar. Hal ini dikarenakan kelarutan gas-gas yang lain dalam aliran gas keluar sangatlah kecil. Sehingga pengaruh perubahan tekanan terhadap mol fraksi gas-gas tersebut tidak begitu tampak. Pada tekanan 1,5 atm mol fraksi CO₂ bebas air adalah sebesar 0,9991. Mol fraksi CO₂ bebas air tidak mengalami perubahan sekalipun tekanan dari kolom stripping dinaikkan hingga 4 atm. Pada saat tekanan kolom stripping dinaikkan, mol fraksi gas-gas lain seperti CO, H₂, N₂, CH₄ dan argon juga tidak banyak mengalami perubahan. Pada saat tekanan kolom stripping 1,5 atm mol fraksi gas N₂ adalah sebesar 9,36x10⁻⁸ sedangkan pada saat tekanan kolom stripping dinaikkan menjadi 4 atm mol fraksi gas N₂ turun menjadi 9,33x10⁻⁸. Hal ini disebabkan karena kelarutan gas-

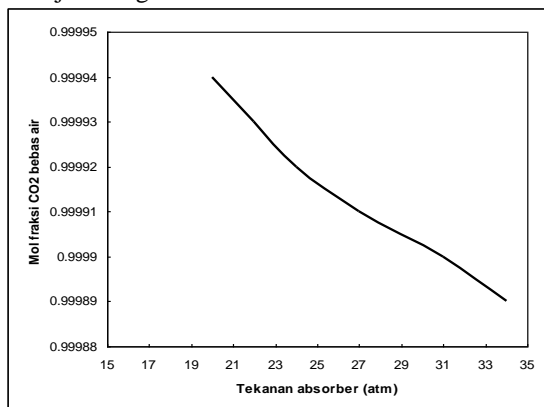
gas dalam larutan K_2CO_3 akan naik apabila tekanan dinaikkan.



Gambar 8. Pengaruh tekanan terhadap mol fraksi CO_2 dalam aliran gas yang keluar dari kolom striper untuk tekanan absorber 28 atm

Gambar 10 menunjukkan bahwa mol fraksi CO_2 dalam aliran gas yang keluar dari kolom stripping akan mengalami kenaikan apabila tekanan operasi dari kolom stripping dinaikkan. Pada tekanan 0,5 atm mol fraksi CO_2 dalam aliran gas yang keluar dari kolom stripping sebesar 0,11146 dan pada tekanan 3 atm mol fraksi CO_2 dalam aliran gas yang keluar dari kolom stripping sebesar 0,1138.

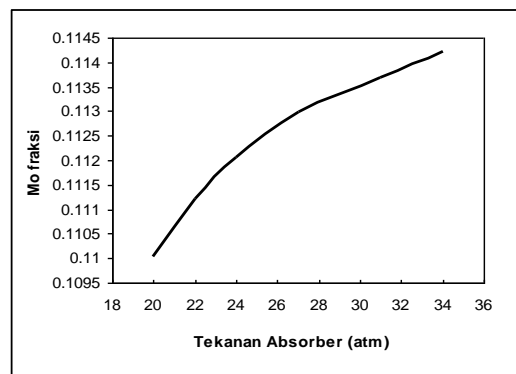
Pengaruh tekanan absorber terhadap mol fraksi CO_2 bebas air dari hasil prediksi simulasi ditunjukkan gambar 10.



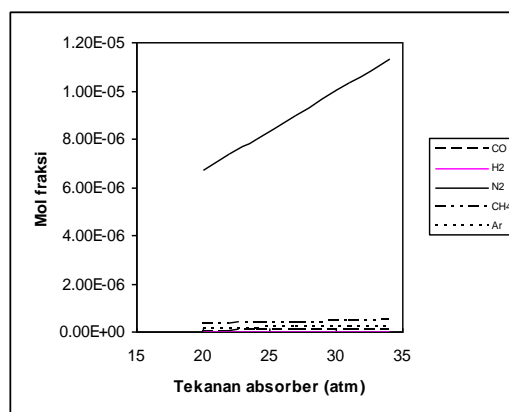
Gambar 9. Pengaruh tekanan absorber terhadap mol fraksi CO_2 bebas air dalam aliran gas yang keluar dari kolom stripping pada tekanan kolom stripping 3 atm dan suhu $96^\circ C$

Gambar 11 menunjukkan bahwa semakin besar tekanan dalam kolom absorpsi, maka mol fraksi CO_2 pada aliran gas yang keluar dari kolom stripping akan semakin kecil. Pada tekanan absorber 20 atm diperoleh mol fraksi CO_2 bebas air sebesar 0,99994. sedangkan pada tekanan absorber 34 atm diperoleh mol fraksi CO_2 bebas air sebesar 0,99989. Hal ini dikarenakan pada saat tekanan

absorber dinaikkan maka kelarutan gas-gas kedalam larutan K_2CO_3 menjadi semakin besar, sehingga gas-gas lain selain CO_2 yang terlarut kedalam larutan K_2CO_3 juga menjadi semakin besar. Sehingga kemurnian gas CO_2 yang diperoleh dari proses stripping menjadi lebih kecil.



Gambar 10. Pengaruh tekanan absorber terhadap mol fraksi gas CO_2 dalam aliran gas yang keluar dari striper pada tekanan striper 3 atm



Gambar 11. Pengaruh tekanan absorber terhadap mol fraksi gas dalam aliran gas yang keluar dari striper pada tekanan striper 3 atm

Gambar 10 dan Gambar 11 menunjukkan bahwa semakin besar tekanan absorber, maka mol fraksi gas-gas dalam aliran gas yang keluar striper juga semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa apabila tekanan absorber dinaikkan maka % recovery CO_2 menjadi semakin besar, tetapi gas-gas lain yang ikut terlarut dalam larutan K_2CO_3 juga semakin besar dan hal ini mengakibatkan kemurnian gas CO_2 yang dihasilkan pada proses stripping menjadi semakin kecil karena adanya gas-gas lain yang terlarut.

6. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diperoleh dari simulasi absorpsi CO_2 dengan larutan K_2CO_3 dan katalis DEA adalah :

1. Pada penelitian ini telah dikembangkan model matematis untuk recovery CO_2 dengan absorben K_2CO_3 dan katalis DEA dalam *packed column*.
2. Dengan model yang telah dikembangkan dengan variabel proses laju alir absorben, tekanan operasi kolom absorpsi dan temperatur liquid diperoleh hasil sebagai berikut :
 - Pada laju alir absorben $1500 \text{ m}^3/\text{jam}$, temperatur 116°C dan tekanan 28 atm %recovery CO_2 sebesar 97,9224%, sedangkan pada laju alir $2900 \text{ m}^3/\text{jam}$ %removal CO_2 sebesar 98,6198%, hal ini menunjukkan kalau laju alir absorben dinaikkan maka %recovery CO_2 juga naik.
 - Pada tekanan 24 atm %recovery CO_2 sebesar 96,8202% pada saat tekanan dinaikkan menjadi 30 atm %recovery CO_2 sebesar 98,6665%, hal ini menunjukkan bahwa naiknya tekanan menyebabkan naiknya %recovery CO_2 .
 - Pada temperatur 20°C % recovery CO_2 sebesar 84,1042% pada saat temperatur dinaikkan menjadi 150°C %recovery CO_2 sebesar 99,8511% pada saat temperatur dinaikkan lagi diatas 150°C %removal menunjukkan bahwa kenaikan temperatur akan menurunkan %removal CO_2 .
 - Konsentrasi K_2CO_3 menurun dari 0,034842 menjadi 0,011133. Hal ini dikarenakan K_2CO_3 bereaksi dengan CO_2 membentuk KHCO_3 sehingga konsentrasi KHCO_3 mengalami kenaikan dari 0,012822 menjadi 0,060239.
 - Apabila tekanan absorber dinaikkan, maka mol fraksi CO_2 bebas air maupun mol fraksi gas-gas yang lain pada aliran gas yang keluar dari striper akan semakin

7. Saran

Disarankan untuk menggunakan model model perpindahan massa antar fase yang lain untuk proses absorpsi CO_2 berkatalis dan dibandingkan.

DAFTAR NOTASI

A^*	Konsentrasi gas terlarut pada saat kesetimbangan dengan tekanan parsial gas pada <i>interface</i>
A^0	Konsentrasi rata rata gas terlarut dalam badan liquid
$C_{P\text{ IN}}$	Konsentrasi bikarbonat masuk
C_{ae}	Konsentrasi CO_2 pada kesetimbangan
C_{ai}	Konsentrasi CO_2 pada interface
C_B	Konsentrasi karbonat
$C_{B\text{ IN}}$	Konsentrasi karbonat masuk
C_K	Konsentrasi katalis

$C_{K\text{ IN}}$	Konsentrasi katalis masuk
C_p	Kapasitas panas
C_P	Konsentrasi bikarbonat
cp_G	Kapasitas panas gas
cp_L	Kapasitas panas liquid
D	koefisien difusi
D_A	difusifitas zat A kedalam liquid
D_p	diameter packing
E	enhancement factor
G	laju alir gas masuk
G_m	laju alir molar gas
G_T	laju alir molar total gas
He	konstanta Henry
Heo	konstanta Henry untuk sistem gas-air
h_G	koefisien perpindahan panas pada sisi gas
H_T	tinggi unit transfer
I	daya ionik larutan
K	konduktivitas thermal
K_1, K_2	konstanta kesetimbangan reaksi 1 dan 2
K_w	konstanta air
K_c	konstanta laju untuk katalis
k_G	koefisien perpindahan massa fase gas
k_L	koefisien perpindahan massa fase liquid
k_{OH}	konstanta laju reaksi
L	laju alir liquid
L_m	laju alir molar liquid
M_H	bilangan Hatta
N_{re}	bilangan reynold
R	fluks perpindahan gas persatuan luas
r	laju reaksi
T_G	suhu gas
$T_{G\text{ IN}}$	Suhu gas masuk
$T_{G\text{ OUT}}$	Suhu gas keluar
T_L	Suhu liquid
$T_{L\text{ IN}}$	Suhu liquid masuk
v'	kecepatan supervisial
Y_{CO_2}	fraksi mol CO_2
Z_T	Tinggi kolom
ΔH_{R_x}	entalpi reaksi
μ	viskositas
ρ	densitas

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmadi, M., Gomes, V. G., Ngian, K. 2008. *Advanced Modelling in Performance Optimization for Reactive Separation in Industrial CO_2 Removal*. www.sciencedirect.com
- Altway, Ali. 2008. *Perpindahan Massa disertai Reaksi Kimia*. Jakarta: Beemarketer Institute.
- Astarita, Geovanni. 1967. *Mass Transfer with Chemical Reaction*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company.
- Cullinane, J. Tim., Rochelle, Gary T. 2004. *Carbon dioxide Absorbtion with Aqueous Potassium*

- carbonate Promoted by Piperazine.*
www.sciencedirect.com
- Danckwerts. 1970. *Gas-Liquid Reactions*. New York: McGraw Hill Book Company.
- Geankoplis, Christie J. 1997. *Transport Processes and Unit Operations 3rd edition*. New Delhi: Prentice Hall.
- Hoffman, James S., Pennline, Henry W. *Study of Regenerable Sorbents for CO₂ Capture*.
- Kern, D.Q. 1950. *Process Heat Transfer*. London: McGraw-Hill.
- Oyenekan, Babatunde A., Rochelle, Gary T. 2008. *Rate Modeling of CO₂ Stripping from Potassium carbonate Promoted by Piperazine.* www.sciencedirect.com
- Perry, Robert H. 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook-7th ed.* USA: McGraw-Hill.
- Reid, C. Robert. *Gas and Liquid Properties*.

KAJIAN APLIKASI SISTEM PAKAR UNTUK DETEKSI DAN DIAGNOSA GANGGUAN PADA PROSES ALKANOLAMINE

Pradana Sandi Sutanto¹, Tri Partono Adhi¹, Harris Prabowo²

1. Prodi Teknik Kimia, FTI-ITB, Jl. Ganesha 10 Bandung 40132

2. EPTC PT PERTAMINA (Persero), Jl. Medan Merdeka Timur 6, Jakarta Pusat

Abstrak

Proses alkanolamine memisahkan gas asam dari gas alam untuk mencegah korosi dan kristalisasi pada proses pengolahan gas alam. Proses alkanolamine sangat kompleks dan rentan terhadap berbagai gangguan sehingga dibutuhkan metode sistematis untuk deteksi dan diagnosa gangguan, diantaranya adalah dengan penerapan bagan kendali. Walaupun demikian, proses deteksi dan diagnosa cukup rumit dan memakan waktu yang lama sehingga muncul kebutuhan penggunaan sistem pakar untuk membantu operator. Sistem pakar tersebut meminjam penalaran insiyur dalam mendeteksi dan mendiagnosa gangguan di proses alkanolamine. Penelitian ini ditujukan untuk membuat aplikasi sistem pakar dan mengkaji penerapannya melalui pembangunan simulasi proses alkanolamine, pembangunan bagan kendali, dan pemrograman sistem pakar. Evaluasi gangguan dibatasi pada flooding, peningkatan konsentrasi CO₂ dalam umpan gas, dan pembusaan di kontaktor. Aplikasi sistem pakar yang dihasilkan mampu mendeteksi perubahan variabel proses dan mencari contoh kasus di basis data yang paling mirip dengan kasus yang disimulasikan. Aplikasi tersebut mampu mendeteksi dan mendiagnosa gangguan tunggal maupun beberapa gangguan yang terjadi secara bersamaan. Sistem pakar yang digunakan meliputi sistem pakar berbasis kaidah dan sistem pakar berbasis kasus. Kemampuan sistem pakar dipengaruhi oleh jumlah kasus di basis data dan faktor signifikansi. Jumlah dan jenis kasus yang dapat dideteksi ditentukan oleh jenis dan resolusi input sensor yang digunakan.

Kata Kunci : CO₂, alkanolamine, deteksi gangguan, bagan kendali, sistem pakar

Abstract

Alkanolamine process remove acid gas (CO₂ and H₂S) from natural gas to prevent corrosion and crystallization in subsequent processing system and transmission. The process is complex and susceptible to disturbances that demand systematic method for early faults detection, i.e control chart. But, fault detection and diagnose can be complicated and time consuming then stimulated the idea for expert system utilization to help operators. Expert system will use engineer logics for troubleshooting in alkanolamine process. The research objectives were to build an expert system and to study its application by developing the alkanolamine process simulation, building control chart, and programming an expert system. Evaluated problems were limited to gas flooding, increasing CO₂ concentration in feed gas, and foaming in contactor. Expert system produced capable of detecting process variables alteration and searching the most similar case from database with simulated problem to produce fault diagnose. The application can detect and diagnose more than one problem occurred concurrently. Expert system consisted of case based and rule base expert system. Expert system capability influenced by number of case in database and significant factors. Number and kind of cases that can be detected depend on the kind and inputs resolution of sensor used.

Keyword : CO₂, alkanolamine, troubleshooting, control chart, expert system

1. Pendahuluan

Proses alkanolamine memisahkan gas asam (CO_2 dan H_2S) dari aliran gas alam. Gas tersebut harus dihilangkan karena korosif, meningkatkan volumetrik aliran gas, H_2S dapat meracuni katalis, CO_2 mudah membeku pada temperatur rendah, dan tidak memiliki nilai panas sehingga mengganggu proses pengolahan dan transmisi serta menurunkan keekonomisan gas alam. Proses alkanolamine cukup kompleks dan rentan terhadap terjadinya gangguan. Beberapa masalah yang umum terjadi antara lain perubahan kondisi aliran umpan, produk gas tak memenuhi spesifikasi, *flooding*, pembusaan (*foaming*), korosi, dan kehilangan pelarut. Gangguan proses dapat disebabkan oleh beberapa hal, antara lain variabel proses, kegagalan alat, faktor manusia, dan faktor eksternal. Gangguan proses dapat menyebabkan unit operasi tidak dapat memenuhi fungsi spesifiknya dalam proses sehingga menyebabkan kegagalan proses. Oleh karena itu diperlukan metode sistematis untuk deteksi dan diagnosa gangguan secara dini, salah satunya adalah dengan menggunakan bagan kendali (*control chart*). Bagan kendali memonitor data variabel proses seiring waktu sehingga operator dapat mendeteksi indikasi gangguan secara dini dan mengambil tindakan yang diperlukan sehingga dapat mengurangi potensi terjadinya penghentian operasi di luar jadwal.

Namun pada proses yang kompleks, penelusuran masalah ini menjadi rumit dan kadang membutuhkan waktu yang cukup lama sehingga muncul kebutuhan untuk memanfaatkan sistem pakar untuk membantu operator dalam memprediksi, mendiagnosa, dan mengambil keputusan secara cepat sehingga mengurangi waktu tunda dalam mengatasi gangguan. Sistem pakar tersebut akan meminjam penalaran logika insiyur dalam mendeteksi dan mendiagnosa gangguan di proses alkanolamine. Karena hingga saat ini belum ada sistem pakar yang diterapkan secara khusus untuk *troubleshooting* pada proses alkanolamine, maka kajian tentang hal ini perlu dilaksanakan.

Tujuan yang hendak dicapai melalui pelaksanaan penelitian ini adalah untuk melaksanakan kajian terhadap kemungkinan penerapan sistem pakar untuk *troubleshooting* di proses alkanolamine. Untuk mencapai tujuan tersebut, maka dibuat aplikasi sistem pakar sederhana yang secara konseptual mampu membantu deteksi dan diagnosa gangguan pada proses alkanolamine. Kajian mengenai kemungkinan penerapan sistem pakar meliputi kemampuan, metodologi, dan jenis sistem pakar dalam membantu mendeteksi gangguan melalui gejala-gejala yang teramati serta mendiagnosa penyebab gangguan terdeteksi dan memberikan solusi yang tepat.

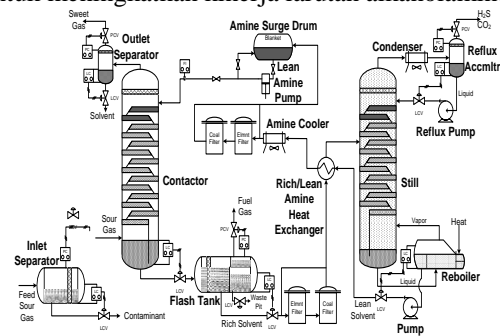
Kemampuan logika berpikir untuk deteksi dan diagnosa gangguan pada sistem pakar

didasarkan oleh basis pengetahuan dan basis data yang berupa informasi mengenai ciri-ciri, kemungkinan penyebab, alternatif solusi, dan pengaruh gangguan terhadap keseluruhan proses. Pada penelitian ini, informasi tersebut diperoleh dari simulasi proses alkanolamine. Simulasi tersebut menggunakan konfigurasi tipikal untuk memisahkan CO_2 dari gas alam menggunakan pelarut DEA. Evaluasi gangguan dibatasi pada *flooding*, peningkatan konsentrasi CO_2 dalam umpan gas, dan pembusaan di kontaktor. Sistem pakar yang dibuat menggunakan sistem pakar berbasis kaidah dan sistem pakar berbasis kasus dengan bantuan bagan kendali sebagai media pengamat variabel proses.

Makalah ini memaparkan hasil kajian dalam membangun simulasi kondisi tunak dan dinamik dari proses alkanolamine, penerapan bagan kendali, dan studi aplikasi sistem pakar. Kajian terhadap simulasi dilakukan melalui analisa sensitivitas pada simulasi kondisi tunak sebagai studi awal untuk melakukan simulasi gangguan pada kondisi dinamik. Kajian terhadap sistem pakar dilakukan dengan mengevaluasi kemampuan, metodologi, parameter, dan ketepatan jenis sistem pakar dalam mendeteksi dan mendiagnosa contoh-contoh kasus gangguan yang disimulasikan. Simulasi dalam kajian ini dilakukan dengan menggunakan paket program Hysys 3.2, sedangkan aplikasi sistem pakar dibuat menggunakan program VBA Excel.

2. Teori Dasar Proses Alkanolamine

Proses pemisahan gas asam dari gas alam umumnya dilakukan untuk mencapai spesifikasi konsentrasi H_2S sebesar 0.25 gr/scf (4 ppmv), dan konsentrasi CO_2 sebesar 2 – 3% mol. Sebagian besar proses pemisahan gas asam secara kontinyu menggunakan absorpsi dengan pelarut alkanolamine. Pelarut fisik dapat ditambahkan untuk meningkatkan kinerja larutan alkanolamine.



Gambar 1 Skema Proses Alkanolamine

Umpan gas yang mengandung CO_2 dan H_2S (*sour gas*) masuk ke bawah kolom kontaktor dan kontak dengan larutan amina yang dialirkan dari atas kolom. Di dalam kontaktor terjadi reaksi antara komponen gas asam dengan amina membentuk garam. Kesetimbangan reaksi

alkanolamine dengan CO₂ dan H₂S akan bergeser ke kanan pada tekanan sistem yang tinggi dan temperatur rendah. Gas bersih (*sweet gas*) keluar dari atas kontaktor, sedangkan larutan amina kaya keluar dari bawah kontaktor dan masuk ke *flash tank* untuk melepaskan sebagian gas hidrokarbon yang terbawa. Larutan amina kaya keluar dari bagian bawah *flash tank* dan dipanaskan oleh larutan amina teregenerasi di penukar panas sebelum masuk ke kolom regenerator. Regenerator memisahkan sebagian besar gas CO₂, H₂S, dan sejumlah air dari larutan amina menggunakan panas dari ketel pendidih. Larutan amina teregenerasi keluar dari bawah kolom dan disirkulasikan kembali ke kolom kontaktor.

Prinsip Absorpsi

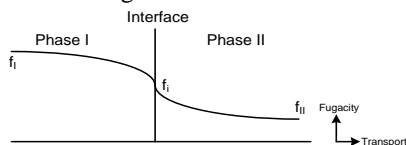
Prinsip peristiwa perpindahan secara umum dapat dijabarkan sebagai berikut.

$$Laju = \frac{Tenaga\ penggerak}{Tahanan} \quad (1)$$

Perpindahan massa satu atau beberapa komponen antara 2 fasa melewati lapisan tipis mengikuti hukum *Fick*, dimana laju perpindahan massa dijabarkan dalam satuan fluks molar (N_A). Tenaga penggerak adalah perbedaan konsentrasi (dC_A) dan sebagai tahanan adalah lapisan tipis kontak antar fasa (dZ).

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dZ} \quad (2)$$

Peristiwa perpindahan massa antara 2 fasa juga dapat dinyatakan secara kualitatif melalui profil distribusi fugasitas.



Gambar 2 Profil distribusi fugasitas

Jumlah fluks molar komponen dinyatakan sebagai fungsi perbedaan fugasitas fasa curah dengan lapisan tipis sebagai tenaga penggerak peristiwa perpindahan.

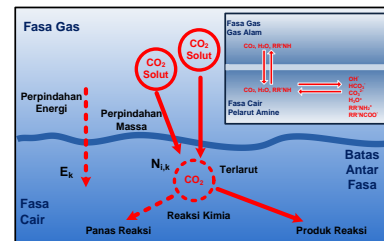
$$N_A = k_I^f (f_I - f_i) = k_{II}^f (f_i - f_{II}) \quad (3)$$

Absorpsi adalah proses terlarutnya komponen fasa gas dalam fasa cair akibat dari perbedaan konsentrasi/fugasitas komponen di fasa curah (fasa gas dan fasa cair) dengan konsentrasi/fugasitas komponen di lapisan tipis. Mekanisme perpindahan massa absorpsi diawali dari perpindahan komponen dari fasa gas ke fasa cair melalui lapisan tipis secara difusi. Tenaga penggerak perpindahan massa di fasa gas berupa beda tekanan parsial komponen di fasa curah dengan lapisan tipis ($p - p_i$). Sedangkan tenaga penggerak perpindahan massa di fasa cair tanpa sistem reaksi berupa beda konsentrasi komponen di lapisan tipis dengan fasa curah ($a_i - a_0$).

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dZ} = k_G(p - p_i) = k_L^0(a_i - a_0) \quad (4)$$

Pada lapisan tipis terjadi kesetimbangan yang menyebabkan kekontinyuan fugasitas sehingga berlaku model kesetimbangan termodinamika di lapisan tipis. Secara sederhana, kelakuan termodinamik/kesetimbangan fasa gas dan fasa cair dinyatakan dengan hukum Henry.

$$p_i = H \cdot a_i \quad (5)$$

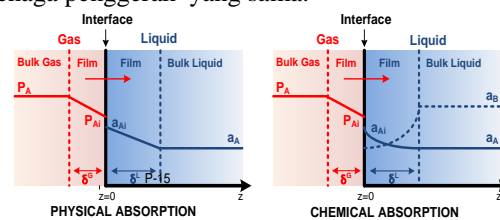


Gambar 3 Mekanisme absorpsi kimia CO₂

Proses absorpsi dapat terjadi karena peristiwa fisik atau melibatkan reaksi kimia. Pada absorpsi yang melibatkan pelarut kimia, tenaga penggerak perpindahan massa sangat dipengaruhi oleh reaksi sehingga fluks molar tidak linear terhadap perbedaan beda konsentrasi di fasa cair.

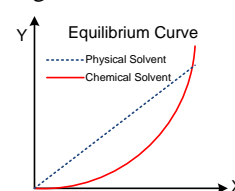
$$N_A = k_G(p - p_i) = E \cdot k_L^0(a_i - a_0) \quad (6)$$

Enhancement factor (E) adalah pengaruh reaksi terhadap laju perpindahan massa atau rasio antara perpindahan massa dengan reaksi kimia terhadap perpindahan massa tanpa reaksi kimia pada kondisi tenaga penggerak yang sama.



Gambar 4 Profil distribusi konsentrasi pada absorpsi fisik dan absorpsi kimia

Selama sistem belum mencapai kesetimbangan, perpindahan secara difusi dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah terus berlanjut. Jumlah maksimum kandungan gas yang dapat larut pada kondisi setimbang disebut kelarutan.



Gambar 5 Kurva kesetimbangan absorpsi Absorpsi CO₂ dan H₂S dengan Alkanolamine

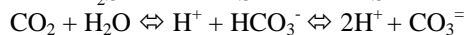
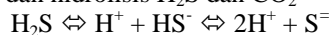
Secara umum, pelarut alkanolamine dapat digolongkan menjadi 3 macam, yaitu:

- Amina primer yang memiliki 2 atom hidrogen dan 1 gugus alkil yang terikat pada atom N (MEA dan DGA).
- Amina sekunder yang memiliki 1 atom hidrogen dan 2 gugus alkil yang terikat pada atom N (DEA dan DIPA)

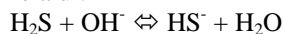
- Amina tersier yang memiliki 3 gugus alkil yang terikat pada atom N (MDEA dan TEA).

Reaksi antara gas CO₂ dan H₂S dengan alkanolamine terdiri dari:

- 1) Ionisasi dan hidrolisis H₂S dan CO₂



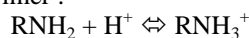
Reaksi disosiasi pembentukan S²⁻ dan CO₃²⁻ memiliki konstanta kesetimbangan yang kecil (10⁻¹⁴) sehingga dapat diabaikan. Pada kondisi basa, ion bisulfida dan bikarbonat juga dapat terbentuk melalui:



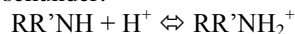
- 2) Protonasi larutan amina

Protonasi pada:

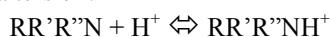
- Amina primer :



- Amina sekunder:



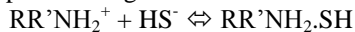
- Amina tersier :



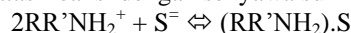
Konstanta kesetimbangan pada larutan amin dengan struktur molekul sederhana lebih besar. Namun, pH yang tinggi membatasi konsentrasi RNH₃⁺ sehingga tidak terlalu ada perbedaan jumlah konversi antar jenis amina dalam reaksi ini.

- 3) Reaksi dengan H₂S

Reaksi paralel dengan ion bisulfida:

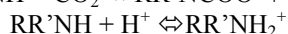


Kedua reaksi tersebut cepat sehingga membatasi reaksi dengan senyawa sulfida:

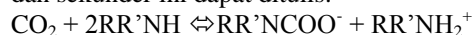


- 4) Reaksi dengan CO₂

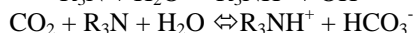
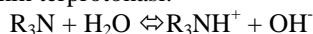
Reaksi CO₂ dengan alkanolamin primer dan sekunder:



CO₂ bereaksi secara langsung dengan alkanolamin primer dan sekunder untuk membentuk asam karbamat. Secara keseluruhan reaksi pada alkanolamin primer dan sekunder ini dapat ditulis:



Pada alkanolamin tersier, CO₂ bereaksi secara tidak langsung dengan larutan alkanolamin. Dengan keberadaan air, maka akan terbentuk bikarbonat dan alkanolamin terprotonasi.



Permasalahan Proses Alkanolamine

Proses alkanolamine memiliki beberapa masalah yang sering terjadi saat operasi, antara lain spesifikasi produk gas tidak tercapai, regenerasi amina tidak optimal, kehilangan pelarut, korosi, dan pembusaan (*foaming*).

Permasalahan utama pada proses alkanolamine adalah produk keluaran gas tidak memenuhi spesifikasi kandungan CO₂ dan sulfur yang ditetapkan. Beberapa kemungkinan penyebabnya antara lain konsentrasi larutan amina terlalu rendah, laju alir larutan amina terlalu rendah, perubahan laju alir, konsentrasi, tekanan, dan temperatur umpan yang berubah, permasalahan pada sistem regenerasi amina, dan pembusaan pada kolom kontaktor.

Permasalahan regenerasi amina kaya menyebabkan kandungan gas asam pada amina miskin masih tinggi. Hal ini dapat yang menyebabkan absorpsi tidak sempurna. Beberapa kemungkinan penyebab dari masalah ini antara lain perubahan kondisi tekanan dan temperatur pada pendidih dan refluks, pembentukan garam yang stabil terhadap panas, dan pembusaan pada kolom regenerator.

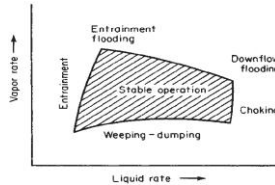
Larutan amina bersirkulasi terus menerus pada proses. Selama sirkulasi ada sebagian amina yang hilang. Kehilangan sirkulasi amina dapat disebabkan oleh penguapan, *entrainment* dan *carry over*, degradasi kimia, termal, dan faktor mekanik.

Secara garis besar, korosi di PBPA dapat dibagi menjadi 2, yaitu *wet acid gas corrosion* dan *amine solution corrosion*. *Wet acid gas corrosion* disebabkan reaksi H₂S dan CO₂ bebas dengan logam dalam lingkungan basah dengan sedikit atau tanpa adanya amina. *Amine solution corrosion* disebabkan amina kaya bersifat korosif karena memiliki pH rendah dan konduktivitas yang tinggi. Korosivitas amina kaya akan meningkat pada temperatur tinggi, rasio H₂S terhadap CO₂ dalam gas umpan yang kecil, terdapat produk degradasi dan partikulat, serta penggunaan amina reaktif (amina primer) pada konsentrasi tinggi. Upaya yang dapat dilakukan untuk mengurangi laju korosi antara lain dengan menyempatkan amina miskin dari bagian atas kolom, membatasi konsentrasi larutan amina, penambahan inhibitor korosi, pemilihan material konstruksi yang cocok, menjaga temperatur pendidih serendah mungkin, filtrasi kontaminan dan produk degradasi, mencegah O₂ masuk, mengatur kecepatan aliran amina, dan memonitor laju korosi dengan *corrosion coupon*.

Pembusaan disebabkan oleh penurunan tegangan permukaan larutan amina akibat kontaminan hidrokarbon, asam organik, dan reaksi amina membentuk sabun (*amina soap*). Beberapa indikator terjadinya pembusaan antara lain fluktuasi beda tekanan, *amine carryover*, larutan amina keruh, fluktuasi aras cairan, spesifikasi produk tidak tercapai, lebih dari 10% amina terdegradasi menjadi garam stabil, dan hasil *foam test*. Pembusaan menyebabkan kontak antara gas dengan larutan amina tidak sempurna sehingga efisiensi absorpsi turun dan spesifikasi produk tidak terpenuhi serta kehilangan amina yang besar. Beberapa upaya pencegahan *foaming* antara lain dengan mencegah

kontaminan masuk melalui penggunaan *inlet separator*, menjaga temperatur amina miskin di atas titik embun keluaran gas hidrokarbon, penggunaan sistem filtrasi dan penambahan kaustik untuk garam stabil, *skimming* hidrokarbon pada *flash tank* dan *refluks accumulator*, dan menggunakan *antifoam*.

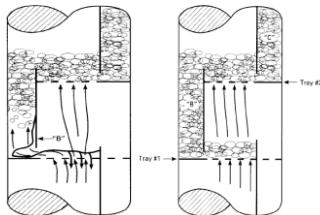
Berikut daerah operasi kontak pada kolom pelat (*tray column*).



Gambar 6 Zona operasi kolom pelat

Permasalahan efisiensi pelat dapat disebabkan oleh perubahan kondisi gas atau cairan yang melalui pelat. Selain itu juga terdapat permasalahan yang disebabkan karena kesalahan perancangan ataupun kerusakan mekanik. Permasalahan-permasalahan tersebut dapat menurunkan efisiensi pelat. Permasalahan pada pelat meliputi *flooding*, *dumping*, *weeping*, *carryover*, *sagging*, dll.

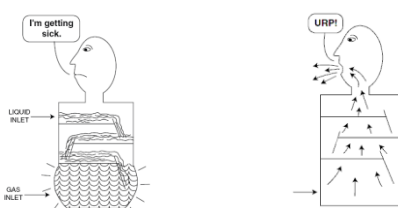
Flooding adalah peristiwa dimana cairan terhambat mengalir melalui *downcomer* menuju pelat dibawahnya sehingga cairan tertahan di pelat tersebut.



Gambar 7 Flooding

Pada saat *flooding* terjadi pada di suatu pelat, maka pelat-pelat di atasnya juga akan mengalami *flooding* ditandai dengan kenaikan beda tekanan pada pelat tersebut. Sedangkan pelat di bawahnya akan kekurangan cairan yang menyebabkan aras cairan pada bawah kolom berkurang.

Pada kasus ekstrim dimana laju alir cairan melonjak sangat tinggi dan tidak dapat diimbangi oleh tekanan gas masuk dapat menyebabkan *burping* atau *puking*. Tekanan gas pada bagian bawah akan naik sampai mampu mengimbangi berat cairan. *Burping* dapat disebabkan oleh kegagalan kontrol aras cairan. Sedangkan pada laju alir gas yang terlalu tinggi dapat membawa titik-titik cairan dari *froth* keluar melalui bagian atas kolom.



Gambar 8 Burping dan carry over

Statistika Proses Bagan Kendali

Statistika proses merupakan metodologi untuk menganalisa, mengontrol, dan mereduksi variabilitas dalam proses menggunakan grafik dan statistik. Kualitas produk atau kestabilan proses dikatakan baik apabila nilainya setiap waktu memiliki variabilitas yang kecil terhadap target atau *set point*. Variabilitas dapat disebabkan oleh beberapa hal berikut.

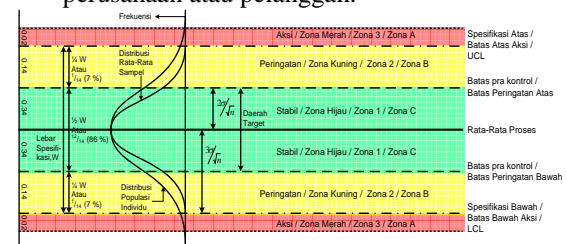
- Gangguan normal proses akibat “noise” atau gangguan acak pada sistem.
- Gangguan spesifik dikarenakan *disturbance* salah satu variabel proses.

Suatu proses dapat dikatakan terkontrol secara statistik apabila variabilitas yang terjadi hanya disebabkan oleh *noise* dan mengikuti suatu pola yang mengikuti distribusi frekuensi normal 68%-95%-99.8% dimana 99.8% data terletak pada rentang $\pm 3\sigma$ (standar deviasi).

Dengan statistika proses diharapkan dapat menyeimbangkan resiko mengambil suatu tindakan ketika tindakan tersebut tidak diperlukan atau terlambat mengambil tindakan ketika tindakan tersebut diperlukan. Salah satu perangkat SPC yang secara teknis cocok digunakan untuk memonitor atau *troubleshooting* dari proses kontinyu adalah bagan kendali (*control chart*). Bagan kendali adalah metode SPC untuk mengevaluasi perubahan proses setiap waktu berdasarkan pergerakan data pada grafik. Bagan kendali berfungsi sebagai bukti bahwa suatu proses terkontrol secara statistik dan memberikan sinyal apabila terjadi variabilitas akibat gangguan spesifik variabel proses.

Elemen dari bagan kendali meliputi hal-hal sebagai berikut

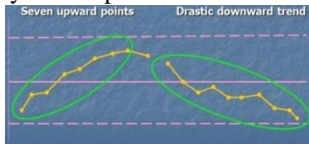
- Data proses yang akan dimonitor.
 - Pengukuran rata-rata proses (*center line*)
 - Pengukuran variasi yang ditoleransi untuk secara statistik menghitung batas kontrol dari proses. Bagan kendali terdiri dari batas kontrol atas dan bawah. Dari batas kontrol dapat diketahui hal-hal berikut.
 - ✓ Kapan diperlukannya tindakan korektif.
 - ✓ Apakah proses terkontrol secara statistik
- Batas spesifikasi dapat ditentukan oleh perusahaan atau pelanggan.



Gambar 9 Statistika proses bagan kendali

Bagan kendali untuk memonitor pengukuran variabel proses pada proses kontinyu umumnya menggunakan bagan kendali variabel tipe IMR, dimana nilai data yang tertera pada bagan

kendali merupakan hasil pengukuran tunggal dari instrumen. Proses dikatakan normal apabila data pada bagan kendali berpola tidak teratur dan berada dalam zona batas kontrol terfokus pada *center line*. Sedangkan suatu gangguan dapat diindikasikan dengan adanya suatu pola kelakuan data tertentu.



Gambar 10 Pola kelakuan monoton data

Sistem Pakar

Sistem pakar merupakan aplikasi komputer yang menggunakan keahlian non-algoritma untuk menyelesaikan persoalan tertentu. Sistem pakar meminjam performa kecerdasan manusia ‘ahli’ untuk menyelesaikan masalah dalam bidang area yang khusus. Sistem pakar memiliki kemampuan berpikir dan bertindak seperti manusia yang rasional. Penjabaran pengetahuan, data, dan interaksi dalam sistem pakar menggunakan bahasa manusia (bahasa Inggris) dan matematika. Sistem pakar mampu menyimpan informasi spesifik dan menggunakan informasi tersebut untuk menjawab pertanyaan dan membuat kesimpulan. Sistem pakar juga dapat melakukan pembelajaran dengan penambahan informasi, beradaptasi dengan perubahan informasi atau program di dalamnya, dan mengekstrapolasi dari informasi yang ada.

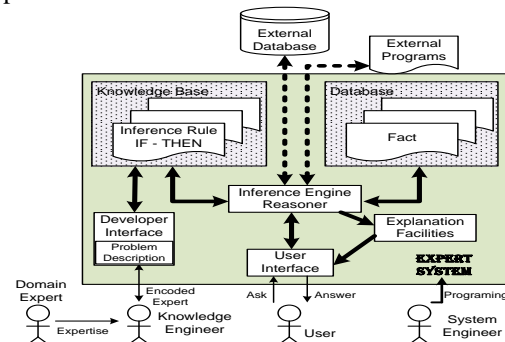
Pengetahuan adalah pemahaman teoritis atau praktis dari suatu subjek. Pada sistem pakar, pengetahuan seorang pakar dirumuskan dalam *rule of thumb* / ugeran dan direpresentasikan menggunakan silogisme logika seperti logika *IF... THEN...*, *AND*, *OR*, model matematika, pencarian derajat kemiripan (*R*), neural (jaringan syaraf), *fuzzy logic*, dan lain-lain. Dengan informasi berupa ugeran tersebut, sistem pakar dapat melakukan 2 macam inferensi (penelusuran), yaitu sebagai berikut.

- Menarik kesimpulan berdasarkan fakta-fakta yang ada (inferensi maju)
- Mencoba membuktikan hipotesis dengan merunut fakta-fakta yang mendukung (inferensi mundur)

Sistem pakar juga mampu menarik kesimpulan berupa perkiraan dengan kemungkinan terbesar walaupun terdapat ketidakjelasan, kekurangan, atau ketidaksesuaian input. Hal ini dilakukan menggunakan *certainty factor* pada logika *IF... THEN...*, faktor signifikansi pada logika pencarian derajat kemiripan *R*, bobot neuron pada sistem jaringan saraf, dan lain-lain.

Kumpulan informasi ugeran tentang suatu masalah khusus disebut dengan basis pengetahuan (*knowledge base*). Karena rumusan ugeran dalam bentuk silogisme logika, maka ugeran terdiri dari fakta (*antecedent*) dan kesimpulan (konsekuen).

Kumpulan fakta dan kesimpulan penunjang ugeran, contoh kasus, parameter-parameter sistem pakar, spesifikasi nilai input, dan kalimat-kalimat untuk interaksi dengan pengguna disimpan dalam dalam basis data (*database*). Pengguna melakukan interaksi dengan sistem pakar dengan menjawab pertanyaan interaktif atau memasukkan input yang telah disediakan oleh basis data sistem pakar. Selanjutnya sistem pakar melakukan inferensi berdasarkan informasi dalam basis data dengan ugeran dalam basis pengetahuan untuk menghasilkan kesimpulan-kesimpulan atau bukti-bukti intermediet sampai memperoleh solusi/kesimpulan akhir atau pembuktian dari suatu hipotesa.



Gambar 11 Skema umum kerja sistem pakar

Jenis sistem pakar seringkali didefinisikan berdasarkan metode penalaran basis pengetahuan yang digunakan. Berikut jenis sistem pakar dan metode penalarannya.

1. Sistem pakar berbasis kaidah menggunakan logika *IF – THEN* untuk penalarannya.
2. Sistem pakar berbasis *frame*.
3. *Model based expert system* menggunakan model matematik untuk penalarannya.
4. Mesin induksi untuk menghasilkan ugeran dari suatu set contoh permasalahan.
5. Sistem pakar berbasis kasus menggunakan kasus-kasus atau pengalaman di masa lalu sebagai basis data untuk menyelesaikan masalah saat ini. Prinsip kerja dari CBR yaitu pengguna memasukkan input spesifikasi atau ciri-ciri sebuah permasalahan dan kemudian sistem mencari kasus-kasus dalam basis data yang paling cocok/mirip dengan spesifikasi input tersebut (*R*).

$$R = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n w_i \left(\frac{v_i - c_i}{u_i - l_i} \right)^2} \tag{7}$$

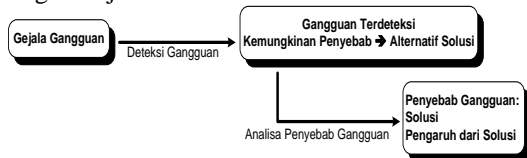
Apabila sistem tidak menemukan kasus yang memiliki tingkat kemiripan tinggi di dalam basis data, maka kasus tersebut dapat disimpan untuk menjadi contoh kasus yang baru di basis data.

6. *Fuzzy logic* merepresentasikan pengetahuan dalam bentuk *fuzzy set* dan *fuzzy rule*.
7. *Neural network* meniru jaringan saraf biologis terdiri dari elemen-elemen yang saling berkaitan untuk memproses informasi secara

dinamik sebagai respons terhadap data eksternal.

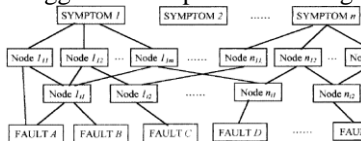
Deteksi dan Diagnosa Gangguan

Secara garis besar, proses *troubleshooting* dibagi menjadi 2.



Gambar 12 Proses deteksi dan diagnosa

1. Proses mendeteksi gangguan dari gejala-gejala yang tertangkap sensor. Berikut diagram pohon yang menggambarkan proses deteksi gangguan:



Gambar 13 Pohon logika proses deteksi

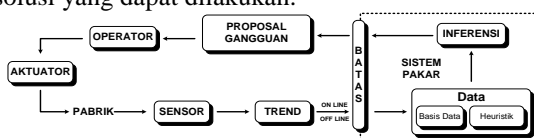
Titik yang saling berkaitan menandakan beberapa gejala dapat timbul secara bersamaan karena interaksi variabel-variabel proses. Proses dan permasalahan di pabrik kimia sangat kompleks dan secara virtual tidak mungkin mendefinisikan seluruh kasus yang mungkin terjadi. Oleh karenanya, upaya yang paling realistis dalam membangun sistem pakar untuk *troubleshooting* adalah melalui dokumentasi kasus, pengalaman, ataupun heuristik yang terus menerus dikembangkan.

2. Gangguan yang terdeteksi disebabkan oleh berbagai kemungkinan, antara lain perubahan variabel proses, kegagalan alat, kesalahan operator, dan faktor eksternal sehingga perlu evaluasi lebih lanjut untuk menentukan penyebab utamanya sehingga solusi yang diberikan menjadi tepat.



Gambar 14 Pohon logika diagnosa

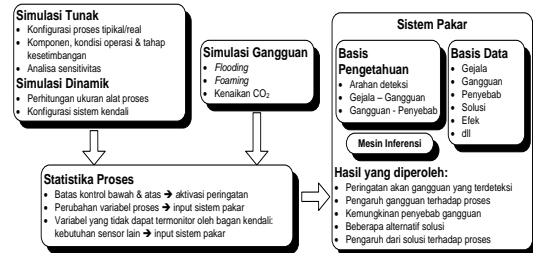
Peranan sistem pakar dalam *troubleshooting* dimaksudkan untuk membantu operator dalam memberikan peringatan mengenai gejala gangguan yang terjadi, mendiagnosa penyebab gangguan, solusi yang dapat diambil, dan efek dari tindakan yang diambil terhadap pabrik. Hasil pengamatan sensor menjadi input bagi sistem pakar yang kemudian diolah bersama basis pengetahuan sehingga memberikan output berupa proposal kepada operator yang berisi gangguan dan solusi yang dapat dilakukan.



Gambar 15 Aplikasi sistem pakar

3. Metodologi

Penelitian ini diawali dengan pembangunan model simulasi kondisi tunak proses alkanolamine dan analisa sensitivitas untuk memperoleh neraca massa dan energi, dan memahami interaksi antar variabel proses. Interaksi antar variabel yang diperoleh menjadi studi awal untuk simulasi gangguan dengan mengkaji efek gangguan terhadap proses, ciri-ciri gangguan, penyebab gangguan, alternatif solusi yang dapat diambil, dan pengaruh dari solusi yang diambil. Dari interaksi tersebut juga dapat dievaluasi beberapa keterbatasan simulator untuk melakukan simulasi gangguan pada kondisi dinamik.

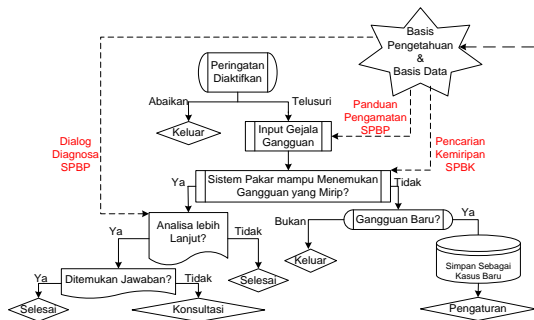


Gambar 16 Metodologi penelitian

Selanjutnya dibangun model simulasi dinamik dengan melakukan spesifikasi dimensi alat berdasarkan data neraca massa dan neraca energi dari kondisi tunak, pemasangan alat pendukung hidrodinamika aliran, dan pemasangan sistem kendali. Simulasi dinamik harus mampu merepresentasikan gangguan yang akan dilakukan pada proses yang sedang berjalan. Berdasarkan informasi keterbatasan simulator dari analisa sensitivitas, maka simulasi dinamik memerlukan penambahan model pendekatan *carry over*, perhitungan aras cairan, serta indikator peningkatan beda tekanan akibat *foaming* pada kolom kontaktor.

Variabel proses simulasi dinamik yang ditetapkan untuk menjadi indikator gangguan selanjutnya dimonitor menggunakan bagan kendali untuk menggambarkan proses terkontrol secara statistik. Bagan kendali terdiri dari nilai rata-rata variabel, batas peringatan, dan batas kontrol. Simulasi gangguan menyebabkan adanya *trend* variabel-variabel proses tertentu yang teramati di bagan kendali. Pola tersebut yang menjadi informasi untuk ciri-ciri gangguan yang diperlukan dalam proses deteksi.

Informasi yang diperoleh dari pola kelakuan variabel proses di bagan kendali dan analisa sensitivitas menjadi basis data dan basis pengetahuan bagi sistem pakar untuk mendeteksi dan mendiagnosa gangguan. Selanjutnya dibuat program sistem pakar untuk menyimpan basis data dan basis pengetahuan, melakukan penalaran dan penelusuran, serta tampilan interaksi antara pengguna dengan program. Sistem pakar yang dibuat harus mampu melakukan performa logika berpikir dalam deteksi dan diagnosa gangguan sebagai berikut.



Gambar 17 Algoritma sistem pakar

Simulasi proses alkanolamine dilakukan dengan simulator HYSYS 3.2, sedangkan aplikasi sistem pakar dibuat menggunakan aplikasi VBA Excel. Pada penelitian ini evaluasi gangguan dibatasi pada gangguan berikut.

Tabel 1 Rancangan kasus simulasi gangguan

Kasus tunggal	K1 ; K2 ; K3
Kasus ganda	K1 – K2 ; K1 – K3 K2 – K3
Kasus trio	K1 – K2 – K3

Keterangan:

K1 = kasus *flooding* akibat peningkatan laju alir umpan gas

K2 = kasus peningkatan konsentrasi CO₂ dalam umpan gas

K3 = kasus pembusaan

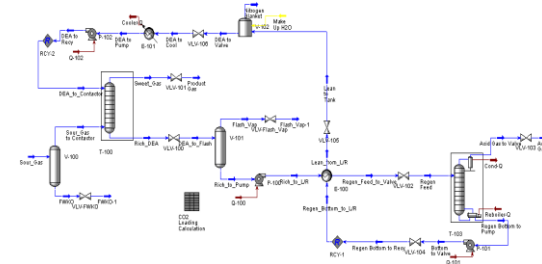
Kajian sistem pakar akan mengevaluasi kemampuan sistem pakar untuk melakukan logika berpikir dalam *troubleshooting*, meliputi kemampuan sistem pakar dalam memberikan panduan pengamatan variabel proses, kemampuan mendeteksi gangguan berdasarkan gejala-gejala yang teramati, dan kemampuan menelusuri/mendiagnosa penyebab dan solusi untuk gangguan terdeteksi. Untuk kemampuan memberikan panduan dan mendiagnosa penyebab gangguan digunakan sistem pakar berbasis kaidah, sedangkan untuk kemampuan mendeteksi gangguan digunakan sistem pakar berbasis kasus. Kajian yang dilakukan meliputi parameter-parameter sistem yang berpengaruh, metodologi dan ketepatan pemilihan jenis sistem pakar, serta aspek kemudahan teknis dalam berinteraksi. Tolak ukur keberhasilan penelitian ini adalah ketika sistem pakar mampu mendeteksi dan membedakan tiap gangguan yang disimulasikan.

4. Hasil dan Pembahasan

Simulasi Proses Alkanolamine Kondisi Tunak

Simulasi PBPA menggunakan konfigurasi tipikal untuk mengolah ±25 MMSCFD gas alam jenuh dengan kandungan 5,6%-mol CO₂ menggunakan pelarut 28%-w DEA dengan laju sirkulasi 190 USGPM. Kontakor terdiri dari 20 tahap kesetimbangan dan beroperasi pada tekanan 1000 psia. Larutan amina kaya keluaran kontakor diturunkan tekanannya hingga 90 psia untuk melepaskan sebagian besar gas hidrokarbon yang ikut terabsorpsi sebelum masuk ke *lean/rich amine*

heat exchanger. Penukar panas berfungsi untuk memanaskan larutan amina kaya hingga ±200 °F sebagai umpan kolom regenerator.



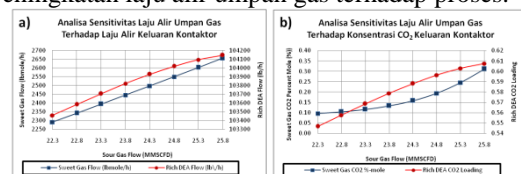
Gambar 20 Model simulasi tunak proses alkanolamine

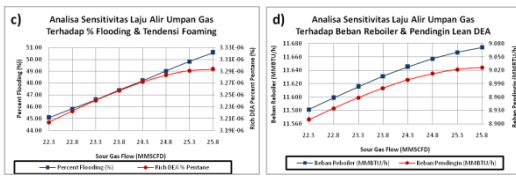
Kolom regenerator terdiri dari 20 tahap kesetimbangan dan beroperasi pada tekanan bawah 31.5 psia. Gas CO₂ dilepaskan dari larutan amina pada temperatur 180 °F menggunakan panas dari *reboiler*. Temperatur atas kolom regenerator tersebut dijaga dengan mengatur laju alir refuks air kondensat. Temperatur larutan amina teregenerasi dijaga pada 225 °F dengan mengatur beban *reboiler*. Larutan amina miskin didinginkan sampai 95 °F dan dikembalikan ke kontaktor. Sejumlah air ditambahkan untuk menjaga laju alir larutan amina miskin akibat adanya air yang hilang selama proses sirkulasi. Sedangkan komponen DEA tidak ditambahkan karena laju kehilangan DEA selama proses sangat kecil. Hal ini dikarenakan simulasi kondisi tunak tidak mencakup model *carry over*.

Analisa Sensitivitas Proses Alkanolamine

Variabel yang dimanipulasi pada analisa sensitivitas dipilih dari beberapa variabel proses yang kemungkinan dapat menjadi variabel gangguan atau variabel yang dapat dikontrol oleh operator pada PBPA. Variabel tersebut meliputi kondisi umpan gas masuk, kondisi aliran DEA, tekanan *flash*, dan beban *reboiler*. Secara umum, parameter yang diamati meliputi kondisi produk gas, kondisi sirkulasi amina, dan energi yang diperlukan/keekonomisan proses. Selain itu, dilakukan pengamatan terhadap tendensi *flooding* dan *foaming* pada kontaktor dengan mengamati parameter *percent flooding* dan kandungan pentane pada aliran sirkulasi amina. Pentane digunakan sebagai indikator terjadinya *foaming* karena pentane merupakan komponen berat dalam gas alam yang mudah terabsorpsi oleh larutan amina (*co-absorption*) dan menurunkan tegangan permukaannya sehingga terjadi *foaming*.

Berikut cuplikan analisa sensitivitas peningkatan laju alir umpan gas terhadap proses.

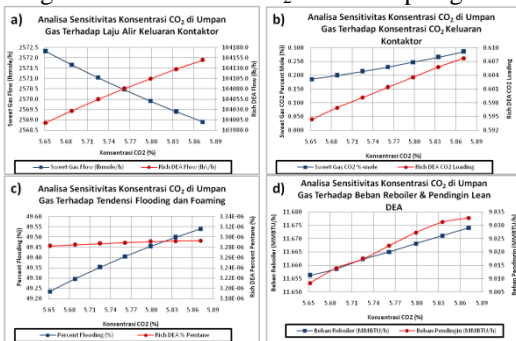




Gambar 21 Analisa sensitivitas laju alir gas

Secara umum, kenaikan laju alir umpan gas meningkatkan laju produk jual sekaligus meningkatkan biaya operasi dan tendensi *flooding* sehingga memerlukan optimasi.

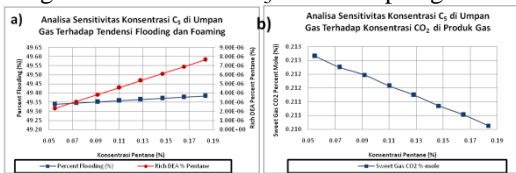
Berikut cuplikan analisa sensitivitas peningkatan konsentrasi CO₂ dalam umpan gas.



Gambar 22 Analisa sensitivitas konsentrasi CO₂ dalam umpan gas

Secara umum kenaikan konsentrasi CO₂ dalam umpan gas menurunkan kualitas dan kuantitas produk sekaligus meningkatkan biaya operasi serta tendensi *flooding*.

Berikut cuplikan analisa sensitivitas peningkatan konsentrasi C₅ dalam umpan gas.



Gambar 23 Analisa sensitivitas konsentrasi pentane dalam umpan gas

Secara umum kenaikan konsentrasi pentane tidak mempengaruhi proses. Kenaikan konsentrasi pentane akan meningkatkan tendensi *foaming*.

Analisa sensitivitas tersebut dilakukan dengan batasan parameter berikut.

- Dimensi alat sudah terspesifikasi, khususnya pada kontaktor & heat exchanger
- Variabel yang berkaitan dengan energi/utilitas telah dispesifikasi (T atas & T bawah regenerator, laju alir & T amina miskin, tekanan keluaran pompa, hilang tekan pada kerangan)
- Mengupayakan kondisi umpan gas selalu jenuh dengan air

Simulasi Dinamik Proses Alkanolamine

Dari analisa sensitivitas diperoleh informasi mengenai keterbatasan simulator untuk mendukung penelitian ini.

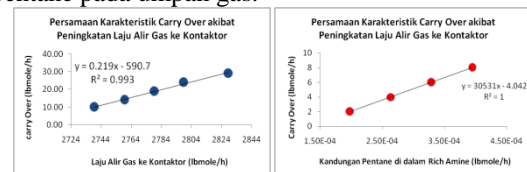
1. Model termodinamika *Amine Package Kent Eisenberg* pada simulator belum

mempertimbangkan koefisien aktivitas di fasa cairan dan memiliki keterbatasan validasi rentang kondisi aliran.

2. Perhitungan simulator hanya berdasarkan neraca massa dan termodinamika sehingga tidak mampu mengindikasikan gangguan *flooding* dan *foaming* yang akan dilakukan.

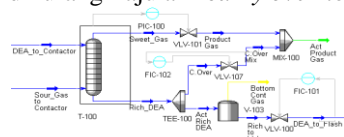
Perhitungan kolom pemisah tidak melibatkan model *carry over* sehingga tidak mampu mengindikasikan penurunan laju alir amina kaya akibat *flooding* (Gambar 21 a) dan penurunan kualitas produk akibat *carry over foaming* (Gambar 23 b). Kolom pemisah juga tidak dilengkapi dengan penampung cairan di bawah kolom sehingga tidak dapat diperoleh data mengenai perubahan aras cairan ketika terjadi *flooding* dan *foaming*. Simulator juga tidak melakukan simulasi *foaming* dan mengenali pentane sebagai indikator *foaming* sehingga tidak terjadi peningkatan beda tekanan akibat *foaming*.

Pendekatan model *carry over* dilakukan dengan membagi aliran amina kaya dan memasukkannya ke aliran produk gas. Hal ini menyebabkan laju alir amina kaya berkurang, laju alir produk gas meningkat, kualitas produk gas turun, dan adanya fraksi cair di produk gas. Model *carry over* dibuat dengan persamaan linear sederhana dimana laju alir *carry over* harus mampu mengurangi laju alir amina kaya ketika terjadi peningkatan laju alir dan peningkatan konsentrasi pentane pada umpan gas.



Gambar 24 Model carry over

Laju alir *carry over* total adalah jumlah dari *carry over* akibat *flooding* dan *foaming*. Laju alir amina kaya aktual adalah laju alir amina kaya keluar kontaktor dikurangi laju alir *carry over* total.



Gambar 25 Modifikasi carry over dan aras cairan di bawah kolom kontaktor

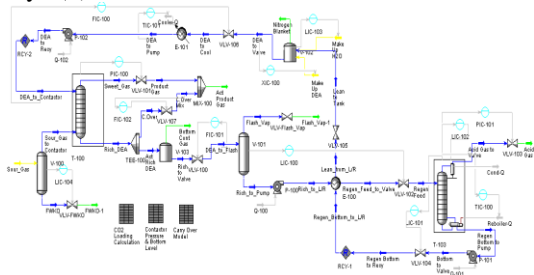
Pendekatan untuk memperoleh perubahan data aras cairan di bawah kolom kontaktor dilakukan dengan penambahan tanki penampung dari aliran amina kaya aktual. Model aras cairan harus mampu mengalami kenaikan mengatasi penurunan aliran amina aktual akibat *carry over* saat terjadi *foaming*. Kenaikan aras cairan (*h*) sebanding dengan konsentrasi pentane di aliran amina kaya (*n*).

$$h_{actual} = h_{simulator} + X.n_{pentane} \quad (8)$$

Pendekatan untuk memperoleh data kenaikan beda tekan antar pelat saat terjadi *foaming* dilakukan dengan persamaan berikut.

$$\Delta P_{actual} = \Delta P_{simulator} + Y.n_{pentane} \quad (9)$$

Kenaikan beda tekanan (ΔP) akan proporsional dengan kenaikan konsentrasi pentane dalam amina kaya (n).



Gambar 26 Model simulasi dinamik proses alkanolamine

Simulasi dinamik dilakukan setelah dimensi alat dispesifikasi. Sistem kontrol diterapkan untuk menjaga kestabilan proses. Sistem kontrol tersebut melibatkan kontrol aras cairan, temperatur, laju alir, tekanan, dan komposisi. Selain itu terdapat pula alat kontrol untuk mengatur laju alir *carry over*.

Penerapan Bagan Kendali Individual

Bagan kedali yang sering digunakan dalam memonitor pergerakan variabel proses pada proses kontinyu adalah bagan kendali individu (*individual control chart*). Bagan kendali individu hanya membutuhkan satu data pengukuran instrumen untuk satu periode waktu. Komponen bagan kendali individu fleksibel karena nilainya tidak terikat perhitungan.

- Rata-rata dapat berupa nilai target/spesifikasi atau hasil perhitungan menggunakan minimal 20 data pada proses sebelumnya.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (10)$$

- Standar deviasi dapat diperoleh dari batas nilai toleransi yang diijinkan atau dihitung dari 20 data pada proses sebelumnya.

$$\sigma = \frac{R}{d_n} \quad (11)$$

Keterangan: $d_n = \text{Hartley number} = 1,182$

$$R = X_{i+1} - X_i \quad (12)$$

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}$$

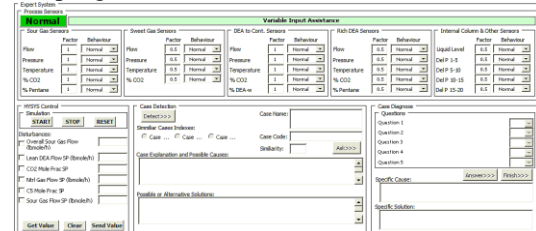
Batas peringatan dan batas aksi sebesar 2σ dan 3σ dari rata-rata.

Standar deviasi sangat mempengaruhi kemampuan bagan kendali dalam mengaktifasi peringatan. Nilai standar deviasi yang terlalu kecil menyebabkan sistem menjadi terlalu reaktif. Nilai standar deviasi yang terlalu besar menyebabkan pengamatan *trend* menjadi tidak akurat (ambigu). Bagan kendali yang dibuat disertai dengan aplikasi pemasukan nilai komponen secara manual agar mempermudah perubahan nilai komponen bagan kendali apabila terjadi perbaikan spesifikasi,

perbaikan batas toleransi, dan pergeseran variabel proses.

Aplikasi Sistem Pakar

Sistem pakar untuk deteksi dan diagnosa gangguan terdiri dari *user interface*, basis data, dan basis pengetahuan.



Gambar 27 User interface sistem pakar

Basis pengetahuan pendukung logika insinyur dalam melakukan deteksi dan diagnosa gangguan meliputi kemampuan berikut.

- Panduan untuk mengingatkan pengguna akan variabel proses yang perlu diamati apabila terjadi suatu pola pada variabel tertentu. Basis pengetahuan menggunakan sistem pakar berbasis kaidah sederhana.

If {process variable x } = increase
Then { check process variable a, b, c }

End If

Kemampuan ini merupakan pelengkap dan tidak mengikat karena pada dasarnya apabila terjadi suatu gangguan maka diperlukan pemeriksaan menyeluruh pada seluruh variabel proses, termasuk variabel yang tidak berhubungan dengan gangguan tersebut untuk mengantisipasi adanya gangguan lain yang terjadi bersamaan.

- Kemampuan mendeteksi gangguan dari gejala-gejala teramati menggunakan sistem pakar berbasis kasus, dimana logika yang digunakan adalah logika untuk mencari kasus dalam basis data yang paling mirip dengan kasus yang dihadapi menggunakan persamaan (7) untuk mencari derajat kemiripan R pada setiap kasus. Kemudian dicari kasus dengan nilai R terkecil yang mengindikasikan contoh kasus tersebut cocok dengan kasus yang dihadapi. Setelah kasus paling mirip ditemukan, maka sistem pakar akan menampilkan nama kasus, kemungkinan penyebab, dan alternatif solusinya.

- Kemampuan untuk mendiagnosa penyebab dan solusi spesifik dari gangguan terdeteksi. Aplikasi ini menggunakan sistem pakar berbasis kaidah melalui dialog menggunakan pertanyaan-pertanyaan mendetail mengenai gangguan tersebut.

If {similar case} = case x
Then { Ask: question 1 }
{ Ask: question 2 }

End If

If {question 1 answer} = Yes
AND {question 2 answer} = No

Then { fault cause } = specific cause a
{ fault solution } = specific solution b

End If

Aplikasi ini berfiat opsional yang dibuat atas dasar pemikiran bahwa suatu gangguan kemungkinan disebabkan oleh beberapa penyebab yang memiliki solusi masing-masing, sehingga apabila operator tidak memerlukan penelusuran lebih lanjut maka aplikasi ini dapat diabaikan.

Basis data untuk sistem pakar terdiri dari jenis sensor/variabel yang digunakan dalam proses mendeteksi gangguan, rentang spesifikasi nilai input sensor, pola kelakuan variabel proses, usulan panduan, contoh kasus beserta ciri-ciri, penjelasan, kemungkinan penyebab, dan alternatif solusi, pertanyaan-pertanyaan dialogis, dan spesifikasi input kemungkinan jawaban untuk menjawab pertanyaan-pertanyaan dialogis.

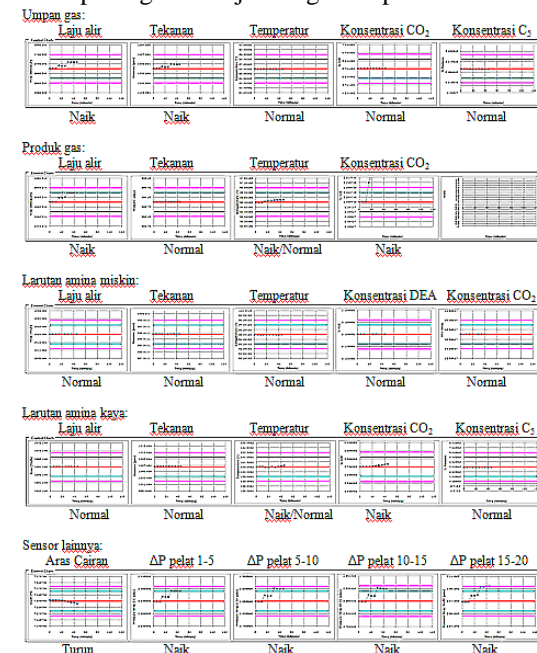
Pendeteksian gangguan berdasarkan gejala-gejala teramati melibatkan 24 jenis sensor yang masing-masing memiliki 3 buah resolusi input sehingga sangat banyak kemungkinan variasi yang muncul sehingga hampir tidak mungkin mendefinisikan seluruh hubungan yang terjadi menggunakan penalaran *IF...THEN...* Oleh karenanya, upaya yang paling realistis adalah melalui penggunaan sistem pakar berbasis kasus dimana basis datanya berasal dari dokumentasi kasus, pengalaman, ataupun heuristik yang terus menerus dikembangkan.

Performa sistem pakar diindikasikan dengan kemampuannya untuk mendeteksi gangguan tunggal atau terdiri dari beberapa gangguan yang terjadi secara hampir bersamaan atau berurutan dalam jangka waktu tertentu dan kemampuan untuk mampu menarik kesimpulan berupa perkiraan dengan kemungkinan terbesar walaupun terdapat ketidakjelasan, kekurangan, atau ketidaksesuaian input dari pembacaan bagan kendali. Untuk sistem pakar berbasis kasus, performa tersebut dipengaruhi oleh jumlah kasus dalam basis data, penggunaan faktor signifikansi, jumlah dan jenis sensor yang digunakan, serta resolusi input. Ketepatan deteksi sistem pakar akan meningkat dengan semakin banyaknya jumlah kasus di basis data. Faktor signifikansi untuk setiap variabel memiliki rentang 0-1 berdasarkan signifikansi input variabel tersebut dalam menentukan gangguan yang akan dideteksi. Untuk penelitian ini nilai 1 diberikan pada variabel proses yang menjadi ciri utama dari suatu gangguan, meliputi variabel masukan kontaktor dan variabel yang menggunakan sensor visual, sedangkan variabel keluaran dan internal kontaktor diberikan nilai 0 sampai 1. Faktor signifikansi yang tepat membuat sistem pakar mampu memilih kasus yang lebih tepat walaupun terjadi ketidakjelasan input variabel sensor dengan faktor signifikansi rendah dari pembacaan bagan kendali. Keluasan atau ragam kasus yang mungkin dapat dideteksi

sistem pakar dipengaruhi oleh jenis dan resolusi input sensor.

Pada kasus dimana terjadi beberapa gangguan yang hampir bersamaan terdapat fenomena efek saling mendukung atau saling mengeliminasi pada variabel-variabel proses yang dipengaruhinya. Variabel proses yang terkena efek yang saling menguatkan dari gangguan-gangguan pembentuknya akan mengalami pola pergerakan data yang lebih signifikan sehingga membantu operator dalam mengamati bagan kendali dan memasukkan input atribut. Efek saling mengeliminasi pada variabel proses yang terpengaruh memberikan pola normal atau landai pada bagan kendali sehingga penggunaan faktor signifikansi yang tepat dan pengayaan basis data sangat penting.

Berikut contoh cuplikan basis data untuk kasus peningkatan laju alir gas umpan.



Gambar 28 Karakteristik Kasus 1 (K1)

Beberapa ugeran untuk panduan pendeteksian antara lain apabila laju alir atau tekanan umpan gas meningkat maka perlu diperiksa kandungan CO₂ di dalam umpan, beda tekan antar pelat, aras cairan, dan laju korosi (1), apabila terjadi peningkatan laju alir produk gas maka perlu diperiksa kandungan CO₂ di dalam produk (2), dan apabila terjadi peningkatan temperatur di keluaran kontaktor maka perlu diperiksa kandungan CO₂ dalam produk, beda tekan antar pelat, dan aras cairan di kolom kontaktor (3). Peningkatan laju alir umpan gas dapat disebabkan karena perubahan kondisi di proses hulu, tujuan untuk meningkatkan laju alir produk, atau kegagalan pengontrolan laju alir. Solusi yang dapat diambil antara lain dengan mengurangi laju alir umpan gas, dan meningkatkan konsentrasi atau laju sirkulasi amina. Hal yang harus diperhatikan oleh operator antara lain diperlukannya pengaturan

nilai komponen bagan kendali, pemasangan *scrubber*, pengaturan beban *reboiler*, dan pengawasan korosi.

5. Kesimpulan

Analisa sensitivitas memberikan informasi mengenai hubungan antar variabel proses dan kekurangan simulator untuk menjadi dasar acuan untuk melengkapi simulasi dinamik dengan model *carry over*, *foaming*, dan perhitungan aras cairan kontaktor sehingga mampu merepresentasikan gangguan *foaming*, *gas flooding*, dan peningkatan konsentrasi CO₂ dalam umpan pada proses yang sedang berjalan. Aplikasi sistem pakar yang dibuat mampu menerapkan kemampuan logika berpikir *troubleshooting* secara lengkap meliputi panduan pengamatan, pendeteksian, dan diagnosa dengan menggunakan sistem pakar berbasis kaidah dan kasus. Dengan jumlah kasus yang ada, penetapan faktor signifikansi yang tepat, jumlah, jenis, dan resolusi input sensor yang digunakan, sistem pakar ini mampu mendeteksi pola gangguan *foaming*, *flooding*, dan peningkatan konsentrasi CO₂ dalam umpan, baik ketika gangguan tersebut terjadi secara tunggal maupun bersamaan.

Ucapan Terima Kasih

Makalah ini disusun sebagai bagian dari hasil kerjasama riset terapan yang didanai oleh PT Pertamina EPTC (SP No 081/D00600/2008-SO 5 Februari 2008).

Daftar Simbol

F	= fugasitas
k	= koefisien perpindahan massa
H	= konstanta Henry
v	= nilai atribut contoh kasus
c	= nilai atribut kasus yang dihadapi
w	= faktor signifikansi atribut
u	= batas atas dari atribut
l	= batas bawah dari atribut
X	= faktor <i>foaming</i> aras cairan (4000)
Y	= faktor <i>foaming</i> beda tekan (500)
\bar{X}	= data rata-rata
R	= <i>moving range</i>

Daftar Pustaka

1. Maddox, Robert., *Gas Conditioning and Processing*, 3rd ed, Vol 1, 2, 3, 4, Campbell Petroleum, Oklahoma, 1982.
2. Manning, F and Thompson, R., *Oil Field Processing of Petroleum, Volume I: Natural Gas*, Penn Well Books, Oklahoma, 1991.
3. Abry and DuPart, *Amine Plant Troubleshooting and Optimization*, Hydrocarbon Processing, Gulf Publishing, Houston, April 2006.
4. Oakland, John, *Statistical Process Control*, 6th ed, Elsevier, Britain, 2008.
5. Leondes, Cornelli T., *Expert System: The Technology of Knowledge Management for 21st Century*, Academic Press, USA, 2008.
6. Chaput, Bruce, *Tackle Troubleshooting with Case Based Expert System*, Chemical Engineering p57 – p62, 1999.
7. Jinsong Zhao, Lin Cui, Lihua Zhao, Tong Qiu, and Bingshen Chen., *Learning HAZOP Expert System by Case Based Reasoning and Ontology*, Elsevier, Science Direct, Beijing, 2008.

Optimisasi *Reverse Flow Reactor* dalam Mengolah Emisi Gas Metana dari Stasiun Kompresor Sistem Perpipaan Gas Alam

M. Effendy, Yogi W. Budhi, Yazid Bindar, Subagjo

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132

Abstrak

Optimisasi parameter operasi, khususnya switching time (ST) terhadap kinerja reverse flow reactor untuk mengoksidasi gas CH_4 dikaji secara mendalam melalui pemodelan dan simulasi. Model yang dikembangkan mengacu pada persamaan kontinuitas dengan neraca massa dan energi masing-masing menggunakan model pseudo-homogeneous dan heterogeneous. Konfigurasi reaktor tersusun atas zona inert, zona katalis, zona penukar panas, zona katalis, dan zona inert. Panas yang diambil pada bagian zona penukar panas dibuat tetap yaitu sebesar 500000 W/m^3 dan panas yang hilang ke lingkungan sepanjang reaktor dimodelkan sebagai isolasi berbentuk silinder dengan ketebalan 0,04 m. Model diselesaikan menggunakan perangkat lunak FlexPDE versi 6. Tujuan penelitian ini adalah mengamati pengaruh perilaku dinamik dari RFR dan memperoleh kondisi optimum untuk pengolahan emisi gas CH_4 . Kriteria keberhasilan kondisi optimum dinyatakan oleh konversi CH_4 , metana 'slip', akumulasi panas di reaktor, dan temperatur rata-rata di katalis. Kinerja reaktor optimum didapatkan pada ST 100 detik. Pada ST 100 detik diperoleh konversi CH_4 maksimum, metana 'slip' minimum, dan reaktor masih dapat bekerja secara ototermal dengan akumulasi panas di reaktor bernilai positif, yaitu sebesar 0,02 J/detik.

Kata Kunci : Kinerja reaktor, Reaksi oksidasi, Operasi ototermal, Pemodelan dan simulasi

Abstract

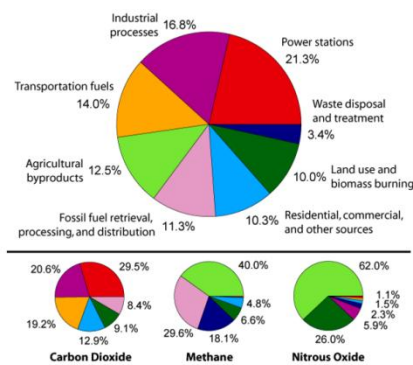
The optimization of operating parameters, particularly switching time (ST) to the performance of reverse flow reactor for catalytic oxidation of CH_4 was performed through modeling and simulation. The model of the RFR was based on the continuity of mass and energy balances, one dimensional pseudo-homogeneous model and one dimensional heterogeneous model. RFR consists of five zones: left side inert zone, left side catalyst zone, heat extraction zone, right side catalyst zone, and right side inert zone. The heat which is extracted from heat extraction zone was kept constant, 500 kW/m^3 . The heat loss to environment along the reactor was modeled as cylinder isolator with thickness 0.04 m. The objective of this study is to investigate the dynamic behavior of the RFR and to find optimum condition during the abatement of CH_4 emission. The model was numerically solved using the software package FlexPDE version 6. The optimum criteria were defined in terms of CH_4 conversion, CH_4 slip, heat accumulation in the RFR, and average temperature in the catalyst zone. The optimum reactor performance is obtained at ST 100 s. At this switching time, the CH_4 conversion reaches the maximum value, while the CH_4 slip attains its minimum value. The RFR can operate autothermally with positive heat accumulation, i.e. 0.02 J/s.

Keyword : Reactor performance, Oxidation reaction, Autothermal operation, Modeling and Simulation

1. Pendahuluan

Dalam Piagam Kyoto, setiap negara mempunyai kewajiban untuk berperan serta mengatasi pemanasan global akibat emisi gas rumah kaca. Penyebab terbesar pemanasan global adalah gas rumah kaca seperti: karbon dioksida (CO_2), metana (CH_4), dan Nitrogen Oksida (NO). Gambar 1 menunjukkan bahwa, 18% gas rumah

kaca adalah gas CH_4 dengan 29,6% bersumber dari kegiatan eksplorasi, pengolahan, dan pendistribusian minyak dan gas bumi. Hayes (2004) menyatakan bahwa kebocoran terbesar gas CH_4 sektor minyak dan gas bumi terdapat pada stasiun kompresor, yaitu 27%. Gambar 1 menunjukkan sumber kebocoran gas CH_4 sektor minyak dan gas bumi.



Gambar 1. Sumber kebocoran gas CH₄ pada sektor minyak dan gas bumi

Kebocoran gas CH₄ dalam satu stasiun kompresor relatif kecil jika dibandingkan dengan gas bumi yang mengalir di dalam jaringan perpipaan transmisi. Rata-rata kebocoran yang terjadi di bawah 0,01% (Clearstone engineering Ltd). Kebocoran yang relatif kecil ini tetap menyebabkan kerugian, dikarenakan gas CH₄ adalah gas yang membahayakan lingkungan. Selain itu, kebocoran gas CH₄ itu cukup besar nilainya (kandungan energinya) jika dimanfaatkan sebagai sumber energi termal. Estimasi energi termal yang dapat dimanfaatkan dari kebocoran yang terjadi pada stasiun kompresor ditunjukkan pada Tabel 1 yang didasarkan pada hasil penelitian David Picard (2001).

Dampak akibat kebocoran gas CH₄ pada stasiun kompresor ke lingkungan dapat dikurangi dengan cara mengoksidasi gas CH₄ menjadi gas CO₂. Oksidasi gas CH₄ menjadi CO₂ akan mengurangi dampak pemanasan global sebesar 87% (Hayes, 2004). Reaksi oksidasi katalitik gas CH₄ menjadi gas CO₂ adalah reaksi yang bersifat eksotermis.

Metode operasi aliran bolak-balik yang diterapkan pada reaktor unggun diam katalitik atau *reverse flow reactor* (RFR) adalah metode yang tepat untuk mengoksidasi gas CH₄ menjadi CO₂. RFR mempunyai keunggulan dibandingkan reaktor unggun diam katalitik konvensional di dalam hal: (a) kemampuan untuk beroperasi secara ototermal, walaupun ΔT adiabatik komponen yang dihilangkan cukup kecil (20-30 °C), (b) mempunyai harga efisiensi termal penukar panas yang lebih besar sehingga panas hasil reaksi pembakaran gas CH₄ dapat dimanfaatkan dengan efisiensi yang tinggi (Baressi dkk., 2007).

Pengoperasian RFR menyebabkan proses berlangsung secara dinamik. Kelakuan dinamik selama proses berlangsung menyebabkan RFR mempunyai cara penyelesaian yang khusus untuk setiap kasus. Namun, secara garis besar unjuk kerja RFR bergantung pada parameter desain, seperti panjang reaktor, porositas unggun, dan juga parameter operasi seperti konsentrasi umpan, laju

alir gas, dan frekuensi ubah (*switching time*) aliran (Salinger dan Eigenberger, 1996).

Pengaruh parameter desain terhadap unjuk kerja RFR yang digunakan untuk oksidasi gas CH₄ menjadi gas CO₂ tidak dikaji dalam penelitian ini. Optimisasi kajian frekuensi ubah aliran untuk oksidasi gas CH₄ menjadi gas CO₂ akan dikaji menggunakan simulasi dengan menetapkan pengaruh parameter operasi lainnya.

Tabel 1. Estimasi kebocoran pada stasiun kompresor di Indonesia (ESDM, 2006)

Pulau	Kebocoran CH ₄ (ton/tahun)	Efek pemanasan (ton/tahun)	Kandungan energi (kW)
Sumatra	90.35	1897.48	158,05
Jawa	101.65	2134.67	177,80
Kalimantan	22.58	474.36	39,52
Sulawesi	11.29	237.17	19,75
Maluku & Irian	11.29	237.17	19,75

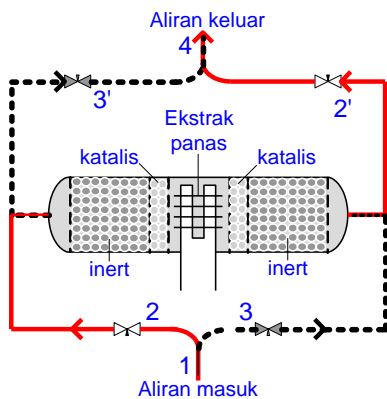
2. Teori Dasar

RFR adalah reaktor unggun diam dengan arah alirannya diubah secara periodik yang pengoperasian terdiri dari dua siklus. Pada siklus pertama, campuran gas CH₄ dengan udara (umpan) mengalir ke dalam reaktor melalui urutan 1-2-Reaktor-2'-4, dan pada siklus berikutnya umpan mengalir melalui urutan 1-3-Reaktor-3'-4. Skema operasi RFR ditunjukkan pada Gambar 2.

Pembalikan arah aliran menyebabkan temperatur dan konsentrasi akan berperilaku dinamik secara periodik. Berdasarkan kajian Silveston dkk. (1995) dan Silveston (1998) telah dibuktikan bahwa distribusi produk yang dihasilkan pada suatu reaktor, untuk kasus-kasus tertentu, lebih baik pada kondisi dinamik. Peningkatan konversi atau selektivitas berawal dari perubahan secara temporer pada luas permukaan katalis aktif (Silveston, 1998). Pada reaksi multiproduk, luas permukaan ini mempengaruhi distribusi produk yang dihasilkan. Sitasasi yang sangat diharapkan adalah luas permukaan katalis yang aktif sesuai dengan stoikiometri reaksi yang diinginkan terjadi ketika reaksi berlangsung (Budhi dkk., 2004a; 2004b). Pada percobaan reduksi katalitik NO_x (Lietti dan Forzatti, 1994), konversi NO_x yang diperoleh lebih tinggi dalam kondisi dinamik dibandingkan dengan kondisi tunak.

Perilaku dinamik yang dijaga secara periodik pada reaktor mengakibatkan energi dan massa di dalam reaktor unggun tetap akan berperilaku dinamik. Fenomena yang terjadi di dalam sebuah reaktor dapat digambarkan melalui simulasi. Untuk itu, persamaan model matematis yang dapat menggambarkan peristiwa-peristiwa yang saling

berinteraksi di dalam reaktor untuk berbagai variasi kondisi operasi sangat dibutuhkan. Tujuan pemodelan adalah untuk mengembangkan informasi yang terperinci dan seksama tentang suatu proses, yang kemudian dapat digunakan untuk meramalkan perilaku reaktor.



Gambar 2. Skema operasi RFR

3. Metodologi

Model yang dikembangkan didasarkan pada persamaan kontinuitas massa dan energi. Pembalikan arah aliran menyebabkan perilaku tak tunak, ini berarti suku akumulasi perlu dilibatkan dalam persamaan matematika. Secara prinsip, dalam reaktor unggun diam pergerakan fluida di dalam reaktor didominasi oleh pergerakan gas di sepanjang reaktor, sehingga suku konvektif juga perlu dilibatkan. Suku sumber dalam persamaan model menggunakan dasar laju reaksi global karena oksidasi metana adalah reaksi yang sangat cepat. Perpindahan massa antara fasa gas dan fasa padat dianggap tidak ada, sehingga persamaan kontinuitas untuk massa menghasilkan model *pseudo-homogeneous* satu dimensi. Berkebalikan dengan neraca massa, untuk neraca energi model *heterogeneous* satu dimensi digunakan dalam simulasi ini. Persamaan 1-4 menunjukkan model matematika untuk RFR. Dalam persamaan energi yang digunakan, mekanisme difusi aksial tidak dilibatkan karena dibatasi oleh perpindahan panas antar fasa.

Neraca energi untuk fasa gas:

$$T_g : \left(\varepsilon_{gas} C_{p,gas} \rho_{gas} \right) \frac{dT_g}{dt} + \left(U_s C_{p,gas} \rho_{gas} \right) \frac{dT_g}{dx} + h_s a_v (T_g - T_s) + Q_{loss} + Q_{ekstrak} = 0 \quad \dots(1)$$

Kondisi batas:

$$\lambda_{eff} \frac{dT_g}{dx} = \rho_g C_{p,g} u (T_g - T_g^0)$$

pada $x = 0$, untuk aliran ke kanan; pada $x = x_L$, untuk aliran ke kiri.

Neraca energi untuk fasa padat:

$$T_s : \left(\varepsilon_{kat} \varepsilon_{gas} C_{p,gas} \rho_{gas} + \varepsilon_{solid} C_{p,solid} \rho_{solid} \right) \frac{dT_s}{dt} - h_s a_v (T_g - T_s) - \Delta H_r r_{CH_4} = 0 \quad \dots(2)$$

Kondisi batas:

$$\frac{dT_s}{dx} = 0$$

pada $x=0$ dan $x=x_L$, untuk aliran ke kanan dan ke kiri

Neraca massa:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -U(t) \frac{\partial C_i}{\partial x} - r_i \quad \dots(3)$$

Kondisi batas:

$$C_i = C_i^0$$

pada $x = 0$, untuk aliran ke kanan; pada $x = x_L$, untuk aliran ke kiri

Energi yang hilang ke lingkungan:

$$Q_{loss} = \frac{2\pi L(T - T_{udara})}{\ln(r_2/r_1) + \frac{1}{K} + \frac{1}{r_2 h_o}} \quad \dots(4)$$

Dalam neraca energi, $Q_{ekstrak}$ dibuat tetap, yaitu 500000 W/m^3 .

Persamaan laju reaksi untuk oksidasi CH_4 menjadi CO_2 mengikuti persamaan laju reaksi orde satu:

$$r_{CH_4} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (C_{CH_4})^n \quad \dots(5)$$

Tabel 2 menunjukkan parameter operasi dan sifat fisik dan sifat fisik yang digunakan untuk menyelesaikan model matematik yang telah disusun berdasarkan neraca massa dan energi.

Table 2. Parameter operasi dan sifat fisik

Kuantitas	Nilai
Kondisi operasi	
Laju volumetrik gas umpan, Q_g	1,4 m ³ /s
Temperatur gas umpan, T_g^0	303,15 K (30°C)
Fraksi mol metana di gas umpan	0,01
Laju alir gas umpan, U_s	0,7 m/s
Reaktor	
Diameter, d	0,027 m
Panjang unggun katalis, L_c	2 x 0,03 m
Panjang unggun inert, L_i	2 x 0,1 m
Switching time,	
t_s	20//50/100/150/ 200/240 s

Fraksi kosong unggun, ε_{gas}	0,3
Fraksi volumetrik katalis	0,451
Koefisien perpindahan panas reaktor	131 W/m ² .K
Faktor pre-exponential, k_0	(a) $1,61 \times 10^7$ $\text{mol}^{0.19}/\text{m}^{0.57} \cdot \text{s}$
Energi aktivasi, E_a	(a) 142,4 J/mol
Orde reaksi, n	(a) 0,81

^a Digunakan oleh Gosiewski dkk. (2007)

Sifat fisik katalis

Massa jenis, $\rho_{solid,c}$	1541 kg/m ³
Kapasitas panas, $C_{p,c}$	836 J/kg.K
Konduktifitas panas, λ_c	5,51 W/m.K

Sifat fisik inert

Massa jenis, $\rho_{solid,i}$	2800 kg/m ³
Kapasitas panas, $C_{p,i}$	920 J/kg.K
Konduktifitas panas, λ_i	5,51 W/m.K

Model yang telah dikembangkan akan diselesaikan menggunakan perangkat lunak FlexPDE versi 6 (PDESolutions Inc., 2009).

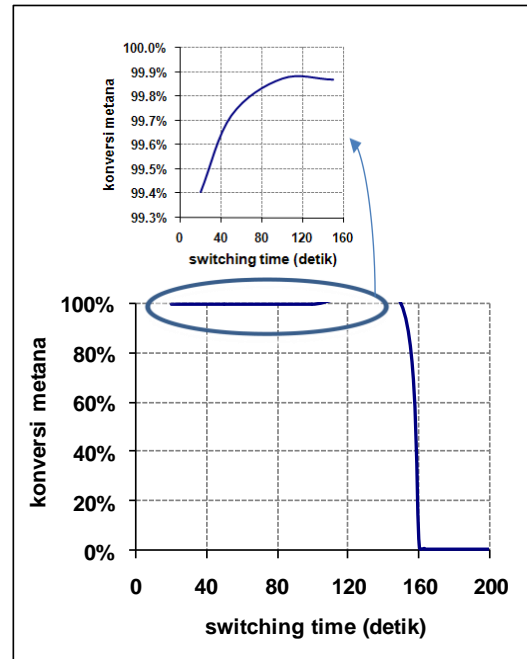
5. Hasil dan Pembahasan

Di dalam operasi RFR, frekuensi ubah aliran (*switching time*) memainkan peranan utama dalam menentukan perilaku yang dinamik sistem reaktor. Konsentrasi dan temperatur yang berperilaku dinamik ini menentukan kinerja reaktor. Kinerja reaktor untuk proses oksidasi CH₄ menjadi CO₂ dianalisis berdasarkan pada konversi metana, metana ‘slip’, akumulasi panas di dalam reaktor, dan temperatur rata-rata di katalis.

Metode pembalikan arah aliran yang diterapkan pada reaktor unggun diam dapat menyebabkan reaktor bersifat ototermal karena zona *inert* yang berada di samping kanan-kiri zona katalis berfungsi sebagai penyimpan panas hasil reaksi dan pemberi panas pada gas umpan sampai mencapai temperatur reaksi. Keberhasilan proses pertukaran panas yang terjadi pada zona inert sangat ditentukan oleh waktu pembalikan arah aliran (*switching time*). Proses keberhasilan ini ditinjau dari akumulasi panas di dalam reaktor (menunjukkan reaktor masih dapat berperilaku secara ototermal atau reaktor kelebihan beban panas) dan seberapa besar konversi metana yang dapat dihasilkan.

a. Pengaruh *switching time* terhadap konversi reaksi

Gambar 3 menunjukkan pengaruh *switching time* terhadap konversi CH₄.

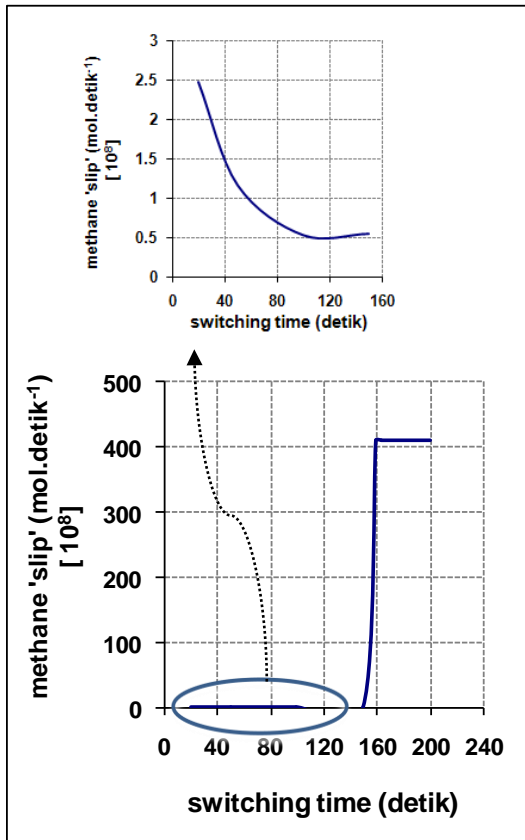


Gambar 3. Pengaruh ST terhadap konversi CH₄

Konversi metana yang tinggi masih dapat tercapai pada rentang *switching time* 20-150 detik. Pada *switching time* di atas 150 detik, konversi metana mengalami penurunan secara tajam. Hal ini disebabkan waktu pembalikan arah aliran terlalu lama, sehingga panas yang terbawa aliran gas tidak banyak tersimpan di dalam inert. Gas umpan yang seharusnya mendapatkan panas dari inert untuk mencapai temperatur reaksi tidak terpenuhi. Ini mengakibatkan reaksi yang terjadi berjalan lambat sehingga konversi reaksinya kecil.

b. Pengaruh *switching time* terhadap ‘slip’ metana.

‘Slip’ metana terjadi akibat metode operasi pembalikan arah aliran. Metode ini menyebabkan sebagian gas umpan terdorong keluar kembali ke arah kebalikannya tanpa melewati zona katalis. Gambar 4 menunjukkan pengaruh *switching time* terhadap metana ‘slip’.

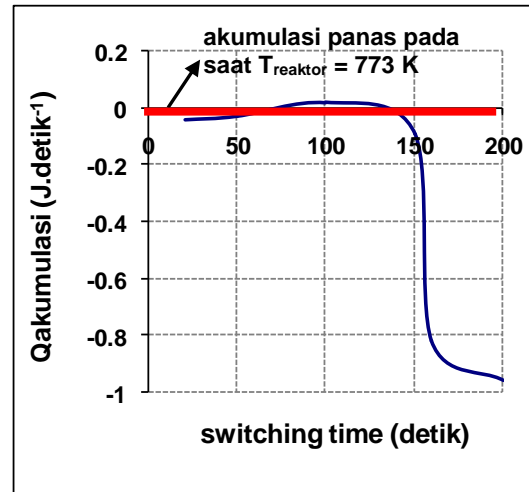


Gambar 4 Pengaruh ST terhadap ‘slip’ metana.

Pada *switching time* lebih dari 160 detik, jumlah metana yang keluar dari reaktor tidak hanya disebabkan oleh ‘slip’, tetapi juga diakibatkan metana yang tidak terkonversi meskipun melewati zona katalis. Hal ini disebabkan temperatur di zona katalis tidak mencapai temperatur reaksi.

c. Pengaruh *switching time* terhadap akumulasi panas

Pada saat kondisi awal, reaktor dipanaskan sampai temperatur 773 K. Pada titik ini, $Q_{akumulasi}$ dianggap sebagai titik awal, yaitu 0 J/detik. Gambar 5 menunjukkan pengaruh *switching time* terhadap akumulasi panas di reaktor.



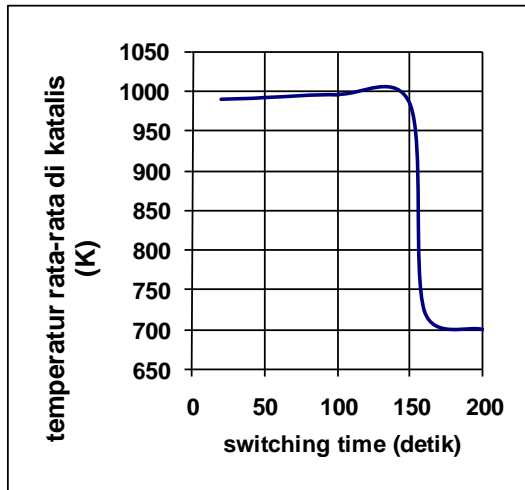
Gambar 5. Pengaruh *switching time* terhadap akumulasi panas.

$Q_{akumulasi}$ bernilai negatif berarti panas yang tersimpan di dalam reaktor semakin lama semakin berkurang dan semakin lama reaktor tidak lagi bersifat ototerml (reaktor akan padam). $Q_{akumulasi}$ bernilai positif berarti panas di dalam reaktor akan terus bertambah, sehingga panas yang diambil dari reaktor harus diperbesar untuk menghindari kerusakan pada bagian katalis.

d. Pengaruh *switching time* terhadap temperatur rata-rata di katalis

Zona katalis pada RFR adalah tempat berlangsung reaksi. Reaksi dapat berjalan apabila temperatur di dalam zona katalis berada dalam rentang temperatur operasi. Gambar 6 menunjukkan pengaruh *switching time* terhadap temperatur rata-rata di katalis.

Kenaikan temperatur di zona katalis disebabkan oleh akumulasi panas reaksi yang terjebak di dalam reaktor akibat pembalikan arah aliran. Selain itu, besarnya akumulasi panas ini dipengaruhi oleh panas yang diambil pada zona penukar panas. Untuk mengetahui pengaruh *switching time*, maka dalam penelitian ini panas yang diambil besarnya dibuat tetap, yaitu 500 kW/m³. Dari Gambar 5 dapat dinyatakan bahwa pada rentang *switching time* 20 detik – 150 detik, temperatur di zona katalis mengalami kenaikan, namun pada *switching time* lebih tinggi dari 150 detik temperatur di zona katalis mengalami penurunan secara tajam. Hal ini menyebabkan reaktor tidak lagi bersifat ototerml.



Gambar 6. Pengaruh *switching time* terhadap temperatur rata-rata di katalis.

5. Kesimpulan

Kondisi optimum frekuensi ubah aliran (*switching time*) terhadap kinerja reaktor tercapai pada *switching time* 100 detik. Hal ini berdasarkan pada:

1. konversi CH_4 tertinggi tercapai pada *switching time* 100 detik, yaitu sebesar 99,87%.
2. 'slip' metana terkecil tercapai pada *switching time* 100 detik, yaitu sebesar 0,52 mol/detik.
3. pada *switching time* 100 detik, reaktor masih dapat bersifat ootermal dengan akumulasi panas sebesar 0,02 J/detik.

Temperatur rata-rata di katalis pada rentang *switching time* 20 – 150 detik masih berada dalam rentang temperatur yang diijinkan. Namun, pada rentang *switching time* > 160 detik, temperatur rata-rata di zona katalis berada dibawah temperatur operasi.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Ikatan Alumni Institut Teknologi Bandung (IA-ITB) yang telah memberikan bantuan dana penelitian dalam proyek Riset Internasional yang berjudul *New Alternative Thermal Energy Production While Reducing Greenhouse Gas Emission from Coal Mine Flue Gas Using a Novel Technology of Reverse Flow Reactor* untuk tahun 2008/2009.

Daftar Simbol

- r = laju reaksi, mol/(m³.s)
 R = konstanta gas, cal/(gmol K)
 T = suhu operasi, K
 L = panjang reaktor (m)
 K = konduktivitas panas isolator (W/m.K)
 h_0 = koefisien perpindahan panas (W/m².K)
 $r_2 - r_1$ = tebal isolator (m)

Daftar Pustaka

- [1] Balaji, S., and Lakshminarayanan, S., Performance comparison of autothermal reactor configurations for methane combustion, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006), 3880-3890.
- [2] Chaouki, J., Guy, C., Sapundzhiev, C., Kusohorsky, D., Klvana, D., Combustion of methane in a cyclic catalytic reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 2957-2963.
- [3] Cittadini, M., Vanni, M., Barresi, A.A., Baldi, G., Simplified procedure for design of catalytic combustors with periodical flow reversal, *Chem. Eng. Process* 40 (2001) 255-262.
- [4] Eigenberger, G., Nieken, U., Catalytic combustion with periodic flow reversal, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 2109-2115.
- [5] Gawdzik, A., Rakowski, L., The methods of analysis of the dynamic properties of the adiabatic tubular reactor with switch flow, *Chem. Eng. Sci.* 13 (1989) 1165-1173.
- [6] Gosiewski, K., Matros, Y. Sh., Warmuzinski, K., Jaschik, M., Tanczyk, M., Homogeneous vs. catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactor, *Chem. Eng. Science* (2007).
- [7] Gupta, V.K., Bhatia, S.K., Solution of cyclic profiles in catalytic reactor operation with periodic flow reversal, *Computers Chem. Eng.* 15 (1991) 229-237.
- [8] Hayes, R.E., Catalytic solutions for fugitive methane emissions in the oil and gas sector, *Chem. Engineering Science* 59 (2004), 4073-4080.
- [9] Haynes, T.N., Georgakis, C., Caram, H.S., The design of reverse flow reactors for catalytic combustion system, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 401-416.
- [10] Moore, S., Freund, P., Riemer, P., Smith, A., Abatement of methane emissions, IEQ Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, ISBN 1 898373 16 7 (1998).
- [11] Nieken, U., Kolios, G., Eigenberger, G., Limiting cases and approximate solutions for fixed-bed reactors with periodic flow reversal, *AIChE J.* 41 (1995) 1915-1925.
- [12] Nieken, U., Kolios, G., Eigenberger, G.A., Fixed-bed reactors with periodic flow reversal: experimental results for catalytic combustion, *Catal. Today* 20 (1994) 335-350.
- [13] Nijdam, J.L., van der Geld, C.W.M., Experiments with a large scale reverse flow reactor, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 2729-2741.
- [14] Salinger, A.G., Eigenberger, G., The direct calculation of periodic states of the reverse flow reactor-I. Methodology and propane combustion results, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 4903-4913.
- [15] Sapundzhiev, C., Chaouki, J., Guy, C., Klvana, D., Catalytic combustion of natural gas in a fixed bed reactor with flow reversal, *Chem. Eng. Commun.* 125 (1993) 171-186.
- [16] Sapundzhiev, C., Grozev, G., Elenkov, D., Non-steady-state catalytic decontamination of waste gases, *Chem. Eng. Technol.* (1991).

VISUALISASI POLA ALIRAN DAN PENGEMBANGAN MODEL ANALISA PENCAAMPURAN PARTIKEL PADAT DENGAN MENGGUNAKAN *ORBITING SCREW MIXER* UNTUK *SLOW RELEASE UREA*

Samuel Pati Senda

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri , ITS
Kampus Sukolilo, Surabaya

Renanto Handogo

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri , ITS
Kampus Sukolilo, Surabaya

Achmad Roesyadi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri , ITS
Kampus Sukolilo, Surabaya

Wahono Sumaryono

Deputi Bidang Teknologi Agroindustri dan Bioteknologi (TAB)
Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi

Abstract

ABSTRACT: In processing slow release urea (SRF), solid-solid mixing of urea with the matrix material plays important role in assuring product homogeneity. A modified screw mixer which combines conical and orbiting screw mixer is used for this purpose. Air injection is introduced at the underside of the tube cone to reduce surface friction during the mixing process. Both the modified screw mixer and air injection reduce the energy consumption and increase mixing homogeneity. The process variable such as conical rotation speed, orbital rotation speed, air injection flow rate, and air injection elevation are varied. The behavior of the solid mixing process is observed by visualization. The resident time required to obtained homogeneity and the effects of the process variables are evaluated. The experiment results show that the resident time required is in the range 5 and 7 minutes. Conical rotation gives the most significant effect on the total energy consumption. Based on these results, the flow pattern and model of energy consumption specific will be developed in order to obtained the optimum mixing process conditions.

Keyword: slow release urea, orbiting screw mixer, solid-solid mixing, energy consumption specific, homogeneity

1. Pendahuluan

Sebagai negara agraris, Indonesia merupakan konsumen pupuk urea yang cukup besar yaitu sebesar 6,4 juta ton per tahun (Deptan 2007). Urea merupakan salah satu jenis pupuk nitrogen buatan yang banyak digunakan untuk sektor pertanian yakni sekitar 4,3 juta ton (Direktorat Jenderal Hortikultura, Departemen Pertanian, 2008). Jika dibandingkan dengan pupuk nitrogen lainnya, urea menjadi pilihan yang utama karena mengandung unsur nitrogen tertinggi yaitu sebesar 46%.

Sejumlah besar hara diperlukan oleh tanaman padi berasal dari tanah. Namun suplai hara yang kaya

berasal dari tanaman tersebut tidak mencukupi untuk mendapatkan kebutuhan kadar optimal guna mencapai hasil tinggi (Dobermann and Fairhurst, 2000). Oleh karena itu efisiensi penggunaan pupuk menjadi faktor penting untuk mengisi kekurangan antara kebutuhan hara bagi tanaman dan suplai hara dari tanah. Rekomendasi pemupukan nasional yang dicanangkan oleh pemerintah saat ini didasarkan pula pada kebutuhan hara tanaman, sumbangan hara berasal dari tanah dan target hasil gabah yang ingin dicapai. Dengan model rekomendasi pemupukan tersebut diharapkan terjadi efisiensi penggunaan pupuk yang tinggi.

Banyak petani, khususnya tanaman pangan menggunakan pupuk tidak rasional lagi terutama penggunaan pupuk urea. Kisaran penggunaan pupuk urea sebanyak 100 kg/ha sampai 600 kg/ha, sedangkan penggunaan pupuk SP-36 dan KCl masing-masing 0 kg/ha – 200 kg/ha setiap musim. Penggunaan pupuk anorganik dengan takaran tinggi dan dilakukan secara terus menerus tanpa pengembalian jerami padi ke sawah dapat menimbulkan pengaruh buruk pada tanah terutama penurunan kemasaman tanah.

Sampai saat ini anjuran untuk mencapai keseimbangan hara tanaman diarahkan pada penambahan unsur hara yang dianggap kurang. Intensifikasi padi sawah di Jawa dengan pemupukan NPK pada takaran tinggi menyebabkan terjadinya penumpukan P dalam tanah. Dalam kurun waktu 14 tahun dari tahun 1974 sampai 1988 luas lahan dengan status P tanah sedang-tinggi naik dari 1.755.800 menjadi 3.109.069 hektar yang berasal dari status P tanah rendah (Adiningsih dalam laporan akhir BPPT tahun 2004). Kemungkinan pertambahan status P tanah sedang ke tinggi lebih banyak lagi pada tahun-tahun belakangan ini. Kandungan P dalam tanah dengan status sedang – tinggi diperkirakan dapat menekan ketersediaan unsur Zn dalam tanah yang pada akhirnya dapat menurunkan potensi tanah untuk mendapatkan hasil gabah yang tinggi.

Akhir-akhir ini peningkatan produksi padi nasional mengalami pelandaian (*leveling off*). Hal ini diduga karena tidak tepatnya perawatan dan pengelolaan tanah. Penggunaan pupuk N dan P terus menerus dapat mempercepat pengurasan hara lain seperti K, S dan Mg sehingga kandungan hara dalam tanah menjadi tidak seimbang (Adiningsih dalam laporan akhir BPPT tahun 2004). Pemberian N berlebih atau tidak seimbang sedangkan P dan K rendah dapat menurunkan hasil gabah. Hal ini disebabkan adanya daun yang tumpang tindih akibat pertumbuhan vegetatif yang pesat menyebabkan terbentuknya anakan tidak produktif yang bersifat benalu bagi tanaman padinya. Disamping itu bisa menimbulkan kerebahan sehingga dapat meningkatkan jumlah gabah hampa ataupun penurunan kualitas butiran gabah.

Pengelolaan hara spesifik lokasi menyediakan suatu pendekatan untuk tanaman padi dengan hara-hara yang dibutuhkan. Aplikasi dan pengelolaan hara sangat dinamis disesuaikan dengan kebutuhan tanaman, lokasi dan musim. Pendekatan ini mendukung penggunaan sumber-sumber hara berasal dari tanah secara optimal dan bijaksana seperti residu tanaman maupun pupuk kandang. Penggunaan pupuk N yang efisien dipromosikan melalui penggunaan bagan warna daun yang menjamin bahwa nitrogen yang diaplikasikan digunakan tanaman dalam jumlah dan waktu yang tepat. Kebutuhan pupuk P dan K ditentukan dari hasil gabah pada petak omisi. Petak-petak omisi secara visual didemonstrasikan kepada petani untuk mengetahui kekurangan hara di petakan dan membantu menjamin bahwa pupuk P dan K yang

diaplikasikan pada nisbah yang diperlukan tanaman padi.

Efisiensi pemupukan saat ini dirasakan masih rendah di sektor pertanian khususnya tanaman padi karena terjadinya *losses*. Efisiensi penggunaan pupuk N yang diberikan secara sebar (*broadcast*) ke permukaan tanah berkisar 30 – 40 %, sedangkan pupuk P berkisar 20 – 30 % dan pupuk K sebesar 30 – 40 % (Craswell, et al. 1991). Upaya untuk meningkatkan efisiensi penggunaan pupuk, khususnya pupuk Nitrogen, dapat dilakukan dengan penggunaan bagan warna daun maupun cara pemberian pupuk bertahap (*split*), mampu meningkatkan efisiensi penggunaan pupuk menjadi 40 % dari total pupuk N yang diberikan. Sementara itu peningkatan efisiensi penggunaan pupuk P dilakukan dengan melihat peta status P tanah ataupun hasil analisis tanah, demikian pula dengan pupuk K. Besar penghematan penggunaan pupuk P dan K mencapai 50 kg/ha untuk masing-masing penggunaan pupuk tersebut (Makarim dkk, 2005). Penggunaan pupuk lepas lambat untuk meningkatkan efisiensi penggunaan pupuk, interaksi penggunaan pupuk, penanaman varietas padi unggul modern dan kecukupan air irigasi mampu mendukung peningkatan hasil gabah sampai 75 % (Fagi, dkk, 1996).

Upaya untuk meningkatkan efisiensi penggunaan pupuk Nitrogen buatan (khususnya urea) telah banyak dilakukan, antara lain dengan cara mengurangi kelarutan dari pupuk Nitrogen itu sendiri. Beberapa cara yang telah dilakukan antara lain :

- Memperkeras butiran dengan cara menambahkan Formaldehida menjadi Urea Formaldehida (UF)
- Memperbesar butiran dari 2 mm menjadi sekitar 4 mm atau lebih besar seperti yang diterapkan pada urea tablet.
- Memperkeras dan memperbesar ukuran butiran
- Menyelaputi butiran dengan senyawa lain misalnya sulfur, polimer, *biodegradable material*, dan lain-lain.

Beberapa jenis *slow release fertilizer* (untuk selanjutnya dalam proposal ini akan digunakan penulisan dengan singkatan *SRF*), telah diperkenalkan dan diaplikasikan antara lain urea berpelapis sulfur (*SCU : Sulfur Coated Fertilizer*), pupuk berpelapis polimer misalnya *osmocote*, produk-produk kondensasi urea-aldehida, misalnya ureaform yaitu urea dan formaldehida, krotonilidin diurea, isobutilidena diurea, dan produk-produk urea aldehida lainnya, Triazin (urea pirolizat), Oksamida yaitu diamida dari asam oksalat yang tidak higroskopik dan mengandung 31,8 % N, Guanilurea, yaitu bahan yang dibuat dari proses polimerisasi sianamida menjadi disianidamida yang diikuti oleh hidrolisis dengan asam fosfat atau sulfat membentuk fosfat guanilurea atau sulfat guanilurea, terbentuknya senyawa organik lain, misalnya biuret, triuret, glikoluril, heksametilena-tetramina, imidazol, pirimidin, poliamida, uretan, metilolurea dan derivatif lainnya. Pelapisan biasanya

dilakukan dalam bentuk kontak langsung dengan permukaan partikel pupuk.

Matriks dan pembungkusan merupakan dua variasi dari prosedur tersebut. Dalam suatu matriks, pupuk yang mudah larut didispersikan ke dalam aspal, gel, minyak, parafin, polimer, resin atau lilin. Bisa juga digunakan bahan seperti lempung, kaca, glasir, dan lain-lain.

Metode kombinasi matriks dan pembungkusan ini merupakan metode yang menarik karena memiliki pengendalian pelepasan nutrisi secara ganda. Yang pertama adalah pengendalian melalui kecepatan desorpsi oleh matriks dan kedua adalah memperlambat kecepatan pelarutan pupuk Nitrogen (urea) karena adanya pembungkus. Sebagai pembungkus dapat digunakan bahan alam yang terbuat dari bahan tapioka yang memiliki sifat *biodegradable* dan ramah lingkungan (*environmental friendly*). Diharapkan bahan *biodegradable material* ini dalam aplikasinya akan terbuka atau bocor karena terurai oleh aktivitas mikroorganisme yang ada di dalam tanah sehingga unsur nitrogen secara bertahap dapat terdifusi ke dalam tanah.

Bahan alam yang menarik untuk digunakan sebagai matriks antara lain zeolit, *clay* dan lain-lain. Perkembangan *SRF* sebelumnya telah menggunakan *clay* karena lebih banyak dijumpai diberbagai daerah. Padahal zeolit memiliki sifat yang mendukung untuk dijadikan sebagai matriks antara lain memiliki sifat higroskopis yang baik, luas permukaan besar dan kemampuan kapasitas penukar kation (KTK) yang tinggi serta daya adsorpsi-desorpsi yang sangat baik.

Zeolit sebagai endapan piroklasik banyak terdapat di Indonesia terutama di sekitar daerah gunung berapi seperti di pulau Jawa. Berdasarkan data penelitian lokasi endapan zeolit diketahui bahwa sebagian besar lokasi endapan zeolit Indonesia terdapat di pulau Jawa dan tersebar mulai dari Jawa Timur, Jawa Tengah dan Jawa Barat (Darnin, 1995). Selain di pulau Jawa, zeolit juga banyak ditemukan di Sumatera Selatan, Kalimantan, Nusa Tenggara Barat serta Sulawesi. Jenis mineral zeolit tersebut umumnya adalah jenis klinoptilolit dan mordenit.

Meskipun secara alamiah bahan zeolit alam memiliki kelemahan antara lain adanya *impurities*, ukuran pori yang bervariasi dan adanya struktur amorf tetapi zeolit alam ini dapat ditingkatkan kualitasnya sesuai dengan peruntukannya. Aplikasi bahan zeolit untuk *SRF* sampai saat ini masih terbatas pada fungsi sebagai *carrier* seperti untuk pupuk fosfat, *combined fertilizer* dan *filling material* untuk *SRF*, pupuk inorganik dan *conditioner*.

Penggunaan zeolit sebagai matriks dalam memproduksi *SRF* adalah salah satu upaya untuk melakukan optimasi produksi *SRF* untuk menghasilkan produk *SRF* yang konsisten dengan komposisi pencampuran matriks dan urea yang optimum dan ketersediaan nutrisi terjamin selama masa pertumbuhan berlangsung sesuai kebutuhan.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh penggunaan pengaduk *screw* terhadap konsumsi energi spesifik dalam alat pencampur yang dimodifikasi untuk menghasilkan campuran zeolit dan urea yang homogen. Perilaku proses pencampuran diamati secara visual.

Tabel 1. Karakteristik dan deposit alam yang ada di Indonesia (dirangkum dari Rosdiana Edy, 2007)

Parameter (%)	Daerah			
	Bayah, Lebak Banten	Karangnunggal Tasikmalaya	Cikembar, Sukabumi	Nanggung, Bogor
SiO ₂	64,55	61,40 – 70,60	68,0 – 69,8	61,39 – 66,16
Al ₂ O ₃	12,83	11,49 – 3,84	11,85 – 13,16	12,04 – 14,12
Fe ₂ O ₃	1,38	1,15 – 5,30	1,52 – 2,39	1,18 – 1,98
CaO	1,64	1,88 – 4,16	1,54 – 2,23	1,75 – 3,78
MgO	0,71	0,40 – 2,77	0,27 – 0,52	0,55 – 0,90
K ₂ O	2,81	0,90 – 4,01	2,59 – 5,0	0,30 – 1,78
Na ₂ O	0,33	0,90 – 2,53		
TiO ₂	0,22	0,06 – 0,85	0,03 – 0,19	
LOI			7,76 – 8,66	
H ₂ O		1,98 – 4,46		1,00 – 1,65
Deposit (ton)		6.000.000	24.151.000	

2. Teori Dasar

Proses Pencampuran Padat-Padat

Pencampuran padat-padat (*solid mixing*) banyak diaplikasikan diberbagai bidang industri. Untuk memperoleh produk dengan kualitas optimum, maka dalam proses *mixing*

harus memperhatikan sifat-sifat fisik dari partikel seperti aerasi, *fiability*, *explosifitas*, dan *adheren* terhadap permukaan (Holdich, 2002). Pencampuran zeolit sebagai matriks dan urea yang akan dilaksanakan dalam proses pembuatan *SRF* adalah pencampuran padatan

yang membutuhkan proses pencampuran yang homogen dan termanfaatkannya matriks secara optimal.

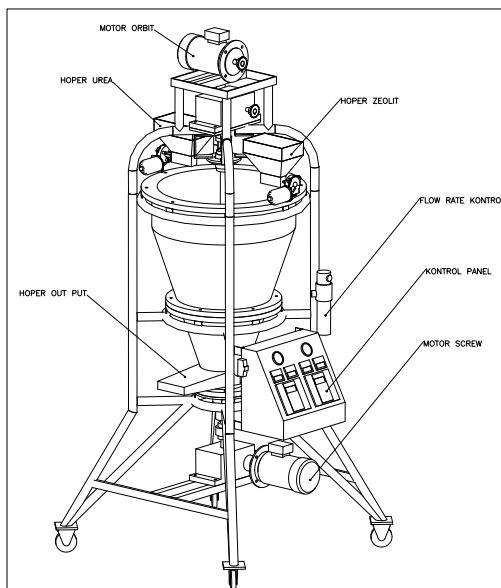
Pencampuran padat sangat mirip dengan pencampuran cairan. Beberapa kasus seperti padatan mengalir bebas dapat diterapkan teori dan metoda yang sama. Jika aliran partikel tidak bebas, semi-padat, dan dalam bentuk pasta dicampurkan, pencampuran langsung lebih diperlukan. Beberapa metoda pencampuran yang biasa digunakan adalah *co-kneader*, ekstruder and *muller*.

Ada dua jenis proses pencampuran yang digunakan di industri yaitu alat pencampur partaian (*batch*) atau kontinyu (*continuous*). Pemilihan jenis alat pencampur disesuaikan dengan kebutuhan proses dan campuran yang diinginkan.

Peralatan yang biasa digunakan dalam proses pencampuran padat-padat antara lain : *rotating shapes*, *ribbon blade* (*agitator mixer material*), *pan mixer*, *Z-blade* (*contra rotating blade*), *muller* (*edge runner mill*), *high speed impeller*. Unit-unit pencampur *cone and screw mixers*, *ribbon blenders*, dan *plow mixer* biasanya digunakan untuk aplikasi pencampuran *free-flowing paste* dan untuk tujuan pencampuran padatan dengan kebutuhan daya yang tidak terlalu tinggi.

Unit Proses Pencampur (*Mixer*)

Untuk membuat dinding tabung transparan digunakan bahan fleksi glass yang dirol tirus. Tabung conus dibagi dalam 2 bagian terpisah agar mudah dalam pemasangan screw conveyor.



Gambar 1. Isometrik Unit Pencampur

Screw conveyor dibuat dari bahan stainless steel agar tidak berkarat, di ujung atas poros

dipegang dengan bearing dan diujung bawah diputar dengan cross joint. Tabung transparan dan screw conveyor diletakkan pada satu struktur yang mudah dipindah tempat termasuk panel kontrol, di mana ketinggian posisi pengamatan dan pengoperasian harus disesuaikan agar ergonomis seperti ditunjukkan pada Gambar 1.

3. Metodologi

Peralatan dan Bahan Penelitian

Bahan penelitian terdiri dari

- Bahan Baku : Zeolit alam dari daerah Malang, Urea diperoleh dari PT Pupuk Kaltim
- Bahan untuk Analisa : Potassium Bromat ($KBrO_3$), Asam Klorida (HCl), Methyl Orange ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)

Peralatan penelitian terdiri dari:

- Crusher
- Ayakan 60 mesh
- Mixer (desain modifikasi)

Perancangan Sistem *Orbiting Screw Mixer*

Peralatan mixer orbit ini meniru konsep yang sudah ada di industri dengan beberapa modifikasi sesuai kebutuhan. Biasanya mixer jenis ini digunakan pada industri pakan ternak sebagai alat pengaduk bahan tepung. Untuk skala produksi pabrik ketinggian alat ini kira-kira 6 meter. Untuk tujuan penelitian agar masih representative maka diambil skala 1 : 10. Jadi model mixer yang dibuat mempunyai ketinggian efektif 600 mm. Diameter lubang atas dan bawah diambil secara proporsional (500 mm dan 100 mm), dengan demikian sumbu orbit screw conveyor membentuk sudut kira-kira 18° terhadap sumbu vertical. Agar dapat dilihat pola pencampuran material selama proses mixing berlangsung maka dinding tabung dibuat dari bahan tembus pandang.

Penggerak utama untuk memutar *screw* maupun lengan orbit menggunakan motor 3 phase yang mempunyai kecepatan putaran 1500 rpm dengan inverter sebagai variable speed controller. Untuk mendapatkan putaran output yang diinginkan setiap motor dipasang *gear reducer*. Untuk memutar *screw conveyor* digunakan *reducer* rasio 1 : 20 sehingga putaran maksimalnya 75 rpm. Untuk memutar lengan orbit digunakan reducer rasio 1 : 45 sehingga putaran maksimalnya kira-kira 30 rpm.

Metoda Pengambilan Data

Pengambilan data pada sistem pengujian ini dilakukan secara real time dengan instrumen dan program data akuisisi. Data yang direcord

adalah torsi beban pengadukan dan putaran pada sumbu orbit maupun screw.

Sensor yang digunakan untuk mengukur torsi adalah starin gage. Pengukuran beban dilakukan selama proses pengadukan berangsung, sehingga untuk mengirim data ke komputer perlu menggunakan radio frekwensi. Pengukuran kecepatan putaran dilakukan dengan menggunakan sensor proximity. Data pengukuran diolah terlebih dahulu dengan micro controller agar bisa diproses dalam program data akuisisi.

Program data akuisisi menampilkan 2 grafik pengukuran yaitu pada orbit dan screw. Pada tiap grafik mempunyai 2 sumbu vertikal yang menunjukkan nilai torsi dan rpm. Ploting grafik berjalan secara dinamik agar terlihat trend nilai terukur pada rentang waktu tertentu.

4. Hasil dan Pembahasan
Karakterisasi Peralatan Mixer

Untuk menghindari beban yang berlebihan maupun terjadinya stack, maka perlu diperhatikan hubungan kecepatan putaran screw dan orbit. Kecepatan perpindahan bahan yang terangkat oleh screw (v_{lift}) harus lebih besar dari

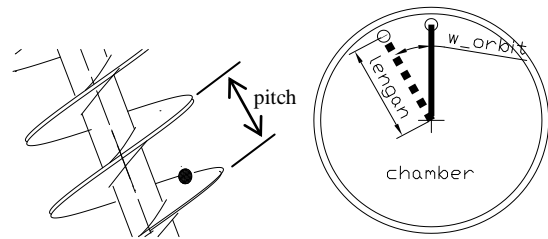
$$v_{lift} \geq v_{orbit} \tag{1}$$

$$v_{lift} = \text{jarak pitch} \times \omega_{screw} = 4 \text{ cm} \times \omega_{screw} \tag{2}$$

$$v_{orbit} = \text{lengan} \times \omega_{orbit} = 20 \text{ cm} \times \omega_{orbit} \tag{3}$$

$$\rightarrow 4 \text{ cm} \times \omega_{screw} \geq 20 \text{ cm} \times \omega_{orbit} \tag{4}$$

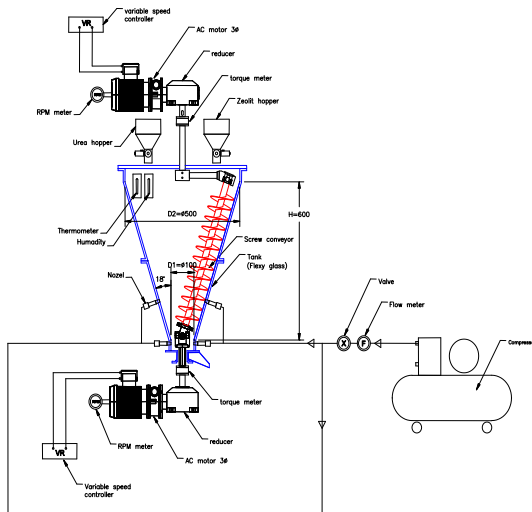
$$\omega_{screw} \geq 5 \times \omega_{orbit}$$



Gambar 2. Hubungan geometri jarak pitch screw dengan panjang lengan

Dari geometri desain peralatan mixer ini dapat ditentukan batasan operasi normal adalah kecepatan putaran screw $\geq 5x$ kecepatan orbit. Untuk menentukan kecepatan putaran screw yang efektif dilakukan pengamatan secara visual perpindahan material yang terangkat oleh screw. Pada kecepatan screw di bawah 25 rpm percampuran material tidak efektif karena bahan hanya diam di atas permukaan screw. Sedangkan untuk kecepatan screw di atas 75 rpm, percampuran juga tidak efektif karena bahan yang ada di atas permukaan screw terlempar ke samping. Dengan demikian diambil batasan operasi efektif pencampuran oleh screw adalah pada kecepatan antara 25 – 75 rpm, sedangkan batasan operasi efektif pencampuran oleh orbit adalah pada kecepatan antara 5 – 15 rpm.

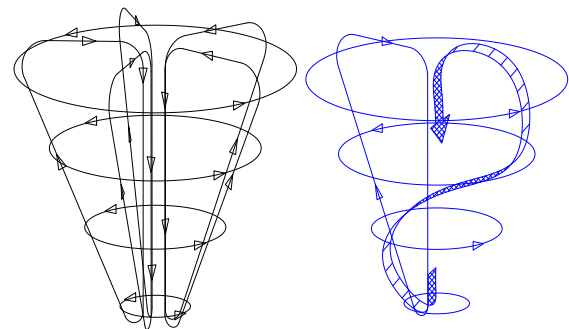
Aliran material yang mengalami mixing secara efektif akan melintasi jalur kombinasi antara perpindahan ke atas oleh putaran screw dan perpindahan secara radial oleh putaran orbit.



Gambar 3. *Set-up* Peralatan Proses Pencampuran dengan Menggunakan Modified Orbiting Screw Mixer

pada kecepatan perpindahan bahan yang melintas radial (v_{orbit}). Hal ini untuk menghindari pematatan tepusat ke satu titik oleh perpindahan material yang cenderung ke bawah karena pengaruh gravitasi dan bentuk chamber berupa konus.

Hubungan kecepatan tersebut dapat dirumuskan sebagai berikut :



Gambar 3. Pola Aliran Material Proses Pencampuran

Ineffective area

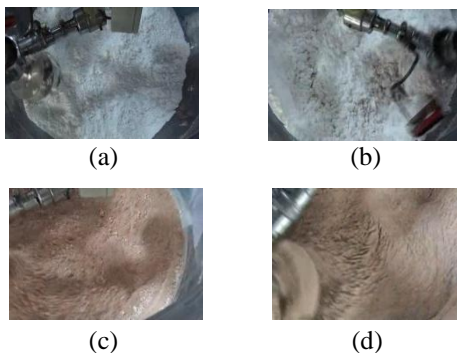
Ineffective area adalah daerah yang tidak dilalui oleh lintasan perpindahan material. Pada area ini tidak terjadi pencampuran secara efektif. Bahan akan mengalami pencampuran dalam waktu yang sangat lama atau sama sekali tidak mengalami pencampuran. Area yang tidak mengalami pencampuran disebut *dead zone*. Area *dead zone* terjadi di dasar chamber. Sedangkan *ineffective area* terdapat pada celah antara dinding chamber dengan permukaan luar screw. Kondisi ini disebabkan oleh keterbatasan manufaktur, terutama peralatan yang digunakan untuk mixing bahan padat.



Gambar 4. *Ineffective Area*

Pengamatan Visual Proses Pencampuran

Proses pencampuran dilakukan secara partaian (batch) dengan posisi zeolit di bagian bawah dan urea di bagian atas mixer. Pengamatan visual dilakukan dari awal proses pencampuran sampai campuran mencapai homogen. Sebelum pencampuran, bagian atas mixer terlihat berwarna putih (Gambar 5a).



Gambar 5. Pengamatan Visual Proses Pencampuran (a) Sebelum Pencampuran, (b) Saat awal terjadi Pencampuran, (c) Pengurangan ukuran agregat urea dan (d) Pencampuran homogen

Sesaat setelah pengadukan, terjadi pencampuran awal antara urea dan zeolit. Hal ini ditandai dengan munculnya warna kemerahan pada bagian lapisan urea (Gambar 5b). Pada tahap ini, terbentuk gumpalan-gumpalan kasar campuran urea-zeolit. Setelah pengadukan berlangsung beberapa lama,

campuran urea-zeolit semakin merata dan gumpalan agregat yang kasar pecah menjadi butiran-butiran yang lebih halus (Gambar 5c). Selanjutnya, campuran mencapai homogen (Gambar 5d).

Untuk setiap variasi kecepatan pengadukan, waktu yang dibutuhkan dan ukuran agregat yang terbentuk untuk masing-masing tahap berbeda. Semakin besar kecepatan orbit, semakin cepat waktu yang dibutuhkan untuk terjadinya pencampuran awal. Ukuran agregat yang terbentuk juga semakin kecil.

Pengaruh Kecepatan Pengadukan Terhadap Konsumsi Daya

Pengaruh kecepatan orbit dan kecepatan rotasi screw terhadap daya keseluruhan dilakukan dengan memvariasikan kecepatan putar orbital 5, 10, dan 15 rpm serta kecepatan rotasi screw 30, 50 dan 67.5 rpm. Kurva pengaruh kecepatan mixer terhadap daya pencampuran keseluruhan dan fraksi daya rotasi screw terhadap daya pencampuran keseluruhan masing-masing ditampilkan pada Gambar 6 dan Gambar 7.

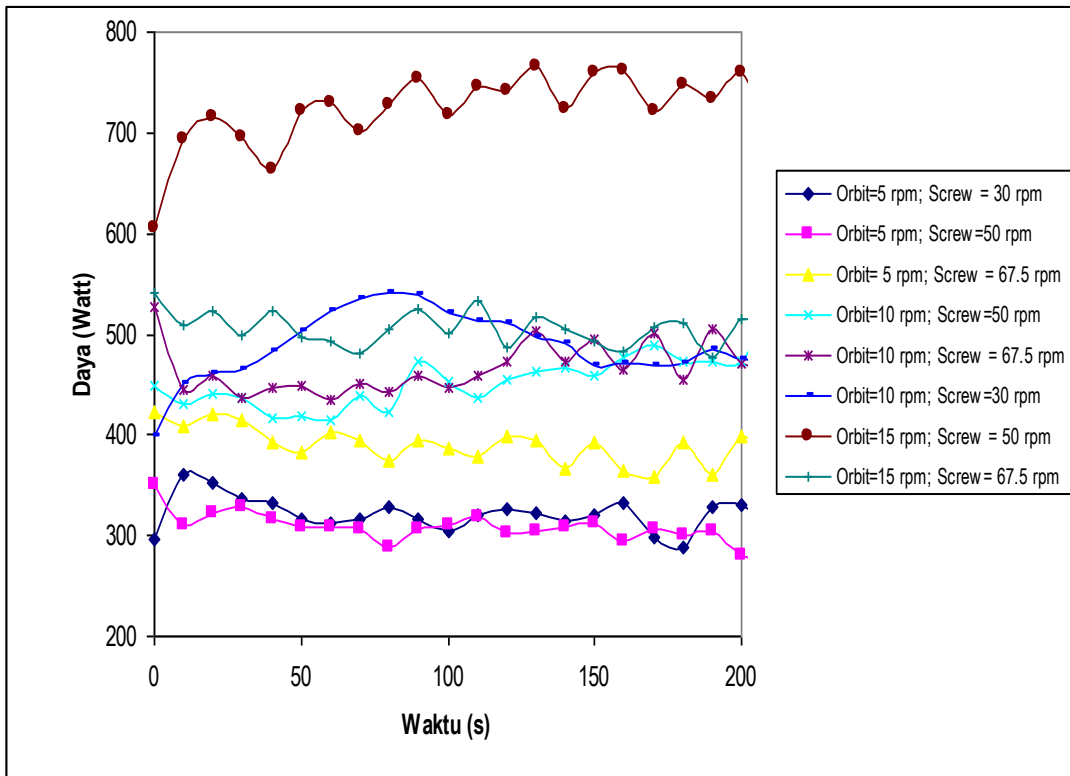
Berdasarkan Gambar 6, dapat diketahui bahwa daya yang dibutuhkan selama proses pencampuran berfluktuasi untuk semua variasi kecepatan pengadukan. Daya keseluruhan terendah dihasilkan dari kombinasi kecepatan orbit 5 rpm dan kecepatan rotasi screw 50 rpm.

Gambar 7 menunjukkan bahwa kebutuhan daya putaran rotasi screw mendominasi kebutuhan daya proses pencampuran secara keseluruhan. Fraksi daya rotasi screw mencapai lebih dari 0,6 dari daya keseluruhan, kecuali untuk variasi kecepatan orbit 5 rpm dan kecepatan rotasi screw 50 rpm. Pada variasi ini, fraksi daya rotasi screw berkisar pada rentang 0,47 – 0,58.

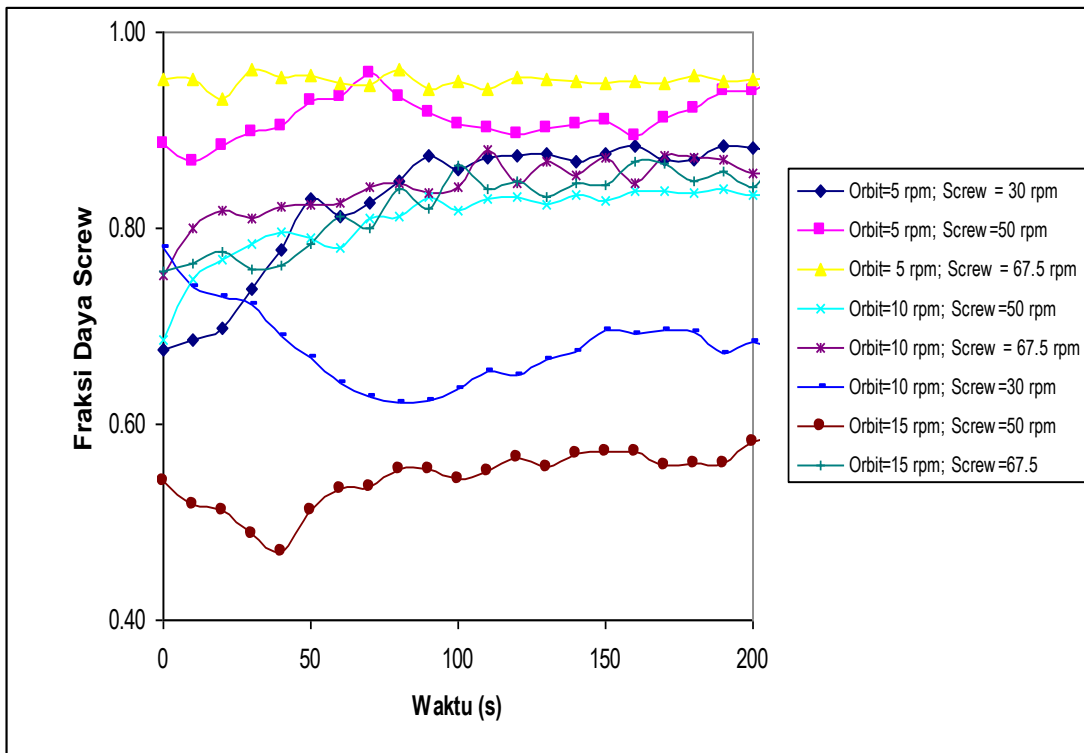
Data kebutuhan daya akan digunakan lebih lanjut untuk menentukan konsumsi energi selama proses pencampuran dengan menentukan waktu yang diperlukan oleh campuran untuk mencapai homogenitas.

5. Penutup

Konsumsi daya keseluruhan paling kecil proses pencampuran zeolit dan urea untuk ukuran partikel 60 mesh diperoleh pada variasi putaran screw 50 rpm dan orbit 5 rpm. Visualisasi pola aliran dan pengamatan proses pencampuran zeolit dan urea akan diteliti lebih lanjut untuk pencampuran zeolit dan urea dengan ukuran partikel 50 dan 80 mesh .



Gambar 6. Pengaruh Kecepatan Orbit dan Rotasi Screw terhadap Daya Pencampuran Keseluruhan



Gambar 7. Fraksi Daya Rotasi Screw terhadap Daya Pencampuran Keseluruhan

Daftar Pustaka

- [1] Anonim, (2007), Laporan Tahunan Kegiatan Penelitian, BPPT Jakarta
- [2] Annugrogo, D.S., (2006), “Pengaruh Penambahan Larutan Binder terhadap Distribusi Ukuran Partikel dan Crushing Strength pada Granulasi Pupuk NPK Compound dengan Kadar K Tinggi Menggunakan Rotating Drum Granulator”, *Proposal Tesis*, Program Studi Magister, Jurusan Teknik Kimia-ITS, Surabaya
- [3] Best, W.P., (2000), “Design of A Nucleating Granulator Combined with A Drop on Demand Binder Distribution System”, *IE407 – Individual Enquiry B*, Department of Chemical Engineering
- [4] Darnin, E.A, (1995), “Kajian Endapan Zeolit”, *Puslitbang Teknologi Mineral*, Bandung
- [4] Hints, W., (2008), “Particle Technology Powder Mixing and Blending”, *Otto-Von-Guericke-University Magdeburg*
- [5] Paul, E.L., Obeng, V. A., Kresta, S. M., (2003), *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, the North American Mixing Forum and published by John Wiley & Sons
- [6] Holdich, R., (2002), “*Fundamental of Particle Technology*”, Loughborough University, hal. 123-130
- [7] Mezaki, R., Mochizuki, M., Ogawa, K., (2000), “*Engineering Data on Mixing*”, Elsevier and Technology Book.
- [8] Mumpton, F.A., Fishman, P. H., (1977), “The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Aquaculture”, *J. Anim. Sci.*
- [9] Nienow, A.W., Harby, N, Edwards, M.EW., (1997), “*Mixing in the Process Industries*”, Second Edition, Butterworth-Heinemann
- [10] Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A, Kresta, S.M, 2004, “*Handbook of Industrial Mixing, Science and Practice*”, John Wiley & Sons, Inc.
- [11] Pickering, H. P., Menzies, N. W., Hunter, M. N. C., (2002), “Zeolite/Rock Phosphate - A Novel Slow Release Phosphorus Fertilizer for Potted Plant Production”, *Scientia Horticulture 94* , hal. 333-343
- [12] Richard I. Masel, (1996), “*Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*”
- [13] John P. Sibilias, (1996) “*A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*”,
- [14] Tim PTIP-BPPT, (2005), “*Pengembangan dan Penerapan Teknologi Produksi Zeolit untuk Supporting Agent Industri Pupuk dan Membrane*”, Laporan Teknis Tahunan, BPPT, Jakarta
- [15] Wauters, P.A.L., (2001), “Modelling and Mechanisms of Granulation”, *Post-doc*, Chemical Engineering Department, University of Queensland, Brisbane
- [16] Weinekötter, R., Gericke, H., (1997), “*Mixing of Solids, Practical Technology Series*”, Formerly Powder Technology Series, Kluwer Academic Publisher Series

SPP

Rekayasa Sistem Proses dan Produk

PEMBUATAN KARBON AKTIF DARI TONGKOL DAN APLIKASINYA DALAM PEMISAHAN CAMPURAN ETANOL DAN AIR

Yuliusman dan Arif Rahman

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Abstrak

Tongkol jagung yang merupakan limbah pertanian digunakan untuk pembuatan karbon aktif. Preparasi karbon aktif dari tongkol jagung dengan perlakuan, tongkol jagung dipotong, dikeringkan dengan oven pada suhu $105 \pm 5^\circ\text{C}$. Kemudian dipanaskan dalam furnace pada suhu 500°C selama ± 2 jam. Karbon tongkol jagung didinginkan dalam desikator, kemudian diayak mendapatkan ukuran $1000\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$, $250\ \mu\text{m}$, dari $125\ \mu\text{m}$. Karbon Aktif dikarakterisasi dengan Iodium dan Metilen Biru untuk mengetahui daya adsorpsinya dan diaplikasikan dalam pemisahan etanol dan air. Karakterisasi dengan iodium dan metilen biru didapat daya adsorpsi karbon $772,2\ \text{mg/g}$ dan $110,3\ \text{mg/g}$. Karakterisasi dengan FTIR, gugus hidroksil dan karbonil dominan muncul. Aplikasi pemisahan campuran etanol-air dilakukan untuk campuran etanol-air (etanol 96% wt). Etanol-air yang akan dipisahkan dicampurkan dengan karbon aktif dengan perbandingan 2 gram karbon aktif untuk setiap 7 ml etanol. Campuran didiamkan selama 24 jam kemudian diuapkan untuk memisahkan etanol dan karbon, diperoleh kemurnian etanol sebesar 97,9 % untuk perbandingan padat cair 1:4 waktu kontak 24 jam. Variasi waktu kontak didapat 120 menit kondisi teroptimum dengan kemurnian etanol sebesar 97,2 %. Dengan karbon aktif komersial memberikan konversi untuk waktu kontak 24 jam sebesar 99,3% dan 98,9% untuk waktu kontak 2 jam.

Kata kunci: tongkol jagung, karbon aktif, adsorpsi, karakterisasi, etanol-air

1. Pendahuluan

Dilihat dari produksinya, jagung merupakan tanaman terpenting kedua setelah padi. Menteri Pertanian mengungkapkan, tahun 2008, pemerintah menargetkan produksi jagung sebesar 16,5 juta ton dari kebutuhan 13 juta ton (produksi beras mencapai 37 juta ton, dari kebutuhan nasional sebesar 32 juta ton). Dengan besarnya produksi jagung di Indonesia maka akan semakin besar pula limbah tongkol jagung yang dihasilkan oleh tanaman palawija ini.

Masalah dari limbah tongkol jagung ini dapat diatasi dengan menjadikan tongkol jagung menjadi produk yang bernilai. Tongkol jagung kaya akan pentosa, merupakan suatu monosakarida yang memiliki lima atom karbon, dengan satu gugus fungsi aldehida pada posisi 1 (aldopentosa) atau keton pada posisi 2 (ketopentosa) yang dapat dibuat menjadi karbon aktif [1]. Hambatan pemanfaatan secara maksimal dari limbah yang mengandung selulosa

adalah adanya lignin yang berikatan kuat. Karbon aktif atau sering juga disebut sebagai arang aktif, digunakan untuk berbagai keperluan di Industri, adalah suatu jenis karbon yang memiliki luas permukaan yang sangat besar.

Karbon aktif adalah karbon yang telah mengalami perubahan sifat-sifat fisika dan kimia. Perubahan ini terjadi jika terhadap karbon tersebut dilakukan aktivasi dengan aktivator kimia ataupun dengan pemanasan pada temperatur tinggi, sehingga daya serap yang ditentukan oleh luas permukaan partikel menjadi lebih tinggi. Luas permukaan karbon aktif umumnya berkisar antara $400\text{-}1400\ \text{m}^2/\text{gram}$ [2]. Daya serap karbon aktif besar, yaitu 25 - 100% terhadap berat karbon aktif [3]. Karbon aktif secara luas dipakai sebagai adsorben dalam pengolahan limbah cair dan gas. Metoda aktivasi yang umum digunakan dalam pembuatan karbon aktif adalah aktivasi kimia yang merupakan proses pemutusan rantai karbon dari senyawa organik dengan pemakaian bahan-bahan kimia.

Aktifasi Fisika dengan proses pemutusan rantai karbon dari senyawa organik dengan bantuan panas, uap dan CO₂

2. Teori Dasar

Tongkol jagung merupakan limbah pertanian yang belum dimanfaatkan. Usaha untuk mengatasi masalah tersebut adalah melakukan penelitian terhadap tongkol jagung, untuk mengetahui kandungan karbonnya. Ternyata tongkol jagung banyak sekali mengandung karbohidrat (selulosa 40%, glukosa dan hemiselulosa 36 %) serta lignin (16%), yang salah satu manfaatnya dapat dijadikan karbon aktif.

Karbon aktif adalah suatu material yang mengandung 90 % hingga 99 % karbon. Selain itu, juga mengandung elemen-elemen seperti hidrogen, oksigen, sulfur, nitrogen, dari beberapa macam material lainnya. Karbon aktif merupakan adsorben berpori yang telah diaktivasi, sehingga terjadi peningkatan daya adsorpsi. Aktivasi merupakan suatu proses yang menyebabkan perubahan fisik pada permukaan karbon, melalui penghilangan hidrokarbon dari permukaan tersebut. Sehingga permukaan karbon semakin luas dan berpori. Luas permukaan karbon aktif umumnya berkisar antara 400-1400 m²/gram [2]. Beberapa produk komersial karbon aktif memiliki luas permukaan antara 500-2000 m²/g.

Proses pembuatan karbon aktif dilakukan dengan cara destilasi kering yaitu pembakaran tanpa atau dengan sedikit oksigen. Dengan kata lain, pembakaran dilakukan tanpa hubungan dengan udara luar. Di dalam pembuatan karbon aktif, yang memegang peranan penting adalah “fined carbon”. Sedangkan kandungan lainnya akan hilang selama proses tersebut. Pembuatan karbon aktif melalui tiga tahapan yaitu: dehidrasi, karbonisasi (pengarangan) dan aktivasi. Sketsa karbon sebelum dari sudah aktivasi ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Sketsa Karbon sebelum dan sesudah diaktivasi (a) sebelum (b) sesudah [7]

Permukaan karbon aktif bersifat non polar. Akan tetapi kenyataannya dalam praktek,

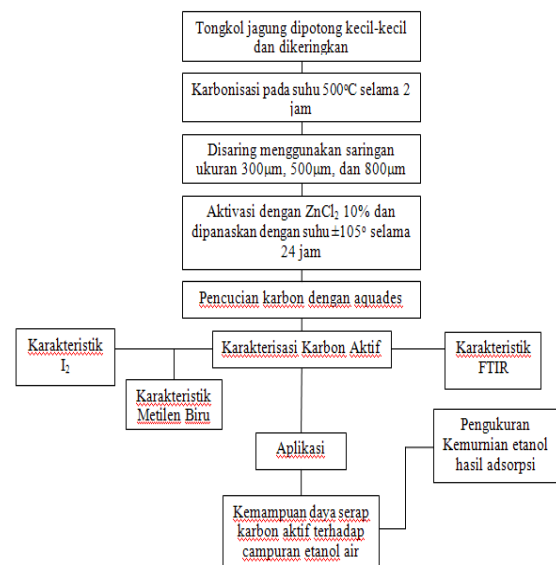
beberapa kompleks karbon oksigen menyebabkan permukaannya sedikit polar. Karena tidak ada metode yang cukup memuaskan untuk menentukan secara kuantitatif karakteristik kepolaran dari suatu permukaan, maka pernyataan di atas yang menyangkut kepolaran tidak dapat dijadikan tolak ukur yang pasti. Di sini juga ditekankan, sifat kimia dari permukaan sangat menentukan terjadinya proses adsorpsi. Akan tetapi peranan luas permukaan dan struktur pori adsorben sebenarnya jauh lebih besar [7]

Menurut konsep “Molecular Screening”, molekul atau ion hanya dapat masuk ke dalam pori adsorben, bila diameter dari molekul atau ion lebih kecil dari diameter pori adsorben. Molekul yang cukup kecil untuk melewati pori akan teradsorpsi sedangkan molekul yang lebih besar tidak akan lewat. Contohnya molekul air mungkin cukup kecil untuk dapat melewati pori karbon aktif, sementara molekul lainnya tidak. Karbon aktif yang berfungsi sebagai penyaring molekul (*molekular sieve*) dapat menyerap sampai 22% air dari beratnya.

Diameter di dalam pori-pori pun tidak seragam. Di dalam partikel karbon aktif, terdapat distribusi ukuran pori. Sehingga pada adsorpsi campuran molekul atau ion dengan diameter yang berbeda-beda, letak penyerapannya di dalam karbon aktif mengikuti distribusi ukuran pori tersebut. Oleh karena itu, kemampuan penyerapan terhadap beberapa molekul atau ion tergantung kepada diameter dan energi adsorpsinya.

3. Metodologi

Skema Prosedur percobaan dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3.



Gambar 2. Diagram Alir Pembuatan Karbon Aktif Berbahan Dasar Tongkol Jagung

3.1 Pembuatan Karbon (Karbonisasi)

Tongkol jagung di potong kecil- kecil dari dikeringkan dengan oven pada suhu $105 \pm 5^\circ\text{C}$ sampai bobot konstan. Kemudian, ditempatkan dalam *crusible lid*. Selanjutnya, dipanaskan dalam *furnace* pada suhu 500°C selama ± 2 jam, dengan keadaan sedikit udara sampai terbentuk karbon, yang ditandai dengan tidak terbentuknya asap. Suhu karbonisasi 500°C merupakan saran dari Septi (2007) Setelah 2 jam dari asap tidak keluar lagi, suhu *furnace* diturunkan perlahan sampai 50°C . Karbon tongkol jagung tersebut dimasukkan ke dalam desikator terlebih dahulu sampai dingin, baru setelah itu dibuka tutup *crusible lid* nya. Setelah dingin, karbon tersebut diayak dengan penyaring elektrik ukuran $1000 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$, dari $125 \mu\text{m}$.

3.2 Aktivasi Secara Kimia

Karbon yang telah diayak dengan penyaring elektrik dicampur dengan larutan ZnCl_2 10 % dengan perbandingan 1:10 (w/v) (1 gram karbon dengan 10 mL larutan ZnCl_2 10%) [7]. Campuran tersebut dididihkan sambil diaduk selama sekitar 2 jam, kemudian pemanasan diteruskan sampai terbentuk pasta. Setelah terbentuk pasta, dipindahkan ke dalam *crusible lid* dari dimasukkan ke dalam *furnace* listrik. Dalam hal ini, dilakukan pemanasan suhu $\pm 105^\circ\text{C}$ selama 24 jam.

Karbon aktif tersebut kemudian didinginkan dalam desikator. Setelah dingin, dicuci dengan aquades sampai air hasil cucian sedikit mengandung ion klor (sampai larutan netral). Kemudian karbon aktif tersebut, dikeringkan dalam oven dengan suhu $105 \pm 5^\circ\text{C}$ selama 1 jam. Karbon ini disimpan dalam wadah tertutup dari siap dilakukan karakterisasi.

3.3 Karakterisasi Karbon dari Karbon Aktif
3.3.1 Daya Serap Terhadap Iodium

Karbon dari karbon aktif tongkol jagung serta karbon aktif Merck dipanaskan dalam oven pada suhu $105 \pm 5^\circ\text{C}$ selama 1 jam. Setelah itu, didinginkan dalam desikator. Karbon dari karbon aktif tersebut ditimbang sebanyak 0,25 gram. Kemudian, dimasukkan ke dalam erlenmeyer tutup asah dan ditutup kertas karbon, ditambahkan 25 mL larutan I_2 0,1 N. Kemudian, diaduk dengan pengaduk magnetik selama 15 menit pada suhu kamar dan didiamkan sejenak.

Setelah itu, dipindahkan ke dalam tabung pemusing (sentrifugal) dan disentrifus selama 6 menit sampai karbon aktif turun dan cairannya bening. Sebanyak 10 mL dipipet (larutan bening) dan dititrasi dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N. Jika warna kuning dari larutan telah samar, ditambahkan larutan kanji 1% sebagai indikator. Titrasi

dilanjutkan kembali sampai warna biru dalam larutan hilang.

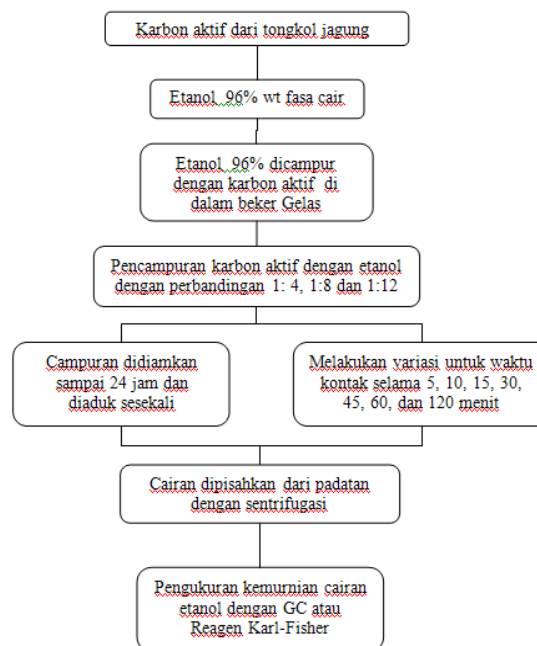
3.3.2 Daya Serap terhadap Metilen Biru

Karbon dari karbon aktif tongkol jagung serta karbon aktif Merck dipanaskan terlebih dahulu dalam oven dengan suhu $105 \pm 5^\circ\text{C}$ selama 1 jam. Kemudian, didinginkan dalam desikator. Setelah itu, karbon ditimbang sebanyak 0,15 gram ke dalam erlenmeyer. Lalu, ditambahkan 50 mL larutan metilen biru 0.12 % (1200 ppm).

Campuran diaduk dengan magnetik stirrer selama 70 menit. Kemudian, larutan disentrifugasi selama 6 menit untuk memisahkan metilen biru dari karbon dan karbon aktif. Filtrat diambil dari diukur absorbansinya dengan Spektrofotometer UV-Vis Shimadzu pada panjang gelombang 662,80 nm.

3.4 Aplikasi Karbon dan Karbon Aktif (Pemisahan Etanol-Air)

Untuk campuran etanol 96% wt yang akan dipisahkan dalam fasa cair hal yang harus dilakukan adalah mencampurkan etanol dan air yang akan dipisahkan dengan karbon aktif dengan perbandingan 2 gram karbon aktif untuk setiap 7 ml etanol. Kemudian campuran didiamkan sekitar 24 jam kemudian diuapkan untuk memisahkan etanol dan karbon, kemudian diembunakan kembali. Setelah itu diperiksa kembali kemurnian etanol yang didapat dengan Instrumen *Gas Chromatography* ataupun reagen Karl-Fisher .



Gambar 3. Diagram Alir Pemisahan Campuran Etanol dan Air

4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Pembuatan Karbon Aktif dari Tongkol Jagung

Dehidrasi dilakukan untuk penghilangan kandungan air dalam tongkol jagung. Dehidrasi dilakukan dengan memanaskan tongkol jagung yang telah dipotong kecil-kecil di dalam oven yang dioperasikan pada suhu 105 °C hingga diperoleh bobot konstan dari tongkol jagung tersebut. Pada suhu 105°C air yang dihilangkan hanya air yang terdapat pada makropori, sedangkan air yang terdapat pada mesopori dan mikropori akan hilang pada proses karbonisasi dalam bentuk karbon monoksida dan gas hydrogen.

4.2 Karbonisasi

Karbonisasi adalah pembentukan karbon melalui pembakaran yang dilakukan dalam kondisi sesedikit mungkin jumlah oksigen atau tanpa oksigen. Pembakaran yang terjadi adalah pembakaran yang tidak sempurna untuk memperoleh karbon dengan kemurnian yang tinggi.

Pembakaran dilakukan menggunakan *tube furnace* pada suhu 500 °C selama 2 jam. Suhu ini merupakan kondisi optimal untuk memperoleh kadar karbon yang tinggi [5]. Pada proses karbonisasi, dialirkan gas nitrogen ke dalam *tube furnace* agar gas nitrogen dapat mendorong keluar oksigen yang terdapat dalam *tube* sebagai tempat pembakaran utama. Keberadaan gas nitrogen yang inert akan membuat proses pembakaran menjadi tidak sempurna sehingga kadar karbon yang dihasilkan dari pembakaran tongkol jagung menjadi tinggi.

Suhu akhir karbonisasi yang digunakan, yaitu 500 °C, mempengaruhi daya adsorpsi karbon aktif yang dibuat. Hal ini disebabkan dekomposisi termal dari bahan baku tongkol jagung pada suhu tersebut akan menghilangkan senyawa-senyawa volatil seperti CH₄, yang akan menyebabkan terbukanya pori-pori karbon aktif [7]. Dari proses karbonisasi menggunakan *tube furnace* dihasilkan rasio pembentukan arang terhadap tongkol jagung yang cukup tinggi. Dari tiap ± 10 gram tongkol jagung yang dikarbonisasi akan dihasilkan arang seberat ± 2 gram.

4.3 Aktivasi Kimia

Setelah proses karbonisasi selanjutnya adalah proses aktivasi kimia. Proses aktivasi bertujuan agar karbon aktif memiliki ukuran pori dan luas permukaan yang lebih besar. Pada penelitian ini, aktivasi yang digunakan adalah aktivasi secara kimia. Karbon yang dihasilkan dari proses karbonisasi dicampur dengan zat kimia sebagai zat pengaktifannya. Proses

aktivasi kimia digunakan karena proses aktivasi kimia membutuhkan temperatur operasi yang lebih rendah dan waktu yang lebih singkat dibanding aktivasi secara fisika, seperti aktivasi menggunakan kukus.

Zat pengaktifasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah ZnCl₂. Penggunaan ZnCl₂ ini disebabkan ZnCl₂ merupakan salah satu oksidator kuat. ZnCl₂ mampu mengoksidasi dan merusak permukaan karbon aktif dan dengan masuknya unsur-unsur mineral di antara pelat-pelat heksagon dari kristalit pada karbon aktif dapat membuka pori pada permukaan karbon aktif yang mula-mula masih tertutup serta memperbesar pori yang ada pada karbon aktif. Proses ini dapat menambah luas permukaan karbon aktif dan memperbesar kemampuan karbon aktif untuk adsorpsi kimia (National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review. 2002. *Activated Carbon Processing*. Amerika).

Proses aktivasi kimia dilakukan pada suhu ±105 °C selama 24 jam menggunakan oven, pada kondisi operasi ini, karbon aktif yang dihasilkan memiliki rasio yang cukup baik terhadap karbon [6], karena diharapkan tidak banyak karbon terdekomposisi menjadi abu. Dari proses aktivasi ini, berat karbon aktif yang dihasilkan kurang lebih 90 % dari berat awal karbon, atau didapat ± 9 gr karbon aktif tiap ± 10 gr karbon yang diaktivasi.

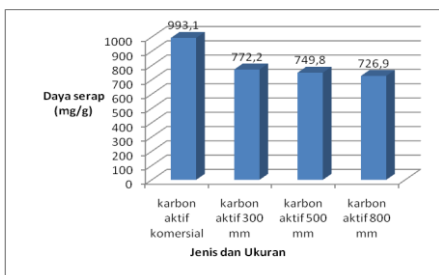
Pemakaian zat pengaktifasi mengakibatkan pengotoran pada karbon aktif yang dihasilkan. Oleh karena itu, karbon aktif yang dihasilkan akan dicuci dengan aquades untuk membersihkan karbon aktif dari pengotornya, terutama zat pengaktifasi yang dipakai. Tahap akhir dari pembuatan karbon aktif ini adalah pengeringan lagi karbon aktif dengan oven. Setelah pengeringan, karbon aktif ditumbuk dan disaring sesuai variasi ukuran yang diinginkan dan disimpan dalam desikator agar karbon aktif bersih dari uap air yang dapat mengurangi kemampuan adsorpsi karbon aktif.

3.4 Daya Serap terhadap Iodium

Besarnya daya serap karbon aktif terhadap iodium memberikan petunjuk terhadap besarnya ukuran pori dari karbon aktif yang dapat dimasuki oleh molekul yang ukurannya tidak lebih dari 10-20 Å. Selain itu, uji adsorpsi iodium juga dijadikan parameter kemampuan adsorpsi karbon aktif dalam menyerap zat dalam fasa cair [8].

Pengujian uji adsorpsi iodium ini dilakukan dengan titrasi iodometri. Secara umum kemampuan adsorpsi karbon aktif terhadap iodium adalah 500-1200 mg/gr, yaitu tiap gr karbon aktif mampu menyerap iodium sebesar

500-1200 mg [8]. Hasil analisis daya serap karbon aktif terhadap iodium dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Hasil Analisa Kemampuan Adsorpsi Karbon Aktif terhadap Iodium dengan Karbon Aktif Komersil sebagai Pemanding

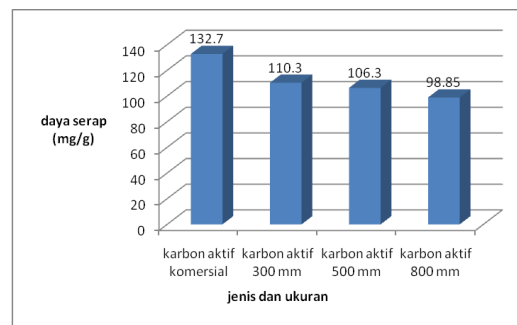
Karbon aktif dengan ukuran 500µm sudah hampir memenuhi syarat standar industri Indonesia (SII). Dimana daya serap minimal terhadap iodium adalah sebesar 750mg/g. Untuk karbon aktif ukuran 300 µm daya serapnya terhadap iodium sudah memenuhi SII. Daya serap terhadap iodium ini termasuk baik meskipun tidak sebaik karbon aktif Merck, hal ini bisa disebabkan beberapa faktor, seperti kondisi operasi saat karbonisasi dan aktivasi yang kurang sesuai. Waktu yang berlebih saat karbonisasi dan aktivasi menimbulkan banyak terbentuknya abu yang mengandung mineral seperti kalium, natrium dan kalsium yang menutupi mikropori sehingga iodium tidak teradsorpsi dengan baik di keseluruhan permukaan karbon aktif. Meskipun diperkirakan banyak mikropori yang tertutup abu, dapat dikatakan ikatan hidrogen dan karbon pada polimer selulosa, hemiselulosa dan lignin sudah terlepas dengan sempurna. Hal ini membuat luas permukaan karbon aktif cukup memadai untuk mengadsorpsi iodium.

Secara umum terlihat bahwa semakin kecil ukuran karbon aktif yang digunakan, akan menaikkan daya serap karbon aktif terhadap molekul-molekul kecil dalam hal ini adalah molekul iodin. Hal ini disebabkan karena luas permukaan karbon aktif yang semakin meningkat yang menambah jumlah pori-pori karbon aktif.

3.5 Daya Serap terhadap Metilen Biru

Uji metilen biru merupakan parameter untuk melihat kemampuan karbon aktif untuk menyerap molekul dengan ukuran sedang dan besar. Besarnya ukuran pori dari karbon aktif yang dapat dimasuki oleh metilen biru adalah 20-500 °A. Hal ini sekaligus menandakan adanya mesopori dan makropori [8]. Hasil analisa daya

serap karbon aktif terhadap metilen biru terlihat pada Gambar 5 berikut :



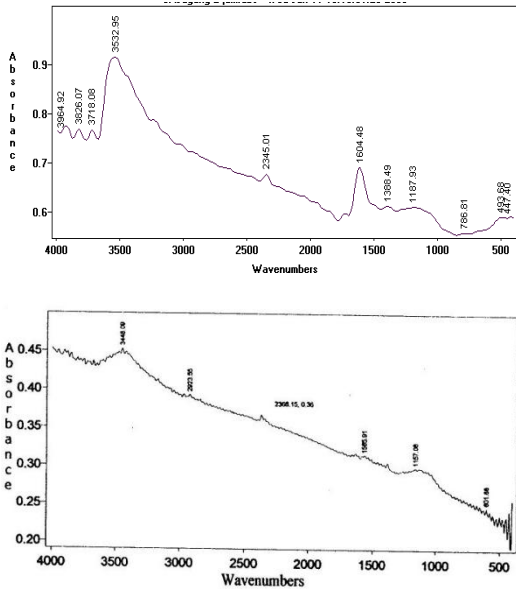
Gambar 5. Hasil Analisa Kemampuan Adsorpsi Karbon Aktif terhadap Metilen Biru dengan menggunakan Karbon Aktif Komersil sebagai Pemanding

Karbon aktif komersil Merck secara umum memiliki daya serap yang besar terhadap metilen biru. Hal ini menandakan karbon aktif Merck memiliki mesopori dan makropori yang banyak untuk menyerap molekul besar seperti metilen biru. Untuk karbon aktif dari tongkol jagung tetap dapat dikategorikan memiliki daya serap yang baik terhadap metilen biru karena daya serapnya sudah masuk standar adsorpsi metilen biru sebesar 110-280 mg/g. Untuk karbon aktif tongkol jagung belum memenuhi standar minimal daya serap karbon aktif terhadap metilen biru untuk industri, yaitu 125 mg/gr. Hal ini menandakan karbon aktif dari tongkol jagung memiliki jumlah mesopori dan makropori yang cukup untuk mengadsorpsi metilen biru.

Secara umum terlihat terlihat bahwa bahwa semakin kecil ukuran karbon aktif maka daya serapnya terhadap metilen biru akan semakin meningkat. Hal ini disebabkan karena luas permukaan yang semakin besar dengan semakin kecilnya ukuran karbon aktif. Luas permukaan yang semakin bertambah akan menambah jumlah pori yang terdapat pada permukaan karbon aktif sehingga akan menyebabkan kemampuan adsorpsi semakin besar.

3.6 Karakteristik FTIR

Pengujian dengan FTIR ini dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada karbon aktif berbahan baku tongkol jagung dibandingkan dengan karbon aktif komersial. Perbandingan hasil pengujian FTIR karbon aktif berbahan baku tongkol jagung dan karbon aktif komersial dapat dilihat pada Gambar 6 (a) dan (b).



Gambar 6. Hasil Karakterisasi FTIR untuk karbon Aktif berbahan baku tongkol jagung (a) dan karbon Aktif Komersial (b)

Dari Gambar 5(a) terlihat bahwa karbon aktif berbahan baku tongkol jagung mengandung gugus hidroksil (-O-H). Hal ini diperlihatkan dengan terdapatnya puncak spectrum yang dominan pada panjang gelombang 3532,95 cm⁻¹. Untuk gugus hidroksil sendiri terdapat pada panjang gelombang 3500–3560 cm⁻¹. Selain itu pada karbon berbahan baku tongkol jagung ini juga terdapat ikatan C=O aromatik. Ikatan C=O (terlihat dari puncak yang dominan dengan panjang gelombang 1550–1610 cm⁻¹).

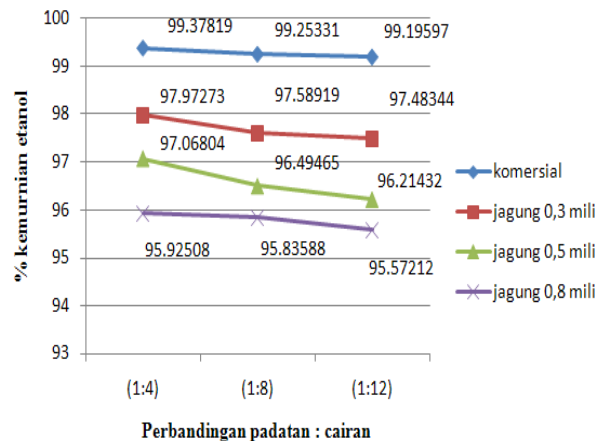
Apabila melihat hasil karakterisasi karbon aktif komersial pada Gambar 5(b). Tidak terdapat puncak yang cukup tinggi, puncak yang dihasilkan relatif datar. Hal ini ditunjukkan dengan tidak adanya puncak panjang gelombang yang dominan pada karbon aktif komersial seperti yang ditunjukkan pada karbon aktif berbahan dasar tongkol jagung. Hal ini mengindikasikan karbon aktif komersial terdekomposisi dengan baik saat pembuatannya sehingga permukaannya memiliki berbagai gugus fungsi

Munculnya puncak panjang gelombang yang dominan pada karbon aktif kemungkinan disebabkan proses karbonisasi yang tidak sempurna. Proses karbonisasi yang tidak sempurna menyebabkan masih terdapatnya kontak dengan udara selama proses karbonisasi berlangsung. Sehingga adanya interaksi dengan oksigen yang terdapat diudara dengan permukaan karbon aktif. Selain itu tongkol jagung yang merupakan bahan baku karbon aktif kaya akan kandungan hemiselulosa yang

memiliki jumlah gugus fungsi -OH yang cukup banyak. Sehingga karbon aktif yang terbentuk juga terdeteksi memiliki gugus hidroksil yang cukup dominan.

3.7 Daya Serap Karbon Aktif terhadap etanol

Analisa daya serap dari karbon aktif terhadap etanol pada waktu kontak 24 jam dengan variasi ukuran dan jumlah perbandingan solid liquid yang dipakai serta menggunakan karbon aktif komersial sebagai pembandingan. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7 berikut :



Gambar 7. Hasil Analisa Keseluruhan Kemampuan Adsorpsi Karbon Aktif terhadap etanol 96% dengan menggunakan Karbon Aktif Komersial sebagai Pembandingan

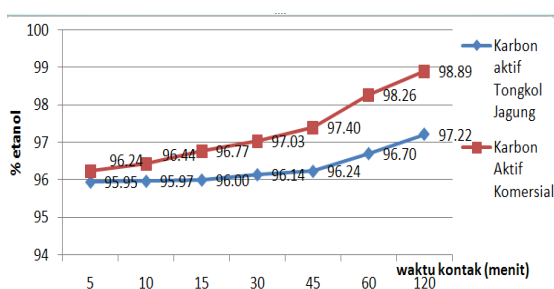
Kemampuan adsorpsi terhadap etanol 96% yang terendah dari karbon aktif dari tongkol jagung karbon aktif yang berukuran 0,8 mm dengan perbandingan karbon berbanding etanol 1:12 sebesar 95,6%, sedangkan kemampuan adsorpsi terhadap air yang tertinggi dari karbon aktif dari tongkol jagung adalah karbon aktif yang berukuran 0,3 mm dengan perbandingan karbon berbanding etanol 1:4 yaitu sebesar 97,845%. Karbon aktif yang memiliki kemampuan adsorpsi terbesar terhadap air adalah karbon aktif komersial Merck untuk perbandingan karbon berbanding etanol 1:4, yaitu 99,371 %.

Daya serap terhadap air ini termasuk baik meskipun tidak sebaik karbon aktif Merck. Hal ini sesuai dengan yang terjadi pada karakterisasi karbon aktif untuk uji adsorpsi iodium yang bisa dijadikan parameter kemampuan adsorpsi molekul berukuran kecil. Molekul air akan condong teradsorpsi melalui mikropori,. Abu yang mengandung mineral seperti kalium, natrium dan kalsium yang menutupi mikropori sehingga iodium tidak teradsorpsi dengan baik di

keseluruhan permukaan karbon aktif. Meskipun diperkirakan banyak mikropori yang tertutup abu, dapat dikatakan ikatan hidrogen dan karbon pada polimer selulosa, hemiselulosa dan lignin sudah terlepas dan membentuk karbon aktif yang memiliki kemurnian C yang tinggi.

Secara umum terlihat bahwa ukuran karbon yang semakin kecil menyebabkan daya adsorpsi pada karbon aktif meningkat. Hal ini dikarenakan bahwa ukuran karbon yang semakin kecil akan menyebabkan jumlah pori dari karbon aktif semakin meningkat. Dari perbandingan jumlah karbon aktif dan etanol yang digunakan terlihat bahwa perbandingan karbon dan etanol yang terbesar (1:4) yang dapat mengadsorpsi dengan lebih baik yang menyebabkan meningkatnya kemurnian etanol dari kemurnian semula sebesar 96%

Analisa daya serap dari karbon aktif terhadap etanol dengan variasi waktu kontak, ukuran dan jumlah perbandingan solid liquid yang dipakai adalah karbon dengan perbandingan solid liquid dan ukuran yang memberikan hasil kemurnian etanol yang terbesar. Pengujian ini juga menggunakan karbon aktif komersial sebagai pembanding. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7 berikut :



Gambar 7. Hasil Analisa Kemampuan Adsorpsi Karbon Aktif terhadap etanol 96% dengan menggunakan Karbon Aktif Komersial sebagai Pembanding

Dari Gambar 7 terlihat bahwa pengaruh karbon aktif tongkol jagung terhadap kenaikan kemurnian etanol dari kemurnian awal 96%. Karbon aktif tongkol jagung memberikan nilai kemurnian etanol sebesar 97,2 % sementara untuk karbon aktif komersial memberikan nilai kemurnian sebesar 98,8 % untuk waktu kontak yang sama. Karbon aktif yang digunakan adalah karbon aktif ukuran 0,3 mili dengan perbandingan solid liquid 1:4.

Sementara karbon aktif komersial memiliki ukuran lebih kecil dari 0,3 mili yang mengindikasikan karbon aktif komersial ini memiliki luas permukaan lebih besar dari karbon aktif yang berasal dari tongkol jagung. Luas permukaan yang antara solid dan liquid akan

menjadi lebih luas dan lebih banyak. Hal ini terlihat dari hasil Gambar 7 yang menunjukkan bahwa karbon aktif komersial untuk waktu kontak yang sama dapat meningkatkan kemurnian etanol lebih besar dibandingkan dengan karbon aktif yang berasal dari tongkol jagung.

Karbon aktif komersial pada uji iodium yang dilakukan sebelumnya juga menunjukkan hasil yang lebih baik dari karbon aktif yang berasal dari tongkol jagung. Uji Iodium untuk mengetahui daya serap terhadap partikel yang berukuran tidak lebih dari 10-20 Å. Sementara air dapat terserap dengan baik pada karbon yang memiliki mikropori < 10 Å. Sehingga karbon aktif komersial dapat memisahkan campuran etanol dan air lebih baik dari karbon aktif tongkol jagung.

5. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

Tongkol jagung yang merupakan limbah pertanian dapat diolah lebih lanjut menjadi karbon aktif yang memiliki nilai jual dan nilai guna.

Karbon aktif yang telah dikarakterisasi dengan iodium untuk ukuran 800µm, 500µm, dan 300µm adalah sebagai berikut : 726,9 mg/g; 749,8mg/g; 772,2 mg/g dengan daya serap iodium untuk karbon aktif komersial sebesar 993,1 mg/g. Karakterisasi iodium bertujuan mengetahui daya serap karbon terhadap molekul ukuran kecil (< 10Å). Daya adsorpsi terbaik untuk molekul-molekul iodium diberikan oleh karbon aktif dengan ukuran terkecil yang memiliki luas permukaan terbesar.

Nilai daya serap karbon aktif berbahan baku tongkol jagung terhadap metilen biru untuk ukuran 800µm, 500µm, dan 300µm adalah sebagai berikut : 98,85 mg/g; 106,3 mg/g; 110,3mg/g dengan daya serap karbon aktif komersial sebesar 132,8059 mg/g. Karbon aktif tongkol jagung yang memberikan daya serap terbesar terhadap metilen biru adalah karbon aktif ukuran terkecil dengan luas permukaan terbesar yaitu sebesar 300µm.

Karbon Aktif yang memberikan daya serap terbesar/optimum terhadap metilen biru dan iodium adalah karbon aktif berukuran 300µm. Gugus fungsi yang dominan terdapat pada karbon aktif tongkol jagung adalah gugus fungsi hidroksil dan karbonil.

Ukuran karbon aktif berbahan baku tongkol jagung yang memberikan konversi etanol terbesar adalah karbon berukuran 300µm

Perbandingan padat-cair (karbon aktif-etanol) yang memberikan konversi etanol terbesar adalah 1:4

Karbon Aktif dengan ukuran 300 μ m dan perbandingan padat-cair 1:4 memberikan hasil akhir konversi etanol sebesar 97,9% untuk waktu kontak 24 jam dan 97,2 % untuk waktu kontak 2 jam. Dengan karbon aktif komersial memberikan konversi untuk waktu kontak 24 jam sebesar 99,3% dan 98,9% untuk waktu kontak 2 jam.

Daftar Pustaka

- [1] '___' "Corn, Arrowroot Fossils in Peru Change Views on Pre-Inca Culture", news.nationalgeographic.com/news/, 17 Mei 2008
- [2] F.S. Baker, *et al.*, *Activated Carbon Adsorption Handbook Second Edition* (Michigan : Ann Arbor Science Pub Inc, 1980)
- [3] Sembiring, M., dan Sinaga, T. 2003. *Arang Aktif*. Sumatera Utara. Jurusan Teknik Industri, Fakultas Teknik Universitas Sumatera Utara.
- [4] Atmayudha, Ardhana. (2007). *Pembuatan Karbon Aktif Berbahan Dasar Tempurung Kelapa dengan Perlakuan Aktivasi Terkontrol serta Uji Kinerjanya*. Skripsi. Depok. Departemen Teknik Gas dan Petrokimia FTUI.
- [5] Dollimore & Aggrawal. 1996. The Production of Active Carbon from Corn Cobs by Chemical Activation. *Journal of Thermal Analysis*, 50, 525-531.
- [6] Tsai, W.T., et al. (2000). Thermogravimetric Analysis of Corn Cob Impregnated With Zinc Chloride For Preparation of Activated Carbon. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 351-357.
- [7] Murti, Septi. 2008. *Pembuatan Karbon Aktif dari Tongkol Jagung untuk Adsorpsi Molekul Amonia dan Krom*. Skripsi. Depok. Departemen Teknik Kimia FTUI
- [8] *Activated Carbon*. (n.d.). March 30, 2008. http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon

ANALISA SIFAT MEKANIK POLIESTER/ BENTONIT NANOKOMPOSIT

Teuku Rihayat

Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Lhokseumawe
Jl. B.Aceh – Medan, km. 280 Buketrata – Lhokseumawe 24301
Email : teukurihayat@yahoo.com

Abstrak

Nanokomposit adalah campuran dua bahan yang berbeda atau lebih untuk menghasilkan sifat-sifat dan ciri-ciri spesifik yang tidak dapat dicapai oleh bahan utama. Resin poliester merupakan bagian dominan (mayor) dalam komposit yang berfungsi sebagai matrik dan bentonit merupakan bagian tidak dominan (minor) dalam komposit yang berfungsi sebagai pengisi. Penelitian pendahuluan untuk mengolah bentonit yang bersifat hidrofilik menjadi sifat hidrofobik seperti yang dimiliki oleh Resin poliester telah berhasil dilakukan, dengan penambahan surfaktan Cetil Trimetil Ammonium Bromida (CTAB) 0,05 mol. Pengujian ini dilakukan dengan menggunakan X-Ray Difrraction (X-RD) yang menghasilkan *d-spacing* bentonit sebelum diolah 1,142 nm dan setelah diolah dengan CTAB *d-spacing* menjadi 1,571 nm, yang berarti sejumlah alkil ammonium sudah terinterkalasi dalam lapisan bentonit. Khususnya pada komposit 1,5%-3,5% berat bentonit dan ukuran partikel bentonit 200-300 Mesh, menunjukkan sifat-sifat jauh lebih besar daripada resin poliester. Pada komposit 3,5% berat bentonit dan ukuran partikel 300 Mesh menghasilkan kekuatan tarik sebesar 196,58 MPa, regangan pada saat putus sebesar 24% dan dampak 0,80 Joule. Hal ini jauh lebih baik jika dibandingkan dengan hasil yang didapat oleh resin murni, yaitu kekuatan tarik sebesar 104,92 MPa, regangan pada saat putus sebesar 13,32% dan dampak 0,21 Joule. SEM digunakan untuk mengkaji morfologi komposit yang terdiri dari dispersi acak *agregat* hasil interkalasi diseluruh matrik

Kata Kunci : Komposit, Hidrofilik, interkalasi

Abstract

Composite are mixture difference materials or has more produces characterize and characterization it doesn't produces main material. Resin polyester BQTN 157-EX are part of dominant (major) into composite the function as matrix and bentonite are part of not dominant (minor) into composite the function as filler. The first research for bentonite processed that source from material anorganic and hydrophilic characteristic was done. These processed was done to produce bentonite that has related with polymer the material organic and hydrophobic characteristic. This examination was done with using X-Ray Difrraction (X-RD) that produce *d-spacing* bentonite before processed 1,142 nm and after processed with CTAB *d-spacing* being 1,571 nm, that means a parts of alkyl ammonium had intercalation into bentonite commercial layer. Especially nanocomposite upon 2,5% the mass of bentonite showing biggest characteristic than resin polyester. In 3,5 % nanocomposite, mass of bentonite and 300 mesh of particle sizes produced a tensile strength of 196,57 MPa, elongation of 24 % and 0,80 joule of impact.. This case more better if we compare with result that we have from resin polyester, that produce 104,92 MPa of tensile strength, 13,32% of elongation and 0,21 Joule of impact. SEM used for morphology composite test that composite from random *agregat* dispersion as a result of intercalation from the whole matrices. Heat degradation a part of composite found a little bit fast compare with pure polymer

Key words : Composite , hidrofilic, intercalasi

1. Pendahuluan

Poliester merupakan polimer sintetik yang serba guna karena mendapatkan aplikasi komersial yang luas sebagai serat, plastik dan bahan pelapis. Poliester-poliester tak jenuh termasuk diantara polimer paling umum yang dipakai bersama dengan penguat serat kaca. Hal ini terjadi karena poliester memiliki harga yang relatif murah, warna yang bervariasi, rasio kekuatan yang tinggi. Poliester mempunyai sifat-sifat, antara lain : kaku, rapuh serta tembus pandang. Dalam pembuatan komposit, suatu matriks harus digabungkan dengan bahan penguat dan penghubung lainnya supaya dapat memiliki sifat-sifat yang lebih baik dibandingkan dengan sifat-sifat bahan tunggal. Salah satu bahan penguat yang paling baik digunakan adalah dalam bentuk serat dapat berupa serat kaca (*fiber glass*), serat kayu, serbuk dan lain-lain (Malcolm, 1989).

Untuk meningkatkan suatu sifat yang diinginkan dalam thermosetting polimer, seperti : kekuatan (*strength*), kekakuan (*stiffness*) dan juga ketahanan terhadap api (*fire retardant*), polimer sering ditambahkan dengan bahan-bahan pengisi. Bahan pengisi yang sering ditambahkan ke dalam polimer adalah bahan yang mampu menyatu secara homogen ke dalam matriksnya dan yang paling sering ditambahkan adalah talc, mika, kapur, bentonit dan lain-lain. Berhubungan dengan sifat homogen di atas, sering polimer yang berasal dari bahan organik dengan pengisinya (*filler*) yang berasal dari bahan anorganik tidak mampu menjadi homogen, disebabkan oleh berbedanya energi permukaan dari kedua bahan tersebut. Untuk menyelesaikan permasalahan di atas, maka *filler* dapat dimodifikasi dengan bahan organik seperti *alkyl ammonium* (Jin, 2003).

Permasalahan lain yang kerap dihadapi adalah rendahnya sifat *elastis* pada polimer komposit yang dihasilkan, akibat dari penambahan *filler*. Pengaruh ini dapat dicermati dengan penambahan *filler* yang seminimal mungkin, seperti dalam menghasilkan struktur nanokomposit (Gopakumar, 2002). Dalam struktur nanokomposit ini, *filler* yang umumnya berasal dari mineral tanah liat seperti monmorillonit (merupakan komponen utama dari bentonit), dimana jika bentonit tadi ditambahkan dalam persentasi yang sedikit (1-5 %) akan menghasilkan peningkatan sifat kekuatan mekanik (*mechanical strength*), ketahanan terhadap panas (*thermal stability*) dan permeability sehingga 60% dari sifat asli polimer tanpa adanya penambahan bentonit (Akane dan Arimitsu, 1995; Wang dkk, 2002).

Polimer - mineral tanah liat nanokomposit pertama sekali dilaporkan dalam literatur adalah pada tahun 1961 oleh Blumstein dengan mendemonstrasikan pencampuran monomer vinyil dengan tanah liat (Gilman, 1999). Akan tetapi hal ini masih akan terus diperdebatkan karena di dalam banyak jurnal disebutkan yang pertama melakukan sintesa polimer – mineral tanah liat nanokomposit adalah riset yang dilakukan oleh group Toyota di Jepang (Qutubuddin, 2001). Penyelidikan polimer- tanah liat nanokomposit telah menjadi salah satu bidang yang paling banyak diteliti orang.

Penelitian-penelitian terbaik secara fundamental yang melibatkan nanokomposit – tanah liat telah dilakukan oleh beberapa group penyelidikan. Secara umum mereka menghasilkan suatu metode baru dalam hal pencampuran polimer dengan material pengisinya (*filler*), seperti yang dilakukan oleh Kojima dkk., (1993); Usuki dkk., (1997); dengan metode *in situ* polimerisasi, atau metode pencampuran dengan menambah pelarut dan pelelehan oleh group Giannelis, (1996); Lee dan Giannelis, (1997) Lee dkk., (1998).

Sejak penelitian yang dilakukan oleh Usuki dkk pada tahun 1991 dengan penyelidikan sintesa nilon-6 – nanokomposit – tanah liat, maka banyak riset polimer dengan *filler* tanah liat yang dilakukan seperti poly (ϵ -caprolactone)(Lepoittevin, dkk., 2002; Gorasi, dkk., 2003), Polystyrene (Chen, dkk., 2001), Epoxy (Gu, dkk., 2003), Polyimide (Agag, dkk., 2001; Hu, dkk., 2001), Polyurethane (Yao, dkk., 2002; Chen, dkk., 2004; Tien, dkk., 2001; Song, dkk., 2005; Xiong, dkk., 2004). Akan tetapi semua penyelidikan ini hanya melibatkan tanah liat, sedangkan yang berjenis bentonit sangat sedikit. Padahal Indonesia sangat berpotensi besar dengan bahan berjenis bentonit karena banyaknya tersedia sumber bahan baku tersebut dan sangat mudah didapat.

Secara umum penambahan bentonit ke dalam polimer sangat tergantung dari kekuatan interaksi antara *filler* dengan polimer dan akan menghasilkan salah satu dari tiga sifat nanokomposit, seperti : *intercalated nanocomposite*, *flokulated nanocomposite* dan *exfoliated nanocomposite*. Sifat fisik paling utama dari bentonit adalah daya serap, derajat plastisitas, daya pembersih, daya mengembang, derajat pergantian ion, warna, derajat kecerahan dan ukuran butiran dari bentonit tersebut (Harjanto, 2000).

Kekuatan pada resin poliester tak jenuh BQTN 157-EX mengacu kepada kemajuan/perbaikan yang dicapai pada

pemakaian campuran poliester dan bentonit sehubungan dengan peningkatan kekutan tarik, regangan, ketahanan terhadap sobekan dan ketahanan terhadap abrasi. Ada 3 (tiga) faktor yang mempengaruhi dan membantu menetapkan tingkat kemampuan kekuatan pada suatu material, antara lain : ukuran partikel, struktur dan karakteristik permukaan suatu material. Dari ke tiga faktor ini ukuran partikel mempunyai pengaruh yang paling signifikan (Ratana, 2003).

Sejauh ini bentonit menjadi bahan yang mendapat perhatian besar berdasarkan kemampuannya menyebar antar lapisan secara luas dan kemampuannya untuk mengembang. Oleh karena sifatnya maka bentonit dapat diolah menjadi suatu komposit resin poliester sehingga mempunyai arti yang sangat penting dalam suatu produk.

Ditinjau dari segi ekonomis dan aplikasinya plastik terbagi dua golongan utama yaitu plastik komoditi dan plastik teknik. Poliester merupakan plastik teknik yang utama yang mencapai 99% dari plastik teknik lainnya yang beredar dipasaran yang dipakai dalam bidang transportasi (mobil, truk, pesawat udara), konstruksi (perumahan, instalasi pipa, perangkat lunak dan perangkat keras), bahan listrik dan elektronik, mesin-mesin industri dan barang-barang konsumsi rumah tangga (Steven, 2001).

Banyak jenis polimer yang diproduksi oleh industri, yang berbeda sifat fisik, kimia serta mekanis. Berdasarkan struktur rantai dan sifat mekanis, polimer dapat digolongkan dalam lima golongan besar, antara lain : termoset, termoplastik, elastomer, polimer serat dan polimer larut air (Basuki, 2005).

Chen, dkk (2001), melaporkan dispersi tanah liat monmorillonit pada poliester tak jenuh menghasilkan komposit keras karena adanya penurunan aluminosilikat. Mereka menemukan bahwa faktor kekenyalan meningkat dua kali lipat dengan hanya mendispersikan 1,5% aluminosilikat dan adanya peningkatan bersamaan pada sifat-sifat mekanis lainnya.

Such, dkk (2000), menunjukkan bahwa sifat-sifat komposit poliester – tanah liat yang dihasilkan sangat tergantung pada prosedur perlakuan awal berkenaan dengan pencampuran resin poliester tak jenuh dan tanah liat serta kondisi pengeringannya.

Penelitian sebelumnya Bhradwaj, dkk (2002), melaporkan walaupun ada bukti kuat yang menunjukkan pembentukan struktur komposit resin polyester tak jenuh, namun modulus regangan, modulus kehilangan dan penyimpangan menunjukkan kecenderungan menurun secara progresif dengan meningkatnya konsentrasi tanah liat .

Berdasarkan penelitian-penelitian terdahulu, maka dalam penelitian ini, bentonit teknis yang ada dipasaran akan diolah menjadi serbuk penguat komposit resin poliester dengan pemilihan surfaktan Cetil Trimetil Ammonium Bromida (CTAB) 0,05 mol, yang berfungsi sebagai alkil ammonium yang dapat mencampurkan secara homogen bahan resin poliester (bahan organik) dan bentonit (anorganik).

2. Teori Dasar

Resin poliester termasuk diantara polimer umum yang dipakai bersama dengan penguat serat kaca. Poliester ini di preparasi dari monomer-monomer difungsional, salah satunya mengandung ikatan rangkap dua yang mampu menjalani polimerisasi adisi dalam suatu reaksi ikat silang berantai. Pada poliester tak jenuh diproses sampai mencapai berat molekul yang relatif rendah, kemudian dilarutkan dalam suatu monomer untuk membentuk larutan yang kental. Sejauh ini stirena merupakan monomer pelarut yang paling umum dipakai selain vinil metil metakrilat. Satu-satunya bahan yang mempunyai nilai komersial untuk mengintrodukir pentakjenuhan ke dalam kerangka polimer adalah anhidrida maleat dan asam fumarat, teristimewa karena harganya murah. Poliester tak jenuh biasanya dipreparasi dengan mengandung asam tak jenuh dan asam yang tidak bisa berikat silang (*noncrosslinkable*).

Pada polimerisasi, poliester akan mengalami beberapa fase yang berbeda sebelum mengalami perubahan menjadi keras, tebal dan padat. Resin dengan kekentalan cairan yang rendah atau sedang akan dapat larut dalam monomer. Untuk mencegah perubahan resin dari bentuk cair ke bentuk agar-agar yang terlalu cepat, maka perlu dicampurkan suatu inhibitor yaitu bahan yang digunakan untuk memperlambat aktivitas kimia serta dapat memperpanjang waktu penyimpanan resin atau mengurangi kecepatan pembebasan panas yang timbul selama polimerisasi. Sedangkan bahan yang bertindak sebaliknya disebut katalisator (Coward, 1991).

Syahrul, (1998) melaporkan beberapa jenis katalis yang sangat erat kaitannya dengan jenis bahan yang digunakan, sehingga pengolahan resin dapat dilakukan dengan metode yang tepat, antara lain :

1. Katalis pada temperatur kamar, diantaranya : Metil Etil Keton Peroksida (MEKP), Benzoiil Peroksida dan siklohexa (1) Peroksida
2. Katalis temperatur menengah, diantaranya : Metil Etil Keton Peroksida (MEKP) dan Lauroyl Peroksida

3. Katalis temperatur tinggi, diantaranya :
Tertiari butil perbenzoat (TBP), 2,5
dimetil heksane dan dikumul peroksida.

Nama bentonit sebenarnya merupakan nama suatu jenis lempung yang terdiri dari monmorillonit. Di Inggris nama bentonit hanya dipakai pada jenis lempung yang terdiri dari mineral monmorillonit-Natrium dan disebut dengan lempung pembersih/*filler's earth*, (Departemen Pertambangan Direktorat Jendral Pertambangan Umum, ITB.,1978).

Istilah bentonit pertama sekali digunakan oleh Knight yaitu suatu jenis lempung yang sangat plastis (koloid) yang terdapat pada formasi "*Benton*", *rock creek, Wyoming* Amerika Serikat. Istilah tersebut digunakan untuk menggantikan istilah-istilah sebelumnya seperti, "*china clay*", "*soapy clay*", "*taylorite*", "*bleaching clay*", dan "*fuller's earth*", (Riyanto, 1994).

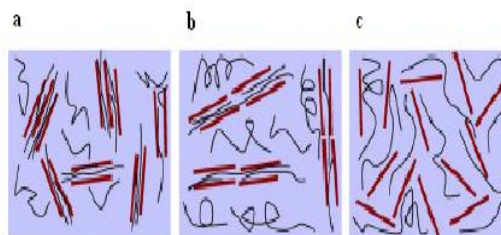
Secara mineralogi bentonit oleh Gilson pada tahun 1960 didefinisikan sebagai lempung yang terdiri dari 85% monmorilonit yang mempunyai rumus kimia $(Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot xH_2O)$. Lempung tersebut sebenarnya lebih tepat disebut lempung monmorilonit, tetapi dunia perdagangan menyebutnya dengan bentonit (Riyanto, 1994).

Bentonit mempunyai plastisitas tinggi yang dihasilkan dari dekomposisi abu vulkanis. Pada umumnya jenis bentonit yang banyak terdapat di Indonesia adalah jenis Kalsium. Magnesium-bentonit mempunyai sifat kurang mengembang apabila dicelupkan ke dalam air sedangkan bentonit jenis Na bila dicelupkan ke dalam air akan mengembang dan membentuk larutan koloid seperti susu. Sifat ini terutama ditentukan oleh jumlah kandungan ion atau kation yang mudah tertukar misalnya Natrium (Na^+), Kalsium (Ca^{++}), Magnesium($^{++}$) dan Hidrogen (H^+). Di antara ion-ion tersebut, maka ion Natrium yang dapat menyebabkan lempung tersebut mengembang dan membentuk larutan koloid yang lebih baik (Riyanto, 1994).

Monmorilonit dapat digunakan untuk mengontrol viskositas pada polimer cair seperti poliester tak jenuh, PVC plastisol, polisulfida dan alkid serta dapat juga digunakan untuk memperkeras poliamida. Dengan sifat mudah mengembang, maka bentonit ini memiliki area permukaan aktif yang cukup luas ($800 m^2/g$), sehingga memungkinkan jangkauan yang sangat besar bagi interkalasi molekul-molekul lainnya (Ratana, 2003)

Secara umum penambahan bentonit ke dalam polimer sangat tergantung dari kekuatan interaksi antara *filler* dengan polimer dan akan menghasilkan salah satu dari tiga sifat nanokomposit ditunjukkan pada Gambar 2.1 (a),(b),(c) :

- a. *Intercalated nanocomposite*, yaitu : sifat yang umum terjadi jika bentonit yang telah diolah dimasukkan ke dalam polimer, dimana bentonit akan berinteraksi dengan matrik polimer dengan cara melebarkan lapisan bentonit yang bertindak sebagai *filler*, susunan bentonit masih dalam bentuk/susunan awal.
- b. *Floculated nanocomposite*, yaitu : Konsepnya sama saja seperti *intercalated nanocomposite*, tetapi ada sebagian lapisan yang menjadi *floculated*.
- c. *Exfoliated nanocomposite*, yaitu : sifat yang sangat diinginkan dalam pengolahan *clay nanocomposite*, dimana bentonit tidak terlihat lagi bentuk asalnya. Maksudnya adalah terjadi interaksi yang sangat homogen antara struktur bentonit dengan struktur polimer



Gambar 2.1 a. *Intercalated nanocomposites*; b. *Floculated nanocomposites*; c. *Exfoliated nanocomposites* (Suprakas and Masami, 2003)

Peningkatan pada sifat fisik berhubungan langsung dengan ukuran partikel bahan pengisi. Peningkatan modulus dan kekuatan regang sangat bergantung pada ukuran partikel bahan pengisi yang memiliki partikel lebih kecil pada pencampuran poliester tak jenuh dibandingkan dengan bahan pengisi yang mempunyai ukuran partikel lebih besar, karena ukuran partikel berbanding terbalik dengan luas permukaan per gram bahan pengisi. Semakin kecil ukuran partikel akan semakin besar luas permukaan sehingga terjadi peningkatan nilai kekuatan. Semakin kecil ukuran partikel juga semakin mempengaruhi interaksi polimer dan bahan pengisi (bentonit). Hal lain yang perlu diperhatikan dalam kekuatan adalah keberadaan partikel-partikel besar atau gumpalan-gumpalan didalam poliester tak jenuh, karena akan mengurangi kontak antara bahan pengisi dan matrik serta dapat juga menyebabkan kerusakan material (Ratana, 2003).

3. Metodologi

3.1 Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : media cetakan komposit, ayakan, stirrer dan alat uji karakteristik seperti : alat uji tarik statis, impak, scanning elektron mikroskopi (SEM) dan X-Ray Difrraction (X-RD).

Bahan/ alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain :

- Resin poliester
- Bentonit (Brataco)
- Hardener
- AgNO₃ 0,1 N
- Cetil metal ammonium bromide (CTAB) 0,05 mol (Fluka)
- Air suling
- Mortar sieve
- Kertas saring
- Beaker gelas 500 ml – 1 liter
- Sieve tray 100 – 300 mesh
- Oven
- Cetakan stainless stell

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Persiapan Resin Poliester

Resin poliester ditimbang sebanyak 85,637 gram dan ditambahkan katalis MEKPO sebanyak 0,85 ml (Resin poliester : MEKPO = 100 : 1), diaduk hingga homogen, selanjutnya dimasukkan ke dalam cetakan dengan ukuran tebal 3 mm, diameter 173 mm yang dilapisi aluminium foil dan ditekan dengan alat tekan, kemudian dibiarkan selama 24 jam, perhitungan berat resin polyester terdapat pada lampiran A.

3.2.2 Pengolahan Bentonit dengan menggunakan Surfaktan Cetil Trimetil Ammonium Bromida (CTAB)

Bentonit ditimbang sebanyak 20 gram dilarutkan dengan 500 ml H₂O, dilakukan pengadukan dan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 1 jam, selanjutnya ditambahkan CTAB 0,05 mol yang telah dilarutkan dengan 200 ml H₂O dengan cara dipanaskan terlebih dahulu. Campuran ini kemudian disaring, residunya dicuci dengan air panas secara berulang-ulang sehingga didapat filtrat yang jernih. Selanjutnya residu ini dikeringkan dalam oven 60 °C selama dua hari. Bentonit ini diayak dengan menggunakan ayakan ukuran 100, 200 dan 300 mesh.

3.2.3 Pembuatan Komposit Resin Poliester dengan Bentonit yang telah diolah dengan Surfaktan Cetil Trimetil Ammonium Bromida (CTAB)

Bentonit dengan jumlah yang telah ditetapkan (1,5% - 5,5% berat) dimasukkan dalam larutan resin poliester, diaduk hingga homogen dan ditambahkan katalis MEKPO. Selanjutnya diaduk dan ditekan dengan alat tekan selama 24 jam. Kemudian cetakan dibuka dan akan dilakukan uji karakteristiknya, antara lain uji tarik statis, uji impak, tes X-RD, SEM.

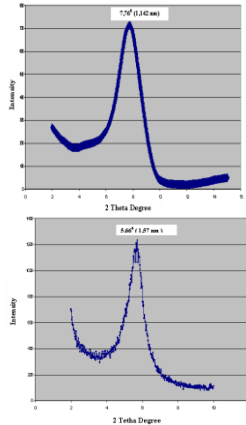
4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Analisis hasil X-RD

X-Ray Difrraction (X-RD) merupakan alat untuk mengidentifikasi pengisian struktur terhadap lapisan-lapisan silikat. Hasil yang didapat berupa grafik dimana posisi, bentuk dan intensitas menggambarkan pendistribusian bentonit */filler* pada komposit resin poliester. Pada grafik bentonit murni dan bentonit yang telah diolah dengan surfaktan CTAB ditunjukkan pada Gambar 4.1a dan Gambar 4.1b. Pada Gambar 4.1a, *d-spacing* (jarak antar lapisan bentonit) yang diperoleh adalah 1,142 nm dengan sudut difraksi (2θ) sebesar 7,76° dan setelah diolah dengan CTAB *d-spacing* melebar menjadi 1,571 nm dengan sudut difraksi (2θ) sebesar 5,66° (gambar 4.1b). Hal ini menunjukkan alkil ammonium CetilTrimetilAmmonium Bromida (CTAB) 0,05 mol sudah *terinterkalasi* dalam lapisan bentonit murni, sehingga memudahkan polimer resin poliester menyisip atau menyebar diantara lapisan-lapisan bentonit dan membentuk jaringan ikat silang sehingga menghasilkan komposit yang lebih kuat.

Hasil ini adalah sama seperti penelitian yang telah dilakukan oleh Usuki, dkk (1993) dan Aijun G (2003), yang menggunakan X-Rd untuk mengkarakterisasi interkalasi antara clay sebelum dan setelah diolah, dimana *d-spacing* juga mengalami peningkatan setelah adanya pengolahan.

- a. b.



Gambar 4.1a. X-RD bentonit belum diolah dan 4.1b. X-RD bentonit setelah diolah

Tabel 4.1 menunjukkan *d-spacing* komposit resin poliester – bentonit meningkat dengan pertambahan jumlah bentonit yang digunakan (1,5% sampai 5,5%), hal ini disebabkan karena jumlah surfaktan yang mengalami pertukaran kation meningkat, sedangkan *d-spacing* akan terjadi penurunan pada ukuran bentonit terbesar (100 mesh, 200 mesh dan 300 mesh) hal ini disebabkan masih terdapatnya gumpalan-gumpalan pada bentonit, sehingga sukarnya resin poliester melakukan interkalasi atau penyisipan ke dalam bentonit.

Tabel 4.1 Hasil Analisa data X-RD

Berat bentonit	d-spacing 100 mesh	d-spacing 200 mesh	d-spacing 300 mesh
1,5	1,609	1,798	1,868
2,5	1,905	1,923	1,931
3,5	1,966	2,040	2,056
4,5	3,357	3,386	3,481
5,5	3,525	3,607	3,673

Dengan berhasilnya Cetil Trimetil Ammonium Bromida (CTAB) 0,05 mol berinterkalasi ke dalam lapisan bentonit murni maka bentonit yang sebelumnya bersifat hidrofilik telah berubah menjadi bersifat hidrofobik yang menyerupai sifat yang dimiliki oleh resin poliester BQTN 157-EX. Persamaan sifat adalah sangat penting untuk menghasilkan suatu interkalasi yang baik antara bentonit sebagai pengisi (*filler*) dengan resin poliester sebagai matriknya, dimana nantinya diharapkan dapat meningkatkan sifat mekanik dan ketahanan yang lebih terhadap panas dari komposit tersebut serta dapat mengurangi biaya produksi bahan.

Analisa hasil uji tarik statis

Pada tabel 4.2 menunjukkan kekuatan tarik, regangan dan dampak yang diperoleh pada resin poliester lebih rendah dibandingkan dengan komposit, hal ini menunjukkan bahwa pengaruh bahan pengisi terhadap komposit memperlihatkan kekuatannya dan menunjukkan adanya perubahan sifat-sifat dari komposit tersebut.

Tabel 4.2 Hasil pengujian resin poliester terhadap sifat-sifat uji tarik dan uji dampak

Sifat uji tarik/dampak	Resin poliester
kekuatan tarik, (MPa)	104,92
Elongasi/regangan, (%)	13,32
Dampak/pukulan, (Joule)	0,21

Pada tabel 4.3 Kekuatan tarik dan regangan pada komposit yang mengandung bentonit 1,5% - 3,5 % berat dengan ukuran partikel 200 - 300 Mesh semakin meningkat sehingga menghasilkan kualitas yang baik pada komposit resin poliester, hal ini menunjukkan adanya interkalasi ataupun penyebaran resin poliester yang sangat baik ke dalam bentonit, dikarenakan mempunyai permukaan yang luas dari partikel yang lebih halus. Hal ini sama seperti yang didapat oleh Suprakas, dkk (2003) dimana semakin meningkat jumlah bahan pengisi /Clay maka semakin besar kekuatan tariknya.

Komposit dengan *filler* yang semakin banyak dan ukuran partikel bentonit yang terkecil mempunyai kekuatan pukul/dampak yang lebih besar dibandingkan dengan resin poliester, hal ini membuktikan bahwa adanya ikatan jaringan hidrogen yang kuat diantara gugus hidroksil pada bentonit dan gugus karboksil pada resin poliester, sehingga menghasilkan komposit yang keras, tidak mudah patah atau rapuh.

Tabel 4.3 pengaruh bentonit terhadap sifat-sifat uji tarik komposit

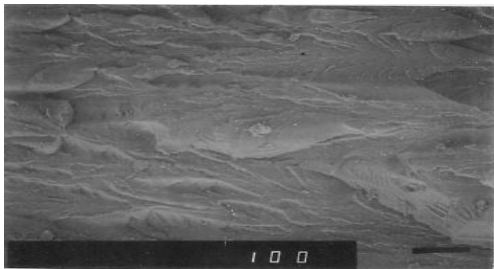
Ukuran Partikel (mesh)	(%)	uji tarik		Dampak (Joule)
		σ	Σ	
100	1,5	149,44	14,80	0,30
	2,5	166,56	16,00	0,40
	3,5	170,13	20,00	0,35
	4,5	137,77	14,80	0,75
	5,5	121,48	21,20	0,80
200	1,5	168,87	16,00	0,35
	2,5	181,55	18,40	0,40
	3,5	195,77	29,20	0,75
	4,5	145,21	16,00	0,40
	5,5	133,96	12,00	0,25

300	1,5	171,98	14,80	0,44
	2,5	172,68	13,20	0,55
	3,5	196,57	24,00	0,80
	4,5	126,10	24,00	0,45
	5,5	110,62	17,20	0,55

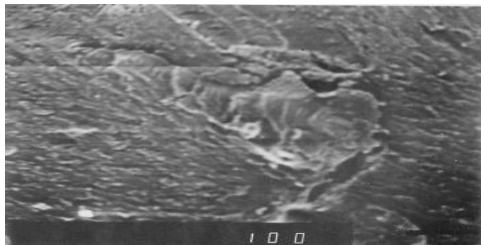
Analisis Hasil SEM

SEM membantu untuk mengetahui bentuk dan perubahan permukaan dari suatu bahan. Pada prinsipnya jika terjadi suatu perubahan pada suatu bahan dari permukaan, maka bahan tersebut telah mengalami perubahan energi. Energi tersebut dapat dipancarkan, dipantulkan dan diserap serta diubah bentuknya menjadi fungsi gelombang elektromagnetik lainnya yang dapat dibaca pada foto SEM (Zaimahwati, 2002).

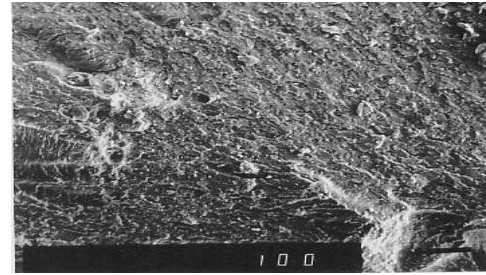
Fraktografi merupakan permukaan perpatahan yang dapat memberikan informasi tentang jenis perpatahan. Dari Gambar 4.2 dibawah ini terlihat struktur permukaan dan bentuk putus (faset) dari resin poliester akibat deformasi tarik. Hal ini tergolong dalam bentuk getas yaitu putus jenis pembelahan yang terjadi sepanjang bidang kristalogi (Suprakas,2003), sedangkan pada Gambar 4.3 sampai Gambar 4.5 semua komposit menunjukkan penyebaran yang baik dan struktur sisipan, di sebabkan karena komposit merupakan morfologi multi lapis dengan lapisan-lapisan silikat polimer dan silikat anorganik secara berselang-seling (Bharadwaj dkk, 2002).



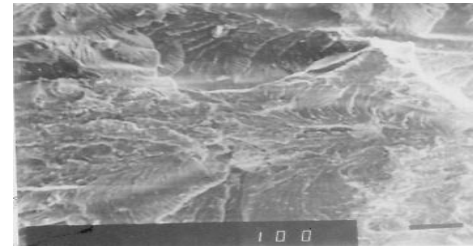
Gambar 4.2 Permukaan patah pada resin poliester



Gambar 4.3 Permukaan Patah Spesimen 1,5% Bentonit 100 Mesh



Gambar 4.4 Permukaan Patah Spesimen 2,5% Bentonit 100 Mesh



Gambar 4.5 Permukaan Patah Spesimen 3,5 % Bentonit 200 Mesh

5. Kesimpulan

Dari hasil pengamatan dan pembahasan diatas dapat diambil beberapa kesimpulan, antara lain :

1. Bentonit yang telah diolah dengan menggunakan surfaktan CTAB dan berfungsi sebagai *filler* dapat digunakan dalam pembuatan komposit resin poliester.
2. Surfaktan CTAB sangat berperan dalam mengubah sifat bentonit yang hidrofilik menjadi sifat hidrofobik yang menyerupai sifat yang dimiliki oleh polimer yang merupakan syarat penting dalam pemilihan bahan pengisi (*filler*) sebagai penguat komposit.
3. Hasil analisa dari X-RD adalah berupa grafik dimana posisi, bentuk dan intensitinya memberikan pendistribusian bentonit komposit yang bersifat *intercalated* dan *exfoliated*. Pada saat sebelum pengolahan bentonit murni memiliki d-spacing 1,142 nm dan setelah mengalami perlakuan dengan penambahan CTAB sebagai alkyl Ammonium maka d-spacing dari bentonit menjadi 1,571 nm.
4. Hasil analisa dari uji tarik statis, regangan pada saat putus dan uji impak/pukulan yang sangat baik terdapat pada jumlah bentonit 2,5% - 3,5% berat dan ukuran partikel 200 - 300 mesh.
5. Pada SEM terdapat perubahan struktur bentonit, sehingga dapat dikatakan bahwa terjadi *interaksi* resin ke dalam bentonit.

Daftar Simbol

- σ = Kekuatan tarik, MPa
 Σ = Rengangan saat putus, %
% = Jumlah Bentonit

Daftar Pustaka

- Agag, T.; Koga, T; Takeichi, T. ,” Studies on Thermal and Mechanical Properties of Polyamide Clay Nanocomposites”, *Polymer* (2001) 3399-3408
- Akane O. and Aritmisu.,” The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids”,*Materials Science and Engineering*, (1995) 109-115
- Basuki W.,” Struktur dan Sifat Mekanis Polimer”, Medan : Penerbit Intan Dirja lela press, 1996
- Basuki W.,” Polimer Komersial”, Jurusan Kimia, FMIPA-USU, Medan , 2005
- Bharadwaj, R. K.,” Structure-Property Relationship in Cross-Linked Polyester-Clay Nanocomposites”, Avery research Center, 2900 Bradley Street, Pasadena, CA 91107, USA, 2002
- Cowd, M.A.,”Kimia Polimer”, Terjemahan oleh Firman H., ITB, Bnadung, 1991
- Chen, G.; Ma, Y.; Qi, Z.,” Preparation and Morphological Study of an Exfoliated Polystyrene/Monmorillonit Nanocomposites”, *Scripta Materialia* (2001) 125-128
- Gilman, J.,” Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-Silicate (Clay) Nanocomposites”, *Applied Clay Science* (1999) 31-49
- Gopakumar, J.A.Lee.,” Influence of Clay Exfoliation on the Physical Properties of Monmorillonite/Polyethylene Composite”,*Polymer* (2002) 5483-5491
- Gorasi, G.; tortora, M.; Vittoria, V.; Pollet, E.; Lepoittevin, B.; Alexandre, M.; Dubois, P.,” Vapour barrier Properties of Polycaprolactone Monmorillonite Nanocomposites; effect of Clay Dispersion”, *Polymer* (2003) 2271-2279
- Gu, A.; Liang, G.,”Thermal Degradation Behavior and Kinetic Analysis of Epoxy/Monmorillonite Nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, (2003) 283-391
- Harjanto, S.,” Lempung, Dolomit dan Magnesit”, Publikasi Khusus Direktorat Sumber daya Mineral, Bandung.
- Hu, Y.; Song, L.; Xu, J.; Yang, L.; Chen, Z.; Fan, W.,”Synthesis of Polyurethane/Clay Intercalated Nanocomposites”, *Colloid and Polymer Science* (2001) 819-822
- Jin, H.,” Synthesis of Polybutylene Terephatale Nanocomposite by Insitu Interlayer Polymerization and Characterization of Its Fiber”,*Polymer Buletin* 51 (2003) 69-75
- Malcolm P.S.,” Kimia Polimer”, University of Hartford, West Hartford, Conn, 1989
- Ratana T.,” Reinforcement of Natural Rubber Latex by Nanosize Monmorillonite Clay”, The Pennsylvania State University, 2003
- Syahrul, H.,” Bahan Komposit Polimer”, FMIPA USU, Medan, 1998
- Schey, J.,” Introduction to Manufacturing Processes”, Departemen of Mechanical Engeneering, University of Waterloo, Ontario, (1987)
- Such, Dj, Lim YT, Park OO, “Polymer”, 2000
- Song, L.; Hu, Y.; Tang, Y.; Zhang, R.; Chen, Z.; Fan, W.,” Study on the Properties of Flame Retardant Polyurethane/Organoclay Nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability* (2005) 111-116
- Suprakas, S.,” Polimer/layered silicate nanocomposite : a review from preparation to processing”, Japan, 2003
- Tien, Y.I.; Wei, K.H., “ Hydrogen Bonding and Mechanical Properties on Segmented Monmorilonite/Poliurethane Nanocomposites of different hard Segment ratio”, *Polymer* (2001) 3213-3221
- Usuki, Y. Kojima, Kawasumi, A. okada, Y. Fukushima, YT. Kurauchi, O. Kamigaito, “Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid”, *Journal of Materials Resesarch* (1993) 1185-1189
- Wang, S.; Hu T.; Wang, Z.; Chen, Z.; Fan, W.” Preparation and Thermal Properties of ABS/ Monmorillonite Nanocomposites “Polymer Degradation and Stability (2002) 423-426
- Qutubuddin, S.” Polymer-Clay Nanocomposite: Exfoliation of Organofilic Monmorillonite Nanolayer in Polystyrene”, *Polymer* (2001)807-813
- Xiong, J.; Liu, Y.; Wang, X.” Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane/Monmorillonite Nanocomposites based on a Novel Reactive Modifier”, *Polymer Degradation and Stability* (2004) 549-555
- Yao, K.; Song, M.; Hourston, D.; Luo, D.Z,”Layered Clay Nanocomposites : Polyurethane Nanocomposite”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2002) 169-174
- Zaimahwati,” Impregnasi Kayu Kelapa Sawit dengan Larutan Polivinil Klorida Komersial”,Universitas Sumatera Utara (2002)

BLENDING AKRILONITRIL BUTADIEN STIREN DENGAN POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI UNTUK SEL BAHAN BAKAR METANOL LANGSUNG

Sri Handayani

¹ Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Indonesia,
Jl. Raya Puspiptek Serpong, Tangerang 15320
Telp. 021-7561092, E-mail: sri_anny@yahoo.com

Eniya Listiani Dewi

² Pusat Pengkajian Teknologi Material - BPPT,
Jl. M.H. Thamrin 8 Jakarta 10340

Abstrak

Pemakaian membran polimer elektrolit untuk aplikasi sel bahan bakar hidrogen sering tidak sesuai untuk aplikasi sel bahan bakar metanol langsung (Direct methanol fuel cell / DMFC). Oleh karena itu banyak dilakukan penelitian pengembangan material baru. Agar sesuai untuk aplikasi DMFC perlu perkiraan awal dengan melakukan pengukuran seperti swelling air dan metanol, konduktivitas proton dan permeabilitas metanol yang memberikan informasi sifat-sifat dari transport proton dari material. Poli eter-eter keton (PEEK) dan akrilonitril butadien stiren (ABS) merupakan polimer aromatik yang menarik karena mempunyai sifat terhadap ketahanan kimia, kestabilan mekanik dan kestabilan panas. Untuk dibentuk menjadi polimer elektrolit PEEK perlu diberikan gugus sulfonat melalui proses sulfonasi menggunakan asam sulfat pekat. Tujuan blending ABS dengan PEEK yang sudah tersulfonasi (SPEEK) adalah menurunkan permeabilitas metanol. Hasil percobaan menunjukkan bahwa perbandingan blending ABS dengan SPEEK pada 0.5/9.5 (w/w) menghasilkan membran dengan konduktivitas proton 0,016 S/cm, permeabilitas metanol $8.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (mengalami penurunan 8 x untuk permeabilitas metanol jika dibandingkan tanpa blending ABS), swelling air 20% dan swelling metanol 7%.

Kata Kunci : membran elektrolit, akrilonitril butadien- stiren, polieter-eterketon –tersulfonasi, blending polimer

Abstract

Application of polymer electrolyte membrane for hydrogen fuel cell are frequently not suitable for direct methanol fuel cell (DMFC). Therefore, many researches are developed new materials. In order to select for DMFC applications are needed initial prediction with conducted analysis such as water and methanol swelling, proton conductivity and methanol permeability which are gives information about properties of proton transport of material. Polyether-ether ketone (PEEK) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) is aromatics polymer which are interested mechanic and thermal stability. To form electrolyte polymer PEEK have to give sulfonic acid group by sulfonation used concentrate sulfuric acid. Aim of blending sulfonated polyether-ether ketone (SPEEK) with ABS is decreasing methanol permeability. Experiment result showed that blending ratio SPEEK with ABS 95/5 (%w/w) produces membrane with proton conductivity 0.016 S/cm, methanol permeability $8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, water swelling 20% dan methanol swelling 7%.

Keywords : electrolyte membrane, acrylonitrile butadiene styrene, sulfonated polyether-ether ketone, polymer blending

1. Pendahuluan

Solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC) merupakan salah satu jenis sel bahan bakar yang merupakan sumber energi alternatif pengganti bahan bakar fosil. SPEFC dibagi dua; jika umpan bahan bakarnya gas hidrogen biasa disebut *proton exchange membran fuel cell* (PEMFC) sedangkan jika bahan bakar metanol disebut sel bahan bakar metanol langsung atau *direct methanol fuel cell* (DMFC).

Salah satu komponen yang penting dalam SPEFC adalah membran. Membran berfungsi sebagai sarana transportasi ion hidrogen (H^+) yang dihasilkan dari reaksi oksidasi di anoda, dan juga sebagai pembatas antara kedua elektroda tersebut.

Saat ini membran yang banyak digunakan untuk aplikasi SPEFC adalah membran elektrolit komersial Nafion[®] yang terbuat dari fluoro polimer dengan menambahkan rantai cabang yang mengandung gugus sulfonat. Kemampuan Nafion[®] sebagai penghantar proton sudah cukup baik dengan konduktivitas proton 0,082 S/cm [1]. Pemakaian Nafion[®] untuk aplikasi PEMFC sudah sangat baik, tetapi jika diaplikasikan pada DMFC akan mengalami penurunan kinerja *fuel cell* (FC) karena terjadinya *methanol cross-over*. Permeasi metanol ini dapat menyebabkan hilangnya sebagian kecil bahan bakar yang digunakan dan menyebabkan laju reaksi di katoda menjadi lambat yang berarti menurunkan kinerja voltase sel secara keseluruhan. Oleh sebab itu karakteristik utama pada membran elektrolit untuk aplikasi DMFC adalah konduktivitas proton yang besar dan permeabilitas metanol sekecil mungkin.

Kekurangan dari Nafion[®] untuk aplikasi DMFC selain permeabilitas metanol yang besar, juga harganya yang mahal sehingga penggunaan bahan ini menjadi kendala dalam mengkomersialkan DMFC. Dalam rangka mengurangi permeasi metanol melalui membran, salah satu alternatifnya adalah pengembangan material baru diantaranya adalah polimer aromatik. Beberapa hasil penelitian membran elektrolit alternatif yang telah dikembangkan pada berbagai polimer/ kopolimer yaitu : *polystyrene* [2], *poly(arylene ether sulfone)* [3], *polysulfone* [4], *poly benzimidazole* [5], *polyether-etherketone* [6,7]. Salah satu polimer yang menarik perhatian untuk aplikasi DMFC adalah *polyether-etherketone* (PEEK). Polimer ini mempunyai karakteristik yang dapat tahan dalam lingkungan (kondisi) DMFC, selain itu polimer ini cukup mudah dan sederhana dalam proses sulfonasi yaitu menggunakan asam sulfat pekat [7-9].

Membran komposit organik-organik dapat juga dikembangkan sebagai *polymer blend*. *Polymer blend* yang telah dikembangkan antara lain *polysulfone* tersulfonasi/*poly benzimidazole* [10], *polyether-etherketone* tersulfonasi/*poly benzimidazole* [10,11], *polysulfone* tersulfonasi/*polyether sulfone* [12], *polysulfone* tersulfonasi/*polyether sulfone* [12] dan lain-lain. Hasil dari *polymer blend* adalah menurunkan sifat permeabilitas metanol membran.

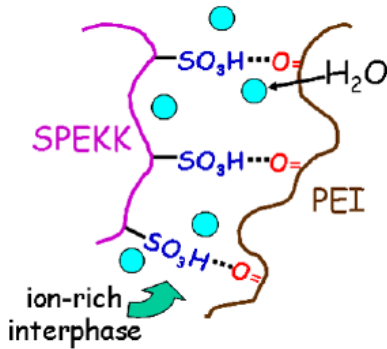
Polimer blend yang telah kami kembangkan adalah *polyether-etherketone* tersulfonasi dengan *polysulfone* pada variasi 90/10-50/50 [13]. Penambahan atau pemakaian Polisulfon berfungsi sebagai penahan metanol *cross over*. Walaupun permeabilitas metanol yang dihasilkan rendah tetapi konduktivitas proton juga turun drastis. Berdasarkan hal tersebut dicoba pembuatan polimer blend antara *polyether-etherketone* yang tersulfonasi dengan *acrylonitril butadien styrene* (ABS). Polimer ABS mempunyai sifat tahan terhadap zat kimia dan merupakan produksi dalam negeri sehingga harganya lebih murah. Diharapkan hasil penelitian ini akan menghasilkan membran elektrolit yang mempunyai sifat permeabilitas metanol rendah dan konduktivitas proton yang tetap tinggi. Karakteristik yang diukur yaitu konduktivitas proton, permeabilitas metanol, *swelling* metanol dan *swelling* air.

2. Teori Dasar

Penelitian *membrane blend* yang dilakukan oleh Hasiotis [11], Manea [12] dan Weiss [14], bermaksud untuk menurunkan permeabilitas metanol dan menjaga konduktivitas proton tidak turun (tetap).

Mekanisme (ilustrasi) *membrane blend polyetherketoneketone* tersulfonasi/*polyether imide* (sPEKK/PEI) dapat dijelaskan sebagai berikut [13]:

” Hipotesa morfologi *blend* dengan kinerja PEM adalah dengan mengembangkan jalur konduksi proton sepanjang antarmuka dalam polimer duafasa oleh interaksi asam (sPEKK) dengan basa (PEI), yang menghasilkan daerah antarmuka (Gambar 1). Daerah antar muka ini diharapkan memberikan ruangan konduksi transport proton yang baik, sementara komponen-komponen dari campuran (*blend*) mungkin juga dipilih untuk menjaga sifat-sifat lain yang diperlukan seperti penurunan permeabilitas metanol, stabilitas panas pada suhu tinggi dan kekuatan mekanik.



Gambar 1. Skema antarfasa dalam campuran SPEKK/PEI [13]

Parameter kunci dari membran elektrolit untuk aplikasi DMFC adalah konduktivitas proton dan permeabilitas metanol. Karakteristik yang diharapkan adalah konduktivitas proton yang tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah. Namun dari sifat umum (kehidrofilikan) membran elektrolit yaitu konduktivitas proton yang tinggi biasanya diikuti dengan permeabilitas metanol yang tinggi pula. Oleh sebab itu ada parameter lain untuk DMFC adalah selektivitas. Selektivitas membran elektrolit untuk DMFC adalah rasio antara konduktivitas proton dengan permeabilitas metanol. Semakin besar selektivitas maka membran elektrolit semakin baik untuk aplikasi DMFC.

3. Metodologi

3.1. Bahan

Polyether-ether ketone (PEEK) yang digunakan adalah PEEK-450-P, Victrex. *Acrylonitrile butadiene styrene* (ABS) produksi PT. Risdjaj Brasali, Cilegon. Asam sulfat pekat (Merck, 95-98%). *n-methyl-2-pyrrolidone* (Aldrich).

3.2. Pembuatan membran elektrolit

• Proses sulfonasi membran elektrolit

Proses sulfonasi poli-eter eter keton yaitu mereaksikan poli-eter eter keton (PEEK) dengan asam sulfat pekat (96-98%) pada perbandingan 1:20 (w/v). Pemakaian asam sulfat (berlebih) berfungsi sebagai zat pensulfonasi dan pelarut polimer. Untuk mendapatkan reaksi yang sempurna, PEEK dengan asam sulfat diaduk secara kuat. Suhu sulfonasi yang digunakan adalah 50 °C pada waktu 3 jam. Reaksi sulfonasi dapat dihentikan dengan proses presipitasi yaitu dengan cara memasukkan larutan polimer kedalam air es (guna mengembalikan larutan polimer kebentuk padat (endapan sPEEK). Kelebihan asam pada endapan sPEEK dapat dicuci dengan air berulang kali hingga pH netral (6-7). Polimer sPEEK dikeringkan pada oven

hingga berat tetap, kurang lebih selama 48 jam, suhu 60°C.

• Preparasi blending membran elektrolit

Pembuatan membran dengan metode inversi fasa, yaitu PEEK yang telah tersulfonasi (sPEEK) dicampur dengan ABS (perbandingan = 100:0, 95:5, 90:10, 85:15) dilarutkan dalam *n-methyl-2-pyrrolidone* 20 % berat sambil diaduk hingga larut selama 6 jam, diultrasonik selama 30 menit kemudian didiamkan semalaman. Setelah itu, pencetakan membran dengan ketebalan awal 800 µm pada pelat gelas, kemudian dikeringkan dengan oven. Tebal membran yang dihasilkan sekitar 80-100µm.

3.3. Karakteristik Membran Elektrolit

• Swelling air dan metanol pada membran

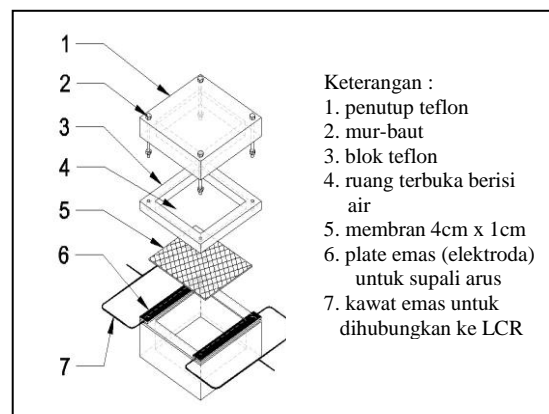
Sampel membran dikeringkan dalam oven sehingga didapat berat kering membran (w_{kering}). Sampel membran kering direndam dalam air (untuk *swelling* air) atau dalam metanol 1 M (untuk *swelling* metanol) selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah air dihilangkan dari sampel (diseka dengan tissue) kemudian ditimbang dan didapatkan berat basah membran (w_{basah}).

Swelling air atau metanol pada membran dihitung menggunakan persamaan (1) :

$$swelling = \frac{w_{basah} - w_{kering}}{w_{kering}} \times 100\% \quad (1)$$

• Konduktivitas proton

Konduktivitas proton ditentukan menggunakan LCR-meter (impedance, capacitance, resistance) (HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER). Frekuensi yang digunakan pada penelitian ini adalah 1 kHz sampai 1 MHz dengan tegangan 20 mV. Pengukuran konduktivitas dilakukan pada kondisi terhidrasi (basah) pada suhu 25°C. Skema sel konduktivitas dapat dilihat pada Gambar 2.



Keterangan :
1. penutup teflon
2. mur-baut
3. blok teflon
4. ruang terbuka berisi air
5. membran 4cm x 1cm
6. plate emas (elektroda) untuk suplai arus
7. kawat emas untuk dihubungkan ke LCR

Gambar 2. Sel konduktivitas [14]

Nilai konduktivitas proton dapat dihitung melalui persamaan (2)

$$\sigma = G \times \frac{l}{A} \quad (2)$$

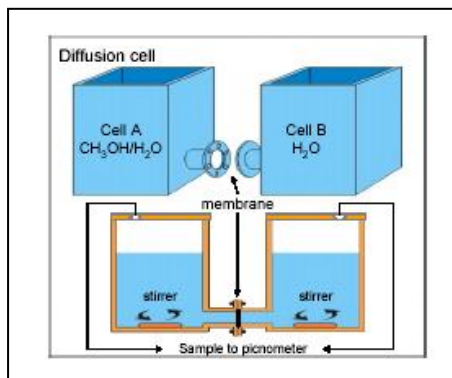
Keterangan :

- σ = konduktivitas proton, S/cm atau $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- l = jarak antar elektroda, cm
- G = konduktansi, S
- A = luas penampang bahan ($w \times d$), cm^2
- w = lebar membran, cm
- d = tebal membran, cm

Uji permeabilitas metanol menggunakan sel difusi (Gambar 3), dilakukan dengan memasukkan sampel membran yang kering kedalam tempatnya diantara 2 kolom (A dan B). Metanol 2 M dimasukkan ke kolom A dan air ke kolom B. Metanol dan air distirer selama 6 jam. Larutan dikolom B dihitung densitasnya setiap jam, dari $t = 0$ sampai $t = 6$ jam. Persamaan untuk menghitung permeabilitas metanol [15] adalah sebagai berikut:

$$DK = \frac{C_B}{C_A} \frac{V_B \cdot l}{(t - t_0)A} \quad (3)$$

DK adalah permeabilitas metanol, cm^2/s . C_B adalah konsentrasi metanol pada kolom B pada $t=6$ jam (mol/cm^3). V_B adalah volume larutan pada kolom B (cm^3). l adalah tebal membran (cm). t adalah waktu operasi (detik). A adalah luas membran (cm^2). C_A adalah konsentrasi metanol pada kolom A pada $t=0$ (mol/cm^3)

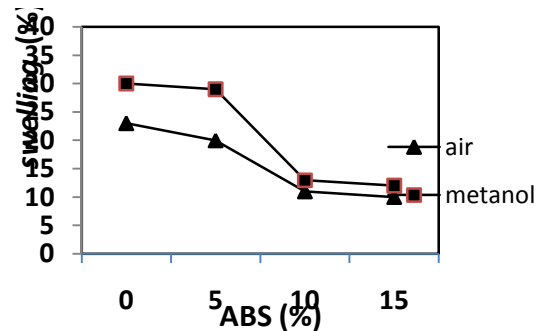


Gambar 3. Uji permeabilitas metanol

Selektivitas membran elektrolit dihitung dengan membagi konduktivitas proton dengan permeabilitas methanol.

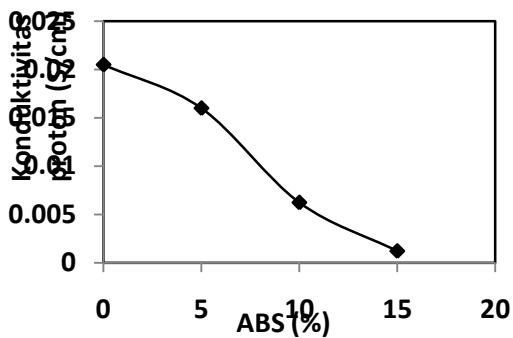
4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh komposisi ABS/sPEEK terhadap *swelling* air dan metanol dapat dilihat pada Gambar 4. Komposisi ABS (dari sPEEK) yang semakin kecil berarti kandungan gugus sulfonat dari membran semakin besar, menyebabkan membran bersifat hidrofilik (mudah menyerap air). Jika ABS semakin besar kehidrofilikan membran menjadi berkurang. Semakin rendah komposisi ABS maka semakin tinggi *swelling* air, pengaruh tersebut juga sama terhadap *swelling* metanol. Penambahan ABS yang bersifat hidrofobik menyebabkan menurunnya *swelling* air maupun *swelling* metanol. Penurunan *swelling* metanol akan menyebabkan menurunnya permeabilitas metanol (Gambar 6). Sedangkan menurunnya *swelling* air maka media transport untuk proton jadi berkurang sehingga dapat menyebabkan menurunnya konduktivitas proton (Gambar 5) .



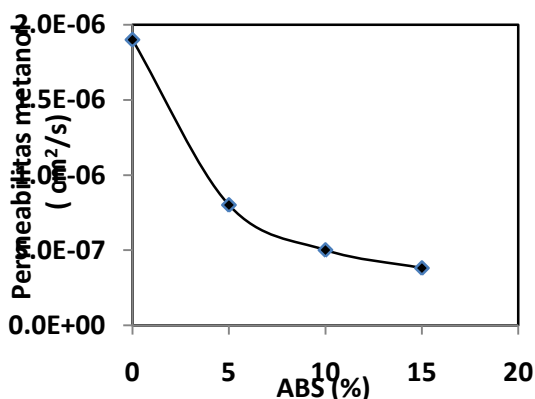
Gambar 4. Pengaruh komposisi ABS dari blending sPEEK terhadap *swelling* air dan metanol

Pengaruh komposisi ABS/sPEEK terhadap konduktivitas proton dapat dilihat pada Gambar 5. Pada komposisi ABS 0% atau sPEEK 100%, konduktivitas proton adalah 0,02 S/cm, sedangkan setelah penambahan ABS 5% sudah menurunkan konduktivitas proton menjadi 0,016 S/cm. Tetapi penambahan ABS dari 10% hingga 15% ternyata konduktivitas proton menurun drastis menjadi 0,006 dan 0,001 S/cm. Hal ini dimungkinkan karena struktur polimer ABS yang bersifat hidrofobik dan kaku sehingga transport proton Bergeraknya lebih lambat yang mengakibatkan konduktivitas proton menurun.



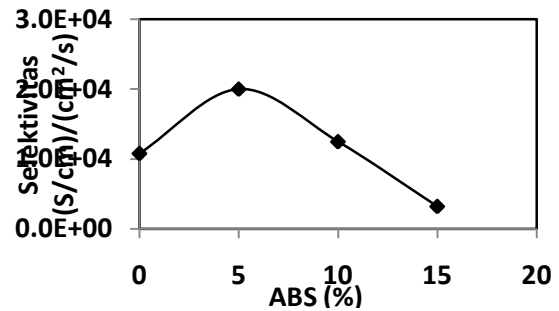
Gambar 5. Pengaruh komposisi ABS dari blending sPEEK terhadap konduktivitas proton

Pengaruh komposisi ABS/sPEEK terhadap permeabilitas metanol dapat dilihat pada Gambar 6. Semakin rendah komposisi ABS yang ditambahkan maka permeabilitas metanol semakin besar. Ternyata penambahan ABS 5% saja dapat menurunkan permeabilitas metanol dari $1,9 \times 10^{-6}$ menjadi 8×10^{-7} cm^2/s . Hal tersebut disebabkan oleh ABS yang bersifat hidrofobik dapat menahan metanol yang bersifat hidrofilik. Selain itu rantai dasar aromatis dari ABS bersifat kaku menyebabkan perpindahan metanol menjadi lebih kecil. Hasil penelitian ini hampir serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Manea [12] dan Weis [14]. Permeabilitas metanol berhubungan dengan *methanol crossover* yang biasa terjadi dalam DMFC, jika *methanol crossover* dapat dikurangi maka diharapkan akan menaikkan kinerja bagi DMFC



Gambar 6. Pengaruh komposisi ABS dari blending sPEEK terhadap permeabilitas metanol

Pengaruh komposisi ABS dari blending sPEEK terhadap selektivitas membran dapat dilihat pada Gambar 7. Pada ABS 5%, selektivitas membran paling tinggi. Sedangkan selektivitas sPEEK atau ABS 0% lebih rendah dibanding dengan selektivitas membran ABS/sPEEK (5/95%). Hal ini menunjukkan bahwa membran ABS/sPEEK (5/95%) peluang yang besar untuk dapat diaplikasikan pada DMFC.



Gambar 7. Pengaruh komposisi ABS dari blending sPEEK terhadap selektivitas

5. Kesimpulan

Blending ABS/sPEEK dengan variasi 0/100, 5/95, 10/90 dan 15/85 (%) telah disintesis dan dikarakterisasi. Semakin rendah komposisi ABS yang ditambahkan pada sPEEK maka konduktivitas proton semakin besar dan permeabilitas metanol semakin rendah. Nilai selektivitas membran elektrolit yang tertinggi terdapat pada ABS/sPEEK 5/95 %. Pada perbandingan tersebut konduktivitas proton membran sudah memenuhi syarat untuk pemakaian aplikasi DMFC ($\geq 0,01$ S/cm).

Daftar Pustaka

- [1] Informasi Produk Dupont
- [2] Caretta, N., Tricoli, V. dan Picchioni V., (2000), "Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation", *Journal of Membrane Science*, 166, hal. 189-197.
- [3] Nolte, R. dan Ledjeff, K., (1993), "Partially Sulfonated poly(arylene ether sulfone) a Versatile Proton Conducting Membrane Material for Modern Energy Conversation Technologies", *Journal of Membrane Science*, 83, hal. 211-220.
- [4] Genova, D.P. dan Baradie, B., (2001), "Ionomeric Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) : Sulfonated Polysulfone Associated with Phosphoantimonic Acid", *Journal of Membrane Science*, 185, hal. 59-71.

- [5] Baird, D.G., (2004), "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell : Opportunities for Polymers and Composite", *Plastic Engineering*.
- [6] Manea, C. dan Mulder, M., (2002), "New Polymeric Electrolyte Membranes Based on Proton Donor-Proton Acceptor Properties for Direct Methanol Fuel Cells", *Desalination*, 147, hal. 179-182.
- [7] Mikhailenko, S.D., Zaidi, S.M.J. dan Kaliaguine, S., (2001), "Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes", *Catalysis Today*, 67, hal. 225-236.
- [8] Li L., Jun Zhang dan Yuxin Wang, (2003), "Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cells", *Journal Membrane Science*, 226, hal. 159-167.
- [9] Handayani S., Dewi E.L., Widodo W.P. dan Roekmijati W. S., (2007), "Sintesis dan Karakterisasi Membran Elektrolit Polieter-eter Keton Tersulfonasi", *Indoneisa Journal of Material Science*, (Vol. 8), No. 2, hal. 129-133.
- [10] Kerres, J.A., (2001), "Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells", *Journal of Membrane Science*, 185, hal. 3-27.
- [11] Hasiotis, C., Deimede, V. dan Kontoyannis, C., (2001), "New Polymer Electrolytes based on Blends Sulfonated Polysulfone with Polybenzimidazole", *Electrochimica Acta*, 46, hal. 2410-2406.
- [12] Manea, C. dan Mulder, M., (2002), "Characterization of Polymer Blends of Polyethersulfone/sulfonated Polysulfone and Polyethersulfone/Sulfonated Polyetheretherketone for Direct Methanol Fuel Cell Applications", *Journal of Membrane Science*, 206, hal. 443-453.
- [13] Handayani S., Eniya L. D., Widodo W. P. dan Roekmijati W. S., (2007), "Blending Polisulfon dengan Polieter-eter Keton Tersulfonasi untuk Sel Bahan Bakar Metanol Langsung", *Jurnal Teknologi*, (XXI) No.2, hal. 158-164.
- [14] Weiss, R.A. dan Shaw, M.T., (2004), "Polymer Blend Proton Exchange Membranes", DOE Hydrogen Program, hal. 357-361.
- [15] Zhou, J., Weston, E., Chelkova, A., Michel, Hofmann, C.M. dan Ambler, (2003), "Performance Comparison of Low-Temperature Direct Alcohol Fuel Cells with Different Anode Catalysts", *Electrochimica Acta*, 48, hal. 2173-2180.

CERAMIC ARMOR WILL BE REPLACED BY COMPOSITE ARMOR VERY SOON

SOEYATNO

Program Studi Teknik Kimia – Teknologi Keramik
Fakultas Teknik Universitas Muhammadiyah Jakarta
Jl. Cempaka Putih Tengah No. 27 Jakarta Pusat

ABSTRACT

Ceramic armor have been exist for more than 30 years. They replaced metal armor which is much higher weight.

One of the biggest producer of ceramic armor is Bittosi in Spain. It is secret or confidential product, so there are no open promotion at all. Ceramic armor is not the main products of Bitossi, but side product. Their main products are alubit liming and balls for ceramic industry, paint and pharmacy.

Their ceramic armor product have been used by many countries in Europe and NATO. Actually, ceramic armor is still too heavy for the soldier since its weight is approximately 8,6 kg depending on its size and still too rigid. Therefore, people still looking for more convenience product which is resist to shooting, flexible or not rigid and lighter.

The answer is composite product which is developed by De Staat Mijn-DSM Research Campus Geleen of the Netherlands, which specialized in polymer research. They have proved very successfully by shooting, flexible or not rigid and its weight only about one third to ceramic armor. That is a composite product from PE (Poly Ethylene) reinforced by carbon fibers. The composite armor consist of 20 layers of PE sheet reinforced by carbon fibers with the thickness of 0.15 mm each sheet. Since this product is far better compared to ceramic armor, therefore composite armor will replace ceramic armor very soon. It is only a matter of time.

Keywords: ceramic armor – heavy – replaced – composite

ABSTRAK

Rompi tahan peluru keramik sudah ada lebih dari 30 tahun, menggantikan rompi tahan peluru besi yang jauh lebih berat.

Salah satu pembuat rompi tahan peluru keramik terbesar adalah Bitossi dari Spanyol. Ini termasuk perlengkapan militer, jadi tidak dipromosikan secara terbuka. Rompi tahan peluru keramik bukan merupakan hasil produksi utama Bitossi, melainkan hasil sampingan. Produksi utamanya adalah bata dan bola alubit untuk industri keramik, cat dan farmasi.

Rompi tahan peluru keramik produksinya telah digunakan oleh banyak negara Eropa dan NATO. Sebenarnya, rompi tahan peluru keramik masih terlalu berat untuk serdadu karena beratnya masih sekitar 8,6 kg, tergantung ukuran dan masih terlalu kaku. Oleh karena itu, masih dicari yang lebih baik, tahan peluru, fleksibel, tidak kaku dan ringan.

Jawabannya adalah rompi tahan peluru komposit yang dikembangkan oleh De Staat Mijn – DSM Kampus Riset Geleen di negeri Belanda, yang spesialisasi riset polimer. Telah dibuktikan dengan sangat berhasil pada uji tembak, fleksibel dan tidak kaku, dan beratnya hanya sepertiga rompi tahan peluru keramik. Produk itu adalah komposit dari PE (Poly Ethylene) yang diperkuat dengan fiber karbon. Rompi tahan peluru komposit terdiri dari 20 lembar plastik PE 0,15 mm.

Mengingat produk komposit ini jauh lebih baik dibanding rompi tahan peluru keramik, maka rompi tahan peluru komposit akan segera menggantikan keramik segera. Ini hanya masalah waktu saja.

Kata Kunci: keramik armor – berat – digantikan – komposit

1. CERAMIC ARMOR

Alubit is a ceramic material which has excellent technical specification. Very hard, strong, not brittle and having very high tensile strength, bending strength, impact strength and compressive strength. Therefore, alubit mozaic have been proven resist to shooting. That is why alubit is used for the construction of ceramic armor.

2. ALUBIT & BITOSSİ

Alubit is a brand name for high alumina ceramic product produced by Bitossi. Bitossi is a ceramic company in Spain which produce lining and balls for grinding of ceramic body, glaze, paint and others. Alubit mozaic for ceramic armor is only their side product. Their main product are alubit lining and balls. They produce thousands tons per year and sold to ceramic and paint industry all over the world. Alubit is a leading product in the market due to their quality and availability. Have been in the market since more than 30 years ago.

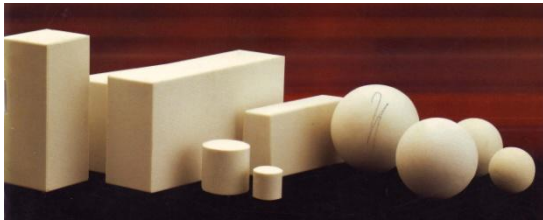


Fig. 01
 Alubit and Bitossi Product

3. BITOSSİ & COLLOROBİİA

Bitossi is a member of Collorobbia Group, a big ceramic company in Italy. They produce glaze, frite and colour pigment. Their product is used by ceramic company all over the world. Bitossi specialize produce only alubit lining, balls and their side product alubit mozaic for ceramic armor.

4. ALUBİT BODİ COMPOSITION

Body composition of alubit are as follows:
 97% alumina
 3% kaolin or white burning clay
 Before pressing the body powder was added a small quantity of CMC or Arabic gom as binder.

5. BODİ GRİNDİNG

Alumina, clay and water to be ground in a ball mill using alubit lining and balls. Grinding is done very fine. The parameter is finer than 2 micron above 90%. The grain size fineness is determined by SEDİGRAPH laboratory equipment. It is very long grinding time to reach the necessary fineness. Such fineness is needed to reduce the firing temperature.

6. POWDER PREPARATION

The slip body is changed to powder by spray dryer. Since the body powder is very poor in plasticity due to small quantity of clay only, CMC or Arabic gom should be added in small quantity. The powder is ready to be pressed.

7. FORMİNG

Alubit lining since their shape is trapezoidal, therefore can be pressed normal, but for alubit balls we should do different way. Forming is done isostatic pressing. Using double rubber mould and hydraulic oil, the isostatic pressing is done. So, all part of the alubit balls having the same strength. Ceramic armor consist of many of alubit mozaic to be combined. The forming of alubit mozaic is by normal pressing two fine hole in each side is made.

8. FIRİNG

Firing of the products is done in small tunnel kiln by using saggarr. The firing cycle is very exceptional. Most of the firing curve is used for soaking time. Total firing cycle is 60 hours.

- Pre-heating* 10 h
- Soaking time* 40 h
- Cooling* 10 h

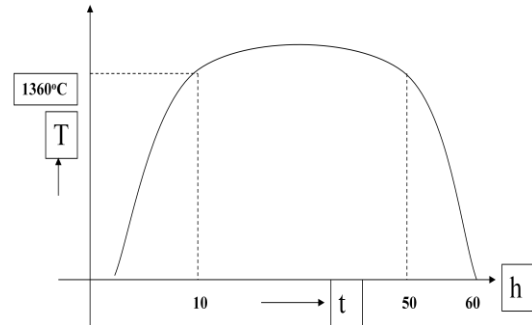


Fig. 02
 Firing Cycle

9. TECHNICAL SPESİFICATION

The technical spesification of alubit product including the ceramic armor are as follows:

<u>Technical Spec.</u>	<u>Units</u>	<u>Alubit Product/ Ceramic Armor</u>
1. Al ₂ O ₃ content	%	97
2. Spesific gravity	gr/cm ³	3,7
3. Porosity	%	0
4. Hardness Moh's	-	9
	Rockwell	R45N
5. Compressive strength	kp/cm ²	22,000
6. Bending strenght	kp/cm ²	3,400
7. Elasticity modulus	kp/cm ²	2.8 x 10 ⁶

8. Impact strength	kpcm/cm ²	8
9. Colour	-	white

10. CONSTRUCTION OF CERAMIC ARMOR

Ceramic armor is constructed by many alubit mozaic, connected by metallic wire. The size of alubit mozaic are 38 x 38 x 4 mm. Covered by textile and sewn. The armor should suit to the body of the soldier. Therefore, there are some sizes depend on the body. Ceramic armor normally use as a jacket, outside the cloth of the soldier. Ceramic armor only protect the main body of the soldier. The ceramic armor weight about 8.6 kg depend on its size.

11. WHY CERAMIC ARMOR SHOULD BE CHANGED?

Ceramic armor should be changed because of the following reason:

1. Too heavy: *making the soldier not convenient.*
2. Too rigid: *making the soldier not so flexible in movement.*
3. Only cover the main body: *only protect part of the soldier body.*

12. COMPOSITE ARMOR

Composite armor consist of several layer of very thin composite sheet with total thickness about 3 mm. Composite sheets are polyethylene reinforced carbon fibres in thin sheet form. Composite CRPE is strong and good material, but flexible and not rigid. Composite armor is strong, light and not rigid (flexible), so more convenient for the soldier. The composite armor is developed by DSM Research Campus Geleen of the Netherlands. Have been tested – shooting test – with good result and only 2.9 kgs weight.

13. COMPOSITE CRPE

Composite CRPE (Carbon fibres Reinforced Poly-Ethylene) consist of carbon fibres as reinforcement and polyethylene as matrix or bonding material. This material has very good mechanical strength, bending strength, tensile strength and impact strength. Can be produced in a very thin sheet 0.15 mm (150 micron), but have good strength and flexible (not rigid).

14. DSM RESEARCH CAMPUS GELEEN

DSM Research Campus Geleen in Netherlands former is a State Coal Mine. After the coal mine closed the activity move to polymer research campus. The progress of the research campus is very fast and so advance. Thanks to the finding of

the micro laboratory equipment, which drive the research progress very fast.

The micro laboratory equipment can be used for testing with only 5-15 grams raw material. There are 4 micro laboratory equipments: micro extruder, micro injection molders, micro cast – film device and micro fibre spinning. DSM Research Campus Geleen invented the composite armor. Have been tested and proven with a good result.

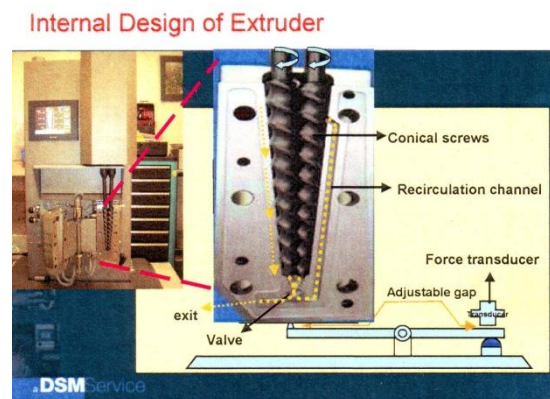


Fig. 03
 Micro-extruder

15. TECHNICAL SPESIFICATION

The composite armor is made of Carbon fibres Reinforced Poly-Ethylene (CRPE). This CRPE has very good mechanical strength as follows:

Specific gravity	kg/cm ³	1.76
Flexural	lbf/in ²	218,200
Tensile modulus	lbf/in ²	21 x 10 ⁶
Compressive strength	lbf/in ²	143,900
Compressive modulus	lbf/in ²	26 x 10 ⁶

16. DSM PRODUCT DEVELOPMENT

DSM Research Campus Geleen develop the carbon fibres composite for the usage in aircraft, aerospace and automotive. Other product is imitation grass.

17. THE CONSTRUCTION OF COMPOSITE ARMOR

Composite armor consists of 20 layers CRPE with 0.150 mm thick. The layers are combine by heat in many points or lines. Then cut to become an armor design. There are some advantage using composite armor.

1. Very light only 2.9 kgs or about one third of ceramic armor weight.
 2. Flexible and not rigid like ceramic armor.
 3. Can be used either outside the cloth of the soldier or inside.
 4. Because very light can protect lower part of the body as short pants.
- More convenience to be used.

18. COMPARISON BETWEEN CERAMIC ARMOR AND COMPOSITE ARMOR

		Ceramic Armor	Composite Armor
1	Basic material used	Ceramic	Composite CRPE
2	s.g in gr/cm ³	3.70	1.76
3	Hardness Mohs scale Rockwell	9 78	- -
4	Rigid/flexible	Rigid	Flexible
5	Weight, kgs	8.6	2.9
6	Thickness, mm	4	3
7	Protection	Main body only	Main body and lower body (short pants)
8	Usage	Outside cloth	Outside or inside
9	Convenient	Less convenient	More convenient
10	Strength	Strong enough	Strong enough
11	Shooting test result	Good	Good

19. CONCLUSION

Since there are many advantage of composite armor compared to ceramic armor, therefore composite CRPE armor will be the future armor. Strong, light, more convenient and can protect more part of the body. Ceramic armor will be no longer in the market and will be replaced by composite armor very soon. It is only a matter of time.

>>> Thank You <<<

References:

1. Anil Kumar, Kantosh K. Gupta. *Fundamentals of Polymer Science and Engineering*. Tata Mc Graw Hill Publishing Co, Ltd, New Delhi.
2. Balta P And Balta E. *Physical Chemistry of the Vitreous State*. Abacus Press, Tunbridge, Kent, England.
3. Bitossi Leaflets, *Alubit Products*.
4. Davidge R.W. *Mechanical Behaviour of Ceramics*. Solid State Science. Cambridge University Press.
5. Factory Visit In Bitossi Factory, Spain, 1996.
6. Felix Singer, Dr. Ing, Dr. Phil, M.I. Chen E, F.I. Ceram And Sonja S. Singer, MA, BSc.
7. Gill R.M. BSc, Phd, C. Eng, ARIC, A.M. Inst. F, F.I.Ceram. *Carbon Fibers In Composite Materials*. London Illiffe Books
8. Hayne Palmour III, R.F. Davis And T.M. Hare. *Processing of Crystalline Ceramics*.
9. James S. Reed. *Principles of Ceramic Processing*. John Wiley & Son, New York.
10. Lombi, Ir. Dr And Tiesnitsch, Johon, Ir. Dr. *Paper Presentation on April 2006* in DSM Research Campus Geleen, The Netherlands.
11. Rutten, H.J.J., Ir, MBA, *Paper for Presentation*, April 2006. DSM Research Campus Geleen, The Netherlands.
12. Sacmi, Italy. *From Technology Through Machinery To Kilns*.
13. Training in DSM Polymer Research Campus, Geleen of The Netherlands, on April 2006.
14. Vincenzini, P. *Energy and Ceramic Ics*, Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam – Oxford – New York.

IDENTIFIKASI STEROID TERIPANG PASIR (*Holothuria scabra*) INDONESIA

Steroids Identified from Indonesian sea cucumber *Holothuria scabra*

Sarifah Nurjanah^{a,*}, E Gumbira-Sa'id^b, Khaswar Syamsu^b
Suprihatin^b, Ety Riani^c dan Muhammad Hanafi^d

^aFakultas Teknologi Industri Pertanian, Universitas Padjadjaran Bandung

^bDepartemen Teknologi Industri Pertanian, Institut Pertanian Bogor

^cDepartemen Ilmu Pengelolaan Sumberdaya Alam dan Lingkungan, Institut Pertanian Bogor

^dPusat Penelitian Kimia, Puspiptek LIPI, Serpong

*Corresponding author. Email : sarifahnurjanah@yahoo.com

ABSTRACT

The study aimed to examine the steroid of Indonesian sea cucumber *Holothuria scabra*. Steroids were extracted using ethanol and diethyl ether. LC-MS was utilized to find out their molecular weight and their structure elucidated by ¹H NMR and ¹³C NMR. Four dominant steroids were founded in sea cucumber *Holothuria scabra*. The steroids contained 24-ethylidenecholest-25-en-ol, lanost-9(11)-en-3-ol, 28-O-(4-O-Methyl-D-xylopyranoside) and 24-O-[2,4-Di-O-methyl-D-xylopyranosyl-(12)-D-xylofuranoside].

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji steroid yang terdapat pada teripang pasir *Holothuria scabra* yang berasal dari Indonesia. Steroid diekstrak dengan menggunakan etanol dan dietil eter. Penentuan bobot molekul menggunakan LC-MS, sedangkan penentuan struktur molekul dilakukan dengan menggunakan ¹H NMR and ¹³C NMR. Hasil penelitian menunjukkan terdapat empat steroid yang dominant pada *Holothuria scabra*. Senyawa steroid yang teridentifikasi adalah 24-ethylidenecholest-25-en-ol, lanost-9(11)-en-3-ol, 28-O-(4-O-Methyl-D-xylopyranoside) and 24-O-[2,4-Di-O-methyl-D-xylopyranosyl-(12)-D-xylofuranoside].

PENDAHULUAN

Steroid teripang termasuk di dalamnya saponin, sterol bebas dan sterol yang berikatan (triterpen glukosida) [1], mempunyai banyak kegunaan bagi kesehatan. Beberapa hasil penelitian membuktikan bahwa senyawa tersebut pada

teripang mempunyai aktifitas antitoksik [2], antibakteri pada teripang *Cucumaria frondosa* [3], antijamur pada teripang *Psolus patagonicus* [4], anti tumor dan mempunyai aktivitas anti inflamasi [5].

Menurut Stonik et al [6], senyawa steroid pada teripang kelas Holothurioidea belum banyak diteliti. Saat ini baru sekitar

20 dari lebih kurang 1200 jenis steroid yang terisolasi. Beberapa jenis steroid teripang yang sudah teridentifikasi antara lain steroid teripang *Holothuria scabra* dari Vietnam [2], teripang *Pseudostichopus trachus*, *Holothuria nobilis*, *Holothuria scabra*, *Trochostoma orientale* dan *Bathyploetes natans* [6], teripang *Synapta maculate*, *Cladolabes bifurcatus* dan *Cucumaria* sp [7] dan teripang *Stichopus mollis* [8].

Indonesia merupakan negara penghasil teripang terbesar kedua di dunia [9], akan tetapi informasi mengenai senyawa steroid dalam teripang yang berasal dari Indonesia belum banyak dilaporkan. Oleh karena itu penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi steroid teripang pasir *Holothuria scabra* yang berasal dari perairan Bengkulu. Identifikasi dan karakterisasi steroid dilakukan dengan uji warna (*liebermann-burchard*) dan penentuan bobot molekul serta struktur kimia dengan menggunakan LC-MS, NMR dan FT-IR.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan utama penelitian adalah teripang pasir (*Holothuria scabra*) yang didapat dari perairan Bengkulu. Teripang pasir yang digunakan adalah teripang yang sudah matang gonad dengan bobot badan 200 – 500 gram/ekor. Bahan kimia yang digunakan untuk identifikasi dan karakterisasi steroid teripang pasir antara lain pereaksi *liebermann burchard* (asam sulfat (H_2SO_4), asam asetat anhidrid ($(CH_3CO)_2O$, dan kloroform ($CHCl_3$)), aseton, metanol, kloroform-D dan *tetramethylsilane* (TMS).

Peralatan

Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini adalah *liquid chromatography-mass spectroscopy* (LC-MS) Mariner Biospectrometry/ Perkin Elmer Series 200, *nuclear magnetic resonance* (NMR) JNM-ECA 500 dan *fourier transform-infra red* (FT-IR) IR Prestige-21 Shimadzu.

Prosedur

Ekstraksi steroid teripang pasir

Ekstraksi steroid teripang dilakukan dengan dua tahap, yaitu ekstraksi lemak kemudian dilanjutkan dengan ekstraksi steroid [10,11]. Ekstraksi lemak dilakukan dengan pelarut aseton dengan cara maserasi, selanjutnya dilakukan proses penyabunan dengan menggunakan larutan KOH 1 M dan dilakukan refluks pada suhu 70°C selama 1 jam. Steroid diekstrak dengan menggunakan pelarut dietil eter.

Identifikasi senyawa steroid

Identifikasi keberadaan senyawa steroid pada teripang dilakukan dengan reaksi warna menggunakan pereaksi *liebermann burchard* yang terdiri dari kloroform, asam asetat anhidrid dan asam sulfat pekat [12].

Karakterisasi senyawa steroid

Karakterisasi senyawa steroid teripang dilakukan dengan melihat bobot molekul dan struktur molekul menggunakan *liquid chromatography-mass spectroscopy* (LC-MS), *nuclear magnetic resonance* (NMR) dan *fourier transform-infra red* (FT-IR). LC-MS yang digunakan adalah Mariner Biospectrometry/ Perkin Elmer Series 200 dengan sistem ESI (*Electrospray Ionisation*), pelarut metanol dan air dengan perbandingan 8:2 (metanol:air) dengan menggunakan kolom C18 (RP 18) Vydac. FT-IR yang digunakan adalah IR Prestige-21 FT-IR Shimadzu dengan metode *diffuse reflectance* (DRS). Pengukuran spektra 1H NMR dan ^{13}C NMR menggunakan NMR JNM-ECA 500 dengan pelarut $CDCl_3$ (kloroform-D) dan TMS (*tetramethylsilane*) sebagai standar internal. Penentuan senyawa dan struktur molekul dilakukan dengan bantuan software DNP Chapman and Hall dan ChemOffice 2006.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji Warna pada Ekstrak Steroid

Teripang pasir

Hasil penelitian uji warna dengan menggunakan pelarut *liebermann-burchard* menunjukkan bahwa ekstrak steroid teripang pasir mengandung steroid dengan terbentuknya larutan biru kehijauan pada larutan tersebut. Hasil tersebut sejalan

dengan hasil penelitian Smith et al [13] yang melakukan uji warna pada ekstrak steroid dari *Echinus esculentus* menggunakan pelarut *liebermann-burchard* menghasilkan larutan berwarna biru kehijauan.

Senyawa Steroid pada Teripang pasir

Karakterisasi senyawa steroid pada teripang pasir menggunakan LC-MS, NMR ($^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$) dan FT-IR, menunjukkan bahwa teripang pasir mengandung beberapa jenis steroid, dengan empat jenis senyawa steroid yang dominan yaitu 24-ethylidenecholest-25-en-ol, lanost-9(11)-en-3-ol, cholestane-3,4,6,15,24-pentol atau 28-O-(4-O-Methyl-D-xylopyranoside) serta senyawa steroid 24-O-[2,4-Di-O-methyl-D-xylopyranosyl-(12)-D-xylofuranoside] atau certonardoside H. Keempat jenis steroid tersebut mempunyai rumus bangun seperti pada Gambar 1.

Senyawa 24-ethylidenecholest-25-en-ol mempunyai rumus molekul $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$. Senyawa tersebut teridentifikasi berdasarkan spektrum LC-MS, NMR dan FT-IR. Spektra LC-MS menunjukkan bahwa senyawa 24-ethylidenecholest-25-en-ol (Gambar 1a) mempunyai bobot molekul 371 gram/mol. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan adanya etilen (δ 5,34, 4,05, dan 4,04 ppm), metil (δ 1,75, 1,62, 1,25, 1,24 dan 0,92 ppm) dan siklopentana (δ 1,51 dan 1,49 ppm). Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ menunjukkan adanya nilai pergeseran kimia 11,2 (CH_3 -30), 12,5 (CH_3 -19), 12,6 (CH_3 -20), 18,6 (CH_3 -22), 21,1 (CH_3 -28), 21,3 (CH_2 -14), 24,6 (CH_2 -15), 287 (CH_2 -16), 29,5 (CH_2 -7), 29,9 (CH -21), 30,3 (CH_2 -1), 32,6 (CH_2 -8), 32,7 (CH_2 -24), 33,0 (CH_2 -6), 33,8 (CH_2 -23), 36,0 (CH -9), 36,8 (CH_2 -3), 37,0 (C -5), 40,7 (CH_2 -13), 41,4 (CH -4), 43,0 (C -12), 55,3 (CH -10), 56,9 (CH -17), 57,1 (CH -11), 68,9 (CH -2), 108,9 (CH_2 -27), 116,8 (CH -29), 146,3 (C -26), dan 146,8 (C -25). Senyawa 24-ethylidenecholest-25-en-ol mempunyai titik didih 985,57 K dan titik leleh 512,15 K.

Senyawa 24-ethylidenecholest-25-en-ol ini menurut hasil penelitian Stonik et al [6], terdeteksi pada *Bathyploetes natans*

(teripang) tetapi tidak terdeteksi pada *Holothuria scabra* (teripang pasir). Adanya perbedaan tersebut disebabkan oleh adanya perbedaan tempat habitat yang akan menyebabkan perbedaan kandungan steroid [4]. Ketersediaan makanan pada suatu tempat yang berbeda, perbedaan iklim dan lingkungan mempengaruhi metabolisme dalam tubuh teripang, sehingga akan mempengaruhi jenis produksi steroidnya. Senyawa 4-ethylidenecholest-25-en-ol menurut Gebreyesus et al [14] juga terisolasi dari koral *Sinularia gyrosa*.

Senyawa steroid 5 α -lanost-9(11)-en-ol (Gambar 1b) atau dihydroparkeol ditunjukkan oleh spektrum LC-MS dengan bobot molekul 412 gram/mol. Senyawa tersebut mempunyai rumus molekul $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$. Struktur molekul 5 α -lanost-9(11)-en-ol ditunjukkan oleh spektrum $^1\text{H NMR}$ yaitu adanya puncak spektrum pada 0,64 ppm (H-18), 0,74 ppm (H-32), 0,82 ppm (H-30), 0,86 ppm (H-26), 0,87 ppm (H-21), 0,98 ppm (H-19), 1,04 ppm (H-31), 3,23 ppm (H-3), 5,23 ppm (H-11). Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ menunjukkan nilai pergeseran kimia yang sama dengan senyawa 24-ethylidenecholest-25-en-ol pada atom nomer 1 sampai atom nomer 17, kecuali pada atom nomer 10 dan 14 karena adanya ikatan rangkap dan atom nomer 18 sampai 30 karena perbedaan gugus fungsional (R). Atom C nomer 10 dan 14 ditunjukkan oleh nilai pergeseran kimia 149,0 (C-10) dan 122,8 (CH-14), sedangkan atom nomer 18 sampai 30 ditunjukkan oleh nilai pergeseran kimia 29,8 (CH-18), 18,5 (CH₃-19), 35,9 ((CH₂-20), 25,3 (CH₂-21), 39,7 (CH₂-22), 28,5 (CH-23), 22,3 (CH₃-24), 22,3 (CH₃-25), 17,9 (CH₃-26), 19,2 (CH₃-27), 19,2 (CH₃-28), 20,9 (CH₃-29) dan 17,9 (CH₃-30).

Hasil penelitian ini sesuai dengan hasil penelitian Stonik et al [6], yang menunjukkan adanya kandungan senyawa steroid 5 α -lanost-9(11)-en-ol atau dihydroparkeol pada teripang pasir (*Holothuria scabra*). Senyawa 5 α -lanost-9(11)-en-ol atau dihydroparkeol mempunyai titik didih 1012,03 K dan titik leleh 604,26 K. Hasil penelitian sebelumnya

komponen steroid ini juga ditemukan pada teripang *Psolus fabricii* [15] dan pada teripang *Cucumaria sp.* [7]. Dihydroparkeol mempunyai kemampuan mencegah reaksi inflamasi, infeksi bakteri, atherosklerosis dan kanker [16].

Senyawa steroid 28-O-(4-O-Methyl-D-xylopyranoside) mempunyai rumus molekul $C_{34}H_{60}O_9$ dengan bobot molekul sebesar 613 gram/mol. Struktur molekul 28-O-(4-O-Methyl-D-xylopyranoside) ditunjukkan oleh spektrum 1H -NMR dengan adanya 6 gugus metil pada nilai pergeseran kimia 1,16 (H-18), 1,16 (H-19), 1,06 (H-21), 1,01 (H-29), 1,01 (H-28) dan 3,24 (H-34) dan beberapa pergeseran kimia pada atom nomer 1 sampai 34. Spektrum ^{13}C -NMR menunjukkan nilai pergeseran kimia yang sama dengan senyawa 24-ethylidenecholest-25-en-ol pada atom nomer 1 sampai atom nomer 17. Nilai pergeseran kimia pada atom nomer 18 sampai dengan 34 adalah 13,1 (CH₃-18), 12,9 (CH₃-19), 30,0 (CH-20), 18,5 (CH₃-21), 33,7 (CH₂-22), 26,3 (CH₂-23), 43,6 (CH-24), 27,2 (CH-25), 66,5 (CH₂-26), 100,6 (CH-27), 20,1 (CH₃-28), 20,1 (CH₃-29), 71,8 (CH-30), 68,7 (CH-31), 74,4 (CH-32), 62,8 (CH₂-33) dan 52,0 (CH₃-34).

Senyawa 28-O-(4-O-Methyl-D-xylopyranoside) merupakan suatu senyawa saponin yaitu steroid yang berikatan dengan monosakarida atau disakarida. Pada senyawa tersebut monosakarida yang terikat adalah *xylosa* (Gambar 1c). Senyawa 28-O-(4-O-Methyl-D-xylopyranoside) atau *certonardoside* H2 tersebut juga ditemukan pada bintang laut *Certonardoa semiregularis* dan mempunyai aktivitas sitotoksik [17].

Senyawa steroid ke-empat adalah 24-O-[2,4-Di-O-methyl-D-xylopyranosyl-(12)-D-xylofuranoside] mempunyai rumus molekul $C_{39}H_{68}O_{13}$. Senyawa tersebut ditunjukkan oleh spektrum LC-MS dengan bobot molekul 745 gram/mol. Struktur molekul senyawa 24-O-[2,4-Di-O-methyl-D-xylopyranosyl-(12)-D-xylofuranoside] teridentifikasi oleh spektrum 1H -NMR yaitu dengan adanya 7

gugus metil (CH₃) pada nilai pergeseran kimia 1,04 (H-27), 1,04 (H-26), 0,96 (H-19), 0,91 (H-25), 0,91 (H-24), 3,30 (H-38) dan 3,30 (H-39). Spektrum ^{13}C -NMR pada Lampiran 15 menunjukkan nilai pergeseran kimia yang sama dengan senyawa 28-O-(4-O-Methyl-D-xylopyranoside) pada atom nomer 1 sampai atom nomer 27. Nilai pergeseran kimia pada atom 28 sampai dengan atom nomer 39 adalah 107,5 (CH-28), 83,2 (CH-29), 77,9 (CH-30), 92,0 (CH-31), 61,9 (CH₂-32), 103,7 (CH-33), 84,9 (CH-34), 76,7 (CH-35), 81,4 (CH-36), 64,0 (CH₂-37), 57,7 (CH₃-38) dan 57,4 (CH₃-39).

Senyawa 24-O-[2,4-Di-O-methyl-D-xylopyranosyl-(12)-D-xylofuranoside] merupakan suatu senyawa saponin. Pada senyawa tersebut terikat disakarida yang terdiri dari *xylosa* dalam bentuk furanosa dan piranosa (Gambar 1d). Menurut Wang et al [17], senyawa 24-O-[2,4-Di-O-methyl-D-xylopyranosyl-(12)-D-xylofuranoside] atau disebut *culcitoside* atau *certonardoside* H1 ditemukan juga pada bintang laut *Certonardoa semiregularis* dan mempunyai aktivitas sitotoksik. Saponin pada beberapa biota laut dilaporkan sebagai komponen antifungal dan mempunyai aktivitas mikrobial [18], anti tumor dan mempunyai aktivitas anti inflamasi [5]. Saponin yang terdapat pada ginseng dilaporkan merupakan komponen aktif yang mempunyai efek aprodisiaka [19].

KESIMPULAN

Identifikasi dan karakterisasi senyawa steroid teripang pasir menggunakan LC-MS, NMR dan FT-IR menunjukkan adanya empat macam senyawa steroid yang dominan pada teripang pasir yaitu 24-ethylidenecholest-25-en-ol, lanost-9(11)-en-3-ol, cholestane-3,4,6,15,24-pentol serta senyawa steroid 24-O-[2,4-Di-O-methyl-D-xylopyranosyl-(12)-D-xylofuranoside].

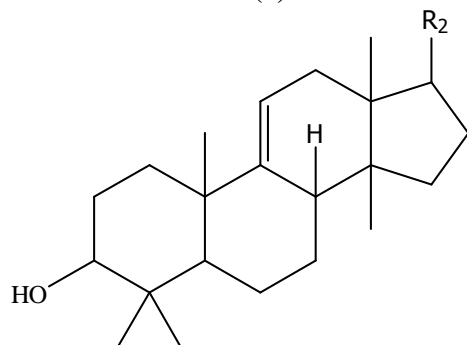
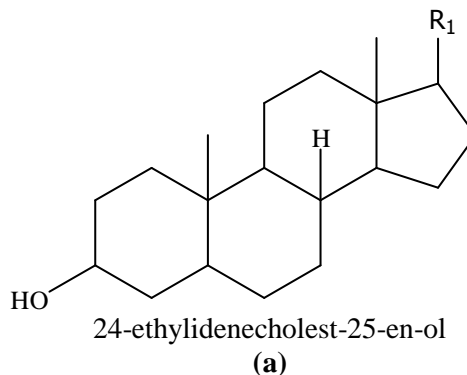
UCAPAN TERIMAKASIH

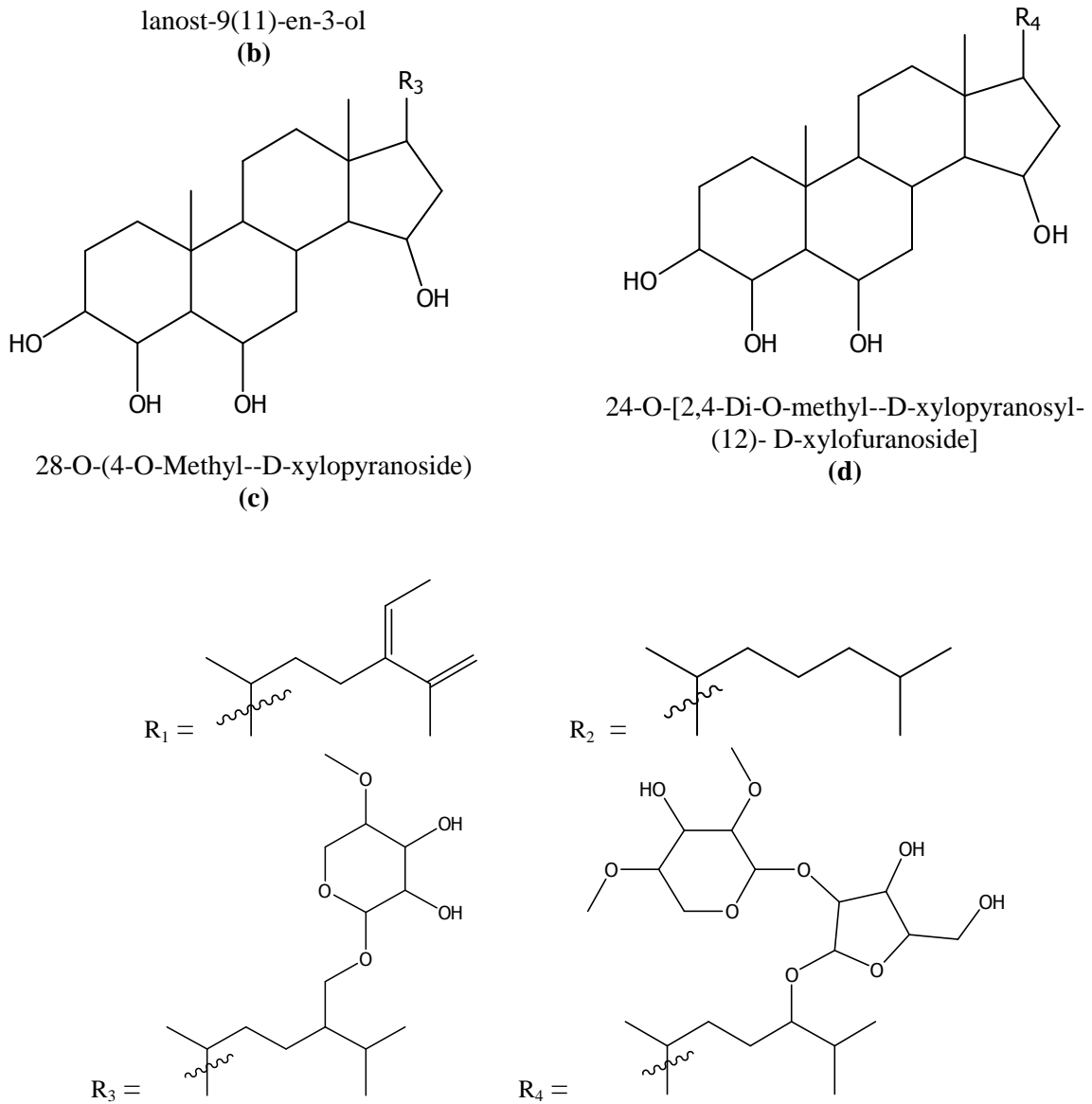
Terimakasih disampaikan kepada Ditjen DIKTI yang telah mendukung penelitian ini melalui program Hibah Pasca,

sehingga penelitian ini dapat dilaksanakan dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

1. Makarieva, TN., Stonik, VA., Kapustina, IL., Boguslavsky, VM., Dmitrenok, AS., Kalinin, VI., Cordeiro, ML., and Djerassi, C., 1993, *Steroids*, 58, 11, 508-517.
2. Dang, NH., Thanh, NV., Huong, LM., Minh, CV., and Kim, YH., 2007. *Arch Pharm Res*, 30, 11, 1387-1391.
3. Haug, T., Kjuul, AK., Styrvoid, OB., Sandsdalen, E., Olsen, OM., and Stensvag, K., 2002, *Journal of Invertebrate Pathology*, 81, 94-102.
4. Murray, AP., Muniain, C., Seldes, AM., and Maier, M., 2001, *Tetrahedron*, 57, 9563-9568.
5. Connolly, JD., and Hill, RA., 2002, *Nat. Prod. Rep.*, 19, 494-513.
6. Stonik, VA., Ponomarenko, LP., Makarieva, TN., Boguslavsky, VM., Dmitrenok, AS., Fedorov, SN., and Strobikin, SA., 1998, *Comparative Biochemistry and Physiology Part B*, 120, 337-347.
7. Ponomarenko, LP., Kalinovsky, AI., Moiseenko, OP., and Stonik, VA., 2001, *Comparative Biochemistry and Physiology Part B*, 128, 53-62.
8. Moraes, G., Norchote, PC., Kalinin, VI., Avilov, SA., Silchenko, A., Dmitrenok, PS., Stonik, VA., and Levin, V., 2004, *Biochemical Systematic and Ecology*, 32, 637- 650.
9. Vannuccini, S., 2004, *Sea Cucumber : a Compendium of Fishery Statistics*. Advances in Sea Cucumber Aquaculture and Management, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
10. Touchstone, JC., and Kasparow, M., 1970, *Steroids*, 15, 2, 227-243.
11. BSI (British Standard Institution), 1989, British Standard 684 (section 2.7), British Standard Institution, London.
12. Cook, RP., 1958, *Cholesterol (Chemistry, Biochemistry, and Pathology)*. Academic Press Inc. Publishers., New York.
13. Smith, AG., Rubinstein, I., and Goad, LJ., 1973, *Biochem. J.*, 135, 443-455.
14. Gebreyesus, T., Stoilov, I., Luo, FT., and Djerassi, C., 1985, *Steroids* 45, 5, 447-452 (Abstract).
15. Goad, LJ., Garneau FX., Simard, JL., ApSimon, JW., and Girard, M., 1985. *Tetrahedron*, 26, 3513-1517.
16. Weidner, SM., penemu; Birch Steward Kolasch & Birch, 2003, US Patent 20040054004. <http://www.freepatentsonline.com/20040054004.html>.
17. Wang, W., Li, F., Hong, J., Lee, CO., Cho, HY., Im, KS., and Jung, JH., 2003, *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, 51, 4, 435-439.
18. Wang, W., Jang, H., Hong, J., Lee, CO., Bae, SJ., Shin, S., and Jung, JH., 2005, *Archives of Pharmacal Research*, 28, 3, 285-289.
19. Nocerino, E., Amato, M., and Izzo, AA., 2000, *Fitoterapia* 71 Suppl, 1, S1-5.





Gambar 1 Struktur steroid teripang pasir (*Holothuria scabra*)

KARBON NANOTUBE DARI LIMBAH CAIR PABRIK ALKOHOL DENGAN METODE *CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*

Adrian Nur
Jurusan Teknik Kimia, FT, UNS
Jl. Ir. Sutami 36A, Kienting, Surakarta

Abstrak

Aplikasi karbon nanotube (CNT) yang sangat luas mendorong berbagai pihak untuk melakukan penelitian dan pengkajian yang lebih mendalam tentang CNT. Pada penelitian ini digunakan bahan alternatif dengan limbah pabrik etanol dan penyangga katalis zeolit alam yang harganya relatif lebih murah. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan temperatur yang tepat dalam sintesis CNT dari limbah pabrik etanol metode CVD (chemical vapour deposition) dengan katalis Co / Fe dan penyangga katalis zeolit alam dan konsentrasi tepat dalam purifikasi CNT dengan metode kontak asam. Pada sintesis CNT dengan metode CVD, sumber karbon diperoleh dari limbah pabrik etanol yang direaksikan dengan gas H₂ dan katalis Co / Fe dalam kondisi vakum dan temperatur 900°C dengan variabel waktu 30 dan 40 menit. Katalis Co / Fe diimpregnasikan pada zeolit alam. Gas hidrogen berfungsi sebagai penyumbang atom H pada rantai CNT yang berbentuk heksagonal. Pada proses purifikasi menggunakan metode perlakuan asam, digunakan asam klorida dengan variabel konsentrasi 0,1 N dan 1 N untuk membersihkan carbon black dan sisa katalis. Dari penelitian didapat waktu sintesis CNT adalah 40 menit lebih baik daripada 30 menit. Proses purifikasi CNT dengan perlakuan asam didapat konsentrasi 0,1 N lebih baik daripada 1 N.

Kata Kunci : karbon nanotube, chemical vapor deposition, limbah cair pabrik alkohol

Abstract

Applications of carbon nanotube (CNT) make the research about CNT have many attentions. In this research, ethanol plant waste was used as carbon source and natural zeolit was used as catalyst supported in CNT synthesis for economic reason. This research aims to determine the temperature reaction in CNT synthesis from ethanol plant waste using CVD (chemical vapor deposition) method with Co/Fe as the catalysts and to determine concentration of acid in CNT purification. In CNT synthesis using CVD method, the carbon source that obtained from the ethanol plant waste was reacted with H₂ gas and Co/Fe catalysts. The synthesis process was done that the catalyst was put on the ceramic boat and entered in the quartz reactor. The reactor was vacuumed by vacuum pump in 900 °C for 30 and 40 minutes. Acid contacted method was used to purification CNT. The chloride acid was diluted up to obtain 0,1 N and 1 N chloride acid. The results of the research show that 40 minute time reaction is better than 30 minute for CNT synthesis from ethanol plant waste of CVD method with Fe/Co catalyst and 0,1 N HCl in purification of CNT better than 1 N HCl.

Keyword : carbon nanotube, chemical vapor deposition, ethanol plant waste

1. Pendahuluan

Salah satu aplikasi dari teknologi nanopartikel adalah teknologi pembuatan karbon dalam ukuran nanometer atau biasa disebut *carbon nanotube* (CNT). CNT memiliki banyak kelebihan dibandingkan dengan bahan lain, diantaranya CNT mampu menghantarkan energi yang jauh lebih baik dibandingkan dengan seluruh material penghantar energi yang ada.

Keunikan lainnya adalah CNT ternyata memiliki daya tahan terhadap temperatur tinggi. CNT juga memungkinkan untuk menghantarkan panas jauh lebih baik dari penghantar panas yang selama ini dipakai. Selain itu, CNT juga mempunyai sifat elastisitas yang tinggi. Perkembangan lainnya yang lebih mengesankan dari CNT adalah aplikasi CNT sebagai alat penghasil emisi medan elektron yang banyak digunakan pada TV atau

monitor layar datar, lampu, tabung gas bermuatan, Sinar X serta pembangkit gelombang mikro.

Pada penelitian-penelitian sebelumnya, penelitian sintesis CNT telah banyak dilakukan. Antara lain penggunaan CNT sebagai penyimpan H_2 (Nur, dkk., 2007a). Bahan yang umum digunakan pada proses sintesis CNT adalah etanol (Nur, dkk., 2007b), metanol (Nur, dkk., 2007c), etilen, dan metana dengan penyangga katalis menggunakan katalis zeolit sintesis (Nur, dkk., 2008) yang harganya mahal. Pada penelitian ini digunakan bahan alternatif dengan limbah pabrik etanol dan penyangga katalis zeolit alam yang harganya relatif lebih murah. Sebagai penyangga katalis alternatif yang telah diteliti antara lain silika gel (Nur, dkk., 2007c). Penelitian dengan penyangga katalis zeolit alam juga telah pernah dilakukan namun dengan sumber karbon etanol (Nur, dkk., 2007d).

Sintesis CNT menggunakan metode CVD karena mudah dilakukan, murah dan didapat CNT dengan kemurnian cukup. Metode CVD terdiri dari 2 tahap, yaitu preparasi katalis dan sintesis CNT. Preparasi katalis terdiri dari impregnasi katalis dan kalsinasi katalis. Pada penelitian ini digunakan bahan alternatif dengan limbah pabrik etanol dan penyangga katalis zeolit alam yang harganya relatif lebih murah. Masalah lain aplikasi CNT untuk skala besar adalah pemurnian (*purification*). Teknik – teknik yang digunakan antara lain perlakuan asam, oksidasi, annealing, ultrasonication, dan pemisahan ferromagnetik. Pada penelitian ini dipilih teknik perlakuan asam karena prosesnya lebih murah dan sederhana.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan temperatur yang tepat dalam sintesis CNT dari limbah pabrik etanol metode CVD (*chemical vapour deposition*) dengan katalis Co / Fe dan penyangga katalis zeolit alam. CNT yang diperoleh kemudian dipurifikasi dengan asam klorida. Tujuannya adalah untuk menentukan konsentrasi yang tepat dalam purifikasi CNT dengan metode kontak asam.

2. Teori Dasar

Karbon *nanotube* ditemukan pada tahun 1991 oleh ilmuwan Jepang Sumio Iijima (Iijima, 1991). Karbon *nanotube* merupakan molekul karbon berbentuk silinder dan termasuk ke dalam kelompok fullerene. Karbon *nanotube* yang ideal terbentuk dari sebuah lembaran ikatan karbon seperti grafit yang dilengkungkan membentuk silinder.

Istilah *nanotube* muncul karena ukuran diameternya yang mempunyai orde nanometer dengan panjang beberapa centimeter. Rasio

panjang dan diameter ini menyebabkan seakan-akan karbon *nanotube* berdimensi satu.

Ada dua tipe umum karbon *nanotube*, yaitu *single-walled nanotube* (SWNT) dan *multi-walled nanotube* (MWNT). SWNT terbentuk dari sebuah lembaran grafit yang dilengkungkan. Sebuah SWNT terdiri dari dua bagian yang mempunyai sifat fisis dan kimia yang berbeda. Bagian pertama adalah bagian sisi dinding silinder dan bagian lain adalah ujung-ujung silinder. MWNT terbentuk dari gabungan beberapa SWNT dengan diameter yang berbeda-beda. Panjang dan diameter MWNT sangat berbeda dengan SWNT, sehingga sifat fisis dan kimianya pun akan sangat berbeda. MWNT dapat diperoleh secara kontinyu dari xylene pada $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Andrews, dkk., 1999).

Sifat elektrik, molekul, dan struktur karbon *nanotube* ditentukan struktur satu dimensinya. Beberapa sifat penting karbon *nanotube* adalah :

- **Reaktifitas kimia**
Reaktifitas kimia karbon *nanotube* akan meningkat sebanding dengan hasil kenaikan arah kurvatur permukaan karbon *nanotube*. Oleh karena itu, reaktifitas kimia pada bagian dinding karbon *nanotube* akan sangat berbeda dengan bagian ujungnya. Diameter karbon *nanotube* yang lebih kecil akan meningkatkan reaktivitas.
 - **Konduktivitas elektrik**
Karbon *nanotube* dengan diameter yang lebih kecil dapat menjadi semi konduktor atau menjadi metalik tergantung pada vektor khiral. Perbedaan konduktivitas ini disebabkan oleh struktur molekul.
 - **Kekuatan mekanik**
Karbon *nanotube* mempunyai modulus Young yang sangat besar pada arah aksialnya. *Nanotube* menjadi sangat fleksibel karena ukurannya yang panjang. Karbon *nanotube* sangat potensial untuk aplikasi material komposit sesuai dengan kebutuhan.
- Langkah-langkah pembentukan karbon *nanotube* tidak diketahui secara pasti. Mekanisme pertumbuhan masih menjadi subyek kontroversi dan lebih dari satu mekanisme yang berjalan selama pembentuk karbon *nanotube*. Salah satu mekanisme menyebutkan bahwa karbon *nanotube* terbentuk dalam 3 langkah (Laurent, dkk., 1998). Pertama sebuah *precursor* pembentuk karbon *nanotube* dan fullerenes C_2 terbentuk pada permukaan partikel katalis logam. Partikel karbida metastabil ini kemudian membentuk karbon batang secara cepat. Selanjutnya terjadi pembentukan dinding karbon *nanotube* secara perlahan. Proses pertumbuhan karbon *nanotube* telah banyak dipelajari baik untuk SWNT (Lee, dkk., 1997 dan Murakami, dkk., 2004) dan MWNT (Kwon, 1997) Kondisi

secara tepat tergantung pada teknik yang digunakan dalam pembentukan karbon *nanotube*. Namun pertumbuhan secara umum sama untuk semua teknik.

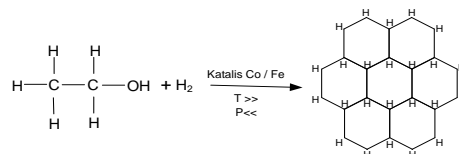
Karbon *nanotube* dapat diperoleh dari 3 teknik yaitu : pancaran elektroda, penggunaan laser, dan endapan uap senyawa kimia (*chemical vapour deposition, CVD*). Pancaran elektroda dilakukan dengan melewati uap di antara dua elektroda karbon yang umumnya menghasilkan karbon *nanotube* impuritas yang tinggi (Takikawa, dkk., 2006). Teknik pencahayaan laser dapat menghasilkan karbon *nanotube* yang bersih namun mahal (Guo, dkk., 1995). CVD paling mudah dilakukan dengan impuritas yang cukup rendah. Impuritas dapat diminimalkan dengan proses purifikasi karbon *nanotube*.

Metode *Chemical Vapour Deposition* (CVD) dilakukan dengan mengalirkan sumber karbon dalam fase gas melalui suatu sumber energi seperti sebuah plasma atau koil pemanas untuk mentransfer energi ke molekul karbon. Secara umum gas yang digunakan adalah metana, CO, dan asetilena. Selain itu fullerene dapat juga digunakan sebagai sumber karbon (Maruyama, dkk., 2003). Sumber energi digunakan untuk meng-crack molekul karbon menjadi atom karbon reaktif. Karbon mendifusi ke substrat yang telah panas dan tertempel dengan sebuah katalis. Katalis biasanya adalah logam transisi baris pertama seperti Ni, Fe, atau Co. Beberapa peneliti menggunakan campuran katalis Co/Mo (Kitiyana, dkk., 2000 dan Resasco, dkk., 2004), Co/MgO (Flahaut, dkk., 2000), Fe/Mo (Zheng, dkk., 2002). Karbon *nanotube* akan terbentuk jika parameter-parameter proses tetap terjaga.

Sintesis karbon *nanotube* CVD umumnya terbagi menjadi dua tahap, yaitu preparasi katalis dan sintesis *nanotube* sesungguhnya. Katalis disiapkan dengan memercikkan logam transisi ke dalam substrat. Selanjutnya dengan proses penggosokan senyawa kimia atau proses *thermal annealing* menyebabkan pembentukan inti partikel katalis. Temperatur sintesis *nanotube* dengan proses CVD umumnya 650 – 900 °C dengan yield sekitar 30 %.

Pada sintesis CNT dengan metode CVD, sumber karbon diperoleh dari etanol yang direaksikan dengan gas H₂ dan katalis Co / Fe dalam kondisi vakum dan temperatur tinggi. Kondisi vakum diperoleh dengan menyedot udara dalam sistem dengan pompa vakum, disamping itu juga dialirkan gas N₂ yang berfungsi untuk mengusir gas O₂ yang terdapat dalam sistem. Pengusiran O₂ ini dilakukan untuk menghindari terjadinya nyala api selama proses berlangsung yang akan berakibat kurang

optimalnya proses tersebut. Reaksi yang terjadi dalam reaktor adalah sebagai berikut :



Gambar 1. Pembentukan CNT

Reaksi dilakukan pada suhu tinggi dengan kisaran suhu 900 °C yang akan menghasilkan CNT. Katalis Co/Fe merupakan tempat untuk menempel dan tumbuhnya CNT. Zeolit yang berfungsi sebagai penyangga katalis Co/Fe mengikat katalis tersebut. Katalis Co/Fe bereaksi pada awal reaksi sehingga pada akhir reaksi katalis tersebut bersatu dalam rantai ikatan CNT.

Gas hidrogen berfungsi sebagai penyumbang atom H pada rantai CNT yang berbentuk heksagonal dengan masing-masing atom C mengikat satu atom H dan tiga atom C disekitarnya, sehingga akan terbentuk heksagonal yang saling berhubungan seperti terlihat pada reaksi diatas. Tetapi jika gas hidrogen yang diberikan terlalu banyak, rantai ikatan CNT yang dihasilkan akan pecah atau rusak dan karbon yang dihasilkan bukanlah CNT melainkan karbon *black*.

Masalah utama aplikasi karbon nanotube untuk skala besar adalah pemurnian (*purification*). Ada beberapa teknik yang digunakan, namun secara umum ada 2 bagian yaitu selektivitas struktur dan selektivitas ukuran. Selektivitas struktur bertujuan untuk memisahkan SWNT dari impuritas, sedangkan selektivitas ukuran bertujuan untuk menghomogenkan distribusi diameter atau ukuran. Teknik – teknik yang digunakan antara lain perlakuan asam, oksidasi, annealing, ultrasonication, dan pemisahan ferromagnetik..

Secara umum perlakuan asam akan menghilangkan katalis logam (Flahaut et.al., 2000). Permukaan logam harus dioksidasi atau disonication. Penggunaan asam nitrat akan mengambil logam katalis tanpa memberikan pengaruh terhadap karbon nanotube. Penggunaan asam klorida akan memberikan sedikit pengaruh pada CNT.

Oksidasi merupakan proses terbaik untuk menghilangkan impuritas karbon nanotube (Zheng et.al., 2002). Kelemahan utama proses oksidasi adalah tidak hanya impuritas yang dioksidasi, tetapi juga karbon nanotube, yang dapat merusaknya. Oksidasi impuritas juga akan mengoksidasi logam katalis. Faktor – faktor yang dapat mempengaruhi efisiensi dan yield antara lain kandungan logam, waktu oksidasi,

lingkungan, oxidizing agent dan temperatur. SWNT akan teroksidasi juga jika temperatur di atas 600 °C. Temperatur dan waktu oksidasi harus sangat diperhatikan.

Pada proses purifikasi CNT perlakuan asam akan menghilangkan katalis logam yang ada di CNT tersebut. Permukaan logam harus dioksidasi atau dionication. Penggunaan asam nitrat akan mengambil logam katalis tanpa memberikan pengaruh terhadap CNT. Penggunaan asam klorida akan memberikan sedikit pengaruh pada CNT.

3. Metodologi

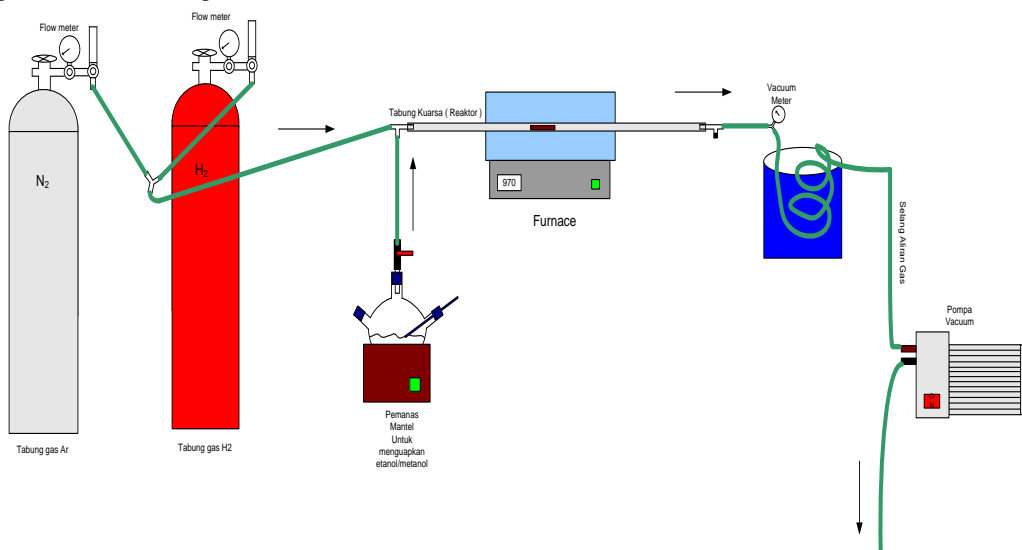
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah cair pabrik alkohol, gas hidrogen, dan gas nitrogen, CoSO_4 dan FeSO_4 , dan penyangga katalis zeolit alami. Limbah cair pabrik alkohol diperoleh dari pabrik alkohol industri kecil di daerah Bekonang, Sukoharjo, Jawa Tengah. Zeolit alam diperoleh di daerah Klaten, Jawa Tengah. Penelitian ini menggunakan metode CVD pada proses sintesis CNT dengan menggunakan limbah cair pabrik alkohol sebagai sumber karbon. Sintesis CNT menggunakan beberapa langkah, langkah pertama adalah preparasi katalis yang terdiri dari impregnasi katalis dan kalsinasi katalis. Impregnasi katalis adalah dengan cara melarutkan katalis Fe & Co 6% berat dari berat total (katalis + katalis penyangga) ke dalam aquades kemudian memasukkan katalis penyangga zeolit alam ke dalam larutan dan mengaduknya, setelah itu dikeringkan di dalam oven. Langkah selanjutnya adalah kalsinasi katalis yaitu dengan cara memasukkan katalis ke dalam furnace pada temperature 500°C sambil mengalirkan udara dengan fan selama 60 menit.

Setelah itu dilanjutkan sintesis CNT, yaitu dengan cara katalis terkalsinasi ditempatkan pada keramik dan dimasukkan dalam reaktor kuarsa. Mula-mula reaktor divakumkan dengan pompa vakum untuk mengeluarkan udara dalam reaktor. Gas N_2 dialirkan dengan kecepatan alir 200 cm^3/menit selama 10 menit pada suhu kamar. Furnace dinyalakan dan diset pada suhu 900 °C. Etanol dialirkan ke dalam furnace dan laju alir N_2 diturunkan menjadi 6,19 cm^3/menit serta H_2 mulai dialirkan kemudian direaksikan selama 30 menit dan 40 menit. Setelah CNT terbentuk dianalisa dengan *transmission electron microscopy* (TEM).

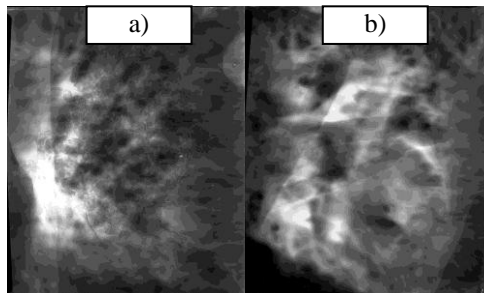
Pada purifikasi CNT, CNT hasil sintesis dikontakkan dengan asam, dalam hal ini digunakan HCl dalam berbagai konsentrasi 1N dan 0,1N selama 30 menit, kemudian memasukkan dalam oven. Setelah itu CNT hasil purifikasi dianalisa dengan *scanning electron microscopy* (SEM).

4. Hasil dan Pembahasan

Hasil analisa karbon *nanotube* dengan metode TEM dapat dilihat pada gambar 3. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa pada gambar 3a (30 menit) dan gambar 3b (40 menit) karbon *nanotube* telah terbentuk. Pada suhu 900°C ini terlihat adanya *carbon black* yang dikarenakan suhu operasi yang terlalu tinggi sehingga membakar karbon *nanotube* yang telah terbentuk. Dari kedua gambar tersebut dapat dilihat bahwa waktu pembentukan CNT 40 menit lebih baik daripada 30 menit.



Gambar 2. Rangkaian Alat Penelitian

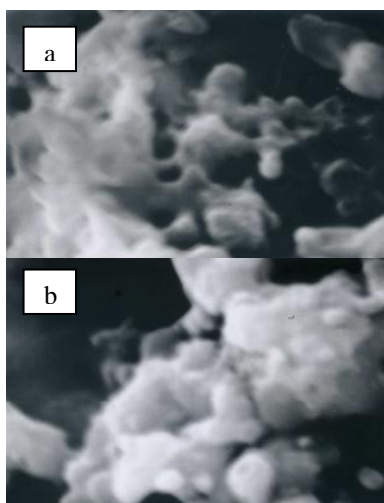


Gambar 3. Hasil Analisa Transmission Electron Microscopy (TEM)
a) 30 menit b) 40 menit

Diameter karbon *nanotube* yang terbentuk mempunyai diameter 50 – 100 nm, yang dapat dikategorikan dalam *multi-walled nanotube* (MWNT). Hal ini didasarkan pada diameter karbon *nanotube* yang terbentuk ada pada kisaran angka relatif besar yang merupakan gambaran dari adanya penggabungan dinding yang terbentuk menjadi satu.

Dari hasil foto SEM yang didapat dari sebelum purifikasi dan setelah purifikasi dapat dijelaskan bahwa hasil setelah purifikasi CNT jauh lebih bersih dan bebas dari pengotor. Hal ini terlihat dari hasil foto SEM CNT yang jauh lebih bersih dan terbebas dari carbon black dan sisa katalis.

Pada proses purifikasi didapatkan konsentrasi asam HCl yaitu pada konsentrasi 0.1 N dan 1 N kurang lebih sama. Hanya saja pada konsentrasi HCl 1 N kemungkinan terjadi kerusakan CNT yang disebabkan karena konsentrasi asam yang terlalu tinggi lebih besar terjadi.



Gambar 4. Hasil Analisa Scanning Electron Microscopy (SEM)
a. HCl 0,1 N b. HCl 1 N

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan bahwa waktu sintesis CNT dari limbah pabrik alkohol metode CVD (*chemical vapour deposition*) dengan katalis Co / Fe dan penyangga katalis zeolit alam 40 menit lebih baik daripada 30 menit

Proses purifikasi CNT dengan perlakuan kontak asam 30 menit dengan konsentrasi HCl 0,1 N lebih baik daripada HCl 1 N

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada DP2M Ditjen Dikti yang telah membantu pendanaan penelitian ini melalui Penelitian Hibah Bersaing 2009. Selain itu penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Ir. Budiarto, M.Sc., APU, (Batan, Jakarta) yang telah membantu penelitian ini dalam analisa hasil dengan *transmission electron microscopy*, serta kepada seluruh mahasiswa dan staf yang tergabung dalam Tim Penelitian Karbon *Nanotube*, Laboratorium Aplikasi Teknik Kimia UNS.

Daftar Pustaka

- [1] Andrews, R., Jacques, D., Rao, A.M., Derbyshire, F., Qian, D., Fan, X., Dickey, E.C., and Chen, J., (1999), "Continuous Production of Aligned Carbon Nanotubes : A step Closer to Commercial Realization", *Chemical Physics Letters*, 303, hal. 467 – 474
- [2] Flahaut, E., Peigney, A., Laurent, Ch., and Rousset, A., (2000), "Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotube – Co – MgO Composite Powders and Extraction of the Nanotubes", *Journal of Materials Chemistry*, 10, hal. 249 – 252
- [3] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., (1995), "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chemical Physics Letters*, 243 (1,2), hal. 49 – 54
- [4] Iijima, S., (1991), "Helical Microtubes of Graphitic Carbon", *Nature*, 354, hal. 56 – 58
- [5] Kitiyanan, B., Alvarez, W.E., Harwell, D.E., and Resasco, D.E., (2000), "Controlled Production of Single-Wall Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of CO on Bimetallic Co – Mo Catalysts", *Chemical Physics Letter*, 317, hal. 497 – 503
- [6] Kwon, Y.K., Lee, Y.H., Kim, S.G., Jund, P., Tomanek, D., and Smalley, R.E., (1997), "Morphology and Stability of Growing Multiwall Carbon Nanotubes",

- Physical Review Letters*, 79, hal. 2065 – 2068
- [7] Laurent, C., Flohaut, E., Peigney, A., and Rousset, A., (1998), “Metal Nanoparticles for The Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes”, *New Journal of Chemistry*, hal. 1229 – 1237
- [8] Lee, Y.H., Kim, S.G., and Tomanek, D., (1997), “Catalytic Growth of Single – Wall Carbon Nanotubes : An Ab Initio Study”, *Physical Review Letters*, 78, hal. 2393 – 2396
- [9] Maruyama, S., Miyauchi, Y., Edamura, T., Igarashi, Y., Chiashi, S., and Murakami, Y., (2003), “Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter – Distribution from Fullerene”, *Chemical Physics Letters*, 375, hal. 553 – 559
- [10] Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T., and Maruyama, S., (2004), “Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films on Quartz Substrates and Their Optical Anisotropy”, *Chemical Physics Letters*, 385, hal. 298 – 303
- [11] Nur, A., Erwan, Y.E., dan Gregorius, P.I.B., (2008), “Sintesis dan Purifikasi Carbon Nanotube dari Etanol”, *Ekulibrium Jurnal Ilmiah Teknik Kimia*, VII, 1, hal. 21 - 25
- [12] Nur, A., Jumari, A., Dyartanti, E.R., Paryanto, (2007a), “Carbon Nanotube Synthesis for Hydrogen Storage : A Review”, *Indonesian Nanoletter*, II, 1, hal. 17 – 18
- [13] Nur, A., Paryanto, Jumari, A., Dyartanti, E.R., (2007b), “Sintesis Karbon Nanotube dari Etanol dengan Metode Chemical Vapor Deposition”, *Gema Teknik Majalah Ilmiah Teknik*, X, 2, hal. 41 – 46
- [14] Nur, A., Paryanto, Jumari, A., Dyartanti, E.R., (2007c), “Sintesis Karbon Nanotube dengan Metode Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition”, *Prosiding Simposium Nasional RAPI VI*, hal. K – 57 s.d. K – 62
- [15] Nur, A., Paryanto, Jumari, A., Dyartanti, E.R., (2007d), “Sintesis Karbon Nanotube dengan Penyangga Katalis Zeolit Alam Metode Chemical Vapor Deposition”, *Prosiding Seminar Nasional Fundamental & Aplikasi Teknik Kimia*, hal. MB4 – 1 s.d. 5
- [16] Resasco, D.E., Herrera, J.E., and Balzano, L., (2004), “Decomposition of Carbon-Containing Compounds on Solid Catalysts for Single-Walled Nanotube Production”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4, hal. 1 – 10
- [17] Takikawa, H., Ikeda, M., Itoh, S., and Tahara, T., (2006), “Method for Preparing Carbon Nano-fine Particle, Apparatus for Preparing The Same and Mono-layer Carbon Nanotube”, *U.S. Patent, No. US 6,989,083 B2*
- [18] Zheng, B., Li, Y., and Liu, J., (2002), “CVD Synthesis and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes on Aerogel – Supported Catalyst”, *Applied Physics A : Science & Processing*, 74, hal. 345 – 348

Mekanisme Pembentukan Nanopartikel Magnetit secara Elektrokimia

Fauziatul Fajaroh¹⁾
Heru Setyawan²⁾
Sugeng Winardi
Widiyastuti
Risa Enggawati
Intan Gita Wardhani

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

¹⁾Penyaji, E-mail: fauzia@chem-eng.its.ac.id

²⁾Corresponding Author, E-mail: sheru@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Telah dipelajari mekanisme pembentukan nanopartikel magnetite (Fe_3O_4) secara elektrokimia melalui studi kualitatif pengaruh rapat arus, jarak antar elektroda dan kebasaaan elektrolit terhadap laju pembentukan partikel magnetite dalam sel elektrolisis dengan air demineralisasi sebagai elektrolit dan besi sebagai elektrode. Laju pembentukan magnetit sebanding dengan rapat arus yang digunakan dan kebasaaan elektrolit, serta berbanding terbalik dengan jarak antar elektroda. Hasil karakterisasi juga menunjukkan adanya pengaruh rapat arus dan kebasaaan elektrolit terhadap karakter partikel yang dihasilkan.

Kata-kata kunci: Magnetit, mekanisme reaksi, nanopartikel, elektrosintesis

Abstract

The mechanism of magnetite nanoparticles formation by electrochemical method has been studied qualitatively by probing the effect of current density, the distance between electrodes, and pH on the rate of magnetites' formation in electrolysis cell with demin water as electrolyte and iron plates as electrodes. The rate of the formation of magnetite particles is proportionally with current density and pH of electrolyte applied, and inversely proportional with distance between electrodes. The results showed that the factors also influence greatly the characteristics of particles produced.

Keywords: Magnetite, reaction mechanism, nanoparticles, electrosynthesis

1. Pendahuluan

Oksida logam transisi, termasuk magnetit (Fe_3O_4), telah menjadi perhatian ilmu dan teknologi selama beberapa dekade terakhir [1]. Sifat magnet, optis, dan katalitiknya yang menarik menjadikan magnetit merupakan oksida besi yang paling

banyak dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi. Di bidang biologi dan medis, nanopartikel magnetite digunakan dalam immobilisasi enzim [2], bioseparasi (2), *drug delivery system* (3), MRI (*Magnetic Resonance Imaging*) sebagai *contrast agent* (4), dan dalam *hyperthermia therapy system*

sebagai *magnetic heat dissipation agent* (5). Di samping itu, nanopartikel magnetik juga digunakan dalam bidang lingkungan untuk pemisahan logam dari air limbah secara magnetik [6], juga sebagai adsorben dalam adsorpsi anion [7]. Semua aplikasi teknologi dan medis tersebut membutuhkan nanopartikel yang paramagnetik, berukuran tertentu, dan dengan distribusi ukuran sempit (monodisperse) serta tak teragregasi. Akan tetapi, mensintesis nanopartikel magnetik dengan ukuran yang diinginkan dan distribusi ukuran yang dapat diterima serta tak teragregasi selalu menjadi problem utama dalam pengembangan metode sintesis.

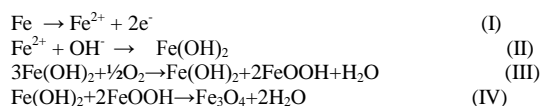
Nanopartikel magnetit yang monodisperse ternyata dapat disintesis dengan metode elektrokimia sederhana yang menggunakan air demin sebagai elektrolit dan plat besi sebagai elektrode [8]. Fenomena ini dapat dijelaskan dengan mengacu pada fakta bahwa magnetit merupakan hasil korosi besi yang merupakan proses elektrokimia. Pada prinsipnya, untuk mendapatkan partikel berukuran nano dibutuhkan laju korosi yang lambat. Hal ini dapat dilakukan antara lain dengan mengatur rapat arus. Tetapi sintesis nanopartikel dengan metoda elektrokimia sederhana ini menyisakan persoalan, yakni masih terdapatnya impurities FeOOH dalam produk hasil sintesis. Diduga FeOOH merupakan *intermediate phase* yang terlibat dalam mekanisme pembentukan magnetit. Dengan demikian upaya mengkaji mekanisme reaksi merupakan langkah yang harus dilakukan agar dapat mengontrol proses sintesis sehingga dapat dihasilkan magnetit tanpa impurities. Dari kajian mekanisme reaksi akan

dapat diketahui faktor-faktor apa saja yang harus dikontrol dalam mensintesis nanopartikel magnetik sesuai yang diinginkan. Sebagai proses elektrolisis, maka sintesis nanopartikel magnetit diduga dipengaruhi oleh rapat arus, jarak antar elektroda, dan kondisi elektrolit yang digunakan (misalnya pH). Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan mengkaji pengaruh rapat arus, jarak antar elektroda dan pH terhadap laju pembentukan magnetit dan karakter partikel yang dihasilkan. Dari studi ini kemudian mekanisme reaksi yang mungkin berlangsung dapat disusun ulang.

2. Teori Dasar

Dua proses utama yang berlangsung dalam suatu sel elektrokimia (elektrolisis) adalah reaksi redoks pada permukaan kedua elektrode serta migrasi ion dan elektron. Reaksi-reaksi kompetitif yang mungkin terjadi di permukaan anode adalah: (1) Oksidasi Besi menjadi Besi (II) ($\epsilon^0 = -0,44$ volt), (2) Oksidasi besi menjadi besi (III) ($\epsilon^0 = -0,036$ volt), (3) oksidasi besi (II) menjadi Besi (III) ($\epsilon^0 = +0,771$ volt), (6) oksidasi OH^- menjadi O_2 dan H_2O ($\epsilon^0 = +0,44$ volt), dan (7) Oksidasi air menjadi O_2 dan H^+ ($\epsilon^0 = +1,23$ volt). Reaksi-reaksi kompetitif yang dapat terjadi permukaan katode adalah: (1) reduksi air menghasilkan ion OH^- dan H_2 ($\epsilon^0 = -0,83$ volt), (2) reduksi O_2 (dalam suasana basa) menjadi air ($\epsilon^0 = 0,44$ volt). Selain reaksi-reaksi kompetitif di atas, juga berlangsung migrasi elektron melalui sirkuit eksternal dan migrasi ion melalui elektrolit. Kation bergerak ke arah katode, dan anion ke arah anode dengan mobilitas tertentu yang sebanding dengan muatan ion dan berbanding terbalik dengan ukuran ion. Oleh karena magnetite merupakan salah

satu produk korosi besi, maka berdasarkan probabilitas reaksi-reaksi di atas, secara teoretis pembentukan Fe_3O_4 dalam sel elektrokimia diawali oleh oksidasi Fe di anode menjadi Fe(II). Diikuti pembentukan Fe(II)hidroksida dengan adanya ion OH^- di sekitarnya. Selanjutnya, Fe_3O_4 terbentuk sebagai hasil reaksi dehidrasi fero hidroksida dan feri oksihidroksida. Keduanya adalah senyawa yang diproduksi oleh oksidasi parsial fero hidroksida dengan O_2 terlarut. Secara ringkas mekanisme sintesis Fe_3O_4 secara elektrokimia yang diusulkan adalah:



Tampak dalam mekanisme di atas bahwa pembentukan $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sangat berperan bagi pembentukan Fe_3O_4 . Untuk itu dibutuhkan suasana basa yang ditentukan oleh konsentrasi OH^- di daerah anoda yang bergantung pada pH dan difusi ion hidroksida dari katoda. Konsentrasi ion OH^- sebagai hasil reduksi air di katoda dapat diperbesar oleh peningkatan rapat arus. Difusi ion hidroksida dari katoda ke anoda dipermudah dengan memperkecil jarak antar elektroda. Peningkatan rapat arus pun akan memperbesar O_2 terlarut sebagai hasil oksidasi air di anoda. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa rapat arus, pH dan jarak antar elektroda merupakan parameter yang harus dikontrol pada sintesis nanopartikel Fe_3O_4 dengan metode elektrokimia.

3. Metode Penelitian

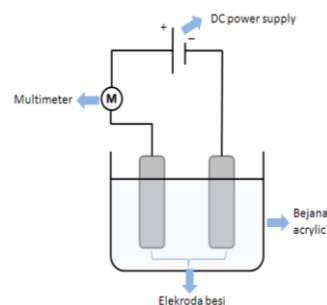
Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari: bejana elektrolisis yang berupa bejana *acrylic* berukuran 12 cm x 10 cm x 10 cm, pelat besi berukuran 23 mm x 13 mm x 0,25 mm hasil elektroplating (sebagai anoda dan katoda), *Power supply* DC 0-30 V (*GW Instek GPC-M Series*) yang berfungsi memberi beda potensial antara kedua elektroda dengan arus yang divariasikan. Beda potensial dan arus selama terjadinya proses elektrokimia diukur dengan multimeter digital (*Hewlett Packard, Type 3435A*). Deposit yang dihasilkan diisolasi dari larutannya

menggunakan kertas saring *Whatman No. 41*. Sedangkan bahan kimia utama yang digunakan adalah *demineralized water*, FeSO_4 dan NaOH (Merck, Germany). Instrumen yang dibutuhkan untuk mengobservasi perubahan kekeruhan dari sistem reaksi sebagai indikator laju reaksi adalah Turbidimeter (Cyberscan Turbidimeter TB 1000 EUTECH). Sedangkan instrumen karakterisasi meliputi X-Ray Diffraction (XRD) (Phillips type X'Pert) and Scanning Electron Microscopy (SEM) (S-5000 Hitachi).

Prosedur Penelitian

Langkah pertama yang dilakukan adalah persiapan anoda melalui proses elektroplating larutan FeSO_4 . Langkah berikutnya adalah menyusun alat percobaan seperti ditunjukkan oleh Gambar 1. Kemudian, mengisi bejana dengan *demin water* tanpa atau dengan penambahan larutan NaOH . Setelah itu arus listrik dialirkan dari *power supply* sesuai dengan variabel rapat arus yang diaplikasikan yaitu $175 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $208 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, atau $417 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pada jarak antar elektroda 2, 4, atau 6 cm. Percobaan ini dilakukan selama 24 jam dengan tetap menjaga kestabilan arus yang mengalir. Setelah dihentikan, produk yang berupa endapan dipisahkan, dicuci, dan dikeringkan.



Gambar 1 Skema Peralatan Percobaan

Karakterisasi produk

Produk yang telah kering diamati warna dan kemagnetannya, dan dikarakterisasi dengan XRD dan SEM. Hasil karakterisasi XRD berupa pola difraksi yang kemudian dicocokkan dengan pola difraksi standar Fe_3O_4 (JCPDS 19-629). Hasil analisis SEM berupa citra SEM yang mendeskripsikan morfologi, ukuran partikel, serta distribusi ukuran partikel.

4. Hasil dan Pembahasan

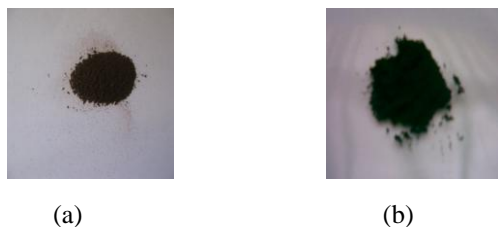
Catatan pengamatan dalam proses sintesis diuraikan secara singkat berikut ini. Sebelum elektrolisis, larutan di setiap area dalam sel

elektrolisis berwarna bening (transparan). Tetapi sekitar 2 sampai 3 jam warna larutan di ruang anoda mengalami pencoklatan yang mengindikasikan timbulnya endapan coklat, sementara elektrolit di sekitar katode tetap bening. Gelembung gas tampak nyata pada permukaan katoda. Endapan coklat yang terdeposisi di anode secara gradual berubah menjadi endapan hitam.

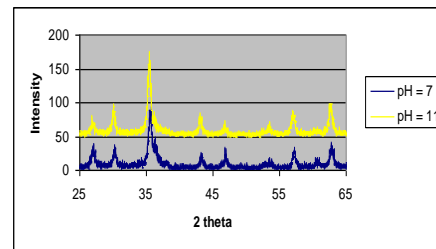
Pada akhir sintesis, produk yang dihasilkan disaring, dicuci, dan dikeringkan dalam oven 60°C sekitar 2 jam. Produk paramagnetik yang berupa powder hitam tersebut selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD dan SEM.

Pengaruh pH

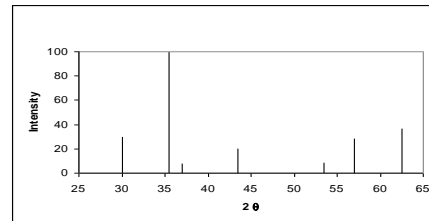
Pengaruh kebasaaan terhadap laju pembentukan magnetit dikaji dengan cara melangsungkan proses sintesis pada pH 7 dan 11 (dengan penambahan NaOH) pada rapat arus tertentu ($175 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) dengan jarak antar elektroda 6 cm. Produk yang dihasilkan pada pH 11 berwarna lebih hitam (Gambar 2). Sedangkan pola XRD yang diperoleh dari dua keadaan ini disajikan bersama-sama dengan pola XRD standar untuk magnetit pada Gambar 4.



Gambar 2 Produk tanpa ^(a) dan dengan ^(b) Penambahan NaOH



(a)



(b)

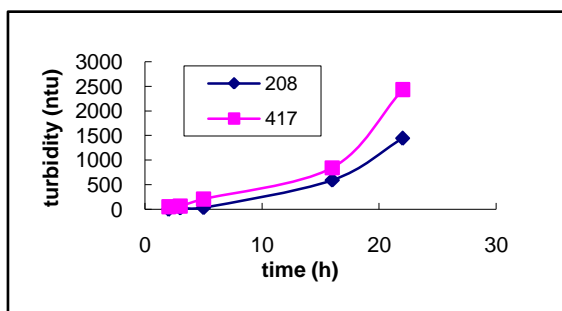
Gambar 3 Pola XRD:(a) pada pH=7 dan11, (b) standar dari Fe_3O_4 (JCPDS card no. 19–629)

Tampak dalam Gambar 3, pola XRD yang diperoleh pada pH 7 dan 11 bersesuaian dengan pola XRD standar dari Fe_3O_4 . Tetapi baik pada pola (a) dan (b) masih terdapat puncak yang bukan merupakan puncak Fe_3O_4 . Ini berarti, pada dua kondisi ini masih ditemukan adanya impurities dalam produk sintesis. Puncak-puncak impurities tersebut diduga adalah puncak-puncak FeOOH sebagai salah satu *intermediate phase* pada pembentukan magnetit. Hal ini sesuai dengan pola XRD standar dari FeOOH (JCPDS No. Card 44-1415).

Pengaruh Rapat Arus

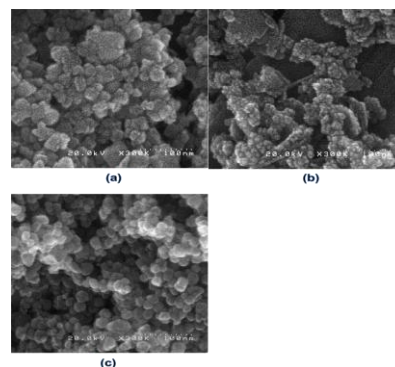
Pengaruh rapat arus terhadap laju pembentukan magnetik secara elektrokimia dipelajari dengan melangsungkan elektrolisis dalam 2 harga rapat arus yang berbeda ($208 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dan $417 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dengan jarak elektroda yang sama (2 cm). Gambar 4 memperlihatkan perubahan

kekeruhan dari sistem elektrolisis yang berlangsung pada dua kondisi yang berbeda tersebut. Semakin besar rapat arus, semakin besar laju pembentukan magnetit yang ditunjukkan oleh semakin cepat perubahan kekeruhan sistem. Dengan demikian rapat arus merupakan parameter yang harus dikontrol dalam sintesis magnetit secara elektrokimia.



Gambar 4 Pengaruh Rapat Arus terhadap Laju Reaksi (Kekeruhan Sistem)

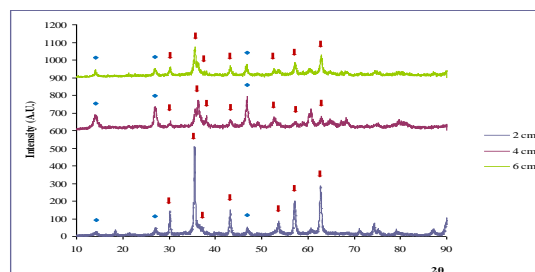
Karakterisasi partikel yang dihasilkan pada harga rapat arus yang berbeda ini juga dilakukan dengan SEM. Gambar 5 memperlihatkan citra SEM dari produk yang dihasilkan pada rapat arus yang bervariasi. Dari Gambar 5 (c) tampak bahwa metode elektrokimia dapat diaplikasikan untuk mensintesis nanopartikel yang morfologinya hampir sferik dengan kondisi monodispers. Dengan membandingkan ketiga citra SEM tersebut, maka kesimpulan sementara yang dapat dinyatakan adalah bahwa semakin besar rapat arus semakin kecil ukuran partikel yang didapatkan.



Gambar 5 Citra SEM pada sampel dengan rapat arus bervariasi. (a) $175 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (b) $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (c) $325 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [8]

Pengaruh Jarak Antar Elektroda

Pola XRD produk yang dihasilkan pada jarak antar elektroda yang bervariasi disajikan dalam Gambar 6. Tampak bahwa semakin kecil jarak antar elektroda, semakin kristalin produk yang dihasilkan yang mengindikasikan semakin besar laju pembentukannya. Semakin kecil jarak antar elektroda, difusi ion hidroksida dari katoda ke anoda semakin dipermudah. Pada jarak terkecil pun masih ditemukan puncak-puncak dari impurities yang sama, yakni FeOOH .



Gambar 6 Pola XRD Produk pada Jarak Elektrode yang Bervariasi

Dari kajian pengaruh 3 faktor (pH, rapat arus, dan jarak antar elektroda) terhadap laju pembentukan magnetit, tampak bahwa ketiga faktor merupakan parameter yang harus dikontrol dalam elektrosintesis nanopartikel magnetit. Ketiga faktor tersebut berkontribusi terhadap konsentrasi ion hidroksida di anoda yang dibutuhkan pada pembentukan partikel magnetit. Dengan demikian tahap-tahap mekanisme reaksi seperti dihipotesiskan di bagian awal, tampaknya bisa diterima. Hadirnya FeOOH sebagai impurities dalam produk menguatkan dugaan bahwa tahap reaksi ke-4 dalam mekanisme merupakan reaksi reversibel.

5. Kesimpulan

Hal-hal yang dapat disimpulkan dari hasil penelitian ini adalah:

- (1) metode elektrokimia yang menggunakan air demin sebagai elektrolit dan pelat besi sebagai elektrode dapat diaplikasikan untuk mensintesis nanopartikel magnetite yang monodispers, walaupun masih terkandung impurities di dalam produk yang dihasilkan.
- (2) Rapat arus, jarak antar elektroda, serta pH elektrolit merupakan parameter yang harus dikontrol dalam elektrosintesis ini.
- (3) FeOOH merupakan intermediate phase pada pembentukan magnetit secara elektrokimia.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada yang terhormat Prof K. Okuyama (Department of Chemical Engineering Hiroshima University) atas bantuannya pada pengambilan citra SEM.

Daftar Pustaka

- [1] Ozkaya, T., Toprak, M. S. Baykal, A., Kavas, H., Koseoglu, Y., Aktas, B., 2008, "Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles at 100 °C and its magnetic characterization", *Journal of alloy and Compound*, 472, 18-23.
- [2] Lee, D.G, Ponvel, K.M., Kim, M., Hwang, S., Ahn, I.S., Lee, C.H., 2009, "Immobilization of lipase on hydrophobic nano-sized magnetite particles", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 57, 62–66
- [3] Guo, S., Li, D., Zhang, L., Li, J., Wang, E., 2009, "Monodisperse mesoporous super-paramagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery", *Biomaterial*, 30, 1881–1889
- [4] Sun, C., Lee, J.S.H., Zhang, M., 2008, "Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1252–1265
- [5] Suto, M., Hirota, Y., Mamiya, H., Fujita, A., Kasuya, R., Tohji, K., Jeyadevan, B., 2009, "Heat dissipation mechanism of magnetite nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 1493–1496
- [6] Mayo, J.T., et al., 2007, "The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8, 71
- [7] Mansour, C., Lefèvre, G., Pavageau, E.M., Catalette, H., Fédoroff, M., Zanna, S., 2009, "Sorption of sulfate ions onto magnetite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 77–82
- [8] Fajaroh, F., Setyawan, H., Winardi, S., Widiyastuti, Raharjo, W., Sentosa, E., 2009, "Sintesis Nanopartikel Magnetite dengan Metode Elektrokimia Sederhana", *Jurnal Nanosains dan Teknologi*, Edisi Khusus, Agustus 2009

METODE REGENERASI SILICA GEL DI MODIFIKASI SOXHLET EKSTRAKTOR

Setiyo Gunawan

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Kampus ITS Keputih Sukolilo, Surabaya 6011, Indonesia. Email: gunawan@chem-eng.its.ac.id

Yi-Hsu Ju

Departemen Teknik Kimia, National Taiwan University of Science and Technology (Taiwan Tech)
43, Sec. 4, Keelung Rd., Taipei 106-7, Taiwan. Email: yhju@mail.ntust.edu.tw

Abstrak

Pemisahan produk turunan minyak kedelai yaitu soybean oil deodorizer distillate (SODD) menjadi dua fraksi berdasarkan perbedaan polaritas komponen yang ada didalamnya dengan menggunakan modifikasi soxhlet ekstraksi terbukti sangat efektif. Keuntungan menggunakan modifikasi soxhlet ekstraksi dibandingkan dengan distilasi molekular adalah beroperasi pada tekanan normal dan, suhu rendah, dan memerlukan peralatan yang sangat sederhana. Silica gel mempunyai peranan yang sangat penting di modifikasi soxhlet ekstraksi, yaitu sebagai adsorben. Sedangkan, kelemahan silica gel yang paling utama adalah harganya yang mahal. Oleh Karena itu, proses regenerasi silica gel sangatlah diperlukan berdasarkan nilai ekonomi maupun tinjauan pengolahan limbah padatnya. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menciptakan metode regenerasi silica gel dan menyelidiki performanya dalam memisahkan fraksi lemak non polar (non polar lipid fraction, NPLF) dari SODD dengan menggunakan soxhlet ekstraksi yang telah termodifikasi. Setelah NPLF terpisah dari SODD, fraksi lemak polar (polar lipid fraction, PLF) yang masih melekat di permukaan silica gel diekstraksi dengan ethyl acetate selama 3-4 jam untuk mengambil silica gel. Ethyl acetate dipilih sebagai pelarut organik karena sifatnya yang aman dan harganya yang murah. Proses regenerasi kemudian dilanjutkan dengan pemanasan silica gel pada suhu 150 °C selama 1 jam. Sebagai hasilnya, silica gel yang telah diregenerasi tersebut terbukti bebas dari sisa lemak dan residu ethyl acetate serta mampu memisahkan NPLF dari SODD. Namun efisiensinya dalam penghilangan asam lemak bebas yang ada di SODD masih lemah jika dibandingkan dengan menggunakan silica gel yang baru.

Kata Kunci : Modifikasi soxhlet ekstraksi, regenerasi, silica gel

Abstract

Separation of soybean oil deodorizer distillate (SODD) into two fraction based on differences in the polarity of the constituent compound was successful by using modified soxhlet extractor. The advantages of the modified soxhlet extraction employed in this study over molecular distillation are that it operates under atmospheric pressure and lower temperature, and requires less sophisticated equipment. Silica gel has important contribution in modified soxhlet extractor as adsorbent. Regeneration and reuse of silica gel is preferred not only to reduce waste silica gel generated but also to reduce to cost of operation. The objective of this study was to develop regeneration method and to investigate the performance of regenerated silica gel on the separation of non polar lipid fraction (NPLF) from SODD in the modified soxhlet extraction. After the extraction of NPLF from SODD, the remaining lipids adsorbed on the silica were extracted with ethyl acetate for 3 h, to recover silica gel. The recovered silica gel was then heated at 150°C for 1 h. The regenerated silica gel was proved to be free of the residual lipids and ethyl acetate. By employing regenerated silica gel, it was possible to separate most squalene and fatty acid steryl esters (FASEs) in the NPLF and free phytosterols in the polar lipid fraction (PLF). However, the performance of regenerated silica

on the separation of free fatty acids (FFAs), acylglycerols, and tocopherols, was poorer than that of fresh silica gel.

Keyword : Modified soxhlet extraction, regeneration, silica gel

1. Pendahuluan

Silica gel adalah butiran yang berpori, tidak berbau, tidak beracun, tidak korosif, tidak mudah terbakar, dan tidak mudah bereaksi (Feldman dan Desrochers, 2003). Oleh karena itu, silica gel mempunyai banyak kegunaan dalam kehidupan sehari-hari seperti di industri makanan (Iler, 1979), pembersihan udara (Snyder dan Kirkland, 1979), pembuatan katalis (Faria dkk., 2008; Gübbük dkk., 2008), teknologi adsorpsi dan pemisahan kromatografi (Ruthven, 1984).

Penelitian tentang pemisahan komponen-komponen yang terkandung di produk turunan minyak nabati dengan menggunakan prinsip adsorpsi selektif telah banyak dilakukan. Chu dkk (2004) memisahkan vitamin E dari produk turunan minyak kelapa sawit yaitu palm fatty acid distillate dengan menggunakan silica gel sebagai adsorben di dalam reaktor berpengaduk. Silica gel juga digunakan di dalam modifikasi soxhlet ekstraktor untuk memisahkan minyak dedak (Gunawan dkk., 2006) dan produk turunan minyak kedelai (soybean oil deodorizer distillate, SODD) (Gunawan dkk., 2008abc; Kasim dkk., 2009) menjadi dua fraksi berdasarkan perbedaan polaritas tiap-tiap komponen yang ada di dalamnya yaitu fraksi lipida non polar (NPLF) dan polar.

Gunawan dkk. (2008a) melaporkan bahwa hasil pemisahan dari modifikasi soxhlet ekstraksi hampir sama atau sebanding dengan hasil pemisahan yang diperoleh dengan menggunakan molekular distilasi. Meskipun modifikasi soxhlet ekstraksi mampu menghilangkan tocopherol, phytosterol bebas, asam lemak bebas (FFA), dan acylglycerol dari SODD dalam skala laboratorium, namun proses ini belum bisa diaplikasikan secara skala industri.

Sebuah metode baru dalam pemisahan NPLF dari SODD dengan menggunakan proses desorpsi selektif di dalam reaktor berpengaduk untuk mendapatkan hasil pemisahan yang sama dengan hasil yang diperoleh dengan menggunakan modifikasi soxhlet ekstraksi telah ditemukan (Fabian dkk, 2009). Proses ini mempunyai peluang untuk diaplikasikan secara skala industri, namun silica gel yang dibutuhkan lebih banyak. Oleh karena itu proses regenerasi silica gel sangatlah diharapkan, tidak hanya mengurangi limbah silica gel, namun juga biaya operasi pemisahan.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menciptakan metode regenerasi silica gel dan

menyelidiki performanya dalam memisahkan fraksi lemak non polar (Squalene dan fatty acid steryl ester, FASE) dari SODD dengan menggunakan soxhlet ekstraksi yang telah termodifikasi.

2. Teori Dasar

Proses adsorpsi adalah proses dengan penggunaan energi yang sangat efisien, dan sesuai untuk isolasi komponen-komponen dengan titik didih yang hampir sama (Ruthven, 1984).

Liquid-solid (adsorption) chromatography (LSC) adalah metode pemisahan yang sangat sederhana atau tradisional. Urutan polaritas berdasarkan gugus fungsi dalam LSC adalah hidrokarbon jenuh < hidrokarbon aromatis \approx organik halida < sulfida < ether < nitro-komponen < ester \approx aldehida \approx keton < alkohol \approx amina < sulfone < sulfoxida < amida < asam karboksilat.

Ada empat macam interaksi antara molekul pelarut dan molekul terlarut yang sangat penting dalam LSC, yaitu: dispersi, dipol, ikatan hidrogen and dielektrik (Snyder and Kirkland, 1979). Kemampuan molekul terlarut atau pelarut untuk berinteraksi dalam empat macam interaksi diatas disebut "polaritas". Pelarut yang polar lebih mudah berinteraksi dan melarutkan zat terlarut yang polar dan sebaliknya.

3. Metodologi

Bahan

SODD disumbang oleh TTET Union Corporation (Tainan, Taiwan). Thin-layer chromatography (TLC) aluminum plate (20 x 20 cm x 250 μ m) dibeli dari Machery-Nagel (Schweiz, Germany). Silica gel 70-230 mesh diperoleh dari Silicycle (Taiwan). Advantec filter paper (7 μ m) dibeli dari Toyo Roshi Kaisha, Ltd. (Jepang). Komponen standar, meliputi squalene, fatty acids, α -tocopherol, triolein, dan tripalmitic diperoleh dari Sigma Chemicals Company (St. Louis, MO). β -sitosterol standar (practical grade) diperoleh dari MP Biomedicals, LLC (Aurora, OH). Semua pelarut dan reagen dibeli dari agen komersial.

Ekstraksi NPLF dari SODD

Partikel-partikel asing telah disaring dari SODD dengan menggunakan Advantec filter paper (7 μ m). Silica gel diaktifkan di dalam oven pada suhu 150 $^{\circ}$ C selama 1 jam untuk menghilangkan kandungan airnya. Modifikasi soxhlet ekstraksi telah dipakai dalam penelitian

ini seperti yang dijelaskan oleh peneliti sebelumnya (Gunawan dkk., 2008a), dengan kondisi optimum sebagai berikut: pelarut = n-hexane, rasio massa SODD dan silica gel = 1:3, suhu ekstraksi = -6°C , dan total waktu ekstraksi = 11 h. Hasil proses ekstraksinya dinamakan NPLF.

Regenerasi silica gel

Fraksi lipida yang masih tersisa di silica gel, selanjutnya diekstrak dengan pelarut organik (n-hexane, ethyl acetate, atau acetone) pada suhu titik didihnya, dan dinamakan fraksi lemak polar. Kemudian dilanjutkan dengan pemanasan silica gel pada suhu 150°C selama 1, 4 atau 8 jam untuk menghilangkan sisa-sisa ethyl acetat

Analisa TLC dan Gas Kromatografi.

Kandungan squalene, FFA, phytosterols, tocopherols dan acylglycerols dianalisa dengan menggunakan HT-GC. Analisa kromatografi dilakukan dengan menggunakan TLC plate dan a Shimadzu GC-17A (Kyoto, Japan) gas chromatography yang dilengkapi dengan flame ionization detector (FID). Pemisahan dilakukan dengan menggunakan kolom nonpolar DB-5HT (5%-phenyl)-methylpolysiloxane (15 m x 0.32 mm, panjang x diameter; Agilent Tech. Palo Alto, California). Suhu pada injektor dan detektor adalah 370°C . Suhu kolom di program dari 80°C meningkat sampai 365°C dengan kecepatan $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dan dijaga konstan pada suhu 365°C selama 8 min, dengan gas nitrogen sebagai gas pembawa. Empat puluh mg sampel dilarutkan dalam 1 mL ethyl acetate dan 1 μL sampel diinjeksikan ke HT-GC.

Karakteristik silica gel

Karakteristik silica gel di analisa menggunakan FT-IR spectrometer (Digilab Excalibur FTS 3500GX, Varian, Palo Alto, CA), scanning electron microscopy (Cambridge S360 SEM, Leica-Cambridge Ltd., UK), dan BET-AUTOSORB-1 (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA)

4. Hasil dan Pembahasan

Tujuan menggunakan modifikasi soxhlet ekstraksi adalah untuk membagi SODD menjadi dua fraksi berdasarkan perbedaan polaritas komponen yang ada didalamnya (non polar dan polar). Prinsip dasar proses pemisahan ini, dapat dipahami dengan mudah sebagai gabungan proses antara pelapisan dan selektif desorpsi. Pelapisan adalah proses dimana SODD dilekatkan pada permukaan silica gel dan membentuk lapisan tipis. Sedangkan, selektif desorpsi adalah proses larutnya sebagian komponen SODD (non polar komponen) yang

melekat pada silica gel ke dalam pelarut n-hexane (pelarut non polar).

SODD yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai warna kecoklatan dan setengah-padat pada suhu kamar. Adapun komposisi SODD dapat dilihat pada Tabel 1.

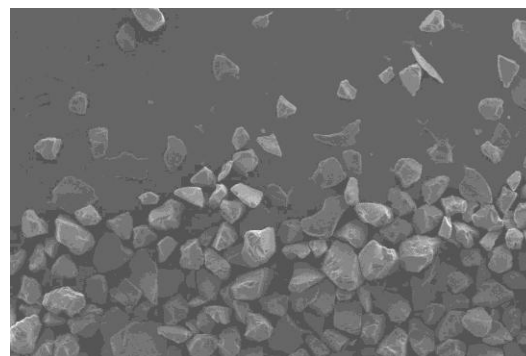
Tabel 1 Komposisi SODD

Komponen	Komposisi (%w) ^a
Squalene	1.80 ± 0.18
FASE	1.80 ± 0.28
Tocopherol	7.73 ± 0.95
Free phytosterol	6.20 ± 0.50
FFA	46.46 ± 0.63
Acylglycerol	17.80 ± 0.65
Lain-lain ^b	18.18 ± 1.74

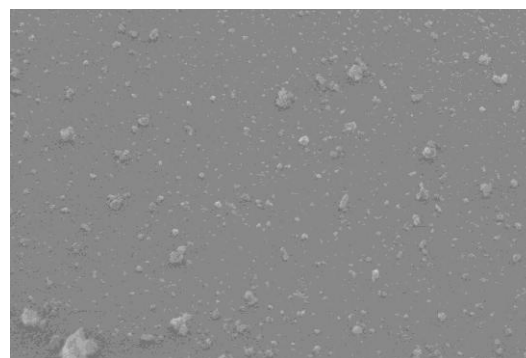
^a Masing-masing nilai adalah rata-rata dari tiga eksperimen yang berbeda.

^b Hidrokarbon, aldehida, keton, pestisida, herbisida, produk proses oksidasi dari *tocopherols* dan *free phytosterols*.

Adapun karakteristik silica gel baru yang digunakan adalah sebagai berikut: ukuran partikel 60-200 μm , pori-pori 60 Å, pH 7, kandungan air 6%, dan luas permukaan spesifik 500 m^2/g . Dari analisa SEM terlihat bahwa ukuran partikel silica gel adalah tidak beraturan dan permukaannya pun tidak halus seperti yang terlihat pada Gambar 1.



(a)



(b)

Gambar 1. Hasil analisa SEM silica gel baru. Pembesaran 50x (a) dan 10.000x (b).

Kandungan logam pada silica gel juga mempunyai peran dalam menentukan kesuksesan pemisahan. Semakin rendah kandungan logamnya seperti besi, natrium dan timah hitam, maka semakin baik dalam proses pemisahan. Beberapa logam yang ada pada silica gel dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2 Komposisi logam di silica gel

Logam	Komposisi (ppm)
Aluminum	33.0
Barium	9.4
Calcium	336.0
Chromium	0.5
Copper	0.2
Iron	32.0
Lead	0.4
Magnesium	61.0
Nickel	0.4
Silver	0.1
Sodium	466.0
Tin	0.2
Titanium	147.0
Zinc	1.0
Zirconium	32.0

Komposisi NPLF yang diperoleh dari proses modifikasi soxhlet ekstraksi dengan menggunakan silica gel baru dapat dilihat pada Tabel 3. Terlihat bahwa modifikasi soxhlet ekstraksi mampu mengisolasi komponen non polar, yaitu: squalene dan FASEs masing-masing sebesar 100 dan 93%. Prosentase FFA dan acylglycerol yang tersisa di NPLF secara berurutan adalah 37% dan 1%. Adapun efisiensi penghilangan FFA and acylglycerol di NPLF secara berurutan adalah 79% and 96%.

Setelah proses pemisahan NPLF dari SODD berakhir, maka fraksi lipida yang masih tersisa di permukaan silica gel dicuci dengan menggunakan dengan pelarut organik (n-hexane, ethyl acetate, atau acetone) pada suhu titih didihnya.

Ketika n-hexane digunakan untuk mencuci permukaan silica gel, maka dibutuhkan waktu lebih dari 50 jam. Sedangkan pelarut lebih polar dari n-hexane (seperti ethyl acetate dan acetone) mampu mencuci permukaan silica gel dalam waktu yang singkat (kurang dari 5 jam). Ethyl acetate lebih disukai sebagai pelarut pada proses pencucian ini, karena sifatnya yang tidak beracun, lebih murah, dan tidak menyengat baunya.

Kemudian proses regenerasi dilanjutkan dengan pemanasan silica gel pada suhu 150 °C selama 1, 4 atau 8 jam untuk menghilangkan sisa-sisa ethyl acetat. Analisa FT-IR digunakan dalam menentukan keberhasilan tahap ini.

Keberadaan ethyl acetate dapat diketahui dari gugus fungsinya yaitu C=O dan C-C-O yang mempunyai respon di angka 1742 dan 1240 cm⁻¹ pada FT-IR (Smith, 1999).

Table 3 Komposisi NPLF dari SODD yang diperoleh dengan menggunakan silica gel baru.^a

Komponen	NPLF (%)
Squalene	6.57 ± 0.50 ^b (100) ^c
FASEs	6.11 ± 0.91 (92.85 ± 2.98)
Tocopherols	2.15±1.03 (7.50±3.18)
Free phytosterols	0.35±0.15 (1.51±0.56)
FFAs	37.03±5.14 (21.74±2.13)
Acylglycerols	1.26±0.53 (3.79±1.04)
Lainnya ^d	46.53±3.43 (70.69±5.84)
Fraksi berat, % ^e	25.16±1.10

^a Masing-masing nilai adalah rata-rata dari tiga eksperimen yang berbeda.

^b Prosentase, wt.%

^c Effiensi pemisahan = {(NPLF, g x Prosentase komponen di NPLF, %) / (SODD, g x Prosentase komponen di SODD, %)} x 100 %

^d Hidrokarbon, aldehida, keton, pestisida, herbisida, produk proses oksidasi dari *tocopherols* dan *free phytosterols*.

^e Fraksi berat = (Berat NPLF, g / Berat SODD, g) x 100

Hasil analisa FT-IR dari silica gel yang telah diregenerasi menunjukkan bahwa tidak ditemukannya gugus fungsional ethyl acetate pada semua waktu pemanasan yang dipelajari. Hal ini menunjukkan bahwa proses regenerasi yang terdiri dari pencucian silica gel dengan pelarut polar (ethyl acetate) selama 3 jam pada suhu 71 °C dan pemanasan pada suhu 150 °C selama 1 jam, mampu untuk menghilangkan sisa-sisa lipida dan ethyl acetate yang masih melekat pada permukaan silica gel.

Tabel 4 memperlihatkan komposisi NPLF yang diperoleh dari proses modifikasi soxhlet ekstraksi dengan menggunakan silica gel yang telah diregenerasi. Terlihat bahwa silica gel yang telah diregenerasi mampu memisahkan NPLF

dari SODD dan memiliki efisiensi yang hampir sama dengan silica gel yang baru. Modifikasi soxhlet ekstraksi dengan menggunakan silica gel yang telah diregenerasi mampu mengisolasi komponen non polar, yaitu: squalene dan FASEs masing-masing sebesar 95 dan 92%. Adapun efisiensi penghilangan FFA and acylglycerol di NPLF secara berurutan adalah 50% and 83%.

Table 4 Komposisi NPLF dari SODD yang diperoleh dengan menggunakan silica gel yang telah diregenerasi.^a

Komponen	NPLF (%)
Squalene	4.50±0.25 ^c (90.67±10.20) ^d
FASEs	5.81±0.64 (91.31±4.90)
Tocopherols	2.81±0.48 (14.41±3.95)
Free phytosterols	0.70±0.11 (4.60±1.01)
FFAs	65.76±0.02 (49.71±5.74)
Acylglycerols	7.35±1.41 (17.73±5.28)
Lainnya ^d	13.08±1.67 (23.76±0.12)
Fraksi berat, % ^e	35.64±4.13

^a Masing-masing nilai adalah rata-rata dari tiga eksperimen yang berbeda.

^b Prosentase, wt.%

^c Efisiensi pemisahan = {(NPLF, g x Prosentase komponen di NPLF, %) / (SODD, g x Prosentase komponen di SODD, %)} x 100 %

^d Hidrokarbon, aldehida, keton, pestisida, herbisida, produk proses oksidasi dari *tocopherols* dan *free phytosterols*.

^e Fraksi berat = (Berat NPLF, g / Berat SODD, g) x 100

Untuk menjelaskan fenomena turunnya efisiensi penghilangan FFA dan acylglycerol ini, analisa adsorpsi-desorpsi gas nitrogen (BET) diterapkan untuk mengecek propertis silica gel yang telah diregenerasi. Dari hasil analisa menunjukkan bahwa luas permukaan spesifik silica gel yang diregenerasi adalah 410 m²/g, dimana nilai ini lebih rendah dari luas permukaan spesifik silica gel yang baru (500 m²/g).

Hal ini telah sesuai dengan literature yang menyatakan bahwa jumlah FFA yang terserap per luas permukaan spesifik silica gel turun dengan menurunnya nilai luas permukaan spesifik silica gel (Hau dan Nawar, 1985).

5. Kesimpulan

Dalam penelitian ini, pencucian dengan pelarut ethyl acetate dan dilanjutkan dengan proses pemanasan telah diterapkan sebagai metode regenerasi silica gel setelah digunakan pada modifikasi soxhlet ekstraksi. Silica gel yang didapat dari metode ini, bebas dari sisa lipida dan pelarut. Terlihat bahwa silica gel yang telah diregenerasi mampu memisahkan NPLF dari SODD dan memiliki efisiensi yang hampir sama dengan silica gel yang baru. Namun efisiensinya dalam penghilangan asam lemak bebas (FFA) yang ada di SODD masih lemah jika dibandingkan dengan menggunakan silica gel yang baru.

Ucapan Terima Kasih

Kami ucapkan terima kasih kepada *TTET Union Corporation*, Taiwan atas sumbangan SODD, National Science Council Taiwan atas sumbangan dana, Jurusan teknik kimia FTI-ITS atas sumbangan saran dan semua pihak sehingga penelitian ini dapat terlaksana.

Daftar Simbol

BET	= Brunauer Emmet Teller
FASE	= fatty acid steryl esters
FFA	= asam lemak bebas
FTIR	= Fourier transform-infra red
HTGC	= high-temperature gas chromatography
LSC	= liquid solid chromatography
NPLF	= non polar lipid fraction
SEM	= Scanning electron microscopy
SODD	= soybean oil deodorizer distillate
TLC	= thin-layer chromatography

Daftar Pustaka

- [1] Chu, B.S., Baharin, B.S., Che-Man, Y.B., Quek, S.Y., (2004), "Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: I Equilibrium of batch adsorption", *Journal of Food Engineering*, 62: hal. 97-103.
- [2] Fabian, C., Gunawan, S., Kasim, N.S., Chiang, C.L., Ju, Y.H., (2009), "Separation of non polar lipid from soybean oil deodorizer distillate by stirred batch-wise silica gel adsorption-desorption", *Separation of Science and Technology* 44: hal. 1-17.
- [3] Faria, E.A., Ramalho, H.F., Marques, J.S., Suarez, P.A.Z., dan Prado, A.G.S., (2008),

- “Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reuse catalyst for transesterification of vegetable oil”, *Applied. Catalysis A: General*, 338: hal. 72-78.
- [4] Feldman, M. dan Desrochers, P., (2003), “Research universities and local economic development: Lessons from the history of the Johns Hopkins University”, *Industry and Innovation*, 10: hal. 5-24. www.rotman.utoronto.ca (Accessed on April 21, 2009).
- [5] Gübbük, İ.H., Gup, R., Ersoz, M., (2008), “Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized Schiff base derivative”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 320: hal. 376-382.
- [6] Gunawan, S., Vali, S.R., Ju, Y.H., (2006), “Purification and identification of rice bran oil fatty acid steryl and wax esters”, *Journal of American Oil Chemist Society*, 83: hal. 449-456.
- [7] Gunawan, S., Kasim, N.S., Ju, Y.H., (2008a), “Separation and purification of squalene from soybean oil deodorizer distillate”, *Separation and Purification Technology* 60: hal. 128-135.
- [8] Gunawan, S., Fabian, C., Ju, Y.H., (2008b), “Isolation and purification of fatty acid steryl esters from soybean oil deodorizer distillate”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47: hal. 7013-7018.
- [9] Gunawan, S., Ismadji, S., Ju, Y.H., (2008c), “Design and operation of a modified silica gel column chromatography”, *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers* 39: hal. 625-633.
- [10] Hau, L.B. dan Nawar, W.W., (1985), “Thermal oxidation of lipids in monolayers. I. The nature of binding on silica”, *Journal of American Oil Chemist Society* 62: hal. 1596-1598.
- [11] Iler, R.K., (1979), “*The chemistry of silica*”, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [12] Kasim, N.S., Gunawan, S., Ju, Y.H., (2009), “Isolation and identification of steroidal hydrocarbon in soybean oil deodorizer distillate”, *Food Chemistry* 117: hal. 15-19.
- [13] Ruthven, D.M., (1984), “*Principles of adsorption and adsorption process*”, John Wiley and Sons Inc., New York, hal 29, 324-326.
- [14] Smith, B.C., (1999), “*Infrared spectral interpretation: A systematic approach*”, CRC Press: Massachusetts.
- [15] Snyder, L.R. dan Kirkland, J.J., (1979), “*Introduction to modern liquid chromatography*”, edisi 2, John Wiley and Sons Inc., New York, hal 321.

MIKRONISASI KOMPOSIT ZAT AKTIF TERAPEUTIK- POLIMER DENGAN TEKNOLOGI *SUPERCritical* *ANTI SOLVENT* (SAS)

Warlinda Eka Triastuti, Hendri Evan Setiawan, David Siahaan,
Firman Kurniawansyah, Sumarno*

Laboratorium Teknologi Material Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
ITS Surabaya 60111

Telp : +62 31 596 1317 Fax : +62 31 599 9282

Email : onramus@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Ketoprofen, asam 2-(3-benzoylphenyl)-propionat termasuk jenis non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) yang digunakan secara luas untuk mengurangi nyeri, dan inflamasi yang disebabkan oleh beberapa kondisi seperti osteoarthritis dan rheumatoid arthritis. Ketoprofen tidak larut dalam air. Salah satu metode untuk memperbaiki laju kelarutan yaitu dengan cara mikronisasi. Salah satu strategi untuk meningkatkan performa penghantaran obat yaitu dengan memformulasikan zat aktif terapeutik dengan polimer sebagai drug excipients. Penelitian ini bertujuan memperoleh mikropartikel komposit zat aktif terapeutik-polimer dengan teknologi supercritical anti solvent (SAS) dengan mempelajari pengaruh tekanan presipitator, temperatur kontak dan konsentrasi awal larutan terhadap morfologi mikropartikel komposit zat aktif terapeutik-polimer. Dalam penelitian ini menggunakan ketoprofen sebagai zat aktif terapeutik dan polimer Polietilen Glikol yang dilarutkan dalam etanol-aseton kemudian dikontakkan dengan fluida superkritis ke dalam presipitator melalui nozzle. Mikropartikel yang terbentuk dianalisa dengan menggunakan SEM (Scanning Electron Microscopy) untuk memeriksa morfologi dan ukuran partikel yang terbentuk. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada kondisi 30 bar dan 50° C diperoleh mikropartikel yang cenderung lebih baik dibandingkan pada kondisi operasi yang lain.

Kata Kunci : Ketoprofen, SAS , fluida superkritis, mikropartikel. SEM

Abstract

Ketoprofen, 2-(3-benzoylphenyl)-propionate acid is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) which is used for treatment of pain and inflammation which is caused by some cases like osteoarthritis and rheumatoid arthritis. Ketoprofen is insoluble in water. One of the methods to improve the dissolution rate is by micronization process. One of the ways to improve drug delivery performance is by formulating active ingredient with polymer as drug excipients. The ketoprofen-polymer composites could minimize the doze usage and decrease the side-effects of drugs. This research aimed to obtain drug-polymer composite microparticles with supercritical anti solvent (SAS) technology by observing the pressure of precipitator, the contact temperature, and solution concentration effects to the morphology of drug-polymer composite microparticles. Ketoprofen, as the active ingredient, and Polyethylene Glycol as polymer, which were formerly dissolved in ethanol and acetone, were contacted with supercritical fluid through nozzle in the precipitator. The micro particles formed were analyzed by SEM (Scanning Electron Microscopy) to diagnose their morphology and size. The research results showed that the microparticles were best formed at 30 bars and 50° C condition.

Keyword : Ketoprofen, SAS, supercritical fluids, SEM

1. Pendahuluan

Beberapa tahun terakhir teknologi fluida superkritis (SCF) telah diaplikasikan dalam dunia farmasi yaitu pada pembuatan mikropartikel obat-obatan yang berpengaruh pada laju kelarutan, optimasi ukuran partikel untuk penghantaran obat (*drug delivery*) ke dalam tubuh (Yasuji, 2005). Ukuran partikel obat yang kecil dapat pula mengurangi jumlah obat yang harus dihantarkan ke tempat sakit (*illness location*) karena naiknya daya serap tubuh, sehingga menurunkan timbulnya efek samping. Mikropartikel dapat dibuat dengan mengurangi ukuran kristal metode *spray drying* dan metode penghancuran secara mekanis (*crusher, grinder*, dll). Masalah yang muncul pada teknik konvensional yaitu terjadinya degradasi kimia dan konsumsi energi yang tinggi dapat diatasi dengan penggunaan teknologi SCF, karena teknologi ini lebih efektif dan tahapan proses yang singkat. Salah satu metode aplikasi SCF yaitu *Supercritical Antisolvent process (SAS) atau Aerosol Solvent Extraction system (ASES)*. Salah satu strategi meningkatkan performa penghantaran obat adalah memformulasikan *active pharmaceutical ingredients* (API) dengan polimer sebagai *drug excipients*. (Yeo - Kiran, 2005).

Chu melakukan mikronisasi pada cefpodoxime proxetil (CPD) dengan metode ASES menggunakan pelarut metilen klorida, aseton dan etil asetat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa meningkatnya konsentrasi mengakibatkan meningkatnya ukuran partikel. Konsentrasi tinggi menyebabkan partikel yang satu kontak dengan partikel yang lain sehingga terjadi aglomerasi. Meningkatnya tekanan presipitator menghasilkan ukuran partikel yang makin kecil (Chu, 2006).

Song, dkk menggunakan karbondioksida superkritis sebagai *antisolvent* larutan *L-poly lactid acid* (L-PLA) dalam *methylene chloride*. Dengan menggunakan teknik ASES dapat menghasilkan *microsphere* berukuran 0,1-1 μm (Dixon dan Johnston, 1993a)

Beberapa parameter operasi dalam metode SAS yaitu tekanan presipitator, temperatur, konsentrasi larutan dan fraksi molar CO_2 yang dapat mempengaruhi ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel. Gas karbondioksida digunakan sebagai *antisolvent* pada kondisi superkritis. Mula-mula karbondioksida mendifusi kedalam droplet, kemudian karbondioksida dan pelarut (*solvent*) saling melarut dan mendifusi keluar droplet melalui batas fasa, sehingga terjadi peningkatan derajat supersaturasi. Kekuatan pelarut CO_2

superkritis ditentukan oleh tekanan dan suhu. Konsentrasi larutan yang tinggi menyebabkan partikel yang satu kontak dengan partikel yang lain sehingga terjadi aglomerasi. Dari permasalahan tersebut, maka perlu dilakukan penelitian tentang pengaruh tekanan, temperatur dan konsentrasi larutan pada mikronisasi zat aktif terapeutik.

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh mempelajari pengaruh tekanan presipitator, konsentrasi awal larutan zat aktif terapeutik-polimer, dan temperatur kontak dalam pembentukan mikropartikel komposit zat aktif terapeutik-polimer dan untuk mendapatkan mikropartikel komposit zat aktif terapeutik-polimer yang berkarakteristik unggul dalam sistem penghantaran obat (*drug delivery system*).

2. Teori Dasar

Fluida superkritis adalah gas yang dinaikkan temperaturnya mencapai temperatur kritis dan memiliki tekanan kritis, sehingga sifat-sifatnya berada diantara sifat gas dan cairan.

Fluida superkritis memiliki sifat yang unik, antara lain densitasnya bisa berubah mendekati fase cair, tetapi difusivitas dan viskositas tetap seperti gas. Ketika gas berada di atas daerah kritis, densitas fluida berubah menyerupai densitas cairan. Terdapat hubungan antara kekuatan pelarutan dengan densitas, sehingga untuk fluida superkritis dapat diatur kekuatan pelarutannya dengan mengatur tekanan dan suhu (Hugh - Krukoni, 1986). Aplikasi teknik ini menguntungkan dalam rekristalisasi beberapa material padat yang tidak mudah dihancurkan dan tidak tahan temperatur tinggi.

Beberapa metode aplikasi teknologi fluida superkritis antara lain *Rapid Expansion of Supercritical Solutions* (RESS), *Gas anti Solvent* (GAS), *Supercritical Anti Solvent process* (SAS), *Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids* (SEDS), *Particle from Gas saturated Solutions* (PGSS). Pada metode SAS, karbondioksida superkritis sebagai *antisolvent* bertujuan untuk menurunkan daya larut solvent dalam larutan polimer sehingga polimer dapat terkristalkan kembali. Rekristalisasi tidak akan pernah terjadi selama larutan dalam kondisi jenuh. Larutan menjadi metastable ketika larutan dalam kondisi supersaturasi (terjadi pemisahan fasa solid secara spontan tanpa adanya proses kristalisasi material). Hal ini berarti bahwa kristal yang telah ada akan berkembang, tetapi nukleasi

kristal baru di larutan bebas kristal tidak terjadi secara signifikan.

Namun dengan adanya peningkatan derajat supersaturasi, kecepatan nukleasi menjadi dominan dan kristal baru terbentuk. Sehingga kecepatan terbentuknya *microsphere* secara tidak langsung dipengaruhi kecepatan rekristalisasi. Semakin cepat proses kristalisasi, akan dihasilkan *microsphere* dengan ukuran yang lebih kecil, seragam, *free flowing*, dan berpori, karena tidak memberikan waktu bagi partikel untuk teraglomerasi (Dixon - Johnston, 1993).

3. METODOLOGI

3.1 Bahan Penelitian

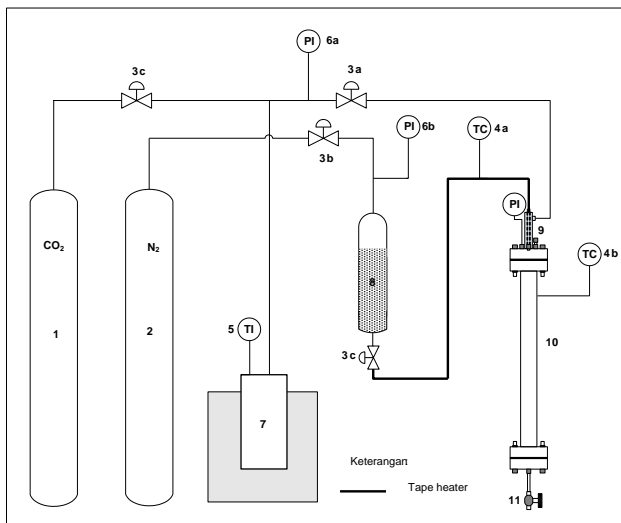
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain *polyethylene glycol 6000* (Merck), *ketoprofen* (PT Kimia Farma), *solvent* aseton (PT Brata Chemical) dan etanol (Merck), karbondioksida (CV Tri Gases) yang digunakan sebagai *antisolvent* dan nitrogen (CV Tri Gases) sebagai pendorong larutan.

3.2 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian dengan teknik *Supercritical Anti Solvent* (SAS) ini sebagai berikut :

- Tekanan presipitator : 30 dan 50 bar
gauge
- Konsentrasi awal larutan : 8, 10, 12, 14, dan 16 % berat
- Temperatur kontak : 40 dan 50 °C
- Tipe *nozzle* : *axial nozzle*

3.3 Peralatan Penelitian



Gambar 1. Peralatan Rekristalisasi Mikropartikel dengan Teknik SAS

Keterangan gambar :

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| 1. Tabung gas CO ₂ | 7. Gas supply |
| 2. Tabung gas N ₂ | 8. Tabung larutan umpan |
| 3. Valve | 9. Axial nozzle |
| 4. Indikator dan control suhu | 10. Tangki <i>precipitator</i> |
| 5. Indikator suhu | 11. Valve outlet |
| 6. Indikator tekanan | |

3.3. Prosedur Penelitian

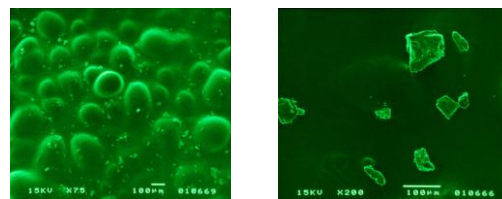
Sejumlah polimer dan zat aktif terapeutik dilarutkan hingga larutan yang homogen kemudian dimasukkan ke dalam tabung umpan. Mengalirkan gas karbondioksida ke dalam *gas supply*. Mengisi *chamber* dengan es batu hingga temperatur ± 0 °C dan menaburkan garam pada permukaan es. Kondisi tersebut dijaga selama ± 2 jam. Kemudian mengganti es batu dengan air panas hingga dicapai temperatur 50-70 °C selama ± 15 menit atau tekanan (PI 6a) menunjukkan 240 bar, sehingga terbentuk fluida superkritis. Mengontakkan fluida superkritis dengan larutan yang didorong dengan nitrogen melalui *nozzle*. Presipitasi terjadi pada presipitator pada suhu dan tekanan tertentu sehingga dihasilkan produk. Produk yang didapatkan dianalisa morfologinya dengan menggunakan SEM.

3.4 Karakterisasi Hasil

Mikropartikel dicitrakan dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*). Morfologi yang diamati meliputi bentuk dan penyebaran mikropartikel yang dihasilkan.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini menggunakan teknologi SAS (*Supercritical Anti Solvent*) dalam memproduksi mikropartikel komposit ketoprofen-PEG pada proses kontinu. Dalam prosesnya, *solvent* dan *anti solvent* diinjeksikan pada *nozzle*. Fluida superkritis yang bertindak sebagai *anti solvent* menyebabkan terjadinya proses kristalisasi dari *solute* sehingga terbentuk droplet dari larutan (Fages, 2004).



Gambar 2. Ketoprofen (a) dan PEG 6000 (b) sebelum diproses

Gambar 2, foto SEM dari ketoprofen dan PEG sebelum diproses, menunjukkan partikel *raw material* ketoprofen dan PEG berukuran masing-masing sekitar 100 µm dan 50 µm. Pemrosesan komposit ketoprofen-PEG menghasilkan partikel berukuran mikron dan berbentuk *microsphere*.

Solvent yang digunakan dalam penelitian ini adalah aseton dan etanol absolut dengan rasio volume 3:1. Keduanya dipilih karena relatif tidak beracun dan dapat bercampur secara sempurna dengan CO₂ superkritis. Aseton memiliki sifat volatilitas yang tinggi sehingga dapat dengan mudah untuk diuapkan dalam proses. Etanol memiliki titik didih yang lebih tinggi dibandingkan aseton (78,3°C), namun etanol yang digunakan adalah absolut sehingga dapat melarutkan seluruh ketoprofen yang bersifat hidrofob. Hal ini ditujukan untuk mencegah adanya ketoprofen yang tidak larut dengan sempurna apabila hanya digunakan aseton teknis.

4.1 Pengaruh Tekanan Tangki Presipitator pada Berbagai Konsentrasi Larutan Ketoprofen-PEG

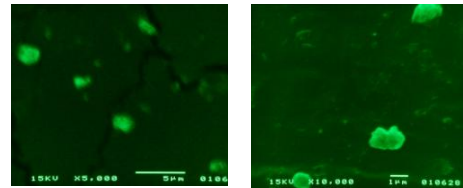
Tabel 1. Perbandingan Morfologi Komposit pada Tekanan yang Berbeda dengan Temperatur Kontak 50°C

Konsentrasi Awal (% berat)	Morfologi Komposit	
	Tekanan 30 bar	Tekanan 50 bar
8	Sedikit <i>microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit	Sedikit <i>microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit
10	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit
12	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit	<i>Flake</i> , diskrit
14	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit	Sedikit <i>microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit
16	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit	Sedikit <i>microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit

Peningkatan tekanan pada tangki presipitator menyebabkan densitas dari fluida superkritis karbondioksida di dalamnya meningkat. Peningkatan densitas ini menghasilkan gaya eksternal yang besar untuk melakukan pemecahan *droplet* sehingga partikel yang dihasilkan menjadi semakin kecil. Selain itu adanya tekanan yang tinggi di sekitar *droplet* akan menyebabkan terjadinya perbedaan konsentrasi *solvent* yang relatif tinggi yang akan memberikan *driving force* pada kecepatan

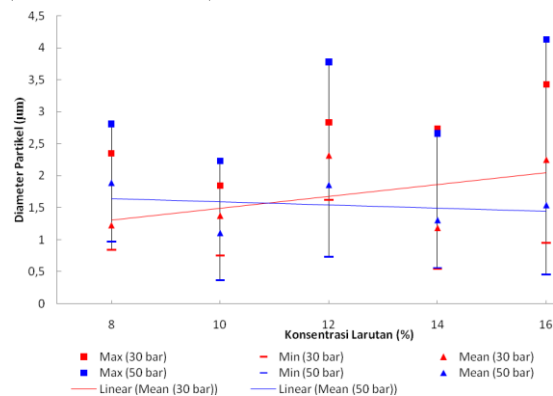
transfer massa *solvent* dari *droplet* ke lingkungan. Pada tabel 1, dapat dilihat bahwa pada tekanan yang lebih rendah (30 bar) diperoleh mikropartikel yang cenderung lebih baik, yaitu partikel yang berbentuk *microsphere* lebih banyak dibandingkan dengan yang berbentuk *flake*.

Gambar 3 menunjukkan bahwa pada tekanan 50 bar mikropartikel memiliki ukuran lebih besar dibandingkan dengan pada tekanan 30 bar.



(a) Tekanan 30 bar (b) Tekanan 50 bar
Gambar 3. Foto SEM untuk Konsentrasi Larutan 10 % Berat pada Temperatur Kontak 40°C

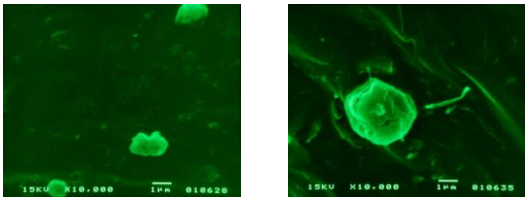
Gambar 4 menunjukkan bahwa pada tekanan 30 bar justru dihasilkan partikel yang berukuran lebih besar dengan distribusi ukuran yang lebih sempit. Sedangkan pada tekanan 50 bar cenderung semakin kecil dan distribusi ukuran yang lebih lebar. Ada dua kemungkinan yang bisa menjelaskan kedua fenomena itu. Pada saat densitas fluida superkritis rendah dan laju alir yang tinggi, maka akan dihasilkan *droplet* yang kecil, dan laju evaporasi *solvent* yang lebih cepat. Sehingga faktor transfer massa memberikan efek yang lebih dominan untuk pembentukan ukuran mikropartikel komposit pada tekanan 30 bar (Mukhopadhyay, 2004). Sedangkan pada tekanan 50 bar kemungkinan dipengaruhi oleh gaya eksternal atau dinamika fluida yang dihasilkan untuk memecah liquid menjadi *droplet* yang lebih kecil sehingga ukuran partikel yang diperoleh pun lebih kecil. (Sze Tu dkk., 1998).



Gambar 4. Ukuran dan Distribusi Ukuran Komposit pada Temperatur 50°C

4.2 Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Ketoprofen-PEG

Semakin tinggi konsentrasi larutan, maka CO₂ superkritik yang dibutuhkan semakin sedikit untuk proses presipitasi. Selain itu viskositas dari larutan pun akan meningkat. (Rodmeier, 1995). Berdasarkan Gambar 5, pada tekanan 30 bar ukuran partikel akan meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi. Hal ini disebabkan pada konsentrasi yang tinggi partikel akan cenderung teraglomerasi sehingga diperoleh partikel yang lebih besar. (Junho, 2006).



(a) 10% Berat (b) 16% Berat

Gambar 5. Foto SEM pada Tekanan 30 Bar dan Temperatur Kontak 50°C

Gambar 5 menunjukkan bahwa pada konsentrasi tinggi, yaitu 16% berat diperoleh mikropartikel yang lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi 10% berat. Sebaliknya pada tekanan 50 bar diperoleh ukuran komposit yang semakin kecil seiring dengan meningkatnya konsentrasi. Semakin tinggi konsentrasi awal larutan, maka semakin cepat untuk mencapai kondisi supersaturasi. Sehingga laju nukleasi semakin cepat dan partikel yang lebih kecil pun dapat dihasilkan. (Sze Tu dkk, 2002).

4.3 Pengaruh Temperatur Presipitator pada Berbagai Konsentrasi Larutan Ketoprofen-PEG

Peningkatan temperatur pada tangki presipitator akan mengakibatkan pembentukan *initial droplet* yang semakin kecil, dimana *initial droplet* ini akan mempengaruhi pembentukan ukuran akhir dari mikropartikel. Semakin kecil *initial droplet* yang terbentuk di tangki presipitator maka akan semakin kecil pula ukuran mikropartikel yang dihasilkan.

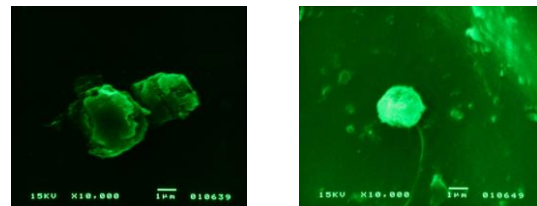
Pada penelitian ini, temperatur tangki presipitator divariasikan pada temperatur 40°C dan 50°C. Temperatur yang terlalu tinggi dikhawatirkan dapat merusak kemampuan ketoprofen karena ketoprofen meleleh pada suhu 95,1 °C. (Tetty dan Amlalo, 2005). Selain itu, PEG 6000 memiliki titik leleh yang tidak terlalu tinggi, yaitu 57°C. Kondisi operasi temperatur sebaiknya tidak terlalu tinggi untuk memperoleh partikel solid yang diskrit atau tidak teraglomerasi. (Zhao, 2007). Tabel 2

menunjukkan bahwa perbedaan temperatur dalam tangki presipitator tidak begitu mempengaruhi morfologi dari mikropartikel komposit.

Tabel 2. Perbandingan Morfologi Komposit pada Temperatur yang Berbeda dengan Tekanan 30 Bar

Konsentrasi Awal (% berat)	Morfologi Komposit	
	Temperatur 40°C	Temperatur 50°C
8	Sedikit <i>microsphere</i> , diskrit	Sedikit <i>microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit
10	Sedikit <i>microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit
12	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit
14	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit
16	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit	<i>Microsphere</i> , <i>flake</i> , diskrit

Gambar 6 menunjukkan perbandingan morfologi mikropartikel komposit pada konsentrasi sama yaitu 10% dengan tekanan 50 bar dan temperatur kontak yang berbeda, yaitu 40°C dan 50°C di dalam tangki presipitator. Secara visual karakteristik mikropartikel komposit yang terbentuk pada tangki presipitator dengan temperatur kontak 50°C memiliki ukuran lebih kecil dan distribusi ukuran lebih lebar bila dibandingkan dengan temperatur yang lebih rendah (40°C).

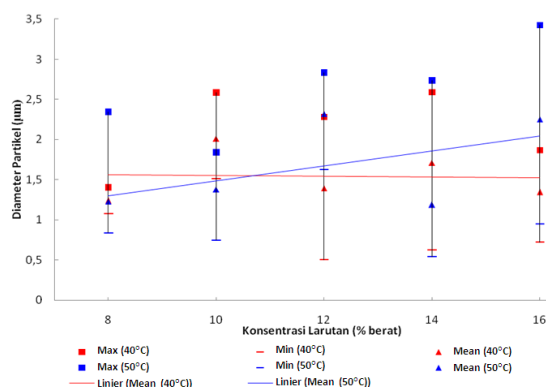


(a) Temperatur 40°C (b) Temperatur 50°C

Gambar 6. Foto SEM untuk Konsentrasi 10% Berat pada Tekanan 50 Bar

Gambar 7 menunjukkan bahwa pada konsentrasi larutan 8-10% berat, mikropartikel komposit yang terbentuk pada 50°C lebih kecil daripada temperatur rendah (40°C). Sedangkan pada konsentrasi 12-16% berat mikropartikel komposit yang terbentuk pada 50°C lebih besar dibandingkan dengan suhu 40°C. Penurunan densitas CO₂ karena peningkatan suhu akan mengurangi derajat atomisasi. Akibatnya proses penyerapan lebih sedikit, dan nukleasi yang terjadi lebih lambat sehingga membuat ukuran partikel lebih besar. (Bodmeier, 1995). Pada

suhu yang lebih tinggi (50°C), distribusi ukuran mikro-partikel komposit yang dihasilkan lebih lebar.



Gambar 7. Ukuran dan Distribusi Ukuran Komposit pada Tekanan Tangki Presipitator 30 bar

Pada penelitian ini, *yield* produk yang dihasilkan sangat sedikit dan kualitas produk belum maksimal karena masih ada *solvent* tersisa pada mikro-partikel. Selama proses SAS berlangsung, aliran fluida CO₂ superkritik harus dialirkan terus untuk menangkap sisa *solvent* aseton-etanol dan mencegah *solvent* tersebut mengalami kondensasi. (Gupta dan Kompella, 2006). Hal ini kadang menyebabkan kualitas mikro-partikel yang diharapkan tidak tercapai.

5. Kesimpulan

Mikro-partikel komposit ketoprofen-PEG dapat dihasilkan dengan menggunakan teknologi *supercritical anti solvent* (SAS). Diameter mikro-partikel komposit yang dihasilkan berukuran 1 - 4 µm. Berdasarkan hasil penelitian dapat diketahui bahwa pada kondisi 30 bar dan 50°C diperoleh mikro-partikel yang cenderung lebih baik (ukuran kecil dan distribusi ukuran sempit) dibandingkan kondisi operasi lainnya.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Bodmeier, R., Hui Wang, dan Dixon D.J.1995. *Polymeric Microspheres Prepared by Spraying into Compressed Carbon Dioxide*. *Pharmaceutical Research* Vol.12,8: 1211-1217.
- [2] Chu Junho, Li Guanghua, Row Kyung Ho, Lim Sung Jong, Kim Hwayong, Lee Yuon-Woo, (2006), *Preparation of Oral Drug Particles using Supercritical Carbondioxide*, Proceedings 8th International Symposium on Supercritical Fluids
- [3] Das, N dan S. Das.2005. *Formulation of Poorly Soluble Drug, Drug Delivery Report, Spring-Summer*, p.52 – 55.
- [4] Dixon, D.J. dan Johnston K.P. 1993. *Polymeric Materials Formed by Precipitation with a Compressed Fluid Antisolvent*. *AIChE Journal* 39:127-140.
- [5] Fages, J., Lochard H, Letourneau J.J, Sauceau M, Rodier E.2004. *Particle Generation for Pharmaceutical Application Using Supercritical Fluid Technology*, *Powder Technology Vol 141 Issue 33*: 219.
- [6] Ginty P., Whitaker M.J., Shakesheff K.M., Howdle S.2005. *Drug Delivery Goes Supercritical*, *Nanotoday*, Aug 2005, p.42–48.
- [7] Gupta R.B dan Kompella U.B.2006. *Nanoparticle Technology for Drug Delivery*. London: Taylor & Francis.
- [8] Junho Chu, Guanghua Li, Kyung Ho Row. 2006. *Preparation of Oral Drug Particles using Supercritical Carbon Dioxide*. *8th International Symposium on Supercritical Fluids Kyoto.OA-3-08*.
- [9] Kurniawansyah, F, R. Mammucari, N.R. Foster.2007. *The Study of Polymer and Cyclodextrin Incorporation on Econazole Nitrate Formation Using Anti Solvent Technology*, *Proceeding in Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia, Surabaya, November 2007*, MB-03
- [10] Kurniawansyah, F dan Sumarno.2008. *The Study of of Micron-Size Polystyrene Production Using Antisolvent Technology*. *Proceedings of 15th Regional Symposium On Chemical Engineering, Kuala Lumpur*.
- [11] Mukhopadhyay, M. dan S.V. Dalvi. 2004. *Mass and Heat Transfer Analysis of SAS: Effects of Thermodynamic States and Flow Rates on Droplet Size*. *J. Supercritical Fluids* 30:333-348.
- [12] Sze Tu, L., F. Dehghani, A.K. Dillow dan N.R. Foster.1998. *Applications of Dense Gases in Pharmaceutical Processing*. Paper at Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids, Perancis.
- [13] Sze Tu, L., F. Dehghani, N.R. Foster.2002. *Micronisation and Microencapsulation of Pharmaceuticals Using a Carbondioxide Antisolvent*, *Powder Technology* 126:134-149.
- [14] Tandya, Andrian, R. Mammucari, F. Dehghani, N.R. Foster.2007. *Dense Gas Processing of Polymeric Controlled Release Formulations*. *International Journal of Pharmaceutics* 328:1–11.

- [15] Tettey, R.N.O. dan Amlalo.2005. *In Vitro Release of Ketoprofen from Proprietary and Extemporaneously Manufactured Gels*. A Thesis Submitted to Rhodes University (Pharmacy). Grahamstown.
- [16] Yasuji T, et al, (2005), *Preliminary Evaluation of Polymer-Based Drug Composite Microparticle Production by Coacervate Desolvation with Supercritical Carbon Dioxide*, Wiley Inter Science
- [17] Yeo, S.D. dan E. Kiran. 2005. *Formation of Polymer Particles with Supercritical Fluids: A Review*. *Journal of Supercritical Fluids*. 34:287-308.
- [18] York, Peter. 1999. *Strategies for Particle Design Using Supercritical Fluid Technologies*. *PSTT Vol. 2. UK*.
- [19] Zhao, J.Li, M.A. Rodrigues, H.A. Matos, dan E.G. de Azevedo.2007.*Using N₂- or*

CO₂-Assisted Atomization Process to Produce Polyethylene Glycol Microparticles. *Chemical Engineering Research and Design Trans IChemE*, Vol 85 (A7) 987–995.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan pada program Hibah Bersaing DP2M-DIKTI 2009 dan program DIPA ITS sebagai penyandang dana, dan PT Kimia Farma sebagai penyumbang bahan.

Daftar Simbol

P = tekanan, bar
T = suhu, °C

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI AMPO TERPILAR BESI OKSIDA SERTA APLIKASINYA UNTUK MENJERAP METHYL VIOLET DALAM AIR [KAJIAN RASIO HIDROLISIS AGEN PEMILAR (OH/Fe)]

Yuliani. HR₁
, Imam Prasetyo₂
, Agus Prasetya₂
, Kartika U₃

1] Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Ujung Pandang,
Jl. Urip Sumoharjo KM.10 Tamalanrea Makassar 90112 [Sul-Sel]
2] Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
3] Jurusan Teknik Kimia, Intitut Teknologi Adhitama Surabaya, Surabaya
Email : yulih07@yahoo.com

Abtrak

Ampo merupakan bahan galian alam yang oleh masyarakat dimanfaatkan sebagai penghilang rasa pahit pada daun pepaya. Kemampuan ampo dalam menyerap rasa pahit daun pepaya mengindikasikan bahwa ampo memiliki surface area yang memadai sehingga disimpulkan bahwa ampo berpotensi sebagai adsorben. Penggunaan ampo alam secara langsung sebagai adsorben mempunyai kendala yaitu ketika berada dalam air akan rapuh dan mengembang akibatnya kemampuan adsorpsinya tidak optimal. Untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi dan ketahanannya dalam air maka dilakukan modifikasi ampo dengan metode pilarisasi. Pilarisasi dilakukan dengan cara menginterkalasi polioksokation Fe^{3+} ke dalam antar lapis ampo kemudian dikalsinasi. Pada penelitian dipelajari pengaruh rasio hidrolisis OH/Fe {1 ; 1.5; 2 ; 2.5} pada Fe/ampo 2 dengan suhu kalsinasi 400 °C selama 4 jam. Ampo terpillar Fe_2O_3 yang dihasilkan dikarakterisasi sifat fisik yaitu basal spacing menggunakan X-ray difraction, luas permukaan dengan surface area analyzer NOVA 2000 menggunakan metode BET, analisis distribusi ukuran pori menggunakan metode Modified Horvath Kawazoe, morfologi struktur dengan SEM dan kapasitas penjerapan methyl violet dengan model Langmuir isotherm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan pilarisasi dapat meningkatkan surface area dan kapasitas adsorpsi dengan kenaikan surface area untuk rasio OH/Fe [1= 19.68; 1.5= 38.86; 2 = 65.53 dan 2.5 = 57.67] m²/g, surface area ampo 34.0273 m²/g. Pada perbandingan [OH/Fe =2] menunjukkan nilai yang tertinggi dari semua variabel dengan basal spacing 10.79 Å, surface area 99.5618 m²/g, diameter pori 5.52 Å, Volume total pori 61.02 cc/g dan kapasitas adsorpsi 187.04 mg/g. Morfologi struktur dari foto SEM menunjukkan bahwa struktur permukaan ampo terpillar lebih porous dibandingkan dengan ampo pilar.

Kata kunci: Ampo , Pilarisasi, Methyl violet

Abstract

Ampo is one of nature material that by public benefit as remover bitter taste at papain leaf. Ability of ampo in adsorption of bitter taste of papain leaf indicates that ampo has adequate surface area causing is concluded that ampo potency as adsorbent. Usage of ampo nature directly as adsorbent has constraint that is when staying in water would be brittle and swelling as a result ability of the adsorption not optimal. To increase ability of the adsorption and resilience in water hence done modification ampo with pilarisation method. Pilarisation is done with interkalation polioksokation Fe^{3+} into between interlayers ampo then is calcination. At research is studied hydrolysis ratio influence OH/Fe { 1 ; 1.5; 2 ; 2.5} at Fe/ampo 2 with calcination temperature 400 °C during 4 hour.

Product of Fe₂O₃ pillared ampo will be characterized of physical properties that is basal spacing using X-ray diffraction, surface area with surface area analyzer NOVA 2000 using BET method, pore size distribution analysis with Modified Horvath Kawazoe method, structural morphology with SEM and adsorption capacities methyl violet with Langmuir isotherm model. Result of research indicates that pilarisation can increase surface area and adsorption capacities with increase of specific surface area for ratio OH/Fe [1= 19.68; 15= 38.86; 2 = 65.53 and 2.5 = 57.67] m²/g, surface area ampo 34.0273 m²/g. At comparison [OH/Fe = 2] shows higher value from all variables with basal spacing 15.79 Å, surface area 99.5618 m²/g, pore diameter 4.815 Å, total pore volume 61.02 cc/g and adsorption apacities 187.04 mg/g. Structural morphology from SEM indicates that surface structure pillared ampo to be more porous than ampo without pillar.

Key word: Ampo, pillarisation, Methyl violet

PENDAHULUAN

Ampo merupakan bahan galian alam yang dimanfaatkan oleh masyarakat sebagai camilan, obat penurun panas, obat sakit perut serta penghilang rasa pahit pada daun pepaya (Yoesfile, 2007). Kemampuan ampo dalam menjerap rasa pahit pada daun pepaya adalah indikasi bahwa ampo memiliki surface area yang memadai sehingga disimpulkan bahwa ampo berpotensi sebagai adsorben. Penggunaan ampo secara langsung dari alam sebagai adsorben mempunyai kendala yaitu ketika berada dalam air akan rapuh dan mengembang. Akibatnya kemampuan adsorbsinya tidak optimal dan ketahanan dalam rendah. Sifat mengembang ini disebabkan oleh kandungan mineral lempung dalam ampo. Kandungan mineral lempung antara lain *montmorillonit, nontronit, polygoskite, sepiolit, kaolin* dan *vermikulit* (Ouhadi dan Yang, 2003, Frydman dkk, 2007). Berdasarkan analisis menggunakan difraksi sinar-X, mineral lempung dalam ampo yang berasal dari Wonosobo disajikan dalam tabel 1.

Tabel 1 Komposisi kimia montmorillonit pada ampo Wonosobo

Komposisi	% Berat
SiO ₂	49.2
Al ₂ O ₃	22.6
Fe ₂ O ₃	0.43
CaO	1.95
MgO	2.13
Na ₂ O	0.45
H ₂ O	23.24

Sumber : Analisis difraksi sinar-X

Sifat khas ampo dan kapasitas tukar kation yang dimiliki, maka struktur berlapis dalam ampo dapat disisipi suatu bahan lain berupa senyawa kompleks dari kation polihidroksi logam seperti Fe, Al, Cr, Zr, dan sebagainya. Penyisipan tersebut bertujuan membuat tiang penyangga yang menghubungkan setiap

lembaran sehingga jarak antara lembaranlembaran pada struktur ampo ini tidak lagi dapat mengembang dan menyusut dan diperoleh suatu bentuk komposit yang memiliki karakteristik lebih baik dibanding ampo sebelum dimodifikasi. Pembuatan tiang penyangga atau lebih dikenal sebagai pilar disebut sebagai pilarisasi. Pilarisasi merupakan interkalasi agen pemilar berupa kation polyhidroksi logam ke dalam struktur material berlapis dilanjutkan kalsinasi untuk menghasilkan oksida logam yang stabil (Karamanis dan Assimakopoulos, 2007). Beberapa faktor yang berpengaruh pada pilarisasi yaitu konsentrasi ion logam, derajat hidrolisis (OH/Metal), rasio metal/clay, suhu dan waktu pilarisasi serta suhu dan waktu kalsinasi (Sychev dkk, 2000).

Penelitian pilarisasi dimulai pada pertengahan tahun 1950 oleh Barrer and coworkers, dengan membuat material yang memiliki luas permukaan besar melalui pilarisasi *montmorillonite clay* menggunakan kation N(CH₃)₄⁺ dan N(C₂H₅)₄⁺. Pada tahun 1977 Brindley memperkenalkan lempung terpillar dengan penyangga kation-kation anorganik yang stabil pada suhu tinggi. Penelitian tentang pilarisasi terus berkembang, antara lain pilarisasi bentonit menggunakan pilar oksida tunggal dan campuran dari Al, Cr, Fe, Zr dengan variasi suhu kalsinasi (200 – 500) °C untuk menjerap metana (Canizares dkk, 1999). Pada tahun 2007, Karamanis dan Assimakopoulos menggunakan polihidroksi kation aluminium sebagai pemilar *montromorillonit* dalam menjerap cesium dan copper dalam larutan. Pilarisasi *montmorilonit* menggunakan aluminium dan chromium sebagai adsorben untuk menjerap logam cadmium (Saib dkk, 2007). Sanabria dkk (2008) membuat bentonit terpillar dari Al-Fe pada suhu kalsinasi 400 °C. Afraoui dkk (2008) memodifikasi clay dengan melakukan pilarisasi menggunakan aluminium, aktivasi asam, pilarisasi diikuti aktivasi asam untuk menyerap ion chromium.

Penelitian pilarisasi ampo belum pernah dilakukan, sehingga untuk memperbaiki karakteristik dan kinerja ampo sebagai adsorben

perlu dilakukan penelitian. Ampo memiliki kandungan mineral *montmorillonite* dan *nontronite* yang bersifat mengembang dan menyusut menyerupai *clay*, sehingga diyakini bahwa ampodapat dipilar. Pada penelitian ini pilarisasi ampo mengikuti metode pilarisasi *clay*. Pemiliran dilakukan dengan menginterkalasi kation polihidroksi besi ke dalam antarlapis silikat lempung pada ampo kemudian dilanjutkan proses kalsinasi untuk menghasilkan pilar oksida besi (Fe_2O_3). Besi oksida dipilih sebagai pemilar dengan alasan bahwa lempung terpillar Fe_2O_3 memberikan ketinggian *gallery*/ruang dan luas permukaan yang relatif tinggi (Yang dkk, 1992). Selanjutnya dilakukan karakterisasi seperti luas permukaan spesifik, volume total pori, distribusi ukuran pori dan *basal spacing* serta struktur kristal terhadap ampo terpillar dan ampo tanpa pilar. Efek variabel proses terhadap kinerja ampo terpillar sebagai adsorben diuji dengan penyerapan zat warna metil violet. Karakterisasi *basal spacing* dilakukan dengan difraksi sinar-X (XRD), karakterisasi luas permukaan dilakukan dengan *surface area analyzer* NOVA 2000 dan gambar morfologi struktur permukaan menggunakan SEM.

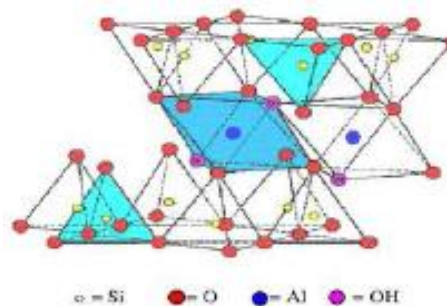
TEORI DASAR

Ampo merupakan bahan galian yang terletak diantara lapisan tanah dan memiliki sifat yang unik yaitu keras seperti batu pada keadaan kering dan kekerasannya akan hilang ketika berada dalam air. Ampo terdapat di beberapa daerah di Indonesia yaitu Wonogiri, Wonosobo, Yogyakarta, Tegal, Pemalang Brebes, Tuban, Bali dan Lombok. Ampo oleh masyarakat dimanfaatkan sebagai camilan untuk wanita hamil, obat penurun panas dan mencegah gatal-gatal serta digunakan sebagai penghilang rasa pahit pada daun pepaya (Yoesfile, 2007, Utomo 2009).

Dalam ilmu tanah ampo dikenal dengan nama *marl* atau *napal*. Menurut Mohamed (2000), komposisi *marl* terdiri dari 35% - 65% kalsium karbonat dan 65% - 35% lempung. Komposisi alam *marl* atau ampo juga berpengaruh pada warnanya sehingga ditemukan bermacam-macam warna ampo antara lain warna putih, kuning dan abu-abu. Terdapat beberapa jenis mineral penyusun lempung dalam *marl* antara lain *montmorillonit*, *nontronite*, *vermikulit*, *paligorskite* dan *sepiolit* (Ouhadi dan Yang, 2003, Frydmen dkk, 2006). Berdasarkan analisis difraksi sinar-X mineral lempung penyusun ampo wonosobo yaitu *quartz*, *calcium carbonat*, *nontronite*, *magnesium chlorite hidroksida* dan *montmorillonit*. Keberadaan ion karbonat dalam *marl* memberikan kontribusi

pada pembentukan muatan permukaan dan meningkatkan potensial dispersi (Ouhadi dan Yang, 2003). Struktur *montmorillonit* ditunjukkan pada Gambar 1.

Montmorillonite dan *nontronite* mempunyai kemampuan untuk mengembang (swelling) dan memiliki kation-kation yang dapat ditukarkan serta dapat diinterkalasi (intercalated) (Van-Olphen, 1977 ; Goenadi, 1982, Ouhadi dan Yang, 2003, Frydman dkk, 2006). Ampo ketika dimasukkan ke dalam air akan mengembang dan menyusut pada keadaan kering disebabkan adanya kandungan mineral lempung berupa *montmorillonite* dan *nontronite*. *Montmorillonite* merupakan mineral yang mempunyai struktur berlapis-lapis serta terdiri dari dua lembar tetrahedral silika dan satu lembar oktahedral alumina yang saling terkait membentuk suatu lapisan (Goenadi, 1982, Bhattacharrya dkk, 2008). Ikatan antar lapisan relatif lemah dan mempunyai ruang antar lapisan yang dapat mengembang jika kandungan air meningkat.



Gambar 1. Struktur *montmorillonit* (Bhattacharrya dkk, 2008)

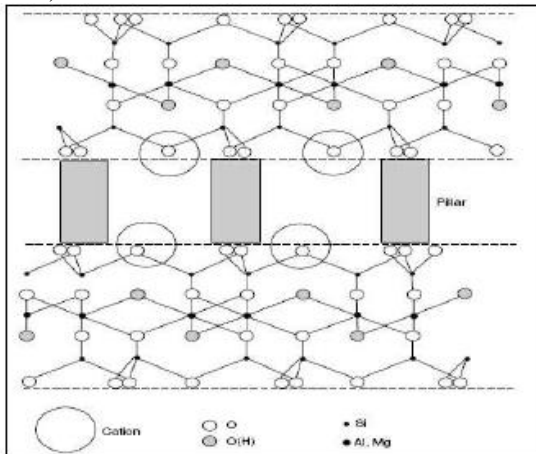
Beberapa peneliti mencatat bahwa meningkatnya jarak dasar dapat berlangsung perlahan-lahan, suatu pertanda pembentukan kulit hidarsi di sekeliling kation-kation yang terdapat di antara lapisan (Goenadi, 1982). Tingginya daya mengembang dan menyusut dari *montmorillonite* dan *nontronite* menyebabkan mineral ini dapat disisipi ion logam.

Pilarisasi dan Kalsinasi

Pilarisasi merupakan interkalasi agen pemilar ke dalam struktur material berlapis. Interkalasi merupakan suatu proses penyisipan atom-atom atau molekul-molekul ke dalam antarlapis material berlapis dengan tidak merusak struktur lapisan tersebut (Arfaoui dkk, 2007). Atom-atom atau molekul-molekul yang akan disisipkan disebut interkalat (*intercalate*) sedangkan lapisan yang merupakan tempat interkalat disebut interkalan (*intercalant*). Proses pemiliran lempung ditampilkan pada Gambar 2.

Interkalasi ke dalam antarlapis silikat ampo terjadi karena interkalat yang masuk berupa kation menggantikan kation-kation yang ada di antara lapisan silikat lempung silikat seperti Na^+ , K^+ dan Ca^{2+} . Kation-kation tersebut umumnya tidak kuat terikat sehingga sangat mudah digeser atau ditukarkan oleh kation-kation interkalat. Proses penggantian ini sering disebut dengan pertukaran kation (*cation exchange*).

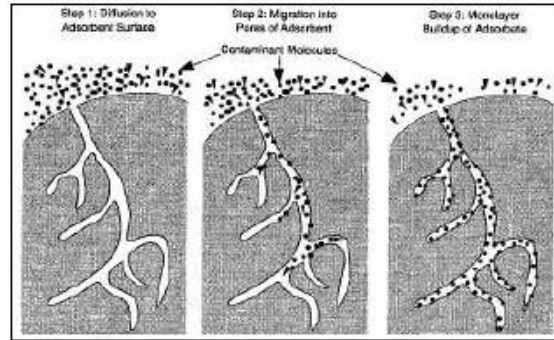
Kalsinasi bertujuan untuk membentuk pilar-pilar oksida logam yang stabil. Pilar-pilar tersebut berfungsi sebagai pengikat antarlapis silikat lempung sehingga struktur yang dimiliki lempung menjadi lebih kuat dan relatif lebih tahan terhadap perlakuan panas dibandingkan dengan tanpa terpillar yang dapat mengalami kerusakan struktur (*collapse*) di atas temperatur 200 °C. Pilarisasi dapat membentuk ukuran pori lebih besar dan relatif lebih stabil terhadap panas dan stabil pada temperatur sekitar 500°C, Pinnavaia, 1983, Yang dkk, 1992 ; Simpen, 2001).



Gambar 2. Proses Pilarisan (Yang, 2003)

Adsorpsi

Adsorpsi merupakan salah satu teknologi yang digunakan dalam proses pemisahan, seperti halnya dengan metode proses absorpsi, distilasi, dan ekstraksi. Phenomena yang terjadi pada adsorpsi yaitu proses penjerapan solute dari fluida ke permukaan aktif padatan, fenomena ini terjadi karena terdapat gaya-gaya yang tidak seimbang pada batas antarpermukaan. Mekanisme adsorpsi terdiri dari tiga tahap yaitu (1) difusi molekul adsorbat ke permukaan adsorbent, (2) perpindahan adsorbat ke dalam pori adsorbent dan (3) pembentukan monolayer adsorbat. Mekanisme adsorpsi diilustrasikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme adsorpsi pada adsorbent (www.fineprint.com)

Adsorben

Adsorben merupakan material yang digunakan untuk menyerap adsorbat dalam proses adsorpsi. Kriteria kualitas adsorben untuk aplikasi mencakup beberapa aspek antara lain : kapasitas, selektivitas, regenerasi, kinetik, kompatibilitas dan biaya (Knaebel dkk, 2000).

Kapasitas adsorpsi merupakan karakteristik yang paling penting dari suatu adsorben. Secara sederhana kapasitas dinyatakan sebagai jumlah adsorbat yang dapat dijerap oleh adsorben persatuan massa adsorben. Kapasitas adsorpsi suatu adsorben dapat digunakan untuk menentukan kebutuhan adsorben pada proses penjerapan. Kapasitas adsorpsi suatu adsorben dapat dinyatakan dengan beberapa indikasi antara lain luas permukaan spesifik, distribusi ukuran pori, *Iodine Number* dan *Molasses Number*. Luas permukaan suatu adsorben menunjukkan besarnya permukaan aktif dari suatu adsorben. Besarnya luas permukaan dipengaruhi oleh ukuran pori yang dimiliki oleh adsorben. Luas permukaan dapat diukur dengan beberapa cara antara lain menggunakan peralatan *gas sorption analyzer*, metode *Iodine Number* dan *Molasses Number*.

Selektivitas merupakan perbandingan kapasitas adsorpsi dari satu komponen terhadap komponen yang lain dalam suatu fluida pada konsentrasi tertentu. Regenerasi menunjukkan kemampuan suatu adsorben dapat dikembalikan ke keadaan semula sehingga dapat digunakan lagi. Kinetik berkaitan dengan kecepatan penjerapan suatu adsorben. Kompatibilitas menggambarkan kesesuaian adsorben terhadap adsorbat. Biaya sangat menentukan dalam suatu proses operasi sehingga dengan kapasitas adsorpsi yang dimiliki adsorbent tinggi maka jumlah adsorbent yang dibutuhkan sedikit. Pada suatu proses salah satu kebutuhan berkurang maka secara otomatis terjadi pengurangan biaya.

Beberapa jenis bahan yang digunakan sebagai adsorbent yaitu material organik dan material anorganik. Adsorben yang berasal dari material organik yaitu karbon aktif dan adsorben

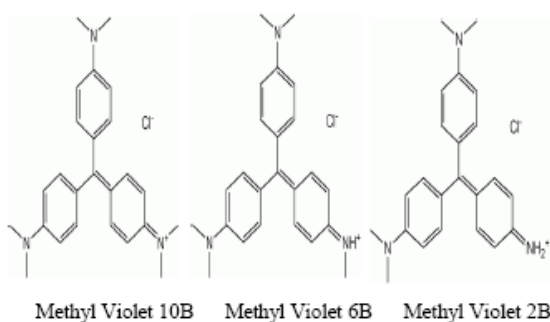
berbahan polimer. Adsorben yang berasal dari material anorganik antara lain alumina, silica, zeolite dan lempung terpillar (Knaebel dkk, 2000).

Klasifikasi ukuran pori menurut IUPAC (Do, 1998) yaitu mikropori ($d < 2$ nm), mesopori ($2 < d < 50$) nm dan Makropori ($d > 50$ nm). Klasifikasi ini dibuat berdasarkan penjerapan gas nitrogen pada titik didih normal oleh padatan berpori dengan batasan (*range*) ukuran pori yang lebar. Makropori berfungsi sebagai jalan masuknya adsorbat dari permukaan adsorben menuju ke mikropori (suzuki, 1990).

Methyl Violet

Methyl violet merupakan golongan zat warna basa dengan rumus kimia $C_{25}H_{30}N_3Cl$ dan berat molekul 408 g/mol. Kromofor dari *methyl violet* dan *methylene blue* terdapat pada kationnya sehingga zat warna ini dikelompokkan dalam kelompok zat warna basa (Ozacor dan Sengil, 2006). Penggunaan *methyl violet* 6B sebagai pewarna ungu tekstil dan memberikan warna violet pada cat dan tinta percetakan. Pada industri tekstil *methyl violet* 6B digunakan untuk pencelupan serat wol, sutera, nylon, akrilat dan modakrilat, selain itu juga digunakan pada industri kerajinan.

Methyl violet berbahaya bagi kesehatan karena dapat menyebabkan mutasi dan kanker pada manusia serta sangat berbahaya bagi hewan (Fairus dkk, 2009). Hexamethyl sangat beracun bagi hampir semua binatang termasuk anjing dan kucing dan pada bidang mikrobiologi digunakan untuk mengklasifikasi bakteri karena dapat menghambat pertumbuhan mikroorganisme gram positif. Struktur *methyl violet* dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur methyl violet
(www.Wikipedia.com)

Landasan Teori

1 Konsep Pemiliran Ampo

Ampo terpillar didefinisikan sebagai turunan dari *montmorillonit* dan *nontronite* pada ampo yang kation-kationnya telah ditukarkan dengan kation-kation yang berukuran besar dan kation-kation tersebut berfungsi sebagai pilar atau tiang di antara lapisannya. Pada penelitian ini

ampo terpillar dibuat dengan proses interkalasi agen pemilar yang diperoleh melalui hidrolisis $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dengan NaOH ke dalam antarlapis silikat lempung pada ampo. Mekanisme pemiliran ini melalui pertukaran kation antar Fe^{3+} dengan kation lain seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} yang terdapat dalam lempung pada ampo, selanjutnya dikalsinasi untuk membentuk pilar oksida logam (Fe_2O_3).

Terbentuknya pilar oleh molekul Fe_2O_3 menjadikan antarlapis silikat akan terhalangi oleh adanya molekul tersebut karena molekul yang terbentuk mempunyai ukuran relative lebih besar dari molekul asalnya. Pemiliran antarlapis silikat lempung pada ampo dengan Fe_2O_3 ditampilkan dalam Gambar 2.

Perubahan struktur dan jarak antarlapis silikat ampo akibat masuknya agen pemilar kation Fe^{3+} akan menyebabkan perubahan karakteristik seperti luas permukaan spesifik, distribusi ukuran pori, basal spacing dan gambar morfologi struktur permukaan. Pada penelitian ini karakteristik dilakukan dengan perhitungan luas permukaan spesifik dan volume total pori dengan menggunakan metode BET, distribusi ukuran pori dengan metode De Boer dan Modified Horvath-Kawazoe. Basal spacing diukur dengan menggunakan alat X-Ray Diffraction (XRD) dan gambar morfologi struktur permukaan dianalisis menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM). Untuk mengetahui kinerja ampo dan ampo terpillar sebagai adsorben maka diaplikasikan dengan penjerapan *methyl violet* dalam air. Pada persen penjerapan yang paling baik dilanjutkan

perhitungan kapasitas adsorpsi.

2 Penjerapan methyl violet

Penjerapan *methyl violet* dalam air merupakan pengujian awal ampo terpillar dan ampo tanpa pilar yang merupakan sarana untuk menyeleksi pada proses karakterisasi. Persen penjerapan dihitung dengan menggunakan Persamaan (1).

$$P = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

dengan :

C_0 = Kosentrasi awal *methyl violet* (mg/L)

C_e = Kosentrasi *methyl violet* pada kesetimbangan (mg/L)

P = Persen penjerapan (%)

Pada persen penjerapan yang tinggi, dilanjutkan perhitungan kapasitas adsorpsi. Kapasitas maksimum adsorpsi dihitung berdasarkan model *Isotherm* Langmuir yang ditunjukkan pada Persamaan (2).

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

dengan :

- q_e = Jumlah methyl violet yang terjerap tiap massa adsorben pada kesetimbangan (mg/g)
- q_m = Kapasitas adsorpsi pada monolayer (mg/g)
- C_e = Kosentrasi kesetimbangan pada larutan (mg/L)
- b = Konstanta adsorpsi (L/mg)
- V_a = Volume adsorbat (mL)

3 Karakterisasi

Karakterisasi material sebelum dan setelah pilarisasi dimaksudkan untuk menentukan kualitas bahan yang telah dibuat. Keberhasilan pemiliran dapat dilihat dari surface area, distribusi ukuran pori dan basal spacing. Perhitungan surface area, dan distribusi ukuran pori didasarkan pada pengukuran menggunakan Gas Sorption Analyzer. Karakteristik lain yaitu basal spacing diidentifikasi menggunakan X-ray diffraction (XRD) dan gambar morfologi struktur permukaan dianalisis menggunakan SEM.

a. Analisis Luas Permukaan

Metode yang digunakan untuk menentukan luas permukaan material padatan didasarkan pada fenomena lapis jamak yang berlangsung pada temperature tetap. Brunauer, Emmett dan Teller (BET) dalam Do (1998) mengusulkan suatu persamaan adsorpsi isothermis, dengan mengambil asumsi bahwa permukaan zat padat tidak akan tertutup secara sempurna selama tekanan uap jenuh belum tercapai. Persamaan BET dituliskan sebagai berikut :

Persamaan :

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left(\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right) \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (3)$$

dengan:

- V = Volume gas yang teradsorpsi pada kesetimbangan (cm^3)
- V_m = Volume gas yang teradsorpsi satu layer pada permukaan adsorben (cm^3)
- C = Konstanta BET
- P_o = Tekanan uap jenuh adsorpsi (mmHg)
- P = Tekanan gas pada kesetimbangan (mmHg)

b. Distribusi Ukuran Pori

Distribusi ukuran pori merupakan aspek penting dari adsorpsi dan diperlukan dalam evaluasi media berpori serta membran. Pore size distribution berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi, kinetika adsorpsi, selektivitas adsorpsi dan merupakan dasar dalam sintesis adsorben. Teknik pengukuran distribusi pori bermacam-macam, misalnya *mercury porosimetry* dan *nitrogen adsorption*. Pada penelitian ini pengukuran dilakukan menggunakan *nitrogen adsorption* titik didih nitrogen 77 K. Metode ini lebih murah dan simultan dengan metode BET yang digunakan dalam menghitung luas permukaan.

Berdasarkan mekanisme adsorpsi yang terjadi maka pori dikelompokkan menjadi mikropori, mesopori dan makropori hal ini sesuai dengan klasifikasi pori yang ditetapkan oleh IUPAC. Pengukuran distribusi ukuran pori pada material berpori untuk mikropori dan mesopori umumnya dilakukan dengan metode adsorpsi pada tekanan rendah dan medium sedangkan adsorpsi pada makropori hanya signifikan pada tekanan yang sangat tinggi (Do, 1998). Metode pengukuran distribusi ukuran pori tergantung pada bentuk pori.

Pada penelitian ini, bentuk pori pada ampo diperkirakan berbentuk slit, maka metode perhitungan distribusi ukuran pori yang akan digunakan pada penelitian ini adalah metode De Boer dan metode modified Horvath-Kawazoe.

1. Metode De Boer

Persamaan-persamaan yang digunakan pada metode ini disajikan pada Persamaan 4, 5, 6 dan 7 (Do, 1998). Dengan d adalah jarak antara lapisan dan t adalah ketebalan adsorbed layer. Keduanya mempunyai satuan nm.

Prosedur perhitungan pore size distribution sebagai berikut :

- o Pengambilan data (V dan P/P_o)
- o Menghitung t menggunakan Persamaan (14) untuk tiap segmen tekanan.
- o Menghitung (d) menggunakan Persamaan(13)
- o Membuat grafik antara volume (V) versus (d).

$$(d - 2t) = \begin{cases} \frac{0,405 + 0,2798 \left[\left(\frac{1}{t} \right) - \left(\frac{2}{d} \right) \right] - 0,068 \left(\frac{d-t}{2} \right) \dots}{\log 10 \left(\frac{P_0}{P} \right)} & t < 1,00 \text{ nm} \quad (4) \\ \frac{0,405 + 0,3222 \left[\left(\frac{1}{t} \right) - \left(\frac{2}{d} \right) \right] + 0,2966 [\exp(-0,569 d) - \exp(-1,137 t)]}{\log 10 \left(\frac{P_0}{P} \right)} & t > 0,55 \text{ nm} \quad (5) \end{cases}$$

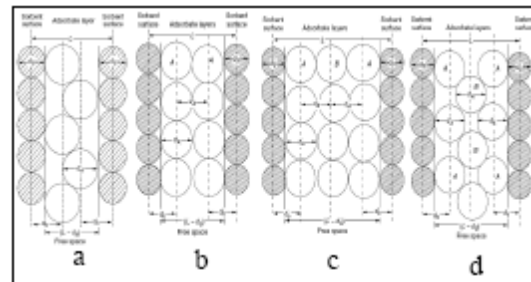
$$\log_{10} \left(\frac{P^0}{P} \right) = \frac{0,1399}{t^2} - 0,034 \quad t < 1 \text{ nm} \quad (6)$$

$$\log_{10} \left(\frac{P^0}{P} \right) = \frac{0,1611}{t^2} - 0,1682 \exp(-1,13t) \quad t > 0,55 \text{ nm} \quad (7)$$

2. Metode Modified Horvath-Kawazoe

Metode ini diterapkan pada perhitungan distribusi pori berbentuk slit menggunakan data isotherm adsorpsi pada normal boiling point adsorbat (Rege dan Yang, 2000; Yang, 2003). Adsorbat yang digunakan dalam penentuan distribusi ukuran pori yaitu nitrogen pada titik didih yaitu 77 K.

Pada proses perhitungannya memperhatikan susunan adsorbat dalam slit yang jelas detail ditunjukkan gambar 5. Energi interaksi untuk monolayer ini dinotasikan sebagai $\epsilon_{1(z)}$. Situasi akan berbeda jika $M \geq 2$, tiga kasus yang mungkin terjadi pada situasi ini dapat diilustrasikan pada Gambar 5. b, c dan d, dimana dua layer yang berbeda dapat divisualisasikan. Tipe pertama merupakan dua layer adsorbat dimana satu sisi adsorbat berinteraksi dengan dinding pori adsorben dan sisi yang lain berinteraksi dengan adsorbat yang lain (gambar 5.b). Tipe kedua, satu layer adsorbat yang kedua sisinya berinteraksi dengan layer adsorbat yang lain. Jika jarak kedua atom pada interaksi nol pada sistem adsorbat-adsorben dinyatakan dengan τ_s sedangkan pada sistem adsorbat-adsorbat dinyatakan sebagai τ_A . Jarak antara dua molekul adsorbat dinyatakan dengan d_A seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. c dan d. Energi interaksi pada tipe pertama dinyatakan dengan $\epsilon_{2(z)}$ dan energi interaksi pada tipe kedua dinyatakan dengan $\epsilon_{3(z)}$.



Gambar 5. Susunan adsorbat dalam pori adsorbent berbentuk slit (Rege dan Yang, 2000; Yang, 2003)

Persamaan yang digunakan pada metode ini (Yang, 2003), dimulai dari perhitungan jumlah layer molekul adsorbat (M)

$$M = \frac{L - d_s}{d_A} \quad (8)$$

dengan :

- M = Jumlah lapisan molekul adsorbat pada permukaan adsorben
- L = Jarak antarlapis permukaan adsorben
- d_s = Diameter molekul adsorben (2,76 Å)
- d_A = Diameter molekul Nitrogen (3,00 Å)

Energi interaksi antara molekul adsorben-adsorbat (ϵ_1 , ϵ_2 dan ϵ_3) dihitung dengan Persamaan (9 - 11).

$$\epsilon_{1(z)} = \frac{N_s A_s}{2 \cdot \sigma_s^4} \left[- \left(\frac{\sigma_s}{d_0} \right)^4 + \left(\frac{\sigma_s}{d_0} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_s}{L-d_0} \right)^4 + \left(\frac{\sigma_s}{L-d_0} \right)^{10} \right] \quad (9)$$

$$\epsilon_{2(z)} = \frac{N_s A_s}{2 \cdot \sigma_s^4} \left[- \left(\frac{\sigma_s}{d_0} \right)^4 + \left(\frac{\sigma_s}{d_0} \right)^{10} \right] + \frac{N_A A_A}{2 \cdot \sigma_s^4} \left[- \left(\frac{\sigma_A}{d_A} \right)^4 + \left(\frac{\sigma_A}{d_A} \right)^{10} \right] \quad (10)$$

$$\epsilon_{3(z)} = 2 \cdot \frac{N_A A_A}{2 \cdot \sigma_s^4} \left[- \left(\frac{\sigma_A}{d_A} \right)^4 + \left(\frac{\sigma_A}{d_A} \right)^{10} \right] \quad (11)$$

dengan :

N_s = Jumlah molekul adsorben per luas (3,75 x 10¹⁵ molecules/cm²)

N_A = Jumlah molekul adsorbat per luas (6,7 x 10¹⁴ molecules/cm²)

A_A = Konstanta dispersi adsorbat (erg x cm⁶)

A_s = Konstanta dispersi adsorben (erg x cm⁶)

σ_s = Jarak inti molekul pada energi interaksi nol untuk sistem adsorbat-adsorben, (oA)

σ_A = Jarak inti molekul pada energi interaksi nol untuk sistem adsorbat-adsorbat, (oA)

d_0 = Diameter rata-rata molekul adsorbat-adsorben (oA)

d_A = Diameter molekul adsorbat (3 oA)

Diameter rata-rata molekul adsorbat-adsorben dihitung menggunakan Persamaan (12)

$$d_0 = \frac{d_A + d_s}{2} \quad (12)$$

dengan :

d_s = Diameter molekul adsorbent (2,76 oA)

Alur perhitungan lebar pori efektif dengan metode ini diuraikan sebagai berikut.

1. Tebak harga "L" pada P/P₀ tertentu
2. Menghitung M dengan Persamaan (8)
3. Menghitung ϵ_1 , ϵ_2 dan ϵ_3 dengan Persamaan (9), (10) dan (11)
4. Jika $M < 2$, maka $\bar{\epsilon} = \epsilon_1$
5. Jika $M \geq 2$, maka
$$\bar{\epsilon} = \frac{2\epsilon_2 + (M-2)\epsilon_3}{M}$$

Jika $RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = N_A \bar{\epsilon}$ maka

Lebar pori efektif = (L-ds)

Selain itu

Tebak harga L baru atau ulangi langkah (1), iterasi pada setiap segment (P/P₀).

6. Membuat grafik V/dL versus Lebar efektif pori (L-ds)

c. Penentuan basal spacing

Penentuan basal spacing dilakukan menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) bertujuan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh OH/Fe, Fe/ampo dan suhu kalsinasi terhadap besarnya pergeseran jarak antar lapis *montmorillonite* dan *nontronite* pada ampo terpilardan ampo tanpa pilar. Jika telah terjadi pemilardan maka akan terlihat pergeseran jarak antar lapis *montmorillonite* dan *nontronite* dalam ampo yang ditandai dengan terjadinya pergeseran basal spacing. Basal spacing merupakan bidang sejajar dengan sumbu x dan y atau tidak memotong sumbu x dan y, tetapi memotong sumbu z (Goenadi, 1982). Ketinggian pilar yang terbentuk pada produk pilarisasi dapat ditentukan dengan menghitung selisih antara basal spacing dari produk pilarisasi dengan ketebalan lapis silikat 9.6oA (Cheng dkk, 1994).

d. Gambar morfologi struktur

Untuk memperoleh gambaran struktur permukaan ampo terpilardan ampo tanpa pilar maka dilakukan analisis menggunakan Scanning Electronic Microscope (SEM) dengan perbesaran tertentu. SEM merupakan pencitraan material dengan prinsip mikroskopi menggunakan elektron sebagai sumber pencitraan dan medan elektromagnetik sebagai lensanya. Struktur mikro suatu material meliputi tekstur, morfologi, komposisi dan informasi kristalografi permukaan dapat diketahui melalui SEM.

METODOLOGI

Bahan Penelitian

Pada penelitian ini bahan yang digunakan meliputi bahan utama dan bahan pendukung. Ampo yang digunakan dalam penelitian ini merupakan bahan galian alam diperoleh dari kecamatan Wadas Lintang kabupaten Wonosobo dengan kapasitas tukar kation 31.80 meq/100 g. Berdasarkan hasil analisis yang telah dilakukan, komposisi *montmorillonite* dalam ampo terdiri dari SiO₂ 49.2%, Al₂O₃ 0.43%, CaO 1.95%, MgO 2.13%, Na₂O 0.45% dan H₂O 23.24%. Bahan kimia yakni FeCl₃.6H₂O, NaOH, AgNO₃ (0,2 N)

dan bahan lain berupa kertas saring diperoleh dari Toko Alpa Kimia Yogyakarta, zat warna basa yaitu Methyl violet didapatkan dari toko Ngasem Jaya Yogyakarta dan Aquadest dari Laboratorium Teknologi Bahan Makanan Teknik Kimia UGM Yogyakarta.

Jalan Penelitian

Penelitian dibagi dalam beberapa tahap yaitu pembuatan ampo terpilar dan pengujian. Secaradetail disajikan dalam diagram.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Penjerapan methyl violet

Ampo terpilar dan ampo tanpa pilar diujikan pada methyl violet sebagai karakteristik awal. Persen penjerapan disajikan dalam Tabel 1.

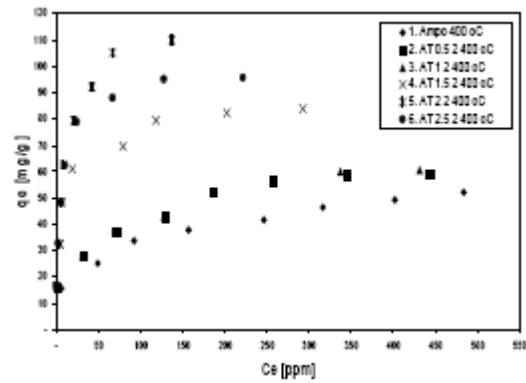
Tabel 1. Persen penjerapan methyl violet pada variasi OH/Fe dan suhu kalsinasi .

Fe/ Ampo	OH/FE	Persen Penjerapan [%]		
		Suhu		
		300 °C	400 °C	500 °C
2	0.5	58.60	62.37	52.58
	1.0	60.63	62.50	57.58
	1.5	82.91	84.08	66.05
	2.0	94.88	95.74	80.13
	2.5	94.16	95.13	75.81
0	0	50.91	46.13	36.05

Pada tabel 1, menunjukkan bahwa pada rasio OH/Fe 2 pada Fe/ampno 2 suhu kalsinasi 400 °C, persen penjerapan paling tinggi hal ini mengindikasikan adanya pengaruh pilarisasi dalam meningkatkan kemampuan daya jerap ampo terhadap methyl violet. Peningkatan kemampuan daya jerap ampo terpilar dalam menyerap methyl violet ini disebabkan ampo terpilar memiliki luas permukaan yang lebih besar dari ampo tanpa pilar selain itu adanya peningkatan *basal spacing*. Pengaruh pilarisasi ampo terhadap luas permukaan dan *basal spacing* akan dibahas pada bagian tersendiri.

2. Kapsitas adsorpsi

Kapasitas adsorpsi dihitung menggunakan persamaan langmuir dengan asumsi bahwa diameter pori seragam dan monolayer. Kesetimbangan adsorpsi disajikan dalam Gambar 6 dan hasil perhitungan ditunjukkan pada Tabel 2.



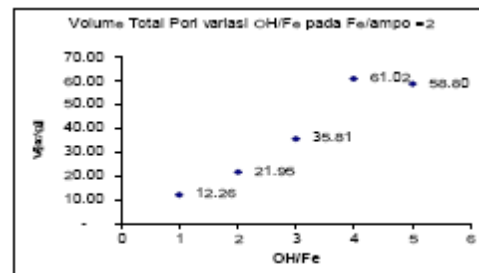
Gambar 6. Kesetimbangan adsorpsi methyl violet dalam air pada variasi OH/Fe

Tabel 2 menunjukkan bahwa secara keseluruhan ampo terpilar memiliki kemampuan menyerap methyl violet dalam air lebih besar daripada ampo tanpa pilar. Pada rasio hidrolisis agen pemilar [OH/Fe], kapasitas adsorpsi meningkat dari rasio [OH/Fe] 0.5 hingga 2 dan mengalami penurunan pada rasio [OH/Fe] > 2. Perbedaan kapasitas adsorpsi ini tentu saja disebabkan adanya perbedaan luas permukaan, ukuran pori dan basal spacing pada tiap rasio [OH/Fe] dan perbandingan [Fe/ampno].

Tabel 2. Kapasitas adsorpsi methyl violet dalam air pada variasi OH/Fe

No	OH/Fe [mmol/mmol]	Kapasitas Adsorpsi
		'qmax' [mg/g]
1	0.0	55.34
2	0.5	63.48
3	1.0	65.51
4	1.5	85.16
5	2.0	117.10
6	2.5	97.60

3. Luas Permukaan



Gambar 7. Luas permukaan variasi OH/Fe

Luas permukaan ampo terpilar untuk rasio hidrolisis [OH/Fe] 1, 1.5, 2 dan 2.5 dengan Fe/ampno 2 suhu kalsinasi 400 °C juga mengalami peningkatan sesuai yang diilustrasikan pada Gambar 7. Pada pilarisasi ampo terjadi penurunan luas permukaan pada rasio OH/Fe 2.5 disebabkan oleh besarnya ukuran oligomer yang

dihasilkan. Selain itu pada saat penelitian diketahui bahwa pada rasio OH/Fe 3 oligomer yang dibuat tidak homogen lagi yakni terbentuk endapan putih semacam gel. Keberhasilan proses pemiliran dipengaruhi oleh rasio hidrolisis agen pemilar yaitu rasio OH/metal (Hutson, 1999). Pada penelitian yang dilakukan oleh Hutson, dkk (1999) diperoleh luas permukaan yang tertinggi pada rasio OH/Al dan suhu kalsinasi 400 °C sedangkan pada rasio OH/Al = 2.5 terjadi penurunan luas permukaan disebabkan pada rasio tersebut agen yang terbentuk memiliki ukuran besar.

4. Basal spacing

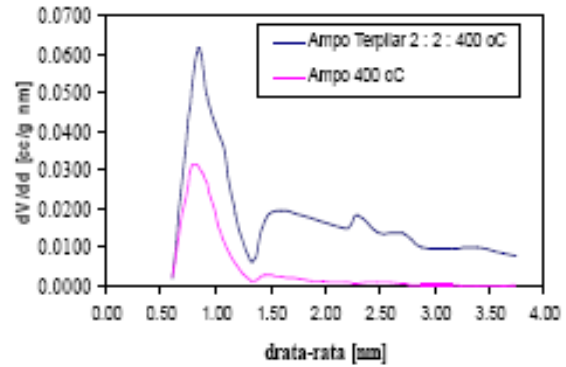
Tabel 3 Basal spacing variasi OH/Fe pada Fe/ampo 2 suhu 400 °C

No	OH/Fe	Basal spacing (°A)
1	0.0	10.05291
2	0.5	11.34137
3	1.0	14.60881
4	1.5	14.99271
5	2.0	15.76575
6	2.5	15.12330

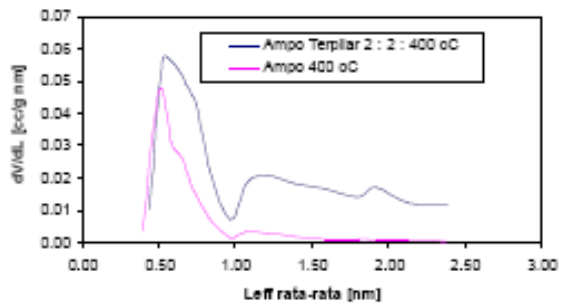
Hutson dkk (1999) menyatakan bahwa pada rasio OH/Al tinggi penyisipan larutan pemilar ke dalam antar lapis clay berhasil sebaliknya pada rasio OH/Al rendah terjadi kekurangan larutan pemilar sehingga tidak sempurna pembentukan pilar. Pada rasio OH/Al 2.5 terjadi penurunan basal spacing jika di bandingkan pada rasio OH/Al 2.2 hal ini disebabkan jumlah agen pemilar berlebih. Untuk rasio hidrolisis [OH/Fe] = 0.5, basal spacing sebesar 11.34137 °A. Nilai tersebut tidak jauh berbeda dengan ampo alam yang menunjukkan bahwa hampir tidak terjadi pilarisasi. Pada rasio [OH/Fe] = 1 – 2, mulai tampak adanya pilarisasi ditandai dengan adanya kenaikan basal spacing dan pada rasio [OH/Fe] > 2 terjadi penurunan basal spacing hal ini disebabkan agen pemilar yang terbentuk memiliki ukuran yang besar bahkan pada rasio [OH/Fe] >2.5 larutan telah jenuh ditandai dengan larutan tidak homogen bahkan cenderung membentuk endapan.

5. Distribusi ukuran pori

Hasil perhitungan distribusi ukuran pori dengan metode de Boer disajikan pada Gambar 8, sedangkan dengan metode modified Horvath Kawazoe disajikan pada Gambar 9.



Gambar 8. Distribusi ukuran pori dengan metode de Boer

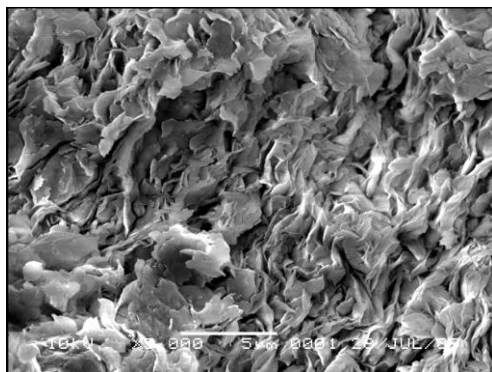


Gambar 9. Distribusi ukuran pori dengan metode modified Horvath Kawazoe

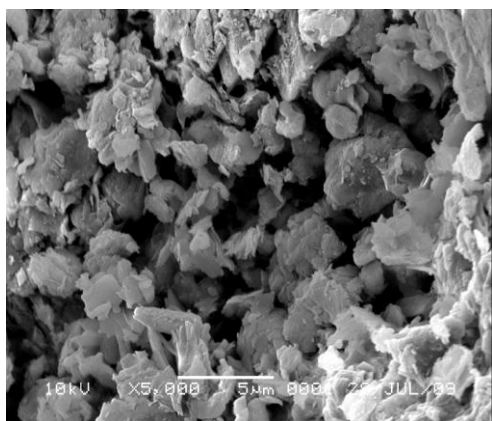
Distribusi ukuran pori memberikan gambaran tentang ukuran pori pada suatu material. Pada kedua metode yang digunakan memberikan pola distribusi pori yang hampir sama dalam penggambaran penyebaran ukuran pori dalam ampo. Gambar 7 dan 8 menunjukkan lebih dari satu puncak yang menggambarkan bahwa dalam ampo terpillar memiliki lebih dari satu ukuran pori atau disebut bimodal. Hal ini mengindikasikan bahwa pilarisasi menimbulkan terbentuknya pori baru. Pembentukan pori baru akibat pilarisasi terjadi pula pada penelitian yang dilakukan oleh Hutson dkk (1999) tentang pilarisasi clay menggunakan bahan pemilar Al₂O₃. Luasan daerah di bawah kurva distribusi ukuran pori menunjukkan volume pori hal ini sesuai dengan Hutson dkk. (1999), menyatakan bahwa integrasi dari luasan daerah di bawah kurva distribusi ukuran pori menggambarkan volume pori, sehingga dapat disimpulkan bahwa volume pori ampo terpillar lebih besar dari pada ampo pada kedua metode yang digunakan.

6. Gambar Morfologi

Gambar morfologi hanya dilakukan pada ampo terpillar 2:2 : 400 °C dan sebagai pembanding juga dilakukan pada ampo tanpa pilar.



Gambar 10. Ampo tanpa pilar



Gambar 11. Ampo terpilar 2:2: 400 oC

Foto SEM memperlihatkan perbedaan tekstur permukaan antara ampo alam dan ampo terpilar Fe_2O_3 . Ampo tanpa pilar morfologi permukaan berbentuk seperti serpihan sedangkan pada ampo terpilar tampak bongkahan putih. Pembentukan Fe_2O_3 sebagai pilar di dalam antarlapis ampo maupun permukaan ampo mengakibatkan perubahan morfologi yang ditunjukkan dengan bongkahan-bongkahan putih yang kemungkinan adalah Fe_2O_3 .

KESIMPULAN

1. Ampo terpilar Fe_2O_3 dapat dibuat melalui interkalasi agen pemilar ke dalam antar lapis montmorillonite dan nontronite dalam ampo.
2. Pilarisasi ampo menggunakan polihidroksi kation besi dengan rasio OH/Fe 1 sampai 2 dapat meningkatkan sifat fisik seperti basal spacing, luas permukaan spesifik dan kapasitas penjerapan methyl violet, namun sifat-sifat tersebut mengalami penurunan pada rasio OH/Fe 2.5.
3. Ampo terpilar pada perbandingan Fe/ampo 2, OH/Fe 2 dan suhu kalsinasi 400 oC memberikan sifat fisik tertinggi yaitu basal spacing 15.76575 oA, luas

permukaan 99.56 m²/g dan kapasitas adsorpsi 117.10 mg/g.

DAFTAR PUSTAKA

- Arfaoui, S., Frini-Srasra, N., and Srasra, E., 2005, "Application of Clays to Treatment of Tertiary sewages", *Desalination*, 185, 419-426.
- Arfaoui, S., Frini-Srasra, N., and Srasra, E., 2008, "Modelling of The Adsorption of The Chromium Ion by Modified Clays", *Desalination* 222, 474-481.
- Canizares, P., Valverde, J.L., Kou, M.R.S and Molina, C.B., 1999, "Synthesis and Characterization of PILCS with Single and Mixed Oxide Pillars Prepared from Two Different Bentonites. A Comparative study", *Microporous and Mesoporous (29)* 267-281.
- Do, D.D., 1998, "Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering", Vol 2, Imperial College, 13 – 16.
- Fairus, S., Suhartono, J., Nurhayati dan Ariefa, F., 2009, "Study Adsorpsi Zat Warna Methyl Violet dengan Menggunakan Kulit Pisang", *Prosing Seminar Teknik Kimia Kejuangan, UPN, Yogyakarta*.
- Frydman, S., Talensnick, M., Geffen, S and Shvarzman, A., 2007, "Landslides and Residual Strength in Marl Profiles in Israel", *Engineering Geology*, 89, 36- 46.
- Gil, A., Vicente, M.A and Korili, S.A., 2000, "Main Factor Controlling the Texture of Zirconia and Alumina Pillared Clays", *Microporous and Mesoporous Material*, 34.115-125.
- Goenadi, D.H, 1982, "Dasar-dasar Kimia Tanah", Terjemahan dari Tan, K.H, Edisi pertama, 93- 193, Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Hutson, N.D., Hoekstra, M.J and Yang, R.T., 1999, "Control of Microporosity of Al_2O_3 -Pillared Clays" : Effect of pH, Calcination Temperature and Clay Cation Exchange Capacity, *Microporous and Mesoporous Material* 28, 447-459.
- Karamis, D., and Assimakopolus, P.A., 2007, "Effisiensi of aluminium-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solution", *water research* 14, 1897-1906.
- Knaebel, K.S., 2008, "Adsorbent Selection, Adsorption Research", Inc, Dublin, Ohio.
- Lowell, S and Shields, J.E., 1984, "Powder Surface Area and Porosity", 2nd ed, London, New York.

- Mohamed A.M.O, 2000, “The role of clay minerals in marly soils on its stability, *Engineering Geology*”, 57.
- Ouhadi, V.R., and Yang, R.N., 2003, “The Role of Clay Fractions of Marly Soils on Their Post Stabilization Failur”, *Engineering Geology* 70, 365-375.
- Ozacar, M. and Sengil, I.A., 2006, “A Two Stage Batch Adsorber Design for Methylene Blue removal to Minimize Contact Time”, *Environmental Management* 80, 372-379.
- Saib, N.B., Khouli, K., and Mohammedi, O., 2007, “Preparation and Characterization of Pillared Montmorillonite: Application in Adsorption of Cadmium”, *Desalination* 217, 282-290.
- Sanabria, N., Alvarez, A., Molina, R and Moreno, S., 2008, “Synthesis of Pillared Bentonit Starting from the Al-Fe Polymeric Precursor in Solid State, and Its Catalytic Evaluation in The Phenol Oxidation Reaction”, *Catalysis Today*, 133-135. 530-533.
- Simpen, N.I, 2001, “Preparasi dan karakterisasi lempung montmorilonit teraktivasi asam terpillar TiO₂”, Tesis S2 Ilmu Kimia, UGM, Yogyakarta.
- Sukandarrumidi, 2004, “Bahan Galian Industri”, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Sychev, M., Shubina, T., Rozwadowski, M., Sommen, A.P.B., Beer, V.H.J.D and Santen, R.A.V., 2000, “Characterization of microporosity of chromia-and titaniapillared montmorillonites differing in pillar density. I. Adsorption of Nitrogen”, *Microporous and Mesoporous Material*, 37, 187-200.
- Unuabonah, E.I., Odebowale, K.O and Dawodu, F.A., 2008, “Equilibrium, Kinetic and Sorber Design Studies on the adsorption of Aniline Blue dye by Sodium Tetraborate-Modified Kaolinite Clay Adsorbent”, *Journal of Hazardous Material* 157, 397-409.
- Vidal, H.P., Garcia, E.C., Alejandro, E.L, Hidalgo, J.M and Marquez, D.M.F., 2006, “Characterization of Pillared Clays containing Fe³⁺ and Cu”, *Solar Energy Material & Solar Cells* 90, 841-846.
- Yang, R.T, 2003, “Adsorbents Fundamentals and Applications”, John Wiley and Sons, USA.
- Yoesfile, 2007, “The Magic of Lempung (Ampo)”, [www. WordPress.Com](http://www.WordPress.Com)
----- “Methyl Violet”, www.wikipedia.com

PEMBUATAN KARBON AKTIF DARI LIMBAH KULIT SINGKONG UKM TAPIOKA KABUPATEN PATI

Suherman, Ikawati dan Melati

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Abstrak

Dalam penelitian ini dikembangkan teknologi proses pembuatan karbon aktif dari kulit singkong. Pertama kali kulit singkong kering diaktivasi dengan larutan KOH 0,3 selama 1 jam pada suhu 50°C di dalam mixer, kemudian dikeringkan. Selanjutnya dikarbonisasi di dalam furnace elektrik (oksigen terbatas) pada suhu 300^o, 450^o, 600^o, dan 750^oC selama 1, 2, dan 3 jam dengan kecepatan kenaikan suhu 10^oC/menit. Akhirnya produk karbon aktif dinetralkan dan dikeringkan. Uji kualitas dan kuantitas karbon aktif meliputi uji kadar abu, kadar air, yield, dan uji daya jerap karbon aktif. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu karbonisasi, yield pembentukan karbon aktif semakin turun, kadar abu meningkat, bilangan iodine dan kadar air rata-rata mengalami penurunan. Meningkatnya waktu karbonisasi tidak memberikan pengaruh yang signifikan pada pembentukan yield karbon aktif, tetapi kadar air menurun, dan kadar abu meningkat. Bilangan iodine optimal terbentuk pada temperatur karbonisasi 300^oC dan lamanya waktu karbonisasi 2 jam yaitu 606,589 mg/g dengan total kandungan abu 4,934%, yield 40,083%, dan kadar air 1,419%.

Kata kunci : karbon aktif, kulit singkong, limbah tapioka

Abstract

In this research, the technology of manufacturing process of activated carbon from the skin of cassava is developed. First the dried cassava peels is activated with 0.3 N KOH solution for 1 hour at 50°C in the mixer and then dried. Furthermore it was carbonized in an electric furnace (oxygen limited) at 300^o, 450^o, 600^o, and 750^oC for 1, 2, and 3 hours with the heating rate 10^oC/menit. Finally activated carbon product neutralized and dried. Test of the quality and quantity of activated carbon include test levels of ash, water content, yield, and iodine adsorption. The research results show that the higher the carbonization temperature, yield formation of active carbon getting down, the ash content increased, the number of iodine and water content of the average decline. Increasing carbonization time did not have a significant influence on the formation of active carbon yield, but decreased water content, and ash content increased. Optimal iodine numbers formed in the carbonization temperature of 300^oC and the length of carbonization time is 2 hours of 606.589 mg / g with a total ash content of 4.934%, yield 40.083%, and 1.419% water content.

Keyword : activated carbon, cassava peel, tapioca waste

1. Pendahuluan

Di Kecamatan Margoyoso, sekitar 399 usaha kecil menengah mengelola usaha produksi tapioka. Usaha ini tersebar di tiga desa yaitu Desa Ngemplak Kidul, Desa Sidomukti dan Desa Ngemplak Lor. Di Desa Sidomukti ini, sekitar 63 pengrajin tapioka beroperasi setiap hari dengan kapasitas terpasang antara 5-25 ton singkong per hari. Harga bahan baku berkisar Rp 1.000,00/kg. Produk sampingannya berupa ampas singkong basah, ampas kering, *lindur*, dan kulit singkong. Jumlah limbah kulit singkong sekitar 40 ton/hari. Selama ini limbah ini belum dimanfaatkan secara

maksimal oleh masyarakat setempat. Limbah tersebut digunakan untuk pakan ternak dan selebihnya dibuang karena mengandung *Cyanogenic glucosides* yang dapat meracuni hewan ternak [1].

Sebenarnya limbah kulit singkong ini bisa dimanfaatkan menjadi produk karbon aktif [2]. Proses pembuatan karbon aktif dari limbah kulit singkong ini sangat sederhana, yakni proses aktivasi dan karbonisasi. Karbon aktif memiliki manfaat yang sangat banyak, misalkan sebagai pembersih air, pemurnian gas, industri gula, pengolahan limbah cair dan sebagainya [3].

Konsumsi karbon aktif dunia semakin meningkat setiap tahunnya, misalkan pada tahun 2007 mencapai 300.000 ton/tahun. Sedangkan negara besar seperti Amerika kebutuhan perkapitanya mencapai 0,4 kg per tahun dan Jepang berkisar 0,2 kg per tahun [4]. Hal ini berdampak pada harga karbon aktif yang semakin kompetitif. Di pasaran dalam negeri harga karbon aktif antara Rp 6.500/kg sampai Rp 15.000/kg tergantung pada kualitasnya [5]. Bahkan di pasaran internasional karbon aktif dengan bilangan *iodine* lebih besar 1.000 m²/gram dapat mencapai 20 dolar Amerika per kilonya [6].

Pada penelitian terdahulu karbon aktif dari kulit singkong diaktivasi dengan KOH dan dikarbonisasi pada suhu tinggi menggunakan aliran nitrogen sebagai gas inert [2]. Sedangkan pada penelitian ini lebih ditujukan pada pembuatan karbon aktif untuk skala komersial industri kecil. Proses pembuatan karbon aktif dilakukan di dalam furnace elektrik tanpa bantuan gas inert atau dalam kondisi oksigen terbatas. Penggunaan senyawa KOH sebagai aktivator dipilih dengan spesifikasi teknis. Analisis kualitas karbon aktif didasarkan pada spesifikasi yang diterima di pasar yaitu bilangan *iodine*, kadar air, dan kadar abu.

Potensi limbah kulit singkong di Kecamatan Margoyoso, Kabupaten Pati sangat berlimpah. Oleh karena itu kulit singkong sebagai sumber karbon dapat dimanfaatkan sebagai karbon aktif dengan cara aktivasi kimia dengan menggunakan KOH guna meningkatkan nilai ekonomisnya. Selain itu, juga merupakan solusi untuk mengurangi dampak lingkungan dan meningkatkan pendapatan UKM.

Tujuan penelitian ini adalah: (1) memanfaatkan limbah kulit singkong menjadi karbon aktif yang bernilai ekonomi, (2) merancang metode pembuatan karbon aktif dari kulit singkong yang mudah diterapkan oleh masyarakat maupun industry, (3) mengetahui kondisi operasi optimum yang berupa suhu dan waktu pembakaran pada proses karbonisasi pada pembuatan karbon aktif dari kulit singkong, (4) mempelajari pengaruh dari lama dan suhu karbonisasi terhadap daya jerap karbon aktif.

Ruang lingkup penelitian ini meliputi pembuatan karbon aktif yang optimal dan efisien sehingga dapat diterapkan untuk skala industri kecil. Analisis karbon aktif meliputi yield, bilangan *iodine*, kadar abu, dan kadar air untuk mengetahui kualitas karbon yang diterima di pasar.

2. Teori Dasar

Karbon aktif merupakan suatu padatan berpori yang mengandung 85-95% karbon, dihasilkan dari bahan-bahan yang mengandung

karbon dengan pemanasan pada suhu tinggi [4]. Beberapa limbah hasil pertanian seperti jerami padi, jerami gandum, kulit kacang, bambu dan serabut kelapa dapat dimanfaatkan menjadi produk karbon aktif dan telah dikaji secara mendalam dengan berbagai prosedur yang berbeda [7-9].

Pembuatan karbon aktif dibagi menjadi dua macam yaitu aktivasi kimia dan aktivasi fisika. Dalam proses pembuatan karbon aktif berbahan dasar kulit singkong lebih baik menggunakan cara aktivasi kimia. Hal ini berdasarkan pertimbangan aspek ekonomis. Proses aktivasi fisika membutuhkan suhu tinggi 600-900°C. Kondisi operasi tersebut membutuhkan energi listrik yang diperlukan cukup besar. Oleh karena itu, aktivasi fisika tidak ekonomis khususnya untuk skala industri kecil. Kelebihan aktivasi kimia adalah kondisi suhu dan tekanan operasinya relatif lebih rendah. Selain itu, efek penggunaan bahan kimia mampu meningkatkan jumlah pori-pori dalam produk. Yield karbon yang dihasilkan aktivasi kimia juga lebih tinggi dari aktivasi fisika [6].

Jenis bahan kimia yang dapat digunakan sebagai aktivator adalah hidroksida logam alkali garam-garam karbonat, klorida, sulfat, fosfat dari logam alkali tanah dan khususnya ZnCl₂, asam-asam anorganik seperti H₂SO₄ dan H₄PO₄, dan uap air pada suhu tinggi. Unsur-unsur mineral dari persenyawaan kimia yang ditambahkan tersebut akan meresap ke dalam arang dan membuka permukaan yang semula tertutup oleh komponen kimia sehingga volume dan diameter pori bertambah besar [3]. Pemilihan jenis aktivator akan berpengaruh terhadap kualitas karbon aktif. Beberapa jenis senyawa kimia yang sering digunakan dalam industri pembuatan karbon aktif adalah ZnCl₂, KOH, dan H₂SO₄ [7, 10]. Masing-masing jenis aktivator akan memberikan efek/pengaruh yang berbeda-beda terhadap luas permukaan maupun volume pori-pori karbon aktif yang dihasilkan.

3. Metodologi

Kulit singkong yang dipakai pada eksperimen ini adalah bagian yang berwarna putih. Kulit singkong mengandung beberapa komponen yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kandungan kulit singkong

Elemen	Wt %
C	59,31
H	9,78
O	28,74
N	2,06
S	0,11
Ash	0,30
H ₂ O	11,40

Sebelum digunakan, kulit singkong dibersihkan dan dicuci untuk menghilangkan tanah liat dan impuritas inorganik lainnya. Kemudian kulit singkong dipotong dengan ukuran 50×5 mm dan dikeringkan di dalam oven selama 24 jam pada suhu 120°C untuk mengurangi kandungan airnya.

Untuk aktivasi kimia digunakan kristal KOH dan aquades dari Laboratorium Proses Teknik Kimia UNDIP. Bahan kimia untuk analisis terdiri dari larutan Iodium 0,1 N, larutan indikator amilum 1 %, larutan Na₂S₂O₃ 0,1 N, kristal KI *p.a* (Merck), larutan HCl pekat *p.a* (Merck), dan kertas saring *Whatman 42*.

Peralatan yang digunakan untuk pembuatan karbon aktif terdiri dari reaktor tangki berpengaduk yang dilengkapi jaket pemanas dan pengontrol suhu, penumbuk/penggiling arang, ayakan mesh dengan ukuran 100 mesh, *furnace electric* merk Ney Vulcan 3-550, oven listrik merk *Precision*, pH meter dan eksikator, sedangkan peralatan yang digunakan untuk analisis antara lain alat-alat gelas laboratorium, timbangan listrik, pengaduk magnet, dan kompor listrik.

Zat aktivator yang digunakan adalah KOH 0,3 N. Pada eksperimen ini akan dipelajari perbedaan suhu dan lamanya waktu karbonisasi untuk memperoleh kondisi optimal dalam pembentukan karbon aktif dari kulit singkong.

Pembentukan karbon aktif ini melalui beberapa tahapan. Tahap pertama adalah **aktivasi kimia** dengan KOH. Pada tahap ini, 200 gram kulit singkong kering dikontakkan dengan larutan KOH 0,3 N di dalam mixer (RTB). Aktivasi kimia ini berlangsung selama 1 jam pada suhu 50°C. selanjutnya, kulit singkong ditiriskan dan dioven selama 24 jam pada suhu 120°C. Tahap kedua adalah **karbonisasi**. Kulit singkong kering diletakkan di dalam furnace elektrik yang dilengkapi pengontrol suhu dan dikarbonisasi pada suhu (T) tertentu yaitu 300°C, 450°C, 600°C, dan 750°C. Kecepatan kenaikan suhu furnace sebesar 10°C/menit dari suhu ruangan (berkisar 29°C) samapi suhu yang diinginkan tercapai. Lamanya waktu (t) karbonisasi adalah 1, 2, dan 3 jam.

Tahap ketiga adalah **netralisasi dan pencucian**. Karbon aktif yang terbentuk dinetralkan menggunakan larutan HCl 0,5 N dan dicuci dengan aquades panas dan dingin sehingga tercapai pH 6,5. Selanjutnya karbon aktif dikeringkan di dalam oven selama 2 jam pada suhu 110°C.

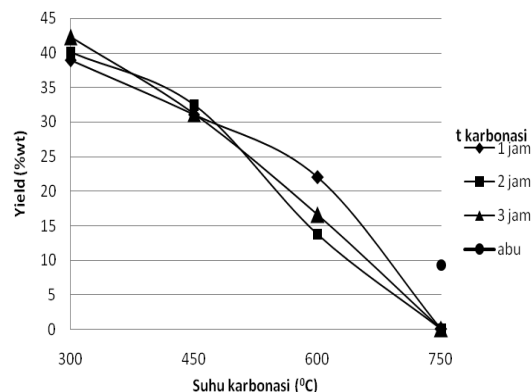
4. Hasil dan Pembahasan

Beberapa spesifikasi karbon aktif dihasilkan dari penelitian ini. Perbedaan suhu dan lamanya waktu karbonisasi memberikan karakteristik karbon aktif yang berbeda. Spesifikasi tersebut dapat diamati secara sederhana dengan yield, kadar abu, kadar air, dan bilangan iodine masing-masing karbon aktif.

Penjelasan lebih lanjut adalah sebagai berikut,

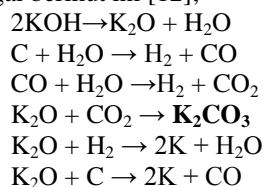
4.1. Yield Karbon Aktif

Suhu karbonisasi memberikan pengaruh besar pada yield karbon aktif yang terbentuk. Gambar 1. menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu, yield pembentukan karbon aktif semakin turun. Hal ini disebabkan sebagian besar zat volatil termasuk karbon hilang (teroksidasi) bersamaan dengan kenaikan suhu karbonisasi. Oksidasi ini dipicu oleh tidak adanya zat inert selama proses pemanasan berlangsung di dalam furnace. Zat inert seperti nitrogen dan argon dapat mencegah oksidasi lanjut yang tidak diinginkan dalam reaksi ini. Selain itu, jenis zat aktivator KOH merupakan basa kuat yang dapat mengkatalis reaksi oksidasi [2]



Gambar 1. Hubungan suhu karbonisasi terhadap yield karbon aktif

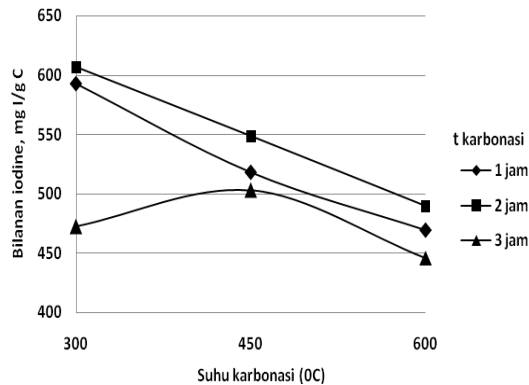
Pada suhu 750°C dengan lama karbonisasi 1 jam yield mencapai 9,33%. Namun pada suhu ini bukan karbon yang terbentuk melainkan berupa abu. Tingginya suhu (750°C) menyebabkan seluruh karbon dan zat volatil teroksidasi. Abu tersebut merupakan padatan potasium karbonat dengan *melting point* 891°C. Padatan potasium karbonat terbentuk pada reaksi suhu tinggi antara KOH dengan material karbon sebagai berikut ini [12];



Pada Gambar 1 menunjukkan lamanya waktu karbonisasi tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap yield karbon aktif. Yield tertinggi dicapai pada suhu 300⁰ C yaitu 42,29%.

4.2. Bilangan Iodine

Daya jerap/adsorpsi karbon aktif terhadap iodine mengindikasikan kemampuan karbon karbon aktif untuk mengadsorpsi komponen dengan berat molekul rendah [6]. Karbon aktif dengan kemampuan menyerap iodine-nya tinggi berarti memiliki luas permukaan yang lebih besar dan juga memiliki struktur micro dan mesoporous yang lebih besar. Kapasitas adsorpsi iodine ditunjukkan pada Gambar 2. Pada Gambar 2 pembentukan karbon aktif dengan waktu karbonisasi (t) 1 dan 2 jam menunjukkan bilangan iodine berbanding terbalik dengan suhu karbonisasi semakin naik temeperturnya maka bilangan iodine semakin turun. Sedangkan pada t 3 jam, bilangan iodine optimal naik pada temperatur 450⁰C kemudian turun pada temperatur 600⁰C. Pembentukan pori-pori optimal pada t 2 jam dan temperatur 300⁰C yaitu 606,589 mg/g.



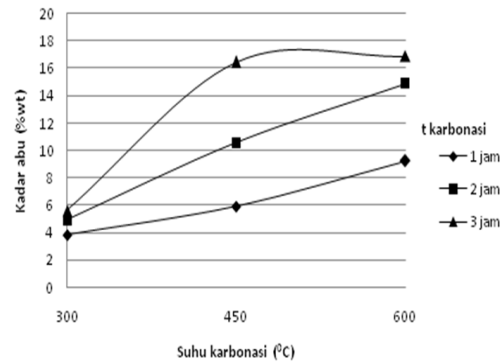
Gambar 2. Hubungan suhu karbonasi terhadap bilangan Iodine Karbon aktif

4.3. Kadar abu

Kandungan abu sangat berpengaruh pada kualitas karbon aktif. Keberadaan abu yang berlebihan dapat menyebabkan terjadinya penyumbatan pori-pori karbon aktif sehingga luas permukaan karbon aktif menjadi berkurang [11]. Selain itu juga menyebabkan korosi di mana karbon aktif yang telah terbentuk menjadi rusak.

Pada Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu karbonisasi, kadar abu semakin meningkat. Peningkatan ini disebabkan oleh kenaikan suhu karbonisasi yang memicu teroksidanya sebagian besar zat volatil termasuk pula karbon. Sedangkan abu tidak terikut

teroksidasi karena bukan merupakan zat volatil. Hal ini menyebabkan kandungan abu semakin meningkat sejalan dengan kenaikan suhu dan lamanya waktu karbonisasi. Kandungan abu terendah adalah 3,8% yang terbentuk pada suhu 300⁰C selama 1 jam karbonisasi.

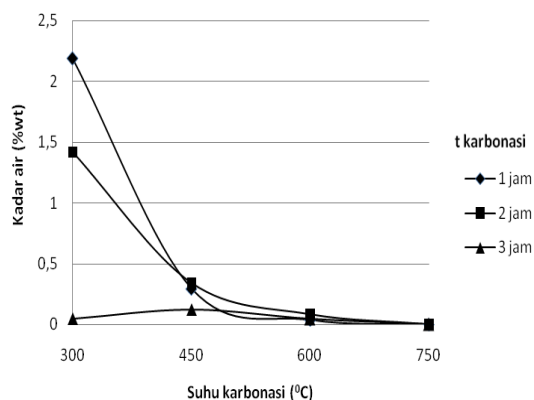


Gambar 3. Hubungan Suhu Karbonasi terhadap Kadar Abu Karbon aktif

4.4. Kadar Air

Keberadaan air di dalam karbon berkaitan dengan sifat higroskopis dari karbon itu sendiri Industri dimana karbon mempunyai sifat afinitas yang besar terhadap air. Jika ditinjau secara grafis akan terlihat pada gambar 4.

Pada suhu 300⁰C bilangan iodine. 472,44; 592,583; dan 606,589 mg/g berturut-turut mempunyai kadar air 0,0464; 0,04008; dan 0,08199. Data tersebut menunjukkan bahwa kadar air dipengaruhi oleh bilangan iodine. Semakin besar bilangan iodine maka kadar air karbon aktif juga semakin besar. Karbon dengan bilangan iodine tinggi memiliki luas permukaan yang besar atau pori-pori yang banyak sehingga lebih banyak menyerap dan menyimpan air yang ada di lingkungan.



Gambar 4. Hubungan Suhu Karbonisasi terhadap Kadar Air Karbon aktif

Gambar 4 menunjukkan bahwa temperatur dan lamanya waktu karbonisasi memberikan pengaruh yang signifikan. Kadar air semakin turun dengan kenaikan temperatur dan lamanya waktu karbonisasi. Namun pada t 3 jam kadar air mengalami kenaikan pada suhu 450°C dan mulai menurun pada suhu 600°C. Hal ini sejalan dengan bilangan iodine masing-masing karbon aktif yang telah dijelaskan sebelumnya.

5. Kesimpulan

Pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi suhu karbonisasi, yield pembentukan karbon aktif semakin turun, kadar abu meningkat, bilangan iodine dan kadar air rata-rata mengalami penurunan. Meningkatnya waktu karbonisasi tidak memberikan pengaruh yang signifikan pada pembentukan yield karbon aktif, tetapi kadar air menurun, dan kadar abu meningkat. Bilangan iodine optimal terbentuk pada temperatur karbonisasi 300°C dan lamanya waktu karbonisasi 2 jam yaitu 606,589 mg/g dengan total kandungan abu 4,934%, yield 40,083%, dan kadar air 1,419%.

Daftar Pustaka

[1] Nursita, (2005), "Sifat Fisik dan Palabilitas Wafe Ransum Komplit untuk Domba dengan Menggunakan Kulit Singkong", Departemen Ilmu Nutrisi dan Makanan Ternak, Fakultas Peternakan, Institut Pertanian Bogor.

[2] Y. Sudaryanto, dkk (2006), "High Surface Area Activated Carbons Prepared from Cassava Peel by Chemical Activation. Chemical Engineering", Widya Mandala Surabaya Catholic University.

[3] Michael Roy, Glenn, (1995), "Activated Carbon Applications in the Food and Pharmaceutical Industries", Lewis Publisher, United States of America

[4] Chand Bansal, Roop dan Meenakshi Goyal., (2005). "Activated Carbon Adsorption", Lewis Publisher, United States of America.

[5] Pari, Gustan, (2002), "Teknologi Alternatif Pemanfaatan Limbah Industri Pengolahan Kayu", Insitut Pertanian Bogor.

[6] R.M. Suzuki, dkk, (2007), "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Rice Bran", Departemen of Chemistry, Universidade Estadual de Maringo, Brazil.

[7] N. Yalçin, V. Sevinç, (2000), "Studies of the Surface Area and Porosity of Activated Carbons Prepared from Rice Husks", Sakarya University, Art and Sciences Faculty, Chemistry Department, Serdivan, Sakarya, Turkey

[8] Lartey, R.B. dan Francis Acquah, (1999), "Developing National Capability For Manufacture Of Activated Carbon From Agricultural Wastes", Institute Of Industrial Research, Csiir, Ghana. Published In The Ghana Engineer Reprinted With Ghie Permission By The African Technology Forum.

[9] S. Baksi, Soumitra Biswas, dan S Mahajan, (2003), "Activated Carbon from Bamboo - Technology Development towards Commercialisation", Department of Chemical Engineering of IIT, Bombay

[10] Simbiring, Meiliata Tryana dan Tuti Sarma, S, (2003), "Arang Aktif (Pengenalan dan Proses Pembuatannya)", USU Digital Library, Indonesia.

[11] Scroder, elizabeth, et all, (2006), "Experiment on the Generation of activated carbon from Biomass", Institute for Nuclear ang energy Technologies Forschungs Karlsruhe, Germany.

[12] Cao, Qing, et all, (2005), "Process Effect an Activated Carbon with Spesific Surface Area from Corn Cob". Key laboratory for Coal Science and Technology of Shanxi Province and Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, China.

PEMBUATAN PARTIKEL HYDROXY APATITE (HA) DENGAN PROSES FLAME SINTESIS

Widiyastuti, Tantular Nurtono, Warsito, Adhi Setiawan, Sugeng Winardi
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Kampus ITS Keputih Sukolilo, Surabaya 60111, Indonesia

Abstrak

Partikel Hydroxy Apatite (HA) yang merupakan bahan biomaterial implantasi jaringan tulang. Partikel yang diinginkan berukuran seragam dan mempunyai kristalinitas tinggi. Partikel HA berukuran sub-mikrometer, sferikal, dan seragam berhasil disintesa dengan proses aerosol dalam reaktor flame. Reaktor flame mempunyai peralatan utama berupa burner yang tersusun konsentris masing-masing untuk masukan larutan starting material, LPG sebagai bahan bakar dan udara sebagai oksidator. Larutan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dipilih sebagai starting material. Distribusi suhu dalam reaktor flame dan evolusi ukuran partikel diprediksi secara komputasi dinamika fluida (KDF). Morfologi dan kristalinitas dari partikel yang terbentuk masing-masing dianalisa dengan scanning electron mikroskop (SEM) dan X-Ray Difraksi (XRD). Partikel yang terbentuk sangat dipengaruhi oleh laju alir bahan bakar, laju alir gas pembawa dan perlakuan pemanasan lanjut setelah proses flame. Kristalinitas meningkat dengan meningkatnya laju alir bahan bakar dan meningkat tajam dengan pemanasan bersuhu 800°C selama 2 jam setelah proses flame.

Kata Kunci : proses aerosol, kristalinitas, morfologi partikel

Abstract

Hydroxy apatite (HA) particles for biomaterial for implantation of bone tissues need homogen size and high crystallinity. Submicrometer, spherical, and monodispersed HA particles have been synthesized successfully by aerosol process in a flame reactor. A flame burner consisted of three concentric cylindrical pipes, each for starting material solution, LPG as fuel, and air as oxidizer. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution was selected as starting material. Temperature distribution and particle size evolution were predicted using computational fluid dynamics (CFD). The morphology and the crystallinity of the generated particles were analyzed using scanning electron microscope (SEM) and X-R Diffraction (XRD), respectively. The generated particles were highly affected by fuel flow rate, carrier gas flow rate and heat treatment after flame process. Their crystallinities increased with increasing the fuel flow rate and increased significantly by heat treatment of 800°C for 2 hours after flame process.

Keyword : aerosol process, crytallinity, particle morphology

1. Pendahuluan

Material bioaktif adalah material yang biasa digunakan untuk memperbaiki dan merekonstruksi bagian tubuh manusia. Berbeda dengan material bio pada umumnya yang merupakan material inert karena hampir tidak bereaksi dengan jaringan tubuh, material bioaktif mempunyai kemampuan untuk terikat secara langsung dengan tulang. Keuntungan material seperti ini lebih stabil sebagai bahan implant dan lebih tahan lama (Vallet dan Gonzalez, 2004;

Carter dan Norton, 2007). Material bioaktif relatif tidak sekuat bahan implan yang sudah umum digunakan seperti metal dan material keramik lain seperti alumina dan zirconia. Untuk itu material bioaktif biasanya digunakan sebagai pelapis substrat tergantung kekuatan dan kekerasan substrat. Material bioaktif yang penting adalah hydroxyapatite (HA). Hal ini disebabkan bahan tulang alami adalah suatu komposit partikel HA dengan serat kolagen organik. Kandungan HA dalam bahan tulang

alami adalah 70% berat. Dewasa ini masih dikembangkan komposit HA sebagai replika tulang dengan sifat mekanik yang mirip dengan tulang.

Pada umumnya sintesa partikel apatite menggunakan metode reaksi fase padat yang merupakan proses yang relatif sulit untuk menghasilkan material dengan komposisi yang homogen dan ukuran yang seragam. Disamping itu, metode ini membutuhkan reaksi pada suhu tinggi lebih dari 1000°C dan waktu reaksi yang lama (Kottaisamy dkk, 1997;1999). Selain itu, produk dari metode fase padat ini masih membutuhkan proses lanjutan untuk memperkecil ukuran hingga skala mikrometer seperti ball mill atau grinding. Proses memperkecil ukuran ini biasanya menyebabkan permukaan partikel mengalami kerusakan yang akan mengurangi kualitas produk. Metode lain untuk memproduksi partikel apatite adalah metode proses liquid diantaranya metode sol gel dan metode pengendapan (Liou dan Chen, 2002; Narasaraju dan Phebe, 1996). Akan tetapi dengan metode ini dibutuhkan waktu yang lama, memerlukan beberapa tahapan dan banyak impuritis yang dihasilkan terkadang berdampak kurang baik terhadap lingkungan. Karena impuritis pada proses ini dihilangkan dengan pencucian yang umumnya menggunakan pelarut yang kurang ramah lingkungan. Upaya mencari metode proses yang meminimalkan produk samping dan impuritis perlu dikembangkan untuk menghasilkan produk yang relatif cepat dan kontinyu namun murni dan minim produk samping. Dari penelitian terdahulu, metode flame spray pyrolysis dapat menghasilkan partikel dengan kemurnian tinggi dibanding dengan proses fase padat dan liquid untuk memproduksi bahan semikonduktor (Chen dkk, 1998).

Flame spray pyrolysis adalah proses yang mensintesa partikel yang cara mengubah bahan prekursor yang biasanya berupa larutan menjadi material yang tergantung pada prekursor yang digunakan dengan memanfaatkan sumber panas flame (Kammler dkk, 2001). Yang membedakannya dengan proses spray pyrolysis saja adalah pada proses spray pyrolysis, energi yang digunakan berasal dari sumber listrik dengan memanaskan bagian luar pipa yang didalamnya dialirkan gas pembawa prekursor. Flame spray pyrolysis merupakan proses kontinyu yang memungkinkan untuk diaplikasikan di industri. Keuntungan lain dari proses ini adalah dapat menggunakan beragam prekursor dengan menjangkau berbagai macam material untuk aplikasi yang beragam pula. Partikel yang dihasilkan relatif seragam dengan deviasi yang sempit. Sebagaimana proses spray pyrolysis pada umumnya, kontrol morfologi dan

ukuran partikel pun relatif mudah yaitu antara lain dengan mengatur laju alir bahan bakar dan gas oksidator serta konsentrasi prekursor (Widiyastuti dkk, 2007; 2009).

Untuk memproduksi partikel apatite yang ramah lingkungan dan produk yang terkontrol meliputi ukuran, morfologi dan kristalinitas partikel, maka perlu dilakukan sintesis apatite dengan menggunakan metode flame spray pyrolysis. Pengaruh laju alir bahan bakar dan gas oksidator terhadap ukuran, morfologi dan kristalinitas partikel akan dipaparkan pada makalah ini.

2. Teori Dasar

Ada dua tipe sintesa proses dalam reaktor flame yaitu flame difusi dan flame premix (Kodas, dkk, 1999). Flame difusi lebih disukai karena reaktan tidak berkontak langsung hingga meninggalkan burner. Saat keluar burner, reaktan berdifusi menghasilkan daerah flame tempat bahan bakar dan oksidator (oksigen atau udara) saling berkontak. Di lain pihak, dalam flame premix, bahan bakar dan oksidator bercampur sebelum memasuki burner.

Ada dua tipe starting material yang telah dilaporkan dalam sintesa proses flame, yaitu umpan dalam fase gas dan liquid. Baru-baru ini telah dilaporkan starting material dalam fase padat (Widiyastuti dkk, 2009). Untuk starting material dalam fase gas, reaktor flame hanya melibatkan reaksi fase gas disebut sintesa flame fase uap/gas. Energi dari flame digunakan untuk melangsungkan reaksi kimia yang menghasilkan pembentukan komponen-komponen dengan tekanan uap rendah, sehingga terjadi pembentukan partikel karena proses nukleasi. Sayangnya, sintesa flame dengan umpan fase gas terbatas hanya pada material tertentu karena keterbatasan starting material dalam fase gas (Strobel, et al., 2007). Selanjutnya untuk sintesa flame dengan starting material fase liquid telah banyak dikembangkan untuk penggunaan bahan yang lebih murah dan tidak mudah menguap (Purwanto dkk, 2006).

3. Metodologi

Metode numerik

Untuk memprediksi distribusi suhu dan ukuran partikel karena proses evaporasi, dilakukan simulasi komputasi dinamika fluida (KDF) dengan menggunakan kode komersial FLUENT 6.3 berdasarkan teknik finit volum pada domain komputasi tiga dimensi. Model pembakaran flame difusi dipilih untuk mendapatkan distribusi suhu dan waktu tinggal. Bersama dengan persamaan kontinuitas, momentum, dan perpindahan energi, diselesaikan pula persamaan perpindahan dari komponen-komponen yang

terlibat dalam reaksi pembakaran. Proses pembakaran flame dimodelkan dengan mekanisme reaksi satu tahap dengan asumsi konversi bahan bakar / propane sempurna menjadi CO₂ dan H₂O. Interaksi turbulensi-kinetika reaksi dimodelkan dengan *generalized eddy-dissipation model*. Sedangkan reaksi kimia dipengaruhi oleh *large-eddy mixing scale, k/ε*. Laju total terbentuknya komponen *i* karena reaksi *r*, *R_{i,r}*, dinyatakan oleh harga terkecil dari dua persamaan berikut:

$$R_{i,r} = v_{i,r} M_{w,i} A \rho \frac{\epsilon}{k} \min \left(\frac{Y_R}{v_{i,r} M_{w,R}} \right) \quad (1)$$

$$R_{i,r} = v_{i,r} M_{w,i} A B \rho \frac{\epsilon}{k} \frac{\sum_P Y_P}{\sum_j v_{j,r} M_{w,j}} \quad (2)$$

Y_P dan *Y_R* masing-masing adalah fraksi massa dari komponen produk, *P* dan fraksi massa dari reaktan, *R*. *A* dan *B* adalah konstanta empiris masing-masing berharga 4.0 and 0.5. Koefisien stokiometri untuk reaktan *i* dalam reaktan *r* adalah *v_{i,r}* dan *M_{w,i}* adalah berat molekul dari komponen *i*. Model *k-ε* standard dipilih untuk memodelkan aliran turbulen yang terdiri atas dua persamaan perpindahan energi kinetik turbulen, *k*, dan laju disipasi energi, *ε*, yang dinyatakan oleh persamaan berikut

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k - \rho \epsilon \quad (3)$$

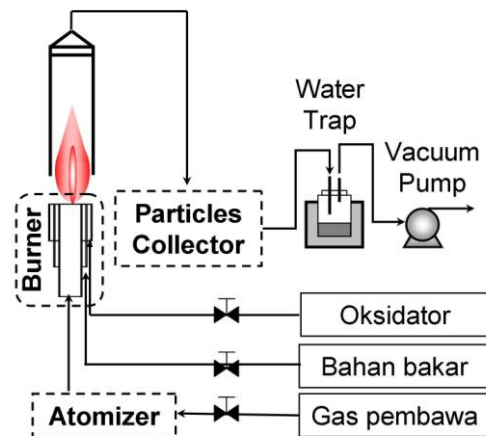
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} G_k - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (4)$$

G_k adalah generasi dari energi kinetik turbulensi karena gradien kecepatan rata-rata. Viskositas turbulen (*μ_t*) didefinisikan sebagai *μ_t = ρC_μ k²/ε*. Harga dari parameter-parameter model tersebut adalah *C_{1ε}*=1,44, *C_{2ε}*=1,92, *C_μ*=0,09, *σ_k*=1,0; dan *σ_ε*=1,3. Hasil perhitungan ini menghasilkan profil suhu dan medan kecepatan di dalam reaktor flame.

Eksperimental

Sistem peralatan percobaan terdiri atas alat penghasil droplet atau nebulizer, burner, dan alat pengkoleksi partikel berupa filter seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Nebulizer yang digunakan adalah nebulizer ultrasonik (NE-U17, omron healthcare Co.,Ltd.) yang beroperasi pada frekuensi 1,7 MHz yang berfungsi sebagai penghasil droplet dengan ukuran sekitar 4 μm dari larutan starting material yang telah disiapkan. Larutan dibuat dengan melarutkan kristal Ca(NO₃)₂.4H₂O 99.99% dan (NH₄)₂HPO₄ 99.99% dalam aquadest sebagai pelarut dengan rasio Ca/P=1,66. Larutan kemudian diaduk

hingga homogen pada suhu ruang sebelum dinebulasi. Selanjutnya droplet yang dihasilkan dari nebulizer dibawa menuju reaktor flame oleh udara sebagai gas pembawa. Gas propane dan udara masing-masing digunakan sebagai bahan bakar dan oxidizer yang menghasilkan zona pembakaran difusi. Burner flame tersusun atas 3 pipa konsentris masing-masing berdiameter 16, 22, dan 28 mm. Droplet yang dibawa oleh gas pembawa melewati zona pembakaran melalui pipa tengah. Gas propane dan udara dialirkan pada pipa luar dengan perbandingan laju alir yang telah ditetapkan. Partikel yang terbentuk tertangkap oleh filter keramik yang terletak sebelum kondesor. Gas hasil pembakaran didinginkan dalam kondensor sehingga terbentuk kondensat yang ditampung dalam cold trap. Sedangkan penggunaan pompa vakum untuk menghisap gas sisa pembakaran. Sampel yang telah diperoleh dari hasil eksperimen sebagian treatment dengan pemanasan dalam box furnace pada suhu 800°C selama 2 jam. Partikel yang terkumpul dalam filter kemudian dianalisa morfologi dan derajat kristalnya. Untuk analisa morfologi kristal dengan menggunakan SEM (S-5000, Hitachi Corp.) pada 20 kV, sedangkan derajat kristalnya dianalisa dengan menggunakan XRD (RINT 2200V, Philips, Co.) dengan menggunakan filter nikel CuKα radiation (λ = 1.54 Å) pada 40 KV dan 30 mA. Diameter rata-rata kristal diukur dengan menggunakan persamaan Scherrer, *D=0,59 λ / (β cosθ)*, dimana λ dalah panjang gelombang (Cu Kα) dalam nanometer, β adalah lebar penuh pada setengah intensitas maksimum dan θ adalah sudut difraksi dalam derajat.



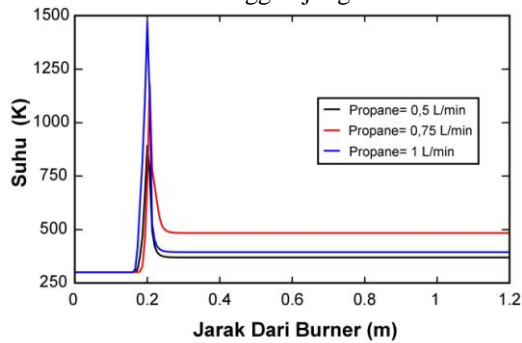
Gambar 1. Susunan peralatan eksperimen

4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh laju alir bahan bakar/LPG

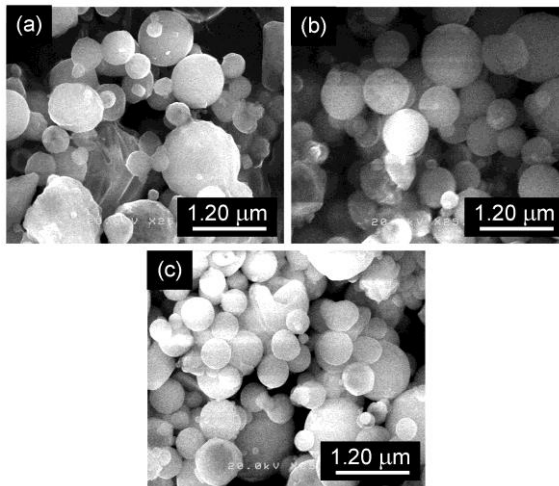
Analisa KDF menunjukkan bahwa saat laju alir LPG ditingkatkan dari 0,5 menjadi 1 L/menit, suhu maksimum dalam flame reaktor meningkat dari 890 menjadi 1470 K. Seperti

ditunjukkan pada Gambar 2, distribusi suhu dalam reaktor flame mula-mula meningkat tajam hingga kira-kira 0,2 m dari ujung burner dan kemudian menurun hingga ujung reaktor.



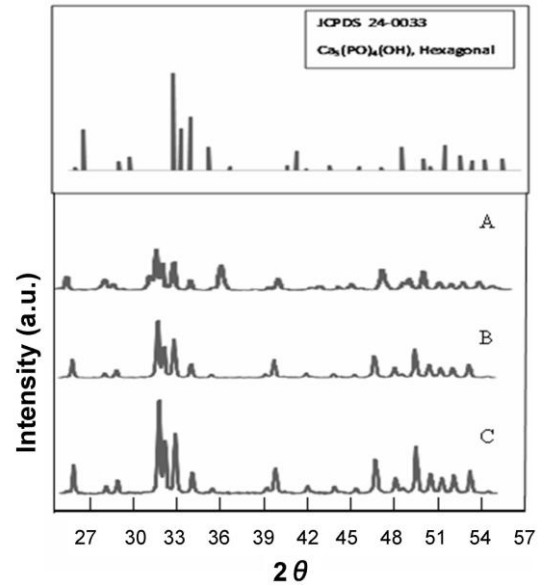
Gambar 2. Distribusi suhu dalam reaktor flame dengan laju alir propana bervariasi

Kenaikan suhu menyebabkan perubahan dari droplet yang berukuran sekitar 4 µm menjadi partikel berukuran submikrometer. Morfologi partikel yang dihasilkan dalam reaktor flame ditunjukkan oleh imej SEM seperti pada Gambar 3. Partikel berbentuk sferikal dengan ukuran diameter rata-rata 415, 410, dan 403 µm masing-masing untuk laju alir LPG 0,5; 0,75 dan 1 L/min. Hal ini diantaranya akibat meningkatnya laju penguapan yang sejalan dengan meningkatnya suhu flame.



Gambar 3. Imej SEM partikel yang dihasilkan dengan laju alir bahan bakar (a) 0.5, (b) 0.75, dan (c) 1 L/min sebelum treatment lanjutan

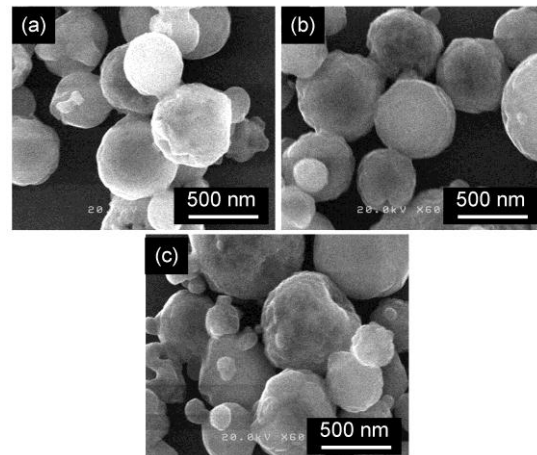
Tanpa treatment lanjut dalam box furnace, partikel yang dihasilkan amorf. Setelah pemanasan selama 2 jam pada suhu 800°C menunjukkan kristal yang sesuai dengan acuan kristal Calcium hydroxyapatite seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Semakin tinggi laju alir bahan karena suhu meningkat, kristalinitas meningkat pula.



Gambar 4. Pola XRD partikel yang dihasilkan dengan laju alir bahan bakar (a) 0.5, (b) 0.75, dan (c) 1 L/min setelah treatment lanjutan

Perhitungan diameter kristal dengan persamaan Scherrer juga menunjukkan peningkatan dengan meningkatnya laju alir LPG 0,5; 0,75; dan 1 L/min masing-masing 31,7; 32,7; dan 37,1 nm.

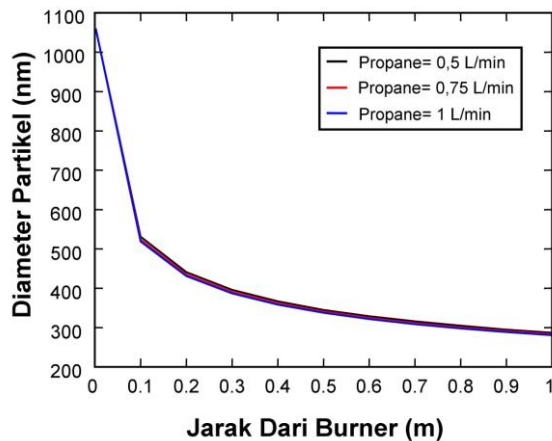
Morfologi partikel setelah pemanasan lebih lanjut menunjukkan tidak terjadi perubahan yang berarti seperti sebelum pemanasan yang ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Imej SEM partikel yang dihasilkan dengan laju alir bahan bakar (a) 0.5, (b) 0.75, dan (c) 1 L/min setelah treatment lanjutan

Hasil KDF pada kondisi laju alir LPG 1; 0,75; dan 0,5 L/menit menghasilkan partikel dengan diameter rata-rata masing-masing 396, 390 dan 386 nm yang sedikit underestimate dengan data eksperimental. Gambar 6 menunjukkan perubahan ukuran droplet menjadi partikel sepanjang reaktor flame berdasarkan teknik tracking partikel yang tersedia dalam

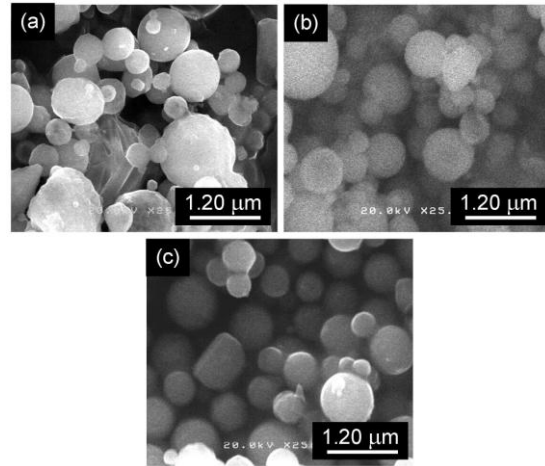
FLUENT 6.3. Ketiga variabel laju alir LPG menunjukkan pola karakteristik yang hampir sama berupa penurunan diameter yang tidak hanya dipengaruhi reaksi dekomposisi starting material, tetapi oleh laju alir LPG. Semakin tinggi laju alir bahan bakar, suhu flame meningkat sehingga semakin cepat laju reaksi dekomposisi starting material. Hal ini menyebabkan prekursor yang dikondisikan pada range carrier 0.5 dan 1.0 L/min cenderung menurunkan ukuran partikel seiring meningkatnya laju bahan bakar.



Gambar 6. Traking partikel sepanjang reaktor dengan laju alir bahan bakar (a) 0,5; (b) 0,75; dan (c) 1 L/min

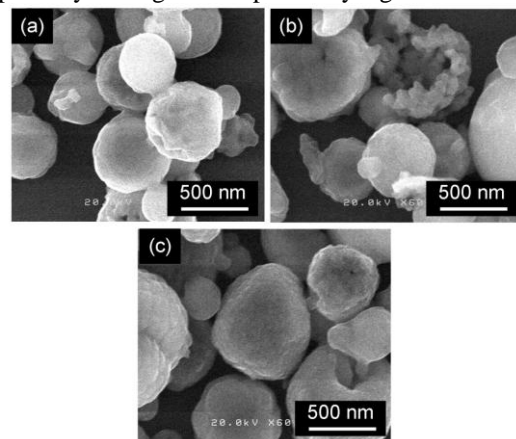
Pengaruh laju alir gas pembawa

Untuk mengetahui pengaruh laju alir gas pembawa, laju alir LPG tetap pada 0,5 L/menit. Hasil FE-SEM pada Gambar 7 menunjukkan partikel yang disintesis pada kondisi laju alir gas pembawa 1,7 L/min berdiameter rata-rata 415 nm dengan morfologi berbentuk bulat, permukaan yang halus serta soft aglomerat hal ini menunjukkan bahwa terjadi proses evaporasi solvent serta dekomposisi prekursor yang menyebabkan terjadi perubahan ukuran partikel menjadi skala submicrometer. Sedangkan pada kondisi laju alir gas pembawa 3,4 L/menit dan 5,1 L/menit dihasilkan partikel berdiameter masing-masing 478 nm dan 532 nm serta morfologi yang serupa dengan kondisi laju alir gas pembawa 1,7 L/menit tetapi ukurannya lebih seragam. Perbedaan ukuran disebabkan suhu dan waktu tinggal juga berbeda. Selain itu untuk laju alir gas pembawa 5,1 L/min dihasilkan beberapa partikel dengan ukuran mikrometer hal ini menunjukkan waktu tinggal yang tidak cukup lama sehingga sebagian starting material tidak mengalami dekomposisi secara sempurna.



Gambar 7. Imej SEM partikel yang dihasilkan dengan laju alir gas pembawa (a) 1,7; (b) 3,4; dan (c) 5,1 L/min sebelum treatment lanjutan

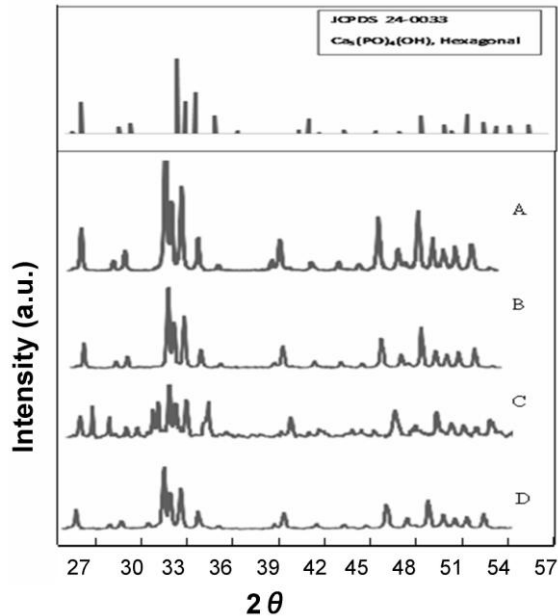
Gambar 8 menunjukkan imej partikel yang telah dilakukan pemanasan lebih lanjut. Tampak partikel yang dihasilkan menghasilkan morfologi yang hampir tidak berubah sebelum treatment lanjutan. Dijumpai adanya partikel yang saling menempel atau proses sintering karena partikel menerima energi yang besar pada pemanasan lanjutan sehingga cukup untuk melelehkan sebagian permukaan dari partikel. Energi tersebut juga digunakan untuk menaikkan kristalinitas partikel. Bahkan partikel yang dihasilkan dengan rate carrier gas 3,4 L/menit tidak hanya bergabung dengan partikel yang lain, tetapi perlakuan pos treatment ini dapat mengakibatkan pecahnya sebagian dari partikel yang dihasilkan.



Gambar 8. Imej SEM partikel yang dihasilkan dengan laju alir gas pembawa (a) 1,7; (b) 3,4; dan (c) 5,1 L/min setelah treatment lanjutan

Pola XRD menunjukkan kristalinitas partikel HA dengan adanya pemanasan lanjut yang meningkatkan derajat kristalinitas partikel seperti ditunjukkan pada Gambar 9. Pola A dan D yang disintesa dengan laju alir gas pembawa sama menunjukkan pola A mempunyai peak

lebih tinggi pada sudut 2θ yang sama daripada pola D. Pemanasan lebih lanjut memberikan tambahan energi untuk meningkatkan kristalinitas partikel. Dengan perhitungan Scherrer diperoleh ukuran kristal untuk pemanasan lebih lanjut dengan untuk laju alir gas pembawa 1,7; 3,7 dan 5,1 L/min masing-masing adalah 31,2; 36,0 dan 40,0 nm. Sedangkan tanpa pemanasan lebih lanjut untuk laju alir gas pembawa 1,7 L/min adalah 25,7 nm.



Gambar 9. Pola XRD partikel HA dengan laju alir gas pembawa (a) 1,7; (b) 3,4; (c) 5,1 L/min setelah pemanasan lanjut, dan (d) 1,7 L/min sebelum pemanasan lanjut

5. Kesimpulan

Partikel hydroxy apatite berhasil disintesa dengan metode aerosol dalam reaktor flame. Distribusi suhu dalam reaktor flame diprediksi dengan metode komputasi dinamika fluida (KDF). KDF juga berhasil dengan baik memprediksi perubahan ukuran partikel sepanjang reaktor flame. Dari hasil eksperimen diperoleh hasil meningkatnya laju alir bahan bakar / LPG menyebabkan peningkatkan suhu maksimum flame. Hasil simulasi KDF juga menunjukkan bila laju alir bahan bakar ditingkatkan dari 0.5 menjadi 1,0 L/min, suhu flame maksimum meningkat dari 890 menjadi 1470 K. Ukuran rata-rata partikel yang dihasilkan menurun dengan meningkatnya laju alir bahan bakar. Meningkatnya laju alir bahan bakar dan gas pembawa memberikan pengaruh terhadap morfologi, kristalinitas dan ukuran partikel HA yang dihasilkan. Ukuran kristal dan kristalinitas partikel meningkat dengan adanya pemanasan lebih lanjut setelah proses dalam reaktor flame.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih penulis kepada Prof. Kikuo Okuyama atas fasilitas pemakaian alat analisa SEM di Universitas Hiroshima Jepang. Penelitian ini didanai oleh Ditjen Dikti Depdiknas untuk Hibah Kompetitif (Hibah Strategis Nasional) 2009.

Daftar Simbol

A	= An empirical constant equal to 4,0
B	= An empirical constant equal to 0,5
$C_{1\varepsilon}$	= The first constant in the dissipation energy equation
$C_{2\varepsilon}$	= The second constant in the dissipation energy equation
C_μ	= The constant of the turbulent viscosity
d_p	= Particle diameter, m
G_k	= The generation of turbulence kinetic energy due to mean velocity gradients, $J m^{-3} s^{-1}$
k_B	= Boltzmann constant, $J K^{-1}$
$M_{w,i}$	= Molecular weight of species i , $kg mol^{-1}$
$R_{i,r}$	= The net rate of production of species i due to reaction r , $kg m^{-3} s^{-1}$
T	= Temperature, K
t	= Time, s
u_i	= Velocity components, $m s^{-1}$
$v'_{i,r}$	= Stoichiometric coefficient for reactant i in the reaction r
$v''_{j,r}$	= Stoichiometric coefficient for product j in the reaction r
x_i	= Coordinate direction, m
Y_P	= The mass fraction of any product species P
Y_R	= The mass fraction of particular reactant R

Greek letters

ε	= Dissipation rate of turbulent kinetic energy, $m^2 s^{-3}$
μ	= Gas viscosity, $kg m^{-1} s^{-1}$
μ_t	= The turbulent viscosity, $kg m^{-1} s^{-1}$
ρ	= Gas density, $kg m^{-3}$
ρ_p	= Particle density, $kg m^{-3}$
σ	= Surface tension, $N m^{-1}$
σ_k	= Turbulent Prandtl number for k
σ_ε	= Turbulent Prandtl number for ε

Daftar Pustaka <10 pt bold >

- [1] Carter, C. B. dan Norton, M. G., (2007), "Ceramic Materials, Science and Engineering", Springer Science+Business Media, LLC, New York, hal. 644-645
- [2] Chen, C. H., Yuan, F. L., dan Schoonman, J., (1998), "Spray pyrolysis routes to electroceramic powders and thin films". *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 35, hal.189-196
- [3] Kammler, H. K., Madler, L., dan Pratsinis, S. E., (2001), "Flame synthesis of

- nanoparticles”. *Chem. Eng. Technol.* 24, hal. 583-396
- [4] Kodas, T. T., dan Hampden-Smith, M. J., (1999), “*Aerosol Processing of Materials*”, Wiley-VCH, New York.
- [5] Kottaisamy, M., Jagannathan, R., Jeyagopal, P., Rao, R. P., dan Narayanan, R. L., (1994), “Eu²⁺ luminescence in M₅(PO₄)_{3X} apatites, where M is Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺, and X is F⁻, Cl⁻, Br⁻ and OH⁻”, *J. Phys. D.* 27, hal. 2210-2215
- [6] Liou, S. C. dan Chen, S. Y., (2002), “Transformation mechanism of different chemically precipitated apatitic precursor into β-tricalcium phosphate upon calcination”. *Biomaterials.* 23, hal. 4541-4547
- [7] Narasaraju, T. S. B. dan Phebe, D. E., (1996), “Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite”, *J. Mater. Sci.* 31, hal.1-21
- [8] Purwanto, A., Lenggoro, I. W., Chang, H., dan Okuyama, K., (2006), “Preparation of submicron- and nanometer-sized particles of Y₂O₃:Eu³⁺ by flame spray pyrolysis using ultrasonic and two-fluid atomizers”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 39, hal. 68-76
- [9] Strobel, R., dan Pratsinis, S. E., (2007), “Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials”, *J. Mater. Chem.*, 17, hal. 4743-4756
- [10] Vallet, R. M. dan Gonzalez, C. J. M., (2002), “Calcium phosphates as substitution of bone tissues”, *Prog.Solid St. Chem.* 32, hal. 1-31
- [11] Widiyastuti, W., Purwanto, A., Wang, W. N., Iskandar, F., Setyawan, H., dan Okuyama, K., (2009), “Nanoparticle Formation through Solid-Fed Flame Synthesis: Experiment and Modeling”. *AIChE Journal*, 55, hal. 885-895
- [12] Widiyastuti, W., Wang, W. N., Lenggoro, I. W., Iskandar, F., and Okuyama, K., (2007), “Simulation dan Experimental Study of Spray Pyrolysis of Polydispersed Droplets”. *J. Mater. Res.* 22, hal. 1888-1898

PENGARUH FILLER CARBON BLACK TERHADAP SIFAT DAN MORFOLOGI KOMPOSIT NATURAL RUBBER/POLYPROPYLENE

Bahrudin, Ida Zahrina, Said Zul Amraini
Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Riau
Kampus Bina Widya KM 12.5 Panam – Pekanbaru
Telp./Fax. 0761-566937; Email: bahrudin02@yahoo.com

Abstrak

Penelitian ini mempelajari pengaruh komposisi dan teknik penambahan filler carbon black (CB) terhadap sifat tensile dan morfologi campuran natural rubber/polypropylene (NR/PP). Sampel campuran dipersiapkan dengan menggunakan internal mixer pada rasio massa NR/PP 70/30. Filler ditambahkan ke dalam campuran NR/PP dengan komposisi 10%, 20% dan 30% massa. Penambahan filler dilakukan dengan dua cara, pertama dicampur dengan NR terlebih dahulu sebelum pencampuran NR dan PP, dan kedua dicampur bersama-sama NR dan PP dalam internal mixer. Ke dalam campuran juga ditambahkan plastisizer 2% massa dan kompatibilizer MA-g-PP sebesar 5% massa. Proses pencampuran menggunakan metode vulkanisasi dinamik pada suhu 180 °C dan kecepatan rotor 60 rpm. Sebagai curative agent digunakan sulfur dengan komposisi 3 per hundred rubber (phr). Sifat tensile campuran diukur menggunakan standar ISO 527-2 Tipe 5A. Morfologi campuran dianalisa menggunakan scanning electron microscopy. Diperoleh bahwa sifat tensile dan morfologi campuran terbaik diperoleh pada komposisi CB 30% menggunakan teknik pencampuran yang pertama. Pada kondisi tersebut; tensile strength dan elongation at break campuran masing-masing adalah 9,8 MPa dan 413%.

Kata kunci: natural rubber, termoplastik elastomer, filler carbon black, sifat tensile, morfologi

Abstract

The effect of carbon black (CB) filler content and mixing technique on tensile properties and morphology of vulcanized natural rubber/polypropylene (NR/PP) blends were studied. The blends were performed in an internal mixer with NR/PP mass ratio of 70/30. The filler was mixed with the blend by two ways. First, CB was mixed with NR in roll-mill before blending with PP in internal mixer and the second, CB, NR and PP were mixed together in internal mixer. The plasticizer and maleated polypropylene (MA-g-PP) compatibilizer were added at constant value with mass fraction of 2% and 5%, respectively. Sulfur was used as curative agent with composition of 3 per hundred rubbers (phr) for the dynamic vulcanization process. The mixing was conducted at 180 °C with the rotor speed of 60 rpm. The morphological study on cryogenically fractured samples was performed using scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry. The tensile strength and elongation at break were measured by ISO 527-2 Type 5A standard. The results indicate that the addition of CB as filler could improve the morphology and the properties of the NR/PP blends significantly, especially at CB mass fraction of 30% and blending by first technique. At these condition, tensile strength and elongation at break were found to be 9,8 MPa and 413%, respectively.

Keywords: natural rubber, thermoplastic elastomer, carbon black filler, tensile properties, morphology

1. Pendahuluan

Blend termoplastik dan elastomer dapat menghasilkan material yang disebut thermoplastic elastomer (TPE). Material tersebut mempunyai sifat dan fungsi yang mirip dengan karet vulkanisasi pada suhu ambient,

namun dapat dilelehkan seperti termoplastik pada suhu tinggi. Karakteristik yang unik tersebut dapat menjembatani perbedaan karakteristik antara elastomer konvensional dan termoplastik, dan sangat berguna sebagai alternatif pemanfaatan elastomer konvensional

dalam berbagai aplikasi, seperti industri otomotif (Mangaraj, 2005). Keunggulan TPE yang dibuat dari proses pencampuran suatu elastomer dan termoplastik adalah sifat yang diinginkan dapat ditentukan dengan memilih komponen elastomer dan plastik pada rasio blend yang sesuai. Banyak kombinasi termoplastik dan elastomer yang sudah komersial, diantaranya adalah blend polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer (PP/EPDM). Namun, EPDM relatif lebih mahal dibandingkan dengan karet alam (NR), sehingga dipelajari kemungkinan mengganti EPDM dengan NR. Blend PP dan NR diyakini lebih ekonomis dan mempunyai green strength yang tinggi dibandingkan dengan blend PP/EPDM (Sabet dan Datta, 2000).

Sejauh ini, TPE berbasis NR dan PP belum dapat dikembangkan secara komersial karena spesifikasi material tersebut belum dapat bersaing dengan TPE berbasis karet sintetik. Beberapa peneliti sudah mengembangkan metode-metode untuk dapat meningkatkan sifat mekanik campuran NR/PP, diantaranya adalah halogenisasi (Ellul dan Hazelton, 1994) atau maleasi (Nakason dkk, 2006) rantai tak jenuh NR sebelum dilakukan proses vulkanisasi dinamik; dan penambahan kompatibilizer, seperti silane (Kuriakose dkk, 1985) dan trans-polyoctenylene rubber atau TOR (Halimatuddahlia dkk, 2005). Penulis juga sudah mengembangkan metode kompatibilisasi dengan menggunakan maleated polypropylene (MA-g-PP) untuk meningkatkan sifat TPE berbasis NR dan PP (Bahruddin dkk, 2007). Namun sejauh ini metode-metode tersebut belum dapat menghasilkan peningkatan sifat mekanik sebagaimana diharapkan.

Metode lain yang dapat dikembangkan adalah dengan menambah komponen filler dalam campuran polimer tersebut. Carbon black adalah jenis filler yang sudah umum digunakan untuk meningkatkan sifat mekanik karet ter Vulkanisasi. Namun demikian, beberapa peneliti masih terus mengevaluasi penggunaan CB untuk meningkatkan performa karet ter Vulkanisasi (Nukaga dkk, 2006; Rattanasom dkk, 2007; Omnes dkk, 2008). Pemanfaatan carbon black sebagai filler untuk meningkatkan sifat mekanik TPE berbasis PP dan NR belum banyak dilakukan. Merujuk pada TPE berbasis PP dan karet sintetik EPDM yang sifat mekaniknya dapat ditingkatkan dengan penambahan filler CB (Sabet dan Datta, 2000), penelitian ini dikembangkan untuk meningkatkan sifat tensile campuran NR/PP dengan penambahan filler CB. Sistem campuran yang dibuat juga menggunakan kompatibilizer

MA-g-PP, sebagaimana sudah penulis kembangkan pada penelitian sebelumnya.

2. Fundamental

Sifat suatu campuran polimer sangat ditentukan oleh kompatibilisasi komponen-komponen dalam campuran tersebut. Tujuan kompatibilisasi paduan polimer adalah untuk mendapatkan disperse fasa yang stabil dan merata sehingga morfologi dan sifat campuran yang diinginkan dapat tercapai. Secara umum paduan karet/elastomer dengan termoplastik bersifat tak dapat campur (immiscible blend). Paduan polimer tak dapat campur mempunyai tarikan fisik antar komponen yang lemah pada batas fasa, sehingga dapat menyebabkan pemisahan fasa pada kondisi tertentu dan menyebabkan sifat-sifat mekanik paduan menjadi kurang baik (Utracki, 1990). Untuk dapat menghasilkan morfologi fasa heterogen yang baik, pencampuran polimer-polimer tak dapat campur memerlukan suatu metode kompatibilisasi. Meskipun tidak dapat menghasilkan paduan yang kompatibel secara termodinamik, namun penambahan kompatibilizer dapat membantu menghasilkan morfologi paduan dengan partikel fasa karet yang terdispersi merata dan berukuran kecil.

Banyak metode kompatibilisasi yang sudah dikembangkan, diantaranya adalah kompatibilisasi paduan polimer dengan metode penambahan suatu kompatibilizer dapat meningkatkan adhesi antar fasa (Utracki, 2002). Misalkan suatu paduan antara polimer A (dengan monomer A) dan polimer B (dengan monomer B) ditambahkan suatu kopolimer blok yang terdiri dari monomer A dan B, maka afinitas-afinitas alamiah dari blok-blok tersebut terhadap homopolimernya masing-masing akan bertindak melokalisasi kopolimer pada batas fasanya dan membantu melekatkan fasa-fasa tersebut bersama-sama. Polimer blok yang dipilih sebagai kompatibilizer biasanya adalah yang mempunyai keadaan kimiawi yang mirip dengan komponen-komponen yang ada dalam paduan polimer, karena sudah terbukti dapat meningkatkan sifat-sifat campuran. Kompatibilisasi juga dapat dilakukan dengan metode vulkanisasi. Beberapa peneliti melakukan proses vulkanisasi dinamik untuk meningkatkan kompatibilitas campuran PP dan NR (Coran dan Patel, 1981).

Meskipun banyak metode kompatibilisasi yang dapat diaplikasikan pada suatu paduan polimer tak dapat campur, namun tidak semua metode tersebut sesuai dan mudah untuk diterapkan secara langsung. Bahkan kadang-kadang masih harus dikembangkan metode-metode lainnya untuk mendapatkan

suatu morfologi paduan polimer dengan fasa terdistribusi secara merata dan stabil serta berukuran kecil.

3. Metodologi

Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah Polipropilen (Polytam PF1000 dengan MFI 10 g/10 menit pada 230 °C dan densitas 0,91 g/cm³), Karet Alam (SIR-20 dengan Mooney Viscosity 70 pada 100 °C), Carbon Black (N330). Bahan aditif yang digunakan meliputi Sulfur 3 per hundred rubber (phr); Mercaptodibenzo-thiazole disulfide (MBTS) 0,6 phr; Zinc Oxide 5 phr; Asam Stearat 2 phr; Trimethylquinone (TMQ) jenis Flectol TMQ 1 phr, plastisizer 2% massa, dan Maleated Polypropylene (MA-g-PP) jenis Epolene E-43 Polymer 5% massa.

Peralatan

Peralatan yang digunakan untuk menyiapkan blend meliputi: peralatan untuk pembuatan kompon karet, yaitu Two-roll Mixing Mill, spesifikasi : *control speed* Toshiba UF-S9 400 volt, 3,7 kw; motor Teco 1440 rpm, 5 hp; diameter roll 10 cm dan panjang roll 35 cm; dan peralatan untuk proses vulkanisasi dinamik, yaitu Internal Mixer jenis jenis Labo Plastomill, volume chamber 60 cc dengan persentase pengisian 70%. Peralatan untuk pengujian sifat stress-strain adalah Instron Universal Tensile Machine (UTM), merk Orientec Co. Ltd, Model UCT-5T dengan loading maksimum 500 kg. Peralatan untuk pengamatan morfologi menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM), model JEOL JSM-T330A.

Penyiapan blend

Pencampuran CB dengan blend NR/PP dilakukan dengan dua teknik berbeda. Teknik yang pertama CB dicampur terlebih dahulu dengan kompon NR dalam Roll-Mill. Selanjutnya campuran tersebut dicampur dengan PP di dalam Internal Mixer. Teknik yang kedua adalah CB, kompon NR dan PP dicampur bersama-sama dalam Internal Mixer. Komposisi CB dibuat bervariasi, yaitu 10%, 20% dan 30% massa, sedangkan rasio massa NR/PP dibuat tetap sebesar 70/30. Kompon karet merupakan campuran yang terdiri dari karet alam, asam stearat, zinc oxide, MBTS dan sulfur yang dibuat dengan menggunakan Two Roll Mixing Mill. Poses pembuatannya dilakukan pada suhu kamar dengan urutan proses pencampuran ditunjukkan pada Tabel 1. Plastisizer dan kompatibilizer ditambahkan pada

pencampuran dalam Internal Mixer. Tahapan proses dalam Internal Mixer dengan teknik pencampuran kedua ditunjukkan pada Tabel 2. Proses pencampuran dilakukan pada suhu 180 °C dan kecepatan rotor 60 rpm. Selanjutnya sampel hasil kedua teknik pencampuran tersebut dipersiapkan untuk pengujian sifat mekanik (tensile strength dan elongation at break) dan pengujian morfologi dengan SEM.

Tabel 1. Schedule pencampuran material untuk pembuatan kompon NR dalam two-roll mill

Aktivitas	Jumlah (phr)	Menit ke
Mastikasi karet	100	0
Penambahan ZnO	5	10
Penambahan asam stearat	2	11
	1	12
Penambahan TMQ	0,6	13
Penambahan MBTS	3	15
Penambahan Sulfur	-	20
Penghentian proses pencampuran		

Tabel 2. Schedule pencampuran material dalam Internal Mixer

Aktivitas	Menit ke
Pelelehan PP	0
Penambahan plastisizer	3
Penambahan kompon	4
Penambahan kompatibiliser	7
	12
Penghentian proses pencampuran	

Pengujian sifat mekanik

Sifat mekanik yang diuji adalah tensile strength dan elongation at break. Penyiapan sampel untuk pengujian sifat mekanik dilakukan dalam dua tahap, yaitu pembuatan lembaran (slab) dan pemotongan lembaran tersebut menjadi spesimen uji. Pembuatan slab menggunakan peralatan Hydraulic Hot Press, model Gonno Hydraulic Press, load 210 kg/cm². Peralatan tersebut dilengkapi dengan pemanas elektrik dan pendingin air. Ukuran slab adalah 15 x 21 cm dengan ketebalan 1,4 mm. Kondisi operasi pada saat pembuatan slab adalah tekanan 200 bar dan suhu 180 °C. Pemotongan slab menjadi spesimen uji menggunakan peralatan specimen punching machine. Selanjutnya seluruh spesimen disimpan dalam suatu kantong kedap udara pada suhu 25 °C sampai waktu pengujian dilakukan. Pengujian tensile strength dan elongation at break

berdasarkan ISO 527-3-5 load 100 kg dan laju 500 mm/menit.

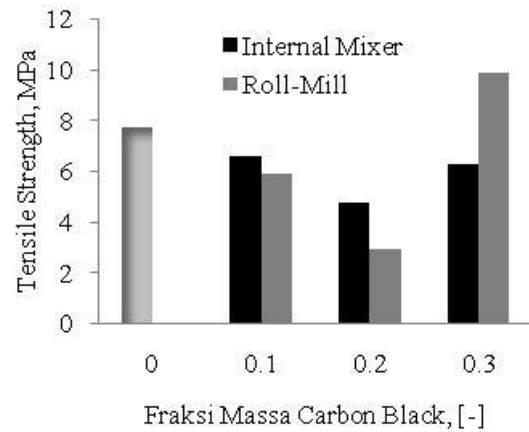
Pengujian SEM

Pengujian dilakukan pada permukaan patahan sampel. Untuk menghindari perubahan bentuk permukaan fasa ketika dipatahkan, sampel terlebih dahulu direndam dalam nitrogen cair. Selanjutnya sampel dilapisi dengan emas selama 4 menit dengan kuat arus ion 10 mA (ketebalan $\pm 300 \text{ \AA}$), menggunakan JEOL Fine Coat (Ion Sputter). Pelapisan tersebut dilakukan untuk menghindari timbulnya muatan elektrostatik dari sampel pada saat pengujian SEM. Hasil pengujian SEM berupa mikrograf yang digunakan untuk mengamati morfologi campuran (fasa dan distribusi fasa).

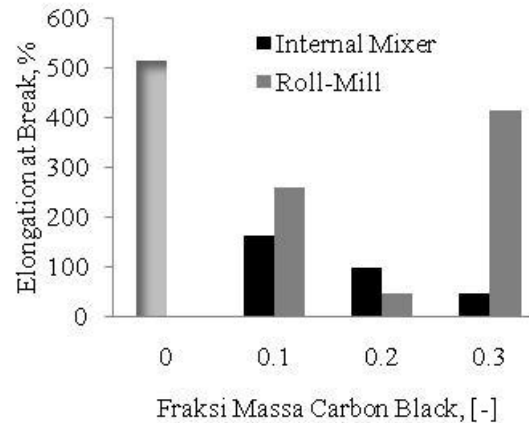
4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh kadar komposisi filler CB dalam campuran NR/PP dan teknik pencampurannya dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2. Dibandingkan dengan sistem campuran NR/PP tanpa penambahan filler, peningkatan sifat tensile strength baru terjadi pada komposisi CB 30% massa, yaitu sebesar 27% (dari 7,7 MPa menjadi 9,8 MPa). Sifat tensile tersebut mengalami penurunan terendah pada komposisi CB 20% massa. Hal ini menunjukkan bahwa kompatibilitas yang relatif baik antara CB, NR dan PP baru dapat terjadi pada komposisi CB yang relatif tinggi untuk rasio NR/PP 70/30. Namun hal ini juga sangat dipengaruhi oleh teknik pencampuran. Distribusi fasa CB yang dicampur terlebih dahulu dengan NR pada roll-mill terlihat lebih homogen dalam fasa NR/PP, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4. Sehingga teknik pencampuran pertama menghasilkan sifat tensile strength campuran NR/PP yang lebih baik 60% dibandingkan dengan teknik yang kedua pada komposisi CB 30% massa.

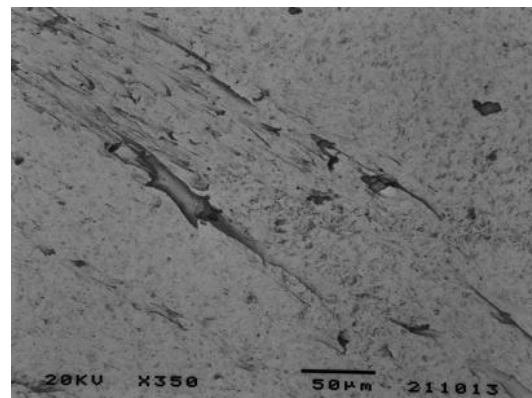
Pada blend NR/PP ini, komponen NR dan filler CB merupakan fasa terdistribusi dan komponen PP merupakan fasa matrik. Ukuran partikel yang semakin kecil dan dispersi yang semakin merata dari fasa terdistribusi dapat menghasilkan sifat tensile blend yang semakin meningkat (Coran dan Patel, 1981). Pada penelitian ini diperoleh bahwa teknik pencampuran yang pertama, yaitu pencampuran CB dengan NR dilakukan terlebih dahulu dalam Roll-Mill selum dicampur dengan PP di Internal Mixer, dapat menghasilkan distribusi partikel CB dalam matrik yang lebih baik. Hal ini dibuktikan dengan sifat tensile campuran yang lebih baik (Gambar 1 dan 2) dan hasil pengamatan SEM (Gambar 3 dan 4).



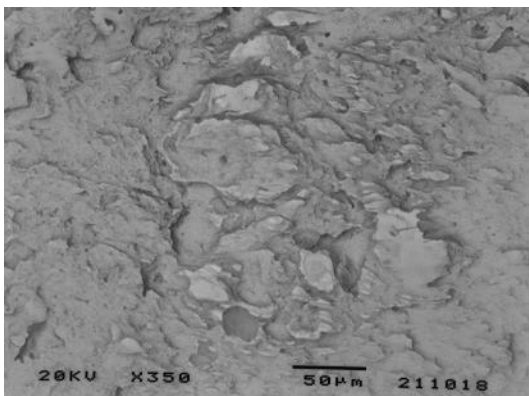
Gambar 1. Pengaruh komposisi CB terhadap sifat tensile strength untuk teknik pencampuran berbeda



Gambar 2. Pengaruh komposisi CB terhadap sifat elongation at break untuk teknik pencampuran berbeda



Gambar 3. Mikrograf SEM campuran NR/PP untuk teknik pencampuran CB dalam roll-mill pada komposisi CB 30% massa



Gambar 4. Mikrograf SEM campuran NR/PP untuk teknik pencampuran CB dalam internal mixer pada komposisi CB 30% massa

Adanya filler dalam campuran NR/PP menyebabkan sifat elongation at break menurun. Hal ini terjadi pada kedua teknik pencampuran tersebut. Namun untuk sistem campuran yang dibuat dengan teknik kedua (CB dicampur terlebih dahulu dengan NR dalam Roll-Mill), penurunan elongation at break relatif kecil, yaitu dari 512% (tanpa filler) menjadi 413% (komposisi CB 30%). Secara umum, penurunan sifat tersebut merupakan konsekuensi dari kontribusi sifat CB yang relatif tidak mempunyai sifat elastis.

Vulkanisasi dinamik fasa NR selama proses pencampuran meningkatkan viskositas blend (Kuriakose dkk, 1985). Akibatnya aksi gesekan yang terjadi semakin meningkat selama proses pencampuran, sehingga ukuran partikel menjadi lebih kecil dan dispersi fasa NR dalam matrik PP lebih merata. Oleh karena itu, vulkanisasi dinamik dapat meningkatkan sifat tensile strength dan elongation at break. Vulkanisasi dinamik fasa NR dalam matrik PP mengubah sifat stress-strain menjadi seperti karet vulkanisasi, dimana ukuran partikel NR kecil dan dispersinya dalam PP merata. Ukuran dispersi yang kecil dan sifat cross-linked menjadikan partikel-partikel terdistribusi lebih memudahkan inisiasi dan pergerakan aliran matrik. Pada blend vulkanisasi dinamik dengan kadar NR lebih tinggi, perubahan bentuk fasa NR relatif kecil. Jika terjadi keretakan atau patah (fracture), hal ini disebabkan oleh aksi gesekan antara fasa NR dan PP.

Penambahan kompatibiliser MA-g-PP menyebabkan terjadinya peningkatan interaksi kimia matrik. Interaksi tersebut menurunkan tegangan muka dan menghasilkan adhesi yang lebih baik, sehingga dapat membantu meningkatkan dispersi dan mempertahankan reflokulasi partikel NR yang terdispersi. Oleh karena itu, penggunaan kompatibiliser tersebut

dapat menghasilkan peningkatan sifat tensile strength dan elongation at break dari blend (Bahruddin dkk, 2007). Perbandingan sifat tensile strength dan elongation at break untuk berbagai sistem campuran NR/PP pada rasio massa 70/30 ditunjukkan pada Tabel 3. Kami mendapatkan bahwa penggunaan filler CB dan kompatibiliser MA-g-PP dapat menghasilkan sifat mekanik yang relatif lebih baik dibandingkan dengan sistem campuran yang dibuat dengan metode lainnya, terutama sifat tensile strength.

Tabel 3. Perbandingan sifat mekanik berbagai sistem campuran NR/PP pada rasio massa 70/30

Sistem Campuran	Sifat Mekanik	
	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)
NR/PP dengan kompatibiliser Trans-Polyoctenylene Rubber atau TOR (Halimatuddahlia dkk, 2005)	4,3	250
NR/PP dengan kompatibiliser Silane dan penambahan filler Silika 20 phr (Kuriakose dkk, 1985)	8,9	200
NR/PP dengan kompatibiliser Maleated Natural Rubber atau MNR ^a (Nakason dkk, 2006)	6	260
NR/PP dengan kompatibiliser Maleated Polypropylene atau MA-g-PP (Bahruddin dkk, 2007)	7,7	512
NR/PP dengan kompatibiliser MA-g-PP dan penambahan filler carbon black (penelitian ini)	9,8	413

Catatan:

a Pada rasio massa MNR/PP 80/20

5. Kesimpulan

Diperoleh bahwa penggunaan filler CB dimana CB dan NR dicampur terlebih dahulu dalam Roll-Mill sebelum dicampur dengan PP dalam Internal Mixer dapat meningkatkan sifat tensile campuran NR/PP. Pada rasio massa NR/PP 70/30 dan komposisi 30 % massa,

tensile strength dari campuran tersebut dapat mencapai sebesar 9,8 MPa dan elongation at break 413%.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Direktur Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (DP2M) yang telah membiayai penelitian ini melalui DIPA Universitas Riau Tahun 2009. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Putra Firdaus dan Liana Solehah, mahasiswa Program Sarjana Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau, yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Bahrudin, Sumarno, Gede Wibawa, dan Nonot Soewarno, (2007), "The Effect of Maleated Polypropylene on the Morphology and Mechanical Properties of Dynamically Vulcanized Natural Rubber/Polypropylene Blends", *14th Regional Symposium of Chemical Enginrng (RSCE)*, UGM, Yogyakarta.
- [2] Coran, A. Y. dan R. Patel, (1981), "Elastoplastic Compositions of Cured Diene Rubber and Polypropylene", *U. S. Patent No. 4,271,049*.
- [3] Ellul, M. D. dan D. R. Hazelton, (1994), "Chemical Surface Treatments of Natural Rubber and EPDM Thermoplastic Elastomers: Effect on Friction and Adhesion", *Rubber Chem. Technol.*, 67, hal. 582-601.
- [4] Halimatuddahlia, H. Ismail dan H. Md. Akil, (2005), "The Effect of trans-Polyoctenylene Rubber and Dynamic Vulcanization on Properties of PP/EPDM/NR Blends", *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 21, 1, hal. 39-53.
- [5] Kuriakose, B., S.K. Chakraborty Dan S.K. De, (1985), "Scanning Electron Microscopy Studies On Tensile Failure Of Thermoplastic Elastomers From Polypropylene-Natural Rubber Blends", *Materials Chemistry And Physics*, 12, Hal. 157-170.
- [6] Mangaraj, D., (2005), "Rubber Recycling by Blending with Plastics", in De, S.K., Isayev, A.I., and Khait, K (Ed.). *Rubber Recycling*, Taylor & Francis, New York, hal. 18-25.
- [7] Nakason, C., Saiwari, S., Kaesaman, A., (2006), "Thermoplastic Vulcanizates Based on Maleated Natural Rubber/Polypropylene Blends: Effect of Blend Ratios on Rheological, Mechanical, and Morphological Properties", *Polymer Engineering and Science*, 46, hal.594-600.
- [8] Nukaga, H., S. Fujinami, H. Watanabe, K. Nakajima, dan T. Nishi, (2006), "Evaluation of the Mechanical Properties of Carbon Black Reinforced Natural Rubber by Atomic Force Microscopy", *International Polymer Science and Technology*, 34, 4, hal. T/49-T/56.
- [9] Omnes, B., S. Thuillier, P. Pilvin, Y. Grohens, dan S. Gillet, (2008), "Effective Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber: Experiments and Modelling", *Composite, Part A*, 39, hal. 1141-1149.
- [10] Rattanasom, N., T. Saowapark, dan C. Deeprasertkul, (2007), "Reinforcement of Natural Rubber with Silica/Carbon Black Hybride Filler", *Polymer Testing*, 26, hal. 369-377.
- [11] Sabet, S.A. and Datta, S., (2000), "Thermoplastic Vulcanizates", in Paul, D.R. & C.B. Bucknall (Ed.). *Polymer Blends*, Vol. 2, John Wiley & Sons, hal. 517-555.
- [12] Tinker, A. J., R. D. Icenogle and I. Whittle, (1989), "Natural Rubber Based TPEs", *Rubber World*, 199, hal. 25-29.
- [13] Utracki, L.A. (1990), "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, hal. 1.

PENGGUNAAN SODIUM LAURYL SULFAT DALAM *ENHANCED OIL RECOVERY*

Lienda Handojo

Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, ITB
Jalan Ganesha 10, Bandung 40132

Adam Maulana Mustafa

Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, ITB
Jalan Ganesha 10, Bandung 40132

Fadjar

Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, ITB
Jalan Ganesha 10, Bandung 40132

Abstrak

Produksi minyak bumi di Indonesia saat ini cenderung menurun seiring dengan menurunnya cadangan minyak yang dapat dieksploitasi dengan teknik eksploitasi primer dan sekunder (dengan pemompaan, pendesakan dengan air, dan cara konvensional lainnya). Pada saat yang bersamaan, kebutuhan masyarakat akan bahan bakar justru meningkat karena peningkatan jumlah penduduk yang semakin pesat. Salah satu solusinya adalah dengan menggunakan metode tersier yaitu metode EOR (Enhanced Oil Recovery) untuk mengambil minyak yang tersisa di dalam bebatuan. Metode EOR yang sering digunakan adalah jenis surfactant flooding, metode ini dilakukan dengan menginjeksi surfaktan ke dalam sumur minyak.

Masalah yang timbul dengan penggunaan surfaktan ini adalah karakteristik fisik dari sumur minyak di daerah tertentu. Seperti sumur minyak yang ada di Indonesia yang termasuk dalam kawasan Asia tenggara yang rata-rata memiliki temperatur yang tinggi (Oil Chem technologies, 1991). Untuk menyelesaikan solusi ini, maka perlu dilakukan pemilihan yang selektif akan surfaktan yang digunakan. Salah satu surfaktan yang berpotensi adalah Sodium Lauryl Sulfate (SLS). SLS merupakan surfaktan yang mudah diperoleh dan tahan dengan temperatur tinggi (sampai dengan 150°C). Penelitian yang akan dilakukan adalah melihat pengaruh temperatur, konsentrasi basa, dan konsentrasi surfaktan terhadap kelarutan minyak dalam campuran air, surfaktan dan basa dan nilai IFT air dan minyak. Penelitian dilakukan dengan mencampurkan surfaktan, air, minyak dan garam pada jumlah tertentu pada berbagai harga konsentrasi surfaktan dan temperatur, kemudian mengukur banyak minyak yang terlarut dan besar nilai IFT yang terjadi antara air dan minyak.

Konsentrasi surfaktan dan basa mempunyai pengaruh yang besar terhadap kelarutan minyak dan penurunan nilai IFT. Nilai IFT paling rendah didapat pada konsentrasi 1%-berat NaOH dan 2%-berat SLS. Solubilitas minyak dalam sistem surfaktan-air paling tinggi diperoleh pada campuran surfaktan SLS dan basa dengan konsentrasi 1%-berat dan 2%-berat. Secara keseluruhan, IFT yang terbentuk dalam penggunaan SLS berada pada rentang IFT yang sangat rendah 6-13 dynes/cm dan berpotensi untuk mencapai IFT ultrarendah. Dapat disimpulkan bahwa penggunaan SLS untuk EOR dimungkinkan, terutama pada sumur dengan temperatur pada rentang 70-100°C.

Kata kunci : *Enhance Oil Recovery, surfactant flooding, Sodium lauryl sulfate, IFT*

Abstract

Indonesian oil production tends to decline along with the decreasing of oil field production capacity by primary and secondary oil recovery techniques (by pumping, water displacement, and other conventional methods). On the other hand, the demand of fuel is increasing because of the population growth. This problem forces us to use tertiary oil recovery techniques to exploit our exploited well. One of the tertiary oil recovery techniques (enhanced oil recovery), that is used most is surfactant flooding. In this method of oil recovery, a volume of surfactant is injected into the well to free oil droplets that are trapped inside the pore. In this method, surfactant is added to decrease the interfacial tension between oil and water, so that the trapped oil droplet could be displaced by the water flood. Theoretically, the lower the value of IFT, the higher the oil recovery will met.

The problem that is encountered the most in surfactant flooding is the high temperature of Indonesian oil well, like the other South East Asian oil well (Oil Chem Technologies, 1991). To solve this problem, we need to do a surfactant screening that is potential to be used in a high temperature oil well. One of the surfactant that is used most in these kinds of oil well is Sodium lauryl Sulfate (SLS). SLS is an easy to get and cheap surfactant that is resistance to a high temperature. This research is aimed to see the relation between temperatures, NaOH concentration, and The SLS concentration with the IFT and solubility of the oil-water-surfactant system in surfactant flooding. This is done by mixing a volume of surfactant, water, and crude oil in various temperature, with various SLS and NaOH concentration, and then measure the IFT value of the displacement system.

In this research, surfactant and base concentration are the most important factors that determine the oil solubility and IFT. Minimum IFT is reached in the system with 1%-wt NaOH and 2%-wt SLS. The highest solubility occurs in a system with 1%-wt SLS and 2%-wt NaOH. The result of oil-water IFT decreased in the range of a very low IFT (6-13 dyne/cm). It is found from this work that SLS is potential to be used in EOR, especially with reservoirs with moderate temperature (70-100 °C)

Keywords: Sodium lauryl sulfate, enhance oil recovery, surfactant flooding, IFT

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan salah satu negara produsen minyak yang besar. Akan tetapi, besarnya cadangan minyak Indonesia ini tidak berimbang dengan jumlah penduduk Indonesia. Pada tahun 1999 saja, cadangan minyak Indonesia hanya mencapai 1% dari cadangan total dunia, padahal, pada saat itu jumlah penduduk Indonesia adalah sekitar 4% penduduk dunia (Tatang H. Soerawidjaya, 2004). Untuk memenuhi kebutuhan yang terus meningkat seiring pertumbuhan jumlah penduduk, produksi minyak Indonesia perlu ditingkatkan. Pada dasarnya, produksi minyak bumi di sumur minyak masih dapat ditingkatkan lagi, dengan menggunakan teknik EOR (*Enhanced Oil Recovery*) yang merupakan teknik eksploitasi tersier.

Salah satu teknik EOR pada umum digunakan adalah dengan menggunakan bahan kimia seperti surfaktan, polimer, dan basa. Dari

ketiga bahan kimia yang biasa digunakan dalam EOR, surfaktan merupakan yang paling banyak digunakan dan dikembangkan. Penggunaan polimer dalam banyak kasus tidak efektif dan terlalu mahal untuk kenaikan produksi minyak yang tidak terlalu besar. Seringkali, untuk sumur yang produksi lewat *water flooding*-nya sudah baik, penggunaan polimer hanya menambah jumlah produksi yang tidak signifikan (Don W. Green, 1998). Surfaktan memiliki ongkos produksi yang lebih murah daripada polimer untuk *flooding* dan lebih mudah didesain prosesnya daripada penggunaan basa. Karena sifat menurunkan tegangan antarmuka cairannya sudah lama diteliti, proses ini lebih mudah diprediksi kelakuannya. Faktor yang mempengaruhi keberhasilannya pun tidak sebanyak penggunaan basa, dengan peningkatan efisiensi penyapuan yang lebih besar dari polimer (Don W. Green, 1998).

Surfaktan memiliki ongkos produksi yang lebih murah daripada polimer untuk *flooding* dan lebih mudah didesain prosesnya daripada penggunaan basa. Karena sifat menurunkan tegangan antarmuka cairannya sudah lama diteliti, proses ini lebih mudah diprediksi kelakuannya. Faktor yang mempengaruhi keberhasilannya pun tidak sebanyak penggunaan basa, dengan peningkatan efisiensi penyapuan yang lebih besar dari polimer (Don W. Green, 1998).

Berdasarkan ulasan di atas, dapat disimpulkan bahwa penggunaan surfaktan dalam EOR merupakan proses yang paling praktis dan efektif dalam meningkatkan perolehan sumur minyak Indonesia. Masalah yang kemudian timbul berkaitan dengan penggunaan surfaktan ini adalah sumur minyak Indonesia, seperti sumur minyak Asia tenggara yang lain, umumnya memiliki temperatur yang tinggi (Oil Chem Technologies, 1991). Untuk menjawab masalah ini, perlu dilakukan *screening* terhadap surfaktan yang potensial digunakan sebagai bahan kimia untuk EOR pada temperatur tinggi, di sumur minyak Indonesia.

Untuk mendorong minyak yang terjebak dalam pori batuan, gaya kapilaritas dalam pori harus diturunkan dengan cara menurunkan nilai IFT antara minyak sisa dan air pendorong. Hal yang paling penting dalam proses penggunaan surfaktan untuk mendapatkan perolehan minyak yang tinggi adalah IFT yang sangat rendah (Pithapurwala, *et al.*, 1986). Semakin rendah IFT, minyak yang terperangkap dalam pori-pori batuan dan yang tidak terdorong oleh *flooding* akan semakin sedikit (Don W. Green, 1998). Berdasarkan pertimbangan tersebut, maka fokus dalam penyusunan makalah ini adalah melihat pengaruh temperatur, konsentrasi NaOH, dan konsentrasi surfaktan terhadap kinerja Sodium lauryl Sulfat yang berupa nilai IFT dan kelarutan minyak dalam sistem air-surfaktan.

Tujuan dari penyusunan makalah ini adalah melihat pengaruh konsentrasi surfaktan dan konsentrasi basa pada berbagai temperatur terhadap IFT dan kelarutan minyak dalam sistem air-surfaktan, serta melihat kemungkinan penggunaan Sodium Lauryl Sulfat dalam teknik *Enhanced Oil Recovery*.

Ruang lingkup dari penyusunan makalah ini adalah melihat pengaruh temperatur, konsentrasi surfaktan dan konsentrasi basa terhadap penggunaan surfaktan dengan mengukur kelarutan minyak dalam sistem air-surfaktan serta IFT yang terbentuk dengan menggunakan perangkat *ring tensiometer*. Temperatur divariasikan antara 50-100 °C, dan dengan rentang konsentrasi surfaktan dan basa antara 0.5%-2%-berat.

2. Teori Dasar

Enhanced Oil Recovery (EOR) merupakan usaha yang dilakukan untuk meningkatkan perolehan minyak pada suatu sumur minyak. Umumnya, melalui proses pengambilan minyak secara konvensional, hanya 20-40% minyak dalam sumur yang dapat diambil. Melalui EOR, sisa minyak yang belum tereksplorasi tersebut dapat diambil hingga perolehan sumur dapat meningkat dari 20 atau 40% menjadi sekitar 60% cadangan minyak (Don W. Green, 1998). *Enhanced Oil Recovery* memiliki tiga tingkatan, yaitu primer, sekunder, dan tersier. Tahap produksi primer merupakan tahap awal pengambilan minyak dengan cara konvensional, yaitu dengan memanfaatkan minyak di reservoir sebagai sumber energi untuk memindahkan minyak ke sumur produksi. Setelah perolehan minyak pada tahap primer menurun dan tidak lagi ekonomis, dilakukanlah tahap kedua, tahap sekunder. Tahap sekunder meliputi proses pengambilan minyak dengan cara injeksi gas, *water flooding* dan *pressure maintenance*. Terakhir, bila tahap sekunder sudah tidak ekonomis lagi, dilakukanlah tahap ketiga yaitu dengan memanfaatkan gas atau bahan kimia dan proses *thermal recovery* untuk membantu proses pengambilan minyak di sumur produksi (Don W. Green, 1998).

Chemical EOR merupakan salah satu metode EOR yang paling mutakhir. Metode ini pada dasarnya memanfaatkan tiga jenis bahan kimia untuk membantu proses pengambilan minyak, yaitu polimer, surfaktan, dan basa. Dalam pemanfaatan polimer, bahan polimer yang larut air ditambahkan dalam fluida untuk meningkatkan viskositas air yang diinjeksikan ke dalam *injection pump* untuk meningkatkan efisiensi proses pemindahan minyak ke arah *production pump* dengan mengisi tempat yang awalnya diisi oleh minyak (*oil displacement*). Secara teoritik, semakin besar beda viskositas antara minyak dan fluida yang memindahkannya, semakin tinggi efisiensi *recovery* minyak (Caudle dan Witte, 1979). Sifat inilah yang dimanfaatkan dalam proses *Polymer Flooding*.

Metode kedua adalah dengan penambahan surfaktan. Tujuan penambahan ini adalah untuk meningkatkan efisiensi *water flooding* dengan menurunkan tegangan antarmuka minyak-air (*Interfacial Tension /IFT*) hingga nilai yang sangat kecil dan meningkatkan *wettability* matriks dari reservoir minyak sehingga menurunkan adsorpsi minyak oleh batuan (Khudchadker, *et al.*, 1981).

Metode terakhir adalah memanfaatkan bahan bersifat basa untuk membuat surfaktan secara *in-situ*. Penambahan basa ini akan

menghasilkan surfaktan yang akan meningkatkan efisiensi *water flooding* dengan: menurunkan IFT air-minyak, membantu emulsifikasi dan pengaliran minyak, dan meningkatkan *wettability* reservoir (Don W. Green, 1998).

Biasanya, masing-masing metode *Chemical EOR* ini tidak digunakan sendiri-sendiri, melainkan dikombinasikan satu sama lain. Dalam praktik di lapangan, biasanya, sejumlah kecil bahan kimia EOR yang mahal diinjeksikan pertama kali sebagai *slug* primer. Kemudian, *slug* primer ini didorong lagi oleh lapisan aliran air dan bahan kimia lain yang lebih murah sebagai *slug* sekunder. *Slug-slug* sekunder biasanya diinjeksikan dengan tujuan untuk mendorong *slug* primer secara efisien dan sebisa mungkin mencegah rusaknya bahan kimia di *slug* primer sepanjang pendesakan (Don W. Green, 1998).

Penggunaan bahan kimia untuk EOR juga sangat tergantung pada karakteristik masing-masing sumur, dan minyak di dalamnya. Biasanya, minyak dalam sumur juga bervariasi sifat fisik dan kimianya. Oleh karena itu, suatu metode EOR yang berhasil pun tidak dapat mengambil semua minyak dalam sumur. Pada intinya, tidak ada satu metode EOR yang dapat dimanfaatkan untuk semua jenis minyak dan reservoir. Metode EOR yang terbukti berhasil digunakan pada sumur minyak yang satu, belum tentu dapat dimanfaatkan di sumur yang lainnya. Akibatnya, Pemilihan yang seksama dan kombinasi berbagai metode *recovery* harus diterapkan untuk mendapat hasil yang maksimal (Don W. Green, 1998).

Pemilihan metode EOR dapat dilakukan dengan melihat kondisi reservoir dan minyak didalamnya. Faktor yang berpengaruh diantaranya adalah viskositas minyak, permeabilitas, dan kedalaman sumur minyak. Pemeabilitas merupakan kemampuan dari batuan yang terdapat pada reservoir untuk mentransmisikan atau memindahkan fluida (Don W. Green, 1998). Pada umumnya, hanya sepertiga dari cadangan minyak dalam sumur dapat diambil dengan proses primer dan sekunder. Sisa minyak dalam sumur akan tinggal dan tertahan karena adanya tegangan permukaan dan gaya antarpermukaan.

Ketika suatu surfaktan di tambahan dalam sistem *flooding*, surfaktan akan mengadsorb fluida di batas antarmuka minyak dan air, menggantikan minyak dan air yang sebelumnya menempati bagian tersebut. Molekul-molekul surfaktan kemudian akan mengatur dirinya sedemikian rupa sehingga bagian hidrofiliknya akan mengarah ke air dan hidrofobik ke arah minyak. Akumulasi surfaktan pada batas antarmuka air dan minyak akan menurunkan

tegangan antarmuka air dan minyak. Akibatnya, minyak dapat termobilisasi oleh aliran *flooding* (Don W. Green, 1998).

Kinerja surfaktan dalam proses *Chemical EOR* dipengaruhi oleh sangat banyak faktor, diantaranya:

1. Salinitas air

Pada salinitas rendah, larutan yang berada pada daerah multifasa akan terbagi menjadi dua: fasa mikroemulsi air eksternal dan sisa minyak. Mikroemulsi akan jenuh dengan minyak. Pada sistem dengan salinitas yang tinggi, larutan yang berada pada daerah multifasa akan terbagi menjadi mikroemulsi minyak eksternal, dan fasa cair. Pada salinitas menengah, terbentuk sistem yang lebih kompleks. Pada salinitas menengah, dengan konsentrasi surfaktan yang rendah, terbentuk daerah tiga fasa: air, mikroemulsi, dan minyak secara berurutan, ketiganya disebut fasa bawah, tengah, dan atas. Tegangan antarmuka yang paling kecil terbentuk pada salinitas menengah ini karena pada keadaan ini, distribusi fasa terletak paling dekat dengan *plait point*, dimana kedua fasa menjadi seakan-akan menyatu dan tidak dapat dibedakan (Don W. Green, 1998).

2. Tipe Kosurfaktan yang Digunakan

Kosurfaktan adalah bahan bersifat surfaktan yang ditambahkan untuk membantu kerja *slug* surfaktan, terutama untuk meningkatkan kelarutannya dalam sistem *flooding*, dan memanipulasi viskositas sistem. Kosurfaktan ini biasanya berupa berbagai senyawa organik dari jenis alkohol. Kosurfaktan berupa alkohol yang mudah larut dalam air akan meningkatkan kemampuan mikroemulsi untuk melarutkan air, tapi sebaliknya menurunkan kemampuannya melarutkan minyak. Alkohol dengan kelarutan dalam air yang rendah akan memberikan efek sebaliknya. Tipe dan konsentrasi surfaktan secara signifikan akan mempengaruhi kelakuan fasa, IFT, dan viskositas suatu sistem *water flooding*. Selama surfaktan dan kosurfaktan tidak berpisah selama proses pendesakan berlangsung, efektivitas dan efisiensi penyapuan minyak lewat fluid *displacement* akan meningkat (Don W. Green, 1998).

Berat molekul kosurfaktan yang digunakan juga merupakan faktor yang mempengaruhi kinerja surfaktan dalam *chemical EOR*. Untuk salinitas yang sama, alkohol dengan berat molekul lebih tinggi akan lebih mudah larut dalam minyak. Akibatnya, sistem surfaktan-air minyak akan cenderung membentuk fasa tengah dan atas (Don W. Green, 1998).

3. Pengaruh temperatur

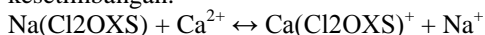
Kenaikan temperatur akan mengubah nilai faktor kelarutan dari mikroemulsi. Kenaikan suhu juga akan meningkatkan IFT dan menggeser nilai salinitas optimum ke nilai yang lain. Hal ini juga dapat membantu menurunkan kadar VCC (Very Condensed Component) dalam sistem *flooding* seperti gel, endapan, dan fasa-fasa yang kental (M.C. Puerto dan R.L. Reed, 1983). Kenaikan suhu juga menyebabkan fasa atas tergeser membentuk fasa tengah, dan seterusnya, fasa tengah membentuk fasa bawah (R.N. Healy et al, 1976). Kenaikan suhu juga mempengaruhi sifat adsorpsi surfaktan oleh batuan reservoir. Kenaikan suhu dapat menurunkan adsorpsi surfaktan nonionik pada konsentrasi rendah (Ziegler et al, 1980). Perlu diperhatikan juga, surfaktan memiliki suhu maksimum yang dapat ditanggungnya sebelum tidak bekerja lagi atau rusak.

4. Efek ion-ion divalen

Air dalam reservoir biasanya memiliki ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} yang menyebabkan kesadahan. Keberadaan ion-ion ini dapat meningkatkan kemungkinan pembentukan endapan surfaktan. Fluida yang diinjeksikan dapat menerima ion ini melalui pelarutan dan pertukaran ion, yang pada akhirnya akan menurunkan salinitas optimum ke nilai yang lebih kecil. Ion-ion divalen juga akan menyebabkan sistem air-minyak-surfaktan membentuk fasa tengah dan atas (Don W. Green, 1998).

Ion-ion divalen menurunkan kinerja surfaktan dengan cara membentuk kompleks dengan surfaktan yang cenderung larut dalam minyak (membentuk fasa atas). Mekanisme pembentukan kompleks ini dijelaskan lewat contoh salah satu reaksi yang terbukti terjadi dalam praktik. Misalkan kita memiliki surfaktan dari jenis orthoxylene sulfonate ($NaCl_2OXS$) yang slugnya diinjeksikan ke dalam sumur yang memiliki kesadahan tinggi, terutama oleh Ca^{2+} (Don W. Green, 1998).

Pertama-tama akan terjadi reaksi kesetimbangan:



Konstanta kesetimbangan reaksi di atas adalah K_1 , yaitu

$$K_1 = (X_2s/X_1s) \times (C_1/C_2)$$

= mol kation divalen sulfonat dibagi mol kation monovalen sulfonat.

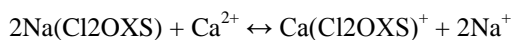
X_1s : mol kation monovalen sulfonat per mol total sulfonat

X_2s : mol kompleks kation divalen per mol total sulfonat

C_1 : Konsentrasi kation monovalen (M)

C_2 : Konsentrasi kation divalen (M)

Kalsium juga dapat membentuk kompleks dengan dua molekul sulfonat membentuk kompleks kation divalen disulfonat melalui reaksi:



Konstanta kesetimbangan reaksi di atas adalah K_2 , yaitu

$$K_2 = (X_{2ss}/X_1s) \times (C_1/C_2)$$

= mol kation divalen sulfonat dibagi mol kation monovalen sulfonat.

X_1s : mol kation monovalen

sulfonat per mol total sulfonat

X_{2ss} : mol kompleks kation divalen-disulfonat per mol total sulfonat

C_1 : Konsentrasi kation monovalen (M)

C_2 : Konsentrasi kation divalen (M)

Dari kedua persamaan di atas, melalui fitting data-data percobaan didapat sebuah persamaan empirik:

$$K_1^* = (X_2s/X_1s)^{0,426} \times (C_1/C_2)$$

5. Pengaruh Struktur Surfaktan

Pengaruh surfaktan yang digunakan juga mempengaruhi kinerja surfaktan yang digunakan. Sebagai sebuah contoh, salah satu surfaktan yang dipilih karena kemurahan dan sifat-sifatnya yang baik untuk EOR adalah petroleum sulfonat. IFT terendah yang dapat dicapai surfactant *flooding* dengan petroleum Sulfonat adalah untuk surfaktan yang memiliki berat ekuivalen sekitar 400-450 (Don W. Green, 1998).

Gale dan Sandvick telah meneliti bahwa properti penurunan IFT untuk suatu sistem surfaktan tertentu sebenarnya disebabkan oleh aktivitas molekul-molekul dengan berat ekuivalen tinggi di dalamnya. Bisa dibayangkan molekul dengan berat ekuivalen tinggi akan mendominasi sifat kerja dari surfaktan yang digunakan dalam EOR (Don W. Green, 1998).

Penelitian lain menunjukkan bahwa dengan meningkatkan panjang rantai hidrokarbon dari suatu surfaktan, sifat melarutkannya akan meningkat. Letak gugus sulfonat dan gugus lain dalam surfaktan juga mempengaruhi sifat dan kinerja surfaktan dalam sistem EOR. Sebagai sebuah contoh untuk surfaktan C12PEBS, faktor kelarutan tertinggi dicapai bila gugus

Sulfonatnya ada pada posisi Ortho (S.j. Salter 1983).

6. Pengaruh tekanan

Tekanan hanya berpengaruh secara signifikan bila dalam sumur terdapat banyak fasa gas. Selain itu, meskipun kecil, kenaikan surfaktan juga mendorong pembentukan fasa bawah dari fasa atas dan tengah (A. Skange et al 1990).

3. Metodologi

Bahan percobaan adalah Sodium Lauryl Sulfat, minyak bumi mentah, NaCl dan air mineral.

Seperti yang telah di bahas pada bagian tinjauan pustaka, nilai IFT sangat kecil diperlukan dalam chemical flooding (10^{-3} dyne/cm) dapat tercapai pertama kali pada saat terbentuk mikroemulsi yang terpisah menjadi tiga fasa. Tiga fasa ini meliputi: mikroemulsi air-minyak, minyak, dan air yang berada dalam kondisi kesetimbangan. Dalam percobaan sejumlah tertentu larutan garam dan SLS dicampurkan dengan minyak bumi mentah. Kemudian dipanaskan sambil digoyang pada temperatur tertentu selama 10 jam. Lalu dilakukan uji tipe fasa windsor yang terbentuk. Fasa yang masuk kategori tertentu akan dicatat jumlah campuran garam dan SLS. Kemudian selanjutnya akan diuji viskositas dan nilai IFT.

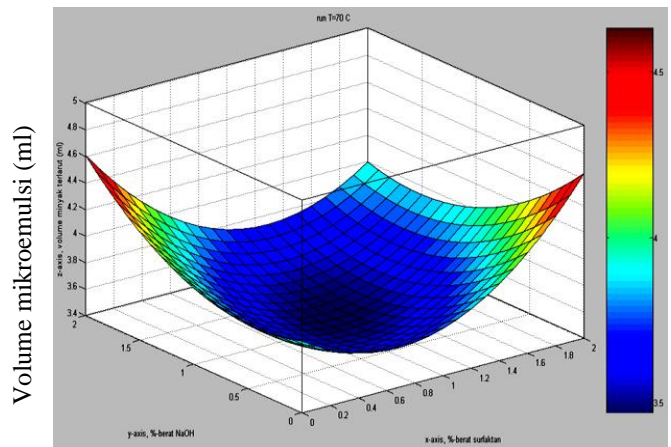
Pengukuran IFT dengan memakai ring tensiometer. Pada awalnya minyak dipanaskan dengan memakai wadah yang diluarnya dikelilingi oleh minyak oli sehingga temperatur pemanasan dapat mencapai sekitar 100°C . Lalu minyak tersebut dituang pada wadah yang telah berisi air dan dengan perbandingan tertentu. Setelah itu pengukuran IFT dilakukan dengan menggunakan ring. Ring yang terikat pada tali tersebut akan putus akibat gaya tarik antar permukaan minyak dan air. Maka akan terbaca nilai IFT pada skala yang telah ditunjuk.

4. Hasil dan Pembahasan

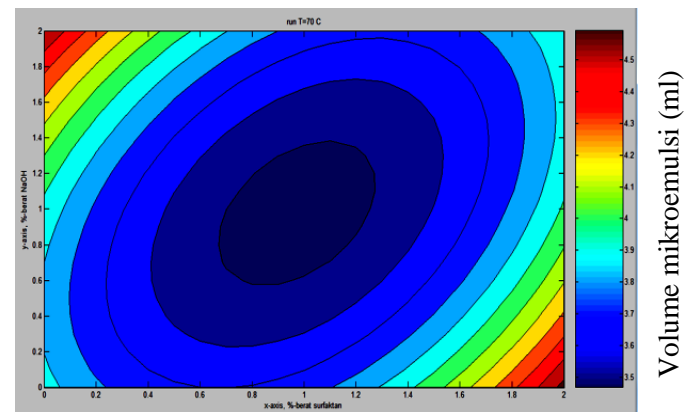
Dalam surfaktan *flooding*, hasil yang diinginkan minimal Windsor *tipe* II (-), dan bila dimungkinkan windsor *tipe* III (+). Maka, proses screening pertama yang dilakukan dalam penelitian ini adalah pemilahan hasil pengujian pemanasan sampel-sampel pada beberapa rentang temperatur yang berbeda. Windsor tipe II (-) adalah mikroemulsi minyak dalam air dalam kondisi kesetimbangan dengan eksese minyak, sedangkan pada Windsor tipe III (+) merupakan

fasa tengah di mana mikroemulsi air-minyak, minyak dan air berada dalam kondisi kesetimbangan (Don W. Green, 1998). Pada percobaannya, bila hanya terpisah dua bagian dan terdapat lapisan tengah tetapi sangat tipis maka digolongkan sebagai Windsor tipe II(-). Bila terpisah menjadi tiga bagian dan lapisan tengah cukup tebal maka digolongkan sebagai tipe Windsor III (+).

Untuk uji kelarutan pada temperatur 70°C , diperoleh gambar seperti pada halaman berikut yang menunjukkan pengaruh banyaknya surfaktan dan basa terhadap perolehan volume minyak yang terlarut.

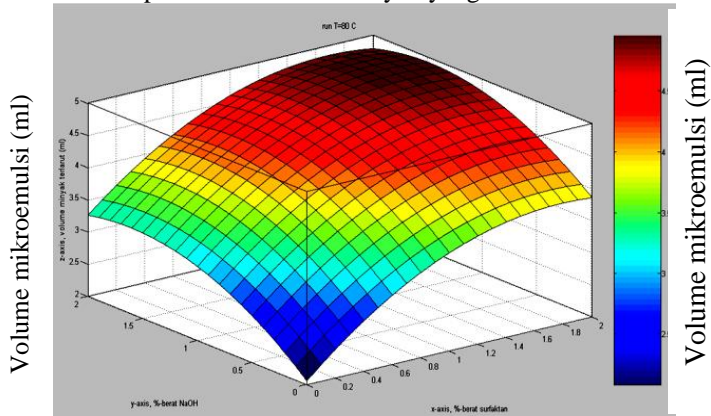


Gambar 1. Diagram pengaruh NaOH dan surfaktan terhadap perolehan minyak terlarut pada temperatur 70°C



Gambar 2. Gambar kontur pengaruh NaOH dan surfaktan terhadap perolehan minyak terlarut pada temperatur 70°C (sumbu x: %-berat NaOH, y: %-berat surfaktan)

Pada temperatur 80°C, diperoleh gambar seperti berikut yang menunjukkan pengaruh banyaknya surfaktan dan basa terhadap perolehan volume minyak yang terlarut.



Gambar 3. Diagram pengaruh NaOH dan surfaktan terhadap perolehan minyak terlarut pada temperatur 80°C

Pada temperatur 90°C, diperoleh gambar seperti berikut yang menunjukkan pengaruh banyaknya surfaktan dan basa terhadap perolehan volume minyak yang terlarut.

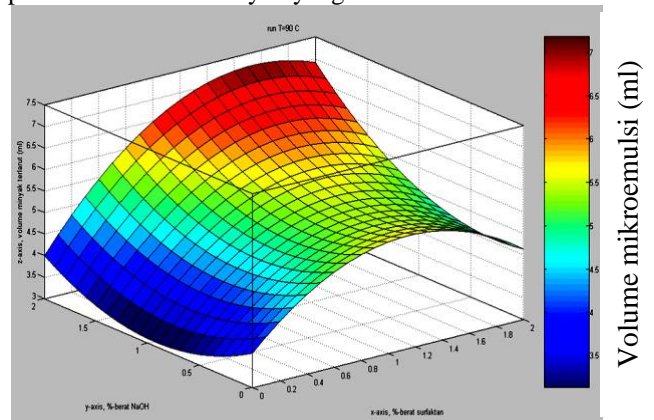
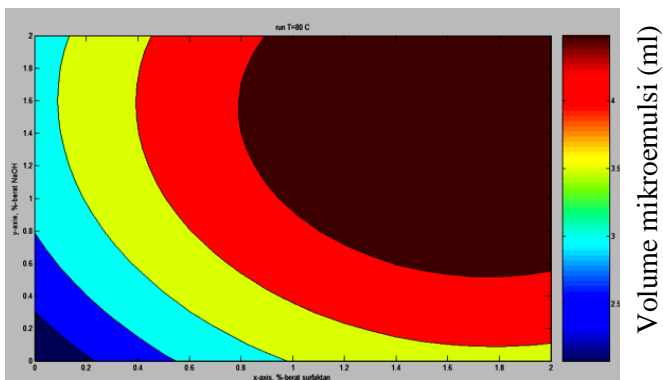
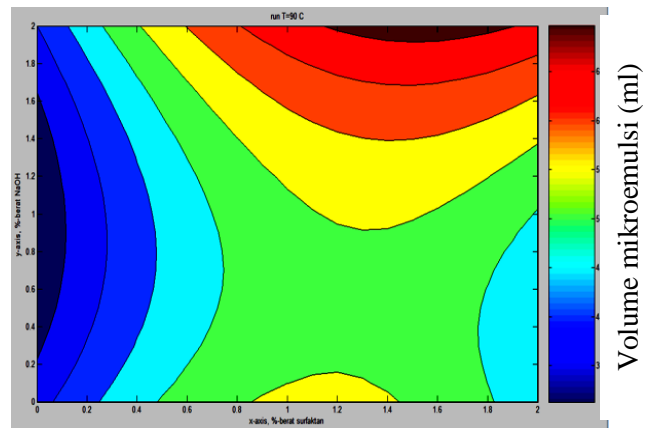


Diagram 5. pengaruh NaOH dan surfaktan terhadap perolehan minyak terlarut pada temperatur 80°C



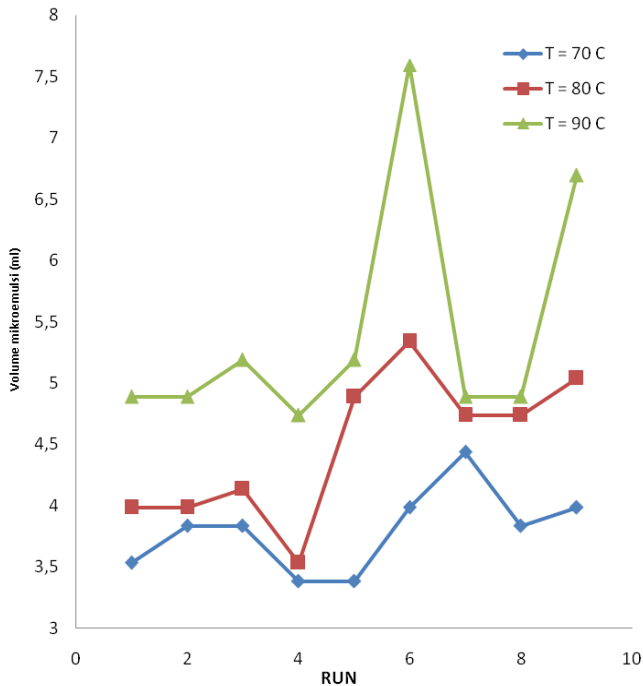
Gambar 4. Gambar kontur pengaruh NaOH dan surfaktan terhadap perolehan minyak terlarut pada temperatur 80°C (sumbu x: %-berat NaOH, y: %-berat surfaktan)



Gambar 6. Gambar kontur pengaruh NaOH dan surfaktan terhadap perolehan minyak terlarut pada temperatur 90°C (sumbu x: %-berat NaOH, y: %-berat surfaktan)

Apabila hasil-hasil percobaan di atas disatukan dalam satu grafik, didapat pola perubahan jumlah minyak yang larut terhadap perubahan kombinasi konsentrasi surfaktan seperti pada Gambar 7. Kombinasi run yang tercantum pada Gambar 7 tersebut dirujuk pada Tabel 1

Pengaruh Kombinasi Konsentrasi Surfaktan-Basa Terhadap Kemampuan Melarutkan Minyak

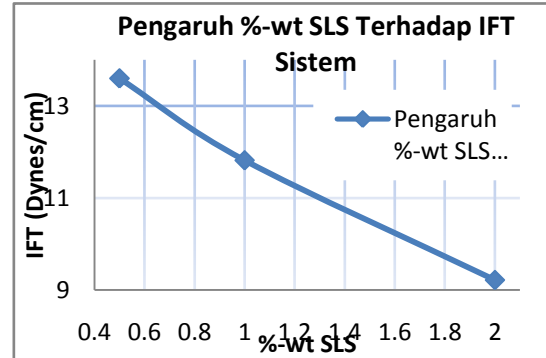


Gambar 7. Pengaruh Kombinasi Konsentrasi Surfaktan-Basa Terhadap Kemampuan Melarutkan Minyak

Tabel 1. Keterangan Kombinasi Konsentrasi Surfaktan-Basa

Kombinasi	%-wt SLS	%-wt NaOH
1	0.5	0.5
2	0.5	1
3	0.5	2
4	1	0.5
5	1	1
6	1	2
7	2	0.5
8	2	1
9	2	2

Berikut adalah data hasil uji IFT dengan menggunakan metode ring. Konsentrasi NaOH dibuat tetap sebesar 2% berat dan temperatur uji 100 °C.

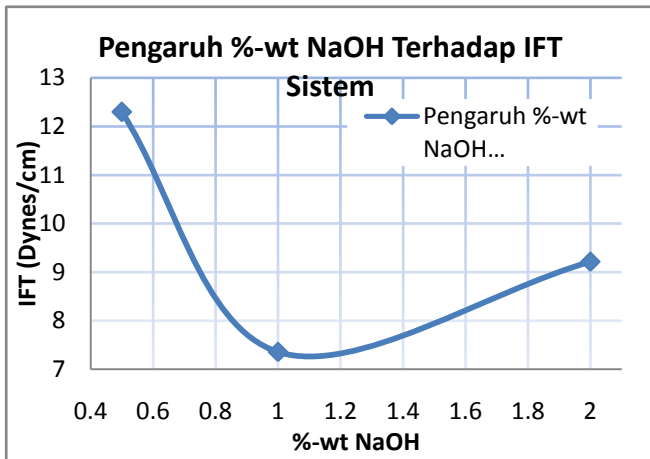


Gambar 8. Hasil Uji IFT: Pengaruh Konsentrasi Surfaktan Terhadap IFT

Hasil percobaan ini menunjukkan bahwa IFT berbanding terbalik dengan konsentrasi surfaktan yang ditambahkan dalam *water flooding*. Secara teoretik, IFT akan berbanding terbalik dengan konsentrasi surfaktan (Gambar 2.1.2), hingga mendekati nilai kritiknya (CMC/ *Critical Michelles Concentration*). Setelah melewati CMC, IFT akan justru berbanding lurus dengan bertambahnya konsentrasi surfaktan (Cayias et al, 1977). Dari pernyataan tersebut, dapat disimpulkan bahwa pada temperatur 100°C, dan konsentrasi NaOH 2%, CMC surfaktan SLS belum tercapai, dan penambahan konsentrasi SLS masih dapat menurunkan IFT lebih jauh lagi.

Ketika surfaktan ditambahkan ke dalam air, surfaktan yang terlarut akan terpecah menjadi monomer-monomer surfaktan. Monomer-monomer inilah yang akan menyusun dirinya pada batas antarmuka air dan minyak. Pada batas antarmuka ini, sisi hidrofilik monomer-monomer surfaktan akan mengikat air dan sisi hirofobiknya mengikat minyak, sehingga menurunkan IFT. Kenaikan konsentrasi surfaktan dalam sistem *flooding* akan menaikkan konsentrasi monomer tersebut hingga pada nilai CMC . Ketika nilai CMC tercapai, akan terbentuk *micelles* yang justru akan menaikkan IFT.

Pada penambahan NaOH ditujukan untuk membantu kerja surfaktan SLS yang digunakan, dengan menaikkan konsentrasi ion di dalam sistem *flooding* yang terbentuk. Pada percobaan ini, nilai konsentrasi surfaktan dibuat tetap sebesar 2% dan temperatur uji 100°C. Hasil uji IFT untuk melihat pengaruh penambahan NaOH ditampilkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Hasil Uji IFT: Pengaruh Konsentrasi NaOH (Basa) Terhadap IFT

Nilai tegangan antarmuka minyak-air sangat dipengaruhi oleh kandungan ion/substansi bermuatan di dalam campuran, yang biasa disebut sebagai densitas muatan (Chan dan Shah, 1977; Bansal dan Shah, 1978). Bansal dan Shah telah meneliti bahwa pada konsentrasi aditif basa (NaOH) tertentu, campuran minyak-air-surfaktan dapat mencapai nilai IFT minimum. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa untuk kombinasi SLS dan NaOH, IFT minimum tercapai pada campuran pada nilai sekitar 1%-berat NaOH dan 2%-berat SLS.

Hasil uji IFT yang dilakukan menunjukkan bahwa IFT akan menurun seiring dengan kenaikan konsentrasi NaOH hingga nilai minimum tertentu kemudian kembali naik apabila NaOH terus ditambahkan. Fenomena ini dapat diperkirakan terjadi karena bereaksinya alkali yang ditambahkan dengan gugus organik (Asam Karboksilat, Karboksifenol, Porfirin, dan Aspalthen) dari surfaktan dan minyak, membentuk senyawa yang bersifat surfaktan dan bersinergi pula dengan surfaktan yang ditambahkan untuk menurunkan IFT sistem. Sebagai contoh, pada penelitian ini, bahan alkali yang digunakan adalah NaOH. Dalam konsentrasi ion yang rendah, gugus-gugus organik dalam minyak dan surfaktan, katakanlah gugus karbosiklik (RCOOH) berada dalam keadaan yang belum terionisasi.

Ketika NaOH ditambahkan, gugus karbosiklik tersebut akan terionisasi menjadi RCOOH-. Apabila kadar NaOH terus ditingkatkan, maka akan terbentuk "sabun asam" karbosilik (RCOONa) yang akan memiliki sifat surfaktan dan membantuk surfaktan utama menurunkan IFT dan menarik minyak yang terjebak, baik pada batuan, maupun di tengah aliran pada matriks yang sangat terbasahi oleh air. Bila NaOH ditambahkan hingga melebihi nilai optimumnya, IFT akan kembali naik.

Kemungkinan besar hal ini terjadi karena pH yang terus meningkat seiring dengan penambahan basa akan menghambat pembentukan sabun asam yang seharusnya membantu kerja surfaktan menurunkan IFT (Chan dan Shah, 1977; Bansal dan Shah, 1978). Dari hasil penelitian ini, dapat ditarik kesimpulan bahwa konsentrasi basa optimum untuk *flooding* dengan %-berat SLS 2% adalah 1%-berat, pada temperatur sekitar 100°C.

Pada hasil percobaan ini, nilai IFT akan turun hingga nilai tertentu, kemudian kembali naik apabila temperatur terus dinaikkan. Hal ini dapat dijelaskan melalui teori perubahan jenis fasa (*Windsor type*) yang dijelaskan oleh Reed dan Healy (1977). Temperatur akan merubah tipe fasa campuran air-surfaktan-minyak yang terjadi (*Windsor Tipe*) dari tipe II(-) menuju III, kemudian II (+). Nilai IFT yang rendah terdapat pada tipe fasa II (-) dimana terbentuk mikroemulsi minyak dalam air, dengan kelebihan pada fasa minyak. Nilai IFT akan terus turun hingga mencapai tipe fasa III dimana terbentuk fasa ketiga yang menandakan nilai IFT ultra-rendah. IFT kemudian akan kembali naik ketika fasa campuran kembali bergerak dari III menuju II (+). Nilai IFT pada jenis fasa II (+) adalah yang tertinggi, dimana terbentuk mikroemulsi air dalam minyak dengan kelebihan pada fasa air.

Uji viskositas dilakukan untuk memastikan bahwa SLS yang digunakan dapat menghasilkan aliran *flooding* yang secara teknis dapat diterapkan di lapangan. *Chemical Flooding* mensyaratkan bahwa mikroemulsi air-surfaktan-minyak harus memiliki viskositas di bawah 10 cp agar dapat diterapkan secara teknis di sumur minyak. Uji dilakukan dengan mengambil fasa emulsi dari sampel-sampel uji solubilitas yang terbentuk, kemudian mengukur viskositasnya dengan viskometer. Hasil uji viskositas ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil uji viskositas berdasarkan kombinasi SLS, NaOH, dan temperatur

T (°C)	Kode Kombinasi Konsentrasi	%-wt SLS	%-wt NaOH	Viskositas mikroemulsi (cP)
70	1	0.5	0.5	0.975
	2	0.5	1	1.031
	3	0.5	2	0.955
	4	1	0.5	1.004
	5	1	1	1.007
	6	1	2	1.038
	7	2	0.5	1.057

T (°C)	Kode Kombinasi Konsentrasi	%-wt SLS	%-wt NaOH	Viskositas mikroemulsi (cP)
70	8	2	1	1.033
	9	2	2	0.961
80	1	0.5	0.5	0.975
	2	0.5	1	1.134
	3	0.5	2	1.083
	4	1	0.5	1.004
	5	1	1	1.005
	6	1	2	1.005
	7	2	0.5	0.952
	8	2	1	1.010
	9	2	2	1.006
90	1	0.5	0.5	1.001
	2	0.5	1	1.006
	3	0.5	2	1.003
	4	1	0.5	1.133
	5	1	1	1.007
	6	1	2	1.028
	7	2	0.5	1.032
	8	2	1	1.108
	9	2	2	1.055

Seluruh sampel memiliki viskositas yang jauh lebih rendah dari nilai maksimum yang diisyaratkan. Hal ini menunjukkan bahwa secara teknis, dapat digunakan di reservoir minyak. Viskositas yang relatif rendah ini dikarenakan surfaktan SLS merupakan *water-based surfactant*, sehingga viskositas mikroemulsi yang terbentuk akan mendekati nilai viskositas air. Nilai viskositas yang rendah ini juga menandakan bahwa SLS masih dapat dikombinasikan dengan polimer untuk membentuk sistem ASP (*Alkali-Surfactant-Polymer Flooding*).

5. Kesimpulan

Dari penelitian dan pengolahan data yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Penggunaan Sodium lauryl sulfat dan basa dapat menurunkan nilai IFT air-minyak dalam nilai yang sangat rendah (6-13 dyne/cm)
2. Nilai IFT terendah didapatkan pada konsentrasi NaOH 1%-berat dan SLS 2%-berat
3. Solubilitas minyak dalam sistem surfaktan-air didapatkan pada konsentrasi SLS

- 1%-berat dan NaOH 2%-berat (pada temperatur 90°C)
4. Pada konsentrasi 2%-berat, SLS belum mencapai nilai CMC
5. Kombinasi antara SLS dan NaOH masing-masing antara 0-2%-berat menghasilkan nilai IFT terendah pada rentang temperatur 80-90°C
6. *Interfacial Tension* air-minyak akan turun seiring dengan kenaikan konsentrasi surfaktan, konsentrasi basa, dan temperatur hingga nilai minimum tertentu, kemudian akan kembali naik setelah melewati titik tersebut.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada Program studi Perminyakan khususnya laboratorium EOR yang telah memberikan minyak bumi mentah.

Daftar Pustaka

1. Donaldson, Erle C., dkk, "Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses", Elsevier Science Publishers B.V., Oklahoma, 1985.
2. Donaldson, Erle C., dkk, "Enhanced Oil Recovery, II Processes and Operations", Elsevier Science Publishers B.V., Oklahoma, 1989.
3. Green, Don W. "Enhanced Oil Recovery", SPE Textbook Series, 1998.
4. Stache, Helmut W., dkk, "Anionic Surfactants", Marcell Dekker Inc., New York, 1996.
5. Garti, Nissim, "Thermal Behavior of Dispersed Systems", Marcell Dekker Inc., New York, 2000.
6. Zana, Raoul, "Dynamics of Surfactant Self-Assemblies", CRC Press, Florida, 2005.
7. Sjoblom, Johann, "Emulsions and Emulsion Stability 2nd ed.", CRC Press, Florida, 2006.
8. Myers, Drew, "Surfactant Science and Technology 3rd ed.", John Wiley & Sons Inc, New York, 2006.

PENINGKATAN KEMAMPUAN PHOTOKATALITIK- SINAR TAMPAK TUNGSTEN OKSIDA DENGAN REKAYASA NANOPARTIKEL

Agus Purwanto

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret
Jl. Ir. Sutami No. 36 A Surakarta

Hendri Widiyandari

Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Dr. Soedarto, Tembalang, Semarang

Darmawan Hidayat, Kikuo Okuyama

Chemical Engineering Department, Graduate School of Engineering, Hiroshima University
Kagamiyama 1-4-1, Higashi Hiroshima, Hiroshima, Japan

Abstrak

Tungsten oksida adalah salah satu material yang mempunyai kemampuan fotokatalitik pada sinar tampak. Artikel ini melaporkan teknik peningkatan kemampuan fotokatalitik tungsten oksida dengan mengatur ukuran partikel menjadi nanopartikel. Nanopartikel yang dihasilkan dikarakterisasi dengan menggunakan field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) dan X-ray diffractometry (XRD). Dengan menggunakan "flame process", tungsten oksida dengan ukuran terkontrol dari 29 nm sampai 90 nm dapat diproduksi. Dari analisa XRD dapat diketahui bahwa tungsten oksida nanopartikel berfase monoclinic (sesuai dengan JCPDS no. 72-0677). Dengan menggunakan persamaan Scherer, ukuran kristal dapat dihitung dan identik dengan ukuran nanopartikel yang diperoleh dari gambar FE-SEM. Hal ini menandakan bahwa Tungsten Oksida yang diperoleh merupakan kristal tunggal. Untuk menganalisa kemampuan fotokatalitik pada sinar tampak, methylene blue digunakan sebagai bahan organik uji. Dengan menggunakan solar simulator, cahaya tampak diset pada 1.5 Sun. Dari analisa fotokatalitik, tungsten oksida nanopartikel dengan ukuran 17.9 nm mempunyai kemampuan dekomposisi yang sangat baik, dengan tingkat degradasi 95.5%. Bandingkan dengan tungsten oksida dengan ukuran 1 mikron yang mempunyai tingkat degradasi hanya 8%. Sehingga diperoleh bahwa dengan mengontrol ukuran tungsten oksida pada skala nano, kemampuan fotokatalitiknya bisa ditingkatkan lebih dari 10 kalinya.

Kata Kunci : Tungsten oksida, nanopartikel, Photokatalitik, Sinar tampak, Dekomposisi

Abstract

Tungsten oxide is a promising material for visible light-driven photocatalyst. In this paper, the enhancement of photocatalytic activity is shown from the effect of reducing the size of tungsten oxide particles to nanosized order. The as-prepared tungsten oxide nanoparticles were characterized using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffractometry (XRD). From the results, it is found that as-prepared tungsten oxide nanoparticles could be produced in controlled sizes from 29 nm to 90 nm. The as-prepared tungsten oxide was monoclinic as indicated from XRD characterization. The Scherer analysis showed that the size of nanoparticles were identical with the size from FE-SEM images indicated that tungsten oxide was single crystalline. The photocatalytic activity of the as-prepared tungsten oxide was tested using methylene blue for organic substance target. The results showed that 17.9 nm tungsten oxide have excellent visible

light-driven photocatalytic degradation approximately 95.5%. It is concluded that reducing tungsten oxide size to nano-sized level could significantly improved their photocatalytic activity.

Keyword : Tungsten oxide, Nanoparticles, Photocatalytic, Visible Light, Decomposition

1. Pendahuluan

Tungsten oksida adalah material yang sangat menjanjikan untuk digunakan sebagai fotokatalis dengan bantuan sinar tampak. [1-5] Degradasi bahan organik menggunakan sinar tampak akan sangat berguna pada pengolahan limbah cair industri. Kemampuan tungsten oksida sebagai fotokatalis sangat tergantung pada luas permukaannya. Semakin luas permukaan partikel tungsten oksida akan semakin bagus aktivitas katalitiknya. Selain itu, kristalinitas tungsten oksida juga menjadi perhatian utama mengingat tingkat amorphous kristal akan mempengaruhi kelarutannya dalam lingkungan asam.

Pembuatan tungsten oksida nanopartikel telah dilaporkan dengan berbagai cara meliputi *combustion synthesis, thermal evaporation, hydrothermal method* dan cara *sol gel*. [1-5] Tetapi dalam metod-metode tersebut, pengontrolan proses untuk membuat tungsten oksida nanopartikel sulit dilakukan. Selain itu, sintesa dengan menggunakan proses-proses tersebut memerlukan energi yang besar dan waktu yang lama. Oleh karena itu, sebuah metode yang bisa digunakan untuk memproduksi tungsten oksida nanopartikel dengan ukuran yang terkontrol dan waktu yang cepat sangat diperlukan dalam pengembangan tungsten oksida sebagai fotokatalis.

Pada makalah ini diterangkan teknik pembuatan tungsten oksida dengan ukuran nano yang terkontrol dengan menggunakan reaktor flame. Dalam pembuatannya, ukuran nano dapat dikontrol dengan mengatur laju alir gas pembawa atau laju alir bahan bakar. Selain itu, ditunjukkan pula pengaruh ukuran tungsten oksida terhadap kemampuan fotokatalitik-nya.

2. Teori Dasar

Reaksi fotokatalitik methylene blue pada tungsten oxide dapat didekati dengan persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood sebagai berikut:

$$r = -\frac{d[MB]}{dt} = -\frac{kK[MB]}{1 + K[MB]} \tag{1}$$

Dimana *r* adalah kecepatan meneralisasi pewarna, *[MB]* adalah konsentrasi pewarna, dan *K* adalah koefisien adsorpsi. Penyelesaian implisit dari persamaan (1) diatas adalah

$$\ln\left(\frac{[MB]}{[MB]_0}\right) + K([MB] - [MB]_0) = -kKt \tag{2}$$

Apabila konsentrasi methylene blue dalam milimoles, asumsi persamaan kinetika model ke-satu dapat dipergunakan:

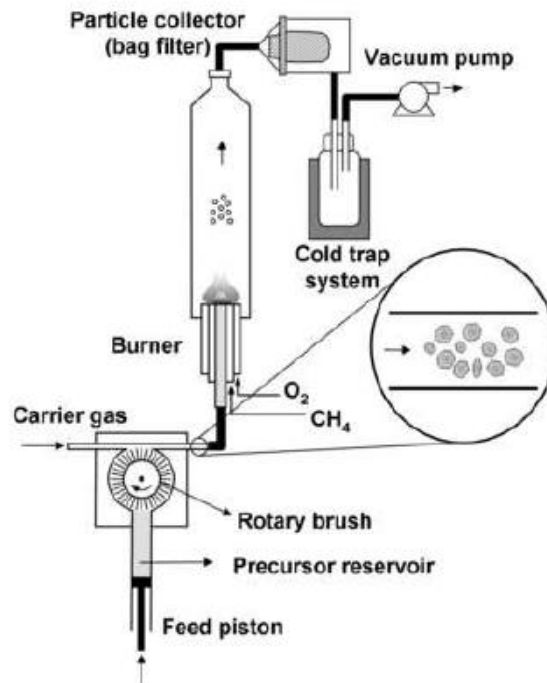
$$r = -\frac{d[MB]}{dt} = k'[MB] = kK[MB] \tag{3}$$

Integrasi persamaan diatas menghasilkan

$$[MB] = [MB]_0 e^{-k't} \tag{4}$$

$$\ln\left(\frac{[MB]_0}{[MB]}\right) = -kKt = -k't \tag{5}$$

Dimana *k'* adalah konstanta kecepatan reaksi.



Gambar 1. Diagram skematik reaktor flame.

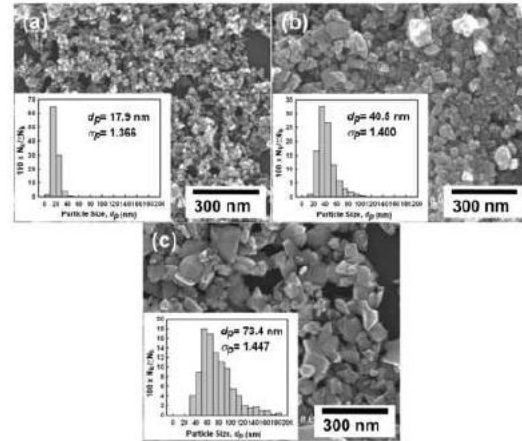
3. Metodologi

Untuk mensintesa tungsten oksida nanopartikel digunakan precursor berupa tungsten oksida powder dengan ukuran (dp) 716.4 nm (Nittan Co., Japan). Sedang pada pengujian fotokatalitik, digunakan methylene blue sebagai bahan organik target.

Tungsten oksida nanopartikel disintesa menggunakan reaktor flame dengan diagram skematik seperti pada gambar 1. Powder diumpankan ke reaktor flame dengan menggunakan solid particle disperser (Palas GmbH., Germany). Pengaturan laju alir gas pembawa dapat digunakan untuk megatur banyaknya partikel yang terangkut kedalam reaktor flame. Powder yang terbawa dalam api akan mengalami evaporasi dan diteruskan dengan

kondensasi menjadi nanopartikel. Api pada burner diatur dengan cara mengatur laju alir bahan bakarnya. Bahan bakar yang digunakan adalah gas methane. Sedang gas oksidan yang digunakan adalah oksigen. Pada ujung reaktor flame dipasang particle collector system untuk menangkap nanopartikel yang dihasilkan. Particles collector system ini menggunakan bag filter sebagai alat utamanya.

Tungsten oksida nanopartikel yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, S-5000, Hitachi Corp., Tokyo, Japan). Kristalinitas nanopartikel diuji dengan menggunakan X-ray diffraction (XRD, Rint 2200 V, Rigaku Denki, Tokyo, Japan). Untuk pengujian fotokatalitik, perubahan konsentrasi Methylene blue diikuti dengan UV-VIS spectroscopy pada wavelength 660 nm.

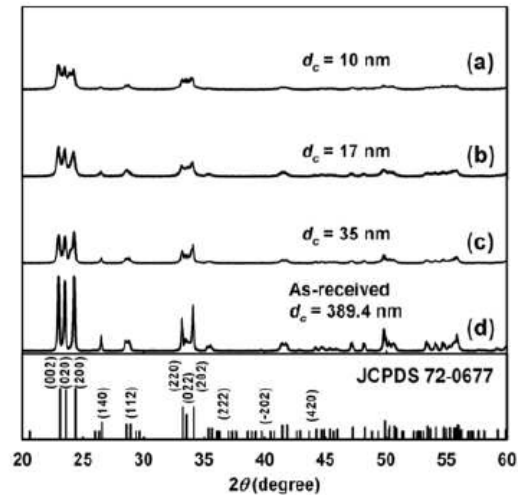


Gambar 2. Tungsten oksida nanopartikel yang disintesa dengan menggunakan laju alir methane dan gas pembawa: (a) 0.7 L/min, 6 L/min; (b) 1 L/min, 2 L/min; (c) 2 L/min, 10 L/min

4. Hasil dan Pembahasan.

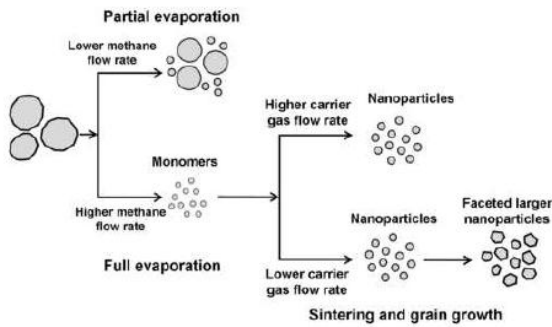
Untuk mensintesa tungsten oksida nanopartikel dengan ukuran yang terkontrol dilakukan manipulasi kondisi operasi berupa laju alir gas bahan bakar dan gas pembawa. Gambar 2 menunjukkan gambar FE-SEM tungsten oksida nanopartikel dengan ukuran yang berbeda-beda. Nanopartikel dengan ukuran 17.9 nm dapat diproduksi pada kondisi operasi dengan laju alir gas methane 0.7 L/min dan gas pembawa 6 L/min (gambar 2a). Dengan menggunakan laju alir gas methane 1 L/min dan gas pembawa 2 L/min diperoleh tungsten oksida dengan ukuran nanopartikel 40,5 nm (gambar 2b). Sedang pada kondisi operasi laju alir gas methane 2 L/min dan gas pembawa 10 L/min diperoleh tungsten oksida nanopartikel dengan ukuran 73.4 nm (gambar 2c). Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa pengaturan ukuran nanopartikel dapat dilakukan dengan merubah laju alir gas bahan bakar dan gas pembawa.

Gambar 3 menunjukkan hasil analisa XRD pada tungsten oksida nanopartikel dengan ukuran yang berbeda-beda. Puncak-puncak grafik XRD sesuai dengan JCPDS no 72-0677 yang menunjukkan bahwa tungsten oksida yang terbentuk mempunyai struktur kristal monoklinik. Dengan menggunakan Scherer's formula diperoleh ukuran kristal sebesar 10, 17, 35 nm untuk nanopartikel dengan ukuran 17,9; 40,5 dan 73,4 nm.

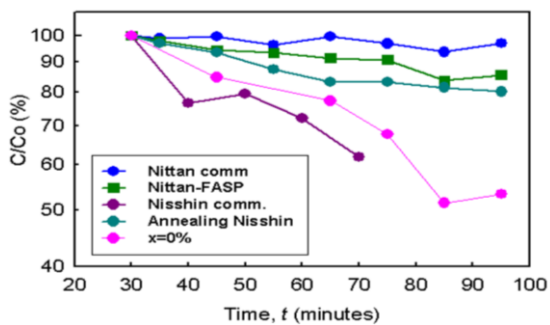


Gambar 3. Hasil XRD tungsten oksida nanopartikel yang disintesa dengan menggunakan laju alir methane dan gas pembawa: (a) 0.7 L/min, 6 L/min; (b) 1 L/min, 2 L/min; (c) 2 L/min, 10 L/min; (d) precursor.

Mekanisme pembentukan tungsten oksida nanopartikel dari tungsten oksida dengan ukuran submikron dapat dijelaskan dengan ilustrasi seperti pada gambar 4. Pembentukan nanopartikel berawal dari evaporasi submikron partikel dalam reaktor flame dengan temperatur yang tinggi. Kondensasi uap terjadi menghasilkan nanopartikel. Pada pemanasan lanjutan terjadi proses sintering menghasilkan partikel yang lebih besar.

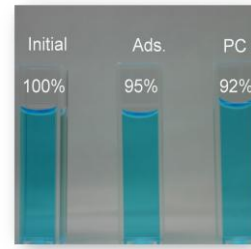


Gambar 4. Mekanisme pembentukan tungsten oksida nanopartikel dari partikel submikron dengan menggunakan reaktor flame.

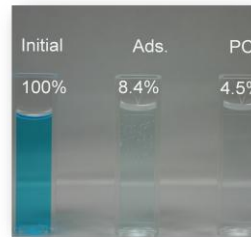


Gambar 5. Perubahan konsentrasi MB terhadap waktu dengan menggunakan tungsten oksida yang mempunyai berbagai ukuran.

Pengujian fotokatalitik dilakukan dengan mencampurkan tungsten oksida nanopartikel pada larutan methylene blue. Untuk menguji fotokatalitik pada sinar tampak digunakan solar simulator 1.5 Sun. Hasil pengujian fotokatalitik berupa perubahan konsentrasi lawan waktu ditunjukkan pada gambar 5. Dari gambar ini dapat diketahui bahwa semakin kecil ukuran tungsten oksida akan mempunyai aktivitas fotokatalitik yang semakin besar. Dengan menggunakan analisa kinetika orde pertama, diperoleh bahwa konstanta kecepatan reaksi yang paling besar diperoleh pada tungsten oksida nanopartikel dengan ukuran 7 nm (komersial) diikuti 17.9 nm (hasil eksperimen ini). Dengan pengamatan visual, perbedaan aktivitas ini dapat dengan nyata dilihat pada gambar 6. Jadi, sebagai kesimpulannya aktivitas fotokatalitik tungsten sangat dipengaruhi oleh ukuran partikelnya.



(a)



(b)

Gambar 6. Photo sampel larutan methylen blue sebelum dan sesudah proses fotokatalitik. (a) Dengan menggunakan tungsten oksida berukuran 716 nm dan (b) menggunakan tungsten oksida dengan ukuran 17,9 nm.

5. Kesimpulan

Pada artikel ini telah ditunjukkan bahwa dengan menggunakan reaktor flame dapat dibuat tungsten oksida nanopartikel dengan ukuran yang terkontrol dari 17.9 nm sampai 73.4 nm. Pengaturan ukuran ini dapat dilakukan dengan mengatur laju alir gas methane dan laju alir gas pembawa. Dari analisa XRD diperoleh bahwa tungsten oksida nanopartikel mempunyai struktur kristal monoklinik. Pembuatan nanopartikel tungsten oksida ini menggunakan prinsip evaporasi-kondensasi dengan menggunakan reaktor flame. Pada uji katalitik diperoleh bahwa kemampuan fotokatalitik tungsten oksida dengan menggunakan sinar tampak sangat tergantung pada ukuran partikelnya. Semakin kecil ukuran partikel, semakin tinggi aktivitas fotokatalitiknya.

Daftar Simbol

r = kecepatan meneralisasi pewarna (M/s)
 $[MB]$ = konsentrasi pewarna (M)
 k' = konstanta kecepatan reaksi (s^{-1})

Daftar Pustaka

- [1] Arai, T., Yanagida, M., Konishi, Y., Iwasaki, Y., Sugihara, H., Sayama, K., (2008), "Promotion effect of CuO co-catalyst on WO_3 -catalyzed photodegradation of organic substances", *Catalysis Communications* 9, hal. 1254-1258
- [2] Chen, D. and Ye, J. (2008), "Hierarchical WO_3 Hollow Shells: Dendrite, Sphere,

- Dumbbell, and Their Photocatalytic Properties”, *Advanced Functional Materials* 18, hal. 1922-1928
- [3] Morales, W., Cason, M., Aina, O., Tacconi, N. R. D. and Rajeshwar, K. (2008), “Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline WO_3 ”, *Journal of American Chemical Society* 130, hal. 6318-6319
- [4] Santato, C., Ulmann, M., Augustynski, J. (2001). “Enhanced Visible Light Conversion Efficiency Using Nanocrystalline WO_3 Films”, *Advanced Materials* 13, hal. 511-514
- [5] Zhao, Z. G. and Miyauchi, M. (2008), “Nanoporous-Walled Tungsten Oxide Nanotubes as Highly Active Visible-Light-Driven Photocatalysts”, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, hal 7051-7055

Perbandingan Aktivitas Antioksidan Ekstrak Etanol Daun Simpur (*Dillenia indica*) dari Berbagai Metode Ekstraksi dengan Uji ANOVA

Tania Surya Utami, Rita Arbianti, Heri Hermansyah, Ahmad Reza
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus Baru UI Depok 16424

Rini R
Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus Baru UI Depok 16424

Abstrak

Simpur merupakan salah satu contoh bahan alam yang mengandung senyawa antioksidan. Simpur atau bernama latin Dillenia indica L bersinonim dengan Dillenia speciosa merupakan tumbuhan asli Asia. Adapun senyawa antioksidan yang teridentifikasi dalam tanaman simpur adalah BHT dan 1-dotriacontanol. Pada penelitian ini, daun simpur diekstrak dengan pelarut etanol dengan menggunakan tiga metode yaitu metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro, sonikasi, dan tekanan tinggi. Metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro menggunakan oven microwave yang telah dimodifikasi dengan frekuensi 2.450 MHz, sedangkan ekstraksi dengan metode sonikasi menggunakan sonikator dengan frekuensi 42 kHz dan ekstraksi tekanan tinggi menggunakan bejana yang ditekan sampai 12 Bar. Aktivitas antioksidan ekstrak etanol daun simpur diuji dengan menggunakan metode carotene bleaching. Untuk membandingkan hasil aktivitas antioksidan dari ketiga metode tersebut digunakan analisis ragam (ANOVA). Hasil uji aktivitas antioksidan pada metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro, sonikasi, dan tekanan tinggi masing-masing adalah 92,51%, 95,54%, dan 94,85%. Hasil uji ANOVA menunjukkan rasio uji ($RU_F = 92,635$) > nilai kritis ($F_{cr} = 5,143$) sehingga dapat disimpulkan bahwa aktivitas antioksidan ekstrak daun Dillenia indica dipengaruhi oleh metode ekstraksi dan kondisi operasi yang digunakan pada saat ekstraksi.

Kata Kunci : Simpur, Aktivitas antioksidan, ANOVA

Abstract

Simpur is the one of nature material which is containing antioxidant. Simpur have Latin name Dillenia indica L or synonym with Dillenia speciosa and it is native plant from Asia. Antioxidants that identify in simpur are BHT and 1-dotriacontanol. In this research, simpur leaves will be extracts with ethanol by three methods, Microwave-Assisted Extraction, sonication, and high pressure extraction. Microwave-Assisted Extraction using microwave oven have done modify, by frequency 2.450 MHz, while extraction with sonication method using sonicator by ultrasonic wave frequency 42 kHz and high pressure extraction using pressurized vessel until 12 bars. Antioxidant activity from ethanol extract is assay by carotene bleaching method. Analysis variance (ANOVA) is used to compare antioxidant activity from three methods. The result of antioxidant activity on Microwave-Assisted Extraction, sonication, and high pressure method are 92,51%, 95,54%, and 94,85% respectively. The result of ANOVA show the ratio test ($RU_F = 92,635$) > critical point ($F_{cr} = 5,143$). Then it can conclude antioxidant activity of extract Dillenia indica leaves is influenced by extraction method and operation condition when extraction process occurred.

Keywords: Simpur, Antioxidant activity, ANOVA

1. Pendahuluan

Senyawa antioksidan merupakan inhibitor penghambat oksidasi. Cara kerja senyawa antioksidan adalah bereaksi dengan radikal bebas reaktif membentuk radikal bebas tak reaktif yang relatif stabil. Antioksidan menstabilkan radikal bebas dengan melengkapi kekurangan elektron yang dimiliki radikal bebas, dan menghambat terjadinya reaksi berantai dari pembentukan radikal bebas.

Simpur merupakan salah satu contoh bahan alam yang mengandung senyawa antioksidan. Simpur atau bernama latin *Dillenia indica* L bersinonim dengan *Dillenia speciosa* merupakan tumbuhan asli Asia. Berdasarkan penelitian Puspasari (2004) dan Faty (2004), ekstrak buah simpur memiliki aktivitas antibakteri dan antioksidan. Adapun senyawa antioksidan yang teridentifikasi dalam buah simpur adalah BHT dan 1-dotriacontanol (Pramesti,2005). Seperti halnya dengan buah, ekstrak daun simpur juga terbukti memiliki aktivitas antioksidan (Utami,2007). Keberadaan daun simpur yang lebih melimpah dibandingkan buah menyebabkan penelitian selanjutnya akan difokuskan untuk mengekstrak daun.

Untuk mengisolasi senyawa antioksidan dari daun simpur dapat dilakukan dengan proses ekstraksi. Metode ekstraksi yang paling konvensional adalah maserasi atau perendaman. Pada penelitian Yang (2007) untuk mendapatkan senyawa antioksidan dari akar teratai dibutuhkan waktu satu minggu dengan *yield* optimum yang didapatkan sebesar 4,6% (w/w). Metode ekstraksi terus dikembangkan untuk mempersingkat waktu ekstraksi dan mendapatkan ekstrak yang lebih banyak serta volume pelarut yang lebih sedikit. Kemudian digunakanlah berbagai metode ekstraksi seperti metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro (MAE), sonikasi, dan *Supercritical Fluid Extraction* (SFE) yang dapat mengatasi kelemahan metode konvensional (Dean,1998).

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui besarnya aktivitas antioksidan optimum dari metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro, sonikasi, dan tekanan tinggi. Kemudian aktivitas antioksidan optimum dari metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro, sonikasi dan tekanan tinggi akan dibandingkan dengan menggunakan uji anova.

2. Teori Dasar

Ekstraksi adalah istilah yang digunakan untuk operasi yang melibatkan perpindahan suatu konstituen padat atau cair (*solute*) ke dalam cairan lain yaitu *solvent* atau pelarut. Istilah ekstraksi padat-cair terbatas pada kondisi di mana terdapat fasa padat dan mencakup operasi seperti *leaching*, *lixiviation*, dan *washing* (Wassil,1995). Prinsip dasar ekstraksi adalah berdasarkan kelarutan. Untuk memisahkan zat terlarut yang diinginkan atau menghilangkan komponen zat terlarut yang tidak diinginkan dari fasa padat, maka fasa padat dikontakkan dengan fasa cair. Pada kontak dua fasa tersebut, zat terlarut terdifusi dari fasa padat ke fasa cair sehingga terjadi pemisahan dari komponen padat. Ekstraksi padat cair dapat dilakukan dengan berbagai metode, seperti ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro, sonikasi, dan tekanan tinggi.

Ekstraksi dengan Bantuan Gelombang Mikro merupakan proses ekstraksi yang memanfaatkan energi yang ditimbulkan oleh gelombang mikro dengan frekuensi 2.450 MHz dalam bentuk radiasi non-ionisasi elektromagnetik (Armstrong,1999). Energi ini dapat menyebabkan pergerakan molekul dengan migrasi ion dan rotasi dari dua kutub, tetapi tidak mengubah struktur molekulnya. Pemanasan akibat gelombang mikro menyebabkan dinding sel hancur, sehingga analit yang akan diekstrak keluar dari sel dan dapat berdifusi ke pelarut. Sedangkan metode sonikasi memanfaatkan gelombang ultrasonik dengan frekuensi 42 kHz yang dapat menghancurkan sel daun sehingga mempercepat proses perpindahan massa senyawa bioaktif dari dalam sel ke pelarut (Dean,1998). Metode ekstraksi tekanan tinggi (*high pressure extraction*) merupakan proses ekstraksi yang menggunakan pelarut dalam kondisi tekanan tinggi. Ekstraksi tekanan tinggi merupakan metode turunan dan penyederhanaan dari metode *SFE*. Metode ekstraksi tekanan tinggi hanya menggunakan tekanan dengan rentang 1 hingga 15 bar.

Uji aktivitas antioksidan dilakukan untuk mengetahui kemampuan suatu senyawa ekstrak dalam menghambat terjadinya reaksi oksidasi. Salah satu metode uji aktivitas antioksidan adalah dengan *carotene bleaching*. Metode ini merupakan metode spektrofotometri yang didasarkan pada kemampuan antioksidan untuk mencegah peluruhan warna jingga karoten akibat oksidasi dalam sistem emulsi minyak goreng dan β -karoten. Peluruhan warna jingga karoten ditunjukkan

dengan penurunan absorbansi dan aktivitas antioksidan dapat dievaluasi dengan menggunakan persamaan (Jayaprakasha,2001):

$$AA = 100 \left[1 - \left(\frac{A_o - A_t}{A_o^0 - A_t^0} \right) \right] \quad (1)$$

di mana: A_o dan A_t^0 = nilai absorbansi yang terukur pada waktu nol inkubasi sampel dan kontrol dan A_t dan A_t^0 = nilai absorbansi yang terukur pada waktu 120 menit inkubasi sampel dan kontrol.

Analisis varians (ANOVA) merupakan suatu teknik statistik yang memungkinkan untuk mengetahui apakah dua atau lebih *mean* populasi akan bernilai sama dengan menggunakan data dari sampel-sampel masing-masing populasi (Harinaldi,2005). Analisis varians juga dapat digunakan dalam pengujian hipotesis sampel ganda untuk *mean*, namun biasanya analisis varians lebih efektif digunakan untuk menguji tiga atau lebih populasi. Tentunya jumlah variabel yang berkaitan dengan sampel bisa satu atau lebih. Dengan uji anova maka dapat diketahui pengaruh dari metode ekstraksi terhadap aktivitas antioksidan.

3. Metodologi

Bahan dan Peralatan dalam Eksperimen

Sampel berupa daun *Dillenia indica* yang dipetik langsung dari pohonnya yang tumbuh di lingkungan Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok. Daun dikeringkan pada suhu ruang selama 14 hari dan dihancurkan dengan *blender*. Kemudian daun diayak dengan *sieve analyzer* dengan ukuran 0,25-0,6 mm. Sedangkan bahan kimia yang digunakan meliputi: etanol teknis, kloroform teknis, beta karoten sintetik, dan minyak goreng. Oven gelombang mikro yang digunakan merupakan oven gelombang mikro domestik yang telah dimodifikasi dan memiliki gelombang dengan frekuensi 2.450 MHz. Sedangkan alat sonikator yang digunakan memiliki gelombang dengan frekuensi 42 kHz dan untuk ekstraksi tekanan tinggi memiliki kolom ekstraktor bertekanan sampai dengan 12 bar.

Ekstraksi dengan Bantuan Gelombang Mikro

Sebanyak 2 gram daun simpur yang telah dikeringkan dimasukkan ke reaktor kaca bersama dengan pelarut etanol. Parameter yang di variasikan dalam metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro adalah volume pelarut etanol

yang dilanjutkan dengan waktu ekstraksi. Kondisi optimum untuk mendapatkan aktivitas antioksidan terbesar adalah menggunakan volume etanol 100 mL dan waktu ekstraksi selama 8 menit.

Ekstraksi dengan Sonikasi

Serbuk daun kering simpur (2 gr) dengan diameter 0,3 mm dicampurkan dengan pelarut etanol dan diekstraksi dengan sonikasi (temperatur ruang, 42 kHz, 50 menit). Parameter yang divariasikan dalam metode ini adalah volume pelarut etanol dilanjutkan dengan waktu ekstraksi. Kondisi optimum yang didapatkan untuk aktivitas antioksidan ekstrak terbesar dari metode sonikasi adalah pada saat volume pelarut etanol 100 mL dengan waktu ekstraksi 50 menit.

Ekstraksi dengan Tekanan Tinggi

Sebanyak 2 gram serbuk daun simpur dengan diameter daun 0,25-0,6 mm dimasukkan ke dalam bejana ekstrak bersama pelarut etanol yang disirkulasi yang ditekan sampai dengan 12 bar. Parameter yang divariasikan dalam metode tekanan tinggi adalah waktu ekstraksi yang dilanjutkan dengan laju alir pelarut yang disirkulasi. Kondisi paling optimum untuk mendapatkan ekstrak dengan aktivitas antioksidan terbesar adalah pada tekanan (P) = 12 bar, suhu (T) = 50°C, waktu ekstraksi (t) = 90 menit, dan laju alir pelarut (Q) = 1,5 mL/menit.

Uji Aktivitas Antioksidan

Metode *carotene bleaching* ini menggunakan campuran antara 0,2 mg beta karoten dan 0,2 gram minyak goreng. Campuran tersebut diencerkan sampai 100 mL dengan campuran etanol:kloroform (3:2). Sampel dilarutkan dalam campuran ini sebanyak 5% dari jumlah minyak yang ditambahkan dan menginkubasinya pada suhu 80°C. Absorbansi sampel, *blank* (kontrol negatif, yaitu sistem emulsi minyak goreng curah dan karotenoid yang tidak mengandung senyawa antioksidan/ sampel uji) diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang $\lambda = 453$ nm pada waktu 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 dan 120 menit secara triplo.

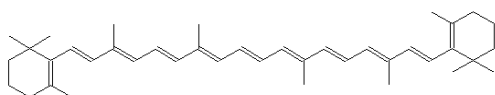
4. Hasil dan Pembahasan

Prinsip ekstraksi padat cair adalah mengkontakkan pelarut dengan padatan dalam hal ini serbuk daun, dengan atau tanpa adanya faktor luar seperti aliran pelarut ataupun panas yang dapat mempercepat dan mengefektifkan perpindahan massa dari padatan ke pelarut. Metode konvensional seperti maserasi merupakan metode

sederhana namun tidak efisien dalam penggunaan pelarut dan waktu ekstraksi. Oleh karena itu dikembangkan berbagai metode ekstraksi yang bertujuan untuk menjadikan proses ekstraksi lebih efisien.

Metode ekstraksi padat cair lain seperti sonikasi yang memanfaatkan gelombang ultrasonik yang dapat menghancurkan sel daun. Sementara metode lain yaitu ekstraksi tekanan tinggi menggunakan aliran pelarut dengan tekanan tinggi serta ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro yang memanfaatkan energi panas yang ditimbulkan gelombang mikro untuk proses penghasncuran sel daun. Faktor demikian sangat berpengaruh pada kinerja ekstraksi. Adanya faktor tersebut dapat meningkatkan laju perpindahan massa senyawa antioksidan dari sel daun sehingga mempercepat waktu ekstraksi. Tanpa adanya faktor yang dapat mempercepat perpindahan massa dalam suhu ruang maka waktu kontak antara padatan dan pelarut harus dalam waktu yang cukup lama.

Ekstrak etanol daun simpur selanjutnya diuapkan pelarutnya agar ekstrak dan pelarut etanol terpisah sehingga memudahkan dalam uji aktivitas antioksidan. Uji aktivitas antioksidan yang digunakan adalah *carotene bleaching*. Metode ini pertama kali digunakan pada tahun 1932 oleh Monaghan dan Schmitt yang membuktikan bahwa beta karoten dapat mencegah oksidasi dari asam linoleat (Burton,1998). Hal ini dikarenakan beta karoten akan langsung bereaksi dengan radikal peroksida yang terbentuk akibat terjadinya oksidasi asam linoleat. Reaksi antara beta karoten dan radikal peroksida dapat secara langsung dibuktikan dengan melihat pemudaran warna jingga karoten. Hal ini dikarenakan radikal peroksida akan menyerang ikatan rangkap terkonjugasi dari beta karoten yang bertanggung jawab atas warna jingga karoten.



Gambar 1. Struktur molekul senyawa β -karoten dengan ikatan rangkap terkonjugasi

Sejak saat itu, metode *carotene bleaching* banyak diaplikasikan untuk mengevaluasi aktivitas antioksidan. Penelitian-penelitian yang menggunakan metode *carotene bleaching* untuk mengevaluasi aktivitas antioksidan diantaranya untuk menentukan aktivitas antioksidan yang terkandung di biji cokelat (Othman,2005) dan

untuk mengevaluasi efek antioksidan pada ekstrak polisakarida pada *Lycium barbarum* (Li,2007).

Metode *carotene bleaching* merupakan metode untuk mengevaluasi aktivitas antioksidan berdasarkan pada kemampuan antioksidan untuk mencegah peluruhan warna jingga karoten akibat oksidasi dalam sistem emulsi minyak dan karoten. Dalam pengujian aktivitas antioksidan dengan metode *carotene bleaching* digunakan bahan-bahan utama, seperti beta karoten sebagai indikator aktivitas antioksidan, minyak goreng sebagai sumber radikal bebas, dan senyawa antioksidan ekstrak daun simpur sebagai penghambat reaksi oksidasi.

Minyak goreng digunakan sebagai senyawa yang teroksidasi karena memiliki banyak ikatan tidak jenuh. Ikatan rangkap yang terputus dari minyak goreng akan menghasilkan radikal bebas yang dapat menyerang ikatan rangkap terkonjugasi dari senyawa karotenoid. Sedangkan senyawa antioksidan dianalogikan dengan sampel yang diuji. Sampel uji dilarutkan dengan etanol dan konsentrasi antioksidan yang ditambahkan dari tiap sampel ke dalam sistem emulsi minyak goreng dan beta karoten adalah sebesar 5% dari minyak yang ditambahkan. Penambahan sebanyak ini dilakukan karena sampel uji belum melalui proses pemurnian, sehingga dengan penggunaan konsentrasi tersebut antioksidan dapat mencegah reaksi oksidasi yang terdapat dalam sistem emulsi minyak goreng dan beta karoten.

Hasil sampel uji dibandingkan dengan kontrol negatif yang selanjutnya disebut *blank* yaitu sistem emulsi minyak goreng dan beta karoten yang tidak mengandung antioksidan. Sistem emulsi tersebut akan melalui proses pemanasan dalam oven pada suhu 80 °C, karena pada suhu tersebut dianggap minyak goreng telah teroksidasi secara termal. Akibat pemanasan, minyak akan menghasilkan radikal bebas dan radikal peroksida (hidroperoksida) yang akan menyerang ikatan rangkap terkonjugasi yang banyak pada senyawa beta karoten. Ikatan rangkap terkonjugasi ini yang memberikan warna jingga pada beta karoten. Karena senyawa beta karoten banyak kehilangan ikatan rangkap, maka senyawa beta karoten akan mengalami peluruhan atau pemucatan warna yang ditandai dengan menurunnya nilai absorbansi seiring dengan semakin lamanya pemanasan.

Dalam sistem minyak goreng-beta karoten, antioksidan berperan dalam menghambat peluruhan warna jingga karoten. Dengan kata lain senyawa antioksidan akan menghambat proses oksidasi dari minyak goreng dan beta karoten

selama terjadi pemanasan pada sistem emulsi tersebut. Senyawa antioksidan akan berikatan dengan radikal bebas yang terbentuk pada tahap awal reaksi akibat inisiator panas, untuk mencegah reaksi lebih lanjut antara radikal bebas dengan oksigen yang dapat menghasilkan radikal peroksida yang sangat reaktif. Untuk selanjutnya, antioksidan juga berfungsi untuk menetralkan radikal peroksida dengan melepaskan atom hidrogen sehingga radikal yang terbentuk selama proses oksidasi tersebut akan terstabilkan akibat berikatan dengan atom hidrogen yang berasal dari senyawa antioksidan yang terdapat dalam sampel uji (Othman,2005).

Aktivitas antioksidan diuji dengan mengukur absorbansi dari sampel dengan menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 453 nm. Pemilihan panjang gelombang ini karena merupakan spektrum panjang gelombang yang paling kuat diserap oleh karotenoid berada pada rentang panjang gelombang 400-500 nm. Kemudian dengan data absorbansi akan didapatkan besarnya aktivitas antioksidan dengan persamaan 1.

Dari tiga metode ekstraksi, yaitu metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro, sonikasi dan tekanan tinggi didapatkan aktivitas antioksidan optimum dari tiga data triplo yang diambil. Aktivitas antioksidan optimum yang didapatkan dari ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro didapatkan pada saat ekstraksi dengan menggunakan pelarut etanol sebanyak 100 mL dan waktu ekstraksi selama 8 menit. Sedangkan dengan metode sonikasi pada saat menggunakan volume pelarut etanol sebanyak 100 mL dan waktu ekstraksi selama 50 menit dan tekanan tinggi pada tekanan (P) = 12 bar, suhu (T) = 50°C, waktu ekstraksi (t) = 90 menit, dan laju alir pelarut (Q) = 1,5 mL/menit. Aktivitas antioksidan optimum dari masing-masing metode dapat dilihat pada tabel.

Tabel 1. Aktivitas Antioksidan Optimum dari Metode Ekstraksi dengan Gelombang Mikro, Sonikasi, dan Tekanan Tinggi

Metode	Aktivitas Antioksidan		
	I	II	III
Sonikasi	95.24%	95.41%	95.98%
MAE	92.59%	92.52%	92.55%
Tekanan tinggi	95.12%	94.53%	94.91%

Analisis ragam dilakukan untuk mengetahui apakah nilai aktivitas antioksidan akan bernilai

sama jika menggunakan metode ekstraksi yang berbeda.

Tabel 2. Hasil Uji ANOVA

Sumber ragam	SS	df	$\mu S \left(\frac{SS}{df} \right)$	$F \left(\frac{SS_{treat}}{SS_{err}} \right)$
Treatment	0,001474	2	0.000737	92.6351668
Error	0,000047	6	$7,95 \times 10^{-6}$	
Total	0,001521	8		

Dari pengujian hipotesis ANOVA diperoleh bahwa F hasil perhitungan (F adalah rasio ragam) lebih besar dari F kritis dengan $\alpha = 0,05$. Karena $RU_F > 5,143$, maka $H_0 =$ aktivitas antioksidan dari ekstrak daun simpur tidak dipengaruhi oleh metode ekstraksi ditolak. Hal ini berarti metode ekstraksi mempengaruhi aktivitas antioksidan yang didapatkan.

Hal ini berarti adanya perbedaan nilai aktivitas antioksidan antara metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro, sonikasi, dan tekanan tinggi. Perbedaan nilai aktivitas antioksidan ini disebabkan oleh metode ekstraksi dan kondisi operasi yang digunakan saat proses ekstraksi juga berbeda (volume pelarut, ukuran serbuk daun, waktu ekstraksi, suhu, dan tekanan). Sehingga dapat disimpulkan bahwa aktivitas antioksidan dipengaruhi oleh metode ekstraksi dan kondisi operasi yang digunakan pada saat ekstraksi.

5. Kesimpulan

Uji ANOVA terhadap metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro, sonikasi, dan tekanan tinggi mendapatkan hasil aktivitas antioksidan ekstrak dipengaruhi oleh metode ekstraksi dan kondisi operasi yang digunakan pada saat ekstraksi (volume pelarut, ukuran serbuk daun, waktu ekstraksi, suhu, dan tekanan).

Daftar Pustaka

- [1] Armstrong, Stephanye Dawn,(1999),” *Microwave-Assisted Extraction for the Isolation of Trace Systemic Fungicides from Woody Plant Material*”,*Doctor Dissertation*, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- [2] Burton, Garaham W.,(1988),”*Antioxidant Action of Carotenoids*”,*The Journal of Nutrition*.
- [3] Dean,John R.,(1998),” *Extraction Methods for Environmental Analysis*”, John Wiley & Sons Ltd.,London.

- [4] Faty,Lina,(2004),”*Ekstraksi Senyawaan Bio-aktif Daging Buah Sempur Air (Dillenia indica) dengan Pelarut Polar (Uji Aktivitas Antioksidan)*”,Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI,Depok.
- [5] Harinaldi,(2005),” *Prinsip-Prinsip Statistik untuk Teknik dan Sains*”, Penerbit Erlangga,Jakarta.
- [6] Jayaprakasha, G.K, et al.,(2001),” *Antioxidant activity of grape seed (Vitis vinifera) extracts on peroxidation models in vitro*”, Journal Food Chemistry,73,hal. 285-290.
- [7] Li,X.L dan A.G. Zhou,(2007),” *Evaluation of the antioxidant effects of polysaccharides extracted from Lycium barbarum*”, Journal Medicinal Chemistry Research,15,hal. 471-482.
- [8] Othman, Azizah, et. al.,(2005),”*Antioxidant Capacity and Phenolic Content of Cocoa Beans*”,Journal of Food Chemistry,100,hal. 1523-1530.
- [9] Pramesti,Astrid Kenya,(2005),” *Identifikasi Fraksi Hasil Ekstraksi Daging Buah Matang Dillenia indica dalam Pelarut n-heksana*”,Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI,Depok.
- [10] Puspasari,Iffa, (2004),” *Studi Pendahuluan Pemanfaatan Daging Buah Dillenia indica Sebagai Anti Bakteri Escherichia Coli*”,Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI,Depok.
- [11] Utami,Tania Surya,et.al., (2007), ” *Operating Condition Effects on High-Pressure Extraction to Antioxidant Activity of Dillenia indica Leaves Extract*”, Journal of Regional Symposium on Chemical Engineering, ISBN 978-979-16978-0-4.
- [12] Utami,Tania Surya,et.al.,(2007),” *Pengaruh Konsentrasi Larutan Ekstrak dan Waktu Ekstraksi terhadap Aktivitas Antioksidan Ekstrak Daun Sempur Air (Dillenia indica) dengan Ekstraksi Sonikasi dan Soxhlet*”, Jurnal Seminar Tjipto Utomo, ISSN : 1693 – 1750.
- [13] Wassil,K. Jan,(1955),”*Unit Operation*”, Chapman&Hall,London.
- [14] Yang,Dongmei,et. al.,(2007),” *Antioxidant Activities of Various Extracts of Lotus(Nelumbo nuficera Gaertn) Rhizome*”,Asia Pacific Journal Clinical Nutrition,16,hal. 158-163.

Proses Mikroenkapsulasi Minyak Nabati dengan Resin Urea-Formaldehid

Rochmadi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UGM
Jl. Grafika no.2, Bulaksumur, Yogyakarta

Agus Prasetya

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UGM
Jl. Grafika no.2, Bulaksumur, Yogyakarta

Wahyu Hasokowati

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UGM
Jl. Grafika no.2, Bulaksumur, Yogyakarta

Abstrak

Mikroenkapsulasi merupakan salah satu proses yang banyak digunakan di industri kimia. Penelitian ini mempelajari proses mikroenkapsulasi minyak nabati dengan resin urea-formaldehid. Resin urea-formaldehid dibuat dari reaksi urea dengan formaldehid 37% pada 70°C, pH 8, selama 1 jam. Proses mikroenkapsulasi dilakukan dengan mencampur minyak-larutan resin urea formaldehid pada suhu 50-70°C, menggunakan homogenizer. Setelah itu pH campuran dibuat menjadi asam (pH 2-5), dan campuran diaduk selama 3 jam. Pada akhir proses, campuran ditambah air dan es, kemudian padatan mikrokapsulnya dipisahkan dan dikeringkan. Kadar minyak dianalisis dan diameter mikrokapsul diukur dengan mikroskop digital.

Hasil penelitian menunjukkan, bahwa proses mikroenkapsulasi pada pH 2-3 menghasilkan mikrokapsul yang baik, sedangkan pada pH 4-5, sebagian minyak tidak terenkapsulasi, dan hasil mikrokapsulnya lebih sedikit. Pada suhu di atas 50°C, hasil mikrokapsulnya lebih sedikit, sementara jumlah mikropartikelnya semakin banyak. Semakin tinggi konsentrasi resin UF, hasil mikropartikel juga semakin banyak. Meningkatnya kecepatan putar homogenizer menurunkan diameter rata-rata mikrokapsul. Hasil mikrokapsul yang paling baik diperoleh pada suhu 50°C, pH 3 dan konsentrasi resin UF 0,294 g/mL. Hasil mikrokapsul dari beberapa kondisi proses yang telah dilakukan mempunyai diameter rata-rata berkisar antara 40 - 100 µm.

Kata Kunci : mikroenkapsulasi, resin urea-formaldehid

Abstract

Microencapsulation is commonly used in chemical industry. The purpose of this research is to study microencapsulation process of vegetable oil using urea-formaldehyde resin. This resin was prepared by reacting urea with 37% formaldehyde at 70°C, pH = 8, for 1 hour. Microencapsulation was carried out by emulsification of vegetable oil in resin solution using homogenizer at 50-70°C. The emulsion mixture was then adjusted its pH to 2-5, and was gently stirred for 3 hours. Finally, the mixture was cooled with aquadest and ice, its solid product was filtered and dried. Oil content of the product was determined, and microcapsule diameter was measured with digital microscope.

The results shows that good microcapsule is produced at pH 2 – 3, while some amount of oil is not encapsulated at pH 4-5. Less amount of microcapsule produced at temperature above 50°C, and more microparticles are produced. Higher UF resin concentration also produces more microparticles. The increase of homogenizer speed reduces microcapsule average diameter. Optimum condition of microcapsule formation is 50°C, pH 3 and UF resin concentration 0.294 g/mL. Average diameter of microcapsule produced is around 40 - 100 µm.

Keyword : microencapsulation, urea-formaldehyde resin

1. Pendahuluan

Enkapsulasi suatu bahan aktif dalam ukuran yang sangat kecil (berdiameter beberapa mikrometer) merupakan salah satu cara yang saat ini sudah banyak digunakan pada berbagai bidang, misalnya farmasi, kertas, tinta, *perfumery*, dan pertanian. Salah satu contoh penggunaan pada bidang pertanian adalah enkapsulasi pestisida yang bersifat *slow release*. Para pengguna pestisida umumnya menyemprotkan pestisida, yang kadang-kadang dalam dosis berlebihan. Dengan cara ini, konsentrasi pestisida hanya tinggi pada saat awal penyemprotan, setelah itu turun. Adanya hujan mempercepat penurunan konsentrasi pestisida. Dalam hal ini, *residual effect* pestisida menjadi jauh berkurang. Agar pestisida bekerja efektif, penyemprotan harus sering dilakukan. Tetapi penggunaan pestisida dengan cara ini menjadi boros. Selain itu, konsentrasi pestisida yang tinggi dapat mencemari lingkungan hidup. Dengan enkapsulasi pestisida dalam ukuran mikro, dimana dinding mikrokapsul berfungsi sebagai media pengatur keluarnya pestisida dari mikrokapsul, pelepasan pestisida ke luar (ke lingkungan) dapat dikontrol dengan baik (bersifat *slow release*), sehingga konsentrasi pestisida di lingkungan dapat dijaga tetap di bawah dosis yang diperbolehkan (*allowable doses*). Selain itu juga menghemat pemakaian pestisida.

Banyak proses pembuatan mikrokapsul yang sudah dikenal, tetapi umumnya masih bersifat *state of the art*. Proses pembuatan mikrokapsul sangat tergantung jenis bahan dan cara pembentukan kapsul itu sendiri. Penelitian ini bertujuan mempelajari proses pembentukan mikrokapsul, dengan dinding mikrokapsul dibuat dari resin urea-formaldehid. Proses mikroenkapsulasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah polimerisasi langsung di permukaan mikrokapsul (*interfacial polymerization*), atau *in situ polymerization*. Sebelum proses polimerisasi di permukaan dilakukan, minyak nabati diemulsikan dulu dalam larutan resin urea-formaldehid. Minyak nabati digunakan sebagai pelarut pestisida. Tulisan ini hanya menyajikan sebagian hasil penelitian proses mikroenkapsulasi minyak nabati dengan resin urea-formaldehid.

Mayya dkk. (2003) membuat mikrokapsul dari gelatin dan gum arab dengan adanya surfaktan, secara *complex coacervation*. Konsentrasi surfaktan cukup berpengaruh terhadap kualitas mikrokapsul dan hasil yang optimum. Deyrail dkk. (2004) membuat mikrokapsul dari polikarbonat (PC) yang berisi *dibutyltin dilaurate* (DBTDL) sebagai katalisator untuk *crosslinking* EVA – ester silane. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa reaksi

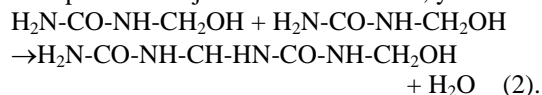
crosslinking dikontrol oleh kecepatan difusi DBTDL dari mikrokapsul. Sukhorukov dkk. (2005) membahas pembentukan dinding mikrokapsul dengan cara adsorpsi konsekutif dari polielektrolit pada partikel koloid. Radtchenko dkk. (2002) serta Antipov dan Sukhorukov (2004) juga meneliti pembentukan kapsul dengan polielektrolit yang diendapkan di permukaan koloid. Mikrokapsul dari polimer urea-formaldehid dibuat oleh Brown dkk. (2003), dimana mikrokapsulnya mengandung *dicyclopentadiene* (digunakan untuk reaksi dengan epoksi). Pengamatan mereka menunjukkan bahwa permukaan luar mikrokapsul relative kasar, dan dipengaruhi oleh pH reaksi. Penelitian serupa juga dilakukan oleh Yin dkk. (2007). Sifat termal mikrokapsul yang dibuat dari melamin-formaldehid diteliti oleh Salaün dan Vroman (2008). Penelitian mereka menunjukkan bahwa sifat termofisis mikrokapsul dipengaruhi oleh kondisi reaksi. Sun dan Zhang (2002) membandingkan kekuatan mekanik mikrokapsul dari melamine-formaldehid resin, urea-formaldehid resin dan gelatin-gum arab. Sudaryanto dkk. (2003) menggunakan prinsip pengendapan polilaktat untuk pembentukan mikrokapsul.

2. Teori Dasar <10 pt, bold>

Resin urea-formaldehid (UF) merupakan senyawa hasil reaksi antara gugus amina ($-NH_2$) dengan gugus formaldehid (CH_2O). Reaksinya terdiri dari dua langkah, yaitu reaksi adisi dan reaksi kondensasi. Reaksi adisi terjadi sebagai berikut.



$H_2N-CO-NH-CH_2OH$ (mono metilol urea) (1).
Gugus aldehid menarik satu atom H dari gugus $-NH_2$, menjadi gugus metilol. Urea mempunyai 4 atom H di gugus amina, maka dimungkinkan hasil reaksinya berbentuk monometilol sampai tetrametilol urea. Reaksi ini dapat terjadi dalam suasana asam atau basa. Reaksi kondensasi merupakan kelanjutan dari reaksi adisi, yaitu:



Gugus $-OH$ dari metilol bereaksi dengan $-H$ dari $-NH_2$ atau $-NH-$ urea dan menghasilkan H_2O . Reaksi ini berlangsung terus, sehingga membentuk rantai yang panjang, bahkan beberapa posisi menjadi rantai cabang. Reaksi ini yang membentuk polimer urea-formaldehid, dengan ikatan antar urea dihubungkan oleh gugus metilen ($-CH_2-$). Makin besar ukuran polimer atau panjang rantai yang terbentuk, polimer ini makin sukar larut dalam air. Adanya ikatan rantai cabang (*network*) karena reaksi *crosslink* membuat polimer yang terjadi semakin keras. Reaksi kondensasi ini dipengaruhi oleh

tingkat keasaman larutan. Pada kondisi asam (pH <7), kecepatan reaksi sebanding dengan konsentrasi ion hidrogen, tetapi pada kondisi basa, reaksi kondensasi berjalan lambat.

Dalam penelitian ini, resin urea-formaldehid (UF) yang digunakan masih berbentuk prepolimer, yaitu resin urea-formaldehid yang masih larut dalam air. Pembuatannya dilakukan pada kondisi basa, agar resinnya hanya mengandung metilol urea (hasil reaksi adisi), dengan sedikit mengandung polimer hasil reaksi kondensasi.

Pembuatan mikrokapsul dimulai dengan pembentukan emulsi minyak di dalam larutan resin UF. Dua cairan yang *immiscible* diaduk dengan kuat (menggunakan *homogenizer*), menghasilkan gelembung atau butiran minyak dalam air (fase terdispersi). Ukuran (diameter) butir tergantung dari kecepatan pengadukan (turbulensi cairan), dan sifat-sifat fisis kedua cairan (kekentalan, rapat massa), terutama tegangan antarmuka (*interfacial tension*). Semakin tinggi tingkat pengadukan, ukuran gelembung emulsi semakin kecil, karena energi turbulensi yang digunakan untuk memecah cairan fase terdispersi semakin besar. Secara prinsip, gaya yang timbul dari turbulensi diimbangi oleh (gaya) tegangan antar muka. Oleh karena itu, semakin kecil tegangan antar muka, ukuran gelembung juga semakin kecil. Beberapa proses pembentukan emulsi kadang-kadang ditambah *surfactant*, yang tujuannya untuk menurunkan tegangan antar muka. Pada proses pembentukan emulsi ini, suhu dan konsentrasi bahan (polimer) pada dasarnya berpengaruh terhadap sifat-sifat fisis campuran tersebut. Secara prinsip analisis dimensi, diameter emulsi (= diameter mikrokapsul) dapat didekati dengan persamaan (Zlokarnik, 2002):

$$D_{avg} \approx K \left(\frac{\mu}{(\rho D_h \sigma)^{0.5}} \right)^x \left(\frac{\rho N D_h^2}{\mu} \right)^y \quad (3),$$
$$= K(Oh)^x (Re)^y$$

dimana diameter rata-rata mikrokapsul D_{avg} dipengaruhi oleh bilangan Ohnesorge (Oh) dan bilangan Reynolds (Re). Nilai pangkat x dan y ditentukan secara eksperimen.

Dinding mikroemulsi dibentuk dari pengendapan bahan dinding (polimer), yang terjadi karena adsorpsi resin UF oleh gelembung/butir emulsi, kemudian reaksi polimerisasi di permukaan butir. Dalam hal ini, kecepatan pembentukan dinding dipengaruhi oleh kecepatan transfer massa bahan (resin UF) ke permukaan gelembung/butir dan kecepatan reaksi polimerisasi di permukaan. Variable yang berpengaruh terhadap reaksi ini adalah waktu reaksi, suhu reaksi, suasana larutan

(pH), konsentrasi bahan/reaktan, dan kecepatan pengadukan.

3. Metodologi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah urea, formaldehid dan minyak nabati. Urea yang digunakan dimurnikan dulu dengan rekristalisasi. Formaldehid yang digunakan adalah larutan 37% yang mengandung metanol sekitar 10%. Minyak nabati yang digunakan adalah minyak kelapa sawit untuk minyak goreng.

Resin UF dibuat dari urea sebanyak 24 gram dicampur dengan 45 mL formaldehid 37%, direaksikan di dalam labu leher tiga pada suhu 70°C. Larutan NaOH 2% digunakan untuk mengatur pH larutan menjadi sekitar 8. Reaksi dijalankan selama 1 jam. Setelah selesai, larutan hasil resin urea-formaldehid diencerkan dengan akuades sampai menjadi 100 mL, didinginkan dan disimpan pada suhu kamar.

Larutan resin urea-formaldehid (dengan konsentrasi tertentu) dicampur dengan minyak sawit pada perbandingan tertentu, lalu diaduk dengan *homogenizer* merek ULTRA TURRAX (diameter rotor 12 mm) pada kecepatan tertentu (12000-20000 rpm), selama 30 menit, dan suhu 50 – 70°C. Setelah itu, *homogenizer* diganti dengan pengaduk mekanik yang berbentuk helikal, pada kecepatan sekitar 100 rpm. Emulsi yang terbentuk ditambah larutan asam sitrat 10%, untuk menurunkan pH larutan (2-5), dengan tetap menjaga suhu reaksinya. Pada saat ini terjadi reaksi polimerisasi dan *crosslinking*. Reaksi dijalankan selama 3 jam. Setelah reaksi selesai, hasil suspensi mikrokapsul didinginkan dengan akuades dan es. Hasil padatan (mikrokapsul) dipisahkan dengan menyaring, lalu dikeringkan pada suhu rendah dengan eksikator hampa. Hasil mikrokapsul ditimbang, dan ditentukan kadar minyaknya. Sejumlah hasil mikrokapsul ditumbuk sampai halus, lalu ditambah dengan N-heksana untuk melarutkan minyaknya. Setelah itu, padatan sisa disaring dan dikeringkan pada suhu 100°C, lalu ditimbang. Selisih antara berat mikrokapsul awal dengan berat padatan sisa merupakan berat minyak di dalam mikrokapsul.

Preparat untuk mengukur diameter mikrokapsul dibuat dengan melapiskan pasta mikrokapsul ke permukaan gelas *slide* mikroskop. Dengan mikroskop optik yang dilengkapi kamera digital, preparat dilihat dan diambil gambarnya, dengan perbesaran 40-100x. Gambar mikrokapsul ini dilihat dengan software Image Pro Plus, dimana sekitar 100 butir mikrokapsul dapat diukur diameternya.

4. Hasil dan Pembahasan

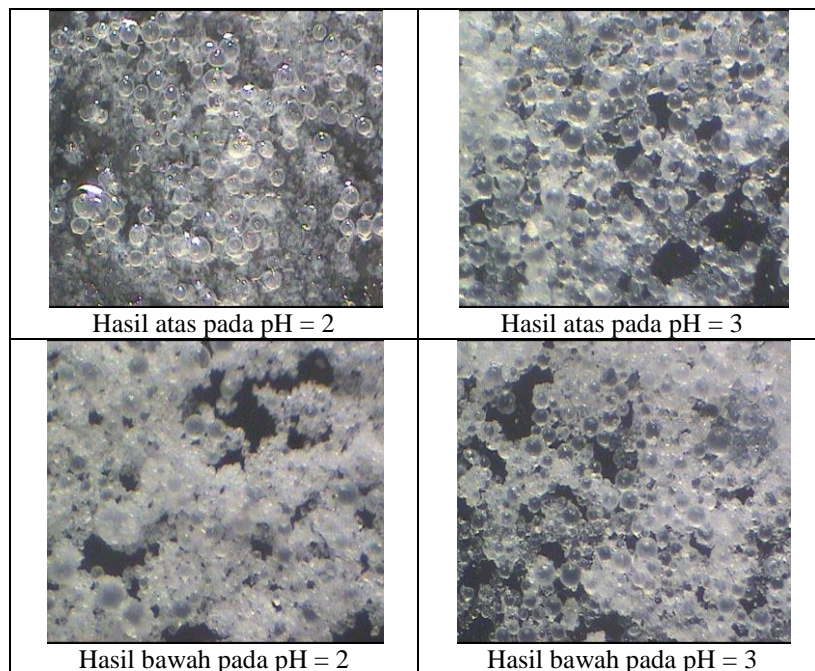
Saat hasil suspensi mikrokapsul didinginkan dengan akuades dingin dan es, umumnya timbul dua jenis lapisan suspensi padatan, yaitu lapisan atas (terapung di dekat permukaan) dan lapisan bawah (mengendap di dasar). Suspensi lapisan atas dinamakan hasil atas, merupakan mikrokapsul dengan rapat massa <math><1\text{g/cm}^3</math>. Suspensi lapisan bawah disebut dengan hasil bawah, yang rapat massanya >

Berdasarkan hasil pengamatan ini, mekanisme reaksi polimerisasi UF sesuai dengan yang dijelaskan di Teori Dasar di atas. Pada saat awal, larutan resin prepolimer UF masih larut dalam air, dan bersuasana basa ($\text{pH} > 7</math>). Pada saat minyak diemulsikan dalam larutan resin$

prepolimer UF, permukaan gelembung emulsi minyak menjerap resin UF. Segera setelah emulsi minyak dalam air terbentuk, suasana larutan diubah menjadi asam ($\text{pH} < 7</math>) dengan menambah asam sitrat. Seperti yang ditunjukkan oleh Persamaan reaksi (1) dan (2), reaksi kondensasi berjalan sangat cepat pada kondisi asam. Pada suasana asam ini, reaksi kondensasi UF terjadi serentak di larutan dan di permukaan gelembung emulsi minyak. Reaksi kondensasi UF di larutan menghasilkan mikropartikel, sedangkan resin UF yang ada di permukaan gelembung minyak menjadi kulit mikrokapsul yang relatif tipis. Sementara itu, selama proses reaksi kondensasi UF terjadi, sebagian resin UF dari larutan juga mendifusi dan terjerap di permukaan gelembung emulsi. Dengan penyederhanaan, kecepatan reaksi keseluruhan polimerisasi UF ($= R_p</math>) dapat dituliskan sebagai berikut.$$

$$R_p = k_r \cdot (C_{UF})^2 + k_c a (C_{UF} - C_{UF,s}) \quad (4),$$

dimana k_r adalah konstante kecepatan reaksi kondensasi di larutan, $k_c a$ adalah koefisien transfer massa, C_{UF} adalah konsentrasi resin prepolimer UF di larutan, dan $C_{UF,s}$ adalah konsentrasi resin prepolimer UF di permukaan mikrokapsul. Suku $k_r \cdot (C_{UF})^2$ juga menunjukkan kecepatan pembentukan mikropartikel polimer UF, dan $k_c a (C_{UF} - C_{UF,s})$ mewakili kecepatan pembentukan dinding mikrokapsul.



Gambar 1. Pengaruh pH pada hasil mikrokapsul atas dan bawah

Pengaruh pH

Pada eksperimen ini, pH larutan setelah emulsi terjadi divariasi antara 2 – 5. Percobaan dijalankan pada suhu 50°C, waktu homogenisasi 30 menit, dan proses mikroenkapsulasi 3 jam. Konsentrasi resin prepolimer UF sebesar 0.294 g/mL. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa semakin rendah pH larutan, hasil padatan mikropartikel semakin banyak. Gambar 1 menunjukkan, bahwa pada pH = 2, hasil bawah terlihat mengandung lebih banyak mikropartikel (warna putih) bila dibanding dengan hasil bawah pada pH = 3. Hal ini dapat dijelaskan dengan Persamaan (4), dimana semakin rendah pH, kecepatan reaksi pembentukan mikropartikel semakin besar, sehingga jumlah mikropartikel juga semakin banyak. Sebaliknya, pada pH = 4 dan 5, kecepatan reaksi kondensasi semakin lambat. Hasilnya berupa mikrokapsul yang lengket satu dengan yang lain, karena resin UF belum menjadi polimer UF yang keras atau belum menjadi mikropartikel. Karena hasil padatan pada pH = 4 dan 5 masih lengket, dan bentuk mikrokapsulnya tak beraturan, diameter mikrokapsulnya tidak diamati. Berdasarkan hasil ini, eksperimen selanjutnya dilakukan pada pH = 3.

Pengaruh suhu

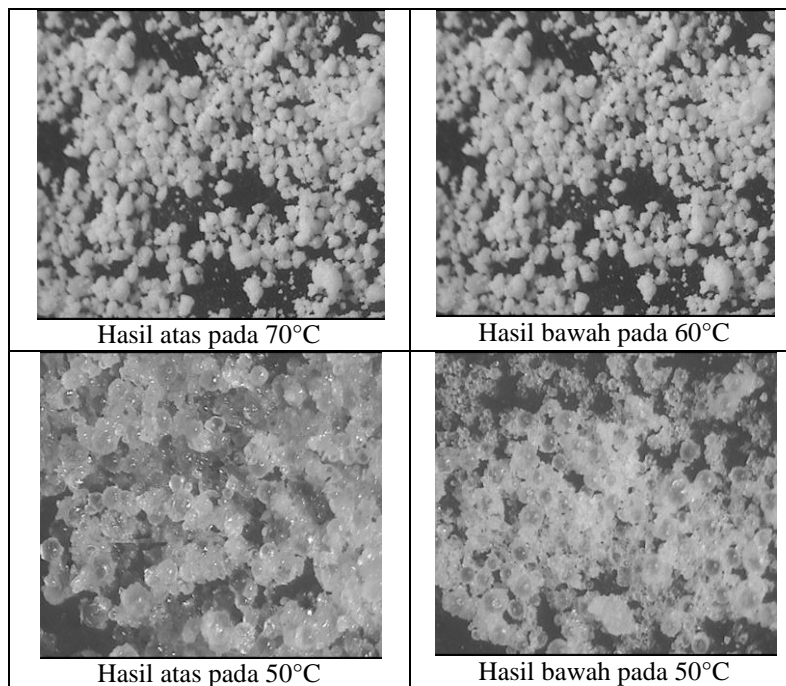
Percobaan dijalankan pada suhu 50° - 70°C, dengan waktu homogenisasi 30 menit, pH = 3, dan waktu proses mikroenkapsulasi 3 jam. Konsentrasi resin prepolimer UF sebesar 0.294 g/mL. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi, mikropartikel yang

terbentuk juga semakin banyak, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Hasil atas pada 70°C dan hasil bawah pada 60°C terlihat banyak mengandung mikropartikel, dan mikrokapsul tidak terlihat. Sementara itu, hasil atas dan bawah pada 50°C menunjukkan adanya mikrokapsul. Peristiwa ini dapat difahami dengan Persamaan (4) di atas.

Semakin tinggi suhu reaksi, semakin besar kecepatan reaksi $k_r \cdot (C_{UF})^2$, sehingga jumlah mikropartikel juga semakin banyak. Efisiensi minyak didefinisikan sebagai fraksi minyak yang menjadi mikrokapsul terhadap berat awal minyak. Persamaannya adalah:

$$Efisiensi\ minyak = \frac{berat\ minyak\ dalam\ mikrokapsul}{berat\ awal\ minyak} (100\%) \quad (5).$$

Tabel 1 menyajikan hasil pengamatan terhadap hasil atas dan bawah pada 50° - 70°C. Efisiensi minyak total terlihat menurun dengan naiknya suhu reaksi. Efisiensi total sebesar 76,62% pada 50°C dan turun menjadi 13,74% pada 70°C. Data ini mendukung penjelasan di atas, bahwa naiknya suhu reaksi akan memperbesar kecepatan pembentukan mikropartikel, sekaligus mengurangi pembentukan dinding mikrokapsul. Berdasarkan hasil ini, eksperimen selanjutnya dilakukan pada suhu 50°C.



Gambar 2. Kenampakan hasil padatan pada suhu 50° - 70°C

Tabel 1. Hasil atas dan bawah pada suhu 50° – 70°C

Suhu (°C)	Efisiensi minyak (%)			Kadar minyak (fraksi berat)		Bentuk partikel
	Hasil atas	Hasil bawah	Total	Hasil atas	Hasil bawah	
70	5,31	8,43	13,74	0,381	0,148	irregular
60	9,61	10,11	19,72	0,508	0,171	irregular
50	36,48	40,14	76,62	0,661	0,524	bola

Tabel 2. Pengaruh konsentrasi resin UF terhadap hasil atas dan bawah

Konsentrasi (g/mL)	Efisiensi minyak (%)			Kadar minyak (fraksi berat)		D _{avg} (µm)
	Hasil atas	Hasil bawah	Total	Hasil atas	Hasil bawah	
0,336	23,81	60,50	84,31	0,736	0,526	91,1
0,294	36,48	40,14	76,62	0,661	0,524	102,7
0,252	28,60	44,20	72,80	0,697	0,563	65,5
0,210	33,58	24,78	58,36	0,740	0,443	66,9

Pengaruh konsentrasi resin UF

Eksperimen dilakukan pada suhu 50°C, dengan waktu homogenisasi 30 menit, pH = 3, dan waktu proses mikroenkapsulasi 3 jam. Konsentrasi resin prepolimer UF divariasikan antara 0,21 – 0,336 g/mL. Jumlah larutan resin UF 150 mL, sedangkan perbandingan minyak/resin dibuat 0,953 mL minyak/(gram resin). Hasil pengamatan disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2 menunjukkan bahwa dengan turunnya konsentrasi resin UF, efisiensi minyak total juga turun. Demikian juga dengan efisiensi minyak untuk hasil bawah. Menurut Persamaan (4), kecepatan reaksi polimerisasi sebanding dengan konsentrasi resin UF (C_{UF}), sehingga kecepatan reaksi turun bila konsentrasi C_{UF} turun. Hal ini mengakibatkan berkurangnya hasil mikropartikel, dan berkurangnya hasil bawah. Diameter rata-rata hasil mikrokapsul (dalam hasil atas dan bawah) D_{avg} berkisar antara 65,5 µm – 102,7 µm. Diameter rata-rata ini cenderung turun dengan turunnya konsentrasi resin UF. Hal ini disebabkan oleh naiknya tegangan antar muka (*interfacial tension*) air-minyak, bila C_{UF} naik. Pengukuran tegangan muka larutan resin UF menunjukkan bahwa tegangan muka naik dengan naiknya konsentrasi resin UF. Dari data pengukuran rapat massa, viskositas dan tegangan muka larutan resin dan minyak, diameter rata-rata D_{avg} sebagai fungsi bilangan Ohnesorge Oh (pada kecepatan putar *homogenizer* tetap 15600 rpm) dapat dinyatakan sebagai berikut.

$$D_{avg} = 5,83 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\mu}{(\rho D_h \sigma)^{0,5}} \right)^{-3,48} \text{ atau}$$

$$D_{avg} = 5,83 \cdot 10^{-9} Oh^{-3,48} \quad (6).$$

Pengaruh kecepatan putar homogenizer

Eksperimen dilakukan pada suhu 50°C, dengan waktu homogenisasi 30 menit, pH = 3, waktu proses mikroenkapsulasi 3 jam, dan konsentrasi resin UF sebesar 0.294 g/mL. Kecepatan putar homogenizer ULTRA TURRAX divariasikan antara 12.000-20.800 rpm. Hasilnya disajikan pada Tabel 3 berikut.

Tabel 3. Diameter rata-rata mikrokapsul pada beberapa kecepatan putar homogenizer

Kecepatan putar (rpm)	D _{avg} (µm)
20800	43,69
17500	53,39
12160	57,4

Sesuai dengan teori, semakin tinggi kecepatan putar rotor *homogenizer*, energi yang diberikan ke cairan juga semakin besar (dalam bentuk turbulensi). Akibatnya gaya geser di antar muka air-minyak juga semakin besar, sehingga diameter mikrokapsul semakin kecil. Dengan konsentrasi resin UF tetap, pengaruh kecepatan putar terhadap diameter rata-rata mikrokapsul dapat dinyatakan dalam:

$$D_{avg} = 8164,8 \left(\frac{\rho N D_h^2}{\mu} \right)^{-0,46} \text{ atau}$$

$$D_{avg} = 8164,8 Re^{-0,46} \quad (7).$$

5. Kesimpulan

Proses mikroenkapsulasi pada pH 2-3 menghasilkan mikrokapsul yang baik, sedangkan pada pH 4-5, sebagian minyak tidak terenkapsulasi, dan hasil mikrokapsulnya lebih sedikit. Pada suhu di atas 50°C, hasil mikrokapsulnya lebih sedikit, jumlah mikropartikel semakin banyak dan sebagian

minyak tidak menjadi mikrokapsul. Semakin tinggi konsentrasi resin UF, hasil mikropartikel juga semakin banyak. Naiknya kecepatan putar homogenizer menurunkan diameter rata-rata mikrokapsul. Hasil mikrokapsul yang paling baik diperoleh pada suhu 50°C, pH 3 dan konsentrasi resin UF 0,294 g/mL. Diameter rata-rata hasil mikrokapsul berkisar antara 40 - 100 µm. Secara prinsip, diameter rata-rata sebanding dengan: $D_{avg} \sim Oh^{-3,48} Re^{-0,46}$.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih ditujukan kepada Universitas Gadjah Mada, atas pemberian dana Penelitian Fundamental ini, serta Jurusan Teknik Kimia UGM atas fasilitas laboratoriumnya.

Daftar Simbol

C_{UF}	: konsentrasi resin UF di larutan
$C_{UF,s}$: konsentrasi resin UF di permukaan mikrokapsul
D_{avg}	: diameter rata-rata mikrokapsul
D_h	: diameter rotor homogenizer
K	: konstante
$k_c a$: koefisien perpindahan massa resin dari larutan ke permukaan mikrokapsul
k_r	: konstante kecepatan reaksi polimerisasi UF
N	: kecepatan putar homogenizer
Oh	: bilangan Ohnesorge
Re	: bilangan Reynold
R_p	: kecepatan reaksi UF keseluruhan
μ	: viskositas larutan resin UF
ρ	: rapat massa larutan resin UF
σ	: tegangan antar muka minyak-larutan resin

Daftar Pustaka

- [1] Antipov, A.A., dan Sukhorukov, G.B., (2004), "Polyelectrolyte multilayer capsules as vehicles with tunable permeability", *Adv Col Interface Sci*, 111, hal.49–61.
- [2] Brown, E.N., Kessler, M.R., Sottos, N.R., dan White, S.R., (2003), "In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of Dicyclopentadiene", *J Microencapsul*, 6, hal.719-730.
- [3] Deyrail, Y., Zydowicz, N., dan Cassagnau, P., (2004), "Polymer crosslinking controlled by release of catalyst encapsulated in polycarbonate micro-spheres", *Polymer*, 45, hal.6123–6131.
- [4] Mayya, K.S., Bhattacharyya, A., dan Argillier, J.F., (2003), "Micro-encapsulation by complex coacervation: influence of surfactant", *Polym Int*, 52, hal.644–647.
- [5] Radtchenko, I.L., Sukhorukov, G.B., dan Möhwald, H., (2002), "Incorporation of macromolecules into polyelectrolyte micro and nanocapsules via surface controlled precipitation on colloidal particles", *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp*, 202, hal.127–133.
- [6] Salaün, F., dan Vroman, I., (2008), "Influence of core materials on thermal properties of melamine-formaldehyde microcapsules", *Eur Polym J*, 44, hal.849–860.
- [7] Sudaryanto, Sudirman, Karo Karo, A., Gunawan, I., Tri Darwinto dan Wahyudianingsih, (2003), "Pembuatan microsphere berbasis polimer biodegradable polilaktat", *Prosiding Simposium Nasional Polimer IV*, Jakarta, hal.181-187.
- [8] Sukhorukov, G., Fery, A., dan Möhwald, H., (2005), "Intelligent micro- and nanocapsules", *Prog. Polym. Sci.*, 30, hal.885–897.
- [9] Sun, G., dan Zhang, Z., (2002), "Mechanical strength of microcapsules made of different wall materials", *Int J Pharm*, 242, hal.307–311.
- [10] Yang, C.C. dan Pan, I.H., (1996), "Preparation of Pesticide Microcapsule", *US Patent No. 5,576,008*.
- [11] Yin, T., Rong, M.Z., Zhang, M.Q., dan Yang, G.C., (2007), "Self-healing epoxy composites – Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent", *Composites Science and Technology*, 67, hal.201–212.
- [12] Zlokarnik, M., (2002), "Dimensional Analysis and Scale-Up in Theory and Industrial Application", in M. Levin (Ed.). *Pharmaceutical Process Scale-Up*, Marcel Dekker, New York, hal. 34-39.

SINTESIS DAN KARAKTERISASI FOTOKATALIS TiO_2 NANOTUBES DENGAN METODE KOMBINASI HYDROTHERMAL DAN SONIKASI

Indar Kustiningsih^{1,2,*}, Slamet², Dickson Mulia², Widodo Wahyu Purwanto²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Cilegon

²Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok

Abstrak

Salah satu bentuk nanostruktur fotokatalis TiO_2 yang sedang dikembangkan dewasa ini adalah bentuk nanotubes. Hal ini disebabkan dengan bentuk nanotubes dapat meningkatkan luas permukaan spesifik fotokatalis TiO_2 . Salah satu metode sintesis yang biasa digunakan adalah hidrothermal, akan tetapi metode ini memerlukan waktu yang lama untuk menghasilkan TiO_2 nanotubes. Pada penelitian ini telah berhasil diperoleh fotokatalis TiO_2 berbentuk nanotubes dengan metode kombinasi sonikasi dan hidrothermal dengan waktu yang relatif singkat. Prekursor yang digunakan adalah TiO_2 Degussa P25. Untuk meningkatkan kristalinitas TiO_2 nanotubes dilakukan *heat post treatment*. Karakterisasi terhadap hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan analisa SEM, BET dan XRD. Hasil Karakterisasi SEM terlihat TiO_2 hasil proses sonikasi hidrothermal mempunyai morfologi nanotubes dengan luas permukaan BET sebesar $238,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Analisa XRD menunjukkan terbentuknya fasa kristal anatase dengan ukuran kristal 7-13nm. Selain itu telah dilakukan pengujian terhadap pengaruh pengadukan selama proses dan juga pengaruh pencucian dengan asam terhadap pembentukan TiO_2 nanotubes

Kata Kunci: Fotokatalisis, TiO_2 , nanotubes

Abstract

Nanotubes is one form of nano TiO_2 photocatalyst structures that are being developed. This is due to the form of nanotubes can increase the specific surface area of photocatalyst. One of the synthesis methods that commonly used is hydrothermal, but this method requires a long time to produce TiO_2 nanotubes. In this study has successfully acquired the shape of the photocatalyst TiO_2 nanotubes by using a combination of sonochemical and hydrothermal method with a relatively short time. Synthesis have been conducted from commercially available TiO_2 powder Degussa P25. Post heat treatment performed after the hydrothermal process to improve the crystallinity catalyst. All prepared photocatalysts were characterized with SEM, N_2 adsorption measurement (BET), and XRD respectively. SEM images showed nanotubes morphology as a result from hydrothermal treatment with high 4BET surface area ($S_{\text{BET}} = 238.6 \text{ m}^2/\text{g}$). XRD measurements showed existence of anatase crystallite phase, which crystal sizes were 7 – 13 nm. The influence of mixing during hydrothermal process has also been discussed, including acid-washing treatment.

Key words : Photocatalysis, TiO_2 , nanotubes

1. Pendahuluan

Fotokatalisis telah diaplikasikan kedalam berbagai bidang seperti pengolahan air/udara, penghilang bau, *water splitting* dan konversi energi matahari ke energi listrik dan lain lain. (Fujishima dkk, 1972; Asahi dkk, 2001; Yuan and Su, 2004, Fujishima dkk, 2007; Radecka dkk, 2008). Sampai saat ini beberapa fotokatalis telah dikembangkan, khususnya TiO_2 yang merupakan fotokatalis yang memiliki beberapa keunggulan, antara lain memiliki kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga yang relatif rendah.

Disamping itu, anatase TiO_2 juga memiliki letak posisi tertentu dari pita konduksi dan pita valensi agar dapat terjadi reaksi *water-splitting* (Radecka dkk, 2008)

Berbagai bentuk nanostruktur TiO_2 telah dikembangkan akhir-akhir ini, diantaranya *nanotubes*, *nanowires* dan *nanorods*. Diantara beberapa struktur tersebut, TiO_2 *nanotubes* memiliki beberapa keunggulan, diantaranya memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar dan bentuknya yang menyerupai tabung dapat memiliki keuntungan tersendiri untuk tempat terjadinya reaksi (Wang dkk, 2008)

Beberapa metode yang telah digunakan untuk mensintesis TiO₂ *nanotubes* adalah elektrokimia, template dan dengan metode hidrotermal. Metode hidrotermal merupakan metode yang paling umum digunakan, karena metode ini memiliki beberapa keunggulan diantaranya (1) pengerjaannya sederhana, (2) dapat dibuat dalam bentuk serbuk, dan (3) dapat dilakukan berbagai modifikasi dalam proses untuk mencapai karakteristik *nanotubes* yang diinginkan (Ou and Lu, 2007) Akan tetapi metode ini memiliki kelemahan salah satunya adalah memerlukan waktu yang cukup lama dalam proses hidrotermal. Untuk itu dalam penelitian ini telah dilakukan penggabungan metode sonikasi dan hidrotermal dalam pembentukan TiO₂ *nanotubes*. Selain itu telah dipelajari beberapa aspek yang mempengaruhi proses hidrotermal diantaranya pengadukan dan pencucian asam terhadap morfologi *nanotubes* yang dihasilkan.

2. Teori Dasar

Kinerja fotokatalis berbasis TiO₂ yang dimodifikasi sangat dipengaruhi oleh ukuran dari struktur TiO₂ terutama dalam skala nano. Sebagai katalis yang sangat menjanjikan, perkembangan TiO₂ dalam skala nano, telah mengalami beragam perkembangan dalam metode sintesisnya. Beberapa bentuk nanopartikel yang sedang dikembangkan untuk fotokatalis TiO₂ adalah bentuk *nanorods* (Yinhua dkk, 2007), *nanowires* (Jaturong dkk, 2008) dan *nanotubes* (Ou dan Lu, 2007)

Dari keempat bentuk fotokatalis skala nano yang disebutkan di atas, *nanotubes* merupakan yang paling menarik perhatian. Istilah bentuk-bentuk, seperti *nanotubes* atau *nanofiber*, mulai populer sejak ditemukannya nanokarbon. Dari semua bentuk nanokarbon yang dihasilkan, karbon *nanotubes* adalah nanokarbon yang paling banyak dikaji dan dikembangkan karena strukturnya dan sifat fisiknya yang unik, serta mempunyai nilai tambah yang tinggi karena dapat digunakan sebagai penyimpan hidrogen, *nanoscale transistor*, *flat-panel display*, superkapasitor, *nanoprobes* dan sensor (Daenan, dkk, 2003) dan katalis (Zhang dkk, 2003) *Nanotube* berbasis titania, atau seringkali disebut titania *nanotube* (TNT) dengan keunggulan (1) luas permukaan spesifik yang tinggi, (2) kemampuan menukar ion, dan (3) kemampuan fotokatalisis menjadikannya diperhitungkan untuk banyak aplikasi (Ou dan Lu, 2007). Pengaturan bentuk menjadi *nanotube*, dalam preparasinya, jauh lebih sulit untuk dilakukan daripada pengaturan ukuran nanometer yang relatif lebih mudah untuk dilakukan (Yuan dan Su, 2004)

Dalam pembentukan titania *nanotubes* dengan menggunakan hidrotermal, urutan metode

yang dilakukan hampir sama dengan metode pertama kali dilakukan oleh Kasuga (1999) yaitu seperti berikut:

1. Memasukkan prekursor berupa TiO₂ serbuk ke dalam larutan NaOH.
2. Larutan tersebut dimasukkan dalam *autoclave* kemudian dilakukan proses hidrotermal pada suhu konstan berkisar antara 110°C - 140°C selama 24 jam.
3. Katalis yang dihasilkan kemudian dipisahkan dengan sentrifugasi, dan dilakukan pencucian dengan HCl dan air
4. Setelah itu dilakukan pengeringan sampai diperoleh hasil akhir berupa serbuk.

Sonikasi merupakan aplikasi dari penggunaan energi *sound* untuk mengaduk partikel dalam sampel dengan berbagai tujuan. Sonikasi dapat digunakan untuk mempercepat pelarutan dengan memecah reaksi intermolekular.

Ultrasound digunakan secara luas pada material dengan struktur nano. Efek secara kimia dari *ultrasound* tidak datang dari interaksi molekul secara langsung. Kekuatan dari gelombang ultrasonik memberikan pengaruh terhadap reaktivitas kimia melalui peristiwa yang disebut kavitasi. Kavitasi terjadi karena adanya pemberian gelombang ultrasonikasi dengan intensitas tinggi ke dalam cairan. Gelombang ditransmisikan melalui cairan yang terdiri atas siklus kompresi dan rarefaksi yang terjadi secara bergantian (Srivastava, 2002)

Pada peristiwa yang disebut dengan kavitasi, terbentuk *microbubbles* selama siklus rarefaksi dari gelombang akustik yang berlangsung bersamaan dengan siklus kompresi dari gelombang. Selama berlangsungnya siklus kompresi, bagian dalam dari gelembung, terpanaskan hingga mencapai 5000 K dan pecahnya gelembung kavitasi menghasilkan gelombang dengan energi yang sangat tinggi yang memiliki tekanan hingga mencapai ribuan atmosfer. Konsekuensi dari temperatur yang sangat tinggi adalah pengaruhnya terhadap reaksi kimia. Tekanan yang tinggi menyebabkan peningkatan sejumlah *molecular collisions* yang turut menyebabkan peningkatan pergerakan molekul dan menurunkan volume secara keseluruhan, sehingga reaktivitas kimia meningkat.

Kavitasi dapat terbentuk karena beberapa faktor di bawah ini :

1. *Tensile strength* memegang peranan penting dalam pembentukan gelembung kavitasi.
2. Ketika tekanan negatif mencapai *tensile strength* dari cairan, maka kavitasi terbentuk.
3. Adanya proses nukleasi : Tanpa adanya titik lemah, gelombang ultrasonik tidak dapat membentuk gelembung kavitasi.

4. Adanya gas terlarut seringkali membantu terbentuknya gelembung kavitasi karena dapat melemahkan *tensile strength*.
5. Seluruh pelarut dapat membentuk gelembung kavitasi (tidak hanya air).

Sonikasi merupakan metode yang telah diaplikasikan untuk mensintesis berbagai material TiO₂ dalam struktur nano oleh berbagai grup peneliti. Perkembangan penelitian tentang ini sangat cepat didasarkan atas efek reaksi kimianya yang unik (Yang dkk 2003) Yu *et al* (2006) mengaplikasikan metode sonikasi dalam sintesis TiO₂ nanopartikel yang memiliki keaktifan tinggi dalam fasa anatase dan brookite dengan menggunakan hidrolisis dari Titanium tetraisopropoxide dalam air murni dengan perbandingan 1:1 di bawah radiasi ultrasonikasi.

3. Metode Penelitian

TiO₂ nanotubes dihasilkan melalui proses kombinasi sonikasi dan hidrothermal dengan diikuti pencucian menggunakan asam dan kemudian dilanjutkan dengan *heat treatment*. Prosedur yang digunakan adalah sebagai berikut, 2 gram TiO₂ P-25 Degussa dicampur dengan larutan 100 ml NaOH 10M, kemudian disonikasi didalam ultrasonicator bath type selama 15 menit. Kemudian dimasukkan ke dalam autoclave pada suhu 130°C selama 12 sampai dengan 24 jam. *Slurry* yang dihasilkan kemudian dicuci dengan larutan HCl 0.2N volume secukupnya hingga pH berkisar di angka 2. Pencucian kemudian dilanjutkan dengan air *demineralized* hingga nilai pH mencapai angka 6 - 7. Katalis hasil pencucian kemudian dikeringkan di dalam *atmospheric furnace* pada suhu 150°C hingga tidak ada lagi uap air yang keluar melalui *vent*. Setelah kering, sampel kemudian dihaluskan menjadi serbuk TiO₂ nanotubes.

Karakterisasi fasa yang dihasilkan menggunakan X-ray diffraction (XRD) Philips PW 1710 Diffractometer Ni-filtered Cu K α radiation ($\lambda = 0.154056$) yang beroperasi pada 40 kV dan 30 mA. Jarak *scanning* 2θ pada 5° - 60° dengan *step size* 0.01° dan *time per step* 1.0 detik. Karakterisasi morfologi menggunakan SEM JEOL JSM-6390A yang dilengkapi dengan *electron dispersive X-Ray* (EDS). Untuk mengukur luas permukaan spesifik BET menggunakan Quantachrome Autosorb-6, untuk mendapatkan luas permukaan spesifik BET (S_{BET}), yang ditentukan dengan metode *multipoint* BET menggunakan data absorpsi N₂ pada tekanan relatif (P/P_0) dari 0,05 – 0,3 sebanyak 7 titik.

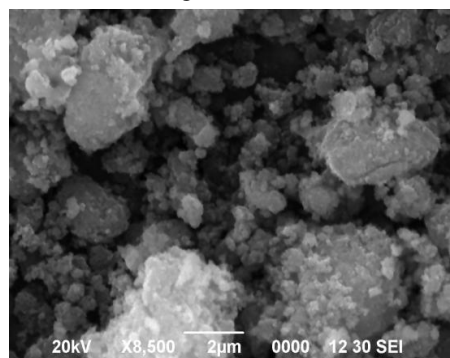
3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Pengaruh Pengadukan terhadap pembentukan TiO₂ Nanotubes

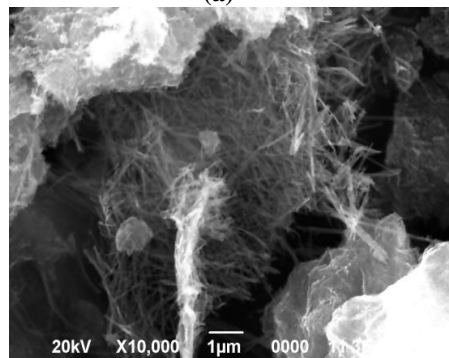
Pada penelitian ini dilakukan proses hidrothermal dengan suhu 130 °C selama 24 jam.

Perlakuan ini terbagi menjadi dua yaitu proses hidrothermal tanpa pengadukan dan proses hidrothermal dengan pengadukan di dalam *autoclave* selama proses tersebut berlangsung, kemudian katalis yang dihasilkan dicuci dengan menggunakan larutan HCl 0,2 M dan dilanjutkan dengan pencucian menggunakan air *demineralisasi*. Hasil dari perlakuan ini dianalisa dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) yang ditampilkan dalam Gambar 1.

Gambar 1(a) menunjukkan hasil sintesis TiO₂ dengan bentuk granular di seluruh bagian yang dianalisa sedangkan Gambar 1(b) menunjukkan TiO₂ dengan bentuk serabut yang diyakini sebagai bentuk *nanotubes* walaupun belum seragam dan masih terdapat agregat – agregat. Hasil di atas menunjukkan bahwa pengadukan memegang peranan yang penting dalam proses hidrothermal karena pencampuran antara serbuk prekursor TiO₂ Degussa P-25 dengan NaOH pada awal proses cenderung mudah mengendap dan kemudian mengeras. Apabila terjadi pengendapan di dasar *autoclave*, maka reaksi antara TiO₂ dengan NaOH membentuk *nanosheets* sulit terjadi sehingga hasil akhir tetap dalam bentuk granular. Reaksi pembentukan nanosheet memegang peranan penting dalam pembentukan morfologi *nanotubes* dari TiO₂.



(a)



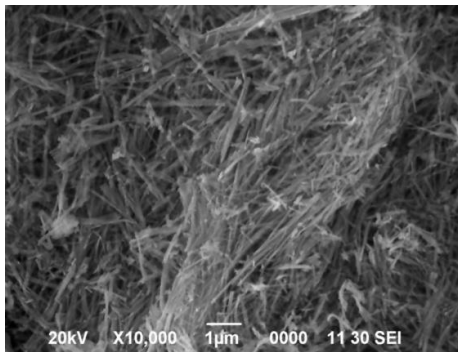
(b)

Gambar 1. Hasil SEM Proses Hidrothermal 24 jam dengan suhu 130°C (a) Tanpa Pengadukan (b) Tanpa pengadukan

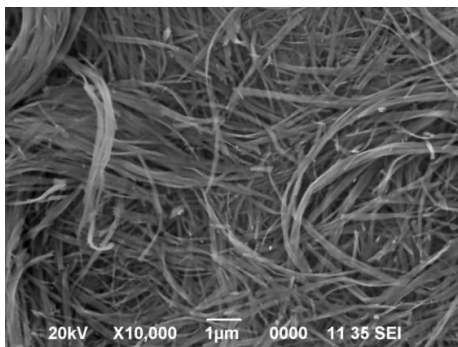
Dengan adanya pengadukan selama proses hidrotermal, pembentukan *nanotubes* menjadi lebih efektif karena reaksi antara TiO_2 dan NaOH membentuk *sheets* dapat berlangsung dengan baik karena TiO_2 dan NaOH akan terus bercampur sehingga terdispersi lebih merata. Kemudian dengan adanya panas dan tekanan dari *autoclave* akan menyebabkan *nanosheets* menggulung menghasilkan bentuk *nanotubes*.

Pengaruh sonikasi

Pada tahap ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh proses sonikasi pada proses hidrotermal terhadap pembentukan nanotubes. Proses sonikasi dilakukan selama 15 menit kemudian dilanjutkan hidrotermal selama 12 jam dengan temperatur 130°C di dalam *autoclave* yang dilanjutkan dengan pencucian menggunakan HCl 0,2 N dan air sampai netral. Hasil sintesis dikeringkan pada temperatur 150°C . TiO_2 *nanotubes* yang dihasilkan dianalisa dengan menggunakan SEM. Hasil analisa dapat dilihat pada Gambar 2.



(a)



(b)

Gambar 2. Hasil SEM Proses hidrotermal 130°C ; 24 jam : (a) Tanpa sonikasi (b) dengan Sonikasi

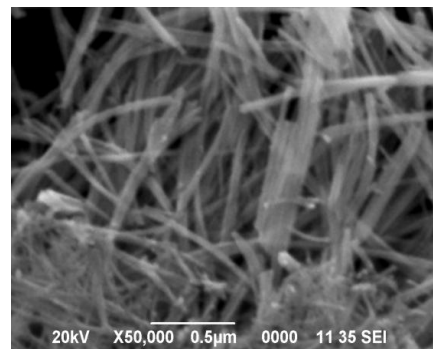
Katalis yang disintesis dengan menggunakan proses hidrotermal tanpa sonikasi mempunyai morfologi *nanotubes* dengan ukuran yang pendek dan tipis sedangkan dengan sonikasi selama 15 menit diperoleh morfologi *nanotubes* yang lebih tebal dengan ukuran yang jauh lebih panjang.

Proses sonikasi sebelum hidrotermal memberikan pengaruh terhadap partikel TiO_2 dalam suspensi berupa dispersi hingga tingkat molekular. Dispersi hingga tingkat molekular, memecahkan agregat-agregat yang sehingga tidak ada partikel yang mengendap.

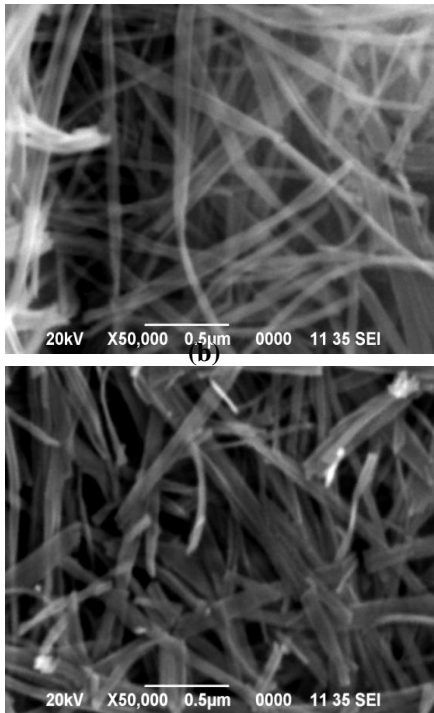
Pengaruh selanjutnya yang diberikan adalah pemutusan ikatan kimia TiO_2 di dalam suspensi akibat paparan gelombang ultrasonik yang mengakibatkan reaksi pembentukan *nanosheets* lebih mudah terjadi. Reaksi pembentukan *nanosheets* dapat terjadi apabila ikatan kimia TiO_2 telah terputus kemudian bereaksi dengan NaOH . Maka dengan putusnya ikatan kimia Ti-O-Ti dari TiO_2 menjadi Ti-O dan Ti sebelum proses hidrotermal (pada proses sonikasi), akan menyediakan Ti-O dan Ti yang jauh lebih banyak untuk bereaksi dengan NaOH membentuk *nanosheets*. Kemudian dengan dilanjutkan proses hidrotermal yang dilengkapi pengadukan reaksi pembentukan *nanotubes* akan terjadi.

Melihat hasil sintesis tanpa sonikasi, jumlah *nanotubes* yang dihasilkan jauh lebih sedikit dan memiliki ukuran yang lebih pendek karena tanpa sonikasi pemutusan ikatan TiO_2 baru akan berlangsung setelah adanya tekanan dan suhu tinggi di dalam *autoclave*. Sehingga dengan durasi proses hidrotermal yang sama yaitu 24 jam, proses sonikasi sebelum hidrotermal selama 15 menit dapat meningkatkan jumlah dan kualitas *nanotubes* yang dihasilkan.

Pengaruh sonikasi terhadap waktu pembentukan TiO_2 nanotubes dilakukan dengan memvariasikan waktu hidrotermal, yaitu 6, 12 dan 24 jam. Proses sonikasi dilakukan selama 15 menit. Hasil analisa SEM dapat dilihat pada Gambar 3.



(a)

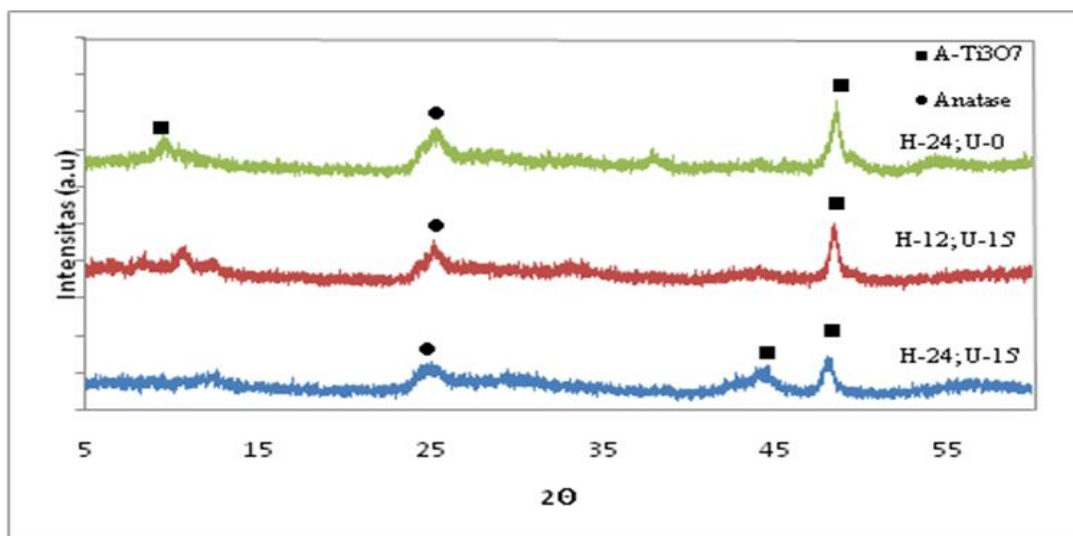


(c)
Gambar 3. Hasil SEM kombinasi sonikasi dan hidrotermal 130°C (a) Waktu hidrotermal 6 jam (b) Waktu hidrotermal 12 jam, (c) Waktu hidrotermal 24 jam

Dengan demikian, peningkatan kecepatan pembentukan morfologi nanotubes (kemudahan bereraksi) dipengaruhi oleh dispersi partikel TiO₂ yang jauh lebih merata, pemutusan ikatan kimia TiO₂ oleh energi yang dihasilkan dari pecahnya gelembung kavitas akibat paparan gelombang ultrasonik dan ditambah dengan lamanya waktu proses hidrotermal sebagai proses utama terjadinya reaksi antara TiO₂ dan NaOH membentuk nanosheets hingga akhirnya menjadi nanotubes.

Namun muncul kekhawatiran bahwa dengan kombinasi ini, apabila digunakan durasi yang panjang (24 jam), nanotubes yang dihasilkan akan berubah menjadi nanowires seperti yang dihasilkan oleh Jitputti et al (2008). Oleh karena itu, untuk menjaga katalis yang dihasilkan tetap dalam struktur tubular, pada sintesis selanjutnya digunakan proses sonikasi 15 menit dengan pemotongan waktu hidrotermal menjadi 12 jam sebagai perbaikan dari variasi pengadukan.

Untuk mengetahui mekanisme pembentukan TiO₂ nanotubes serta menyelidiki pengaruh sonikasi terhadap fasa kristal dari senyawa pembentuk nanotubes yang dihasilkan maka dilakukan analisa pola difraksi dari katalis tanpa sonikasi dan dengan sonikasi berdasarkan hasil XRD yang ditampilkan dalam Gambar 4.



Gambar 4. Hasil karakterisasi XRD katalis yang disintesis tanpa dan dengan kombinasi Sonikasi

Gambar 4. menunjukkan perbandingan hasil XRD berupa pola difraksi dari katalis yang telah disintesis. Katalis yang dibandingkan adalah TiO₂ nanotubes yang disintesis dengan proses hidrotermal tanpa sonikasi yang diberi kode H - 24; U - 0 sedangkan yang lainnya adalah katalis TiO₂ nanotubes yang disintesis menggunakan kombinasi

sonikasi - hidrotermal dengan waktu hidrotermal yang berbeda. Keduanya diberi kode H - 24; U - 15 dan H - 12; U - 15 yang menandakan waktu hidrotermal 24 dan 12 jam dengan waktu sonikasi 15 menit.

Ketiga pola difraksi di atas, menunjukkan adanya campuran antara fasa *lepidocrite*

orthorombik dalam bentuk A-Ti₃O₇ (9,8 ° dan 48,4 °; A dapat berupa Na atau H) dengan fasa anatase (25,3 °) (Jiang dkk, 2006). Fasa *lepidocrnite orthorombik* yang berbentuk A-Ti₃O₇ dicurigai dapat berupa senyawa Na₂Ti₃O₇, H₂Ti₃O₇ maupun Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ (Kasuga, 2006, Qamar dkk, 2008, Tsai dkk, 2006). Ketiga senyawa tersebut telah lama disepakati merupakan senyawa berlapis (*layered*) pembentuk *nanotubes*. Hasil XRD di atas menunjukkan bahwa senyawa pembentuk *nanotubes* yang dihasilkan adalah Na₂Ti₃O₇ dan Na_xH_{2-x}Ti₃O₇. Mekanisme pembentukan *nanotubes* dimulai dengan pembentukan *tritanate sheets* dari reaksi antara TiO₂ dengan NaOH. *Nanosheets* tersebut tumbuh dengan kecenderungan menggulung yang dipengaruhi oleh adanya tekanan dan temperatur di dalam *autoclave* yang pada akhirnya membentuk *nanotubes*.

Tabel 1. Ukuran kristal fotokatalis

Perlakuan	Ukuran kristal (nm)
Tanpa sonikasi; Hidrotermal 24 jam	7
Sonikasi 15'; Hidrotermal 24 jam	9
Sonikasi 15'; Hidrotermal 12 jam	9

Kemudian pola difraksi katalis yang dihasilkan dari kombinasi sonikasi -hidrotermal tidak jauh berbeda dengan katalis yang dihasilkan dengan hidrotermal tanpa sonikasi yaitu berupa campuran antara fasa anatase dan A-Ti₃O₇. Intensitas anatase yang hadir masih sangat kecil sehingga dapat dipastikan bahwa fotokatalis ini kurang aktif apabila digunakan dalam proses fotokatalisis. Walaupun durasi proses hidrotermal semakin panjang, namun *peak* A-Ti₃O₇ tetap ada pada pola difraksi TiO₂ *nanotubes* hasil kombinasi untuk waktu 12 maupun 24 jam yang berada pada 2θ = 9.8° (Gambar 4.6 : H-12; U-15' dan H-24; U-15') yang kemudian menghilang namun muncul kembali pada 2θ = 44.06°. Sonikasi yang diberikan tidak mengubah fasa kristal dari senyawa pembentuk *nanotubes* karena sonikasi hanya meningkatkan dispersi partikel dan memberikan energi untuk reaksi sehingga kecepatan reaksi antara TiO₂ dan NaOH meningkat dan tidak mengubah senyawa pembentuk TiO₂ *nanotubes*.

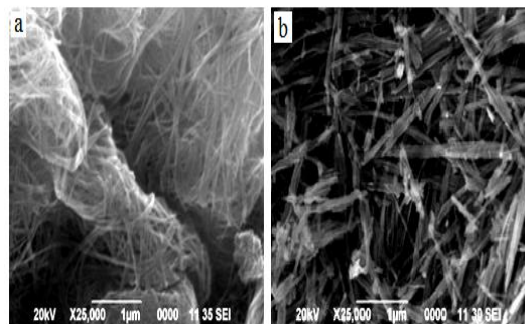
Dengan menggunakan persamaan Scherrer, ukuran kristal dari katalis yang dihasilkan dapat dihitung dan ditampilkan dalam Tabel 1.

Pengaruh pencucian asam

Pada dasarnya, pencucian asam dilakukan dengan tujuan untuk melakukan proses pertukaran ion kepada *nanotubes* yang baru terbentuk (*as-*

synthesized nanotubes), agar ion Na⁺ dapat dihilangkan dari *nanotubes* tersebut. Ion Na⁺ berasal dari larutan NaOH yang digunakan selama proses hidrotermal. Dengan pencucian menggunakan asam HCl, maka diharapkan ion Na⁺ dapat berikatan dengan ion Cl⁻ dari asam HCl membentuk NaCl, yang kemudian dapat dicuci dengan air, sehingga tidak lagi terdapat kandungan sodium pada katalis. Posisi daripada ion Na⁺ ditukar dengan proton H⁺. Kandungan sodium sendiri telah diketahui dapat menjadi racun bagi katalis, karena Na merupakan elemen logam yang dapat menghambat reaksi katalitik.

Dari Gambar 5 dapat dilihat hasil SEM untuk katalis tanpa pencucian asam dan katalis dengan pencucian asam. Pada katalis tanpa pencucian asam (a), dapat terlihat serabut-serabut yang walaupun sudah dalam bentuk *nanotubes*, namun belum terpisah satu sama lain, dan masih cenderung berupa lembaran-lembaran (*sheets*) yang berlapis-lapis (*layered*), sehingga *nanotubes* yang terbentuk terlihat masih melekat satu sama lain dan belum sempurna. Hal ini disebabkan oleh adanya elemen Na yang terletak di antar-lapisan (*interlayer*) yang dicurigai menyebabkan masih banyaknya *tubes* dalam *sheets* yang belum terpisah satu sama lain (Jitputti, 2008)



Gambar 5. Hasil SEM: (a) katalis tanpa pencucian asam, (b) katalis dengan pencucian asam (hidrotermal 24 jam, T = 130°C).

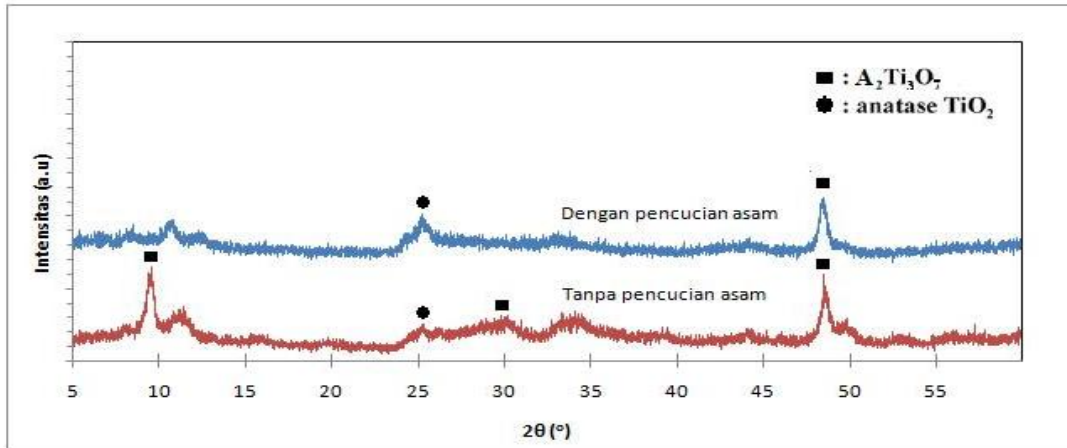
Sedangkan pada katalis dengan pencucian asam (b) memberikan hasil yang lebih baik yaitu bentuk-bentuk serabut *nanotubes* yang lebih jelas dan terpisah satu sama lain. Pencucian dengan asam mampu memisahkan dengan sempurna lapisan-lapisan tersebut sehingga terbentuk *nanotubes* yang lebih seragam. Hal ini dikarenakan proses pencucian dengan asam membuat tidak ada lagi elemen Na karena telah terjadi proses pertukaran ion, sehingga tidak terdapat elemen Na di antar-lapisan yang dapat menyebabkan masih banyaknya *sheets*.

Karakterisasi XRD pada Gambar 6 menunjukkan bahwa kedua jenis katalis sama-sama belum memiliki kristalinitas yang tinggi, atau dapat dikatakan masih *amorphous*. Hal ini disebabkan oleh perlakuan proses hidrotermal,

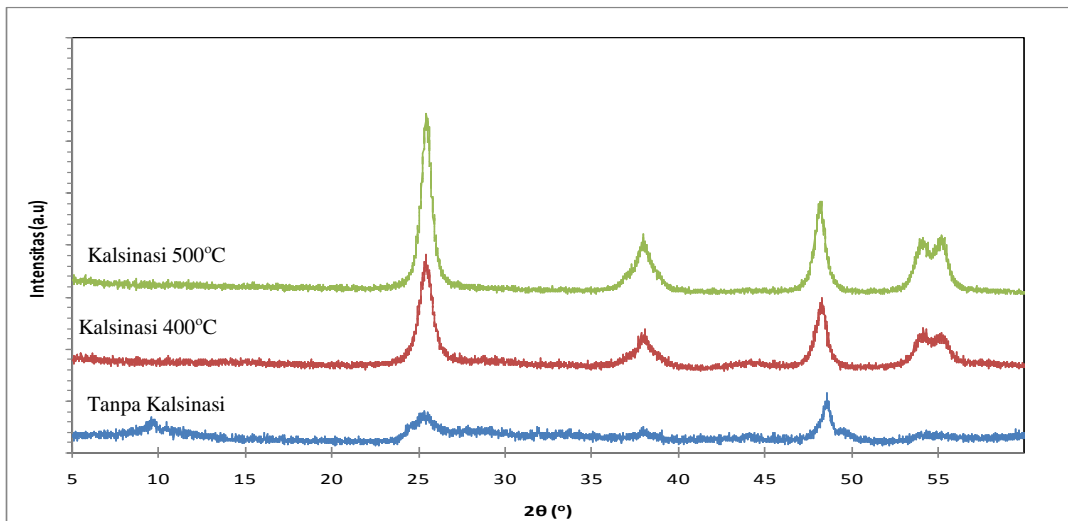
yang seiring pembentukan *nanotubes*, merombak kembali struktur kristalinitas prekursor Degussa P-25 (75% anatase, 25% rutile) menjadi berfasa kristal *amorphous* dengan morfologi *nanotubes* dengan senyawa *titanate*.

Pada katalis tanpa pencucian asam, terdapat beberapa puncak di daerah 9.8°, 29.5°, dan 48.4° yang mengarah kepada fasa kristal *lepidocrocite*

berbentuk orthorombik (Jiang dkk, 2009) yang dicurigai dapat berupa senyawa-senyawa *titanate* $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, atau bisa juga $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Kasuga, 2006, Qamar dkk, 2008, Tsai dkk, 2006). Ketiga senyawa tersebut telah lama disepakati merupakan senyawa berlapis (*layered*) pembentuk *nanotubes*.



Gambar 6. Hasil karakterisasi XRD katalis dengan pencucian asam dan tanpa pencucian asam. (Proses hidrotermal 24 jam, T = 130°C). Ket: $\text{A}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{A}$ dapat berupa senyawa Na atau H



Gambar 7. Hasil XRD katalis *nanotubes* tanpa/sebelum post-treatment, kalsinasi 400°C, 500°C, dan *hydrothermal post-treatment*. (Kalsinasi: 400/500°C, 1 h; *Hydrothermal post-treatment*: 150°C, 2.5 h)

Pada katalis dengan pencucian asam, terjadi penghilangan puncak di 9.8° dan berkurangnya puncak di 48.4°. Hal tersebut berarti puncak 9.8° menunjuk kepada campuran senyawa *sodium titanate*/ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ yang setelah pencucian asam menjadi hilang sepenuhnya, dan puncak 48.4° merupakan campuran antara *sodium titanate* dengan *hydrogen titanate* ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$), dimana pengurangan intensitas peak setelah pencucian asam menandakan berkurangnya elemen Na pada senyawa tersebut. Penghilangan dan pengurangan

Na tersebut tidak lain disebabkan terjadinya reaksi pertukaran ion dimana ion natrium di antar lapisan (*interlayer*) ditukar dengan proton H^+ pada saat pencucian dengan asam. Kedua sampel tersebut juga sama-sama menunjukkan puncak di 25.5° yang mengarah pada fasa kristal anatase, yang masih sangat kecil.

Pengaruh suhu kalsinasi

Post-treatment dilakukan dalam rangka membuat TiO_2 *nanotubes* yang telah terbentuk

sebelumnya menjadi aktif untuk reaksi fotokatalisis. Hal ini dapat terjadi karena ketika *post-treatment* dilangsungkan maka fasa kristal akan bertumbuh membentuk fasa kristal anatase dari yang sebelumnya berupa *amorphous*. Selain itu, proses ini juga diperlukan dalam rangka *doping* Nitrogen (oksidasi dan deposisi) (Huang dkk, 2007) *Post-treatment* yang digunakan dalam penelitian ini adalah kalsinasi (*heat post-treatment*) pada suhu 400°C dan 500°C dan *hydrothermal post-treatment*.

Hasil XRD untuk melihat pengaruh berbagai penggunaan *post-treatment* dapat dilihat pada Gambar 7. Katalis dengan suhu kalsinasi 500°C terlihat memiliki fasa kristal anatase yang paling baik diantara lainnya, dan berbeda sedikit dengan katalis *hydrothermal post-treatment*. Pada semua katalis dengan *post-treatment*, terdapat puncak-puncak pada 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.8°, 54.9°, yang adalah difraksi dari bidang 1 0 1, 0 0 4, 2 0 0, 1 0 5, dan 2 1 1 dari anatase (Yang dkk, 2003) sehingga dapat disimpulkan semua katalis *post-treatment* memiliki fasa kristal 100% anatase. Kemudian pada katalis tanpa/sebelum *post-treatment*, terdapat campuran dari fasa kristal anatase (25.3° dan 37.8°) dan *lepidocrocite* orthorombik pembentuk senyawa *titanate nanotubes* (9.8° dan 48.4°). Seiring dengan kenaikan temperatur pada perlakuan kalsinasi atau penggunaan *hydrothermal post-treatment*, fasa *lepidocrocite* orthorombik menghilang dan terjadi pertumbuhan fasa kristal anatase.

Tabel 2. Data luas permukaan dan ukuran kristal katalis berbagai *post-treatment*

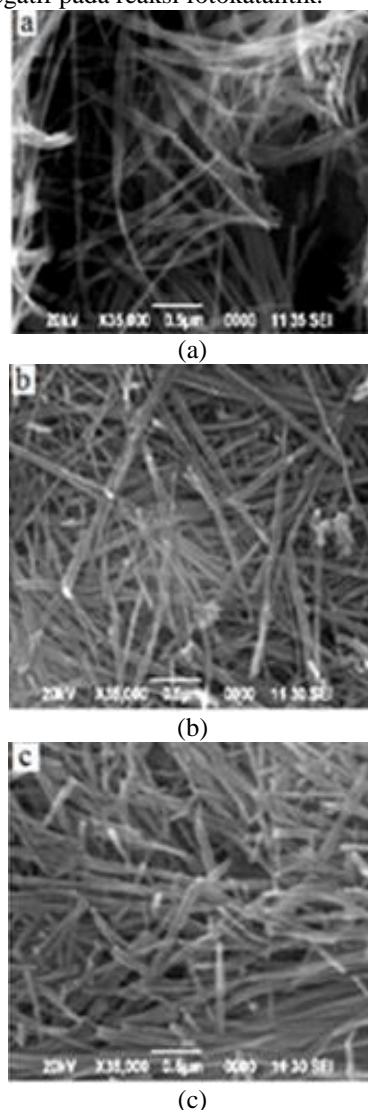
Katalis	S (m ² /g)	L (nm)
Degussa P-25	53.6	20*
<i>Nanotubes</i> tanpa/sebelum <i>post treatment</i>	238.6	7
Kalsinasi 400°C	152.68	10
Kalsinasi 500°C	120.36	13

*(Slamet dkk, 2003)

Ukuran kristal dari masing-masing sampel dapat dilihat di Tabel 2 yang dihitung dengan Persamaan Scherrer dilihat dari FWHM (*full width at half maximum*) pada grafik XRD. Seiring dengan penggunaan *post-treatment* dan kenaikan suhu pada kalsinasi, maka ukuran kristal pun semakin besar. Hal ini dikarenakan terjadinya pertumbuhan (ukuran) kristal pada sampel yang telah mengalami *post-treatment*. Semakin tajamnya puncak-puncak anatase, yang berarti semakin banyaknya fasa kristal anatase yang muncul, dibarengi dengan ukuran kristal yang semakin besar.

Dari Tabel 2 juga dapat dilihat data mengenai luas permukaan dari katalis-katalis yang

disintesis. Katalis tanpa/sebelum *post-treatment* memiliki luas sebesar 238,6 m²/g. Dengan adanya perlakuan hidrotermal yang menghasilkan struktur *nanotubes* dari prekursor nyatanya dapat meningkatkan luas permukaan secara signifikan dari Degussa P-25 yang hanya 53,6 m²/g. Untuk katalis dengan perlakuan kalsinasi 400°C dan 500°C terlihat terjadinya penurunan luas permukaan menjadi 152,68 m²/g dan 120,36 m²/g. Katalis *hydrothermal post-treatment* memiliki luas permukaan 128 m²/g, sedikit lebih besar daripada katalis kalsinasi 500°C. Penurunan luas permukaan sendiri disebabkan oleh pertumbuhan (ukuran) kristal seiring dengan perlakuan *post-treatment*, dan semakin besar ketika suhu semakin tinggi. Penurunan luas permukaan sekaligus juga pembesaran ukuran kristal dapat memberikan efek yang negatif pada reaksi fotokatalitik.



Gambar 8. Hasil Karakterisasi SEM: (a) Produk tanpa (/sebelum) *post-treatment*, (b) Produk dengan kalsinasi 400°C, (c) Produk dengan kalsinasi 500°C

Gambar 8 menunjukkan hasil karakterisasi SEM untuk katalis tanpa/sebelum *post-treatment*, kalsinasi 400°C, kalsinasi 500°C, dan *hydrothermal post-treatment*. Hasil yang ditunjukkan oleh SEM memperlihatkan katalis dengan kalsinasi masih berbentuk *nanotubes*. Seperti halnya penelitian yang dilakukan oleh Wang et al. (2008) tidak ada perbedaan yang jelas dari penampilan fisik pada katalis sebelum dan sesudah kalsinasi. Qamar et al. (2008) juga menyebutkan bahwa morfologi *nanotubes* belum terpengaruh pada suhu 500°C. Hal ini berarti katalis *nanotubes* yang disintesis cukup tahan dengan adanya perlakuan panas dari kalsinasi pada suhu tinggi, apabila hanya dilihat dari penampilan secara fisik.

4. Kesimpulan

TiO₂ nanotubes dengan fasa kristalin anatase telah berhasil diproduksi dengan menggunakan kombinasi proses sonikasi dan hidrothermal dan dilanjutkan dengan pencucian asam serta kalsinasi. Luas permukaan BET TiO₂ nanotubes yang diperoleh sebesar 238.6 m²/g. Pengadukan selama proses hidrothermal sangat berpengaruh terhadap pembentukan morfologi nanotubes. Dengan menggunakan proses sonikasi dapat memperpendek waktu proses hidrothermal. Suhu kalsinasi pada proses *post hidrotehrmal* sangat berpengaruh terhadap kristalinitas TiO₂ nanotubes yang terbentuk

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dewan Riset Nasional Kementerian Negara Riset dan Teknologi yang telah memberikan dana melalui Program Insentif dengan No 048/RD/DPSIPTN/Insentif/PPK/I/2009

Daftar Pustaka

- [1] Asahi, R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001) 269–71.
- [2] Fujishima, A., K. Honda, (1972), Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, hal. 37–8.
- [3] Fujishima, A., X. Zhang, D. Tryk, (2007), Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, *Int J Hydrogen Energy*, 32, hal. 2664–72.
- [4] Jitputti, J., Yoshikazu Suzuki, Susumu Yoshikawa, (2008), Synthesis of TiO₂ nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution, *Catalysis Communications* 9, hal. 1265–1271
- [5] Daenan M, de Fouw RD, Hamers B, Janssen PGA, Schouteden K, Veld MAJ, 2003, *Wondrous World of Carbon Nanotubes*, Eindhoven University of Technology
- [6] Gedanken A. (2003). Sonochemistry and its application to nanochemistry. *Current Science*. Volume 85 No 12 ce. 1999. hal. 291-320
- [7] Huang, L.H., C. Sun, Y.L. Liu, (2007), Pt/N-codoped TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activity under visible light, *Appl Surf Sci*, 253 hal. 7029-7033
- [8] Jiang, Z, J. Geng, D. Yang, J. Zhu, D. Chen, (2009), Nitrogen-doped TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method, *Mater. Research Bulletin*, 44, hal. 146-150.
- [9] Kasuga, T., M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, (1999), Titania nanotubes, prepared by chemical processing, *Adv. Mater.* 11, hal 1307–1311
- [10] Kasuga, T (2006) Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties, *Thin Solid Films*, 496 hal 141-145.
- [11] Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewsk, (2008), Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis, *J Power Sources*, 181, hal. 46-55.
- [12] Slamet, Nasution, H.W., Purnama, E., Kosela, S., Gunlazuardi, J., (2005) “Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalyst prepared by improved-impregnation method, *Catalysis communication*, 6, hal. 313-3
- [13] Srivastava ND, Perkas N, Zaban A, Gedanken A. Sonochemistry as a tool for preparation of porous metal oxide. *Pure Appl.Chem.* 2002. vol 74. pp 1509-1517.
- [14] Suslick K, Fang MM, Hyeon T, Mdeleni MM. Application of sonochemistry to material synthesis. *Sonochemistry and Sonoluminescence*
- [15] Tsai, C.C, J.N. Nian, H. Teng, (2006), Mesoporous nanotubes aggregates obtained from hydrothermally treating TiO₂ with NaOH, *Appl Surf Sci*, 253, hal. 1898–1902
- [16] Ou, H.H. dan Lo, S.L. (2007), Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application, *Sep Purif Technol*, 58, hal. 179–191.
- [17] Qamar, M., C.R. Yoon, H.J. Oh, N.H. Lee, K. Park, D.H. Kim, K.S. Lee, W.J. Lee, S.J. Kim, (2008), Preparation and photocatalytic

- activity of nanotubes obtained from titanium dioxide, *Catal Today*, 131, hal. 3-14.
- [18] Wang, D., F. Zhou, Y. Liu, W. Liu, (2008), Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder, *Mater Letters*, 62, hal. 1819–22.
- [19] Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z.Zhang, (2003), Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂, *Dalton Trans.* Hal. 3898–3901.
- [20] Yinhua Jiang, Hengbo Yin, Yueming Sun , Hui Liu, Lixu Lei ,Kangmin Chen , Yuji Wada , (2007), Effects of organic acids on the size-controlled synthesis of rutile TiO₂ nanorods, *Applied Surface Science* 253, hal. 9277–9282
- [21] Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhao, X., Zhang, Q. (2006), Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanofibers by a hidrothermal method. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 182, hal. 121–7.
- [22] Yuan, Z.Y., dan Su, B.L.(2004), Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires, *Colloids Surf A: Physiochem Eng Aspects*, 241, hal. 173–83.
- [23] Zhang D, Shi L, Fang J, Dai K, Li X. 2006, Preparation and desalination performance of multiwall carbon nanotubes. *Mater Chem Phys.*97, hal. 415-9.

Sintesis Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea dari 2,4-diklorobenzoil klorida dan Tiourea Sebagai Calon Obat *Central Nervous System Depressant* Melalui Proses Refluks

Dini Kesuma, Harry Santosa
Fakultas Farmasi, Universitas Surabaya
Jalan Raya KaliRungkut Surabaya

ABSTRAK

Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea disintesis melalui reaksi asilasi antara tiourea dan 2,4-diklorobenzoil klorida dengan menggunakan pelarut tetrahidrofur. Sintesis senyawa tersebut dilakukan melalui proses refluks selama 5 jam dan dilanjutkan dengan pemanasan untuk menghilangkan pelarut. Persentase hasil sintesis adalah 67,86%. Kemurnian hasil sintesis ditunjukkan dengan adanya noda tunggal pada KLT dan jarak lebur yang sempit. Berdasarkan hasil identifikasi struktur dengan spektroskopi UV, spektroskopi IR, spektroskopi ¹H-NMR, dan KG-SM menunjukkan struktur senyawa hasil sintesis 2,4-diklorobenzoiltiourea sesuai dengan yang diharapkan.

Kata Kunci : 2,4-diklorobenzoiltiourea, sintesis, refluks.

ABSTRACT

The synthesis of 2,4-dichlorobenzoylthiourea was carried out by acylating thiourea with 2,4-dichlorobenzoyl chloride in tetrahydrofuran. The synthesis of 2,4-dichlorobenzoylthiourea through reflux's process for 5 hours and were continued with heating to evaporate the solvent. The percentage of the synthesis were 67,86%. The purity of the synthesized products were shown by the single spot on the TLC and narrow range of melting point. Based on the structure identification with UV spectroscopy, IR spectroscopy, and ¹H-NMR spectroscopy and GC-MS results, it showed the structure of the synthesized products were appropriate to the prediction.

Key Word : 2,4-dichlorobenzoylthiourea, synthesis, reflux.

1. PENDAHULUAN LATAR BELAKANG

Seiring dengan perkembangan zaman, masyarakat dituntut untuk bisa beradaptasi dengan berbagai macam perubahan yang terjadi dalam aspek-aspek kehidupan. Misalnya dalam bidang ekonomi masyarakat dituntut untuk bekerja lebih keras guna memenuhi kebutuhan sehari-hari. Dalam bidang pendidikan, siswa-siswi dituntut untuk lebih berprestasi dalam bidang akademik. Era perkembangan zaman yang pesat ditandai dengan semakin ketatnya persaingan dalam segala bidang kehidupan, sehingga tantangan yang dihadapi oleh tiap individu makin berat.

Pengaruh perkembangan zaman memberikan konsekuensi timbulnya berbagai gangguan. Pada awalnya akan timbul stres akibat ketidakmampuan individu dalam

mengatasi tantangan yang ada dan ketidakmampuan dalam beradaptasi terhadap perubahan tersebut. Bila stres yang dialami terus berlanjut dan tidak mampu diatasi, akan menimbulkan gangguan yang lebih parah seperti gangguan mental maupun gangguan psikiatrik. Untuk mengatasi gangguan-gangguan tersebut pada umumnya digunakan senyawa-senyawa penekan sistem saraf pusat seperti turunan benzodiazepin dan barbiturat yang termasuk dalam golongan psikotropik (Maramis, 1994).

Sedatif-hipnotik, terutama golongan barbiturat, banyak dipakai dalam bidang farmasi untuk mengatasi berbagai macam gangguan mental dan psikiatrik. Akan tetapi karena efek samping yang ditimbulkan pada pemakaian jangka panjang, penggunaan obat ini mulai dibatasi. Hal tersebut mendorong penelitian

lebih lanjut untuk bisa mengembangkan senyawa baru dengan aktivitas yang lebih baik dan mampu menurunkan efek samping yang ditimbulkan (Block, 1991).

Dalam bidang kimia medisinal atau farmakokimia, pengembangan senyawa baru dimulai dengan kajian hubungan antara struktur dan aktivitas. Aktivitas biologis suatu senyawa dipengaruhi oleh sifat-sifat kimia fisika seperti lipofilik (π), elektronik (δ), dan sterik (E_s). Sifat lipofilik dapat ditentukan dengan menghitung nilai $\log P$. Ada beberapa metode yang bisa digunakan untuk menentukan $\log P$, antara lain dengan metode $\sum \pi$ Hansh Fujita, $\sum f$ Rekker Mannhold atau secara komputerisasi dengan ChemOffice (Siswandono, 2000).

Selain itu dalam sintesis suatu senyawa organik, umumnya diharapkan produk akhir yang dihasilkan sebanyak mungkin, sehingga perlu memperhatikan faktor-faktor yang mempengaruhi persentase hasil. Salah satu faktor tersebut adalah penggunaan alat yang berbeda. Alat merupakan media atau tempat berlangsungnya reaksi kimia dalam suatu proses sintesis. Bila alat yang digunakan mampu memberikan kondisi yang sesuai untuk terjadinya reaksi kimia tersebut, maka diharapkan hasil yang didapat menjadi lebih baik (Morisson, 1992).

Siswandono (1998) telah melakukan sintesis senyawa benzoilurea melalui reaksi asilasi antara salah satu gugus amina primer urea dengan gugus benzoil dari benzoil klorida. Benzoilurea merupakan ureida asiklik yang mempunyai struktur mirip dengan bromisovalum atau turunan barbiturat yang telah dikenal mempunyai efek penekan sistem saraf pusat, sehingga diharapkan benzoilurea juga mempunyai efek pada sistem saraf pusat. Benzoilurea tidak mengandung brom dalam strukturnya sehingga tidak menimbulkan efek samping bromisme.

Kesuma (2004) telah melakukan sintesis senyawa benzoiltiourea dengan melakukan reaksi asilasi antara salah satu gugus amina dari tiourea dengan gugus benzoil dari benzoil klorida. Ditinjau dari struktur kimianya, benzoiltiourea mirip dengan benzoilurea. Penggantian atom O pada urea dengan atom S menjadi tiourea, dimana keelektronegatifan atom O lebih besar daripada atom S. Berdasarkan hal tersebut, diharapkan benzoiltiourea memiliki efek penekan sistem saraf pusat dengan lipofilisitas yang lebih baik sehingga aktivitasnya meningkat dibandingkan dengan benzoilurea. Dari hasil uji aktivitas, benzoiltiourea memiliki efek penekan sistem saraf pusat sehingga bisa dijadikan sebagai senyawa induk dalam pengembangan lebih

lanjut untuk mendapatkan senyawa baru dengan aktivitas penekan sistem saraf pusat yang lebih baik.

Putra (2006) telah melakukan sintesis senyawa 4-klorobenzoiltiourea dengan melakukan reaksi asilasi antara salah satu gugus amina dari tiourea dengan gugus benzoil dari 4-klorobenzoil klorida. Hasil sintesis yang diperoleh sebesar 28,4%. Secara teoritis senyawa benzoiltiourea mempunyai nilai lipofilisitas ($\log P$) = 1,12. Dengan penambahan satu atom Cl pada cincin aromatis akan meningkatkan $\log P$ menjadi 1,68, sedangkan nilai optimal $\log P$ untuk senyawa penekan sistem saraf pusat adalah 2.

Atas dasar penelitian di atas, semakin memperkuat dasar pemikiran dalam penelitian ini untuk melakukan modifikasi struktur senyawa benzoiltiourea dengan penambahan lebih dari satu atom Cl pada cincin aromatis.

Dalam penelitian ini, modifikasi struktur benzoiltiourea dengan penambahan atom Cl pada posisi C2 dan C4 sehingga dihasilkan senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea. Dengan penambahan dua atom Cl pada cincin aromatis benzoiltiourea, nilai $\log P$ meningkat menjadi 2,24 dan diharapkan senyawa hasil sintesis mempunyai aktivitas yang lebih baik sebagai senyawa penekan sistem saraf pusat bila dibandingkan dengan senyawa induknya. Karena peningkatan aktivitas suatu senyawa disebabkan oleh peningkatan sifat lipofilik dan elektronik (Siswandono, 2000).

Pada penelitian sebelumnya, proses pencampuran bahan dan reaksi kimia terjadi dalam gelas piala. Bila reaksi kimia yang terjadi dalam gelas piala diganti dengan labu atau erlenmeyer yang direfluks, diharapkan reaksi berjalan lebih sempurna. Hal ini disebabkan karena frekuensi tumbukan dalam labu atau erlenmeyer yang direfluks lebih tinggi sehingga energi aktivasi dapat lebih cepat tercapai dan reaksi dapat berjalan dengan lebih baik.

Berdasarkan hasil orientasi, sintesis dilakukan dengan reaksi asilasi salah satu gugus amina dari tiourea dengan 2,4-diklorobenzoil klorida menggunakan pelarut tetrahidrofur melalui proses refluks selama 5 jam dan dilanjutkan dengan pemanasan selama kurang lebih 1 jam untuk menghilangkan pelarut tetrahidrofur. Penggunaan refluks diharapkan mampu membuat reaksi berjalan lebih sempurna sehingga persentase hasil yang didapatkan lebih baik daripada pemanasan menggunakan *magnetic stirrer*.

Selanjutnya senyawa hasil sintesis diuji kemurniannya dengan kromatografi lapis tipis dan titik lebur. Identifikasi struktur dengan spektroskopi ultraviolet, spektroskopi

inframerah, spektroskopi resonansi magnetik inti (^1H -RMI), dan kromatografi gas-spektroskopi massa (KG-SM).

RUMUSAN MASALAH

Berapa persentase hasil sintesis senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea melalui proses refluks selama 5 jam dan dilanjutkan dengan pemanasan selama kurang lebih 1 jam?

TUJUAN PENELITIAN

Melihat karakteristik struktur dan persentase hasil sintesis senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea melalui proses refluks selama 5 jam dan dilanjutkan dengan pemanasan selama kurang lebih 1 jam.

MANFAAT PENELITIAN

Diperoleh informasi tentang persentase hasil dari sintesis senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea melalui proses refluks selama 5 jam dan dilanjutkan dengan pemanasan selama kurang lebih 1 jam, sehingga bisa berguna dalam pengembangan sintesis senyawa turunan benzoiltiourea khususnya senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea yang diharapkan mempunyai aktivitas penekan sistem saraf pusat lebih baik dari senyawa induk.

2. METODE PENELITIAN

BAHAN

Bahan Untuk Sintesis 2,4-diklorobenzoiltiourea

- 2,4-diklorobenzoil klorida p.a (Aldrich)
- Tiourea p.a (Merck)
- Tetrahidrofur p.a (Merck)
- Natrium bikarbonat p.a (Merck)
- Etanol 96% p.a (Merck)

Bahan Untuk Kromatografi Lapis Tipis

- Lempeng Silica Gel GF₂₅₄ (Merck)
- Etanol 96% p.a (Merck)
- Etil Asetat p.a (Merck)
- Kloroform p.a (Merck)
- Metanol p.a (Merck)

Bahan Untuk Identifikasi Struktur Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea

- Etanol 96% p.a (Merck)
- KBr pro spektroskopi inframerah (Merck)
- DMSO-d₆ pro spektroskopi RMI (Merck)

ALAT

- Timbangan analitik Ohaus tipe AS 120
- Alat penentu titik lebur *Fisher Johns Melting Point Apparatus*
- Spektrofotometer Hitachi U-2001

- Spektrofotometer Jasco FT/IR-5300
- Spektrometer Hitachi FT-NMR R-1900
- Kromatografi Gas-Spektrometer Massa 5890 series III plus GC-5972 MS
- Peralatan Gelas Laboratorium
- Bejana Kromatografi (Camag)

METODE KERJA

Sintesis Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea

Ditimbang tiourea 3,806 g (0,05 mol), disuspensikan ke dalam erlenmeyer 250 ml dengan pelarut tetrahidrofur 25 ml. Ke dalamnya ditambahkan 2,4-diklorobenzoil klorida 5,237 g (0,025 mol) dalam 15 ml tetrahidrofur sedikit demi sedikit yang diteteskan melalui corong tetes pada suhu kamar sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Kedua campuran tersebut didiamkan selama satu jam lalu dilanjutkan dengan refluks selama 5 jam. Setelah direfluks, campuran tersebut dipindahkan ke dalam gelas piala dan dipanaskan kurang lebih selama satu jam di atas *hot plate* sambil diaduk dengan pengaduk magnet.

Hasil reaksi yang diperoleh ditambah larutan natrium bikarbonat jenuh sambil diaduk-aduk hingga tidak timbul buih lagi. Hasil reaksi dicuci dengan 2 x 25 ml air, disaring dengan corong buchner yang telah dihubungkan dengan pompa vakum. Sebelum dilakukan rekristalisasi, diperiksa dengan KLT (Kesuma, 2004).

Rekristalisasi Senyawa Hasil Sintesis

Senyawa hasil sintesis yang diperoleh dipindahkan ke dalam gelas piala 250 ml, diletakkan di atas pengaduk magnet dengan pemanasan (70°-80°C), ditambahkan etanol panas sambil diaduk perlahan hingga hasil reaksi tepat larut. Larutan yang dihasilkan dibiarkan pada suhu kamar. Kristal yang terbentuk disaring dengan corong buchner dan kemudian dipindahkan ke kaca arloji yang telah diketahui bobotnya, dikeringkan dalam oven 50°C. Kemudian kristal yang telah kering ditimbang untuk menghitung persentase 2,4-diklorobenzoiltiourea yang dihasilkan.

Identifikasi Senyawa Hasil Sintesis Kromatografi Lapis Tipis

Untuk mengetahui kemurnian senyawa hasil sintesis, dapat dipakai teknik kromatografi lapis tipis. Fase diam yang digunakan silica gel GF₂₅₄ dan fase gerak yang digunakan etanol:kloroform (3:1), etanol:etil asetat (9:1), metanol:etil asetat (3:1). Untuk penampak noda

digunakan lampu UV 254 nm. Adanya noda tunggal pada semua lempeng kromatografi lapis tipis menunjukkan senyawa hasil sintesis tunggal (Putra, 2006).

Penentuan Titik Lebur

Titik lebur senyawa hasil sintesis dapat ditentukan dengan alat *Fischer Johns Melting Point Apparatus*. Sedikit kristal yang telah digerus halus diletakkan diantara dua lempeng kaca (*cover glass*) yang dihipitkan. Selanjutnya dua lempeng kaca yang telah dihipitkan tadi, dimasukkan ke dalam alat. Diamati suhu pada saat zat mulai meleleh hingga meleleh seluruhnya.

Spektroskopi Ultraviolet

Sampel dilarutkan dalam etanol sampai volume tertentu dan dibuat kurva absorbansi pada panjang gelombang 200-400 nm. Diamati puncak-puncak absorbansi yang dihasilkan (Silverstein, 1991).

Spektroskopi Inframerah

Sampel sebanyak kurang lebih 1 mg yang telah digerus halus dicampur dengan KBr sebanyak 100 mg untuk dibuat *pellet* KBr. Kemudian dibuat spektrum kurva % transmisi terhadap bilangan gelombang pada 4000-400 cm^{-1} . Pita-pita absorpsi khas yang tampak pada hasil pengamatan spektrum inframerah diidentifikasi sesuai dengan aturan yang ada untuk menentukan gugus-gugus fungsi (Noerdien, 1986).

Spektroskopi Resonansi Magnetik Inti (^1H -RMI)

Sedikit sampel dilarutkan dalam DimetilSulfoksid deuterated (DMSO- d_6). Dilakukan pengamatan spektrum resonansi proton senyawa pada daerah geseran kimia 0-15 ppm. Selanjutnya diamati dan diidentifikasi intensitas, jumlah, dan posisi pada daerah geseran kimia dari puncak-puncak proton pada spektrum magnet yang terjadi (Silverstein, 1991).

Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa

Sampel dilarutkan dalam etanol dan diinjeksikan ke dalam ruang injeksi (*injection port*). Selanjutnya dilakukan pengamatan spektrum fragmen-fragmen molekul yang terbentuk.

3. HASIL PENELITIAN

HASIL SINTESIS SENYAWA 2,4-DIKLOROBENZOILTIOUREA

Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea disintesis melalui reaksi asilasi antara senyawa 2,4-diklorobenzoil klorida 5,237 g (0,025 mol) dan tiourea 3,806 g (0,05 mol) dengan pelarut tetrahidrofur melalui proses refluks selama 5 jam dan dilanjutkan dengan pemanasan selama

kurang lebih 1 jam. Dilakukan replikasi sebanyak tiga kali.

Hasil sintesis senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea berbentuk kristal dengan warna putih kekuningan dan bau agak menyengat. Hasil sintesis senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea dapat dilihat pada tabel 1

Tabel 1 Persentase Hasil Sintesis Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea

Replikasi	Bobot Hasil Praktis (g)	Persentase Hasil Sintesis (%)	Bobot rata-rata (%)
1	4,1810	67,16	67,86
2	4,2442	68,18	
3	4,2471	68,23	

Keterangan : Bobot hasil teoritis adalah 6,2250 gram

HASIL ANALISIS KEMURNIAN SENYAWA HASIL SINTESIS

Hasil Kromatografi Lapis Tipis

Uji kromatografi lapis tipis senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan tiga macam fase gerak yang berbeda. Hasil yang diperoleh menunjukkan adanya satu noda dengan harga R_f yang dapat dilihat pada tabel 2

Tabel 2 Hasil Kromatografi Lapis Tipis dengan Tiga Macam Fase Gerak

No	Fase Gerak	Replikasi	R _f
1	Etanol : Kloroform (3:1)	1	0,84
		2	0,84
		3	0,84
2	Etanol : Etil Asetat (9:1)	1	0,88
		2	0,89
		3	0,89
3	Metanol : Etil Asetat (3:1)	1	0,86
		2	0,85
		3	0,86

Hasil Penentuan Titik Lebur

Penentuan titik lebur senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea hasil sintesis dilakukan sebanyak tiga replikasi. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 3

Table 3 Hasil Titik Lebur Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea

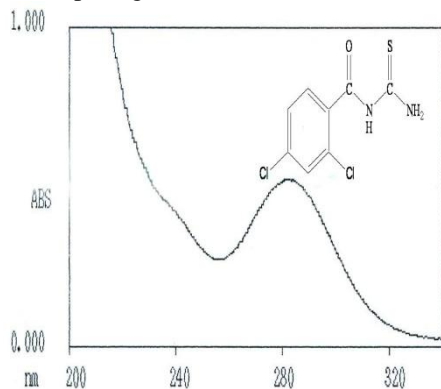
Replikasi	Jarak Lebur (°C)
1	164-165

2	163-164
3	164-165

HASIL IDENTIFIKASI SENYAWA HASIL SINTESIS

Hasil Identifikasi Spektroskopi Ultraviolet

Hasil pemeriksaan Spektroskopi Ultraviolet senyawa 2,4-diklorobenzoiltiurea dengan menggunakan pelarut etanol menghasilkan spektrum ultraviolet yang dapat dilihat pada gambar 1



Gambar 1 : Spektrum UV Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiurea (λ_{maks} = 281 nm)

Hasil Identifikasi Spektroskopi Inframerah

Gugus-gugus spesifik pada spektrum inframerah dari senyawa 2,4-diklorobenzoiltiurea hasil sintesis dapat dilihat pada tabel 4

Tabel 4 Bilangan Gelombang Spektrum Inframerah Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiurea

Gugus Fungsi	Bil. Gelombang (cm^{-1})	Bil. Gelombang Hasil Sintesis (cm^{-1})
Ulur -NH ₂	3500-3100	3344,87; 3248,42
Ulur -NH-	3500-3350	3167,40
Ulur -C=O	1700-1680	1689,94
Ulur -C=C (aromatis)	1600-1475	1608,78; 1466,03
Tekuk -C=C (aromatis, luar bidang)	900-600	912,41-704,08
-C=S	1250-1020	1375,37
Ulur -C-Cl (aromatis)	1200-1010	1234,55; 1101,45

Hasil Identifikasi Spektroskopi Resonansi Magnetik Inti (¹H-RMI)

Data ¹H-RMI dari senyawa 2,4-diklorobenzoiltiurea hasil sintesis dengan menggunakan pelarut DMSO dapat dilihat pada tabel 5

Tabel 5 : Hasil ¹H-RMI Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiurea

Pergeseran Ki δ (ppm)	Perbandingan Integrasi	Multiplisitas	Atom H dari Gugus
7,52-7,70	3	Multiplet	3 atom H dari cincin aromatik disubstitusi
9,56	2	Singlet Lebar	2 atom H dari NH ₂
11,20	1	Singlet Lebar	1 atom H dari NH

Hasil Identifikasi Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa

Dari spektrum kromatografi gas-spektroskopi massa di atas, diperoleh data fragmentasi dari senyawa 2,4-diklorobenzoiltiurea hasil sintesis yang dapat dilihat pada tabel 6

Tabel 6 : Data m/e Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiurea

No	m/e	Senyawa Fragment
1	204	[(C ₆ H ₃ -Cl ₂ -CO-NH-CH ₃)]
2	189	[(C ₆ H ₃ -Cl ₂ -CO-NH)] ⁺
3	173	[(C ₆ H ₃ -Cl ₂ -CO)] ⁺
4	145	[(C ₆ H ₃ -Cl ₂)] ⁺
5	75	[(NH-CS-NH ₂)] ⁺

4. PEMBAHASAN

Modifikasi struktur turunan benzoiltiurea dilakukan untuk mendapatkan senyawa baru yang memiliki aktivitas lebih baik sebagai penekan sistem saraf pusat dengan adanya gugus-gugus yang memiliki sifat lipofilik, elektronik, dan sterik tertentu pada posisi tertentu dari senyawa induk (Siswandono, 2000).

Modifikasi struktur benzoiltiurea dengan penambahan gugus Cl pada posisi C2 dan C4 sehingga dihasilkan senyawa 2,4-diklorobenzoiltiurea yang dapat meningkatkan nilai log P (lipofilisitas) dan semakin mendekati nilai log P optimal yaitu log P = 2. Peningkatan

nilai log P tersebut diharapkan dapat meningkatkan kemampuan senyawa dalam menembus sawar darah otak. Secara teoritis senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea mempunyai aktivitas yang lebih tinggi bila dibandingkan senyawa induknya dengan log P = 2,24.

Sintesis senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea dilakukan melalui reaksi asilasi antara salah satu gugus amina primer dari tiourea dengan gugus benzoil dari 2,4-diklorobenzoil klorida. 2,4-diklorobenzoil klorida 5,237 g (0,025 mol) direaksikan dengan tiourea 3,806 g (0,05 mol) selama 5 jam melalui proses refluks dan dilanjutkan dengan pemanasan pada *hot plate* selama kurang lebih 1 jam dengan tujuan untuk menghilangkan pelarut Tetrahidrofur yang digunakan dan untuk menyempurnakan reaksi yang terjadi.

Pada reaksi asilasi antara 2,4-diklorobenzoil klorida dengan tiourea menunjukkan bahwa hanya satu gugus amina saja yang bereaksi. Hal tersebut disebabkan adanya pengaruh halangan ruang dari gugus benzen yang menghalangi reaksi lebih lanjut terhadap gugus amina yang lain, dan juga oleh jumlah tiourea yang berlebih. Disamping itu, dalam sintesis ini memang diharapkan hanya satu gugus amina dari tiourea yang bereaksi dengan 2,4-diklorobenzoil klorida.

Pada reaksi di atas dibebaskan HCl sebagai hasil samping yang dapat mengganggu jalannya reaksi. Adanya HCl dapat memecah gugus amida dari senyawa hasil reaksi. Hal tersebut dapat diatasi dengan penambahan senyawa amina yang berlebih untuk menetralkan HCl yang terbentuk sebagai hasil samping reaksi. Tiourea 0,05 mol akan bereaksi dengan 2,4-diklorobenzoil klorida 0,025 mol, sedangkan sebagian sisa tiourea lainnya akan bereaksi dengan HCl yang dibebaskan (Fessenden, 1997).

Sebagai media pelarut digunakan tetrahidrofur (THF) yang merupakan suatu pelarut polar aprotik. Penggunaan pelarut polar aprotik dimaksudkan untuk meningkatkan reaksi S_N2 , karena tidak ada proton yang dapat ikut serta dalam pembentukan ikatan hidrogen (Bresnick, 2003). Pelarut polar aprotik dapat melarutkan senyawa organik, inert dan hanya mengikat kation sehingga anion (nukleofil) lebih bersifat reaktif. THF memiliki titik uap yang cukup rendah yaitu sekitar 66-70°C dan dapat bercampur dengan air sehingga lebih mudah dipisahkan atau dihilangkan (Hart, 2003).

Setelah reaksi asilasi selesai, ditambahkan larutan NaHCO_3 jenuh yang bertujuan untuk menetralkan sisa-sisa HCl yang kemungkinan masih ada. Penambahan larutan

NaHCO_3 jenuh dilakukan tetes demi tetes sampai HCl sisa habis. Habisnya HCl ditandai dengan tidak terbentuknya gelembung CO_2

Pencucian dengan air sebanyak 2 x 25 ml bertujuan untuk menghilangkan kelebihan NaHCO_3 dan garam NaCl yang terbentuk. Selain itu pencucian dengan air bertujuan untuk melarutkan tiourea sisa yang tidak bereaksi dengan senyawa 2,4-diklorobenzoil klorida.

Proses rekristalisasi dilakukan dengan etanol panas, karena senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea memiliki kelarutan yang baik dalam etanol panas tetapi kurang larut dalam etanol dingin atau suhu kamar. Salah satu keuntungan dari proses rekristalisasi adalah didapatkan senyawa hasil sintesis yang murni dan bebas dari pengotor. Selain itu didapatkan bentuk kristal yang homogen dan berwarna kuning muda.

Dari percobaan, bobot hasil sintesis tiap replikasi yang dihasilkan melalui proses refluks selama 5 jam dan dilanjutkan dengan pemanasan selama kurang lebih 1 jam adalah 4,1810 g; 4,2442 g; 4,2471 g dengan persentase hasil 67,16%; 68,18%; 68,23%. Persentase hasil rata-rata dari percobaan yang dilakukan sebanyak tiga replikasi adalah 67,86%. Untuk mengetahui kemurnian dari senyawa hasil sintesis dilakukan uji kemurnian dengan kromatografi lapis tipis dan penentuan titik lebur. Untuk identifikasi struktur dilakukan dengan spektroskopi ultraviolet, spektroskopi inframerah, spektroskopi $^1\text{H-NMR}$, dan kromatografi gas-spektroskopi massa.

Uji kromatografi lapis tipis dilakukan dengan menggunakan tiga macam pelarut yang berbeda polaritasnya dan dihasilkan noda tunggal dengan harga R_f tertentu. Karena terdapat proses replikasi maka harga R_f diambil dari hasil replikasi yang terbanyak dan memiliki nilai sama. Senyawa hasil sintesis memberikan harga $R_f = 0,84$ dengan fase gerak etanol:kloroform (3:1), harga $R_f = 0,89$ dengan fase gerak etanol:etil asetat (9:1), dan dengan fase gerak metanol:etil asetat (3:1) harga $R_f = 0,86$ (tabel 4.2).

Penentuan titik lebur dilakukan dengan tiga replikasi, jarak lebur diambil dari hasil replikasi yang terbanyak dan memiliki nilai sama. Diperoleh jarak lebur sebesar 164-165°C (tabel 4.3) yang menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis tunggal karena jarak lebur yang relatif sempit.

Identifikasi senyawa hasil sintesis secara spektroskopi ultraviolet digunakan untuk mengetahui panjang gelombang maksimum, adanya ikatan rangkap terkonjugasi atau sistem aromatik. Absorbansi maksimum diperoleh pada panjang gelombang 281 nm.

Identifikasi senyawa hasil sintesis dengan spektroskopi inframerah (tabel 4.4) menunjukkan adanya gugus-gugus penting pada senyawa yaitu gugus -C=O ($1689,94\text{ cm}^{-1}$); -C=C- aromatik ($1608,78\text{ cm}^{-1}$; $1466,03\text{ cm}^{-1}$); -NH_2 ($3344,87\text{ cm}^{-1}$; $3248,42\text{ cm}^{-1}$); -NH- ($3167,40\text{ cm}^{-1}$); -C=S ($1375,37\text{ cm}^{-1}$); -C=C tekuk aromatik ($912,41\text{ cm}^{-1}$ - $704,08\text{ cm}^{-1}$); dan -C-Cl ($1234,55\text{ cm}^{-1}$; $1101,45\text{ cm}^{-1}$).

Identifikasi senyawa hasil sintesis dengan spektroskopi $^1\text{H-RMI}$ (tabel 4.5) menunjukkan adanya puncak-puncak pada pergeseran kimia (δ) tertentu. Pergeseran kimia pada δ 7,52-7,70 ppm dengan perbandingan integrasi 3 (multiplet) menunjukkan adanya 3 atom H dari cincin aromatik disubstitusi, pergeseran kimia pada δ 9,56 ppm dengan perbandingan integrasi 2 (singlet lebar) menunjukkan adanya 2 atom H dari NH_2 , dan pada δ 11,20 ppm dengan perbandingan integrasi 1 (singlet lebar) menunjukkan adanya 1 atom H dari NH.

Identifikasi senyawa hasil sintesis dengan kromatografi gas-spektroskopi massa memberikan kromatogram dan menunjukkan adanya fragmen-fragmen dari senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea. Fragmen ($\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2\text{-CONH-CH}_3$) menghasilkan $m/e = 204$, fragmen ($\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2\text{-CONH}$)⁺ menghasilkan $m/e = 189$, fragmen ($\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2\text{-CO}$)⁺ menghasilkan $m/e = 173$, fragmen ($\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2$)⁺ menghasilkan $m/e = 145$, dan fragmen (NH-CS-NH_2)⁺ menghasilkan $m/e = 75$.

Dari hasil uji kemurnian dan identifikasi struktur senyawa hasil sintesis dengan serangkaian pemeriksaan, mulai dari penentuan KLT, titik lebur, serta analisis dengan Spektroskopi ultraviolet, inframerah, $^1\text{H-RMI}$ dan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah 2,4-diklorobenzoiltiourea.

Senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea adalah senyawa yang diharapkan mempunyai efek penekan sistem saraf pusat, maka perlu dilakukan uji farmakologi dan toksikologi sehingga dapat digunakan sebagai alternatif calon obat penekan sistem saraf pusat.

5. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa sintesis senyawa 2,4-diklorobenzoiltiourea melalui reaksi asilasi antara senyawa 2,4-diklorobenzoil klorida dan tiourea yang dilakukan melalui proses refluks selama 5 jam dan dilanjutkan dengan pemanasan selama kurang lebih 1 jam menunjukkan struktur 2,4-diklorobenzoiltiourea dan memberikan persentase hasil sebesar 67,86%.

6. SARAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, perlu dilakukan penelitian lanjutan seperti uji farmakologi dan uji toksikologi sehingga dapat digunakan sebagai alternatif calon obat penekan sistem saraf pusat.

7. DAFTAR PUSTAKA

- Baker JT, 2003, **Material Safety Data Sheet**, <http://www.jtbaker.com> (12 September 2008).
- Bresnick S, 2003, **Intisari Kimia Organik** (terjemahan Kotong H), Hipokrates, Jakarta, 3, 31, 33, 34.
- Budavari S, et al, 1996, **The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals**, 15th edition, Merck&Co.Inc, USA, 238, 1258.
- Departemen Kesehatan Republik Indonesia, 1995, **Farmakope Indonesia**, Edisi 4, cetakan I, Jakarta, 1200, 1002, 1138.
- Departemen Kesehatan Republik Indonesia, 1979, **Farmakope Indonesia**, Edisi 3, Cetakan I, Jakarta, 658, 732, 735.
- Fessenden RJ, Fessenden JS, 1997, **Dasar-Dasar Kimia Organik** (terjemahan Sukmariah Maun), Binarupa Aksara, Jakarta, 285-288, 567.
- Gritter FJ et al, 1991, **Pengantar Kromatografi** (terjemahan K. Padmawinata), edisi 2, ITB, Bandung, 107
- Hart et al, 2003, **Kimia Organik** (terjemahan Achmadi S), Edisi 11, Erlangga, Jakarta, 199, 205, 206, 263.
- Hoan Tjay, T dan Rahardja, K, 2002, **Obat-Obat Penting, Khasiat, Penggunaan, dan Efek-Efek Sampingnya**, PT. Elex Media Komputindo Gramedia, Jakarta, 190-200.
- Katzung BG, 2002, **Farmakologi Dasar dan Klinik** (terjemahan Sjahbana) buku kedua, edisi 8, Salemba Medika, Jakarta, 97-100.
- Kesuma, 2004, Modifikasi Struktur Benzoiltiourea dan Uji Aktivitas Penekan Sistem Saraf Pusat pada Mencit (*Mus musculus*), **Tesis**, Program Pascasarjana Universitas Airlangga, Surabaya.
- Khopkar SM, 1990, **Konsep Dasar Kimia Analitik** (terjemahan Saptorahardjo), Cetakan I, Universitas Indonesia, Jakarta, 300-310.
- Lyondell, 2008, **Tetrahidrofur**, <http://www.lyondell.com> (12 September 2008).
- Maramis, W. E, 1994, **Catatan Ilmu Kedokteran Jiwa**, Airlangga University Press, Surabaya, 88, 451-452.

- Mc Murry, J, 2000, **Organic Chemistry**, Broke Cole Publishing Company, California, 168-171, 607-609, 678-679, 766-800.
- Morrison RT and Boyd DN, 1992, **Organic Chemistry**, Allyn and Bacon Inc., Boston, 26-27, 32-33, 55, 59-61, 819.
- Mulja, M. dan Suharman, 1995, **Analisis Instrumental**, Airlangga University Press, Surabaya, 26-82, 114-138.
- Noerdin D, 1986, **Elusidasi Struktur Senyawa Organik dengan Cara Spektroskopi Ultralembayung dan Inframerah**, Angkasa, Bandung, 80-90.
- Putra, 2006, Sintesis Senyawa 4-Klorobenzoiltiurea dari 4-Klorobenzoil Klorida dan Tiourea dengan Suhu Pemanasan yang Berbeda, **Skripsi**, Program Sarjana S-1 Fakultas Farmasi Universitas Surabaya, Surabaya.
- Sastrohamidjojo H, 1994, **Spektroskopi Resonansi Magnet Inti (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)**, Edisi I, Cetakan I, Liberty, Yogyakarta, 38.
- Sastrohamidjojo H, 1992, **Spektroskopi Infra Merah**, Edisi I, Cetakan I, Liberty, Yogyakarta, 58, 67.
- Sastrohamidjojo H, 1985, **Kromatografi**, Edisi I, Cetakan I, Liberty, Yogyakarta, 15, 19.
- Sigma-Aldrich, 2008, **2,4-dichlorobenzoyl chloride**, <http://www.sigma-aldrich.com> (12 September 2008).
- Silverstein, R.M, Bassler, G.C, Morrill, T.C, 1991, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 4th Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, 95, 181-189, 305.
- Siswandono, 1998, Modifikasi Struktur dan Hubungan Struktur-Aktivitas Senyawa-senyawa Baru Turunan Benzoilurea, **Disertasi**, Program Pascasarjana, Universitas Airlangga, Surabaya.
- Siswandono dan Soekardjo, 2000, **Kimia Medisinal I**, Edisi kedua, Airlangga University Press, Surabaya, 7, 256.
- Siswandono dan Soekardjo, 2000, **Kimia Medisinal II**, Edisi kedua, Airlangga University Press, Surabaya, 201, 225, 234, 242.
- Sudjadi, 1988, **Metode Pemisahan**, Cetakan I, Kanisius, Yogyakarta, 30-35, 167.

TECHNOLOGY REPORT ON REVERSE FLOW REACTOR OPERATION IN EUROPEAN ROADMAP FOR PROCESS INTENSIFICATION

Yogi Wibisono Budhi

**Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha No. 10, Bandung 40132**

Abstrak

Intensifikasi Proses (Process Intensification, PI) mempersembahkan sehimpunan cara-cara yang kreatif dan inovatif (“pergeseran paradigma”) dalam metode dan perancangan peralatan proses yang dapat membawa manfaat yang sangat berarti dalam hal efisiensi proses, biaya operasi dan investasi, kualitas, limbah, keamanan proses, dll. Proyek European Roadmap for Process Intensification telah mengidentifikasi 72 peralatan dan metode proses sebagai teknologi-teknologi PI dan telah mengundang penulis untuk menyampaikan laporan teknologi bidang reaktor aliran bolak-balik (RABB). RABB sedang mendapatkan perhatian yang tinggi mengingat kemampuannya untuk mengendalikan perambatan temperatur dan konsentrasi di dalam reaktor, yang memungkinkan untuk memperbaiki konversi, selektivitas, dan penghematan energi. Teknologi ini dapat dipertimbangkan sebagai salah satu alternatif yang menarik untuk berbagai reaksi katalitik yang mana penyimpanan panas dan proses katalitik pada permukaan katalis dapat dimanipulasi untuk memperbaiki kualitas proses. Isu saat ini tentang pengembangan teknologi RABB telah dijelajahi secara luas, tidak hanya yang berkenaan dengan reaksi-reaksi eksotermis, tetapi juga reaksi-reaksi yang berpasangan (eksotermis-endotermis). Di dalam makalah ini, teknologi yang ada, proyek demo yang diketahui hingga aplikasi komersial, dan aplikasi RABB yang potensial disampaikan. Makalah ini juga menyampaikan secara garis besar pengembangan teknologi RABB dan menawarkan kesempatan yang menarik untuk alur proses baru.

Kata Kunci : Inovasi sistem proses, Operasi dinamik, Kinerja proses

Abstract

Process Intensification (PI) presents a set of often radically innovative and creative manners (“paradigm shift”) in process equipment design and method, which can bring considerable benefits in term of process and chain efficiency, capital and operating expenses, quality, wastes, process safety, and more. The European Roadmap for Process Intensification project has identified 72 equipment and processing methods as PI technologies, and has invited author to write a technology report on reverse flow reactor (RFR). The RFRs are receiving increased attention due to its capability to control the temperature and concentration propagations inside the reactor, leading to the possibility for improvement of conversion, selectivity, and energy saving. This technology may be considered as an attractive alternative to various catalytic reactions in which heat storage and catalytic coverage can be manipulated for the process improvement. The contemporary issue of the development of RFR technology has been diversely explored in a wide range, not only for the issue of exothermic reactions, but also for coupling reactions. In this paper, existing technology, known demonstration project to commercial application, and potential application of RFR are presented. This paper also outlines the RFR technology development and offers tempting opportunities for new process routes.

Keyword : Process system innovation, Dynamic operation, Process performance

1. Technology

Nowadays, transient operations open new ways in process intensification, which may offers considerable advantages for the performance of a process if a dedicated procedure can be developed (Budhi, 2005). In practice it means that permanently one or more process variables are intentionally perturbed according to some schedule, which either disturbs the steady state of a process or even may prevent that a process becomes steady. Improvement of reactor performance has become a key issue over the past decade. In particular, the reactor design and development have deeply focused on improving conversion and selectivity as well as reducing energy consumption for heterogeneously catalyzed gas phase processes in fixed bed reactors. Various improvement methodologies have been proposed with general topic as the key elements in *process intensification*. Among methods in process intensification, dynamic operation concerns an important role at all levels of process improvements that cannot be achieved by steady state operation. In addition, the transient processes are at the apex of chemical reaction engineering due to involvement of accumulation effects next to convection, dispersion, and reaction as occurs in a steady state.

The transient operation of catalytic reactors is receiving increased attention due to its capability to influence the temperature and concentration profiles inside the fixed bed, leading to the possibility for improvement of conversion and selectivity. The application of the transient reactor is also gaining broad interest as an efficient method for energy saving. This technology may be considered as an attractive alternative to various catalytic reactions in which heat storage and catalytic coverage can be manipulated for the process improvement.

The research field of *dynamic reactor operation* is deliberately devoted to the developments of transient operation and control procedures for catalytic reactors with the objective to improve their performance. In **transient reactor**, one great challenge is to increase the reaction's conversion or selectivity through manipulation of the catalyst's surface coverage or heat storage capacity by suitable perturbations of the reactant inlet conditions or by dedicated flow reversals. From this research emerged the idea that under deliberately and artificially created unsteady state conditions, it is possible to increase the productivity, conversion, or selectivity, and to reduce the heat consumption of a catalytic process as a whole when compared to steady state performance. This issue is

interesting from a viewpoint of *process intensification* (Stankiewicz and Moulijn, 2004).

Among the various options for transient operation, periodic operation offers the combined benefits of a permanent unsteady-state regime and a constant time-average regime. Periodically changing the flow direction through the reactor, better known as Reverse Flow Operation (hereinafter referred to as RFO), has been widely applied for exothermic reactions from a viewpoint of energy saving and for improvement of conversion or selectivity. The use of the reverse flow principle as transient operation procedure for a catalytic reactor becomes interesting by the combination of dynamic properties at a microscale (catalyst) and at a macroscale (reactor). It may produce more favourable concentration and temperature profiles for the catalytic process (Ferreira et al., 1999).

Former applications of reverse flow reactor (RFR) were focused on the energy saving (Boreskov et al., 1982; Boreskov and Matros, 1983; Matros and Bunimovich, 1996; Matros, 1985, 1989; Froment, 1990; Neophytides and Froment, 1992). Further study on transient kinetic studies were performed to identify the relevant elementary reaction steps and to quantify the kinetic rate coefficients that are used in supporting modeling studies (Smith and Bobrova, 2002; Budhi, 2005). Basically, this might be a chievable by a dedicated operation procedure for a fixed bed reactor with periodic flow reversal, aiming at selectivity improvements with respect to the desired product, or avoiding that the undesired products are detected at the reactor outlet.

The contemporary issue of the development of RFO technology has been **diversely** explored in a wide range, not only for the issue of exothermic reactions, but also for the coupling reactions, selectivity manipulation, control strategy and stability etc. In this contribution, possible operations and methods of fixed bed reactors in reverse flow mode are presented. This chapter outlines how the RFO technology has developed.

Description of technology

Figure 1 depicts a schematic illustration of a fixed bed reactor for a steady state, once-through operation (1a) and for a reverse flow operation (1b). In the reverse flow operation, the flow passes 1-2-R-3-4 during the first half of each cycle, and during the second half of each cycle, the flow passes 1-2'-R-3'-4. This scheme is periodically repeated to maintain the dynamic process variables along the bed, which can be characterized by the heat front and the

concentration front. Neophytides and Froment (1992) investigated two phenomena competing with each other and are responsible for the main characteristic of the heat front. First, chemical reaction accompanied by the release of heat leads to a temperature increase in the catalyst bed for exothermic reaction. Second, the flow of the cool inlet reaction mixture through the previously heated catalyst bed, together with the interface heat exchange, extracts heat from the bed in the direction of flow. The created transient temperature and concentration fields possess a number of characteristics, which are great of practical importance (see Figures 2). The dynamic properties of the catalyst may change due to modification of the surface structure and the near-surface composition (see Figures 3). It was also proven that the transient operation may be used to manipulate the catalyst surface coverage (Budhi et al., 2004a; Budhi, 2005).

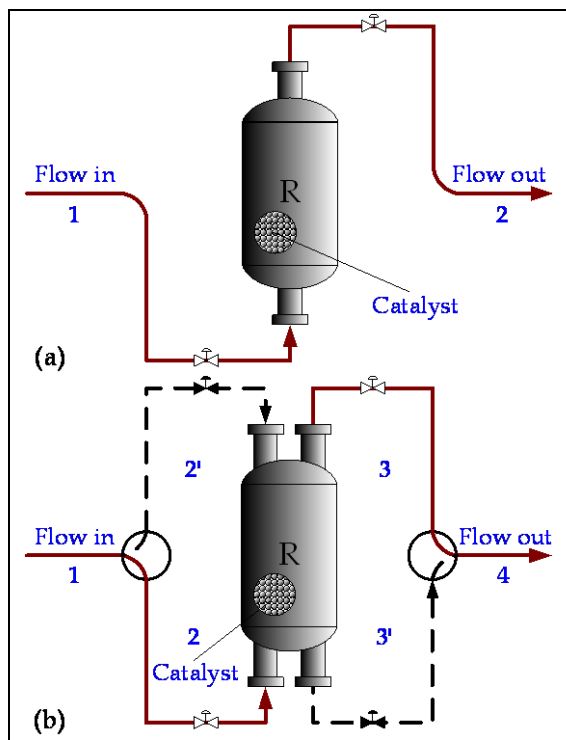


Figure 1. Schematic illustration of a fixed bed reactor: (a). once-through reactor operation; (b). reverse flow reactor operation.

According to the switching time period and regime of operation, the reverse flow reactor can be distinguished as follows:

1. Switching time period:
 - *Symmetric operation:*
Time period between forward and backward flows are similar.
 - *Asymmetric operation:*
Time period between forward and backward flows are different.
2. Regimes of operation:

- *Quasi-steady state regime:*
Defined as a condition during reverse flow operation, in which the switching time of flow reversal is much larger than the gas residence time if the same reactor is operated under steady state, once-through operation.
- *Dynamic regime:*
Defined as a condition during reverse flow operation, in which the switching time of flow reversal is near to the gas residence time of the same reactor, operated under steady state, once-through operation.
- *Relaxed or sliding regime:*
Defined as a condition during reverse flow operation, in which the switching time of flow reversal is less than the gas residence time if the same reactor is operated under steady state, once-through operation.

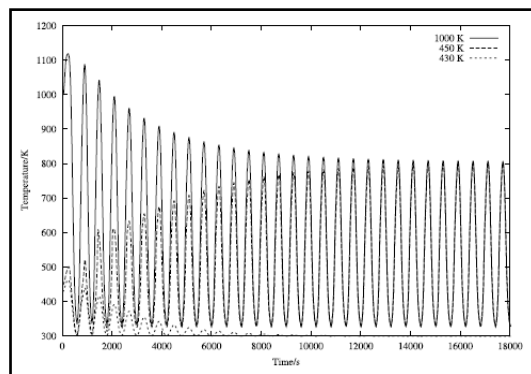


Figure 2. Transient evolution of the solid temperature at the mid point of the catalyst with three initial conditions (1000 K, 450 K, and 430 K) (adopted from Smith et al., 2002).

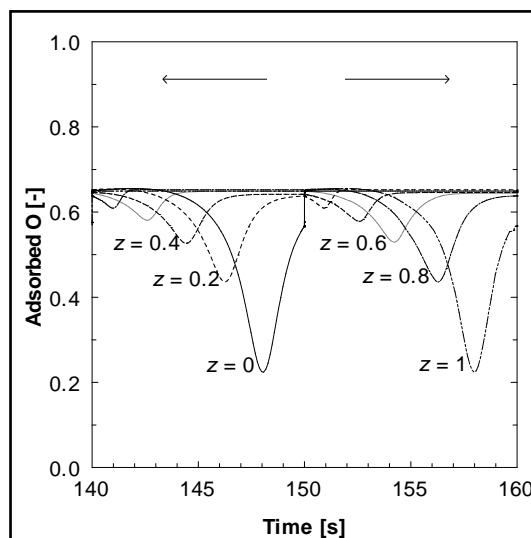


Figure 3a. Simulated adsorbed oxygen coverage at various axial positions in the reactor in regular RFO as a function of time for ammonia oxidation. $T = 800 \text{ K}$, $\tau_0 = 10 \text{ s}$, $FR = 1:1$, and $t_s = 10 \text{ s}$. Arrows show the flow direction (adopted from Budhi, 2005).

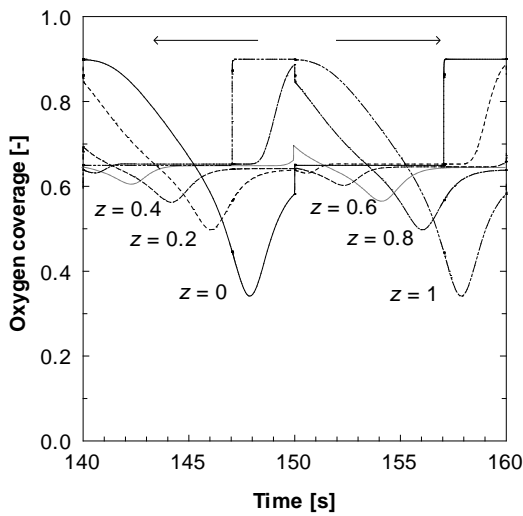


Figure 3b. Surface coverage of adsorbed oxygen during a full cycle at various axial positions for RFO with temporarily lower feed concentration for ammonia oxidation. $T = 800$ K, $\tau_o = 10$ s, O_2 concentration 1 vol.%, NH_3 concentration either 1 or 0 vol.%, $t_s = 10$ s, $t_L = 3$ s. Arrows indicate the flow direction.

When the reactor is only loaded with the catalyst for certain purpose, there is a flown out of reactant near the reactor entrance at every switching the flow direction. New concept is proposed by using concentration programming to avoid the concentration loss when the flow direction is reversed (Budhi et al., 2004b; Budhi, 2005). The schematic concentration profile is shown in Figure 4.

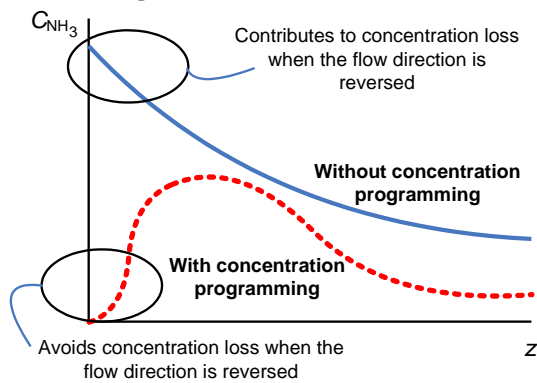


Figure 4. The concept of feedstock saving when the RFO runs under very fast switching time (order of seconds).

The terminology of the asymmetric and symmetric operations may also be found for the case of different feed composition between forward and backward flows (see Figure 5). The particular case can be seen for coupling exothermic and endothermic reactions. During forward flow, the mixtures of methane and air are introduced into the reactor to conduct the

methane combustion, while during backward flow, the mixtures of methane and steam are introduced into the reactor to conduct the steam reforming. Detailed review of this topic can be obtained in Kolios et al. (2000).

The time scale of flow reversals in an isothermal fixed bed reactor for manipulation of the selectivity appears in the order of seconds, which is significantly smaller than the order of minutes, used in the classical reverse flow application for energy saving (Matros and Bunimovich, 1996; Budhi et al., 2004a). A first estimate of the time scale can be obtained from the ratio of the storage capacity of the catalyst and the feed flow rate of the reactant. It means that manipulation of the reactor selectivity requires considerably more frequent flow reversals in order to keep the catalyst surface in a dynamic state. If the reaction rate is fast compared to reversing the flow direction, then there is essentially a steady-state present for the reaction rate and corresponding catalyst surface coverages. If an antipode situation exists, then real unsteady-state behaviour holds for the system.

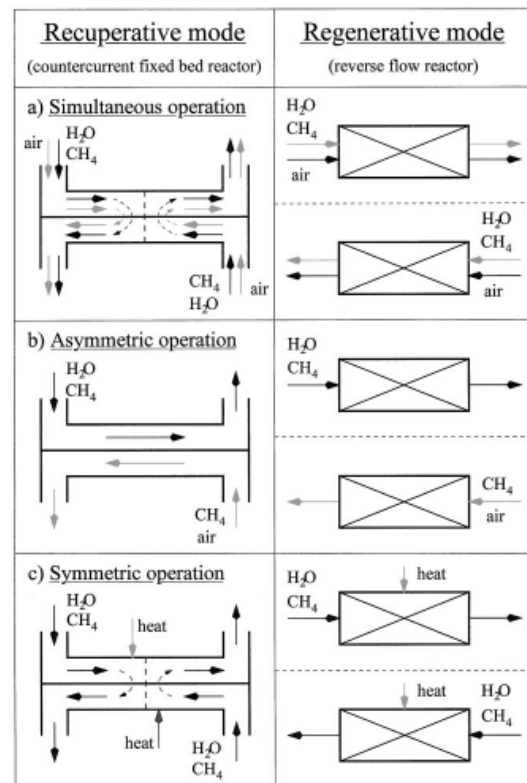


Figure 5. Simultaneous, symmetric and asymmetric operations for the coupling of exothermic and endothermic reaction (methane combustion and methane steam-reforming) (adopted from Kolios et al., 2000).

2. Type and Versions

The genuine concept of reverse flow reactor was initially proposed by Cottrell (1938) for the removal of pollutants. The recent applications both on the levels of academic interest and industrial scale were strongly motivated by the successful application of reverse flow reactor for SO₂ oxidation in Rusia (Boreskov et al., 1979; Boreskov and Matros, 1983). The further exploration of RFR roadmap (see Figure 5) has expanded remarkably since its beginning, which broadens to various aspects in chemical engineering both on the level of thermodynamic regime and kinetic regime.

According to Dudukovic (1999), the novel concepts in catalytic reaction engineering consists of a new simultaneous approach to the problem of catalyst and reactor selection, the enhanced level of understanding used in describing the various terms of the balance equations, and consideration of novel models of reactor operation. A transient operation according to the reverse flow principle gives rise to complicated dynamic behavior of the fixed bed reactor, as has been reported on several occasions for the classical application of energy saving (e.g. Salinger and Eigenberger, 1996; Khinast and Luss, 2000). The complexity is due to the non-linear dynamics of the whole system, caused by the usually non-linear reaction kinetics on the scale of a catalytic active site, in combination with heat transfer aspects on the scale of the reactor. Even a single, first order, exothermic reaction, carried out in a reverse flow reactor, may show five regions with different bifurcation diagrams, the Damköhler number being the bifurcation parameter (Khinast and Luss, 2000). The existence of stable periodic states depends on the bifurcation parameter value and on the route that leads to the specific position in the bifurcation diagram. Knowledge of the bifurcation behaviour is important for reactor design and reactor control in order to avoid unstable operation. It is also important to assess a safe reactor start-up procedure, which includes a start-up period as short as possible.

So far, the research and application domains of reverse flow reactor may be categorized into *four types* as described underneath:

1. Reaction
 - a. Heat of reaction: exothermic and endothermic
 - b. Direction of reaction: irreversible and reversible reactions
2. Storage method

- a. Energy saving
- b. Feedstock saving
3. Reactor design
 - a. Regular fixed bed reactor with feed at the reactor ends
 - b. Modified fixed bed reactor with side feeding
4. Type of operation method, control, and stability
 - a. Combination with concentration programming
 - b. Symmetric and Asymmetric
 - c. Control
 - d. Stability

The research and application on each type may be carried out via modeling-simulation and experiment. There also exists an interaction among these types. The research roadmap is depicted in Figure 6.

3. Potency for PI: Possible Benefits

Most important advantages of the RFO technology in comparison with traditional steady state, once-through operation are (see also Table 1):

1. The fixed bed catalyst can act both as heat and mass accumulators. It can also be used as a regenerative countercurrent heat exchanger. For exothermic reaction, this method may allow autothermal operation.
2. The catalyst surface can behave more dynamics, leading to possibility for manipulation of selectivity.
3. The heat front can be controlled by reversing the flow direction, leading to conditions thermodynamically favorable for reversible reactions such as a declining temperature profile for exothermic and increasing temperature profile for endothermic reactions.
4. Flow reversal at proper switching time may be used for heat trapping, which allows higher efficiency of heat recovery.
5. The concept of reverse flow operation has also been investigated for coupling reactions (endothermic and exothermic reactions).
6. Controlling the heat front along the catalyst bed may avoid the hot spot of catalyst, leading to longer life time.
7. Excluding the preheater as usually employed in conventional steady state operation may give rise to smaller reactor unit size and more simplification of unit flow diagram, etc.

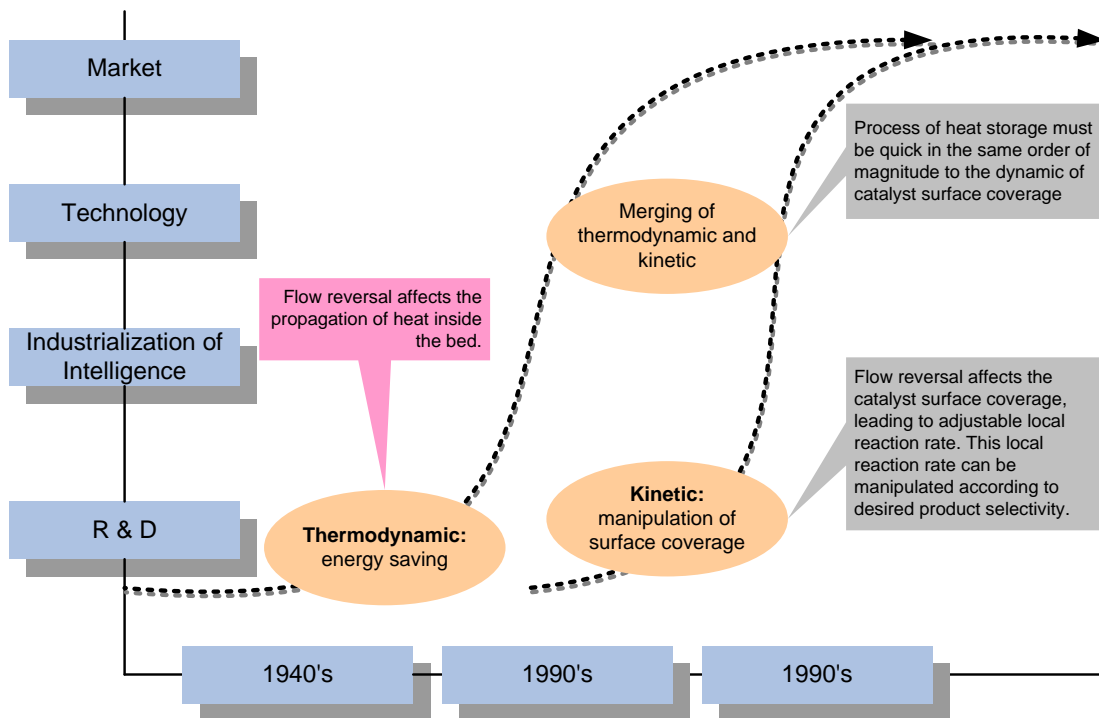


Figure 5. Research roadmap of the reverse flow reactor: general.

4. Stage of Development

Various applications of the reverse flow reactor have been carried out since its initial development. Most of them are still predominantly developed in the laboratory stage. Several industrial applications have shown successful operation. Three commercially implemented processes are known where periodic operation with flow reversal is employed. They are oxidation of volatile organic compounds (VOC) for purification, SO₂ oxidation, for sulfuric acid production, and NO_x reduction by ammonia in an industrial exhaust gas. Currently, some university research groups have been performing like the group of [Kuipers](#) at the University of Twente investigates reverse flow catalytic membrane reactor for synthesis gas production, the group of [Schouten](#) at the Eindhoven University of Technology was working on ammonia oxidation with reverse flow

reactor for manipulation of selectivity, the group of [Keith](#) at Michigan Technological University developed a modified reverse flow reactor with internal cooling as a control mechanism to maintain reactor temperature for proper removal of VOC, the group of [Budhi](#) at Institute of Technology Bandung is currently working on reverse flow reactor for tar reduction in producer gas and automotive catalytic converter to get faster start-up, and many others that cannot be mentioned in this report. Some well-known companies are also conducting such as [Shell Global Solution International in Amsterdam, the Netherlands](#) (a reverse flow reactor with integrated separation for combustion of volatile organic compounds over Pd catalyst, see in [Bos \(2007\)](#)).

Table 1. Documented and expected benefits resulting from technology application

Benefit	Magnitude	Remarks
Energy savings	Depending on the type of operation. One case reported for heat recovery higher than 50%.	Various applications of RFO for energy saving since this reactor can achieve autothermal operation. This method strongly suitable for very lean inlet gas, even beyond the flammability limit. The heat recovery was reported up to 60-70%. For methanol synthesis was reported up to 50%.
Increased conversion	Depending on the type of operation. One case reported 5-12%.	The conversion increase may result from the increase of reaction rate, which is induced by heat front, or by direct perturbation of flow reversal. The use of reactor side feeding in ammonia oxidation at its minimum switching time may yield conversion of 12% higher than steady state operation.
Increased selectivity	Depending on the type of operation. One case reported >2-13%.	As an engineering tool, RFO can also be used to for manipulation of selectivity due to improved surface coverage related to desired product. The use of side feeding in ammonia oxidation at its minimum switching time may yield selectivity to NO of 13% higher than steady state operation.
Increased productivity	Depending on the type of operation. One case reported > 5%.	Obviously, as the conversion and selectivity may be improved, this affects the productivity accordingly.
Less emissions	Depending on the type of operation. One case reported removal up to almost 100%.	NO _x and CO emissions, fugitive VOC and CH ₄
Longer catalyst life time	Depending on the type of operation. One case reported > 100%.	Oxidation of NH ₃ to produce NO in a nitric acid plant, usually conducted at elevated temperature (1125 K), can be performed at lower temperature with conversion and selectivity to NO remain high. If the life time of catalyst is usually 2-8 months, it can be longer when the reaction temperature can be carried out at lower temperature with similar conversion and selectivity to NO.
Cost savings	No data available, but it can be advantageous.	Cost savings can result from: <ul style="list-style-type: none"> • Longer catalyst life time • Avoiding catalyst replacement frequently due to hot spot
Economic evaluation	One case reported capital costs 20-80% lower, 5-20% lower operating costs.	Example is in RFO for sulfuric acid production.

5. Applications

Existing technology

The reverse flow reactor technology is widely growing with creative methods and innovative applications. When talking about the existing technology, there are two approaches that can be described:

1. Steady state, once-through operation (SSO): Various implementations of SSO can be found in the chemical process industries. For example, the industrial production of NO

from NH₃ over catalytic platinum/rhodium gauzes, known as the Ostwald process, is currently performed in the **Netherlands by DSM AGRO, Yara, and Kemira Agro**. Extremely short contact times, elevated temperatures, and intermediate pressure (typically over 1073-1173 K and 5 atm) are applied. One tries to reach 100% NH₃ conversion in order to avoid downstream formation of NH₄NO₃. The actual NH₃ conversion of the process over platinum group metal is around 95-97% (Perez-

Ramirez et al., 2004). The selectivity to NO is around 96% if that high reactor temperature is maintained. The selectivity to N₂O is 1.5–2%, and the remainder is N₂. Under 773 K, the reactor would produce mainly N₂, which indicates that the reaction selectivity is strongly depending on the applied temperature. Another example is the industrial production of the synthesis gas (mainly the mixture of CO and H₂), which is traditionally conducted in multitubes packed bed reactor to perform methane steam reforming.

2. Conventional reverse flow operation:
In the so-called ‘conventional’ reverse flow operation, the time scale for reversing the

flow direction seems in the order of dozens minutes. This large time scale corresponds to high heat capacity of the inert material to store energy. At this time scale, the propagation of heat through the bed may follow three regimes of operation, depending on the applied switching time. However, the concentration profile along the reactor might reach the steady state condition, or dynamic condition that is affected by the propagation of heat.

Known commercial applications

The industrial applications of reverse flow reactor can be scarcely found. Some of chemical processes are reported as shown in Table 2.

Table 2. Industrial-scale applications of the Technology (existing and under realization)

Sector	Company - Process/Product name/type	Short characteristic of application	Production capacity/Plant size	Year of application	Reported effects
Chemical industry	EXXONMOBIL CHEMICAL	Manufacture of acetylene from methane	Not reported	2007	Increase the main product selectivity
Chemical industry	ATOFINA Chemicals	Hydrocarbon isomerization and phenol oxidation using a reverse flow chromatographic reactor	Not reported	2002	Increase the octane number of hydrocarbon via Isomerization
Chemical industry	Port Kembla Copper Ltd. Plant. Cooperation of Matros Technology and Hitachi Zosen Corporation (Osaka, Japan)	SO ₂ Oxidation to SO ₃	100,000 m ³ /hr	2000	A decrease of metal needed by factor of 1.5-5, 30-50% reduction in pressure drop, 20-80% lower capital costs, 5-20% lower operation cost.
Chemical industry	A unit placed in Krasnouralsk, Russia	SO ₂ Oxidation to SO ₃	40,000 Nm ³ /hr	1982	First commercial unit, treating of copper smelter gas.
Chemical industry	A unit placed in former Soviet Union	Regenerative Catalytic Oxidizer (RCO) technology for VOC oxidation from industrial sources		1980s	The technology was licensed by Monsanto Enviro-Chem. First plant using Matros's RCO technology.

Known demonstration projects

Table 3: Demonstration projects related to the technology (existing and under realization)

Sector	Who is carrying out the project	Short characteristic of application investigated, including product name/type	Aimed year of application	Reported effects
Chemical industry	Yount and Windes	Reverse flow reactor trays for vertical staged polycondensation reactor	1995	Increase the reaction rate for polymerization reactor
Chemical industry	Subramaniam and Snyder	Reverse flow strategy for ethylbenzene dehydrogenation in a packed-bed reactor	1996	Keep the conversion and selectivity of ethylbenzene and energy efficiency at the maximum value and
Chemical industry	Smit and Zhang	Adiabatic reactor simulations of the reverse flow catalytic membrane reactor concept with perovskite membranes	2004	Increase the separation efficiency
Chemical industry	Fan and Keith	Reverse flow packed bed reactor for stable treatment of volatile organic compounds	2005	<ul style="list-style-type: none"> time for the reactor to extinguish during lean conditions used as a control mechanism to maintain reactor temperature for proper removal of volatile organic compounds
Chemical industry	Boreskov	SO ₂ oxidation	1980s	<ul style="list-style-type: none"> 5% conversion increase

6. Potential Applications Discussed in Literature

As aforementioned, the concept of reverse flow reactor was initially proposed by Cottrell (1938) for the removal of pollutants. The advantages of the so-called forced transient operation have been highlighted and enumerated some decades ago. The concept of RFO was refined and then extended to catalytic reactors by Boreskov et al. (1982). An implementation was made for SO₂ oxidation (Sapundzhiev et al., 1988, 1990; Bunimovich et al., 1990, 1995; Xiao et al., 1999), which was continued by the installation of a successful process on an industrial scale (Matros, 1990). Ferreira et al. (1999) proposed reverse flow operation as a way to decrease the hot spot temperature and to obtain a more favourable temperature distribution along the bed for o-xylene oxidation to phthalic anhydride. The reverse flow operation can also be successfully applied for selective reduction of NO_x by ammonia (Bobrova et al., 1988; Jirat et al., 1999; Matros et al., 1999). Nevertheless, discussion of reverse flow reactor in literature are predominated by its application for energy saving.

During the last 25 years, a number of papers have been published both for aspect of

theoretical analysis on the basis of simple first-order of reaction kinetics and elementary reaction steps, and for aspect of experiment laboratory including model validation. More than 30 academic research groups have expectedly contributed.

- Combustion of pollutant:
 - Catalytic incineration of carbon monoxide and/or propane (Züfle and Turek, 1997; Salinger and Eigenberger, 1996; Chan and Keith, 2006)
 - Combustion of VOC (Haynes et al., 1995; Zagorijiko et al. 1996; Dobrego et al., 2005)
 - Lean methane (Marín et al., 2005; Litto et al. 2006a; 2006b; Hevia et al., 2006; Gosiewski and Warmuzinski, 2007; Gosiewski, 2005)
- Selective catalytic reduction of NO_x (Borisova et al., 1997; Fissore et al., 2006a; 2006b)
- Selective catalytic oxidation of NH₃ (Budhi et al., 2004a; 2004b; Budhi, 2005)
- Selective hydrogenation of phenylacetylene to styrene (Stankiewicz and Kuczynski, 1995)
- Regenerative processes (Unger et al., 1997; Matros et al., 1996)

6. Application to chemical heat pump (Lai and Li, 1996)
7. SO₂ oxidation (Gosiewski et al., 1996, Bunimovich et al., 1995)
8. Methane reforming - coupling reaction (Glöckler et al., 2006)
9. N₂O decomposition (Nalpantidis et al., 2006)
10. Catalytic converter (Liu et al., 2007)
11. Control (Edouard et al., 2005a; 2005b; Balaji et al., 2007)
12. Chemical synthesis:
 - a. Ammonia synthesis (Babu and Angira, 2005)
 - b. Methanol synthesis
 - c. Synthesis gas in membran reactor (Smit et al., 2005; 2007a; 2007b; 2007c)

7. Where Can Information be Found?

Table 4. Key publications on the technology

Publication	Publication type (research paper/review/book/report)	Remarks
Balaji, S., Fuxman, A., Lakshminarayanan, S., Forbes, J.F., and Hayes, R.E. (2007). Repetitive model predictive control of a reverse flow reactor, <i>Chemical Engineering Science</i> , 62, 2154-2167.	Research paper	Control strategy
Smit, J., Bekink, G.J., van Sint Annaland, M., and Kuipers, J.A.M. (2007). Experimental demonstration of the reverse flow catalytic membrane reactor concept for energy efficient syngas production. Part 1: Influence of operating conditions. <i>Chemical Engineering Science</i> , 62, 1239-1250.	Research paper	Novel concept of membrane reactor with flow reversal
Chan, F.L. and Keith, J.M. (2006). Designing reverse-flow packed bed reactor for stable treatment of volatile organic compounds, <i>Journal of Environmental Management</i> , 78, 223-231.	Research paper	Reactor design and stability
Nalpantidis, K., Platte, F., Agar, D.W., Turek, S. (2006). Elucidation of hybrid N ₂ O decomposition using axially structured catalyst in reverse flow reactor. <i>Chemical Engineering Science</i> , 61, 3176-3185.	Research paper	Structured catalyst in reverse flow reactor
Litto, R., Hayes, R.E., Sapoundjiev, H., Fuxman, A., Forbes, F., Liu, B., and Bertrand, F. (2006). Optimization of a flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures, <i>Catalysis Today</i> , 117, 536-542.	Research paper	Optimization-operation
Babu, B.V. and Angira, R. (2005). Optimal design of an auto-thermal ammonia synthesis reactor, <i>Computer and Chemical Engineering</i> , 29, 1041-1045.	Research paper	Optimization-reactor design
Dobrego, K.V., Gnesdilov, N.N., Kozlova, I.M., Bubnovich, V.I., and Gonzalez, H.A. (2005). Numerical investigation of the new regenerator-recuperator scheme of VOC oxidizer. <i>International Journal of Heat and Mass Transfer</i> , 48, 4695-4703.	Research paper	Novel regenerator-recuperator scheme for VOC combustion
Edouard, D., Hammouri, H., and Zhou, X.G. (2005). Control of a reverse flow reactor for VOC combustion, <i>Chemical Engineering Science</i> , 60, 1661-1672.	Research paper	Control
Gosiewski, K. (2005). Efficiency of heat recovery versus maximum catalyst temperature in a reverse-flow combustion of methane. <i>Chemical Engineering Journal</i> , 107, 19-25.	Research paper	Heat recovery
Budhi, Y.W., Jaree, A., Hoebink, J.H.B.J., and Schouten, J.C. (2004). Simulation of reverse flow operation for manipulation of catalyst surface coverage in the selective oxidation of ammonia, <i>Chemical Engineering Science</i> , 59, 5365-5377.	Research paper	Manipulation of selectivity
Budhi, Y.W., Hoebink, J.H.B.J., and Schouten, J.C. (2004). Reverse flow operation with reactor side feeding: analysis, modeling, and simulation. <i>Industrial and Engineering Chemistry Research</i> , 43, 6955-6963.	Research paper	Modification of RFR with side feeding

Continued..

Continuation of Table 4

Bunimovich, G.A., Vernikovskaya, N.V., Strots, V.O., Balzhinimaev, B.S., and Matros, Yu.Sh., (1995). SO ₂ oxidation in a reverse-flow reactor: Influence of a vanadium catalyst dynamic properties, <i>Chemical Engineering Science</i> , 50 (4), 565-580.	Research paper	SO ₂ oxidation
Matros, Yu.Sh. and Bunimovich, G.A. (1996). Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors, <i>Catalytic Reviews Science and Engineering</i> , 38 (1), 1-68.	Review	Extensive overview on RFR
Budhi, Y.W. (2005). <i>Reverse Flow Reactor Operation for Control of Catalyst Surface Coverage</i> , Ph.D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, The Netherlands.	Book	Control procedure of surface coverage
van Sint Annaland, M. (2000). A novel reverse flow reactor coupling endothermic and exothermic reactions, Ph.D. Dissertation, University of Twente, The Netherlands.	Book	Coupling endothermic and exothermic reactions
Irick, D.K. and Nguyen, K. (2004). <i>Energy efficient thermal management for natural gas engine aftertreatment via active flow control</i> , Annual Technical Progress Report, The University of Tennessee.	Report	Efficient thermal management

8. Institutes/Companies Working on The Technology

Table 8. Institutes and companies working on the technology

Institute/Company	Country	Remarks
Michigan Technological University (Prof. Keith)	USA	Reactor stability and dynamics, including scale-up issue.
University of Houston (Prof. Luss)	USA	Reactor perturbation and stability.
University of Twente (Prof. Kuipers)	The Netherlands	Coupling endothermic-exothermic reactions in membrane reverse flow reactor
Eindhoven University of Technology (Prof. Schouten)	The Netherlands	Control of catalyst surface coverage for manipulation of selectivity
Institute of Technology Bandung (dr. Budhi)	Indonesia	Optimization of recuperator and exhaust gas treatment
University of Stuttgart (Prof. Eigenberger)	Germany	Exhaust purification and heat integration concept using RFR
National University of Singapore (dr. Lakshminarayanan)	Singapore	Model predictive control of a reverse flow reactor
University of Alberta (Prof. Hayes)	Canada	Optimization of RFR for lean methane combustion
Shell Global Solutions International BV (dr. Bos)	The Netherlands	RFR with integrated separator

9. Research Roadmap of Reverse Flow Reactor in Indonesia

The research group working on the reverse flow reactor has been developed at ITB under Laboratory of Chemical Reaction Engineering and Catalysis. The research topics

include the abatement of toluene as a model reaction of tar decomposition and the abatement of lean methane emission vented from the compressor station. The research roadmap and the experimental setup of the reverse flow reactor are presented in Figure 6 and Figure 7, respectively.

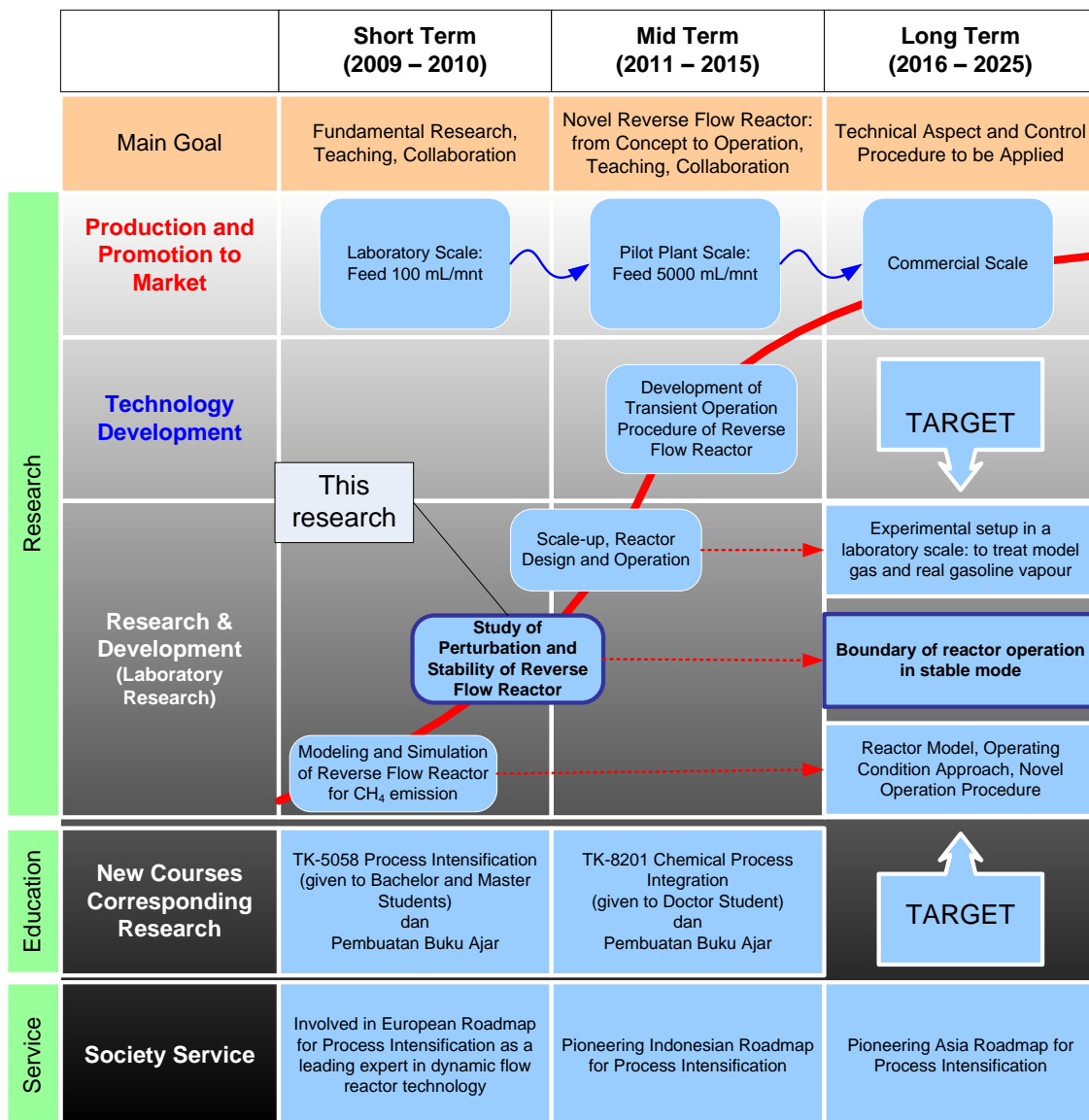


Figure 6. Research roadmap of the reverse flow reactor: our research group.

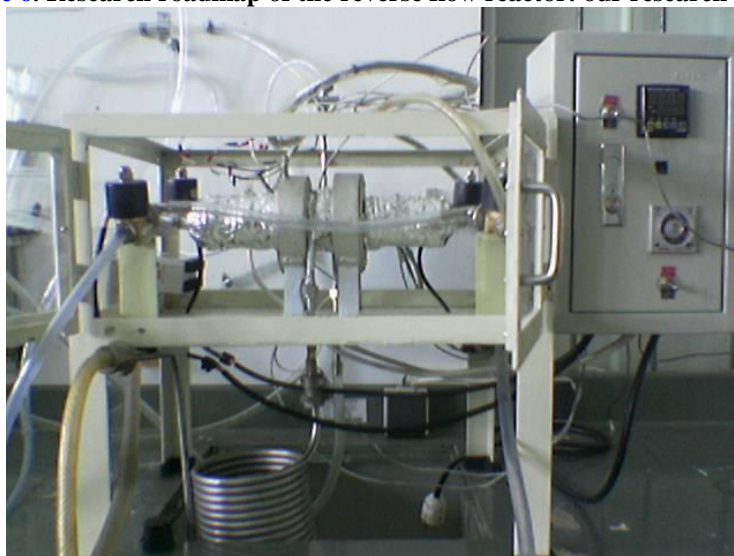


Figure 7. The experimental setup of the reverse flow reactor for CH₄ abatement with heat extraction in the centre part of the reactor.

In Figure 8, the dynamic behaviors of the heat accumulation in the inert section are presented for reverse flow reactor with various switching time. We have identified at extreme conditions with different result and reactor performance. At switching time 150 s, the heat accumulation increases after 1 cycle, then it decreases which tends to reactor extinction. At switching time 100 s, the heat accumulation increases monotonically, but it is dangerous since the reactor may go run away. At switching time 50 s, the heat accumulation fluctuate in a stable condition.

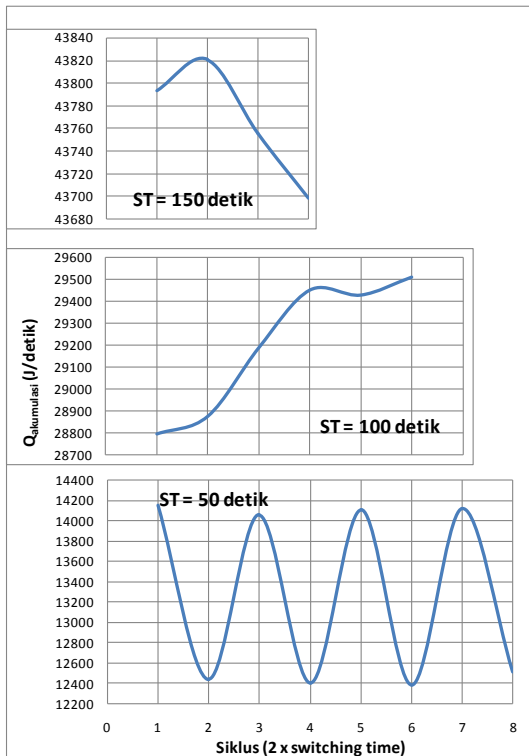


Figure 8. The profiles of heat accumulation inside inert section at various switching time.

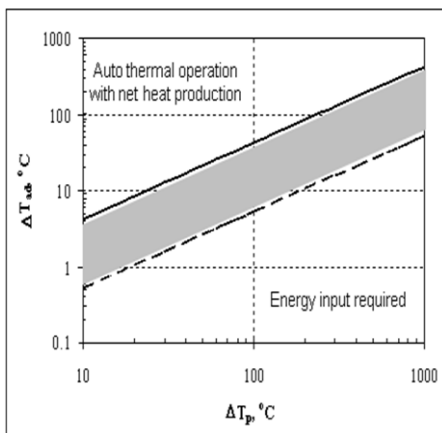


Figure 9. The map to see in which conditions the RFR must be used. ΔT_p is temperature difference between reaction and feed.

10. Expert’s Brief Final Judgment on The Technology

The technology of reverse flow reactors have grown up remarkably in the last decade as can be seen from their various applications for the improvement of dynamic properties at a microscale (catalyst) and at a macroscale (reactor). As their capability to open new ways in process intensification, the reverse flow reactor technology nicely exhibits potential methods from a viewpoint of energy saving and for manipulation of catalyst surface coverage. The development stage of the reverse flow reactor technology is still predominated by research on the level of laboratory. With such an effort, this technology will create a new class of industrial catalytic processes that can be hardly achieved by classical method of once-through operation. In the future, inline with the increased competitiveness and globalization, the reverse flow reactor might be much superior when compared to steady state operation.

Acknowledgement

The financial support, provided by the project of European Roadmap for Process Intensification, is gratefully acknowledged.

References

- [1]. Balaji, S., Fuxman, A., Lakshminarayanan, S., Forbes, J.F., and Hayes, R.E. (2007). Repetitive model predictive control of a reverse flow reactor, *Chemical Engineering Science*, 62, 2154-2167.
- [2]. Budhi, Y.W. (2005). Reverse Flow Reactor Operation for Control of Catalyst Surface Coverage, Ph.D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, The Netherlands.
- [3]. Cottrell, F.G. (1938). *Purifying gases and apparatus therefore*, U.S. Patent No. 2171 733, June 21.
- [4]. Boreskov, G.K., Matros, Yu. Sh., Kiselev, O. V. (1979). Catalytic processes carried out under nonstationary conditions: thermal front in a fixed bed of catalyst. *Kinetic and Catalysts*, 20(3), 773.
- [5]. Boreskov, G.K., Matros, Yu. Sh. (1983). Unsteady state performance of heterogeneous catalytic reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 25(4), 551-590.
- [6]. Matros, Yu. Sh., Bunimovich, G. A. (1996). Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 38, 1.

- [7]. Dudukovic, M. P. (1999). Trends in catalytic reaction engineering. *Catalysis Today*, 48, 5-15.
- [8]. Smith, W.R., Bobrova, L.N. (2002). Mathematical modeling of a reverse flow reactor with catalytic surface dynamics. *Chemical Engineering Science*, 57, 393-407.
- [9]. Kolios, G., Frauhammer, J., Eigenberger, G. (2000). Autothermal fixed bed reactor concepts, *Chemical Engineering Science*, 55, 5945-5967.
- [10]. Babu, B.V. and Angira, R. (2005). Optimal design of an auto-thermal ammonia synthesis reactor, *Computer and Chemical Engineering*, 29, 1041-1045.
- [11]. Balaji, S., Fuxman, A., Lakshminarayanan, S., Forbes, J.F., and Hayes, R.E. (2007). Repetitive model predictive control of a reverse flow reactor, *Chemical Engineering Science*, 62, 2154-2167.
- [12]. Bunimovich, G.A., Vernikovskaya, N.V., Strots, V.O., Balzhinimaev, B.S., and Matros, Yu.Sh., (1995). SO₂ oxidation in a reverse-flow reactor: Influence of a vanadium catalyst dynamic properties, *Chemical Engineering Science*, 50 (4), 565-580.
- [13]. Chan, F.L. and Keith, J.M. (2006). Designing reverse-flow packed bed reactor for stable treatment of volatile organic compounds, *Journal of Environmental Management*, 78, 223-231.
- [14]. Dobrego, K.V., Gnesdilov, N.N., Kozlova, I.M., Bubnovich, V.I., and Gonzalez, H.A. (2005). Numerical investigation of the new regenerator-recuperator scheme of VOC oxidizer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48, 4695-4703.
- [15]. Edouard, D., Dufour, P., Hammouri, H. (2005). Observer based multivariable control of a catalytic reverse flow reactor: comparison between LQR and MPC approaches. *Computers and Chemical Engineering*, 29, 851-865.
- [16]. Edouard, D., Hammouri, H., and Zhou, X.G. (2005). Control of a reverse flow reactor for VOC combustion, *Chemical Engineering Science*, 60, 1661-1672.
- [17]. Fissore, D., Barresi, A.A., Botar-Jid, C.C. (2006). NO_x removal in forced unsteady-state chromatographic reactors. *Chemical Engineering Science*, 61, 3409 – 3414.
- [18]. Fissore, D., Penciu, O.M., Barresi, A.A. (2006). SCR of NO_x in loop reactors: Asymptotic model and bifurcational analysis. *Chemical Engineering Journal*, 122, 175-182.
- [19]. Glöckler, B., Dieter, H., Eigenberger, G., Nieken, U.(2006). Efficient reheating of a reverse-flow reformer – An experimental study. *Chemical Engineering Science*, 62, 5638-5643.
- [20]. Gosiewski, K. (2005). Efficiency of heat recovery versus maximum catalyst temperature in a reverse-flow combustion of methane. *Chemical Engineering Journal*, 107, 19-25.
- [21]. Gosiewski, K., Warmuzinski, K. (2007). Effect of the mode of heat withdrawal on the asymmetry of temperature profiles in reverse-flow reactors. Catalytic combustion of methane as a test case. *Chemical Engineering Science*, 62, 2679 – 2689.
- [22]. Hevia, M.A.G., Fissore, D., Ordóñez, S., Díez, F.V., Barresi, A.A. (2006). Combustion of medium concentration CH₄-air mixtures in non-stationary reactors. *Chemical Engineering Journal*, 131, 343-349.
- [23]. Litto, R., Hayes, R.E., and Liu, B. (2006). Capturing fugitive methane emissions from natural gas compressor buildings. *Journal of Environmental Management*, 84 (3), 347-361.
- [24]. Litto, R., Hayes, R.E., Sapoundjiev, H., Fuxman, A., Forbes, F., Liu, B., and Bertrand, F. (2006). Optimization of a flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures, *Catalysis Today*, 117, 536-542.
- [25]. Liu, B., Hayes, R.E., Yi, Y., Mmbaga, J., Checkel, M.D., Zheng, M. (2007). Three dimensional modelling of methane ignition in a reverse flow catalytic converter. *Computers and Chemical Engineering*, 31, 292-306.
- [26]. Maré, T., Voicu, I, Miriel, J. (2005). Numerical and experimental visualization of reverse flow in an inclined isothermal tube. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 30, 9-15.
- [27]. Marín, P., Hevia, M.A.G., Ordóñez, S., Díez, F.V. (2005). Combustion of methane lean mixtures in reverse flow reactors: Comparison between packed and structured catalyst beds. *Catalysis Today*, 105, 701-708.
- [28]. Matros, Yu.Sh. and Bunimovich, G.A. (1996). Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors, *Catalytic Reviews Science and Engineering*, 38 (1), 1-68.
- [29]. Nalpantidis, K., Platte, F., Agar, D.W., Turek, S. (2006). Elucidation of hybrid

- N₂O decomposition using axially structured catalyst in reverse flow reactor. *Chemical Engineering Science*, 61, 3176-3185.
- [30]. Smit, J., Bekink, G.J., van Sint Annaland, M., and Kuipers, J.A.M. (2007). Experimental demonstration of the reverse flow catalytic membrane reactor concept for energy efficient syngas production. Part 1: Influence of operating conditions. *Chemical Engineering Science*, 62, 1239-1250.
- [31]. Smit, J., Bekink, G.J., van Sint Annaland, M.; Kuipers, J.A.M. (2007a). Experimental demonstration of the reverse flow catalytic membrane reactor concept for energy efficient syngas production. Part 2: Model development. *Chemical Engineering Science* 62, 1251 – 1262.
- [32]. Smit, J., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M. (2005). Feasibility study of a reverse flow catalytic membrane reactor with porous membranes for the production of syngas. *Chemical Engineering Science*, 60, 6971 – 6982.
- [33]. Smit, J., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M. (2005). Grid adaptation with WENO schemes for non-uniform grids to solve convection-dominated partial differential equations. *Chemical Engineering Science*, 60, 2609 – 2619.
- [34]. Smit, J., Zhang, W., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M. (2007). Feasibility study of a novel membrane reactor for syngas production. Part 2: Adiabatic reactor simulations. *Journal of Membrane Science*, 291, 33–45.

IDENTIFIKASI KOMPONEN ALKALOID PADA EKSTRAK TANAMAN EKOR KUCING (*Cabomba furcata*) DARI TASIK CHINI, PAHANG MALAYSIA

Masturah Markom,

Jabatan Kejuruteraan Kimia & Proses, Fakulti Kejuruteraan, Universiti Kebangsaan Malaysia,
43600, UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia

Nursyairah

Jabatan Kejuruteraan Kimia & Proses, Fakulti Kejuruteraan, Universiti Kebangsaan Malaysia

Kurnia Harlina Dewi

Program Studi Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Bengkulu, Indonesia

Siti Rozaimah Sheikh Abdullah, Mushrifah Idris

Jabatan Kejuruteraan Kimia & Proses, Fakulti Kejuruteraan, Universiti Kebangsaan Malaysia

Abstrak

*Deteksi awal tanaman Ekor Kucing (*Cabomba furcata*) yang mendominasi tanaman air di Tasik Chini Pahang, Malaysia, menunjukkan adanya bahan aktif alkaloid, tetapi jenis alkaloid tersebut belum teridentifikasi. Bahan aktif alkaloid dipercayai mempunyai ciri-ciri sebagai bahan biofarmaka yang berpotensi dikembangkan dalam bidang perobatan (farmasi). Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi jenis-jenis kelompok alkaloid yang terdapat dalam tanaman ekor kucing (*C. furcata*) sehingga dapat diketahui pemanfaatan tanaman tersebut lebih lanjut. Metode identifikasi komponen alkaloid yang digunakan pada penelitian ini adalah dengan menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (TLC) dan Kromatografi Cair Prestasi Tinggi (HPLC). Hasil identifikasi menggunakan TLC menunjukkan komponen alkaloid yang terdapat pada hasil ekstrak tanaman *C. furcata* adalah jenis nicotine dan tomatine. Kajian lanjutan identifikasi komponen alkaloid menggunakan HPLC, menunjukkan ekstrak mengandung nicotine. Kandungan alkaloid di dalam tanaman *C. furcata* didapati tidak mempengaruhi air Tasik Chini*

Kata Kunci : ekstraksi, alkaloid, allelopathik, *Cabomba furcata*

Abstract

Early component detection of ekor kucing plant (*Cabomba furcata*), which dominates the water plant in Chini Lake, Pahang, Malaysia showed the existence of alkaloids, but these alkaloids have yet to be identified. Alkaloid is believed to have medicinal properties that are potentially useful for pharmaceutical. This study aims to identify the types of alkaloids found in *C. furcata* for further utilization of the plant. Alkaloid was identified by Thin Layer Chromatography (TLC) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) methods. Results of identification using TLC showed the types of alkaloids found in plant extracts of *C. furcata* are nicotine and tomatine. Further study by HPLC confirmed that the extract contains nicotine. Alkaloids content in the *C. furcata* plant was found to have no effect on the water of Chini Lake.

Keywords: extraction, alkaloids, allelopathic, *Cabomba furcata*

1. Pendahuluan

Tasik Chini merupakan tasik alami terbesar ke dua di Malaysia, dengan luas 202 Ha, kaya akan

flora dan fauna yang terdiri atas 288 spesies tumbuhan, 25 spesies tumbuhan aquatic, 92 spesies burung dan 144 spesies ikan (Gasi, et al. 2005).

Belakangan ini, keberadaan beberapa tanaman air terganggu akibat dominasi tanaman ekor kucing (*Cabomba furcata*) yang tumbuh dan menyebar dengan cepat. Kajian menunjukkan kemerosotan sebahagian aspek bagi kualitas air. Dominasi tanaman ekor kucing ini juga mengakibatkan terancamnya populasi tanaman Teratai (*Nelumbo nucifera* dan *Nymphaea lotus*) yang menjadi tarikan pelancong selama ini (Affendi et al, 2006). Oleh karena itu, kajian kandungan kimia pada *C.furcata* sangatlah penting dilakukan agar tanaman ini dapat didayagunakan.

Penelitian awal tanaman ekor kucing (*C.furcata*) telah memberikan gambaran bahwa tanaman ini mengandung bahan fitokimia alkaloid, flavonoid dan saponin (Jia, 2008). Senyawa-senyawa bioaktif ini berperan terhadap kesehatan dan terdapat pada tumbuh-tumbuhan dan makanan yang kaya dengan lemak (Kris-Entherton et al, 2002). Kandungan alkaloid menjadi perhatian karena mempunyai ciri-ciri sebagai obat dan banyak digunakan dengan luas dalam penghasilan dadah seperti atropine, codeine dan nicotine (Hesse, 2002).

Walaupun berbagai kajian awal dilakukan berkaitan dengan *C.furcata* di Tasik Chini, namun kajian yang mendalam tentang tanaman ini belum dilakukan dalam upaya memperoleh kegunaan dan kerugian rumpai air tersebut. Fakta yang jelas, tanaman ini mengganggu pertumbuhan *Nelumbo nucifera*. Faktor yang menyebabkan pencemaran air di Tasik Chini disebabkan oleh keberadaan *C.furcata* masih belum dapat dipastikan.

Kajian terhadap *Cabomba furcata* ini bertujuan untuk menentukan komposisi penyusun senyawa kelompok alkaloid pada hasil ekstrak *cabomba furcata* dengan mengidentifikasi jenis-jenis alkaloid dalam rumpai air ini. Selain itu, penelitian ini bertujuan menentukan persentase hasil ekstrak pada bagian daun, batang dan bunga, mengenalpasti jenis-jenis alkaloid yang terdapat sebelum dan setelah fraksinasi *C.furcata*.

2. Metodologi

Bahan

Bahan baku yang digunakan adalah *Cabomba furcata* diperoleh dari Tasik Chini. Bahan kimia yang digunakan meliputi bahan kimia yang digunakan untuk mengekstrak *Cabomba furcata* yakni Metanol (Unichrom, New Zealand) dan air. Bahan kimia yang digunakan untuk identifikasi bahan aktif asam hidroklorik (Merck, Germany), magnesium (Merck-Schuchart, Germany), etanol (Merck, Germany), asam Sulfurik (ChemAR, Polandia), kloroform (Surchem, England), bahan uji Meyer (Merck, Germany), natrium klorida (Fluka,

Switzerland) dan ferum triklorida (Fluka, Switzerland).

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat penghancur (blender), kelalang kaca, Inkubator goyang, centrifuse, vacuum evaporator (Heidolph, Germany), timbangan (Sortorius, Germany).

Tahapan

Persiapan Bahan Baku

Sampel terlebih dahulu dicuci, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 45°C sehingga berat sampel konstan. Setelah dikeringkan, sampel *Cabomba furcata* dimasukkan ke dalam tempat sampel kedap udara.

Proses Pengekstrakan Sebelum Fraksinasi

Cabomba furcata yang telah kering dan telah digiling, ditimbang sebanyak 4 gr, kemudian dimasukkan ke dalam erlemeyer dengan menggunakan 40 ml pelarut methanol (10% asam asetik). Pengekstrakan dilakukan dalam kondisi gelap dengan menutup erlemeyer menggunakan aluminium foil. Selanjutnya diletakkan diatas shaker bergoyang selama 4 jam dengan kecepatan 150 rpm pada suhu ruang (27°C) (Makkar et al, 2002). Hasil ekstrak dipekatkan menggunakan vacuum evaporator dengan kecepatan 55 rpm dan suhu 55° C selama 10 menit sehingga hasil yang diperoleh sebanyak ¼ dari hasil ekstrak awal

Proses Pengekstrakan Setelah Fraksinasi

Cabomba furcata yang telah kering dan telah digiling, ditimbang sebanyak 4 gr, kemudian dimasukkan ke dalam erlemeyer dengan menggunakan 40 ml pelarut methanol (10% asam asetik). Pengekstrakan dilakukan dalam kondisi gelap dengan menutup erlemeyer menggunakan aluminium foil. Selanjutnya diletakkan diatas shaker bergoyang selama 4 jam dengan kecepatan 150 rpm pada suhu ruang (27°C). Hasil ekstrak dipekatkan menggunakan vacuum evaporator dengan kecepatan 55 rpm dan suhu 55° C selama 10 menit sehingga hasil yang diperoleh sebanyak ¼ dari hasil ekstrak awal.

Setelah hasil ekstrak dipekatkan, ditetaskan NH₄OH setitik demi setitik hingga terjadi penggumpalan dan diperoleh endapan. Selanjutnya endapan dipisahkan dengan menggunakan centrifuse pada kecepatan 3000 rpm selama 10 menit. Selanjutnya endapan dielusi dengan 1% NH₄OH dan dilarutkan dengan sedikit kloroform. Jika endapan tidak terbentuk setelah ditetaskan NH₄OH, alkaloid diekstrak dengan menggunakan kloroform (40 ml) sebanyak 3 kali.

Hasil dipekatkan dengan menggunakan vacuum evaporator pada kecepatan 55 rpm dengan

suhu 55°C selama 10 menit. Kemudian hasil dimasukkan ke dalam oven pada suhu 45°C untuk mendapatkan hasil ekstrak berupa padatan.

3. Hasil dan Pembahasan Persentase Hasil Ekstrak

Untuk mengetahui persentase hasil ekstrak yang diperoleh, berat sebelum dan setelah sampel dimasukkan ke dalam oven dicatatkan. Tujuan persentase hasil ekstrak ini dihitung adalah untuk mengetahui persentase hasil ekstrak yang terbentuk sebelum dan sesudah fraksinasi.

Tabel 1. Persentase hasil ekstrak sebelum dan setelah fraksinasi

Jenis Sampel	Persentase Hasil Ekstrak (%) g ekstrak/g sampel	
	Sebelum Fraksinasi	Setelah fraksinasi
Daun	10.1	6.92
Batang	9.62	4.5
Bunga	0.8	0.5

Dari Tabel 1, dapat dilihat bahwa persentase hasil ekstrak sebelum fraksinasi yang diperoleh lebih tinggi daripada setelah fraksinasi untuk ketiga-tiga jenis sampel. Ini disebabkan karena sebelum fraksinasi dilakukan, berbagai komponen di dalam sampel *C. furcata* turut terekstrak. Sedangkan setelah fraksinasi dilakukan, hanya komponen yang spesifik akan diekstrak. Di dalam ujikaji ini, komponen yang dispesifikkan adalah komponen alkaloid. Ini dipertegas dengan penyataan Silva *et al.* (1998) bahwa klorofom yang digunakan sewaktu fraksinasi mungkin bereaksi dengan sesetengah sebatian seperti

di dalam pembentukan sesetengah alkaloid, menghasilkan garam dan artifak-artifak lain.

Identifikasi Jenis Alkaloid dengan TLC

Analisis TLC dilakukan di atas plat silika gel G60, yang mana pengiraan jarak, R_f tompok yang terhasil dilakukan. Keputusan nilai R_f yang diperolehi dibandingkan dengan nilai R_f rujukan. Dari perbandingan tersebut, andaian awal dilakukan bagi jenis alkaloid yang hadir di dalam ekstrak *C. furcata*. Tabel 2 menunjukkan nilai R_f rujukan yang digunakan.

Tabel 2. Rujukan ciri-ciri jenis alkaloid pada sampel

Alkaloid	R_f pada plat TLC	Cadangan Reagen untuk pengesanan
Cytisine	32	<i>Dragendorff</i>
Nicotine	57	<i>Iodoplatinate</i>
Tomatine	62	<i>Iodoplatinate</i>
Morphine	34	<i>Iodoplatinate</i>
Solanine	52	<i>Marquis</i>
Codeine	35	<i>Iodoplatinate</i>
Berberine	7	<i>Iodoplatinate</i>
Strychnine	22	<i>Iodoplatinate</i>
Thebaine	41	<i>Iodoplatinate</i>
Atropine	18	<i>Iodoplatinate</i>
Quinine	52	<i>Iodoplatinate</i>
Conniine	26	<i>Iodoplatinate</i>

Sumber : Clarke 1970

Seterusnya, semburan reagen dilakukan pada plat silika mengikut jenis reagen yang dicadangkan oleh rujukan bagi mengesahkan lagi jenis alkaloid yang terdapat pada sampel. Warna yang terhasil diperhatikan.

Analisis R_f sebelum dan setelah fraksinasi

Untuk mengetahui jenis alkaloid yang terdapat pada hasil ekstrak daun, batang dan bunga, pengiraan

R_f dilakukan pada titik-titik yang terbentuk di atas plat TLC. Nilai R_f yang diperolehi dibandingkan dengan nilai rujukan di dalam Tabel 2 untuk mengetahui jenis alkaloid yang hadir. Analisis nilai R_f dilakukan pada daun, batang dan bunga untuk hasil sebelum fraksinasi. Tabel-tabel di bawah menunjukkan hasil analisis yang diperolehi.

Tabel 3. Analisis bagian daun, batang dan bunga sebelum fraksinasi hasil ekstrak

Kepekatan ¹	0.005 g/ml		0.01 g/ml		0.02 g/ml	
	Nilai R _f	Alkaloid	Nilai R _f	Alkaloid	Nilai R _f	Alkaloid
Daun 1	70.59	TK	72.22	TK	72.22	TK
Dan 2	68.75	TK	68.75	TK	68.75	TK
	87.5	TK	87.5	TK	87.5	TK
Daun 3	77.00	TK	75.00	TK	75	TK
Daun 4	75	TK	81.25	TK	81.25	TK
Batang 1	70.59	TK	72.22	TK	77.77	TK
Batang 2	73.33	TK	80.00	TK	68.75	TK
Batang 3	75.65	TK	79.67	TK	67.98	TK
Batang 4	74.56	TK	81.05	TK	72.97	TK
Bunga 1	72.18	TK	71.97	TK	73.19	TK
Bunga 2	67.56	TK	66.88	TK	67.00	TK
Bunga 3	66.45	TK	67.56	TK	65.79	TK
Bunga 4	70.18	TK	72.00	TK	72.97	TK

¹Kepekatan sampel adalah jisim ekstrak di dalam pelarut yang digunakan

²Ujikaji diulang pada kepekatan tertentu dengan keadaan yang lain tetap

TK adalah singkatan bagi tidak dikenalpasti

Tabel 3 memperagakan nilai R_f yang diperoleh dari ekstrak daun, batang dan bunga melebihi semua nilai R_f rujukan pada Tabel 2. Nilai R_f yang diperoleh menunjukkan bahawa terdapat komponen dalam ekstrak tetapi tidak dapat dikenalpasti. Dari analisis yang dilakukan terhadap daun, batang dan bunga *C. furcata*, tidak diperoleh alkaloid sebelum fraksinasi. Hal ini mungkin disebabkan oleh komponen alkaloid masih belum dapat dipisahkan dari kandungan komponen lain yang terdapat di dalam sampel. Sebelum fraksinasi dilakukan, hasil yang diperoleh adalah hasil ekstrak kesemua komponen yang terdapat di dalam sampel tanpa pengkhususan terhadap alkaloid. Ini menyukarkan proses pengesanan komponen alkaloid yang terdapat di dalam sampel. Ianya bertepatan dengan pendapat Sarker *et al.* (2005) yang menyatakan bahawa, terlalu sukar untuk memisahkan komponen individu daripada campuran kasar hanya melalui satu tehnik pemisahan..

Faktor lain yang menyebabkan tidak diperolehnya alkaloid disebabkan metode kromatografi yang digunakan tidak sesuai. Ini disebabkan oleh terdapat terlalu banyak komponen di dalam sampel menyukarkan lagi proses pemisahan komponen yang ingin dikaji. Faktor lain seperti fasa bergerak yang digunakan iaitu metanol/ammonium

Tabel 4. Analisis bagian daun, batang dan bunga setelah fraksinasi hasil ekstrak

hidroksida bagi kromatografi ini mungkin juga tidak sesuai bagi menguji kewujudan alkaloid sebelum fraksinasi.

Setelah Fraksinasi

Analisis nilai R_f dilakukan pada daun, batang dan bunga bagi hasil setelah fraksinasi. Dari Tabel 4 didapati bahawa pada kepekatan 0.005 g/ml alkaloid jenis *nicotine* dapat dikesan. Pada kepekatan 0.01 g/ml, alkaloid jenis *thebaine*, *nicotine* dan *quinine* dikenalpasti manakala pada kepekatan 0.02 g/ml pula, alkaloid jenis *nicotine*, *quinine* dan *tomatine* dikesan. Juga menunjukkan terdapatnya *nicotine* dan *tomatine* pada ketiga-tiga kepekatan dimana hanya *tomatine* saja dapat dikenalpasti pada ketiga-tiga kepekatan bagi bunga *C. furcata* dari Tabel 8. Titik-titik yang diperoleh pada plat TLC sangat sensitif terhadap pelbagai faktor antaranya ialah kepekatan sampel, cara sampel dititiskan pada plat dan jenis pelarut yang digunakan. Kepekatan ekstrak yang berbeza mempengaruhi jarak titik yang terhasil sekaligus mempengaruhi nilai R_f. Kepekatan yang sesuai perlu diketahui bagi mendapatkan nilai R_f yang tepat yang mana nilai R_f ini menunjukkan jenis alkaloid yang ada (Anon. 2009i). Oleh sebab itu, pengamatan diulang untuk memastikan jenis alkaloid sebenarnya yang ada pada hasil ekstrak.

¹Kepekatan sampel adalah jisim ekstrak di dalam pelarut yang digunakan

Kepekatan ¹	0.005 g/ml		0.01 g/ml		0.02 g/ml	
	Nilai R _f	Alkaloid	Nilai R _f	Alkaloid	Nilai R _f	Alkaloid
Ulangan ²	56.75	Nicotine	58.22	Nicotine	57.14	Nicotine
Daun 1	67.56	TK	63.29	Tomatine		
			72.15	TK		
	54.43	TK	55.00	Nicotine	58.57	Nicotine
Daun 2	63.29	Tomatine	65.00	TK		
			75.00	TK		
	55.13	TK	57.33	Nicotine	55.26	TK
Daun 3	64.10	TK	69.33	TK	61.84	Tomatine
	56.00	Nicotine	76.36	TK	62.78	Tomatine
Daun 4	63.67	Tomatine				
Batang 1	63.29	Tomatine	65.35	TK	70.89	TK
			87.34	TK		
Batang 2	78.48	TK	67.09	TK	88.61	TK
			87.34	TK		
Batang 3	63.82	Tomatine	63.86	Timotine	52.09	Tomatine
	75.95	TK		TK	75.95	TK
Batang 4	64.00	Tomatine	87.34	TK	61.75	Tomatine
	86.08	TK			81.01	TK

²Ujikaji diulang pada kepekatan tertentu dengan keadaan yang lain tetap TK adalah singkatan bagi tidak kenalpasti

Pengesahan warna pada reagen Iodoplatinate

Dari Tabel 2, reagen yang digunakan oleh rujukan untuk alkaloid jenis *nicotine*, *thebaine*, *quinine* dan *tomatine* adalah reagen iodoplatinate. Oleh yang demikian, reagen iodoplatinate ini disemburkan di atas plat TLC yang mempunyai titik-titik alkaloid. Untuk mengesahkan jenis alkaloid yang

terdapat pada sampel *C. furcata* daripada analisis TLC, titik-titik yang terhasil pada plat silika disemburkan dengan reagen Iodoplatinate seperti yang disarankan oleh Clarke (1970) untuk *nicotine*, *thebaine*, *quinine* dan *tomatine*. Warna yang terhasil pada titik-titik dibandingkan dengan warna daripada sumber rujukan dalam Tabel 5

Tabel 5 Rujukan warna pada reagent Iodoplatinate

Sumber : Waldi et. al 1961

Jenis Alkaloid	Warna pada reagen Iodoplatinate
Nicotine	Ungu/Biru gelap
Thebaine	Merah-kecoklatan
Quinine	Kuning-keputihan
Tomatine	Biru gelap

Dari Tabel 4 didapati bahwa alkaloid jenis *nicotine* menunjukkan warna yang sama dengan warna rujukan pada Tabel 5 pada daun dan batang, manakala alkaloid jenis *tomatine* memberikan warna yang sama dengan rujukan pada batang *C. furcata*. Namun, keberadaan titik-titik pada ekstrak bunga tidak menunjukkan persamaan dengan warna rujukan. Titik-titik lain tidak memberikan warna yang sama dengan rujukan mungkin disebabkan oleh keberadaan titik-titik ini hanyalah hasil dari proses pemisahan yang tidak lengkap dan bukan menggambarkan kumpulan alkaloid pada sampel. Jika diperhatikan

dengan teliti, pada analisis daun terdapat titik-titik *thebaine* dan *quinine* diperoleh hanya pada kepekatan 0.01 g/ml pada kepekatan 0.02 g/ml, titik thebaine belum lagi wujud dan digantikan pula dengan titik *tomatine*.

Hasil analisis bagian bunga, terdapat titik-titik *tomatine* ini mungkin bukan menggambarkan jenis alkaloid pada sampel. Semasa penandaan titik dilakukan di bawah cahaya UV, titik-titik yang terhasil tidak kelihatan dengan jelas dan terlalu sukar untuk dikenalpasti. Ada kalanya, titik-titik yang terhasil terlalu besar dan menambahkan

ketidakpastian kewujudan titik-titik tersebut. Titik-titik yang terlalu besar ini mungkin disebabkan oleh proses pemisahan yang tidak lengkap. Kemungkinan besar, pada bunga *C. furcata* tidak terdapat sebarang

jenis alkaloid. Maka, dari hasil analisis R_f dan perbandingan warna, alkaloid jenis *nicotine* dan *tomatine* terdapat pada batang, manakala pada daun *C. furcata* hanya terdapat alkaloid jenis *nicotine* saja.

Tabel 6. Pengesanan warna pada daun, batang dan bunga

Kepekatan ¹	0.005 g/ml			0.01 g/ml			0.02 g/ml		
	Nilai R _f	Warna pada reagen Iodoplatinate	Alkaloid	Nilai R _f	Warna pada reagen Iodoplatinate	Alkaloid	Nilai R _f	Warna pada reagen Iodoplatinate	Alkaloid
Daun 1	67.57	TK	TK	46.25	Biru	Thebaine	55.94	Ungu/Biru gelap	Nicotine
				55.00	Ungu/Biru gelap	Nicotine	64.78	TK	TK
				66.25	TK	TK			
Daun 2	57.50 66.25	Ungu/Biru gelap TK	Nicotine TK	50.00	Hijau-kebiruan	Quinine	56.96	Ungu/Biru gelap	Nicotine
				58.75	Ungu/Biru gelap	Nicotine	65.82	TK	TK
				68.75	TK	TK	91.13	TK	TK
Daun 3	57.69 64.41	Ungu/Biru gelap TK	Nicotine TK	44.57	TK	TK	46.05	TK	TK
				51.80	Hijau-kebiruan	Quinine	52.63	Hijau-kebiruan	Quinine
				68.67	TK	TK	57.89	Ungu/Biru gelap	Nicotine
Daun 4	58.01	Ungu/Biru gelap	Nicotine	85.54	TK	TK	63.15	Hijau-kebiruan	Tomatine
				68.67	TK	TK	60.08	Hijau-kebiruan	Tomatine
				90.67	TK	TK	67.56	TK	TK
Batang 1	56.75 67.56	Ungu/Biru gelap TK	Nicotine TK	58.22	Ungu/Biru gelap	Nicotine	57.14	Ungu/Biru gelap	Nicotine
				63.29	Biru gelap	Tomatine			
				72.15	TK	TK			
Batang 2	54.43 63.29	TK Biru gelap	TK Tomatine	55.00	Ungu/Biru gelap	Nicotine	58.57	Ungu/Biru gelap	Nicotine
				65.00	TK	TK			
				75.00	TK	TK			
Batang 3	55.13 64.10	TK TK	TK TK	57.33	Ungu/Biru gelap	Nicotine	55.26	TK	TK
				69.33	TK	TK	61.84	Biru gelap	Tomatine
Batang 4	56.00 63.67	Ungu/Biru gelap Biru gelap	Nicotine Tomatine	76.36	TK	TK	62.78	Biru gelap	Tomatine

Kepekatan ¹	0.005 g/ml			0.01 g/ml			0.02 g/ml			
	Ulangan ²	Nilai R _f	Warna pada reagent Iodoplatinate	Alkaloid	Nilai R _f	Warna pada reagent Iodoplatinate	Alkaloid	Nilai R _f	Warna pada reagent Iodoplatinate	Alkaloid
Bunga 1		63.29	Hijau-kebiruan	Tomatine	65.35	TK	TK	70.89	TK	TK
					87.34	TK	TK			
Bunga 2		78.48	TK	TK	67.09	TK	TK	88.61	TK	TK
					87.34	TK	TK			
Bunga 3		63.82	Hijau-kebiruan	Tomatine	63.86	Hijau-kebiruan	Tomatine	62.09	Hijau-kebiruan	Tomatine
					75.95	TK	TK	75.95	TK	TK
Bunga 4		64.00	Hijau-kebiruan	Tomatine	87.34	TK	TK	61.75	Hijau-kebiruan	Tomatine
					86.08	TK	TK	81.01	TK	TK

¹Kepekatan sampel adalah massa sampel di dalam pelarut yang digunakan

²Ujikaji diulang pada kepekatan tertentu dengan keadaan yang lain tetap

TK adalah singkatan bagi tidak kenalpasti

4. Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat ditarik dalam penelitian ini adalah:

1. Persentase hasil ekstrak yang diperoleh sebelum fraksinasi adalah 10.1%, 9,62% dan 0.8% untuk daun, batang dan bunga *C.furcata*. Sedangkan setelah fraksinasi persentase yang diperoleh adalah 6.92%, 5.5% dan 0.5%
2. Analisis dengan TLC menunjukkan tidak terdapat alkaloid pada hasil ekstrak setelah fraksinasi, hanya menunjukkan positif mengandung nicotine, thebaine, quinine dan tomatine. Pada batang hanya terdapat nicotine dan tomatine, sedangkan pada daun hanya terdapat nicotine saja.
3. Keberadaan nicotine dan tomatine pada ekstrak *C.furcata* menunjukkan bahwa tanaman ini berpotensi sebagai sumber obat untuk nicotine (pemberhentian merokok) dan tomatine (agen pendesak steroid)

Saran

Dalam upaya pemanfaatan tanaman air *C furcata* lebih lanjut perlu dilakukan penelitian tentang optimasi suhu, jenis pelarut dan metode ekstraksi lain yang dapat meningkatkan persentase nicotine dan tomatine seperti dengan menggunakan SFE.

5. Daftar Rujukan

1. Affendi, Ainon, H.Ratuah, M.Mimi, N.M. 2006. Water quality of Chini Lake from bacteria aspect. Paper Presented at The Chini lake Expedition 2004, UKM. Bangi Malaysia
2. Anon. 2009i. Troubleshooting TLC. 2009. <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/TLC/TLC.html>
3. Clarke, E.G.C. 1970. The Forensic chemistry of alkaloids, In the Alkaloids Vol XII, Manske, H. F. ed, Academic Press, New York, Pg 514-590
4. Etherton, T.D. 2002. Bioactive compound in food: their role in prevention of cardiovascular disease and cancer. The American Journal of Medical. 113(9b):71s-88s)
5. Hesse, M. 2002. Alkaloids nature's curse of blessing?. Switzerland: University Zurich. Pg 1-105, 116-118, 303-3010
6. Jia, L.W. 2008. Penyingkapan Bahan fitokimia Bioaktif Pada Ekstrak *Cabomba furcata*. Bangi :Universiti Kebangsaan Malaysia.
7. Kris-Entherton, P.M., Hecker, K.D., Bonanome, A., Coval, S.M., Binkoski, A.M., Hilpert K.F., Griel, A.E.,
8. Makkar, H. P.S., Siddhuruju, P. and Becker, K. 2002. Plant Secondary Metabolites. Method in Molecular Biology, vol 393. Pg 107-118.
9. Silva, G. L., Lee, I.S. and Kinghor, D.A., (1998). Natural Products Isolation. 2nd edition, Methods in Biotechnology, Vol 4, Pg 123-142.
10. Sarker, S.D., Latif, Z. and Gray, A.I. 2005. Natural Products Isolation, 2nd Edition. Methods in Biotechnology, vol 20, pg 323-351.
11. Waldi, D., Schnackerz, K. and Munter, F. 1961. J. Chromatogr. Pg 6-61

PENYARINGAN BAHAN FITOKIMIA PADA TANAMAN EKOR KUCING (*Cabomba furcata*) SEBAGAI SUMBER ALLELOPATIK

Masturah Markom¹⁾

¹⁾Jabatan Kejuruteraan Kimia & Proses, Fakulti Kejuruteraan, Universiti Kebangsaan Malaysia,
43600, UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia

Loh Wei Jia¹⁾

Kurnia Harlina Dewi²⁾

²⁾Program Studi Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Bengkulu, Indonesia

Siti Rozaimah Sheikh Abdullah¹⁾

Mushrifah Idris¹⁾

Abstrak

Tanaman ekor kucing (Cabomba furcata) merupakan tanaman air yang sangat cepat berkembang biak dan mendominasi tanaman air di Danau Chini, Pahang Malaysia. Kondisi dominasi tanaman ini jika dibiarkan berlarut-larut akan mengancam tanaman lain, seperti menghambat pertumbuhan teratai (Nelumbo nicifera dan Nymphae lotus). Diduga tanaman ini merupakan salah satu penyebab pencemaran pada danau Chini. Kebijakan untuk memusnahkan, mengendalikan atau mengembangkan tanaman C.furcata memerlukan kajian tentang komponen-komponen fitokimia yang terkandung melalui metode penyaringan dan identifikasi bahan bioaktif serta mendapatkan kajian pelarut yang mampu menghasilkan ekstrak tertinggi. Penyaringan fitokimia hasil ekstrak dilakukan terhadap kandungan flavonoid, saponin, triterpen, alkaloid dan tanin. Hasil pengujian menunjukkan bahwa tanaman ekor kucing (C. furcata) mengandung bahan aktif kelompok flavonoid, saponin dan alkaloid, tetapi triterpen dan tannin tidak terdeteksi. Penggunaan pelarut campuran metanol dan air memberikan hasil ekstrak yang tertinggi (49.3%). Hasil pengamatan dengan HPLC bagi flavonoid menunjukkan bahwa hasil ekstrak tanaman ekor kucing mengandung asam gallik dan myricetin.

Kata Kunci: *Cabomba furcata*; penyaringan fitokimia; alkaloid, allelopatik;

Abstract

Ekor Kucing (Cabomba furcata) is a dominating water plant which proliferates rapidly at Chini Lake, Pahang Malaysia. The dominant condition of this plant, if left to drag on, would threaten other plants such as inhibiting the growth of lotus (Nelumbo nicifera and Nymphae lotus), and was suspected to be one of the sources of pollution in Chini Lake. Steps to eradicate, control or develop C. furcata plants require a comprehensive study on its phytochemical contents through screening methods, identification of bioactive ingredients, solvent selection, and optimization to produce the highest or most selective extract. Phytochemical screening was carried out on the extracts for detection of flavonoid, saponin, triterpene, alkaloid and tannin. Results showed that C. furcata contains flavonoid, saponin and alkaloid groups, but not the triterpene and tannin. The use of the solvent mixture of methanol and water give the highest extract (49.3%). Observations by using HPLC for flavonoid identification showed that the plant extracts contains gallic acid and myricetin.

Keywords: *Cabomba furcata*; phytochemical screening; alkaloid, allelopathic;

1. Pendahuluan

Tasik Chini merupakan tasik alami terbesar ke dua di Malaysia, mempunyai 12 ujur, kaya akan khasanah alamiah yang merupakan pusat pariwisata dengan tarikan utama tanaman teratai (*Nelumbo nucifera*) yang memenuhi sebahagian danau (Noorwati Salleh 2004). Akan tetapi, dewasa ini ekosistem Danau Chini telah terganggu sehingga mengubah mutu air dan membahayakan flora dan faunanya. Salah satu penyumbang pencemaran di Danau Chini adalah tanaman *Cabomba furcata*. Tanaman ini merupakan rumpai air yang mempunyai kemampuan tumbuh cepat sehingga telah merebak di seluruh tasik dan menjadi tanaman yang dominan. Kondisi ini mengakibatkan keindahan dan keunikan tasik Chini terganggu karena teratai yang menjadi tanaman yang diharapkan, tidak dapat tumbuh dan berkembang dengan baik (Mamat 2004).

Tanaman yang mempunyai kemampuan tumbuh dan berkembang menjadi dominan, biasanya menghasilkan senyawa yang membuat tanaman lain terhambat pertumbuhan dan perkembangannya. Senyawa seperti ini dikenal sebagai allelopathic. Tanaman *Cabomba furcata* di Tasik Chini yang sangat banyak dan dominan belum diteliti kegunaan atau keburukan kandungannya. Disamping untuk menentukan bahan aktif yang terkandung dalam rumpai tersebut, kajian juga perlu dilakukan untuk menentukan kegunaan bahan aktif yang dapat diperoleh dari *Cabomba furcata*.

Tujuan penelitian ini adalah mengidentifikasi kandungan bahan aktif pada *C. furcata* melalui proses penyaringan kimia, mengenal pasti pelarut yang sesuai untuk mengoptimalkan pengekstrakan dan mengenal pasti komponen bahan fitokimia bioaktif pada *Cabomba furcata* melalui kaedah analisis komponen.

2. Metodologi

Bahan

Bahan baku yang digunakan adalah *Cabomba furcata* diperoleh dari Tasik Chini. Bahan kimia yang digunakan meliputi bahan kimia yang digunakan untuk mengekstrak *Cabomba furcata* yaitu Metanol (Unichrom, New Zealand) dan air. Bahan kimia yang digunakan untuk identifikasi bahan aktif asam hidroklorik (Merck, Germany), magnesium (Merck-Schuchart, Germany), etanol (Merck, Germany), asam Sulfurik (ChemAR, Polandia), kloroform (Surchem, England), bahan uji Meyer (Merck, Germany), natrium klorida (Fluka, Switzerland) dan ferum triklorida (Fluka,

Switzerland). Standar yang digunakan adalah catechin (Sigma Aldrich, Germany), asid gallik (Sigma Aldrich, Germany), epigallocatechin (Sigma Aldrich, Germany), kaempferol (Sigma Aldrich, Germany), myricetin (Sigma Aldrich, Germany), epicatechin gallate (Sigma Aldrich, Germany), galocatechin gallate (Sigma Aldrich, Germany) dan asid ellagik (Sigma Aldrich, Germany).

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat penghancur (blender), pengekstrak soxhlet (Hamilton. Amerika Serikat), vacuum evaporator (Heidolph, Germany), timbangan (Sortorius, Germany). Alat yang digunakan untuk identifikasi kimia adalah HPLC (Agilent, Germany), kolom ODS hypersil (Agilent, Germany).

Persiapan Bahan Baku

Sampel terlebih dahulu dicuci, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 45°C sehingga berat sampel konstan. Setelah dikeringkan, sampel *Cabomba furcata* dimasukkan ke dalam tempat sampel kedap udara.

Pemilihan Pelarut

Cabomba furcata yang telah kering dan telah digiling, ditimbang sebanyak 10 gr, kemudian dimasukkan ke dalam alat ekstraksi soxhlet dengan menggunakan 200 ml pelarut (methanol, air, methanol+air). Pengekstrakan dilakukan selama 3 jam dengan pengambilan sampel setiap 30 menit sebanyak 10 ml. Hasil ekstrak dikeringkan menggunakan vacuum evaporator dengan kecepatan 80 rpm dan suhu 65°C (dengan pelarut methanol), 100°C (dengan pelarut air) dan 90°C (pelarut air+methanol) untuk mendapatkan persentase hasil ekstrak.

Pengujian Bahan Aktif Fitokimia pada *Cabomba furcata*

Pengujian Flavonoid (Uji Mg).

Beberapa tetes asal hidroklorik (HCl) pekat dan 0.5 g logam magnesium (Mg) ditambahkan ke dalam 5 ml ekstrak alkohol (1 g bahan tumbuhan). Terbentuknya warna merah jambu atau merah-ungu dalam masa 3 menit menunjukkan bahan mengandung flavonoid (Mojab *et al* 2003).

Pengujian Saponin.

Sebanyak 5 g bahan tumbuhan dipotong kecil dan diekstrak dengan menggunakan methanol panas. Ekstrak dikeringkan dan bahan yang tinggal diekstrak dengan eter. Bahan yang tidak larut dalam eter

digoncang dengan air. Pembentukan buih yang statik menunjukkan kandungan saponin (Ali *et al.*1995).

Pengujian Triterpene/Steroid.

Sebanyak 5 g bahan tumbuhan dipotong kecil dan diekstrak dengan etanol panas. Hasil ekstrak dikeringkan dan bahan yang tinggal diekstrak dengan eter. Bagian ekstrak eter diuji dengan asam sulfuric atau asetik anhidrat (Lieberman Burchard). Pembentukan warna ungu, merah atau merah jambu menunjukkan terdapatnya triterpen/ steroid (Ali *et al.*1995).

Pengujian Alkaloid.

Sebanyak 5-10 g sampel tumbuhan segar atau kering dipotong kecil, ditumbuk dengan pasir dan 10 ml kloroform. Setelah halus, ditambahkan 10 ml kloroform dan di kocok. Larutan sampel dituras dan larutan asam sulfuric 2 M (10 tetes) ditambahkan ke dalam tabung reaksi dan dikocok. Fase aques dipisahkan secara hati-hati, dimasukkan kedalam tabung reaksi dan ditambah beberapa tetes bahan uji Meyer (larutan pottasiomercuri). Pembentukan larutan keruh/mendakan menunjukkan bahwa terdapat alkaloid (Ali *et al* 1995)

Pengujian Tannin.

Ekstrak etanol dari 1 g bahan disejatkan dan sisanya diekstrak dengan 10 ml NaCl (9%). Disaring dan di bagi 3 bagian yang sama. Larutan natrium klorida (NaCl) ditambahkan pada 1/3 bagian pertama, larutan gelatin (1%) ditambahkan pada 1/3 bagian ke dua dan garam gelatin ditambahkan pada 1/3 bagian ketiga. Tebentukannya endapan menunjukkan terdapat tannin. Larutan FeCl₃ ditambahkan pada ekstrak memperlihatkan warna biru, biru gelap, hijau atau biru-hijau menunjukkan terdapatnya tannin.

Identifikasi bahan aktif fitokimia dengan HPLC

Standar yang digunakan pada tahapan identifikasi fitokimia dengan HPLC adalah asam gallik, asam sirigik, asam ellagik, catechin, epicatechin gallate, apigallocatechin, galocatechin gallate, mirisitin, rutin, kaempferol. Analisis dilakukan dengan menggunakan kolom hypersil ODS 250 x4.6 mm, suhu 30°C kecepatan alir 1ml/menit. Fase gerak ialah campuran methanol-asam fosforik (A) dengan rasio (999:1) dan campuran air asam fosforik B dengan (999:1). Pada menit pertama, campuran larutan dalam perbandingan 80% B + 20% A digunakan. Persentase larutan A semakin meningkat hingga menjadi 100% pada menit ke 40 dan keadaan ini tetap hingga menit ke 45 (Garcia and Vallejo, 1995).

Hasil dan Pembahasan

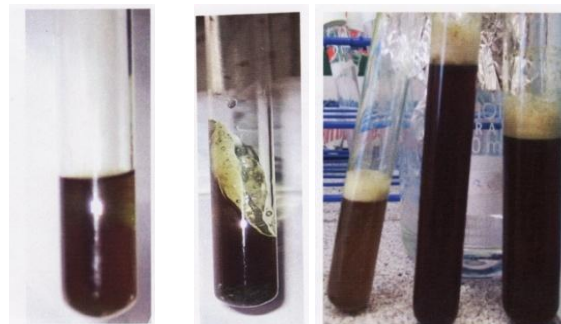
Pengujian Bahan Aktif Fitokimia Pada *Cabomba furcata*

Hasil Pengujian Flavonoid

Warna merah jambu terjadi sesaat (Gambar 2a), kemudian bertukar menjadi warna perang apabila titik asamhidroklorik pekat dan serbuk Mg ditambahkan pada ekstrak methanol (Gambar 2b). Hal ini menunjukkan bahwa bahan fitokimia pada *Cabomba furcata* mengandung flavonoid. Hasil yang diperoleh sejalan dengan hasil penelitian Donald *et al* (1990). Oleh karena itu, hasil pengujian flavonoid yang positif ini menunjukkan bahwa *Cabomba furcata* berpotensi sebagai sumber antioksidan.

Hasil Pengujian Saponin

Hasil pengujian saponin memperlihatkan terbentuknya buih yang permanen pada tabung reaksi (Gambar 2 c). Hal ini menunjukkan *C.furcata* mengandung bahan aktif saponin, walaupun hasil yang diperoleh berbeda dengan Watson dan Dallwitz (1992), yang menyatakan bahwa genus *cabomba* tidak mengandung saponin. Perbedaan ini mungkin disebabkan penelitian Watson dan Dallwitz (1992) tidak dilakukan terhadap *C.furcata*, tetapi hanya pada species lain. Kandungan bahan aktif saponin pada *C.furcata* ini sangat bermanfaat karena tanaman ini mengandung bahan aktif yang bermanfaat bagi manusia seperti pengurangan kolesterol badan, mengurangi resiko kanker, bersifat antipengoksidan dan lain-lain.



a)Warna merah jambu b)Warna perang c)Terbentuk busa pada pengujian saponin

Gambar 2. Hasil pengamatan pengujian flavonoid dan saponin

Hasil Pengujian Triterpene/Steroid

Bahan fitokimia bioaktif triterpen/steroid tidak terdeteksi pada ekstrak *Cabomba furcata*. Hal ini disebabkan hasil pengujian tidak menunjukkan terjadinya perubahan warna pada ekstrak dengan etanol setelah penambahan asam sulfuric (Gambar 3)

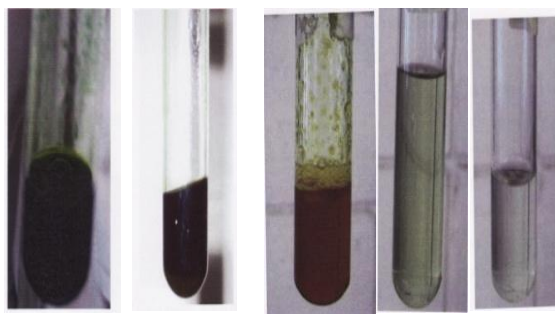
Hasil Pengujian Alkaloid

Alkaloid merupakan kelompok bahan fitokimia bioaktif yang terdapat pada *Cabomba furcata*. Peubahan larutan menjadi keruh saat pemberian reagen Meyer sebagai petandanya. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 3. Hasil yang diperoleh sejalan dengan kandungan alkaloid pada genus *Cabomba*

(Watson dan Dallwitz, 1992) dan Nymphaeales (Judd *et al*, 2002) yang menunjukkan keberadaan bahan fitokimia bioaktif ini.

Hasil Pengujian Tanin

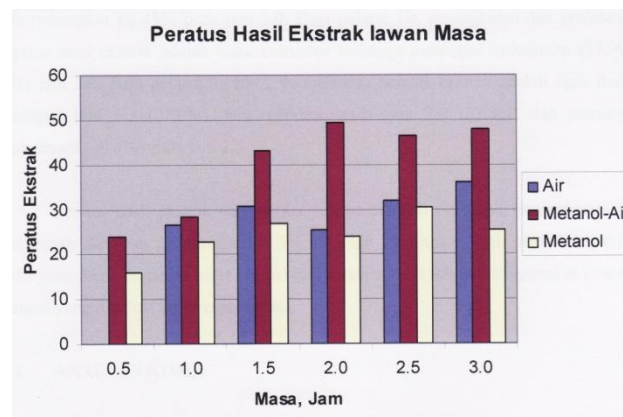
Tanin merupakan kelompok bahan fitokimia bioaktif yang tidak terdapat pada *Cabomba furcata*. Hal ini terlihat dari hasil uji dimana tidak terjadi perubahan warna setelah penambahan $MgCl_3$ pada hasil ekstrak. Secara teori hal ini tidak mungkin terjadi karena pada sampel terdapat flavonoid. Sedangkan flavonoid merupakan taninyang telah mengalami kondensasi. Oleh karena itu, kelompok fitokimia bahan aktif tannin seharusnya terdeteksi/ terdapat pada hasil ekstrak. Kegagalan pengujian kadar tannin pada hasil ekstrak berkemungkinan disebabkan oleh metode pengujian kadar tannin yang tidak sesuai atau *C.furcata* memang tidak mengandung komponen tannin. Hasil pengujian kandungan tannin dapat dilihat pada Gambar 3 c, penambahan larutan NaCl, Gelatin+NaCl, $FeCl_3$



a)Triterper b) alkaloid
Gambar 3. Hasil pengamatan pengujian triterpen, Alkaloid

Pemilihan Pelarut

Ekstrak *Cabomba furcata* tertinggi dihasilkan dengan menggunakan pelarut methanol + air (1:1) seperti yang terlihat pada Gambar 4. Hasil ekstraksi dengan pelarut methanol-air (1:1) tertinggi diperoleh pada jam ke 2 yaitu 49.3%, pelarut air pada jam ke 3 (33.0%) dan pelarut methanol pada jam ke 2.5 sebesar 30.4%. Hasil yang diperoleh sejalan dengan hasil penelitian Luthria *et al* (2006) bahwa campuran methanol-air merupakan pelarut pengekstrak yang lebih baik dibandingkan air.



Gambar 4. Persentase hasil ekstrak *Cabomba furcata* dengan berbagai pelarut dan lama (jam)

Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan

Identifikasi lima kelompok bahan fitokimia yang telah dilakukan pada *C.furcata* memberikan hasil pengujian positif terhadap kelompok fitokimia flavonoid, saponin dan alkaloid. Sedangkan kelompok bahan aktif Triterpen/Steroid dan tannin menunjukkan hasil negatif.

Pelarut yang menghasilkan persentase ekstrak tertinggi adalah pelarut methanol-air, diikuti pelarut methanol, pelarut air yang terendah. Lama ekstraksi yang menghasilkan persentase ekstrak tertinggi adalah 2 jam untuk pelarut methanol-air, 2.5 jam untuk pelarut metanol dan 3 jam untuk pelarut air.

Saran

Agar dapat memanfaatkan bahan aktif yang terkandung pada tanaman *Cabomba furcata* perlu dilakukan kajian lebih lanjut mengenai identifikasi komponen alkaloid, identifikasi komponen flavonoid sehingga dapat diketahui pemanfaatan bahan fitokimia bioaktif pada *C.furcata*

Daftar Pustaka

- [1] Ali, Rasadah Mat, Abu said Ahmad dan Azizol Abdul Kadir. 1995. Pembangunan Industri Tumbuhan ubatan: peranan agensi kerajaan, industri dan saintis. Prosiding konvensyen kebangsaan tumbuhan ubatan.hlm 167-174

-
- [2] Donald, H.L dan Donna, J.S. 1990. Biochemical Heterophylly and Flavonoid Evolution in North America Potamogeton (Potamogetonaceae). *American Journal of Botany*. 77(4): 453-465
- [3] Faraz Mojab, Mohammad Kamlinejad, Naysaneh Ghaderi and Hamid Reza Vahidipour. 2003. Phytochemical Screening of Some Species of Iranian Plants. *Iranian Journal of Pharmaceuticals Research*, 77-82.
- [4] Garcia, M.C. dan Vallejo. 1995. Analysis of flavonoids and Phenolic acid and Aldehydes in Eucalyptus spp. *Chromatographia* Vol.41. No.11/12. December 1995
- [5] Judd, W.S., Campbell, C.S. Kellogs, E.A.Stevens, P.F. and Donoghue M.J. 2002. *Plants Systematic. A Phylogenetic Approach* 2:223-229
- [6] Luthria,D.L, Biawas, R dan Natarajan, S. 2006. Comparison of extraction solvent and technique used for assay of isoflavones from soybeans. *Food Chemistry*. 105:325-333.
- [7] Mamat, Mohd Rafi. 2004. Bestari : Tasik Choini akan ters di pulihara. *Harian Metro*, 26 Ogos:3 2004
- [8] Noorwati Salleh. 2004. Alam sekitar : UKM bantu pulihara keindahan tasik Chini. *Berita harian*. 14 Juni:13
- [9] Watson,L dan Dallwitz, M.J. 1992. *The families of flowering plants : descriptions, illustrations, identification and information retrieval*.t.tp:t.tp

Karakterisasi Kopolimer Cangkok dari Pati –g- Poly(butyl)methacrylate

Handayani, A.S¹,

¹Institut Teknologi Indonesia, Program Studi teknik Kimia, Tangerang Selatan
Jl.Raya Puspipstek Serpong Tangerang 15320, Telp : +62 21.756.1092
Fax : +62 21.756.1092, Email : poli_aniek@yahoo.com

ABSTRAK: Polimer biodegradabel dapat disintesa melalui kopolimerisasi cangkok *buthyl methacrylate* dan pati menggunakan *azobisisobutyronitrile* (AIBN) sebagai inisiator dipelajari melalui proses *reactive extrusion*. Pencangkokan dipelajari pada rentang temperatur 70–90°C, pengaruh konsentrasi monomer dan inisiator, serta kandungan dalam graft yield. Maksimum graft yield diperoleh pada rentang konsentrasi azobis isobutyronitrile 1:0.3 – 1:1.5 mol/ltr. Produk dikarakterisasi dengan *infrared spectroscopy* (FTIR), *scanning electron microscopy* (SEM), dan *thermogravimetry* (TGA). Starch-g-p(BMA) singkong-g-BMA copolymer disintesa menggunakan metode *reactive extrusion* menggunakan bra-bender. Copolymer cangkok pertama kali dikenali dengan menggunakan FTIR. Berdasarkan absorpsi oleh gugus C=O pada 1730 cm⁻¹, gugus ini menunjukkan adanya gugus karbonil yang terdapat pada PBMA. Selanjutnya dapat mengindikasikan adanya ikatan PBMA yang tergrafting pada starch-g-p(BMA) singkong. Terbentuknya starch-g-p(BMA) singkong-g-PBMA juga ditunjukkan dari analisa SEM. Karakteristik cangkok dari starch-g-p(BMA) singkong-g-PBMA dipengaruhi oleh beberapa parameter termasuk ratio reaktan starch-g-p(BMA) dan BMA, temperatur reaksi dan waktu reaksi. Karakteristik cangkok juga ditunjukkan dengan *graft yield* yang menunjukkan jumlah reaktan dan inisiator serta waktu reaksi yang terjadi selama proses. Hasil reaksi terbaik dari sistem kopolimerisasi tersebut ditunjukkan oleh rasio starch-g-p(BMA)/BMA 1:0.3, AIBN 0.5% w/w pada temperatur 90°C dengan *graft yield* 67.8%, sedangkan maksimum *graft yield* (75,06%) ditunjukkan oleh kondisi proses 80°C dan rasio starch-g-p(BMA)/BMA 1:1,5

ABSTRACT: Biodegradable polymers were synthesized by graft copolymerization of butyl methacrylate on to cassava starch via radical initiator system of monocationic 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). The grafting reactions were carried out within a 70–90°C temperature range, the monomer to initiator ratio, and the amount of starch on the graft yield were also investigated. The maximum graft yield was obtained at a azobis isobutyronitrile concentration of 1:0.3 – 1:1.5 mol/L. The grafted starches were characterized with infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and thermo gravimetry. The cassava starch-g-BMA copolymer was synthesized by batch and continuous method. The graft copolymers confirmed initially by FTIR spectra. The absorption band of C=O stretching appeared at 1730 cm⁻¹. This band was the characteristic band of the carbonyl group existing in PBMA. Therefore, this indicated that PBMA was grafted onto the cassava starch backbone. The formation of cassava starch-g-PBMA was also supported by SEM analysis. The grafting characteristics of the obtained cassava starch-g-PBMA were affected by several parameters, including the ratio of starch and BMA reactants, the temperature reaction and the reaction time. When the grafting characteristics were considered, especially the grafting yield in association with the amounts of reactants and initiator and also the time consumed in the process, the results suggest that the optimum amounts of reactants were ratio starch/BMA 1:0.3, AIBN 0.5% w/w at 90°C proper for this graft copolymerization system.

Kata kunci: starch-g-p(BMA); Kopolimerisasi cangkok; buthyl methacrylat; 2,2 c-azobis isobutyronitrile, reactive extrusion.

1. Pendahuluan

Dengan semakin pentingnya preparasi produk biodegradabel dari polimer alam berbasis pati, beberapa teknik preparasi telah dikembangkan untuk memodifikasi sifat kimia dan fisika dari polimer alam. Beberapa penelitian telah dilaporkan untuk memberikan sentuhan kimia oleh polimer sintetik pada pati melalui kopolimerisasi radikal bebas. Beberapa metode telah dilakukan untuk memperbanyak radikal bebas pada molekul pati dengan monomer vinil.

Kopolimer cangkok berbasis pati telah dipelajari secara luas tentang kemungkinan sebagai pengganti gugus utama dalam material plastik packaging. pati sebenarnya tidak cocok untuk bahan plastik, karena beberapa kelemahan yang dimiliki yaitu;

1. sangat rapuh dan diperlukan adanya plasticizer
2. secara alami pati bersifat hidrofilik dan tidak tahan terhadap air.
3. mempunyai sifat mekanik yang buruk dengan cahaya
4. pati sangat lemah dan lunak dengan kehadiran plasticizer

disisi lain pati mempunyai kelebihan yaitu jumlahnya berlimpah, tidak mahal, dapat diperbaharui, dan merupakan bahan alam biodegradabel.

Kopolimer cangkok merupakan metode yang sangat efisien untuk memodifikasi bahan alam⁽¹⁻³⁾ dan polimer sintesis⁽⁴⁻⁶⁾. Metode ini sangat memungkinkan untuk memperbaiki beberapa sifat dari pati, seperti elastisitas, absorbansi, kemampuan pertukaran ion, hambatan termal, dan hambatan terhadap melekatnya mikroba⁷⁻⁹. Karena sangat pentingnya preparasi produk biodegradabel berbasis bahan alam seperti pati, beberapa teknik telah dikembangkan untuk memodifikasi sifat fisika dan kimia polimer alam. Beberapa studi dilaporkan untuk menempelkan polimer sintetik pada pati dapat melalui kopolimer cangkok secara radikal bebas. Inisiasi dimulai ketika radikal bebas menyebabkan molekul pati bereaksi dengan monomer vinil. Beberapa metode inisiasi telah digunakan untuk menghasilkan radikal bebas, yaitu melalui irradiasi dan inisiator kimia⁽⁴⁻⁵⁾

Inisiasi irradiasi sangat populer beberapa tahun ini untuk penerapan kopolimerisasi cangkok⁽¹⁻⁷⁾.meskipun memiliki beberapa kelebihan, yaitu tidak hanya kemudahan dalam

pencangkakan, tetapi dari proses kopolimer cangkok juga memiliki efisiensi pencangkakan yang tinggi dan memiliki sifat fisik yang baik. Disisi lain irradiasi merupakan teknik yang mahal dan berbahaya, sehingga keamanan dan kontrol peralatan akan menjadi masalah yang serius untuk skala industri. Sebagai contoh menggunakan irradiasi adalah polimer dengan gugus fungsi asam hidroxamic hasil sintesa kopolimer cangkok antara polimetil acrilat (PMA) dan cassava starch. Kondisi optimum pencangkakan dipelajari melalui % grafting efisiensi, % grafting, % konversi total dan % homopolimer. Penambahan gugus fungsi diidentifikasi dengan terbentuknya warna ungu tua. Dan juga dilakukan karakterisasi dengan FTIR, TGA, dan DSC pada polyhydroxamic acid^(1,2)

Inisiasi kimia telah dipelajari oleh beberapa peneliti melalui proses batch. Seperti pada kopolimer cangkok antara cassava starch dan methyl methacrilate (MMA) yang disintesa melalui inisiasi radikal bebas dengan inisiator benzoil peroxida (BPO) dengan media larutan pada kondisi suhu 80°C. Kondisi optimum diperoleh pada ratio pati/MMA 1:1, inisiator 1% dan waktu reaksi 3 jam menghasilkan copolimer cangkok 25% lebih, konversi terhadap monomer 81,4%, terbentuk homopolimetil metacrilate (HPMMA 54,3%), grafting efisiensi 45,7%, grafting ratio 37,20%, dan yield 95,54%⁽²³⁾. BPO sebagai inisiator juga berhasil digunakan untuk menginisiasi grafting MMA pada gelatin⁽¹³⁾ dan styrena pada cassava starch⁽¹²⁾. Studi lain menunjukkan bahwa MMA dapat di cangkok pada pati dengan inisiator AIBN dalam media larutan. Konsentrasi optimum inisiator sebesar 2×10^{-3} mol/liter untuk menghasilkan yield yang tinggi.⁽¹⁴⁾

Dari Penelitian tersebut dipelajari karakteristik polimer acrylic melalui metode grafting Butil methacrilat pada pati. Lebih lanjut ratio pati dan BMA dibatasi 1:0,3 dan 1:1,5, pengaruh temperatur pada rentang 70 – 90°C, inisiator sekitar 0,5% dengan proses kontinyu menggunakan brabender sebagai reactive extrusion.

Reactive extrusion menawarkan kemungkinan terjadinya reaksi polimerisasi tanpa pelarut. Beberapa referensi menunjukkan bahwa reaksi polimerisasi telah dipelajari pada co-rotating dan counter rotating twin screw

extruder (Ganzeveld, 1993, Jongbloed, 1995). Kelebihan proses ini adalah waktu reaksi yang efisien, sistem pencampuran yang homogen, dan kemudahan dalam preparasi produk.

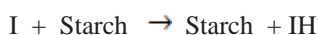
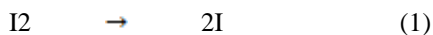
2. Teori Dasar

Kopolimer cangkok merupakan proses yang sangat sering digunakan sebagai *tailor made* produk polimer, metode ini sangat baik digunakan untuk memperbaiki sifat homopolimer atau polimer tunggalnya⁽¹⁾. Dengan adanya ikatan kovalen antar segmen akan memberikan peranan penting pada struktur morfologi dan hal ini dapat dikendalikan dengan baik pada proses bulk atau larutan. Kopolimer cangkok digunakan sangat luas dalam berbagai proses pembuatan material yang tahan benturan, thermoplastic elastomer, kompatibilizer, emulsifier, membran dan juga material sebagai sistem carier obat. Struktur kopolimer cangkok memberikan sumbangan yang besar pada proses produksi secara komersial dan hal ini menjadi sangat penting bagi industri plastik⁽¹⁴⁾.

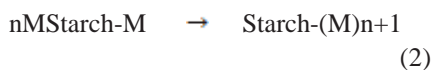
Preparasi polimer biodegradabel hasil kopolimerisasi cangkok sangat penting untuk dilakukan. Karena teknik preparasi produk akan menentukan sifat kimia dan fisika material tersebut⁽¹³⁾.

Mekanisme reaksi cangkok melalui radikal bebas disusun sebagai berikut⁽²⁰⁾;

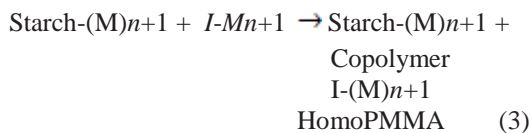
Initiation:



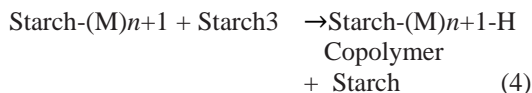
Propagation:



Termination:

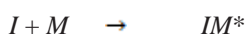


Chain-transfer reaction

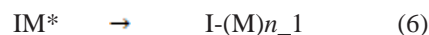


Mekanisme reaksi untuk pembentukan Homopolimer mengikuti reaksi berikut;

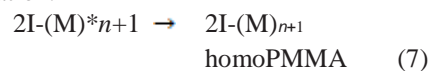
Initiation:



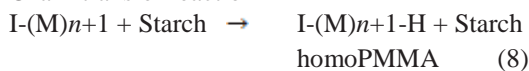
Propagation:



Termination:



Chain-transfer reaction



Karakterisasi produk kopolimer cangkok dilakukan dengan **Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)** untuk mengidentifikasi struktur kimia dari sampel. Sampel kering dicampur dengan KBr dan dipres dalam cetakan. Kemudian sampel discan pada frekuensi antara 4000 – 400 cm⁻¹ dengan consecutive scan 32 dan resolusi 4 cm⁻¹.

Selain itu untuk menentukan **Scanning Electron Microscopy (SEM)** digunakan untuk mengobservasi morfologi dari sample. Sebelum dilakukan pengujian, sampel dikeringkan dalam oven 60°C selama 24 jam dan didiamkan dalam desikator. Selanjutnya sampel dimasukkan dalam tube dan dilapisi emas tipis untuk meningkatkan konduktivitas elektron pada permukaan. SEM dioperasikan pada 15 kV.

Penentuan karakteristik pencangkokan^(14,15) dapat ditentukan melalui 6 karakteristik cangkok hasil sintesa kopolimerisasi cangkok dengan melalui persamaan berikut;

Yield (%)

$$= \frac{\text{Berat starch-g-pBMA} + \text{Berat homoBMA}}{\text{berat starch+BMA+AIBN}} \times 100\% \dots (9)$$

Konversi (%) =

$$\frac{\text{Berat HomoPBMA} + \text{Berat starch-g-PBMA}}{\text{Berat Monomer BMA}} \times 100\% \quad (10)$$

Berat HomoPBMA = Berat setelah Ekstraksi – Berat Sebelum Ekstraksi
(11)

Homo PBMA yang terbentuk (%) =

$$\frac{\text{Berat Starch-g-PBMA} + \text{Berat HomoPBMA}}{\text{Berat Starch-g-PBMA} + \text{Berat HomoPBMA}} \times 100\%$$

% Grafting Efficiency=

$$\frac{\text{Berat starch yang tergrafting menjadi polymer}}{\text{Berat homopolymers} + \text{berat graft polymer}} \times 100\% \quad (13)$$

(12)

% Grafting ratio

$$\frac{\text{Berat PBMA yang tercangkok}}{\text{Berat pati}} \times 100 \quad (14)$$

Grafimetri thermal (TGA), digunakan untuk menentukan stabilitas thermal dari polimer yang dibentuk.

3. Metodologi

BAHAN, Starch-g-p(BMA) (Tapioca Bogor) dikeringkan pada 60°C selama 24 h sebelum digunakan. Butyl methacrylat (BMA) dibeli dari Merck (Germany). AIBN dibeli dari Ajax Chemicals. Acetone produk Merck (Germany). Metanol dari Merck (Germany). Semua bahan kimia *pure grade*.

CARA KERJA, Kopolimerisasi dilakukan dalam Bra-bender. Mula-mula starch-g-p(BMA) dicampur dengan air untuk meningkatkan kandungan air sampai 30%, kemudian monomer BMA secara terus menerus dimasukkan ke dalam bra-bender. Monomer dan initiator dicampur dalam mixer statis sebelum masuk ke bra-bender. Dilakukan pemanasan awal pada screw dan barrel Brabender sampai temperatur proses. Pemanasan Screw dan barrel pada bra-bender dilakukan pada rentang temperatur 70, 80, dan 90°C. Kecepatan screw diatur konstan pada 15 rpm. Setelah brabender siap, maka semua bahan dimasukkan ke dalam brabender dan secara terus menerus produk keluar melalui extruder. Selanjutnya setelah proses selesai langsung ditimbang. Untuk analisa diambil 5 g sampel dicuci dengan 50 ml acetone dan didiamkan semalam. Produk kasar disaring untuk mengambil campuran starch-g-p(BMA) yang belum bereaksi. Homo poliBMA dan poliBMA-g-starch-g-p(BMA). Produk kasar dicuci dengan air panas sampai tiga kali selama 2 jam untuk melarutkan starch-g-p(BMA) yang tidak bereaksi. selanjutnya diekstraksi dengan aseton selama 2 jam dengan menggunakan alat ekstraksi sokhlet untuk mengambil homopoli-BMA. Dan sisanya adalah poli(BMA-g-starch-g-p(BMA)) untuk dikeringkan dan ditimbang. Setelah kering dikarakterisasi dengan infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and thermo gravimeter (TGA).

Karakterisasi Reaksi reaksi dapat didekati dengan menghitung jumlah pati yang tercangkok pada BMA (*graft yield*). *graft yield* ($G\%$) dihitung berdasarkan berat starch-g-p(BMA) mula-mula (W_i) dan poly BMA-g-starch-g-

p(BMA) (w_s) dengan menggunakan persamaan berikut:

$$G\% = w_s/w_i \times 100 \quad (15)$$

dimana W_s adalah berat starch-g-poly(BMA), W_i adalah berat mula-mula starch-g-p(BMA).

Pengukuran Laju Grafting; Laju *grafting* (R_g) dihitung mengikuti persamaan berikut:

Laju *grafting*,

$$R_g = G\% \times W_i \times 1000/100 \times V \times t \times M \quad (16)$$

dimana $G\%$ adalah percent graft yield, W_i adalah berat starch-g-p(BMA) mula-mula, V adalah total volume dari campuran reaksi, t adalah waktu reaksi, dan M adalah berat molekul BMA.

Penentuan % grafting efficiency; Percentase polymer sintetik yang ter*grafting* ke dalam starch-g-p(BMA) atau disebut “persentasi *grafting efficiency*” dihitung berdasarkan persamaan (17).

% Grafting Efficiency =

$$\frac{\text{Berat starch yang tergrafting menjadi polymer}}{\text{Berat homopolymers + berat graft polymer}} \times 100\% \quad (17)$$

Penentuan Gugus Fungsi oleh FTIR spectroscopy; Gugus fungsi dari starch-g-p(BMA), homo polimer dan kopolimer cangkok diuji menggunakan Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) Nicollet Impact 410 menggunakan KBr pellet yang dilengkapi dengan Software Nicollet Omnic Interface yang dihubungkan dengan Nicollet FTIR sebagai sistem data akuisisi.

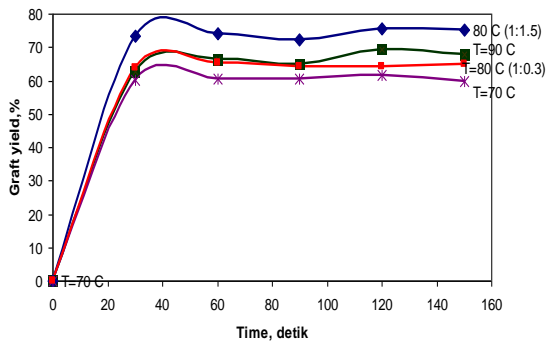
Morphologi permukaan dari kopolimer, Morphologi permukaan dikarakterisasi dengan scanning electron microscopy (SEM, JEOL, and model JSM-6400, Japan). Stabilitas thermal kopolimer cangkok ditentukan dengan thermal gravimetric analysis (TGA) model (TGA STA 409 C), dengan atmosphere nitrogen sampai temperatur 600°C dengan laju alir 20 cm³ min⁻¹. Pada rentang laju pemanasan 10°C per menit.

4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh parameter reaksi

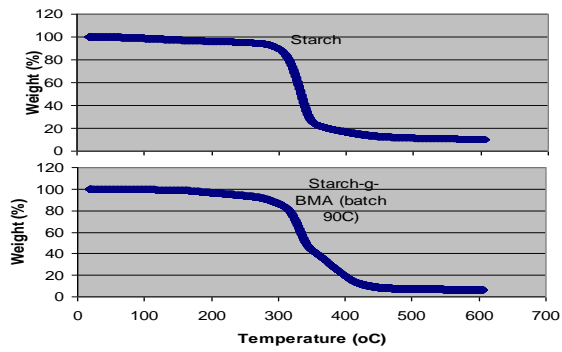
Karakteristik reaksi kopolimerisasi cangkok dapat ditunjukkan oleh Pengaruh graft yield

terhadap parameter reaksi. Hasil perhitungan graft yield terhadap waktu dan temperatur proses ditampilkan pada gambar 1. Dari gambar tersebut terlihat bahwa kenaikan temperatur dari 70 sampai 90°C menyebabkan kenaikan yang signifikan pada graft yield. Maksimum graft yield (67.8%) dihasilkan pada temperatur 90°C. Sedangkan maximum graft yield (75.6%) dihasilkan dari kondisi 80°C dan rasio BMA/AIBN 1:1.5. bila dibandingkan dengan suhu yang sama, pada suhu 80°C dengan rasio BMA/AIBN 1:0.3 memberikan graft yield 64,8%, disini terlihat bahwa kenaikan rasio BMA/AIBN meningkat maka graft yieldnya juga meningkat. Yang diakibatkan oleh meningkatnya radikal aktif pada rantai utama starch sehingga akan meningkatkan jumlah rantai aktif dari homopolimer kedalam pusat aktif dari starch. Akibatnya akan meningkatkan jumlah starch yang tergrafting.

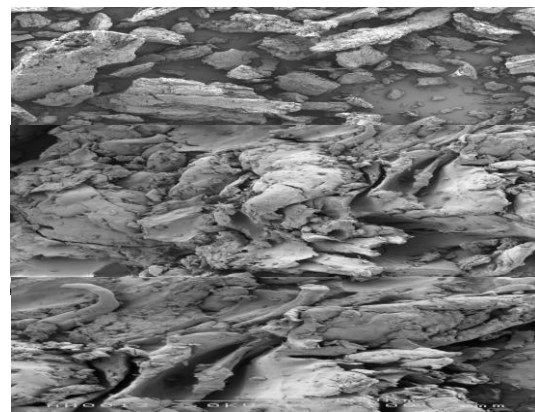


Gambar 1. Perubahan graft yield terhadap temperatur dan waktu polimerisasi pada konsentrasi AIBN 0,5%, ratio starch/BMA:1:0,3 (70°C, 80°C, 90°C) dan 1:1.5 pada 80°C (Continuous process by Bra-bender)

Thermal analysis, curva TGA dari pati dan starch-g-p(BMA) pada gambar 2 menunjukkan bahwa thermal stability starch-g-p(BMA) hampir sama dengan pati.. Kehilangan berat pati awal selama proses menunjukkan hilangnya pengotor dari campuran starch-g-p(BMA) dimulai pada suhu 290°C sebesar 92%. Kehilangan berat starch-g-pBMA sebesar 91%. Selanjutnya temperatur decomposisi mendekati temperatur 500°C.



Gambar 2. TGA curve dari starch dan b. 67,8% Starch-g-p(BMA)



Gambar 3. Photo SEM starch-graft-PBMA kopolymer (Extrusion pada 80°C, Ratio Starch / BMA = 1:1.5

Scanning Electron mikroskopi (SEM), pada gambar 4 menunjukkan eksistensi starch-g-pBMA copolymer mengiringi produk homo pBMA.

Dari photo SEM starch-g-pBMA copolymer hasil ekstraksi Soxhlet [gambar 3], terlihat jelas bahwa graft copolymers yang dihasilkan dari bra-bender pada temperatur 80°C dan ratio 1:1,5 masih terlihat kasar dari pembesaran photo (40 x, 150 x, and 300 x).

Photo SEM [gambar 4] terlihat bahwa starch-g-pBMA kopolymer hasil ekstraksi Soxhlet, yang menunjukkan permukaan yang kasar pada berbagai ukuran (40 x, 150 x, and 300 x). gambar tersebut dihasilkan oleh bra-bender pada temperatur 80°C dengan ratio starch/BMA 1:0.3. hasil ini menunjukkan bahwa masih adanya pati yang belum bercampur atau kompetibel dalam campuran.

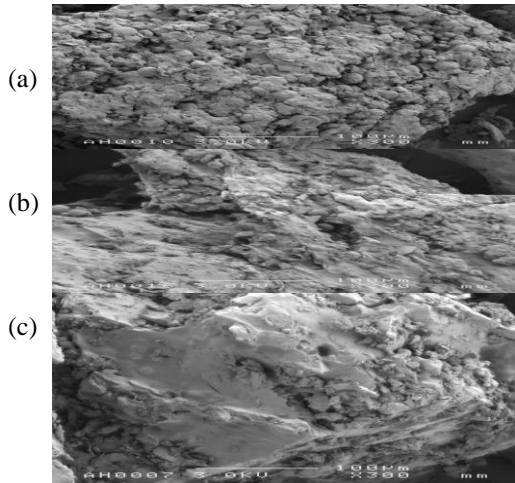
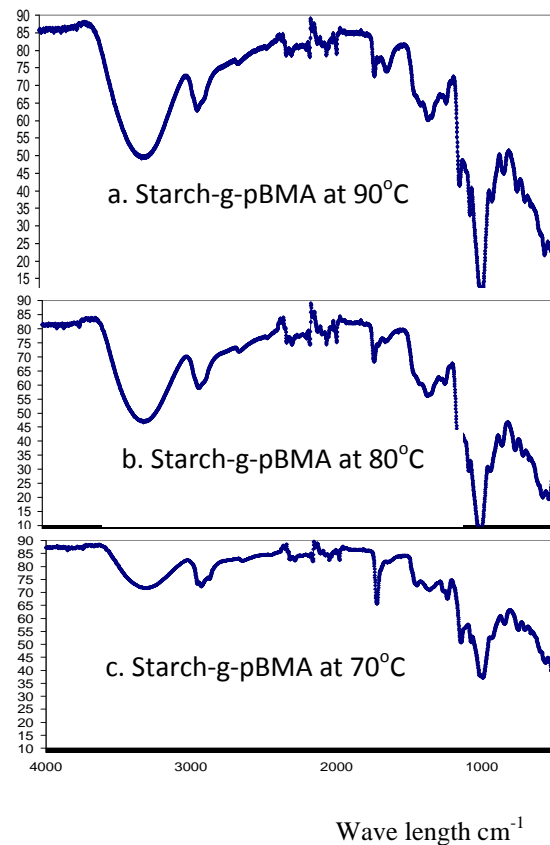


Figure 4. Photo SEM starch-graft-PBMA copolymer (Extrusion pada 70°C (a), 80°C (b) dan 90°C (c), ratio Starch/BMA = 1: 0,3) pada pembesaran 300 x.

Pengaruh BMA grafting pada permukaan morphology pati dari hasil photo SEM. Photo SEM dari 61.4%, 64.10%, 69.7% graft yield starch-g-p(BMA) copolymers yang dihasilkan dari temperatur reaksi 70°C, 80°C dan 90°C [figure 4.a, 4b, 4c]. Dari photo tersebut menunjukkan struktur granular starch yang belum kompetibel selama proses kopolimerisasi dan rantai cabang tergrafting pada permukaan pati.

Hasil analisa FTIR ditunjukkan oleh Karakteristik puncak dari cassava starch dan PBMA pada sampel yang telah dilakukan ekstraksi, menunjukkan puncak yang mirip hanya intensitasnya lebih kecil. Pada gambar 5 (a), (b) dan (c) menunjukkan spektra FTIR dari cassava starch grafted pBMA pada temperatur 90°C, 80°C dan 70°C. Spectra cassava starch ditunjukkan adanya puncak ikatan O-H pada rentang panjang gelombang 3500–3100 cm⁻¹, ikatan C-H pada 2932 cm⁻¹, dan ikatan C=O pada 1025 cm⁻¹.



Gambar 6. Spektra FTIR Starch-g-pBMA pada 90°C, b. 80°C dan c. 70°C

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa cassava starch-g-BMA copolymer dapat disintesa melalui metode grafting menggunakan bra-bender.

Cassava starch-g-BMA kopolimer dapat disintesa dengan metode batch maupun kontinu. Terbentuknya graft copolymers ditunjukkan secara kualitatif oleh FTIR dengan adanya ikatan yang terabsorpsi, yaitu adanya ikatan C=O pada panjang gelombang 1730 cm⁻¹. ikatan ini menunjukkan adanya ikatan karbonil yang terdapat pada PBMA. Yang menunjukkan adanya PBMA yang tergrafting pada cassava starch. terbentuknya cassava starch-g-PBMA juga diuji dengan analisa SEM. Karakteristik starch-g-PBMA terutama grafting yield dipengaruhi oleh berat reaktan dan inisiator serta waktu reaksi. Hasil terbesar ditunjukkan oleh graft kopolimerisasi dengan ratio starch/BMA 1:0.3, AIBN 0.5% w/w at 90°C

Ucapan terimakasih ditujukan kepada the Department of Chemical Engineering, University of Groningen (RUG), yang telah membantu penggunaan instrument, equipment dan materials support; serta program TPSDP-ITI untuk financial support.

Daftar Pustaka

1. ATHAWALE, V. D.; RATHI, S. C. *J.M.S. Rev Macromol Chem Phys*, 1999, C39, 445.
2. ATHAWALE, V. D.; RATHI, S. C.; Lele, V. *Eur Polym J* 1998, 34, 159.
3. ATHAWALE, V. D.; RATHI, S. C. *J Appl Polym Sci* 1997, 66, 1399.
4. C'ELIK, M.; SACAK, M. *J Appl Polym Sci* 1996, 59, 609.
5. CELIK, M.; SACAK, M. *J.M.S Pure Appl Chem* 1996, A33, 191.
6. CASTELLANO, I.; PASCUAL, B.; VASQUEZ, B.; GONI, I.; GURRUCHAGA, M. *J Appl Polym Sci* 1994, 54, 577.
7. FAKHRU'L-RAZI, A.; QUDSIEH, I. Y. M.; WAN YUNUS, W. M. Z.; AHMAD, M. B.; AB RAHMAN, M. Z. *J Appl Polym Sci* 2001, 82, 1375.
8. FANTA, G. F.; SHOGREN, R. L. *J Appl Polym Sci* 1997, 65, 1021.
9. FANTA, G.F.; DOANE, W. M. In *Modified Starches: Properties and Uses*; Wurzburg, O. B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1986; p 149. 2.
10. GAO, J.; YU, J.; WANG, W. *J.M.S Pure Appl Chem* 1998, A35, 483.
11. KIATKAMJORNWONG, S.; MONGKOSAWAT, K.; SONSUK, M. *Polymer* 2002, 43, 3915.
12. KIRATITANAVIT, W.; PENTRAKON, D.; PIMPAN, V. *J Sci Res Chulalongkorn Univ (Sect T)* 2003, 2, 167 (in Thai).
13. KELES, H.; C'ELIK, M.; SACAK, M.; AKSU, L. *J Applied Polymer Science* 1999, 74, 1547.
14. MELTEM CELIK, MEHMET SACAK, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, 53–57 (2002).
15. MOSTAFA, K. M. *J Applied Polymer Science* 1995, 56, 263.
16. MINGZHU, L.; CHENG, R.; WU, J.; Cheng, M. A. *J Polymer Science Part A Polym Chem* 1993, 31, 3181
17. MINGZHU, L.; CHENG, R.; WU, J.; CHENG, M. A. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1993, 31, 3181
18. RAHMAN, L.; SILONG, S.; ZIN, W. M.; AB RAHMAN, M. Z.; AHMAD, M.; HARON, J. *J Applied Polymer Science* 2000, 76, 516.
19. SHUKLA, J. S.; TIWARI, S. C.; DIXIT, S. K. *J Applied Polymer Science* 1990, 40, 1425.
20. SAC'AK, M.; C'ELIK, M. *J Applied Polymer Sci* 1996, 59, 1191.
21. TRIMNELL, D.; FANTA, G. F.; SALH, J. H. *J Appl Polym Sci* 1996, 60, 285.
22. VAZQUEZ, M. B.; GONI, I.; GURRUCHAGA, M.; VALERO, M.; GUZMAN, G. M. *J Polymer Science Part A Polym Chem* 1987, 25, 719.
23. V. PIMPAN, P. THONGTHONG, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, 4083–4089 (2006).

PEMANFAATAN ADITIF SABUT KELAPA PADA PEMBUATAN FOAM MIKROSELLULAR PLASTIK DENGAN VARIASI TEKANAN PENJENUHAN

M. Istnaeny Hudha, Danny Sulisty Utomo

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Nasional (ITN)
Jln. Bendungan Sigura-gura no. 2 Malang Telp. (0341) 551431 Ext. 134 Fax. (0341) 553015
Email : istnaeny_hudha@yahoo.co.id

Sumarno

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Keputih Sukolilo, Surabaya 60111, Telp.031-5961317 ; Fax 031-5999282
e-mail : sub_onramus@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Pemrosesan plastik mikroseluler merupakan pengembangan dari pemrosesan plastik seluler yang memiliki karakteristik fisik yang lebih baik dan prosesnya lebih ramah bagi lingkungan serta aman bagi kesehatan. Selain dipengaruhi oleh kondisi operasi seperti tekanan dan temperatur penjenjutan juga dipengaruhi kehadiran aditif. Dalam penelitian ini, aditif yang digunakan adalah sabut kelapa. Untuk persiapan, sampel polystyrene dicampur dengan partikel aditif dengan menggunakan internal mixer. Hasil dari internal mixer selanjutnya dicetak dalam bentuk lembaran yang kemudian diproses menjadi plastik foam mikroseluler. Langkah-langkahnya adalah melakukan penjenjutan sampel polimer dalam tangki penjenjutan dengan menggunakan gas nitrogen superkritis pada tekanan dan temperatur penjenjutan tertentu. Setelah waktu penjenjutan tercapai dilakukan dekomposisi secara mendadak menuju tekanan atmosfer, dan dilanjutkan dengan pemanasan (quick heating). Pemanasan dilakukan selama selang waktu tertentu hingga mencapai suhu pemanasan, yaitu mendekati temperatur lelehnya, dan waktu pemanasan mulai dihitung setelah proses dekomposisi. Pemanasan diakhiri dengan mengalirkan gas CO₂ sebagai pendingin. Selanjutnya sampel dikeluarkan dan dianalisa (karakterisasi) untuk mengetahui densitas, dan struktur foam yang dihasilkan. Dari hasil penelitian didapatkan bahwa kenaikan tekanan penjenjutan menyebabkan densitas bulk turun dan semakin besar konsentrasi aditif yang ditambahkan menyebabkan diameter sel yang dihasilkan kecil dan densitas selnya semakin besar. Plastik mikroseluler yang terbentuk pada sistem PP dengan aditif sabut kelapa 1% menghasilkan diameter antara 0.000132789- 0.002321902 μ m dan densitas sel antara 2748336.851-89385746323 sel/cm³. Sedangkan pada sistem PP dengan aditif sabut kelapa 5% menghasilkan diameter antara 0.00011-0.00375 μ m dan densitas sel antara 2.72 $\times 10^5$ - 9.61 $\times 10^{10}$ sel/cm³sel/cm³.

Kata Kunci : polipropilen, plastik mikroseluler foam, sabut kelapa, quick heating

Abstract

Processing of microcellular foam plastic were developed from processing cellular plastic. This process has a good physical characteristic which is better in environment and safe for healthy. This process were effected by operation condition such as pressure and saturation temperature and also presence additive. In this research, coconut fiber was used as a additive. In this research sample polypropilenewas mixed with coconut fiber in internal mixer apparatus. The result from internal mixer will be moulded in sheet and will be processed to microcellular foam plastic. The first step in

SPP24-1

processing microcellular foam plastic is saturation sample polymer in saturation tank with supercritical nitrogen gas at pressure and saturation temperature. After time of saturation have finished and decompressed rapidly to atmospheric pressure and continued with quick heating. Quick heating would be worked in interval time until it reached heating temperature that closely melting temperature and time of quick heating will be calculated after decompression process. Quick heating stopped with flowing carbon dioxide gas as a cooler. Next sample would be put off and analyzed to know density and foam structure. As a result of these research, when the saturation pressure increase the bulk density will be decreased and additive concentration increase will caused small cell diameter and higher cell density. The result of microcellular foam plastic with polypropilene system coconut fiber 1 % as a additive contain cell diameter between 0.000132789- 0.002321902 μm and cell density between 2748336.851-89385746323 sel/cm^3 . In polypropilene system coconut fiber 5 % as a additive contain cell diameter between 0.00011-0.00375 μm and cell density between 2.72×10^5 - 9.61×10^{10} sel/cm^3 .

Keyword : polypropilene, microcellular foam plastic, coconut fiber, quick heating

1. Pendahuluan

Seiring dengan semakin pesatnya kebutuhan akan plastik mengakibatkan meningkat pula efek negatif yang ditimbulkan oleh plastik. Hal ini karena sifat plastik yang tidak dapat terdegradasi. Tetapi dengan semakin berkembangnya ilmu pengetahuan dan teknologi proses pembuatan plastik yang ramah lingkungan mulai diterapkan. Salah satu cara pemrosesan plastik yang memiliki jangkauan aplikasi yang sangat luas adalah foaming. Proses ini dilakukan dengan mendispersikan gelembung gas ke dalam plastik padat hingga terbentuk gelembung sel. Foaming plastik ini terdiri dari 2 macam proses, yaitu foaming plastik seluler secara konvensional dan teknologi plastik mikrocelluler. Teknologi plastik mikrocelluler ini merupakan pengembangan dari proses foaming plastik konvensional (plastik seluler). Dimana pembuatan plastik mikrocelluler ini menggunakan blowing agent N_2 dan CO_2 berbeda dengan pembuatan plastik seluler yang menggunakan blowing agent CFC yang merusak lingkungan.

Ramesh dkk (1991) melakukan penelitian mengenai pengaruh penambahan tekanan penjenjuran, temperature foaming, konsentrasi dan ukuran partikel pada nukleasi mikrocelluler polistiren dengan partikel karet. Dari penelitian yang dilakukan Ramesh dapat disimpulkan bahwa kenaikan tekanan penjenjuran menurunkan ukuran sel rata-rata dan menaikkan densitas sel. Kenaikan temperature foaming menaikkan ukuran sel rata-rata. Partikel karet mampu mengontrol ukuran sel selama nukleasi dan nukleasi terjadi disekitar partikel karet.

Park dkk (1996) melakukan penelitian tentang pengaruh penambahan talc terhadap densitas sel pada foam plastik polipropilene dengan menggunakan blowing agent isopentane dan CO_2 . Dari penelitian tersebut disimpulkan bahwa semakin besar konsentrasi talc maka densitas sel foam plastic polipropilene juga makin

meningkat. Ini menunjukkan bahwa penambahan talc sangat efektif untuk terbentuk nukleasi ketika menggunakan isopentane sebagai blowing agent maka penambahan talc akan memberikan hasil yang signifikan pada densitas sel jika digunakan pada konsentrasi CO_2 yang rendah. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, penambahan berbagai aditif memberikan hasil yang berbeda. Oleh karena itu penelitian lebih lanjut mengenai penggunaan bahan aditif jenis lain yang berbeda sangat perlu dilakukan

2. Teori Dasar

Pemrosesan plastik dengan cara foaming adalah pemrosesan plastik dengan cara mendispersikan gas sebagai *blowing agent* ke dalam material plastik sehingga terbentuk plastik berpori (*foamed plastic*). Keunggulan pemrosesan plastik secara foaming adalah mampu menghemat penggunaan bahan baku dan memiliki sifat mekanis yang lebih baik dibandingkan dengan bahan baku aslinya. Foam plastik biasa digunakan sebagai isolasi, bahan kemasan (*packaging*), mikrofilter, peralatan biomedis, peralatan olahraga, floating material dan lain-lain. Proses *foaming plastic* dikembangkan dalam dua bentuk, yaitu plastik seluler dan plastik mikrocelluler.

Foam plastik mikrocelluler memiliki sel tertutup, struktur selnya rapat dan teratur ($0,1 - 10 \mu\text{m}$), densitas $10^9 - 10^{15} \text{ sel}/\text{cm}^3$. *Blowing agent* yang digunakan pada proses *foamed plastic* ini aman bagi lingkungan terutama kesehatan manusia. *Blowing agent* yang digunakan adalah N_2 dan CO_2 . Dengan penggunaan aditif sabut kelapa, plastik ini memiliki keunggulan sifat mekanik, elektrik dan thermal yang lebih baik dari pada plastik seluler. Keunggulan lainnya adalah memiliki *impact strength* yang tinggi (hingga lima kali plastik murni), kekerasan tinggi (hingga lima kali plastik murni), stabilitas

thermal tinggi, konstan dielektrik rendah dan konduktivitas thermal rendah.

Mikroseluler foam merupakan polimer foam merupakan polimer foam dengan ukuran sel kurang dari 10 mikron. Ada tiga kemungkinan mekanisme nukleasi untuk gelembung yaitu nukleasi homogen, nukleasi heterogen dan nukleasi campuran antara nukleasi homogen dan nukleasi heterogen yang bergabung pada batas kelarutannya. Nukleasi pada sistem homogen dipengaruhi oleh tekanan penjuhan gas yang digunakan untuk membentuk gelembung, *surface tension* dan volume bebas dari polimer yang dipengaruhi oleh kelarutan dari komponen-komponen lain yang terlarut. Nukleasi lebih mudah dan besar terjadi didalam sistem polimer homogen yang ditandai dengan meningkatnya volume bebas dari polimer karena adanya kehadiran aditif terlarut.

Pembentukan larutan polimer-gas dilakukan dalam tangki penjuhan secara *batch*. Selama proses pembentukan larutan polimer-gas, polimer dijenuhkan dengan tekanan tinggi. Pembentukan larutan memerlukan waktu yang lama karena tergantung pada difusi gas ke dalam matrik polimer. Untuk meningkatkan difusivitas gas dalam polimer dapat dilakukan dengan penggunaan sampel polimer tipis dan memperbesar tekanan gas untuk meningkatkan difusivitas dan kelarutan.

Kemudian larutan polimer-gas dikondisikan pada ketidakstabilan termodinamika dengan mengurangi tekanan gas secara cepat untuk mendorong terjadinya nukleasi gelembung gas dan pertumbuhan sel. Penurunan tekanan secara cepat akan menurunkan energi bebas larutan sehingga terjadi nukleasi gelembung – gelembung gas didalam plastik secara acak dan *blowing agent* akan berdifusi keluar atau ke dalam sel-sel tersebut. Selanjutnya sampel akan dikeluarkan dan didinginkan.

Colton dan Suh (1987) dalam penelitiannya tentang nukleasi gelembung gas terhadap *polystyrene* dengan *additive zinc stearat* sedangkan *blowing agent* adalah N_2 dan CO_2 . Mereka mengembangkan teori nukleasi dengan perubahan energi potensial karena adanya perubahan temperatur dan molekul gas yang terlarut. Colton membagi menjadi tiga daerah nukleasi yaitu nukleasi homogen, nukleasi heterogen dan nukleasi campuran. Daerah nukleasi homogen terjadi karena adanya komponen kedua yang dilarutkan dalam komponen fase pertama membentuk fase kedua stabil misalnya gelembung gas dalam liquid. Nukleasi heterogen terjadi karena adanya fase ketiga yang terbentuk, jadi kedua fase lainnya

seperti gelembung gas pada permukaan liquid dan solid. Nukleasi campuran (mixed mode) terjadi ketika nukleasi homogen dan heterogen berada pada regim transisi antara nukleasi homogen dan heterogen

3. Metodologi

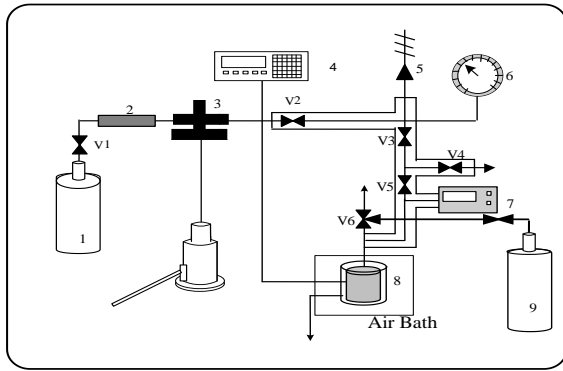
Dalam penelitian ini variabel tetapnya adalah jenis bahan polystyrene pellet, jenis aditif sabut kelapa dan temperatur penjuhan $125^{\circ}C$. Sedangkan variabel berubahnya adalah konsentrasi aditif 1% dan 5%, serta tekanan penjuhan/ pemanasan 10, 12, 14, 16, 18, 20, dan 22 Mpa

Tahap Pesiapan Bahan Baku

Memblander bahan polystyrene dengan aditif (sabut kelapa) menggunakan internal mixing. Membentuk sampel menjadi lembaran dengan ketebalan 1,3 mm menggunakan hot press. Memotong-motong lembaran dengan ukuran $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$

Tahap Percobaan

Memastikan bahwa semua valve dalam keadaan tertutup dan tidak ada kebocoran. Memasukkan tangki penjuhan yang berisi sample polimer kedalam *air bath*. Mengalirkan gas N_2 superkritis ke tangki penjuhan sampai tekanan 10 MPa pada keadaan temperature glass. Memompa gas boster sampai tekanan yang diinginkan tercapai bersamaan dengan membuka valve 2 dan valve 4. Menutup valve 2 dan valve 4 jika tekanan yang diinginkan telah dicapai. Melakukan pemanasan selama selang waktu tertentu hingga mencapai suhu pemanasan, yaitu mendekati temperatur glass. Melakukan penjuhan setelah pemanasan tercapai yaitu selama dua kali waktu pemanasan. Setelah waktu penjuhan tercapai dilakukan dekompresi secara mendadak menuju tekanan atmosfer dan dilanjutkan dengan pemanasan (quick heating). Mengalirkan gas CO_2 dengan membuka valve CO_2 sebagai pendinginan untuk mengakhiri pemanasan. Membuka valve tangki penjuhan secepat mungkin setelah CO_2 dialirkan. Mengulangi langkah diatas dengan tekanan penjuhan 12, 14, 16, 18, 20 dan 22 Mpa. Mengeluarkan sample dari tangki untuk dianalisa untuk mengetahui physical property, dan struktur foam yang dihasilkan



Gambar 1 Peralatan pemrosesan plastik mikro selular

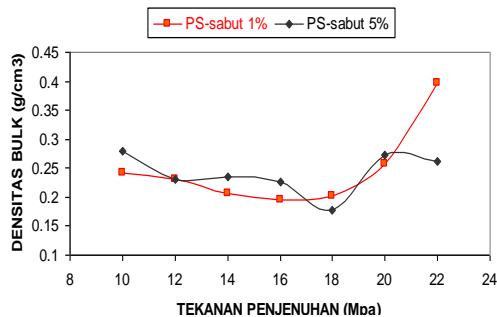
Keterangan:

1. Tabung Gas N₂
2. Filter
3. Gas Booster
4. Temperature Indicator
5. Valve Pengaman
6. Pressure gauge
7. Digital Pressure Indicator
8. Tangki penjenjuran
9. Tabung Gas CO₂

4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh tekanan penjenjuran terhadap Densitas Bulk

Perhitungan densitas bulk pada sampel *polystyrene* dimaksudkan untuk menunjukkan bahwa pada peristiwa penjenjuran dan dekomposisi terjadi perubahan properties dalam sampel *polystyrene*. Salah satu perubahan propertis yang dapat diamati adalah densitas bulk dari sampel tersebut.



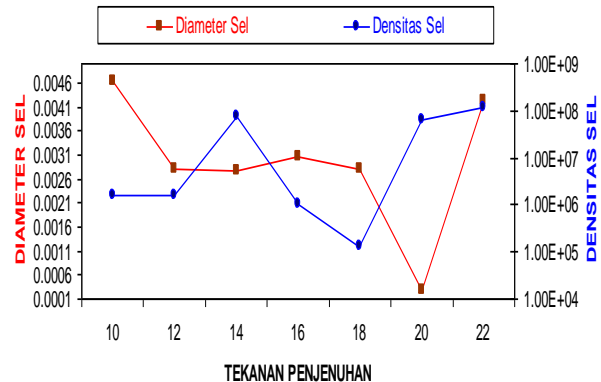
Gambar 2. Hubungan antara tekanan penjenjuran terhadap densitas bulk sabut kelapa 1% dan 5%.

Kenaikan tekanan penjenjuran akan meningkatkan diffusivitas gas N₂ ke dalam *polystyrene* yang berarti jumlah gas dalam *polymer* semakin besar. Semakin besarnya jumlah gas tersebut mengakibatkan viskositas *polymer* menurun. Meningkatnya jumlah gas dan turunnya viskositas *polymer* menyebabkan laju nukleasi sel meningkat sehingga jumlah sel yang terbentuk semakin banyak. Hal ini berarti ekspansi volume besar dan densitas bulk turun.

Seperti pada gambar 2. dapat dilihat bahwa semakin meningkatnya tekanan penjenjuran maka densitas bulk pada penambahan aditif sabut kelapa 1% pada tekanan 10-16 Mpa dan pada penambahan sabut kelapa 5% pada tekanan 10-12 Mpa, 14-18 Mpa dan 20-22 Mpa densitas bulk terlihat semakin menurun, akan tetapi untuk tekanan 18-22 Mpa pada penambahan aditif 1% dan pada tekanan 12-14 Mpa dan 18-20 Mpa mengalami kenaikan. Hal ini disebabkan waktu dekomposisi kurang cepat yang menyebabkan konsentrasi N₂ yang ternukleasi dalam sampel akan menurun.

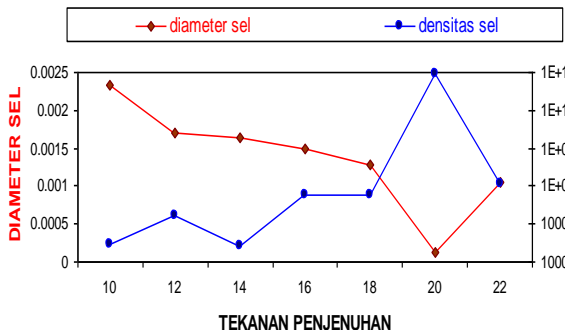
Pengaruh Tekanan Penjenjuran Terhadap Struktur Foam

Pengaruh tekanan penjenjuran terhadap perubahan struktur sel pada sistem *polystyrene*-N₂ dalam berbagai tekanan penjenjuran. Seperti yang dijelaskan Sato dkk (1999) sebelumnya, bahwa semakin tinggi tekanan penjenjuran akan meningkatkan kelarutan blowing agent ke dalam *polymer*. Kelarutan blowing agent tersebut sangat berpengaruh terhadap sifat fisik larutan *polymer*-gas, laju nukleasi dan pertumbuhan sel. Semakin tinggi kelarutan blowing agent terhadap *polymer*, maka viskositas sel akan semakin menurun sehingga jumlah sel yang ternukleasi akan semakin meningkat. Dalam hal ini, berarti gas cenderung digunakan untuk pembentukan nukleasi baru dari pada pertumbuhan sel. Dengan demikian, pertumbuhan sel menjadi terbatas dan diameter sel yang terbentuk menjadi lebih kecil sehingga densitas sel yang dihasilkan semakin besar.



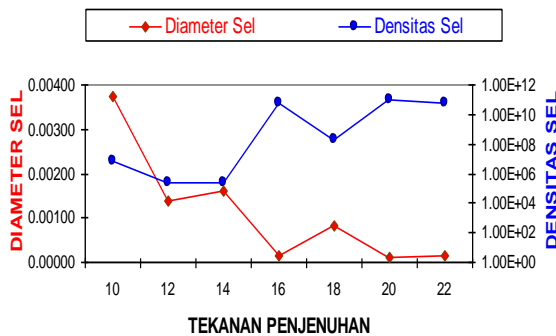
Gambar 3. Hubungan antara Diameter terhadap tekanan penjenjuran dan densitas terhadap tekanan penjenjuran *macro cell foam* pada sabut kelapa 1%

Pada gambar 3. terlihat pada diameter dan densitas yang dihasilkan bervariasi. Pada struktur *macro cell foam* PS-sabut 1% menghasilkan diameter antara 0.002891-0.004633353 µm dan densitas sel antara 134192.6032-117770806.2 sel/cm³.



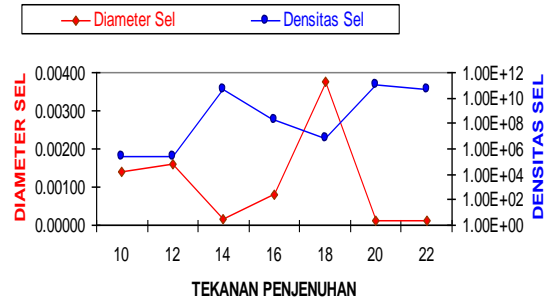
Gambar 4 Hubungan antara Diameter terhadap tekanan penjenuhan dan densitas terhadap tekanan penjenuhan *micro cell foam* pada sabut kelapa 1%

Pada gambar 4 terlihat pada diameter dan densitas yang dihasilkan bervariasi. Pada struktur *micro cell foam* PS-sabut 1% menghasilkan diameter antara 0.000132789-0.002321902 μm dan densitas sel antara 2748336.851-89385746323 sel/cm³.



Gambar 5 Hubungan antara Diameter terhadap tekanan penjenuhan dan densitas terhadap tekanan penjenuhan *macro cell foam* pada sabut kelapa 5%

Pada gambar 5 terlihat pada diameter dan densitas yang dihasilkan bervariasi. Pada struktur *macro cell foam* PS-sabut 1% menghasilkan diameter antara 0.0003-0.0041 μm dan densitas sel antara 6.34×10^5 - 5.68×10^9 sel/cm³.



Gambar 6. Hubungan antara Diameter terhadap tekanan penjenuhan dan densitas terhadap tekanan penjenuhan *micro cell foam* pada sabut kelapa 5%

Pada gambar 6 terlihat pada diameter dan densitas yang dihasilkan bervariasi. Pada struktur *micro cell foam* PS-sabut 5% menghasilkan diameter antara 0.00011-0.00375 μm dan densitas sel antara 2.72×10^5 - 9.61×10^{10} sel/cm³.

Dari keempat gambar diatas terbaca secara umum bahwa densitas sel cenderung naik dengan semakin tingginya tekanan penjenuhan, juga diameter sel cenderung menurun dengan semakin tingginya tekanan penjenuhan. Hal ini sesuai dengan teori yang dijelaskan oleh sato dkk (1999) sebelumnya. Namun ada beberapa titik yang tidak sesuai dengan teori, hal ini disebabkan oleh kecepatan nukleasi sel yang tinggi dan pertumbuhan sel yang cepat mengakibatkan dinding sel menjadi sangat tipis sehingga terjadi peristiwa unifikasi (penggabungan sel). Dengan bergabungnya sel-sel tersebut diameter sel yang terbentuk akan semakin besar dan sebaliknya densitas sel akan semakin menurun.

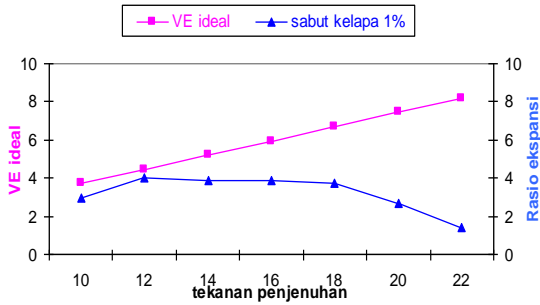
Pengaruh Tekanan Penjenuhan Terhadap Rasio Ekspansi Volume

Adanya *aditif* dan variasi tekanan penjenuhan dalam pemrosesan ini menyebabkan berubahnya karakteristik dari foam yang terbentuk. Salah satu karakteristik yang diamati yaitu rasio ekspansi volume yang terjadi dimana akan dibandingkan dengan rasio ekspansi volume ideal.

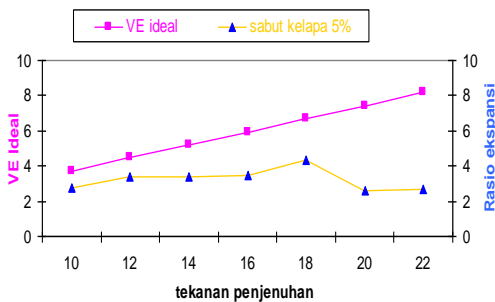
Rasio ekspansi volume dihitung dengan membandingkan volume plastik mikroselular dengan volume ekspansi mula-mula. Volume sel diukur dengan menggunakan metode buoyancy (pengapungan).

Gas yang digunakan untuk mengembangkan sampel dihitung dengan menggunakan data rasio ekspansi volume dengan volume ideal. Nilai ideal ini ditentukan dari volume gas terlarut, yang diambil dari data kelarutan gas. Artinya bahwa ekspansi volume

sebanding dengan gas terlarut yang seluruhnya digunakan untuk mengekspansi polimer.

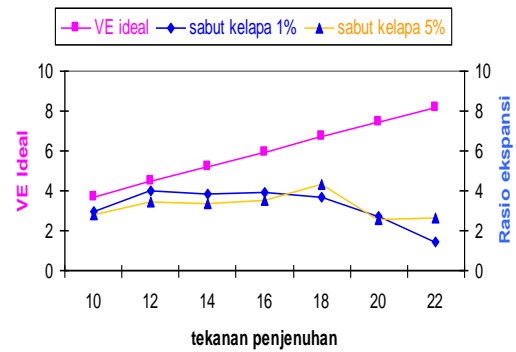


Gambar 7 Hubungan antara tekanan penjuhan terhadap rasio ekspansi volume pada sabut kelapa 1%



Gambar 8. Hubungan antara tekanan penjuhan terhadap rasio ekspansi volume pada sabut kelapa 5%

Adanya gas dalam polymer tersebut menyebabkan terjadinya pengembangan volume plastik (*swelling*) dan dapat memperbesar jarak antar rantai polymer. Jarak antara rantai polymer yang membesar tersebut menyebabkan viskositas dari polymer turun. Hal tersebut menyebabkan laju nukleasi sel meningkat sehingga jumlah sel yang terbentuk semakin banyak dan ekspansi volume semakin besar. Tetapi pada grafik 4.3.1 terlihat bahwa untuk sistem polystyrene yang ditambahkan sabut kelapa 1% maka rasio ekspansi volumenya mengalami penurunan seiring dengan naiknya tekanan penjuhan. Hal ini terjadi ketidak stabilan temperatur penjuhan yang terjadi pada fase nukleasi. Sedangkan pada gambar 8. terlihat adanya kenaikan nilai rasio ekspansi volume, sesuai dengan teori bahwa semakin tinggi tekanan penjuhan maka semakin besar juga ekspansi volume yang terjadi.



Gambar 9. Hubungan antara tekanan penjuhan terhadap rasio ekspansi volume pada sabut kelapa

Untuk polystyrene yang ditambahkan aditif dengan konsentrasi lebih besar maka dapat meningkatkan rasio ekspansi volume dibandingkan dengan penambahan aditif dengan konsentrasi kecil. Adanya aditif tersebut dapat mempercepat laju nukleasi. Hal ini dikarenakan aditif memiliki permukaan yang tidak beraturan dimana dimungkinkan terbentuknya nukleasi baru. (sheth, H dan Lee chen). Dari gambar 9. terlihat bahwa rasio ekspansi sabut kelapa 5% lebih besar dibandingkan nilai ekspansi sabut kelapa 1%.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian pemrosesan foam plastik mikrokelular disimpulkan bahwa:

1. Semakin besar tekanan penjuhan maka Densitas Bulk akan semakin turun, dan semakin besar konsentrasi sabut kelapa maka densitas bulk akan semakin turun.
2. Semakin besar tekanan penjuhan maka pertumbuhan sel menjadi terbatas dan diameter sel yang terbentuk menjadi lebih kecil sehingga densitas sel yang dihasilkan semakin besar, semakin besar konsentrasi sabut kelapa maka diameter sel yang terbentuk menjadi lebih kecil sehingga densitas sel yang dihasilkan semakin besar.
3. Semakin besar tekanan penjuhan menyebabkan laju nukleasi sel meningkat sehingga jumlah sel yang terbentuk semakin banyak dan ekspansi volume semakin besar. Dan semakin besar konsentrasi sabut kelapa maka blowing agen yang ternukleasi akan semakin membesar dan menyebabkan ekspansi volume akan semakin meningkat

Daftar Simbol <10 pt, bold>

- P = tekanan total, atm <contoh, 10 pt>
- R = konstanta gas, cal/(gmol K) <contoh>
- T = suhu operasi, K <contoh>

Daftar Pustaka <10 pt bold >

- [1] Daniel F. Baldwin, Chul B. Park, and Nam.P. Suh (1992), "Mikroseluler Poly (Etylene Terephtalate) and Cristallizable Poly (Etylene Terephtalate):Characterization of Process Variables", ANTEC, hal.1503-1507
- [2] Daniel F. Baldwin, Derrick E. Tate, Chul B. Park, Sung W. Cha, and Nam.P. Suh (1994), "Microcellular plastics processing tecnologu (1)", *J. Japan. Proc.*, Vol.6, No.3
- [3] Fried Joel R. (1995), *Polymer Science & Technology*, Prentice-Hall Inc, New Jersey
- [4] J. Martini, F.A. Waldman and Nam.P. Suh (1982), "Proceeding of the SPE ANTEC'82", hal. 674
- [5] J.S. Colton and N.P. Suh (1987b), "The Ncleation of Mcrocellular Thermoplastic Foam with Additive : Pat II : Experimental Result and Discussion", *Polym. Eng .Sci.*, Vol.27, No, hal 493
- [6] Laurent M. Mutuana, Chul B. Park, and John J. Balatineez (1997), "Processing and Cell Morphology Relationship for Microcellular Foamed PVC/Wood Fiber Composites", *Polymer. Eng. Sci.*, Vol.37, No.7
- [7] Lewis K. Chung and Chul B. Park (1996), "Effect of Talc on the Cell-Population Density of Extruded Polypropylene Foams", *Celluler and Microcelluler Materials*, Vol.76
- [8] N.S. Ramesh, Don H. Rasmussen, and Georgy A. Cambell (1991), "Numerical and Experimental Studies of Bubble Growth During the Microcellular Foaming Procces", *Polymer Eng. Sci.*, Vol.31, No.23
- [9] Saeed Doroudiani, Chul B. Park, and Mark T. Kortschot (1996), "Effect of The Crystallinity and Morphology on The Microcellular Foam Structure of Semicrystalline Polymer", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 36, No. 21
- [10] Sheth, H and Lee Chen (2001), "Initial Stage and Bubble Growth During Foaming Process", Muceel Process Trexel Inc.
- [11] Sulisty Utomo Danny (2007), "Pengaruh Penambahan Aditif Terhadap Struktur Foam Mikroselular Plastik Yang Diproses Pada Berbagai Tekanan Penjenuhan Dengan Metode Quick Heating" Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya

TBB

Teknologi Bioproses dan Bioteknologi

AMOBILISASI LIPASE DARI *BACILLUS SUBSTILIS* SEBAGAI BIODIESEL PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK RANDU

Achmad Chumaidi
Dwina Moentamaria
Heny Dewajani
Alva B. Rahimawati
Erika

Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang
Jalan Soekarno Hatta No. 9 PO BOX 04 Malanag 65141

Abstrak

Pemakaian bahan bakar alternatif dari sumber daya alam terbarukan diharapkan akan memberikan berbagai dampak positif, antara lain karena emisi gas buang yang lebih ramah lingkungan. Salah satu sumber bahan nabati yang layak digunakan biodiesel ramah lingkungan adalah minyak randu merupakan solusi logis pengganti bahan baku fosil dengan amobilisasi lipase dari mikroorganisme lokal untuk meningkatkan kemurnian biodiesel. Hal ini berkorelasi langsung pada rendahnya energi yang diperlukan dan isu biodiesel ramah lingkungan Penelitian ini dilakukan dengan teknik amobilisasi menggunakan hasil isolasi enzim lipase dari *Bacillus substillis*. Untuk memperoleh crude enzim lipase yang optimum, digunakan variabel pH 6, 7, 8, 8.5 dan suhu 40°C, 50°C, 60°C, 65°C. Kondisi optimum diperoleh pada pH 6 dan suhu 60°C, dengan waktu inkubasi 30 menit menghasilkan 23,33 U. Crude enzim ini diamobilisasi dengan menggunakan karagenan dengan metode penjebakan. Aplikasi dari amobilisasi lipase pada kondisi optimumnya ini, digunakan pada minyak randu. Dengan reaksi transesterifikasi yang terjadi, maka diperoleh yield minyak randu menjadi biodiesel sebesar pada kondisi 52.8 %, dengan viskositas 5,82 m²/s.

Kata kata kunci : *Bacillus substilis*, lipase, isolasi, amobilisasi, transesterifikasi

Abstract

Usage of alternative fuel of renewable natural resources expected will give various positive impact, for example emission gas throw away friendlier of environment. One of the source of vegetation materials which is competent to be used biodiesel friendly environment is kapok oil. represent logical solution of substitution of fossil raw material with immobilization lipase of local microorganism to increase purity of biodiesel. This matter direct correlation to lowering of needed energy and issue of biodiesel friendly environment. This research done with technique of immobilization use result of enzyme isolation of lipase of *Bacillus substillis*. To obtain;get enzyme crude of lipase which is optimum to be, used variable of pH 6, 7, 8, 8.5 and temperature 40°C, 50°C, 60°C, 65°C.i Optimum condition obtained at pH 6 and temperature 60°C, with time of incubation 30 minute yield 23,33 U. This enzyme Crude immobilized by using carragenan with method of entrapped. Application of lipase immobilization at optimum condition of this is used by at kapok oil. With reaction of transesterification that happened, hence obtained[by oil yield of randu become biodiesel equal to at condition 52.8 %, with viscosity 5,82 m² / s

Key words : *Bacillus substilis*, lipase, isolation, immobilized, transesterification

1.1. Pendahuluan

Krisis minyak dan melonjaknya harga minyak dunia hingga 125 dolar per barel berpengaruh besar terhadap kebutuhan energi banyak negara. Dari sisi lingkungan, melonjaknya harga minyak dan semakin menipisnya persediaan minyak dunia membuat berkurangnya emisi karbon yang masuk ke dalam atmosfer. Bahkan, penggunaan minyak yang berbahan dasar tumbuh-tumbuhan kini semakin gencar dilakukan. Dengan semakin berkurangnya sumber minyak mentah, pengembangan dan penggunaan bahan bakar alternatif dari sumber daya alam terbarukan menjadi salah satu pilihan yang diharapkan dapat memenuhi permintaan kebutuhan bahan bakar yang semakin meningkat. Di samping itu, pemakaian bahan bakar alternatif dari sumber daya alam terbarukan juga memberikan berbagai dampak positif, antara lain emisi gas buang yang lebih ramah lingkungan (terutama mengurangi gas rumah kaca).

Berbagai macam ester asam lemak yang dapat diproduksi dari minyak-minyak tumbuhan seperti minyak sawit (palm oil), minyak kelapa, minyak jarak pagar, minyak biji kapok randu. Bahan-bahan ini dapat terdegradasi dengan mudah (biodegradable) oleh proses transesterifikasi (biodiesel) enzimatis dibandingkan dengan transesterifikasi kimia, proses transesterifikasi enzimatis dikenal dengan proses biokatalis. Menurut Hill. P. D. (2002) proses transesterifikasi enzimatis energi yang diperlukan untuk membuat biodiesel lebih efisien dan efektif, kecepatan reaksinya 3 x kecepatan katalis kimia, konversi hampir dua kali katalis kimia

Produk penelitian ini diharapkan merupakan biodiesel yang aman dikonsumsi dan dapat digunakan sebagai bahan bakar yang ramah lingkungan dan bebas polutan.

Beberapa sumber menyebutkan bahwa proses transesterifikasi kimiawi pada proses biodiesel tidak ramah lingkungan. Hal ini dinilai kurang efektif karena hasil samping dari biodiesel yang hingga sekarang belum bisa diminimalisir dengan adanya penggunaan katalis kimia dalam proses pembuatannya. Beberapa penelitian telah menyebutkan adanya pengganti katalis kimiawi yang dapat meminimalisir hasil samping biodiesel yaitu memakai biokatalis. Penggunaan biokatalis yang tidak dapat dipakai secara berulang dapat diatasi dengan cara amobilisasi lipase. Amobilisasi lipase dari berbagai mikroorganisme lokal digunakan untuk meningkatkan kemurnian biodiesel. Lipase (Triasil gliserol hidrolase) adalah enzim yang mengkatalisis hidrolisis lemak dan minyak. Aktivasi lipase terjadi dipermukaan air-lemak,

yang merupakan karakteristik struktural yang unik dari kelas enzim ini.

Lipase digunakan dalam sejumlah proses industri seperti minyak dan lemak, detergen, roti, pembuatan keju, pembersih permukaan kulit dan proses pembuatan kertas. Hal ini berhubungan langsung pada rendahnya energi yang diperlukan pada proses transesterifikasi enzimatis energi yang diperlukan untuk membuat biodiesel lebih efisien dan efektif. Kecepatan reaksinya 3 kali kecepatan katalis kimia dan konversinya hampir dua kali katalis kimia (Hill, 2002). Reaksi enzimatis transesterifikasi dari minyak nabati menghasilkan biodiesel dengan rentang temperatur ruang (30°C-60°C) dan menghasilkan yield 72 %. Mikroorganisme penghasil lipase yaitu *Bacillus Subtilis*.

Amobilisasi lipase dari bakteri *Bacillus subtilis* sebagai biokatalis dalam pemurnian biodiesel. Metode yang digunakan untuk amobilisasi mikroorganisme pada penelitian ini adalah metode *entrapment* (penjebakan) dengan menggunakan karagenan. Substrat yang digunakan adalah minyak randu serta mikroba yang digunakan adalah *Bacillus*

2. Fundamental

Biodiesel dibuat melalui suatu proses kimia yang disebut transesterifikasi dimana gliserin dipisahkan dari minyak nabati. Proses ini menghasilkan dua produk yaitu metil esters (biodiesel)/mono-alkyl esters dan gliserin yang merupakan produk samping. Bahan baku utama untuk pembuatan biodiesel antara lain minyak sawit, minyak jarak, minyak randu, minyak zaitun (olive oil). Semua bahan baku ini mengandung trigliserida, asam lemak bebas (ALB) dan zat-pencemar dimana tergantung pada pengolahan pendahuluan dari bahan baku tersebut. Sedangkan sebagai bahan baku penunjang yaitu alkohol. Pada pembuatan biodiesel dibutuhkan katalis untuk proses esterifikasi, katalis yang berupa katalis kimiawi dan biokatalis dibutuhkan karena alkohol larut dalam minyak. Minyak nabati kandungan asam lemak bebas lebih rendah dari pada lemak hewani, minyak nabati biasanya selain mengandung ALB juga mengandung g phospholipids, phospholipids dapat dihilangkan pada proses *degumming* dan ALB dihilangkan pada proses *refining*. Minyak nabati yang digunakan dapat dalam bentuk minyak Produk biodiesel tergantung pada minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku serta pengolahan pendahuluan dari bahan baku tersebut. (Rahayu M. 2005).

Lipase (*Triasil gliserol hidrolase*) adalah enzim yang tersebar dalam mengkatalisis hidrolisis lemak dan minyak. Aktivasi lipase terjadi

dipermukaan air-lemak, yang merupakan karakteristik struktural yang unik dari kelas enzim ini. Sebagai tambahan dalam fungsi biologinya pada bakteri, jamur, tumbuhan dan hewan tingkat tinggi, lipase digunakan dalam sejumlah proses industri seperti minyak dan lemak, detergen, roti, pembuatan keju, pembersih permukaan kulit dan proses pembuatan kertas. Selain itu, lipase merupakan enzim yang paling sering digunakan dalam sintesis organik, mengkatalis kemo-regio- dan atau hidrolisis stereoselektif ester asam karboksilat atau reaksi balik pelarut organik (Sumarsih,2008)

Lipase merupakan enzim yang mampu mengkatalis berbagai macam reaksi, seperti hidrolisis, esterifikasi, alkoholisis, dan aminolisis. Enzim adalah katalis yang memiliki keunggulan sifat (aktivitas tinggi, selektivitas dan spesifitas) sehingga dapat membantu proses-proses kimia kompleks pada kondisi percobaan yang lunak dan lebih ramah lingkungan (Khan. Et al 2002). Namun terdapat beberapa kelemahan enzim yaitu harganya yang masih sangat mahal, seringkali tidak stabil, mudah terhambat, sulitnya penanganan terhadap substrat atau produk yang sukar larut dalam air dan hanya dapat dipakai untuk satu kali reaksi serta sangat sukar untuk dilakukan pengambilan kembali, sehingga penggunaannya dianggap tidak efisien. Salah satu upaya penyelesaian dari masalah di atas adalah amobilisasi enzim.

Lipase (*triacylglycerol acylhydrolases*) banyak diproduksi oleh berbagai jenis mikroorganisme, seperti *Pseudomonas aeruginosa*, *Serratia marcescens*, *Staphylococcus aureus* dan *Bacillus subtilis*. Lipase digunakan sebagai biokatalis untuk memproduksi asam lemak bebas, gliserol, berbagai ester, sebagian gliserida, dan lemak yang dimodifikasi atau diesterifikasi dari substrat yang murah, seperti minyak kelapa sawit. Produk-produk tersebut secara luas digunakan dalam industri farmasi, kimia dan makanan.

Katalis lipase dapat mengkonversi bahan nabati menjadi metil ester (biodiesel) dengan kemurnian tinggi karena gliserol dapat dengan mudah dipisahkan. Penggunaan lipase dipilih karena keaktifannya untuk reaksi yang berulang-ulang dan penggunaan enzim atau selnya harus dalam bentuk amobil. Salah satu kendala utama transesterifikasi katalis lipase adalah gliserol secara kompetitif akan menghambat aktivasi lipase dengan menutup permukaan sisi aktifnya (Paynich,2007).

Biokatalis yang berupa enzim, sel mikroba (hidup atau mati), yang terikat dalam matriks atau bebas, secara tradisional telah digunakan untuk mengkonversi bahan baku yang berasal dari bahan organik atau bahan baku yang

terbarukan. Namun, pemanfaatannya terus meluas, sehingga digunakan juga untuk mengolah material yang berasal dari bahan bakar fosil. Pemanfaatannya juga begitu beragam, dari biotransformasi senyawa khiral secara enzimatis untuk produksi obat sampai desulfurisasi bahan bakar diesel menggunakan mikroba

Biokatalisis merupakan suatu reaksi kimiawi yang menggunakan katalis biologis (biokatalis). Sampai saat ini, metode tersebut banyak berperan dalam industri kimia dan farmasi, industri pangan, serta dalam pengelolaan limbah dan remediasi lingkungan, yang pada akhirnya biokatalisis dianggap sebagai komponen penting dan bagian yang tak terpisahkan dari industri *life-science*. Di masa depan, peranan biokatalisis juga akan semakin penting dalam industri kimia modern. Metode ini akan menjadi proses inti untuk memproduksi senyawa yang sulit atau tidak dapat dilakukan dengan teknik-teknik kimia konvensional.

Sebagai biokatalis, enzim mempunyai karakteristik yang sangat menarik untuk industri: sangat spesifik, aktif dalam kondisi normal, mudah didapat, dan ramah lingkungan.

Ranganathan SV (2007) melaporkan produksi biodiesel telah menarik perhatian dan pantas dipertimbangkan sebagai bahan bakar terbarukan yang biodegradable dan nonpolluting. Produksi biodiesel dengan proses transesterification yang memanfaatkan katalisator alkali secara industri telah menghasilkan konversi tinggi dan tanpa reaksi sampingan. Baru-baru ini, transesterifikasi enzimatik telah menarik banyak perhatian untuk memproduksi biodiesel dengan produk kemurnian tinggi dan mudah dimisahkan dari product samping yaitu gliserol. Tetapi biaya pembuatan enzim yang cukup mahal merupakan hambatan untuk implementasi industri. Dalam rangka meningkatkan keefektifan biaya proses, enzim (intracellular dan extracellular) digunakan proses immobilisasi biomass mendukung partikel dan telah didapatkan peningkatan efisiensi. Tetapi aktivitas immobilisasi enzim dihambat oleh metanol dan glycerol yang berada dalam campuran reaksi. Penggunaan tert-butanol sebagai bahan pelarut, secara kontinyu akan mengurangi kadar glycerol, penambahan metanol akan mengurangi efek inhibitor namun akan meningkatkan keefektifan biaya proses.

Menurut Salis dkk. (2005) teknik katalisasi biologis (*biocatalysis*) untuk memproduksi biodiesel, *oleic acid alkyl ester* (dalam hal ini butil oleat), dari triolein menggunakan beberapa macam katalis biologis, yakni *Candida Antarctica*, *Rizhopus oryzae*, *mucor Miehei*, dan *Pseudomonas Cepacia*. karena mahalnya harga katalis biologis dibandingkan katalis kimiawi, maka penggunaan katalis biologis tersebut

dilakukan dengan cara immobilisasi pada katalis. Teknik ini sekaligus memungkinkan dilakukannya proses kontinyu dalam produksi biodiesel. Dari hasil pengujian yang dilakukan ditemukan bahwa *Pseudomonas Cepacia* merupakan katalis biologis yang paling baik dalam menghasilkan 100% butil oleat (*oleic acid ethyl ester*) dalam waktu 6 jam. Temperatur optimum reaksi ini adalah 40°C.

Menurut Deng L. et al (2003), metode transesterifikasi dua cara yaitu transesterifikasi dengan metode immobilized enzymatic lipase dan transesterifikasi dengan katalis basa. Dalam yaitu transesterifikasi dengan metode immobilized enzymatic lipase menggunakan katalis biologis *Pseudomonas Cepacia*. Efek dari pemakaian enzim lipase tingkat esterifikasinya tinggi mencapai 92 %, kemurnian biodiesel hasil dari pemisahan dan pemurnian mencapai 98 %, waktu paruh immobilisasi enzim mencapai 36 jam. Sedangkan menggunakan transesterifikasi dengan katalis basa tingkat esterifikasi mencapai 77 % kemurnian biodiesel mencapai 82 %.

Produksi biodiesel dari trigliserida dan alkohol menggunakan immobilisasi lipase *P. Fluorescent* (Iso, 2001) mempunyai kemurnian tiga kali lebih besar dibandingkan dengan menggunakan katalis kimiawi, tidak menghasilkan unsur SO₂. Aktivitas amobilisasi lipase ini bertambah tinggi dibandingkan dengan lipase bebas sebab jenis lipase ini sisi aktifnya lebih efektif hasil amobilisasi enzim lipase ini dapat digunakan berulang kali tanpa ada masalah, metode pemisahan hasil lebih mudah dan berkurangnya aktivitas tidak terlalu besar.

Amobilisasi lipase dari *Candida Rugosa* pada minyak sawit berbasis Polyurethane (PU) foam sebagai pengemban fase padat (Awang et al 2007), digunakan untuk reaksi asam oleat dan oleat alkohol dalam larutan n heksan menghasilkan senyawa metil ester. Lipase dari *Candida Rugosa* dapat diamobilisasi dengan PU sebagai polimer yang berfungsi sebagai bahan pembantu amobilisasi. Alkivitas amobilisasi PU dikarakterisasi melalui suhu, kestabilan operasi dan teknik penyimpanannya. Suhu optimum untuk amobilisasi lipase PU terjadi pada suhu 40°C. Hal ini bukanlah menjadi karakter umum lipase. Amobilisasi lipase PU menunjukkan menunjukkan perbedaan karakteristik enzimnya tentang waktu inkubasi, konsentrasi enzim, kestabilan solvent dan operasinya jika dibandingkan dengan Lipozyme 1M. Salah satu keuntungan dari amobilisasi lipase PU adalah digunakan sebagai pengemban fase padat sedikitnya 2 kali, konversinya diatas 80 %, dapat disimpan pada suhu – 5°C selama 9 hari.

3. Metodologi

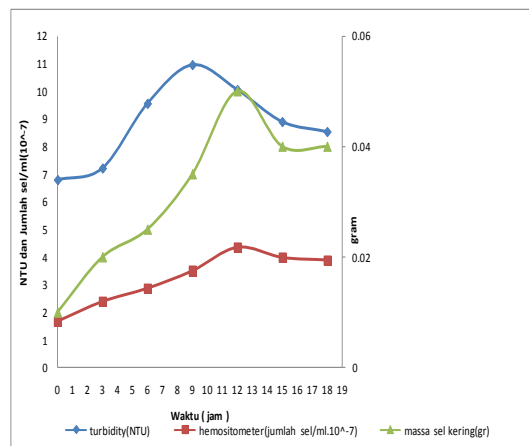
Penelitian ini dilakukan di laboratorium jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang dengan menggunakan metode eksperimen. Tahap-tahap penelitian yang dilakukan adalah :

- Eksplorasi lipase dari berbagai mikroorganisme lokal
- Penentuan mikroorganisme sebagai sumber lipase yang mempunyai aktivitas optimum
- Karakterisasi biokimiawi lipase berdasarkan berat molekul dengan elektroforesis dan aktivitas spesifik,
- Melakukan teknik amobilisasi lipase dan efisiensi penggunaannya

4. Hasil dan pembahasan

Isolasi lipase dari *bacillus subtilis* dilakukan menggunakan variable pH dan suhu untuk mengetahui kondisi optimumnya. Pengkondisian optimum tersebut nantinya diaplikasikan pada saat amobilisasi dicampur dengan minyak randu sebagai substrat

Penginkulasian inokulum terhadap proses harus sesuai dengan kurva pertumbuhan masing-masing mikroorganisme. Berikut adalah kurva pertumbuhan *bacillus subtilis* menggunakan 3 metode perhitungan, yaitu massa sel kering, turbidimetri, dan hemositometer

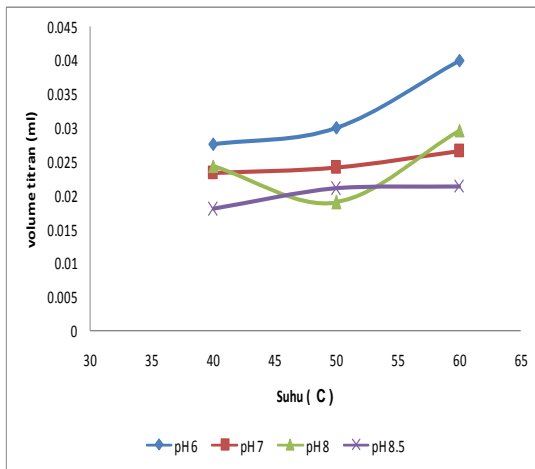


Gambar 1 Kurva Pertumbuhan *Bacillus subtilis*

Dari gambar 1 kurva pertumbuhan *bacillus subtilis* dengan metode perhitungan yang berbeda, dapat diketahui bahwa dalam suatu kurva pertumbuhan dapat dibagi menjadi beberapa fase, yaitu : a) Fase lag, yaitu fase adaptasi di dalam lingkungan yang baru. Dari kedua mikroorganisme tersebut, fase ini terjadi antara jam ke 0 – 7; b) Fase log, yaitu fase dimana mikroorganisme membelah dengan cepat dan konstan yang pertambahan jumlahnya mengikuti kurva logaritmik. Pada *bacillus*

subtilis terjadi pada jam ke 9 – 11; c) Fase pertumbuhan lambat, yaitu berupa keadaan puncak dari fase log dimana perubahan jumlah individu mulai berkurang yang disebabkan oleh berkurangnya nutrisi dan kejenuhan mikroorganisme; d) Fase stasioner, yaitu fase dimana jumlah populasi sel tetap karena jumlah sel yang tumbuh sama dengan jumlah sel yang mati. Sehingga pada fase ini gambaran grafik akan mendatar; e) Fase kematian, yaitu fase dimana mikroorganisme mulai mengalami kematian dan jumlah individu menurun. Dengan diketahuinya pertumbuhan dari mikroorganisme *bacillus subtilis*, maka dapat ditentukan waktu penginokulasian ke dalam substrat yang dilakukan pada fase stasioner yaitu pada waktu pertumbuhan 15 jam.

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi karakteristik enzim. Yaitu meliputi pH, temperatur, waktu inkubasi, Km dan Vm (Nurhasanah, 2008). Pengkondisian optimum digunakan variabel pH dan suhu 40 serta jumlah ml NaOH yang dibutuhkan untuk perubahan larutan menjadi merah muda, merupakan banyaknya trigliserida yang berubah menjadi metil ester.



Gambar 2 Kurva kondisi optimum lipase (unit)

Berdasarkan gambar 2, dapat diketahui bahwa pada pH 6, dihasilkan metil ester dengan kadar yang tinggi dan kadar gliserol yang paling rendah dibandingkan dengan kondisi pH yang lain. Hal ini berarti bahwa lipase dari *bacillus subtilis* mampu optimal bekerja pada kondisi asam (pH 6).

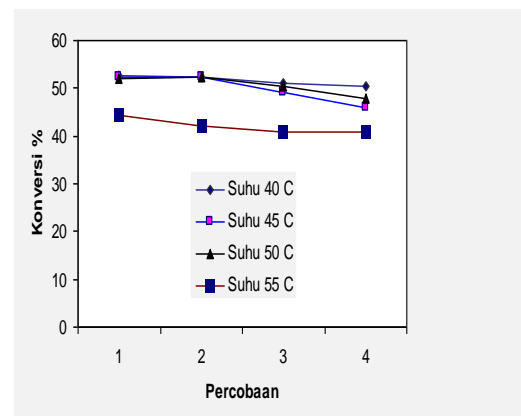
Pada penentuan suhu optimum. Suhu yang digunakan adalah 40°C, 50°C, 60°C, dan 65°C. Untuk suhu 65 °C tidak dapat dilakukan, karena *incubator shaker* tidak dapat disetting hingga suhu 65°C. Dari hasil percobaan yang dilakukan suhu optimum lipase adalah 60°C seperti yang tertera pada gambar 4.4. pada

temperatur kurang dari 60°enzim cukup stabil, tetapi hidrolisis substrat minyak randu oleh enzim tidak berjalan secara maksimal. Dengan semakin meningkatnya suhu, energi kinetik molekul-molekul yang bereaksi bertambah sehingga molekul yang bereaksi semakin banyak dan produk yang dihasilkan semakin besar.

Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa pada suhu optimum 60°C lipase mampu bekerja optimum untuk mengubah trigliserida menjadi metil ester dan gliserol sebagai hasil samping. Pada percobaan, juga dilakukan terhadap substrat lain, yakni minyak goreng. Pada minyak goreng, pH optimum terjadi pada pH netral (pH 7), dan temperatur optimum 40°C. dari hal ini dapat diketahui, bahwa temperatur dan pH optimum dapat berbeda terhadap jenis substrat.

Amobilisasi

Pada tahap amobilisasi ini terjadi perlakuan pada inokulum yang akan digunakan pada proses yaitu dengan penjebakan pada media penjebak karagenan dengan metode entrapment secara bersama-sama melalui pembentukan gel. Karagenan merupakan polimer yaitu polisakarida yang tersusun atas monomer-monomer dimana monomer-monomer ini akan membatasi ruang gerak dari mikroorganisme sehingga mikroorganisme akan terikat (tidak bergerak bebas) dan tidak bercampur dengan substrat. Pada media ini konsentrasi media penjebak (karagenan) yang digunakan adalah 5% (w/v). Hal tersebut sesuai dengan konsentrasi karagenan yang digunakan untuk amobilisasi yaitu 2-5% (Laskin, 1986).



Gambar 3 Konversi biodiesel

Berdasarkan gambar 3 diatas dapat diketahui bahwa pemakaian amobil lipase hingga pada batas 4 kali pemakaian relatif konstan. Produk biodiesel dengan katalis lipase *bacillus subtilis* meski mempunyai konversi yang rendah tapi masih diatas katalis kimia mengandung sedikit gliserol dengan kata lain dikatakan non gliserol.

Katalis lipase *Bacillus subtilis* dapat digunakan menurunkan FFA untuk menghambat reaksi penyabunan. Dengan fenomena ini, baha gliserol dengan katalis lipase merupakan biodiesel yang ramah lingkungan. Menurut Devanesan (2007) reaksi enzimatis transesterifikasi dari minyak nabati menghasilkan biodiesel dengan rentang temperatur sedang yield 72 % berarti hampir dua kali dibandingkan menggunakan transesterifikasi kimiawi. Sedangkan emisi gas rumah kaca 10 kali rendah dari pada transesterifikasi kimiawi. Penggunaan biodiesel dari bahan nabati juga dapat mengurangi emisi karbon monoksida, hidrokarbon total, partikel, dan sulfur dioksida. Emisi nitrous oxide juga dapat dikurangi dengan penambahan konverter katalitik. Kelebihan lain dari segi lingkungan adalah tingkat toksisitasnya yang 10 kali lebih rendah dibandingkan dengan garam dapur dan tingkat biodegradabilitinya sama dengan bahan baku fosil, sehingga sangat cocok digunakan untuk bahan bakar. Biodiesel dari bahan nabati tidak menambah efek rumah kaca seperti halnya bahan baku fosil karena karbon yang dihasilkan masih dalam siklus karbon. Dengan demikian, sejalan dengan semangat energi hijau, permintaan akan bahan baku nabati juga akan tumbuh tidak saja untuk memenuhi kebutuhan bahan bakar, tetapi juga untuk memenuhi permintaan akan minyak bakar.

5 Kesimpulan

Dari hasil percobaan yang telah dilakukan dan dari data yang diperoleh, maka dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut :

- Isolasi enzim dari *Bacillus Subtillis* yang tumbuh baik pada media minyak, dengan waktu 15 jam.
- Kondisi pH = 6 dan Suhu = 40 ° C merupakan aktivitas optimum Lipase
- Kondisi paling baik untuk proses amobilisasi terjadi pada konsentrasi karagenan 5 %.
- Konversi minyak randu menjadi biodiesel terbesar tercapai pada suhu 40 C yaitu 52,5 %

Ucapan terima kasih

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada Dirjen Dikti atas pembiayaan penelitian ini melalui program penelitian hibah bersaing (PHB) tahun 2009.

DAFTAR PUSTAKA

- Abigor. R. D, Uadia. T. A, Foglia, T. A, Haas. M.J and Jones. K. C, (2001) "*Lipase-Catalysed Production of Biodiesel Fuel From Some Nigerian Lauric Oils*", *Biochemical Society transactions*, 979-981.
- Awang R (2007) . *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* 3 (3): 163-166, ISSN 1553-3468
- Bondioli. P, (2003) "*From Oilseeds to Industrial Products: Present and Near Future of Oleochemistry*", *Ital. J. Argon.*,7,(2), 129-135.
- Bouaid, A., Diaz, Y., Martinez, M., Aracil, J. (2005) "*Pilot plant studies of biodiesel production using Brassica Carinata as rawmaterial*", *Catalysis Today*,
- Chumaidi A. (2007) *Studi kinetika biodiesel dari minyak randu dengan katalis kimiawi* hal 23-24
- Devanesan M.G., (2007) *Full Length Research Paper Afr. J. Biotechnol.* 608 002,
- Drajat (2007) *Menara Perkebunan.*, 73(2), 63-73.
- Du. W, Xu. Y, Zeng. J and Liu. D, (2004) "*Novozym 435-Catalysed Transesterification of Crude Soya Bean Oils for Biodiesel Production in a Solvent-Free Medium*", *Biotechnology and Applied Biochemistry*.187–190
- Encinar. J. M, Gonzelas. J. F, Rodriguez. J. J and Tejedor. A, (2002) *Biodiesel Fuels from Vegetable Oil of Cynara cardunculus L. Oil with Ethanol*", *Energy and Fuels*,16(3), 443-450.
- Fukuda. H, Kondo. A and Noda. H.(2001) "*Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils*". *Journal of Bioscience and Bioengineering*, (5), 405-416.
- Gerpen. J, V, (2004.) "*Biodiesel Production and Fuel Quality*", *University of Idaho*,

- Han, H., Chao, W., Zhang, J.(2005)
"Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as cosolvent", *Process Biochemistry*, 40, 3148 - 3151
- Hill. P. D. (2002) *" Biodiesel Basics"*, Dark Star VI.
- Iso M. (2001) *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16 p 53–58
- Iso. M, Chen. B, Eguchi. M, Kudo. T (2001) ,
Shrestha. S, "Production of Biodiesel Fuel from Triglyceride and Alcohol Using Immobilised Lipase. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 16(1), 53-58.
- Khan. K. A. (2002) *"Research into Biodiesel Kinetic and Catalytic Development"*, University of Queensland, Australia.
- Madras. G, Kolluru. C, Kumar. R, (2004)
"Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids", *Fuel*, 2029-2033.
- Ramadhas, A. S., Mulareedharan, C., Jayaraj, S.
(2005) *"Performance and emission evaluation of e diesel engine fueled with methyls esters of rubber seed oil"*, *Renewable Energy*, 30, 1789 - 1800
- Ranganathan SV J. (2008) *Serb. Chem. Soc.* 73 (2) 147–156
- Salis, A., Pinna, M., Monduzzi, M., Solinas, V.
(2005) *"Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis"* *Journal of Biotechnology*, 119, 291 - 299
- Paynich M. (2007) *Basic Biotechnology eJournal* 20073: 57-61
- Roger. A, Dwight . S. H, Barn. N, Peterson. C. L,
(1992) *"Transesterification Processto Manufacture Ethyl Ester or Rape Oil"*, University of Idaho
- Saiffudin. N and Chua. K. H, (2004) *"Production of Ethyl Ester (Biodiesel) From Used Frying Oil: Optimizatio of Transesterification Process Using Microwave Irradiation"*, *Malaysian Journal of Chemistry*, 1, 77-82.
- Schuchardt. U, Sercheli. R, Vargas. R. M,
(1998) *"Transesterification of VegetableOils: a Review"*, *Journal of Brazilian Chemical Society.*, 9,(1), 199-210.
- Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, JM., Hayashi, S., Domen, K., Hara, M.
(2008) *"Biodiesel made with sugar http://indeni.org Powered by Joomla! Generated.: 07:42 catalyst"*, *Nature*, 438, 178
- Zullaikah, S., Lai, C. C., Vali, S. R., Ju, Y.-H.,
(2005) *"A two-step acid-catalyzed for the production of biodiesel from rice bran oil"*, *Bioresource Technology*, 96, 1889 - 1886 INDENI | Indonesia Energy Information Center

KAJIAN AWAL PEMBUATAN BIOKATALISATOR LIPASE TERAMOBIL DARI *MUCOR MIEHEI* UNTUK PENGOLAHAN MINYAK RANDU MENJADI BIODIESEL

Dwina Moentamaria

Achmad Chumaidi

Heny Dewajani

Amir. Y

Ilham Kudus R

Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang
Jalan Soekarno Hatta No. 9 PO BOX 04 Malang 65141

Abstrak

Peluang untuk mendapatkan lipase dari mikroba berpotensi untuk meningkatkan pemakaian pada produksi energi terbarukan, biodiesel agar emisi dapat ditekan. Penelitian ini merupakan kajian awal pemakaian lipase sebagai biokatalisator minyak randu menjadi biodiesel. Maka pada penelitian ini diproduksi lipase dari *Mucor miehei* untuk diuji pada proses pengolahan biodiesel. Lipase dapat diisolasi dengan metode sentrifugasi, dimana cairan supernatannya yang diambil sebagai *crude* enzim. Lipase yang telah berhasil diisolasi ini mempunyai aktifitas optimum pada pH 7 dan temperatur 40°C yaitu sebesar 56,67 U (56,67 $\mu\text{mol}/\text{menit}$). Setelah mengetahui kondisi optimum dari lipase maka dilakukan teknik amobilisasi enzim menggunakan zat penjebak karaginan agar lipase tetap stabil dan dapat digunakan berulang kali dalam reaksi. Salah satu reaksi yang dapat dikatalis oleh lipase adalah transesterifikasi. Aplikasi reaksi transesterifikasi pada minyak randu secara enzimatis ini menghasilkan biodiesel yang mempunyai kemurnian sebesar 75%, dengan viskositas dan densitasnya mencapai 5,27 mm^2/s dan 880,97 kg/m^3 .

Kata kata kunci : *Mucor miehei*, lipase, isolasi, amobilisasi, transesterifikasi

Abstract

Opportunity to get lipase of microorganism have potency to increase usage production of renewable energy, biodiesel with emission depressed. This research represent initial study usage of lipase as biocatalys of kapok oil become biodiesel. In this research produced lipase of *Mucor miehei* to be tested at biodiesel processing. Lipase can isolated with centrifugation method, where its supernatant as crude enzyme. Isolation of lipase have optimum condition at pH 7 and temperature 40°C, produced activity 56,67 U (56,67 $\mu\text{mol}/\text{minute}$). Immobilized lipase used carragenan with entrapped method repeatedly in reaction. One of the reaction of which can of catalyzed by lipase is transesterification. Application reaction of transesterification at kapok oil by enzymatic produced purity of biodiesel 75%, with viscosity 5,27 mm^2/s and density 880,97 kg/m^3 .

Key words : : *Mucor miehei*, lipase, isolation, immobilized, transesterification

1. Pendahuluan

Enzim adalah katalis biologi, terdiri dari protein, yang berperan dalam banyak reaksi kimia di dalam kehidupan (Chibata, 1978). Aplikasi enzim telah digunakan secara luas di bidang pangan dan industri kimia. Enzim juga merupakan biokatalisator yang menunjang berbagai proses industri. Hal ini disebabkan enzim mempunyai efisiensi dan efektifitas yang tinggi, reaksinya tidak menimbulkan produk samping serta dapat digunakan berulang kali dengan teknik amobilisasi (Lehninger, 1995 dalam Nurhasanah, D. Herasari, 2008).

Salah satu enzim yang sering digunakan adalah lipase. Lipase dapat mengkatalis reaksi sintesis minyak atau lemak dengan kondisi reaksi yang lembut, spesifik, dan lipase dapat digunakan kembali dalam bentuk amobilnya (Shaw, J. F., 2007). Tetapi, tingginya harga lipase menjadi salah satu pertimbangan apabila menggunakannya sebagai katalis. Untuk menekan tingginya biaya tersebut, maka lipase bisa didapatkan dari mikroba lokal yang secara spesifik bisa menghasilkan enzim tersebut. Lipase mikroba dapat diproduksi dari bakteri (*Bacillus subtilis*, *Propionibacterium acnes*, *Pseudomonas* dan *Streptomyces sp.*) (Wingender et al., 1987; Suzuki et al., 1988 dalam Panji T., Suharyanto, Nining Arini, 2008), khamir (*Candida rugosa*, *Candida deformans*, *Pichia sp.* dan *Rhodotorula pilimanae*) (Muderhwa et al., 1985 dalam Panji T., Suharyanto, Nining Arini, 2008), dan fungi (*Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*, *Mucor miehei*, *Neurospora sitophila*, *Penicillium citrinum*, dan *Rhizopus spp.*) (Onion et al., 1981; Yamane, 1987; Ibrahim et al., 1991; Maliszewska & Mastalerz, 1992; Kosugi et al., 1997 dalam Panji T., Suharyanto, Nining Arini, 2008). Kelas fungi merupakan penghasil lipase yang baik (Olivia et al., 1998 dalam Panji T., Suharyanto, Nining Arini, 2008).

Judoamidjojo, dkk, 1989 (dalam Ilistyawati D. A. 1996) menyimpulkan bahwa lipase dari mikroba lokal bisa didapatkan dengan metode isolasi enzim menggunakan sentrifugasi. Hasil dari sentrifugasi yang berupa supernatan (cairan) diambil sebagai *crude* lipase. Metode ini cukup banyak digunakan karena prosesnya relatif mudah, efektif dan efisien.

Sebagai biokatalisator yang spesifik, lipase mempunyai peranan penting di dalam mengkatalis reaksi sintesis pada minyak, salah satunya adalah reaksi transesterifikasi yang bisa menghasilkan biodiesel. Selama ini reaksi transesterifikasi masih menggunakan katalis kimiawi dan masih menimbulkan beberapa masalah seperti katalis yang habis pakai, polusi, dan masalah pada pemisahan hasil samping. Shimada et al., 2002 dan Zhang et al., 2003

(dalam Royon D., M. Daz., G. Ellenrider, S. Locatelli, 2006) mengatakan “Di dalam beberapa tahun terakhir ini, studi tentang sintesa enzimatik dari biodiesel menunjukkan kemajuan yang sangat signifikan dalam mengatasi polusi dan permasalahan pemisahan hasil samping dari biodiesel”. Oleh karena itu lipase bisa menjadi alternatif tepat untuk menggantikan katalis kimiawi pada pembuatan biodiesel. Lipase dari jamur *Mucor miehei* digunakan sebagai biokatalisator dalam reaksi transesterifikasi pada minyak randu dan menghasilkan biodiesel. Lipase diisolasi dengan berbagai macam metode, salah satunya adalah sentrifugasi. Aktifitas enzimatik dari lipase ini sangat tergantung dari sumber mikroorganisme yang digunakan, suhu optimum, dan pH optimum. Untuk membuat lipase menjadi lebih efisien, maka lipase diamobilisasi menggunakan metode penjebaran.

2. Fundamental

Mucor miehei adalah *fungi* yang tidak mempunyai *rhizoid* dan tumbuh optimal pada suhu $\pm 37^{\circ}\text{C}$ (www.doctorfungus.org, 2009 diakses 18 Mei 2009). Tetapi pada suatu saat *Mucor miehei* akan tumbuh dengan suatu *rhizoid*, pada saat ini *Mucor miehei* lebih sering disebut *Rhizomucor miehei* (Schipper, M. A. A., 1976). *Mucor (Rhizomucor) miehei* adalah *thermophilic* *fungi*, berfilamen ditemukan pada tanah, makanan, buah-buahan, dan sayur yang busuk. *Mucor miehei* biasanya diisolasi dari fermentasi dengan bahan-bahan organik. Pada saat terbentuk *rhizoid*, maka jamur ini bisa tumbuh optimal pada suhu sampai 54°C (de Hoog, G. S., J. Guarro, J. Gene, and M. J. Figueras. 2000 dalam www.doctorfungus.org).

Mucor miehei bukan jamur jenis patogen, tidak seperti *Mucor pusillus* dan *Mucor variabilis*. Ada laporan bahwa dua jamur yang disebutkan terakhir (*M. pusillus* dan *M. variabilis*) bersifat patogen pada hewan dan manusia, yaitu menyebar penyakit *zygomycosis*. Sedangkan untuk *Mucor miehei* aman dan belum ada laporan yang menyebutkan *Mucor miehei* berbahaya bagi manusia ataupun hewan (Knudtson, W. U., C. A. Kirkbride. 1992 dalam www.doctorfungus.org).

Kelas *fungi* penghasil enzim lipase antara lain *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*, *Mucor miehei*, *Neurospora sitophila*, *Penicillium citrinum*, dan *Rhizopus spp.* (Onion et al., 1981; Yamane, 1987; Ibrahim et al., 1991; Maliszewska & Mastalerz, 1992; Kosugi et al., 1997 dalam Panji T., Suharyanto, Nining Arini, 2008). *Fungi* merupakan penghasil lipase yang baik (Olivia et al., 1998 dalam Panji T., Suharyanto, Nining Arini, 2008).

Salah satu enzim yang mempunyai peranan penting dan tidak ada bandingannya dalam pertumbuhan bioteknologi adalah lipase. Enzim ini memiliki sifat khusus dapat memecahkan ikatan ester pada lemak dan gliserol. Selain itu lipase memiliki kemampuan mengkatalis reaksi organik baik dalam media berair maupun dalam media non-air (Sumarsih, 2004 dalam Nurhasanah, D. Herasari, 2008). Beberapa reaksi yang bisa dikatalis oleh lipase adalah reaksi hidrolisis, alkoholisis (transesterifikasi), esterifikasi, dan interesterifikasi (Dosanjh and Kaur, 2002 dalam Nurhasanah, D. Herasari, 2008). Lipase (*triacylglycerol acylhydrolases*) adalah enzim yang mengkatalis hidrolisis lemak atau minyak. Lipase mampu mengkatalis berbagai macam reaksi, seperti hidrolisis, esterifikasi, alkoholisis, acidolisis dan aminolisis (Khan. et al, 2002 dalam Chumaidi A., 2007). Enzim ini digunakan sebagai biokatalis untuk memproduksi asam lemak bebas, gliserol, berbagai ester, sebagian gliserida dan lemak yang dimodifikasi atau diesterifikasi dari substrat yang murah, seperti minyak kelapa sawit (<http://blogs.unpad.ac.id/file>, 2006 diakses 18 Mei 2009).

Enzim adalah golongan protein yang disintesis oleh sel hidup dan mempunyai fungsi penting sebagai katalisator dalam setiap reaksi metabolisme. Enzim juga merupakan biokatalisator yang menunjang berbagai proses industri. Hal ini disebabkan enzim mempunyai efisiensi dan efektifitas yang tinggi, serta dapat digunakan berulang kali dengan teknik amobilisasi (Lehninger, 1995 dalam Nurhasanah, D. Herasari, 2008).

Biokatalis lipase dapat mengkonversi bahan nabati menjadi metil ester (biodiesel) dengan kemurnian tinggi karena glycerol dapat dengan mudah dipisahkan. Lipase diisolasi kebanyakan dari lima mikroba yaitu *P. Fluorescent*, *Candida antarctica*, *Rhizopus oryzae*, *Mucor miehei*, *Bacillus Subtillis* *Pseudomonas cepacia* dan *Pseudomonas cepacia*. Penggunaan lipase dipilih karena keaktifannya untuk reaksi yang berulang-ulang karena penggunaan enzim atau selnya harus dalam bentuk amobil. Salah satu kendala utama transesterifikasi katalis lipase adalah gliserol secara kompetitif akan menghambat aktivasi lipase dengan menutup permukaan sisi aktifnya (Paynich, 2007).

Enzim yang diisolasi dari hewan, tumbuhan dan mikroorganisme dapat dilakukan dengan beberapa cara antara lain metode ekstraksi, presipitasi, koagulasi, flokulasi, sentrifugasi, filtrasi, dan kromatografi (Judoamidjojo,dkk,1989 dalam Ilistyawati D. A., 1996).

Metode sentrifugasi sering digunakan untuk mengisolasi enzim dari mikroorganisme. Pemisahan partikel dari larutan pada metode sentrifugasi merupakan operasi utama isolasi enzim. Ini termasuk pemisahan sel-sel dari medium biakan, pemisahan atau penyingkiran hancuran sel dan penggumpalan presipitat (Judoamidjojo,dkk,1989 dalam Ilistyawati D. A., 1996). Untuk memproduksi enzim dalam jumlah besar dan mempunyai aktifitas yang tinggi, perlu diperhatikan faktor – faktor penting seperti kondisi pertumbuhan, cara isolasi, serta jenis substrat yang digunakan (Wang, 1979 dalam Nurhasanah, D. Herasari, 2008).

Aktifitas lipase mempunyai satuan unit (U). Satu unit aktifitas lipase setara dengan 1 μ mol asam lemak bebas yang dihasilkan dari hidrolisis substrat yang dikatalis oleh lipase tiap satuan menit (Handayani R., Joko S., 2005).

Untuk menentukan aktifitas optimum pada kondisi optimum dari lipase maka dilakukan pengukuran aktifitas enzimatik pada variasi suhu dan pH. Sehingga akan diketahui berapa aktifitas lipase di setiap rentang suhu dan pH yang ditentukan.

Pada umumnya semakin tinggi suhu, maka semakin naik laju reaksi kimia, baik yang dikatalis maupun yang tidak dikatalis oleh enzim. Tetapi perlu diingat bahwa enzim adalah protein, jadi semakin tinggi suhu proses, maka inaktivasi enzim juga akan meningkat. Pengaruh suhu sangat kompleks, misalnya suhu yang terlalu tinggi dapat mempercepat kerusakan enzim. Pada suhu terlalu rendah, laju reaksi akan kecil, sedangkan pada suhu terlalu besar maka laju inaktivasi enzim akan semakin cepat dan menyebabkan reaksi praktis berhenti sama sekali. Oleh karena itu enzim mempunyai suhu yang optimal dimana laju reaksi akan berjalan cepat, sedangkan laju inaktivasi enzim akan berjalan begitu lambat sehingga laju inaktivasi enzim bisa diabaikan (Winarno, 1986 dalam Ilistyawati D. A., 1996).

Selain itu enzim memiliki pH optimum yang khas, yaitu pH yang menyebabkan aktifitas enzim maksimal. pH optimum enzim tidak perlu sama dengan pH lingkungan normalnya, dengan pH yang mungkin sedikit di atas atau di bawah pH optimum (Lehninger, 1990 dalam Ilistyawati D. A., 1996).

Lipase dapat dihasilkan oleh mikroba kelas bakteri dan fungi. Untuk lipase dari bakteri memiliki pH optimum pada kondisi netral atau sedikit basa, sedangkan untuk lipase dari fungi memiliki pH optimum pada kondisi netral atau sedikit asam. Untuk kondisi suhu yang optimum dari keduanya (lipase dari bakteri dan lipase dari

fungi) adalah sekitar 30-45⁰C (Crueger W., A. Crueger, 1982).

Enzim teramobil didefinisikan sebagai enzim yang secara fisik terlokalisasi pada tempat tertentu dengan menyimpan aktifitas katalitiknya, dengan begitu akan bisa dipakai secara berulang-ulang dan kontinyu (Chibata, 1978).

Chibata (1978) menjelaskan bahwa metode amobilisasi enzim ada tiga macam yaitu :

1. Ikatan enzim pada carrier (carrier binding)

Metode ini didasarkan atas pengikatan enzim langsung pada zat pembawa yang tidak larut dalam air (*water-insoluble carriers*) Metode ini dapat dibedakan menjadi 3 yaitu adsorpsi fisik, ikatan ionik, & ikatan kovalen.

2. Ikatan silang (cross linking)

Metode ikatan silang hampir sama dengan ikatan kovalen pada *carrier binding* tetapi tidak memakai zat pembawa yang tidak larut dalam air.

3. Penjebakan Enzim (entraping)

Metode penjebakan ini berdasarkan pada pengikatan enzim pada kisi-kisi dari matrik polimer atau menutupi enzim dengan membrane semipermeable.

Metode penjebakan enzim dilakukan kebanyakan dengan menggunakan karaginan (sejenis polisakarida yang diekstrak dari rumput laut merah). Campuran enzim dengan karaginan diaduk dan dipanaskan. Setelah didinginkan maka campuran enzim-karaginan berubah menjadi gel. Untuk memperkuat gel tersebut maka ditambah dengan 0.3 M larutan potasium chloride. Metode ini dapat diaplikasikan pada banyak amobilisasi enzim, karena prosedurnya sangat mudah dan berlangsung pada kondisi yang lembut (Chibata, 1978). Karaginan mempunyai kemampuan yang unik, yaitu dapat membentuk berbagai variasi gel pada suhu ruang dan larutan karaginan dapat menegentalkan dan menstabilkan partikel-partikel (anonym, snapshot solution, 1996 dalam Anggraini, 2004 diakses tanggal 25 Juni 2009).

Studi tentang sintesa enzimatik dari biodiesel menunjukkan kemajuan yang sangat signifikan dalam mengatasi polusi dan permasalahan pemisahan hasil samping dari biodiesel (Shimada et al., 2002; Zhang et al., 2003 dalam Royon D., M. Daz., G. Ellenrider, S. Locatelli, 2006). Kemurnian produk biodiesel dengan menggunakan lipase teramobil bisa mencapai tiga kali lebih besar dibandingkan dengan hasil biodiesel yang memakai katalis kimia.

Biodiesel dibuat melalui proses kimia yaitu esterifikasi yang dilanjutkan dengan transesterifikasi. Esterifikasi adalah reaksi asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester

dan air. Reaksi ini dilakukan apabila kandungan asam lemak bebas yang tinggi (>2%). Dalam reaksi transesterifikasi pada proses pembuatan biodiesel digunakan bahan berupa minyak (trigliserida) dicampur alkohol dengan katalis NaOH. Salah satu jenis minyak (trigliserida) yang digunakan adalah minyak randu. Jamieson; Baughman (Dalam Chumaidi A., 2007) menjelaskan bahwa minyak randu memiliki kelebihan tersendiri karena minyak randu mengandung senyawa utama (90%) yang terdiri atas asam oleat, linoleat, palmiat dan stearat. Senyawa tersebut masih belum terlalu banyak dimanfaatkan dalam pembuatan produk, yang mana merupakan senyawa trigliserida yang memiliki potensi untuk bahan pembuatan produk biodiesel. Produk dari reaksi proses adalah methyl ester yang merupakan biodiesel itu sendiri dan produk gliserol hasil samping proses reaksi dari bahan yang tak terkonversi. Pada gambar 2.3 dapat dilihat reaksi yang terjadi pada transesterifikasi trigliserida dengan methanol membentuk gliserol dengan biodiesel (metil ester)

Metode transesterifikasi tersebut ada dua cara yaitu dengan metode transesterifikasi dengan katalis basa dan biokatalis lipase yang teramobil. Tingkat esterifikasi dari pemakaian lipase tinggi mencapai 92 %, kemurnian biodiesel hasil dari pemisahan dan pemurnian mencapai 98 %, sedangkan apabila menggunakan transesterifikasi dengan katalis basa maka tingkat esterifikasi hanya mencapai 77 % dan kemurnian biodiesel mencapai 82 %. (Deng L. et al, 2003 dalam Chumaidi A., 2007).

Banyak sekali analisa yang dilakukan pada biodiesel diantaranya adalah analisa GC (*Gas Chromatography*), pengukuran densitas biodiesel, dan pengukuran viskositas mekanik pada biodiesel. Selain itu salah satu analisa yang penting adalah analisa kandungan FFA pada minyak. Minyak yang akan dibuat menjadi bahan baku dari biodiesel harus memiliki kadar FFA < 2. Hal ini dikarenakan kandungan FFA dalam biodiesel dapat menyumbat filter (saringan) dengan endapan dan menjadi korosi pada logam mesin diesel (www.sentraknologi.com), 2006 diakses pada 12 Juni 2009).

3. Metode penelitian

Penelitian ini dilakukan melalui dengan tahapan sebagai berikut :

- Peremajaan kultur
 - Isolasi lipase
 - Amobilisasi lipase
 - Aplikasi lipase pada minyak randu
- Peremajaan kultur *Mucor miehei* selalu dilakukan terus menerus agar memperoleh massa sel yang banyak. Dilakukan isolasi dengan

sentrifugasi massa sel pada media cair agar diperoleh *crude enzyme* pada supernatannya. Selanjutnya dengan penambahan karagenan pada supernatannya akan diperoleh lipase teramobil.

Hasil lipase teramobil ini diaplikasikan pada proses pembuatan biodiesel dari minyak randu. Dilakukan uji analisa terhadap produk biodiesel ini, berdasarkan kemurnian, viskositas serta berat jenis.

4. Hasil dan pembahasan

Peremajaan Jamur *Mucor miehei*

Sebelum melakukan isolasi enzim, pemilihan jenis mikroba tentunya sangat menentukan. Salah satu mikroba jenis fungi yang dapat menghasilkan lipase adalah *Mucor miehei* (Onion et al., 1981; Yamane, 1987; Ibrahim et al., 1991; Maliszewska & Mastalerz, 1992; Kosugi et al., 1997 dalam Panji T., Suharyanto, Nining Arini, 2008). Oleh karena itu perlu dilakukan peremajaan terhadap jamur yang diperoleh. Peremajaan jamur dilakukan dalam media PDA (*Potato Dextrose Agar*). Keunggulan dari media PDA adalah media ini cocok sebagai *fungus media* (wikipedia. org., 2009 diakses 10 juli 2009) dan media ini relatif mudah dalam pembuatannya, sehingga lebih efektif dan efisien. Setelah jamur *Mucor miehei* ini diremajakan, maka dilakukan analisa mikroskopis untuk memastikan bahwa jamur yang diremajakan adalah *Mucor miehei*.

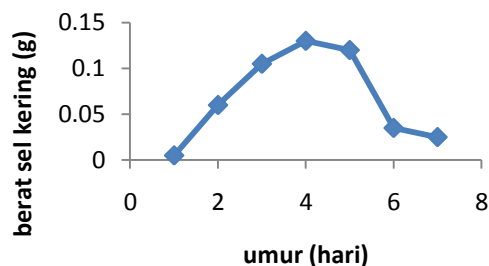
Jamur yang telah diinkubasi dengan *range* suhu antara 54°C pada *incubator shaker* selama 4 hari ini kemudian diamati dengan mikroskop. Penampakan jamur ini pada mikroskop dengan pembesaran 400x menunjukkan terdapat rhizoid/akar-akar disekitar hifa jamur. Setelah dibandingkan dengan gambar *Mucor miehei* dari literatur, maka dapat diketahui bahwa penampakan jamur pada mikroskop telah sesuai dengan gambar jamur *Mucor miehei* dengan literatur. De Hoog, G. S., J. Guarro, J. Gene, and M. J. Figueras (dalam www.doctorfungus.org.) mengatakan “*Mucor (Rhizomucor) miehei* adalah *thermophilic fungus* yang berfilamen, dapat ditemukan dalam tanah, makanan, buah-buahan, dan sayur yang busuk. *Mucor miehei* biasanya diisolasi dari fermentasi dengan bahan-bahan organik. Pada saat terbentuk rhizoid, maka jamur ini bisa tumbuh optimal pada suhu sampai 54°C.”

Karena kondisi pada saat pengembang biakan mikroba telah sesuai dengan literatur dan berdasarkan adanya persamaan penampakan fisik jamur pada analisa mikroskopis maka dapat dibuktikan bahwa jamur yang telah diremajakan adalah jamur *Mucor miehei*.

Penentuan Fase Pertumbuhan *Mucor miehei*

Untuk mengetahui fase-fase pertumbuhan yang terjadi, maka diperlukan kurva pertumbuhan dari *Mucor miehei* itu sendiri. Pembuatan kurva pertumbuhan dilakukan pada suhu 54°C. Jamur yang telah diremajakan diinokulasikan pada media cair, pengambilan sample ada 2 titik (duplo) tiap 24 jam selama 7 hari, dengan 2 titik blanko. Sedangkan analisisnya digunakan 2 metode yaitu dengan turbidity (kekeruhan) dan massa miselium kering. Selanjutnya dari data di atas di plotkan menjadi kurva pertumbuhan.

Kurva pertumbuhan yang telah didapat dapat dilihat pada gambar.1 :



Gambar 1 Kurva pertumbuhan *Mucor miehei*, Dari gambar 1 tersebut dapat diketahui fase log *Mucor miehei* adalah pada hari keempat. Setelah itu pertumbuhan jamur mengalami fase stationer pada hari keempat menuju hari kelima. Seharusnya pada saat memasuki hari keenam, tidak terjadi penurunan pertumbuhan jamur yang drastis. Pada kurva terlihat pada hari keenam, kurva turun drastis, hal ini dikarenakan kurang konstan suhu pada inkubator shaker, sehingga mengganggu suhu pertumbuhan dari jamur itu sendiri. Ketidak konstan suhu tersebut terjadi pada saat shaker dibuka. Ada perbedaan suhu pada udara luar ($\pm 18-20^{\circ}\text{C}$) dengan suhu di dalam shaker (54°C), sehingga suhu di dalam shaker menurun.

Isolasi Lipase.

Setelah diketahui fase stationer *Mucor miehei* dari kurva pertumbuhan, yaitu pada hari kelima, maka lipase diisolasi pada hari kelima inkubasi *Mucor miehei*. Metode sentrifugasi sering digunakan untuk mengisolasi enzim dari mikroorganisme (Judoamidjojo,dkk., 1989 dalam Ilistyawati D. A., 1996). Berdasarkan pernyataan tersebut maka lipase diisolasi dengan metode sentrifugasi. Hal yang sangat penting sebelum melakukan sentrifugasi adalah persiapan penimbangan, karena apabila pada saat penimbangan tabung *centrifuge* terjadi kesalahan atau ketidaksesuaian massa tiap tabung, maka akan mengganggu proses, seperti proses yang tidak seimbang (*imbalance*) dan tabung bisa pecah.

Penentuan Kondisi Aktifitas Optimum Lipase dari *Mucor miehei*

Untuk menentukan kondisi optimum dari enzim bebas dilakukan uji aktifitas pada masing-masing perlakuan yaitu pH, suhu, dan waktu inkubasi (Said, 1987 dalam Ilistyawati D. A., 1996). Untuk menentukan aktifitas lipase yang paling optimal dalam mengkatalis reaksi sintesis pada substrat minyak randu adalah dengan mengetahui besar unit yang tertinggi dari berbagai perlakuan pada pH dan suhu inkubasi, sedangkan waktu inkubasi untuk perlakuan-perlakuan tersebut dibuat sama yaitu 30 menit.

Untuk menentukan aktifitas lipase bebas dilakukan dengan metode titrimetri (Nurhasanah, D. Herasari, 2008). Metode titrimetri tersebut menggunakan titran NaOH 1N, yang bertujuan untuk mendeteksi kandungan asam lemak bebas (ALB) dalam minyak yang telah dikatalis oleh lipase.

Jika reaksi hidrolisis dikatalis oleh lipase, maka asam lemak bebas yang terbentuk akan semakin banyak, karena reaksi akan berjalan lebih cepat dengan adanya katalis lipase. Katalis lipase ini akan menurunkan energi aktivasi dari reaksi hidrolisis minyak, sehingga reaksi akan berjalan lebih cepat.

Dengan menyediakan alur reaksi alternatif dan kestabilan menengah, maka enzim dapat mengurangi energi yang dibutuhkan untuk mencapai energi tertinggi dari status transisi dari suatu reaksi. Pengurangan energi aktivasi ini (ΔG) akan meningkatkan jumlah molekul reaktan dengan energi yang cukup untuk mencapai energi aktivasi reaksinya dan membentuk produk (wikipedia.org., 2008 diakses pada 10 juli 2009). Energi aktivasi ialah jumlah energi yang dibutuhkan untuk membawa suatu substansi ke status reaktifnya. Enzim bergabung dengan substansinya (substrat) membentuk suatu status transisi yang membutuhkan energi aktivasi lebih kecil untuk berlangsungnya reaksi kimiawi tersebut (Pelczar M. J., E. S. Chan, 2005).

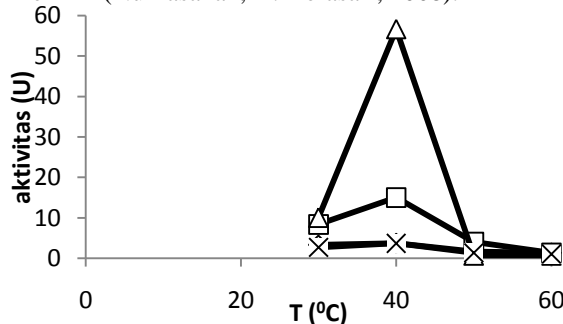
Dengan adanya katalis lipase maka akan menurunkan energi aktivasi dari reaksi hidrolisis minyak randu membentuk asam lemak bebas. Sehingga produk akan lebih cepat terbentuk, atau dalam hal ini berarti kecepatan reaksi lebih cepat dibandingkan dengan reaksi hidrolisis tanpa katalis lipase.

Asam lemak bebas yang terbentuk dari reaksi hidrolisis tersebut kemudian ditentukan jumlah mol yang terbentuk. Dengan adanya indikator pHenolpHateLin, maka dapat diamati perubahan warna pada saat terjadi kesetimbangan jumlah mol antara asam lemak bebas dan titran NaOH. Jadi volume titran NaOH identik dengan jumlah mol asam lemak bebas yang berhasil dikatalis oleh lipase. Dengan begitu besarnya

unit aktifitas lipase dapat diukur. Satu unit aktifitas lipase setara dengan 1 μ mol asam lemak bebas yang dihasilkan dari hidrolisis substrat yang dikatalis oleh lipase selama waktu inkubasi (Handayani S., Joko Sulisty, 2005).

Penentuan suhu optimum

Untuk mengetahui suhu optimum dari enzim dilakukan pengukuran aktifitas enzim dengan menggunakan variasi suhu inkubasi enzim (Nurhasanah; D. Herasari, 2008).



Gambar 2. Penentuan suhu optimum lipase

Rata-rata aktifitas enzim (lipase bebas) mengalami peningkatan pada suhu 40°C, hal itu terlihat pada gambar 2 bahwa aktifitas lipase bebas meningkat baik pada pH 5, 6, 7, ataupun pada pH 8. Tetapi setelah suhu melebihi 40°C, maka aktifitas lipase menurun tajam. Pada suhu kurang dari 40°C, lipase masih berperan dalam mengkatalis reaksi hidrolisis pada minyak randu. Hal itu terlihat pada gambar bahwa aktifitas lipase masih mengalami peningkatan aktifitas enzimatisnya, walaupun belum berjalan secara maksimal. Nurhasanah dan D. Herasari menambahkan “Pada saat belum mencapai suhu optimumnya energi aktivasi yang tersedia masih rendah, sehingga energi yang dibutuhkan untuk mencapai kondisi kompleks aktif baik dari molekul enzim maupun molekul substrat masih rendah”.

Dengan meningkatnya suhu, energi kinetik molekul-molekul yang bereaksi bertambah sehingga molekul molekul yang bereaksi semakin banyak dan produk yang dihasilkan semakin besar (Nurhasanah, D. Herasari, 2008). Hal itu terbukti bahwa pada saat suhu 40°C (pada pH 7), maka aktifitas lipase mencapai titik maksimalnya, yaitu pada nilai aktifitas enzimatisnya sebesar 56.67 Unit. Dengan begitu dapat ditentukan bahwa suhu optimum lipase bebas adalah 40°C.

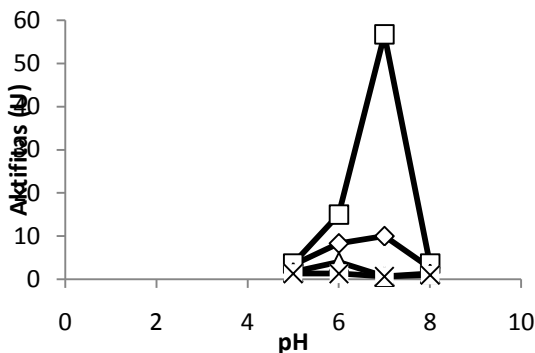
Sedangkan saat suhu meningkat di atas suhu optimumnya, aktifitas lipase bebas menurun. Hal ini dikarenakan enzim mengalami denaturasi (kerusakan) pada protein yang dapat merubah konformasi struktur molekul sehingga enzim kehilangan sifat alamiahnya (Nurhasanah; D. Herasari, 2008). Selain itu pada suhu yang

tinggi, substrat akan mengalami perubahan konformasi sehingga gugus reaktifnya mengalami hambatan dalam memasuki sisi aktif enzim (Suhartono, 1989 dalam Nurhasanah, D. Herasari, 2008).

Kerja enzim sangat dipengaruhi oleh suhu. Pada umumnya semakin tinggi suhu, semakin tinggi pula aktifitasnya. Tetapi karena enzim merupakan protein maka peningkatan suhu diatas suhu optimum mengakibatkan meningkatnya proses inaktivasi (Ilistyawati D. A., 1996). Jadi lipase mempunyai suhu tertentu yang pada saat suhu tersebut lipase mempunyai aktifitas yang optimal.

Penentuan pH oprimum

Untuk mengetahui pH optimum dari enzim, dilakukan pengukuran aktifitas enzim dengan menggunakan variasi pH (Nurhasanah; D. Herasari, 2008). Variasi pH yang digunakan adalah pada pH 5,6,7, dan 8.

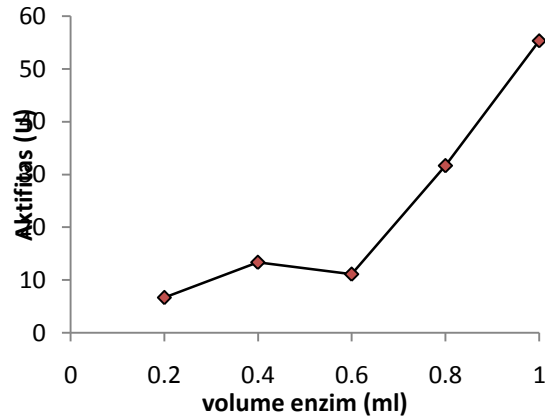


Gambar 3 Penentuan pH optimum lipase

Dari gambar 3 diketahui bahwa pH optimum yang dapat dicapai oleh aktifitas enzim yaitu pada pH 7 (suhu 40°C), yaitu sebesar 56.67 U. Adanya aktifitas yang bervariasi dengan perubahan pH ini terjadi karena adanya perubahan struktur pada enzim (Nurhasanah; D. Herasari, 2008). Pada pH 7 (suhu 40°C) tersebut tercapai kondisi yang diinginkan suatu reaksi sintesis, yaitu keseimbangan antara gugus pemberi dan penerima proton, sehingga aktifitas katalitik dari enzim tinggi.

Sebagai tambahan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi lipase bebas dilakukan percobaan dengan jumlah volume enzim yang berbeda pada suhu dan pH yang optimal (40°C dan pH 7). Jika volume enzim yang ditambahkan dalam substrat minyak randu berkurang dan

dengan asumsi bahwa jumlah mol enzim konstan, maka konsentrasi enzim akan berkurang. Variasi volume yang ditambahkan ke dalam 2 ml minyak randu adalah 1 ml, 0.8 ml, 0.6 ml, 0.4 ml dan 0.2 ml lipase bebas.



Gambar 4 Pengaruh volume lipase terhadap aktifitas

Dari gambar 4 di atas, dapat diketahui bahwa aktifitas enzim naik seiring dengan penambahan volume enzim. Hanya pada penambahan enzim dengan volume 0.6 ml saja aktifitas turun sedikit, kemudian aktifitasnya naik drastis. Hal ini dikarenakan semakin banyaknya molekul-molekul enzim yang mengkatalis reaksi hidrolisis pada minyak randu.

Amobilisasi Lipase

Secara konvensional, reaksi enzimatik berlangsung pada reaksi secara batch dengan menginkubasi campuran substrat dan enzim yang terlarut. Teknik tersebut memiliki kelemahan yaitu kesulitan untuk *recovery* enzim aktif dari campuran tersebut untuk digunakan kembali (Chibata, 1978). Hal ini karena enzim terlarut dalam larutan sehingga sulit dipisahkan kembali. Selain itu karakteristik enzim yang sangat dipengaruhi oleh pH dan suhu pemanasan, sehingga enzim bebas mudah terdenaturasi dan mengalami inaktivasi. Hal ini sangat tidak ekonomis, karena enzim aktif hilang begitu saja hanya dalam satu kali reaksi batch.

Untuk mengeliminasi kelemahan-kelemahan tersebut maka dilakukan amobilisasi enzim bebas yang telah didapatkan. Dengan begitu enzim akan lebih stabil pada pengaruh suhu dan pH lingkungan, dan tentunya dapat digunakan lagi setelah mengkatalis suatu reaksi sintesis tertentu.

Metode amobilisasi lipase yang dipilih adalah metode penjebakan (*entrapping*). Zat penjebak yang bisa digunakan antara lain adalah garam-alginate dan karaginan. Sedangkan zat penjebak yang kami pilih adalah karaginan, dengan pertimbangan dari segi ekonomis dimana

karaginan mempunyai harga yang lebih murah dibandingkan garam-alginat, tetapi karaginan mempunyai fungsi yang sama kualitasnya dengan garam-alginat. Untuk membuat gel karaginan yang terbentuk, maka larutan karaginan steril diteteskan pada larutan CaCl_2 , sehingga akan terbentuk Ca-karaginan, yang akan menambah kekuatan gel yang terbentuk.

Pada saat percobaan awal, amobilisasi lipase dengan karaginan mengalami kegagalan, hal ini dikarenakan belum dilakukan trial persen massa karaginan dalam larutan air steril. Persen massa karaginan yang terlalu besar akan mengakibatkan karaginan cepat berubah menjadi gel setelah pemanasan, sedangkan apabila % massa karaginan terlalu sedikit, maka tidak akan terbentuk manik-manik gel yang proposional.

Setelah dilakukan trial % massa karaginan dengan variasi % massa dalam 80 ml air steril sebesar 1%, 1.5%, 2%, 3%, dan 4%. Dan hasil yang terbaik adalah pada 2-3% massa karaginan. Kondisi terbaik ini ditunjukkan dengan setelah dipanaskan larutan karaginan steril tidak terlalu cepat berubah menjadi gel dan baru berubah menjadi gel pada suhu sekitar 30°C . Sehingga memudahkan penetesan larutan tersebut ke dalam larutan CaCl_2 tanpa merusak kekompakan secara fisik dari manik-manik gel yang terbentuk.

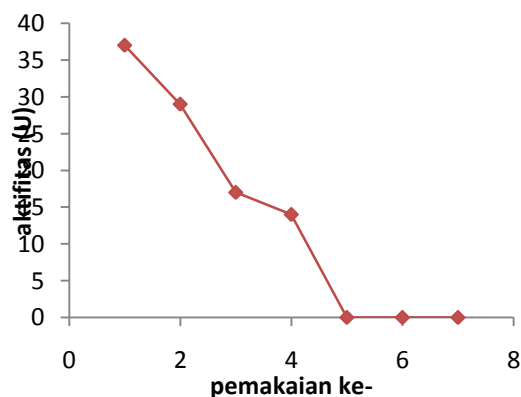
Kegagalan lain yang penting untuk diperbaiki adalah teknik dalam penetesan campuran karaginan-enzim steril ke dalam larutan CaCl_2 . Apabila penetesan dilakukan terlalu jauh dari larutan, maka manik-manik gel akan pecah terlebih dahulu, sehingga berbentuk seperti lembaran. Hal ini karena *driving force* pada saat larutan karaginan-enzim terlalu besar dan menyebabkan gel yang telah terbentuk menjadi pecah. Oleh karena itu, penetesan campuran karaginan-enzim steril dilakukan dengan posisi sedekat mungkin dengan permukaan larutan CaCl_2 .

Setelah diketahui solusi dari kegagalan-kegagalan tersebut, maka diakuakn lagi amobilisasi enzim dengan karaginan 2-3% massa. Perbandingan volume enzim dengan larutan karaginan steril adalah 1:4, berarti dalam larutan 80 ml karaginan steril terdapat 20 ml lipase bebas. Sebelum pencampuran lipase, larutan karaginan harus dipanaskan dahulu untuk sterilisasi (pada suhu 70°C selama 5 menit). Setelah suhu turun sekitar 40°C lipase dimasukkan ke dalam larutan karaginan steril dan diaduk agar campuran homogen dan langsung diteteskan pada larutan CaCl_2 steril. Kendala yang sering ditemui adalah pada saat suhu campuran karaginan-enzim rendah ($25-28^\circ\text{C}$), maka campuran akan terbentuk gel, oleh karena itu campuran tersebut dipanaskan

kembali, sampai sekitar 40°C , baru setelah itu campuran dapat diteteskan kembali. Solusi lain yang dapat digunakan untuk menanggulangi masalah tersebut adalah dengan segera meneteskan campuran karaginan-enzim setelah campuran homogen.

Penentuan efisiensi penggunaan lipase amobil

Setelah diketahui karakterisasi lipase dari *Mucor miehei* yaitu mempunyai aktifitas optimum pada suhu 40°C dan pH 7, maka dilakukan uji aktifitas lipase yang telah diamobil dengan kondisi seperti suhu dan pH optimum tersebut. Efisiensi lipase amobil didefinisikan sebagai berapa kali pemakaian lipase amobil untuk bisa mengkatalis reaksi sintesis pada lemak atau minyak. Jadi lipase amobil yang telah digunakan untuk mengkatalis reaksi hidrolisis pada minyak, dipisahkan dan digunakan kembali sampai aktifitas lipasenya konstan



Gambar 5. Efisiensi pemakaian lipase amobil

Lipase amobil pada pemakaian pertama mempunyai aktifitas sebesar 37 Unit. Apabila dibandingkan dengan aktifitas lipase bebas, lipase amobil memiliki unit aktifitas lebih rendah. Persen penurunan aktifitas lipase amobil adalah 34.7%. Penurunan aktifitas ini disebabkan karena beberapa faktor, yaitu terjadinya penurunan kontak antara enzim dengan substrat disebabkan adanya rintangan ruang dari Ca-karaginan.

Dari gambar 5, dapat diketahui efisiensi pemakaian lipase amobil sebagai biokatalisator adalah pada 5 kali pemakaian lipase amobil. Sedangkan pada pemakaian ke-5, ke-6, dan ke-7, aktifitas enzim telah habis dan tidak bisa digunakan sebagai biokatalis kembali. Lipase amobil yang telah dipakai akan berkurang sisi aktifnya, hal ini ditunjukkan dengan penurunan aktifitas lipase amobil yang terus turun sebanding dengan banyaknya pemakaian. Penurunan aktifitas lipase amobil juga disebabkan karena adanya kerusakan struktur

enzim karena lamanya penyimpanan dan akibat pencucian berulang-ulang (Chibata, 1978).

Aplikasi lipase amobil dalam biodiesel

Sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi, maka minyak randu harus diukur dahulu kadar FFA awal. Hal ini dikarenakan ada ketentuan bahwa untuk menghasilkan biodiesel pada reaksi transesterifikasi kadar FFA dari trigliserida tidak boleh lebih dari dua. Pada uji FFA awal minyak randu, kadar FFA terhitung sebesar 9.7. Kadar FFA awal minyak randu ini terlalu besar, sehingga sebelum dilakukan transesterifikasi, dilakukan dahulu esterifikasi menggunakan methanol teknis dengan katalis H_2SO_4 untuk menurunkan kadar FFA dari minyak randu. Asam lemak bebas pada minyak randu akan terkonsversi dikarenakan adanya pemanasan pada $60^{\circ}C$.

Reaksi esterifikasi tersebut berlangsung selama 2 jam. Setelah itu hasilnya diukur kadar FFA kembali. Kadar FFA dari minyak yang telah diesterifikasi tersebut turun hingga 1.925, sehingga dapat memenuhi syarat untuk dilanjutkan pada transesterifikasi menggunakan methanol teknis dan biokatalis lipase amobil. Hasil yang didapat adalah 2 lapisan yaitu lapisan atas berupa *crude* biodiesel dan lapisan bawah merupakan gliserol. Lapisan atas (biodiesel) dipisahkan dari gliserol menggunakan corong pisah kemudian didistilasi dengan suhu $68^{\circ}C$. Tujuan dari distilasi ini adalah untuk menghiangkan sisa methanol yang mungkin terikut pada biodiesel. Setelah didistilasi, biodiesel ini belum murni, oleh karena *crude* biodiesel harus dicuci dengan air panas untuk menghilangkan sisa gliserol yang ada pada biodiesel. Biodiesel yang didapat dianalisa menggunakan analisa GC (*Gas Chromatography*), viskositas, dan densitas.

Biodiesel yang terbentuk mempunyai berat sekitar 25.63 gram dari 229.53 gram minyak randu. Jadi yield yang diperoleh sebesar 11.61%. Hasil yieldnya memang sangat rendah, hal ini dikarenakan beberapa faktor, misalnya metanol yang digunakan adalah metanol teknis, lipase yang sudah turun aktifitasnya karena penyimpanan, dan dimungkinkan adukan dari stirrer merusak lipase amobil sehingga aktifitas katalitiknya berkurang.

Walaupun yield dari biodiesel hasil aplikasi rendah tetapi biodiesel ini mempunyai kemurnian yang cukup tinggi. Hal ini ditunjukkan pada analisa GC. Hasil pada analisa GC menunjukkan bahwa biodiesel yang terbentuk mempunyai kemurnian sebesar 75.5% methyl ester, sedangkan 20.78% berupa pengotor dan 3.72% berupa sisa metanol. Hasil tersebut

didapat dari perhitungan dengan basis asumsi benzen-alkohol sebagai pelarut (Kaliawan, 2009).

Untuk menunjang hasil analisa GC tersebut maka dilakukan uji viskositas dan densitas biodiesel yang dilakukan di Pertamina.

Hasil analisa viskositas dan densitas dari biodiesel yang dihasilkan (telah dilakukan di Pertamina) adalah sebesar $5.27\text{ mm}^2/\text{s}$ dan 880.97 kg/m^3 . Dari hasil tersebut telah masuk range spesifikasi biodiesel yang telah ditentukan oleh SNI-04-7182-2006 (Pertamina). Untuk uji yang lain, misalnya titik nyala, cetan number, dan titik kabut belum bisa dilakukan dikarenakan kendala pada Pertamina.

Dari hasil tersebut dapat dibuktikan bahwa hasil produk biodiesel yang telah didapatkan dari reaksi transesterifikasi minyak randu dengan katalis lipase telah berhasil karena sesuai dengan spesifikasi biodiesel

5 Kesimpulan

- Aktifitas lipase yang telah diisolasi mempunyai suhu optimal pada suhu $40^{\circ}C$ dan pH optimal pada pH 7
- Untuk lipase yang teramobil memiliki efisiensi sebanyak 5 kali pemakaian.
- Dapat mengkonversi minyak randu menjadi biodiesel dengan kemurnian kemurnian hasil biodiesel sebesar 75%.

Ucapan terima kasih

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada Dirjen Dikti atas pembiayaan penelitian ini melalui program penelitian hibah bersaing (PHB) tahun 2009

DAFTAR PUSTAKA

- Anonym, 2009. www.doctorfungus.org. *Rhizomucor spp.* diakses tanggal 18 Mei 2009
- Anonym, 2009. www.mediaku.com. diakses tanggal 3 Agustus 2009
- Anonym, 2009. www.wikipedia.org. *Potato Dextrose Agar; Enzyme catalysis.* diakses tanggal 10 Juli 2009
- Anonym, 2008. www.sentrapolimer.com. *Biodiesel* diakses tanggal 12 Juni 2009
- Anonym, 2006. <http://blogs.unpad.ac.id/file> diakses tanggal 18 Mei 2009

- Anonym, 1996. Snapshot solution, 1996 dalam anggraini 2004 diakses tanggal 25 Juli 2009
- Chibata I., 1978. *Immobilized enzyme*. Kodansha scientific book. Tokyo
- Chumaidi A. 2007. *Prospek biodiesel cerah dari minyak randu menggunakan immobilized enzym lipase.: Upaya produksi energi terbarukan yang ramah lingkungan*. Politeknik Negeri Malang.
- Crueger Wulf, Annelise Wulf, 1984. *Biotechnology: a textbook of industrial microbiology*. Sinaeur Associates, Inc. Sunderland
- Silveira G. C., Gustavo Monteiro de Oliveira, Eloizio Julio Ribeiro, Rubens Monti, Jonas Contiero, 2005. *Microbial rennet produced by Mucor miehei in solid-state and submerged fermentation*. Brasil
- Handayani R., Joko Sulisty, 2005. *Transesterifikasi ester asam lemak melalui pemanfaatan teknologi lipase*. LIPI. Bogor
- Hoog G. S., J. Guarro, J. Gene, M. J. Figueras, 2000. *Atlas of Clinical Fungi, 2nd ed, vol. 1*. Centraalbureau voor Schimmelcultures, Utrecht, The Netherlands.
- Ilistyawati D. A., 1996. *Amobilisasi enzim amylase dari Aspergillus niger dengan carrier alginate untuk konversi amilum menjadi glukosa*. FMIPA Universitas Brawijaya
- Kaliawan, 2009. *Perhitungan konversi semu biodisel dalam bentuk microsoft excel*. Politeknik Negeri Malang
- Nurhasanah, D. Herasari., 2008. *Pemurnian enzim lipase dari bakteri lokal dan aplikasinya dalam reaksi esterifikasi*. FMIPA Universitas Lampung
- Panji T., Suharyanto, Nining Arini, 2008. *Lipase spesifik dari fungi lokal untuk biokonversi CPO menjadi diasilgliserol*. Indonesia
- Paynich M., 2007. *Transesterification of vegetable oils to produce Biodisel fuel*. Biochemistry and molecular biology, Michigan State University
- Pelczar M. J. Jr., E. C. S. Chan, 2005. *Dasar-dasar mikrobiologi*. Universitas Indonesia
- Royon D., M. Daz, G. Ellenrieder, S. Locatelli, 2006. *Enzymaticproduction of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent*. Universidad Nacional de salta. Argentina
- Schipper M. A. A., 1976. *Induced azygosporeformation in mucor (Rhizomucor) pussilus by Absidia corymbifera*. Netherland
- Shaw J. F., 2007. *Recombinant lipase-catalyzed biodiesel production*. Department of foodscience and biotechnology National Chung Shing University. Taiwan
- Sigma, 2004. *Sigma qualitycontrol test procedure_enzimatyc assay of lipase*
- Thakur M. S. , N. G. Karanth, Krishna Nand, 1989. *Production of fungal rennet by Mucor miehei using solid state fermentation*. India

ETANOL DARI MOLASES MENGGUNAKAN ZYMOMONAS MOBILIS YANG DIAMOBILISASI DENGAN κ -KARAGINAN PADA REAKTOR KONTINYU

Tontowi Ismail

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111

Laili Iksanti, Nanik Dwi Jayanti

Laboratorium Teknologi Biokimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111

Abstrak

Penelitian fermentasi etanol ini menggunakan bahan baku molases dan mikroorganisme *Zymomonas mobilis* A3 yang termutasi oleh hydroxylamine, dalam reaktor kontinyu. Pengaruh konsentrasi glukosa dan kerapatan κ -Karaginan dalam sel amobilisasi dalam mixed flow reactor dipelajari untuk mendapatkan produktivitas etanol. Sel amobilisasi κ -Karaginan berbentuk bead dengan ukuran diameter 2 mm, berat total bead yang digunakan 270 g. Umpan substrat dilakukan pada flow rate 180 mL/jam atau dilution rate $0,18 \text{ jam}^{-1}$. Pengambilan sampel dilakukan pada interval waktu tertentu untuk dianalisa kadar etanol, kadar gula reduksi dan jumlah sel. Uji kadar etanol dianalisa dengan metode GC, kadar gula reduksi dilakukan dengan metode DNS, dan analisa jumlah sel diuji dengan metode counting chamber. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi glukosa dan kerapatan κ -karaginan berpengaruh terhadap konsentrasi dan produktivitas etanol. Dari hasil percobaan diperoleh kadar etanol dan produktivitas etanol tertinggi dicapai pada konsentrasi glukosa 149,35 g/L dan kerapatan κ -karaginan 2 % dengan masing-masing adalah 47,25 g/L (5,99 % v/v) dan 8,50 g/l.jam.

Kata kunci: etanol, molases, κ -karaginan, mixed flow reactor, *Zymomonas mobilis* A3, sel amobilisasi.

Abstract

The fermentation of ethanol was conducted with molasses as raw material and *Zymomonas mobilis* A3 in a continuous reactor system. The influence of glucose concentration and κ -carrageenan density in cell immobilization in a mixed flow reactor was studied to improve ethanol productivity. Immobilized cells has been prepared in the form of 2 mm diameter bead particles, which had total mass of 270 grams. The molasses was introduced using peristaltic pump at rate of 180 mL/h or at dilution rate about 0.18 /h. Samples were taken during the fermentation process to analyze cell account by counting chamber methods, total sugar by DNS method and ethanol concentration by GC method. The result showed that glucose concentration and κ -carrageenan density influenced the ethanol productivity. The experiment result showed the highest ethanol concentration and its productivity reached at glucose concentration 149.35 g/L and κ -carrageenan density 2%, i.e. 47.25g/L (5,99% v/v), 8.50 g/l.h respectively.

Keywords : Ethanol, molasses, κ -carrageenan, mixed flow reactor, *Zymomonas mobilis* A3, immobilized cell.

1.Pendahuluan

Minyak bumi merupakan sumber energi yang tidak dapat diperbarui. Dengan deposit yang terbatas, cepat atau lambat cadangannya pasti akan habis. Hal ini mendorong

dilakukannya usaha penghematan energi dan pencarian sumber energi baru sebagai alternatif. Di antara berbagai alternatif, penggunaan etanol sebagai campuran bahan bakar kendaraan (gasohol) merupakan suatu pilihan yang

mendapat perhatian di banyak negara. Produksi etanol sebagai alternatif sumber energi bahan bakar fosil. Etanol berfungsi sebagai penambah volume Bahan Bakar Minyak (BBM), peningkat angka oktan, dan sebagai sumber oksigen untuk pembakaran yang lebih bersih pengganti Metil Tersier-Butil Eter (MTBE).

Indonesia adalah negara yang memiliki lahan yang relatif luas dan sebagian besar rakyatnya petani sebenarnya mudah untuk menyediakan bahan baku pembuat etanol, seperti singkong, jagung, gandum, sagu, kentang, molases (tetes), nira, jerami padi, dan ampas tebu.

Secara garis besar, proses produksi etanol dengan fermentasi dikenal ada dua sistem, yaitu *batch* dan kontinyu. Pada umumnya proses *batch* lebih banyak dipraktikkan, sedangkan sistem kontinyu yang masih memerlukan kajian yang lebih mendalam untuk dapat diaplikasikan pada skala besar. Penelitian pada proses kontinyu dengan *Mixed Flow Reactor*, menunjukkan adanya sel terikut aliran keluar pada dilution rate tertentu, sehingga menurunkan unjuk kerja proses. Seiring dengan itu penggunaan inokula *Zymomonas mobilis* yang dikenal lebih tahan terhadap konsentrasi etanol yang lebih tinggi dari pada mikroba yang lain, antara lain yeast, namun ketahanan terhadap pH rendah adalah merupakan hambatan.

Penelitian ini bertujuan meningkatkan produktivitas etanol dengan meneliti pengaruh konsentrasi glukosa dan kerapatan κ -Karaginan dalam amobilisasi sel terhadap kinerja produksi etanol pada *Mixed Flow Reactor*, menggunakan *Z. mobilis* termutasi oleh *hydroxylamine*.

2. Teori Dasar

Proses fermentasi etanol menggunakan *Z. mobilis* dilakukan dalam kondisi anaerob. *Z. mobilis* akan menguraikan glukosa, fruktosa atau sukrosa (sumber karbon) melalui jalur metabolik *Entner-Doudoroff*. Jalur metabolisme ini hanya menghasilkan 1 mol ATP tiap mol glukosa atau fruktosa, sehingga *Z. mobilis* menguraikan gula dengan kecepatan tinggi supaya menghasilkan cukup energi untuk pertumbuhannya. Hal ini menyebabkan jumlah biomassa yang dihasilkan rendah karena sebagian besar karbon dari substrat digunakan untuk menghasilkan etanol (Toma dkk, 2002).

Mikroorganisme

Bakteri *Z. mobilis* merupakan bakteri gram negatif yang dapat ditemukan pada tumbuh-tumbuhan yang kaya gula. Pada umumnya mempunyai panjang 2-6 μm dan lebar 1-1.4 μm . *Z. mobilis* merupakan bakteri anaerob fakultatif, yang mampu memanfaatkan sukrosa,

glukosa dan fruktosa sebagai sumber energinya, mempunyai laju pertumbuhan yang tinggi dan tahan terhadap konsentrasi etanol sekitar 14%. Berdasarkan P. Gunasekaran (1999), *Z. mobilis* adalah kandidat mikroorganisme terbaik untuk industri alkohol (www.microbewiki.kenyon.edu).

Pemakaian bakteri *Z. mobilis* untuk industri pembuatan etanol mempunyai beberapa keuntungan antara lain: kemampuan untuk tumbuh secara anaerob, hasil produksi lebih tinggi dan kemampuan fermentasi lebih spesifik dibandingkan dengan yeast. Bakteri ini menguraikan glukosa melalui alur 2-keto-3-deoksi-6-fosfoglukonat dan memecah piruvat dengan enzim piruvat dekarboksilase menjadi asetaldehida dan CO_2 . Asetaldehida kemudian direduksi menjadi etanol. Etanol, CO_2 , dan sejumlah kecil asam laktat.

Mikroorganisme yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Z. mobilis* termutasi. Mutasi dilakukan untuk mendapatkan strain *Z. mobilis* yang memiliki karakter tahan pada kondisi asam. Mutasi menggunakan *hydroxylamine* (NH_2OH) menghasilkan *Z. mobilis* A3 yang mempunyai morfologi lebih besar dengan gerakan yang lebih sedikit dibandingkan dengan *Z. mobilis* awal. pH optimum untuk fermentasi *Z. mobilis* A3 adalah pH 4,5 (Rosa Putra, 2008).

Media fermentasi

Penelitian ini menggunakan molases sebagai substrat. Molases adalah sirup kental berwarna coklat kehitaman hasil samping dari pabrik gula. Molases mengandung lebih kurang 50 % berat gula dan sisanya terdiri senyawa organik dan anorganik, termasuk air. Sebelum dilakukan proses fermentasi, molases disterilisasi dahulu untuk menghilangkan mikroorganisme yang dapat mengganggu proses. Selanjutnya molases diencerkan dengan aquadest untuk mengurangi viskositas dan mengatur konsentrasi gula dalam substrat untuk mendapat kondisi yang optimal untuk fermentasi dan konversi gula menjadi etanol.

Amobilisasi sel

Teknik amobilisasi sel adalah suatu teknik untuk mempertahankan mikroorganisme supaya tetap berada di dalam suatu *supporting matrices*. Pada penelitian digunakan teknik *immobilized cell* dengan metode *entrapment* dalam *supporting matrice*, yaitu κ -karaginan.

Amobilisasi sel adalah bio katalis makroskopik yang ditahan didalam reaktor sehingga tidak diperlukan penggantian sel sehingga dapat digunakan berulang kali (*reuse biocatalysis*). Amobilisasi sel dapat diaplikasikan secara luas dengan berbagai macam konfigurasi reaktor. Sel yang diamobilisasi lebih stabil

didalam reaktor dari pada sel dalam keadaan bebas.

Keuntungan menggunakan sel yang diamobilisasi antara lain : tidak memerlukan proses isolasi dan inokulasi ulang, sel yang diamobilisasi dapat dipakai beberapa kali pada proses biokatalisnya, dan dapat disimpan dengan menggunakan buffer pada suhu tertentu (Najafpour, 2007).

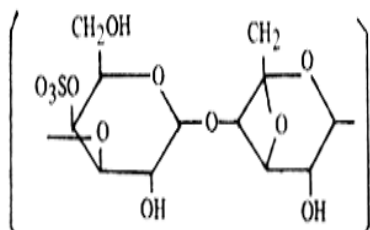
κ - Karaginan

Karaginan adalah kelompok pembentuk gel, terdiri dari polisakarida yang sangat kental yang didapat dengan ekstraksi dari suatu spesies rumput merah tertentu (*rhodophyceae*).

Ada 3 macam karaginan :

- κ -karaginan, digunakan sebagai bahan pembentuk gel.
- λ -karaginan, digunakan sebagai bahan pengental atau penambah viskositas.
- iota-karaginan, digunakan sebagai bahan pembentuk gel.

Pada penelitian ini dipakai karaginan dengan tipe κ -karaginan. Berikut adalah struktur κ -karaginan :



Gambar 1 Struktur κ -karaginan

Beberapa sifat dari κ -karaginan antara lain :

- Hanya garam Natrium Kappa karaginan yang larut dalam air dingin.
- Larut pada temperatur 70°C ke atas.
- Larut dalam susu panas, dalam susu dingin Kappa tidak larut.
- Membentuk gel dengan ion Kalium.
- Semua tipe karaginan stabil pada pH netral dan alkali dan pada pH asam akan terhidrolisa.

Sel dapat tumbuh dalam gel κ -karaginan dimana nutrisi diperlukan untuk tumbuh. Pertumbuhan sel amobilisasi dalam gel dibentuk lapisan tebal dari sel dekat permukaan sel. Aktifitas enzim dari sel amobilisasi yang dijebak dalam κ -karaginan umumnya tinggi dan stabil. Karena sel berada dekat permukaan gel, maka sel dapat mengkatalis *single enzyme reaction* dengan efisien (Wada, 1979).

3. Metodologi

Penelitian ini menggunakan *Z. mobilis* A3 yang merupakan hasil mutasi dari *Z. mobilis* dengan menggunakan *hydroxylamine*. *Z. mobilis*

A3 ini diperoleh dari Laboratorium Biokimia, Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Amobilisasi sel menggunakan κ -karaginan sebagai gel penjebak, molases sebagai substrat, urea dan NPK serta Nutrient Broth Agar (NB Agar) sebagai media yang digunakan untuk regenerasi dan penumbuhan *Z. mobilis* A3.

Pembuatan sel amobilisasi

Amobilisasi sel dibuat dengan *carrier* κ -karaginan pada 2 variabel kerapatan 1 % dan 2 % (gram κ -karaginan/ml suspensi starter). Kerapatan κ -karaginan 1 % dibuat dengan melarutkan 0,5 gram κ -karaginan dalam 45 ml aquadest dan menambahkan 5 ml suspensi starter (media nutrisi yang telah mengandung bakteri *Z. mobilis* A3). Campuran tersebut dicetak dalam 1000 ml larutan (KCl 1,5 % + CaCl₂ 2 %), hingga terbentuk *bead* κ -karaginan sebanyak 42,65 gram dengan rata-rata berat tiap *bead* 0,0195 gram. Dari hasil perhitungan, diperoleh jumlah sel tiap *bead* adalah 376.462 sel bakteri. Untuk sel amobilisasi κ -karaginan 2 % dibuat dengan cara yang sama, dengan berat yang dilarutkan 1 gram.

Penambahan nutrisi pada substrat

Molases yang sudah diencerkan sesuai variabel, dipanaskan pada suhu 80°C selama 20 menit untuk sterilisasi, selanjutnya didinginkan hingga mencapai suhu kamar. Kemudian sebagai sumber nutrisi ditambahkan 0,75 gr urea, 0,15 gr NPK per liter substrat disertai pengadukan hingga campuran homogen.

Proses fermentasi

Proses fermentasi dimulai dengan menyiapkan *bead* amobilisasi sebanyak 270 gr (13.846 *bead*) ke dalam fermentor yang memenuhi 1/5 bagian volume total fermentor. Kemudian substrat diumpukan secara kontinyu ke dalam fermentor dengan rate (F) 3 ml/menit dengan pompa peristaltik. *Overflow* dicapai pada saat volume *broth* dalam reaktor (V) mencapai 1 liter, setara waktu tinggal selama 5,56 jam. Selanjutnya penambahan media fermentasi dilakukan kontinyu dengan rate yang tetap atau sama dengan *dilution ratio* (D) 0,18 jam⁻¹. Fermentor dilengkapi *magnetic stirrer* yang berputar dengan kecepatan 100 rpm. Pengambilan sampel hasil fermentasi dilakukan setiap 1 jam.

4. Hasil dan Pembahasan

Percobaan dilakukan dengan variasi konsentrasi glukosa disubstrat dan kerapatan κ -karaginan. Hasil percobaan ditampilkan dalam tabel 1.

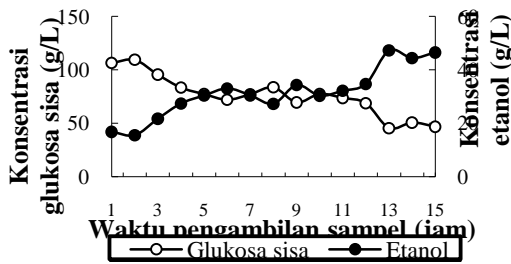
Tabel 1. Hasil etanol pada berbagai variabel percobaan

Variabel	Produk etanol (g/L)	
	Terendah	Tertinggi
A, K-1	5,21	10,69
A, K-2	7,13	32,42
B, K-1	5,45	23,91
B, K-2	8,68	33,73
C, K-1	6,26	26,24
C, K-2	15,53	47,25

Catatan : Konsentrasi glukosa: 92,06 g/L (A), 100,49 g/L (B), 149,35 g/L (C)
Kerapatan κ -karaginan 1 % (K-1), 2 % (K-2), dengan *dilution rate* 0,18 jam⁻¹

Pengaruh glukosa dan kerapatan κ -karaginan terhadap etanol yang dihasilkan.

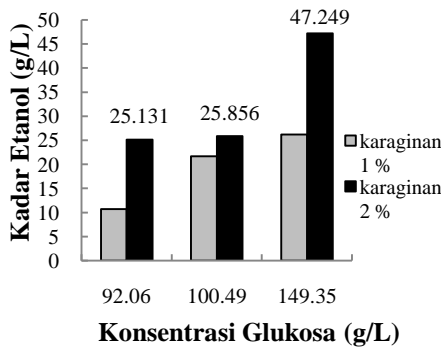
Gambar 2 menunjukkan hubungan konsentrasi etanol, glukosa sisa, dan kerapatan κ -karaginan pada *dilution rate* 0,18 jam⁻¹, untuk konsentrasi glukosa 149,35 g/L dan κ -karaginan 2 %.



Gambar 2. Konsentrasi etanol dan glukosa sisa vs periode pengambilan sampel (jam)

Dari gambar diatas terlihat bahwa semakin lama periode pengambilan sampel, konsentrasi glukosa sisa cenderung menurun. Sedangkan etanol yang dihasilkan mempunyai kecenderungan semakin meningkat.

Hasil percobaan fermentasi etanol, pada berbagai konsentrasi glukosa dan kerapatan κ -karaginan ditunjukkan pada gambar 3;



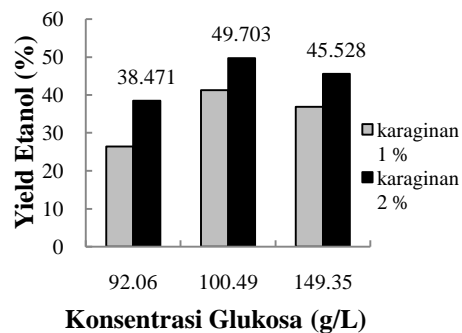
Gambar 3. Kadar Etanol (g/L) vs Konsentrasi Glukosa (g/L)

Kadar etanol tertinggi dicapai setelah periode pengambilan sampel ke-13, saat konsentrasi glukosa 149,35 g/L dengan κ -karaginan 2 % yaitu sebesar 47,25 g/L atau 31,6 %. Pada konsentrasi glukosa 92,06 g/L, 100,49 g/L, dan 149,35 g/L kadar etanol yang dihasilkan, secara berurutan: pada kerapatan κ -karaginan 1 % sebesar 10,69 g/L, 21,69 g/L, 26,24 g/L, sedangkan pada kerapatan κ -karaginan 2 % sebesar 25,13 g/L, 25,86 g/L, 47,25 g/L. Pada gambar 2 diketahui bahwa pada kerapatan κ -karaginan 2 %, semakin tinggi konsentrasi glukosa maka semakin tinggi kadar etanol yang dihasilkan, begitu juga pada kerapatan κ -karaginan 1 %. Hal ini dikarenakan pada konsentrasi glukosa yang lebih tinggi, tersedia lebih banyak substrat yang dapat dikonversi menjadi etanol sehingga produk yang dihasilkan juga lebih tinggi.

Pada konsentrasi glukosa yang sama, kadar etanol yang dihasilkan dipengaruhi oleh kerapatan κ -karaginan. Dari gambar 3 terlihat semakin besar kerapatan κ -karaginan maka kadar etanol yang dihasilkan semakin tinggi, karena *bead* dengan kerapatan κ -karaginan 2 % mempunyai stabilitas yang lebih baik daripada 1 %. Stabilitas *bead* dipengaruhi oleh akumulasi CO₂ dari hasil metabolisme *Z. mobilis*. Dari hasil percobaan, setelah proses fermentasi dihentikan, nampak untuk karaginan 1 % kondisi *bead* nya menjadi lunak/mudah hancur.

Pengaruh glukosa dan kerapatan κ -karaginan terhadap yield dan produktivitas etanol.

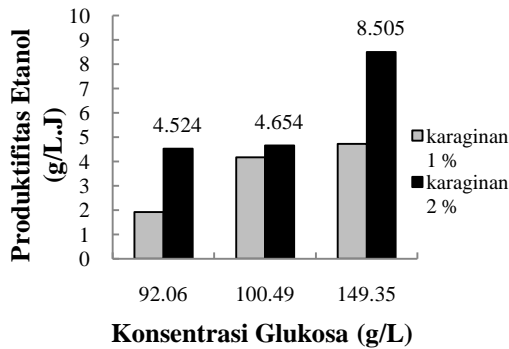
Yield adalah perbandingan banyaknya produk etanol yang dihasilkan terhadap glukosa yang terkonsumsi selama reaksi fermentasi.



Gambar 4. Yield Etanol (%) vs Konsentrasi Glukosa (g/L)

Berdasarkan hasil penelitian, pada kerapatan κ -karaginan 1 % dan 2 %, yield yang dihasilkan secara berurutan sebagai berikut: pada konsentrasi glukosa 92,06 g/L sebesar 26,45 %, 38,47 %, konsentrasi glukosa 100,49 g/L sebesar 41,28 %, 49,70 %, dan untuk konsentrasi glukosa 149,35 g/L sebesar 36,9 %, 45,53 %.

Dari gambar 4 terlihat bahwa yield etanol tertinggi diperoleh pada konsentrasi glukosa 100,49 g/L dengan kerapatan κ -karaginan 2 % yaitu 49,703 %. Nilai tersebut juga mendekati nilai yield teoritis. Yield etanol secara teoritis adalah 51,11 % (0,5111 gram etanol yang dihasilkan/gram glukosa terkonsumsi). Kenaikan yield etanol yang dihasilkan tidak selalu diiringi dengan bertambahnya konsentrasi glukosa.



Gambar 5. Produktivitas Etanol (g.L⁻¹.jam⁻¹) vs Konsentrasi Glukosa (g/L)

Produktivitas pada proses fermentasi dinyatakan sebagai gram produk/liter/jam. Dari hasil percobaan (gambar 5), pada konsentrasi glukosa 92,06 g/L, 100,49 g/L, dan 149,35 g/L produktivitas etanol yang dihasilkan, secara berurutan sebagai berikut: pada kerapatan κ -karaginan 1 % sebesar 1,925 g.L⁻¹.jam⁻¹, 4,174 g.L⁻¹.jam⁻¹, 4,724 g.L⁻¹.jam⁻¹, dan pada kerapatan κ -karaginan 2 % sebesar 4,524 g.L⁻¹.jam⁻¹, 4,654 g.L⁻¹.jam⁻¹, 8,505 g.L⁻¹.jam⁻¹. Produktivitas etanol dipengaruhi oleh aktivitas mikroorganismenya. Produktivitas etanol berbanding lurus dengan konsentrasi etanol karena produktivitas etanol merupakan perkalian antara konsentrasi etanol dengan *dilution rate*.

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian dan hasil analisa diperoleh bahwa : Konsentrasi glukosa dan kerapatan κ -karaginan berpengaruh terhadap

kadar, yield, dan produktivitas etanol yang dihasilkan. Hasil tertinggi proses fermentasi kontinyu dengan *dilution rate* 0,18 jam⁻¹ : konsentrasi etanol = 47,25 g/L (5,99 % v/v) dicapai pada glukosa 149,35 g/L dengan kerapatan κ -karaginan 2 %. Yield etanol = 49,70 % dicapai pada glukosa 100,49 g/L dengan kerapatan κ -karaginan 2 %. Produktivitas etanol = 8,505 g.L⁻¹.jam⁻¹ dicapai pada glukosa 149,35 g/L dengan kerapatan κ -karaginan 2 %.

Daftar Simbol

D = *Dilution rate*, jam⁻¹
F = laju alir, l/jam
V = volume bioreaktor, liter

Daftar Pustaka

- [1] Najafpour, D.Ghasem, (2007), "Biochemical Engineering and Biotechnology", Elsevier Scientific Publishing Company, Asterdam-Oxford, hal. 100-125
- [2] Paturau, J, M., (1982). "By Product of Cane Sugar Industry". Elsevier Scientific Publishing Company, Asterdam-Oxford, hal. 100-102
- [3] Rosa Putra Surya, dan Alfena C.,(2008)"Produksi Etanol Menggunakan Mutan *Zymomonas Mobilis* Yang Dimutasi Dengan Hydroxylamin", Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia.
- [4] Stanburry P.F., Whitaker A.,Stephen J.H., (2000), "Principles of Fermentation Technology", Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [5] Wada, Mitsuru, Jyoji Kato, and Ichiro Chibata., (1979). "New Immobilization of Microbial Cells Immobilized Growing Cells Using Carrageenan Gel and Their Properties". *Microbiology and Biotechnology*

PRODUKTIVITAS ETANOL PROSES FERMENTASI KONTINYU DENGAN ZYMOMONAS MOBILIS TEKNIK IMMOBILISASI SEL Ca- ALGINAT DAN K-KARAGINAN DI BIOREAKTOR PACKED-BED

Musfil AS, Tri Widjaja, Ali Altway
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111

Laila Nuraini A, Ita Fauziah N, Abdul Hakim M., Eko F., R Darmawan
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111

Abstrak

Teknik immobilisasi sel adalah pembatasan gerak fisik suatu ruang dengan preservasi aktivitas katalis. Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh perubahan parameter konsentrasi glukosa substrat, konsentrasi immobilisasi sel Ca-Alginat dan K-karaginan terhadap kinerja produksi etanol dengan teknik immobilisasi sel di bioreaktor packed-bed. Percobaan ini dilakukan dengan variabel konsentrasi glukosa substrat 10%v/v, 14%v/v, 18%v/v dan konsentrasi immobilisasi sel Ca-Alginat dan K-karaginan 2%w/v, 3%w/v. Percobaan dimulai dengan pembuatan starter, pre-treatment molases, pengembangan kultur, pembuatan production medium, serta immobilisasi sel Ca-Alginat dan K-karaginan dengan ukuran diameter 2mm. Setelah sel immobilisasi tersedia maka dilakukan fermentasi dengan mengalirkan molases menggunakan pompa peristaltik kondisi flow rate 0,06 L/jam, dilution rate pada 1,2/jam. Kemudian produk etanol dianalisis dengan metode Gas Chromatografi, konsentrasi glukosa sisa dilakukan dengan metode DNS dan analisa jumlah sel diuji dengan metode Counting Chamber. Hasil penelitian menunjukkan konsentrasi glukosa dan konsentrasi Ca-Alginat dan K-Karaginan berpengaruh terhadap konsentrasi, yield dan produktivitas etanol. Dari percobaan diperoleh hasil maksimum pada konsentrasi Ca-Alginat 2%; konsentrasi etanol 8,54%/67,38 g/L (konsentrasi substrat 18%), yield 33,76% (konsentrasi substrat 10%), produktivitas etanol 80,85 g/L.jam (konsentrasi substrat 18%) sedangkan pada konsentrasi K-karaginan 2% diperoleh konsentrasi etanol 7,63%/60,18 g/L (konsentrasi substrat 18%), yield 27,66% (konsentrasi substrat 18%), produktivitas etanol 88,51 g/L.jam (konsentrasi substrat 18%).

Kata kunci : Etanol, immobilisasi sel, bioreaktor packed-bed, Zymomonas mobilis

Abstract

Immobilized cells technique is physic movement cells at place with catalyst activity. The aim of this research to known the influence of glucose substrate concentration, Ca-Alginat and K-Carrageenan density in immobilized cells using packed-bed bioreactor about ethanol production. This experiment is performed with substrate glucose concentration 10%v/v, 14%v/v, 18%v/v and immobilized cells Ca-Alginat and K-Carrageenan concentration 2%w/v, 3%w/v. The experiment was started by making starter, molasses pre-treatment, culture growth, medium production and immobilized cells with ID of 2mm. Then, fermentation was performed in using packed-bed bioreactor by flowing molasses using peristaltic pump under condition of 0,06 L/hr, dilution rate of 1,2/h. Ethanol product was analyzed by Gas Chromatography method, total sugar reduction content using DNS method, and analyzing cell account using counting chamber methods. Based on the result of study we can conclude that glucose concentration and Ca-Alginat and K-Carrageenan concentration have an influence on concentration and ethanol productivity. The result showed the maximum result of immobilized cells in Ca-Alginat 2% ethanol concentration 8,54%/67,38g/L (glucose concentration 18%), yield 33,76% (substrate glucose concentration 10%), ethanol productivity 80,85g/L.hr (glucose concentration 18%) and immobilized

cells in K-Carrageenan 2% ethanol concentration 7,63%/60,18g/L (substrate glucose concentration 18%), yield 27,66% (glucose concentration 18%), ethanol productivity 88,51g/L.hr (substrate glucose concentration 18%).

Keyword : ethanol, immobilized cell, packed-bed bioreactor, *Zymomonas mobilis*

1. Pendahuluan

Pada beberapa tahun terakhir, kebutuhan manusia terhadap bahan bakar minyak semakin meningkat, sedangkan cadangan energi minyak bumi (fosil) setiap harinya semakin berkurang. Berdasarkan OPEC World Energy Model (OWEM) diketahui bahwa permintaan minyak dunia pada periode jangka menengah (2002-2010) diperkirakan mengalami pertumbuhan 1,8 persen per tahun. Peningkatan kebutuhan itu akan mencapai 12 juta barrel per hari (bph), atau dari 77 juta bph menjadi 89 juta bph dan pada periode berikutnya, yakni dari tahun 2010 hingga tahun 2020 permintaan akan naik menjadi 106 juta bph. (Departemen ESDM, 2004). Oleh karena itu perlu adanya pengembangan sumber energi lain sebagai alternatif yang murah dan dapat diperbaharui agar tidak ketergantungan bahan bakar fosil. Khususnya di Indonesia, pemerintah berharap ketergantungan bahan bakar fosil akan berkurang dari 52 % menjadi 20 % (Menteri ESDM RI, 2007), seperti diterbitkan Peraturan Presiden No: 5 Tahun 2006 tentang kebijakan Energi Nasional untuk mengembangkan sumber energi alternatif sebagai bahan bakar pengganti minyak. Selain itu, pemerintah serius untuk mengembangkan bahan bakar nabati dengan menerbitkan INPRES No. 1 tahun 2006 tanggal 25 Juni 2006 tentang penyediaan bahan bakar nabati (*Biofuel*) sebagai sumber bahan bakar (Martono dan Sasongko, 2007).

Etanol merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang sangat potensial untuk dikembangkan. Indonesia sebagai negara yang sebagian besar rakyatnya petani dan memiliki lahan yang relatif luas, sebenarnya mudah untuk menyediakan bahan baku pembuat etanol. Terutama bahan bio-etanol, seperti singkong, jagung, gandum, sagu, kentang, molases (tetes), nira, jerami padi, dan ampas tebu. Ketersediaan molases yang melimpah sebagai produk samping industri gula, mendorong pemikiran untuk membuat etanol dengan bahan baku molases.

Secara garis besar, proses produksi etanol dibedakan menjadi dua sistem, yaitu *batch* dan kontinyu. Diantara kedua sistem ini, sistem kontinyu merupakan sistem yang paling tepat digunakan, karena dapat memberikan hasil yang lebih tinggi dibandingkan dengan proses *batch*. Penggunaan kedua sistem ini juga dapat

dipadukan dengan *cell recycle* atau amobilisasi untuk mendapatkan hasil yang lebih baik.

2. Teori Dasar

Etanol atau etil-alkohol (C_2H_5OH) merupakan hidrokarbon berikatan tunggal yang mempunyai sifat tidak berwarna, tidak berasa tetapi memiliki bau yang khas, mudah menguap, mudah terbakar, *biodegradable*, serta memiliki toksisitas yang rendah. Menurut Najafpour dan Lim (2002), etanol memiliki sifat fisika antara lain titik didih ($73,32^\circ C$), titik kritis ($243,1^\circ C$) serta densitas ($789,3 g/L$ pada suhu $20^\circ C$). Etanol merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang sangat potensial untuk dikembangkan sebagai alternatif sumber energi bahan bakar fosil.

Proses fermentasi merupakan salah satu cara yang banyak dilakukan untuk mendapatkan etanol dalam dunia industri dengan memanfaatkan kemampuan mikroorganisme. Adapun mikroorganisme yang digunakan untuk memproduksi etanol dalam penelitian ini adalah bakteri *Zymomonas mobilis*, karena memiliki toleransi suhu yang tinggi, kemampuan untuk mencapai konversi yang lebih cepat, lebih tahan terhadap kadar ethanol yang tinggi yang dihasilkan pada proses fermentasi apabila dibandingkan *Saccaromices cerevisiae*.

Teknik immobilisasi sel dapat digambarkan sebagai pembatasan gerak fisik atau lokalisasi dari sel pada suatu wilayah ruang dengan preservasi aktivitas katalis yang diinginkan. Keunggulan Teknik immobilisasi sel yaitu dapat meningkatkan produktivitas volumetrik, meningkatkan konsentrasi produk dalam aliran keluaran, mampu menurunkan konsentrasi substrat dalam aliran keluaran, dan mencegah terjadinya *wash out* pada aliran keluar produk.

Untuk mempertahankan mikroorganisme supaya tetap berada di dalam fermentor dapat digunakan teknik membran dan *immobilized cell*. Namun dengan pertimbangan ekonomis maka pada penelitian ini dipilih menggunakan teknik *immobilized cell* dengan media yang digunakan Ca Alginat dan K-Karaginan.

3. Metodologi

3.1 Mikroorganisme dan langkah-langkah percobaan

Mikroorganisme yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Zymomonas mobilis* yang diperoleh dari Laboratorium Mikrobiologi Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Langkah-langkah percobaan yaitu pretreatment molases, pengembangan kultur, pembuatan starter, pembuatan sel immobilisasi kemudian dilakukan fermentasi.

3.2 Pembuatan sel immobilisasi

Pembuatan sel immobilisasi diawali dengan pembentukan bead dengan Ca-Alginat dan K-karaginan sebagai *supporting matrice*. Untuk Ca-Alginat 2% dan 3%. Sedangkan untuk K-Karaginan yaitu 1% dan 2%. Konsentrasi Ca-Alginat 2 % dibuat dengan mencampur 75 ml media nutrisi dengan 75 ml larutan Ca-Alginat 4%, sehingga konsentrasi larutan campuran menjadi 2 %. Setelah mengental, mencetak gel Ca-Alginat ke dalam larutan CaCl₂ 2% dengan menggunakan nozzle tetap dengan ukuran ID 2mm. Larutan tersebut akan mengeras dalam waktu 10-15 menit, kemudian dipotong-potong. Sel immobilisasi yang sudah terpotong-potong tersebut dicuci dengan 0,85 % NaCl untuk mengurangi kelebihan ion – ion Ca.

Untuk konsentrasi K-karaginan 1 % dibuat dengan Melarutkan 0,5 gram κ-Karaginan dalam 45 mL aquadest, kemudian memanaskannya pada suhu 70°C sampai mulai terbentuk gel (pemanasan selama 15 menit). Mendinginkan larutan κ-Karaginan hingga suhu 40°C. Mencampur 5 ml media nutrisi dengan 45 ml larutan κ-karaginan sehingga konsentrasi larutan campuran menjadi 1%, 50 mL larutan campuran tersebut dicetak dalam 1000 mL larutan KCl 1,5% + CaCl₂ 2%, hingga terbentuk *bead* yang diinginkan, *Bead* tersebut mengeras dalam waktu 15 menit. Untuk meningkatkan pertumbuhan sel, *bead* dimasukkan dalam production medium kemudian diinkubasi di dalam shaker inkubator selama 36 jam. *Bead* disimpan pada temperatur 4°C sampai sel digunakan. Untuk sel immobilisasi K-karaginan 2 % dibuat dengan cara yang sama seperti sel immobilisasi K-karaginan 1 % namun berat K-karaginan yang dilarutkan dalam aquadest sebesar 1 gram.

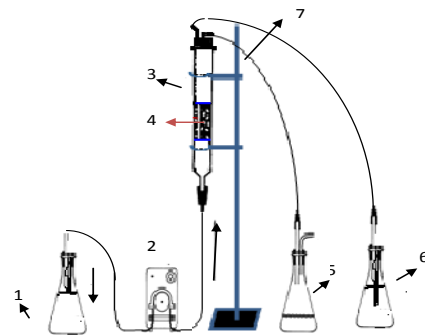
3.3 Penambahan nutrisi pada substrat

Molases yang sudah diencerkan sesuai variabel, dipanaskan pada suhu 80°C selama 20 menit untuk sterilisasi, selanjutnya didinginkan hingga mencapai suhu kamar. Kemudian sebagai sumber nutrisi ditambahkan glukosa 15 gram, (NH₄)₂SO₄ 18 gram, Na₂HPO₄ 10 gram, KH₂PO₄ 5 gram, MgSO₄.7H₂O 5 gram dan

Zymomonas mobilis ekstrak 1 gram + biakan dalam 1 L substrat disertai pengadukan agar campuran homogen.

3.4 Proses fermentasi

Proses fermentasi dimulai dengan memasukkan *bead* immobilisasi sel dalam tray fermentor sesuai dengan konsentrasi yang telah divariasikan. Memasukkan molases steril yang mengandung konsentrasi gula total sesuai variabel ke dalam fermentor (bioreaktor packed bed) dengan rate 0,06 L/jam, *dilution rate* pada 1,2 jam⁻¹. Mengambil hasil fermentasi (*brooth*) sebagai sampel setiap 15 menit sebanyak 17 kali.



Gambar 1. Peralatan Bioreaktor Kontinyu Packed Bed

Dengan keterangan :

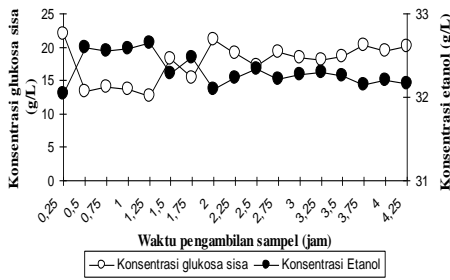
1. Molases
2. Pompa Peristaltik
3. Bioreaktor Packed Bed
4. Bead immobilisasi sel
5. Hasil fermentasi Ethanol (brooth)
6. Pembuangan gas CO₂
7. Statif

4. Hasil dan Pembahasan

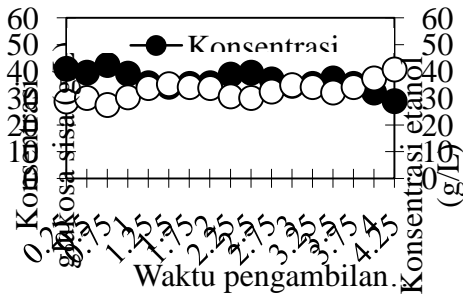
Percobaan fermentasi kontinyu dilakukan dengan bervariasi konsentrasi glukosa substrat dan konsentrasi Ca-Alginat dan K-karaginan. Berikut ini tabel 1 adalah data penelitian untuk fermentasi kontinyu.

Tabel 1 Data penelitian fermentasi secara kontinyu

Keterangan	Fermentasi Kontinyu
Bioreaktor	Packed bed
Volume reaktor	258 mL
Bead /carrier	Ca- Alginat dan K-Karaginan
Berat bead	120 g
Residence time	0,83 jam
Dilution rate	1,2 /jam



Gambar 2. Konsentrasi etanol dan konsentrasi glukosa sisa sebagai fungsi waktu pengambilan sampel pada konsentrasi glukosa dalam molases 10 % dengan bead Ca-Alginat



Gambar 3. Konsentrasi etanol dan konsentrasi glukosa sisa sebagai fungsi waktu pengambilan sampel pada konsentrasi glukosa dalam molases 14 % dengan bead K-Karaginan

Gambar 2 menunjukkan hubungan konsentrasi etanol, glukosa sisa pada bead Ca-Alginat dengan rate 0,06 L/jam, *dilution rate* pada 1,2 jam⁻¹, untuk pengambilan sampel yang dilakukan secara periodik setiap 15 menit. Sedangkan pada Gambar 3 menunjukkan hubungan konsentrasi etanol, glukosa sisa pada bead K-Karaginan. Pada gambar 2 dan gambar 3 terlihat semakin kecil konsentrasi glukosa sisa maka konsentrasi etanol semakin besar, serta konsentrasi glukosa sisa dan konsentrasi etanol yang mempunyai kecenderungan stabil, dimana kondisi ini mendekati *steady state*.

4.1 Pengaruh Konsentrasi Glukosa dan Konsentrasi Ca-Alginat serta K-karaginan terhadap Kadar Etanol yang dihasilkan

Pada Tabel 2 menunjukkan konsentrasi etanol rata-rata tertinggi pada konsentrasi glukosa dalam molases 10%, 14%, 18% dengan bead Ca-Alginat dan Tabel 3 untuk bead K-Karaginan. Secara keseluruhan terlihat bahwa untuk konsentrasi etanol rata-rata yang menggunakan bead immobilisasi Ca-Alginat

lebih besar dibandingkan menggunakan bead immobilisasi K-Karaginan.

Tabel 2 Konsentrasi etanol rata-rata tertinggi pada konsentrasi glukosa dalam molases 10%, 14%, 18% dengan bead Ca-Alginat

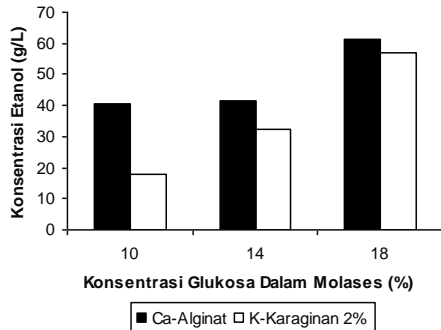
Variabel	Konsentrasi glukosa sisa rata-rata (g/L)	Konsentrasi etanol rata-rata (g/L)
Glukosa 10%, Ca-Alginat 2 %	20,18	40,78
Glukosa 14%, Ca-Alginat 2 %	19,78	41,43
Glukosa 18%, Ca-Alginat 3 %	19,99	61,34

Tabel 3 Konsentrasi etanol rata-rata tertinggi pada konsentrasi glukosa dalam molases 10%, 14%, dan 18% dengan bead K-Karaginan

Variabel	Konsentrasi glukosa sisa rata-rata (g/L)	Konsentrasi etanol rata-rata (g/L)
Glukosa 10%, K-Karaginan 2 %	23,668	17,683
Glukosa 14%, K-Karaginan 2 %	36,613	32,415
Glukosa 18%, K-Karaginan 2 %	37,341	56,998

Hasil percobaan fermentasi etanol, pada berbagai konsentrasi glukosa dan konsentrasi Ca-Alginat dan K-karaginan ditunjukkan pada gambar 4. Pada konsentrasi glukosa dalam molases 10%, 14%, konsentrasi etanol yang dihasilkan, secara berurutan sebagai berikut: pada konsentrasi Ca-Alginat 2% sebesar 40,78 g/L; 41,43 g/L; dan pada konsentrasi glukosa dalam molases 18 %, konsentrasi Ca-alginat 3 % sebesar 61,34 g/L ; pada pada konsentrasi glukosa dalam molases 10 %, 14 %, 18 %, konsentrasi K-karaginan 2% sebesar 17,683 g/L; 32,415 g/L; 56,998 g/L.

Konsentrasi etanol tertinggi dicapai pada konsentrasi gula dalam molases 18 % dengan konsentrasi Ca-Alginat 3 % dan K-karaginan 2 % yaitu sebesar 61,34 g/L dan 56.998 g/L.



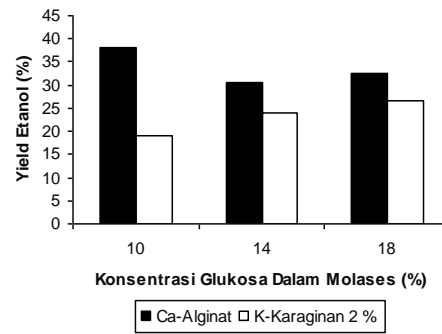
Gambar 4. Konsentrasi Etanol rata-rata (g/L) vs Konsentrasi Glukosa dalam molases (%)

Pada konsentrasi Ca-Alginat 2% dan 3 % dan konsentrasi K-karaginan 2 %, semakin tinggi konsentrasi glukosa maka semakin tinggi kadar etanol yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan pada konsentrasi glukosa yang lebih tinggi, tersedia lebih banyak substrat yang dapat dikonversi menjadi etanol sehingga produk yang dihasilkan juga lebih tinggi.

Pada konsentrasi glukosa yang sama, kadar etanol yang dihasilkan dipengaruhi oleh konsentrasi Ca-Alginat dan K-karaginan. Pada konsentrasi glukosa dalam molases 18 %, konsentrasi optimum untuk immobilisasi sel yang menggunakan *supporting matrice* Ca-Alginat sebesar 3 %, sedangkan menggunakan *supporting matrice* K-Karaginan sebesar 2 %.

4.2 Pengaruh Konsentrasi Glukosa dan Konsentrasi Ca-Alginat serta K-karaginan terhadap Yield Etanol

Yield adalah perbandingan banyaknya produk etanol yang dihasilkan terhadap glukosa yang terkonsumsi selama reaksi fermentasi. Pada gambar 5 menunjukkan hubungan Yield etanol rata-rata (%) vs konsentrasi glukosa dalam molases (%). Dari hasil percobaan didapatkan konsentrasi glukosa dalam molases 10%, 14% yield etanol rata-rata yang dihasilkan pada konsentrasi Ca-Alginat 2% secara berurutan sebagai berikut: sebesar 38,22%, 30,71%; dan untuk didapatkan konsentrasi glukosa dalam molases 18 % yield etanol rata-rata yang dihasilkan pada konsentrasi Ca-Alginat 3 % adalah 32,61 %, sedangkan pada konsentrasi glukosa dalam molases 10%, 14%, 18 %, konsentrasi K-karaginan 2% sebesar 19,029%; 24,127%; 26,729%.



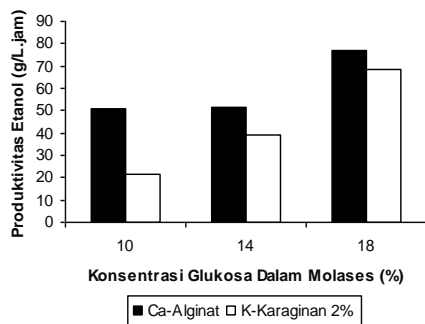
Gambar 5. Yield Etanol rata-rata (%) vs Konsentrasi Glukosa dalam molases (%)

Dari gambar 5 terlihat bahwa pada konsentrasi Ca-Alginat 2% yield etanol tertinggi dicapai pada konsentrasi substrat 10 % yaitu sebesar 38,22% sedangkan pada konsentrasi K-karaginan 2 % yield etanol tertinggi dicapai pada konsentrasi substrat 18 % yaitu sebesar 26,729 %. Kenaikan konsentrasi glukosa tidak selalu diiringi dengan bertambahnya yield etanol, untuk immobilisasi sel yang menggunakan Ca-Alginat semakin besar konsentrasi glukosa maka semakin kecil yield etanol sedangkan untuk immobilisasi sel yang menggunakan K-Karaginan semakin besar konsentrasi glukosa maka semakin besar pula yield etanol yang dihasilkan.

4.3 Pengaruh Konsentrasi Glukosa dan Konsentrasi Ca-Alginat serta K-karaginan terhadap Produktivitas Etanol

Produktivitas pada proses fermentasi dinyatakan sebagai gram produk/liter/jam. Dari hasil percobaan, pada konsentrasi glukosa dalam molases 10%, 14%, produktivitas etanol yang dihasilkan pada konsentrasi Ca-Alginat 2%, secara berurutan sebagai berikut: sebesar 52,03 g/L.jam; 66,3 g/L.jam, pada konsentrasi glukosa dalam molases 18%, produktivitas etanol yang dihasilkan pada konsentrasi Ca-Alginat 3 % sebesar 80,85 g/L.jam ; pada konsentrasi glukosa dalam molases 10 %, 14 %, 18%, konsentrasi K-karaginan 2% sebesar 21,22 g/L.jam; 38,898 g/L.jam; 68,397 g/L.jam. Produktivitas etanol berbanding lurus dengan konsentrasi etanol karena produktivitas etanol merupakan perkalian antara konsentrasi etanol dengan *dilution rate*.

Dari gambar 6 terlihat bahwa produktivitas etanol tertinggi dicapai pada konsentrasi glukosa dalam molases 18 %, konsentrasi Ca-Alginat 3% yaitu sebesar 80,85 g/L.jam sedangkan pada konsentrasi K-karaginan 2 % produktivitas etanol tertinggi dicapai pada konsentrasi glukosa dalam molases 18 % yaitu sebesar 68,397 g/L.jam.



Gambar 6. Produktivitas Etanol rata-rata (g/L.jam) vs Konsentrasi Glukosa dalam molases (%)

Dari hasil percobaan ditinjau konsentrasi, yield dan produktivitas etanol menggunakan immobilisasi sel dengan *supporting matrice* Na-Alginat lebih besar dari menggunakan immobilisasi sel dengan *supporting matrice* κ -Karaginan, hal ini mungkin disebabkan karena metode/ treatment pembuatan bead Ca-Alginat maupun K-Karaginan berbeda. Pada pembuatan bead Ca-Alginat tidak memerlukan pemanasan (yang diperlukan suhu kamar/ 30^o C), sedangkan pada pembuatan bead K-Karaginan memerlukan pemanasan sampai pada suhu 70^oC kemudian diturunkan 40^oC. Pada pemanasan suhu ini menyebabkan beberapa bakteri dimungkinkan mati sehingga jumlah bakteri berkurang, hal ini mengakibatkan konsentrasi etanol yang dihasilkan juga berkurang.

5. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian dan hasil analisa diperoleh bahwa konsentrasi glukosa dan konsentrasi Ca-Alginat serta K-karaginan berpengaruh terhadap konsentrasi etanol, yield etanol, dan produktivitas etanol yang dihasilkan. Konsentrasi, yield dan produktivitas etanol yang dihasilkan dengan immobilisasi sel menggunakan bead Ca-Alginat lebih besar dari immobilisasi sel menggunakan bead K-Karaginan. Dari hasil percobaan diperoleh hasil tertinggi pada konsentrasi Ca-Alginat 3%; konsentrasi etanol 67,38 g/L (8,54 %) (pada konsentrasi substrat 18%), yield 33,76% (pada konsentrasi substrat 10%), produktivitas etanol 88,51 g/L.jam (pada konsentrasi ubstrat 18%) sedangkan pada konsentrasi K-karaginan 2 % diperoleh konsentrasi etanol 60,18g/L (7,63%) (pada konsentrasi substrat 18%), yield 27,66% (pada konsentrasi substrat 18%), produktivitas etanol 72,22 g/L.jam (pada konsentrasi substrat 18%).

Rencana Penelitian Selanjutnya

Untuk penelitian selanjutnya akan dilakukan proses fermentasi yang lebih lama dengan bervariasi dilution rate dilanjutkan proses ekstraksi dengan amyl alkohol sebagai solvent supaya konsentrasi etanol yang dihasilkan lebih tinggi.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kami tujukan kepada

:
Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi
Departemen Pendidikan Nasional,
Sesuai Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah
Kompetitif Penelitian Sesuai Prioritas Nasional
Batch II 2009
Nomor : 342/SP2H/PP/DP2M/VI/2009,
TANGGAL 16 Juni 2009

Daftar Simbol

κ = Kappa
ID = diameter bead, mm
D = Dilution rate, /jam
F = laju alir, L/jam
M = konsentrasi etanol, g/L
V = volume bioreaktor , L

Daftar Pustaka

- [1] Grote, W. ,K.J Lee dan P.L Rogers, (1980), "Continuous Ethanol Production By Immobilized Sels of Zymomonas Mobilis", *Biotechnology Letters* vol 11, hal 481-486.
- [2] Margaritis,A., P.K. Bajpai dan J. Wallace (1981), "High Ethanol Productivities using Small Ca-Alginate Bead of Immobilized Sels of Zymomonas Mobilis", *Biotechnology Letters*, vol 3 no 11 hal 613 – 618.
- [3] Najafpour, D.Ghasem, (2007), "*Biochemical Engineering and Biotechnology*", Elsevier Scientific Publishing Company, Asterdam-Oxford, hal. 100-125
- [4] Paturau, J, M., (1982). "*By Product of Cane Sugar Industry*". Elsevier Scientific Publishing Company, Asterdam-Oxford, hal. 100-102
- [5] Stanburry P.F., dan Whitaker A., (1984), "*Principles of Fermentation Technology*",Pergamon Press Ltd., Inggris, hal. 102-106

LAMPIRAN PENELITIAN

PENELITI	W.Grote, dkk		Argyrios Margaritis, dkk		R. Darmawan			Hakim dan Eko		
Tahun	1980		1981		2009			2009		
Bahan Baku	Sugar Cane Juice		Glukosa		Molases			Molases		
Kadar Gula (%)	14		10		10	14	18	10	14	18
Mikroorganisme	<i>Z.mobilis</i>		<i>Z.mobilis</i>		<i>Z.mobilis</i>			<i>Z.mobilis</i>		
Proses	Fermentasi		Fermentasi		Fermentasi			Fermentasi		
Proses Kontinyu	Column Reaktor		Packed Bed		Packed Bed			Packed Bed		
Immobilisasi sel	Ca-Alginat	K-Karaginan	Ca-Alginat		Ca-Alginat			K-Karaginan		
	2%	2%	1.60%		2%	2%	3%	2%	2%	2%
Ukuran Bead (mm)	-	6 x 6 mm	1		2 x 2 mm			2		
Dilution Rate (jam ⁻¹)	0.85	0.8	2.4	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Kadar Etanol maksimal (%)	6.56	8.40	5.39	5.62	5.50	7.00	8.54	4.03	5.13	7.63
Kadar Etanol maksimal (g/L)	51.76	66.25	42.5	44.38	43.36	55.25	67.38	31.83	40.45	60.18
Produktivitas maksimal (g/L.jam ⁻¹)	44	53	102	71	52.03	66.3	80.85	38.19	48.54	72.22

Kinerja Amilase *Aspergillus niger* ITBCC L74 dalam Sakarifikasi Pati Ubi Kayu Menjadi Bioetanol

Ukan Sukandar, Achmad Ali Syamsuriputra, Lindawati, dan Yadi Trusmiyadi
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132, Telp : +62 22 250 0989, Fax : +62 22 250 1438
Email : usukandar@che.itb.ac.id

Abstrak

Bioetanol merupakan produk turunan ubi kayu yang sekarang sedang giat dikembangkan. Salah satu program riset bioetanol Kelompok Keahlian Perancangan dan Pengembangan Produk Teknik Kimia, FTI, ITB tahun 2008 adalah peningkatan produktifitas dan kinerja enzim α -amilase dan glukoamilase *Aspergillus niger* ITBCC L74 untuk proses sakarifikasi pati ubi kayu pada produksi bioethanol. Sehubungan dengan kondisi optimum proses sakarifikasi, penelitian tentang pengaruh pH, temperatur, konsentrasi Ca^{2+} , konsentrasi substrat, dan persentase volume enzim, telah dilakukan. Analisis kinerja kompleks amilase yang dilakukan meliputi analisis kinerja enzim α -amilase dengan metode iodin dan analisis kinerja enzim glukoamilase dengan metode Somogyi-Nelson. Variabel yang diteliti untuk menentukan kondisi optimum kinerja ekstrak amilase adalah pH (3,5 – 7,5), temperatur (25 – 80 °C), konsentrasi Ca^{2+} (25 – 200 ppm) konsentrasi substrat (0,5 – 20 %-b/v) dan persentase volume enzim (5 - 50%-v). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kinerja kompleks enzim amylase optimum berada pada pH 4,5, temperatur 60°C, konsentrasi Ca^{2+} 75 ppm, dan konsentrasi substrat 7%-b/v. Kinerja kompleks amilase makin baik seiring dengan peningkatan persentase volume enzim, namun peningkatan ini dibatasi oleh kandungan glukosa dalam enzim yang dapat menyebabkan inhibisi terhadap aktivitas enzim.

Kata kunci : amilase, glukoamilase, *Aspergillus niger*, sakarifikasi, pati

Abstract

Bioethanol is a derivative product from cassava that is thoroughly developed nowadays. One of the bioethanol research program of the Chemical Engineering Product Design and Development Research Group, Faculty of Industrial Technology, Institut Teknologi Bandung in the year of 2008 is to increase productivity and the performance of α -amylase and glucoamylase from *Aspergillus niger* ITB CC L74 for saccharification of cassava starch in bioethanol production. In conjunction with the optimum condition of saccharification process, research on the effect of pH, temperature, Ca^{2+} concentration, substrate concentration, and enzyme volume percentage have been carried out. The performance of α -amylase was determined by the iodine method while the performance of glucoamylase was done by the Somogyi-Nelson method. Research variable to determine the optimum performance condition of amylase axtract were pH (3.5 – 7.5), temperature (25 – 80°C), Ca^{2+} concentration (25 – 200 ppm), substrate concentration (0.5 – 20 %-w/v), and enzyme volume percentage (5 – 50 %-v). The results of this research showed that the optimum performance of amylase complex were pH 4.5, temperature 60°C, Ca^{2+} concentration 75 ppm, and substrate concentration 7%-w/v. The workrate of amylase complex was increase with the increase in the amount of enzyme percentage, but the increase was limited by the amount of glucose that could inhibit enzyme activity.

Keyword : amylase, glucoamylase, *Aspergillus niger*, saccharification, starch

1. Pendahuluan

Kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi telah berhasil mengungkapkan betapa penting dan potensialnya bahan-bahan yang mengandung pati sebagai bahan baku untuk

suatu industri fermentasi etanol. Pati, suatu polisakarida yang dibentuk oleh monomer-monomer glukosa, banyak terdapat di alam dalam bentuk cadangan bahan makanan dari tumbuh-tumbuhan. Yang termasuk kelompok

bahan baku yang mengandung pati antara lain adalah padi-padian dan umbi-umbian. Sebagai bahan baku untuk pembuatan etanol, jenis padi-padian yang banyak digunakan di Negara-negara Asia yaitu beras, sedang di Amerika Serikat umumnya jagung. Umbi-umbian seperti kentang merupakan salah satu jenis bahan baku untuk industri fermentasi etanol yang biasa digunakan di kebanyakan Negara-negara Eropa.

Ubi kayu merupakan salah satu jenis tanaman yang umbinya banyak mengandung pati. Jenis tanaman ini banyak dibudidayakan masyarakat Indonesia baik dalam skala kecil maupun besar. Ketersediaan ubi kayu cukup banyak, tetapi nilai jualnya rendah. Oleh karena itu, konversi ubi kayu menjadi produk lain yang bernilai jual lebih baik merupakan hal yang sangat penting untuk diperhatikan.

Bioetanol merupakan produk turunan ubi kayu yang sekarang sedang giat dikembangkan di Indonesia. Rute utama pembuatan bioetanol dari bahan baku yang mengandung gula adalah fermentasi. Oleh karena pati ubi kayu tidak dapat difermentasi secara langsung oleh ragi yang umum digunakan pada proses fermentasi etanol, tahapan proses konversi pati menjadi gula yang dapat difermentasi oleh ragi perlu dilakukan terlebih dahulu.

Sebagai pelarut, alkohol beratom karbon dua ini banyak digunakan di industri-industri farmasi, kosmetik, zat warna, dan resin. Etanol juga merupakan senyawa kimia antara yang sangat bermanfaat untuk pembuatan produk-produk industri kimia seperti etilen, asetaldehid, butadien, aseton, bahkan polistiren dan polietilen serta poli vinil klorida. Selain itu, bioetanol juga dapat digunakan sebagai pengganti bahan bakar (Balat, dkk., 2008).

Proses konversi pati menjadi glukosa sebagai senyawa antara pembuatan bioetanol merupakan proses yang sangat penting sehingga penelitian kinerja amilase dari *Aspergillus niger* ITB CC L74 dalam sakarifikasi pati ubi kayu merupakan penelitian yang menarik untuk dilakukan. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mencari kondisi proses yang dapat menghasilkan perolehan glukosa yang paling tinggi. Variabel proses yang diamati adalah temperatur, pH, penambahan ion Ca^{2+} , konsentrasi substrat, dan konsentrasi enzim.

2. Teori Dasar

Pati

Pati merupakan polisakarida yang banyak ditemukan pada tanaman. Senyawa ini disimpan dalam bentuk granula dengan ukuran dan karakteristik yang spesifik untuk setiap spesies tanaman (van der Maarel, dkk., 2002). Beberapa

contoh tanaman yang memiliki kandungan pati dengan konsentrasi tinggi adalah jagung, gandum, beras, kentang, ubi jalar dan ubi kayu.

Pati merupakan polimer yang tersusun dari unit satuan α -D-glukosa yang dihubungkan oleh ikatan α -1,4 glikosidik dan ikatan α -1,6 glikosidik pada percabangan rantainya. Secara alami, pati merupakan campuran dari amilosa dan amilopektin yang kedua-duanya merupakan suatu polimer dari α -D-glukosa. (Kunamneni, dkk., 2005; van der Maarel, 2002).

Amilosa merupakan suatu polimer rantai tunggal tidak bercabang, terbentuk dari 500-20.000 monomer α -D-glukosa yang dihubungkan oleh ikatan α -1,4 glikosidik (Myers, dkk., 2000). Amilopektin merupakan suatu polimer rantai bercabang, terbentuk dari 100.000 monomer glukosa yang dihubungkan oleh ikatan α -1,4 glikosidik pada rantai utama dan α -1,6 glikosidik pada percabangannya (Kunamneni, dkk., 2005; Myers, dkk., 2000).

Amilase

Berdasarkan kemampuan hidrolitiknya, enzim amilase dikelompokkan menjadi dua kelompok besar yaitu α -amilase yang mampu menghidrolisis ikatan α -1,4-glikosidik dan glucoamilase yang mampu menghidrolisis ikatan α -1,6-glikosidik. Berdasarkan letak pemotongan ikatan, enzim amilase dikelompokkan menjadi tiga yaitu *exosplitting*, *endosplitting*, dan *debranching* (Pandey, dkk., 2000; Moo Young, 1985).

α -amilase

Enzim α -amilase (*endo- α -1,4-glucan glucanohydrolase*, EC. 3.2.1.1) merupakan enzim amilase *endosplitting* yang memutuskan ikatan glikosidik pada bagian dalam rantai pati secara acak. Enzim α -amilase hanya spesifik untuk memutuskan atau menghidrolisis ikatan α -1,4-glikosidik tetapi mampu melewati titik percabangan (ikatan α -1,6-glikosidik) untuk memutuskan ikatan ikatan α -1,4-glikosidik disebaliknya sehingga menghasilkan isomaltase. Hasil hidrolisis pati dan glikogen oleh α -amilase adalah oligosakarida (maltodekstrin), maltosa, dan sejumlah kecil glukosa yang mempunyai konfigurasi gula α , seperti substrat awal (Sivaramakrishnan, dkk., 2006; Kunamneni, dkk., 2005).

Amiloglukosidase

Amiloglukosidase (*exo- α -1,4-glucan glucanohydrolase*, EC. 3.2.1.3) merupakan enzim amilase *exosplitting*. Amiloglukosidase yang lebih dikenal dengan glucoamilase mampu memutuskan ikatan α -1,4-glikosidik maupun α -1,6-glikosidik (Sivaramakrishnan, dkk., 2006; Kunamneni, dkk., 2005). Substrat enzim

glukoamilase dapat berupa amilosa, amilopektin, glikogen, dekstrin dan maltosa. Hasil hidrolisis pati oleh amiloglukosidase adalah α -glukosa.

Faktor-faktor yang mempengaruhi kinerja enzim amilase

Aktivitas atau kinerja enzim dipengaruhi oleh banyak faktor. Terdapat lima faktor utama yang mempengaruhi aktivitas enzim yaitu; pH, temperatur, konsentrasi enzim, konsentrasi substrat, dan konsentrasi kofaktor.

pH

Enzim umumnya aktif pada rentang pH yang sempit. Karena enzim merupakan protein, perubahan pH dapat mempengaruhi gugus-gugus amino dan karboksilat dari protein enzim. Perubahan pH dapat mengakibatkan terjadinya perubahan bentuk ionik dari sisi aktif enzim. Di luar pH optimumnya, enzim memperlihatkan aktivitas katalitik yang rendah atau kehilangan aktivitas katalitiknya (Sukandar, 2002).

Temperatur

Pada suatu reaksi enzimatik, temperatur mempengaruhi kestabilan enzim. Kenaikan temperatur sampai sedikit di atas temperatur optimumnya dapat menyebabkan penurunan aktivitas enzim, sedangkan pada temperatur jauh di atas temperatur optimumnya enzim akan mengalami denaturasi hingga enzim kehilangan aktivitas katalitiknya (Shuler dan Kargi, 2002).

Konsentrasi enzim

Pada konsentrasi substrat tetap, dalam batas tertentu, laju suatu reaksi enzimatik meningkat sebanding dengan meningkatnya konsentrasi enzim (Sukandar, 2002). Hal ini berarti makin banyak enzim, sampai batas tertentu, makin banyak substrat yang terkonversi karena makin tinggi aktivitas enzim.

Konsentrasi substrat

Konsentrasi substrat dapat mempengaruhi laju produksi dan aktivitas katalitik enzim. Laju pembentukan produk meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi substrat hingga dicapai laju reaksi maksimum untuk kemudian turun kembali mulai harga konsentrasi substrat tertentu. (Bailey dan Ollis, 1986)

Penambahan kation

Jenis enzim yang memerlukan kofaktor berupa ion logam disebut metaloenzim. Di dalam beberapa metaloenzim, komponen logamnya itu sendiri ada yang telah memiliki aktivitas katalitik. Aktivitas enzim akan memperoleh peningkatan sangat besar setelah bergabung dengan kofaktor logamnya. Sebagai contoh,

enzim amilase dan protease akan memiliki stabilitas dan kemampuan katalisis lebih tinggi apabila terdapat ion kalsium (Sukandar, 2002).

3. Metodologi

Langkah-langkah percobaan yang dilakukan adalah : produksi kompleks enzim amilase, ekstraksi kompleks enzim amilase, dan analisis kinerja kompleks enzim amilase.

Peralatan

Fermentor produksi yang digunakan adalah labu Erlenmeyer 2L yang dilengkapi dengan sistem aerasi dan diletakkan di dalam *water bath* untuk menjaga temperatur fermentasi.

Peralatan yang digunakan pada uji kinerja enzim amilase adalah tabung reaksi, pipet, *water bath*, dan spektrofotometer (Gambar 1).



Gambar 1 Spektrofotometer

Bahan

Bahan yang digunakan dalam percobaan meliputi *stillage* singkong, pati terlarut, dan reagen uji. *Stillage* singkong yang digunakan sebagai bahan baku untuk produksi enzim merupakan limbah produksi etanol dari singkong. Pati terlarut digunakan sebagai substrat pada reaksi uji kinerja kompleks enzim, sementara reagen uji yang digunakan adalah iodine untuk uji pati dan Somogyi-Nelson sebagai reagen uji penentuan glukosa.

Analisis

Analisis yang dilakukan dalam percobaan meliputi analisis kinerja enzim α -amilase, dan analisis kinerja enzim glukoamilase.

Analisis kinerja α -amilase dilakukan dengan menentukan kadar pati yang tersisa setelah reaksi konversi pati menjadi dekstrin yang dikatalisis enzim α -amilase berlangsung. Penentuan kadar pati dilaksanakan dengan menggunakan metode iodine.

Analisis kinerja enzim glukoamilase dilakukan dengan menentukan kadar glukosa yang terbentuk setelah konversi dekstrin menjadi glukosa oleh enzim glukoamilase berlangsung. Penentuan kadar glukosa dilaksanakan dengan menggunakan metode Somogyi-Nelson.

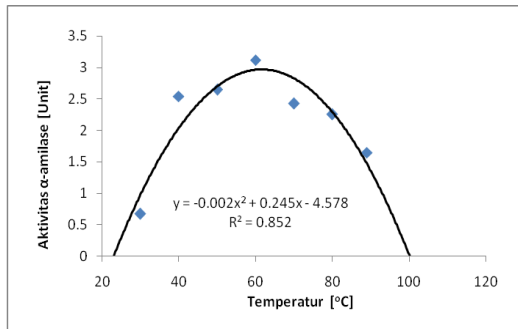
Variasi percobaan

Variasi percobaan meliputi ; temperatur operasi (25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 62,5°C, 70°C, 80°C, 89°C), pH operasi (3,15, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5), konsentrasi Ca²⁺ (0 ppm, 12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm, 175 ppm, 200 ppm), konsentrasi substrat (1% b/v, 3% b/v, 5% b/v, 6% b/v, 7% b/v, 8% b/v), dan persentase volume ekstrak enzim (5%, 10%, 20%, 30%, 50%).

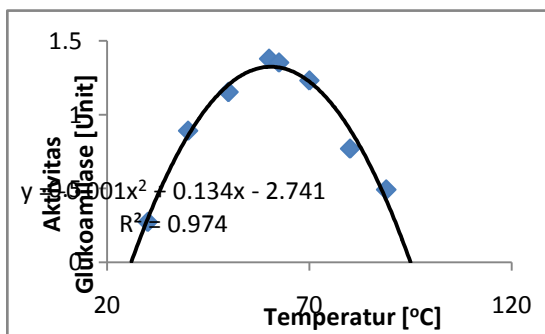
4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh temperatur terhadap kinerja kompleks enzim amilase

Gambar 2 dan Gambar 3 memperlihatkan bahwa kenaikan temperatur sampai titik tertentu meningkatkan kinerja enzim. Temperatur saat aktivitas enzim maksimum disebut temperatur optimum kinerja enzim. Hasil penelitian menunjukkan bahwa temperatur optimum α-amilase dan temperatur optimum glukoamilase adalah 60°C. Hasil regresi persamaan kuadrat menunjukkan temperatur optimum enzim α-amilase adalah 61,3°C sementara temperatur optimum enzim glukoamilase adalah 61,1°C.



Gambar 2 Pengaruh temperatur terhadap aktivitas enzim α-amilase



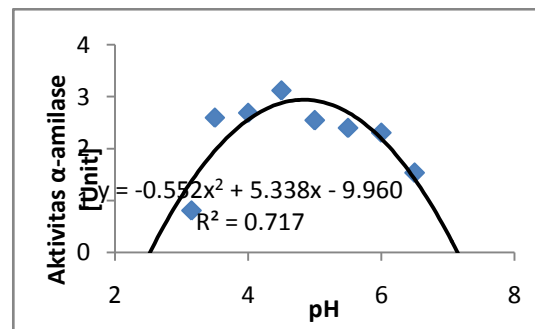
Gambar 3 Pengaruh temperatur terhadap aktivitas enzim glukoamilase

Mula-mula kenaikan temperatur dapat mempercepat laju reaksi. Pada temperatur optimum, kinerja enzim maksimum, untuk kemudian menurun setelah melampaui temperatur optimum kerja enzim. Penurunan kinerja enzim ini disebabkan oleh penurunan aktivitas katalitik enzim. Temperatur pada saat aktivitas enzim mulai menurun kembali merupakan temperatur saat protein enzim mulai terdenaturasi. Berdasarkan hasil regresi pangkat dua diperoleh temperatur denaturasi untuk α-amilase dan glukoamilase dari *A. niger* ITB CC L74 berturut-turut adalah 100 °C dan 96 °C.

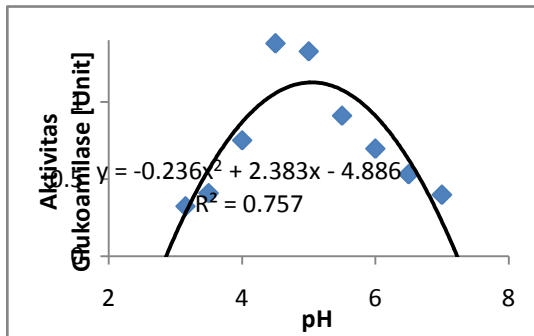
Temperatur optimum kerja enzim amilase *A. niger* ITB CC L74 sama dengan temperatur optimum amilase dari *A. niger* hasil penelitian Ommemu (2005), kecuali puncak kurva untuk enzim amilase *A. niger* ITB CC L74 lebih landai daripada puncak kurva untuk amilase hasil penelitian Ommemu. Hal ini menunjukkan bahwa kompleks enzim amilase *A. niger* ITB CC L74 relatif stabil pada temperatur tinggi.

Pengaruh pH terhadap kinerja kompleks enzim amilase

Nilai pH yang menunjukkan kinerja enzim mencapai maksimum disebut pH optimum. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH optimum untuk enzim α-amilase dan glukoamilase dari *A. niger* adalah sama yaitu 4,5. Hasil regresi persamaan kuadrat menunjukkan pH optimum α-amilase dan glukoamilase adalah 5. Nilai pH tersebut berada dalam rentang pH enzim amilolitik fungi berdasarkan Caballero (2003) yaitu pada pH 4-5.



Gambar 4 Pengaruh pH terhadap aktivitas enzim α-amilase



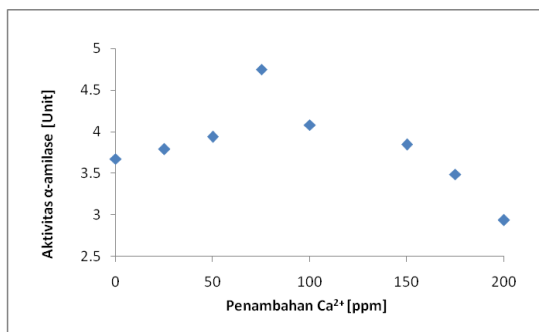
Gambar 5 Pengaruh pH terhadap aktivitas enzim glucoamilase

Dari Gambar 4 dan Gambar 5 dapat dibandingkan bahwa kurva aktivitas terhadap pH untuk α -amilase dan glucoamilase, terlihat bahwa kurva aktivitas glucoamilase lebih curam daripada kurva aktivitas α -amilase. Hal ini menunjukkan bahwa enzim α -amilase relatif lebih stabil terhadap perubahan pH dibandingkan dengan enzim glucoamilase. Enzim α -amilase cukup stabil pada pH 3,5 – 6 sedangkan enzim glucoamilase stabil pada rentang pH lebih sempit yaitu 4,5 – 5.

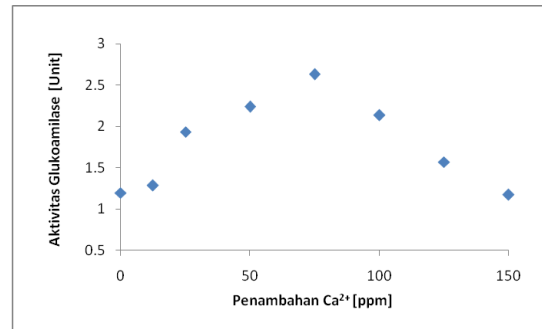
Di luar nilai pH optimumnya, kinerja kompleks enzim rendah. Perubahan pH mengakibatkan terjadinya perubahan bentuk ionik dari sisi aktif enzim dan perubahan struktur tiga dimensi enzim sehingga aktivitas enzim mengalami penurunan yang drastis.

Pengaruh penambahan ion Ca^{2+} terhadap kinerja kompleks enzim amilase

Gambar 6 dan Gambar 7 menunjukkan bahwa penambahan ion Ca^{2+} dapat meningkatkan aktivitas enzim. Aktivitas maksimum α -amilase dan glucoamilase diperoleh saat penambahan ion Ca^{2+} 75 ppm. Penambahan ion kalsium pada titik optimum ini dapat meningkatkan stabilitas enzim terhadap perubahan temperatur dan pH.



Gambar 6 Pengaruh penambahan Ca^{2+} terhadap aktivitas enzim α -amilase



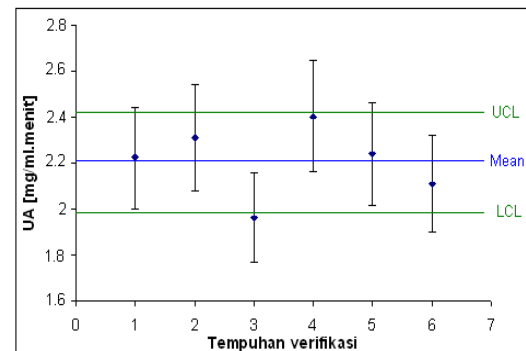
Gambar 7 Pengaruh penambahan ion Ca^{2+} terhadap aktivitas enzim glucoamilase

Stabilitas dan aktivitas enzim α -amilase diketahui dipengaruhi oleh kofaktor ion kalsium (Moo Young, 1985).

Penambahan ion Ca^{2+} diatas 75 ppm (0,75 M) dapat mengakibatkan penurunan aktivitas enzim yang cukup drastis. Peristiwa secara molekuler yang menyebabkan hal ini belum diketahui secara pasti. Hal tersebut diduga disebabkan oleh konsentrasi ion Ca^{2+} yang terlalu tinggi mendorong Ca^{2+} untuk berinteraksi dengan enzim di luar sisi aktifnya yaitu bagian apoenzim, sehingga dapat terjadi presipitasi enzim (Leveque, dkk., 2000). Perolehan (konversi) glukosa selama 10 menit proses hidrolisis pada kondisi temperatur, pH, dan penambahan ion Ca^{2+} ini mencapai 11 – 24%.

Verifikasi kondisi optimum kinerja kompleks enzim amilase

Analisis aktivitas enzim diverifikasi (dianalisis ulang) pada kondisi optimum kinerja enzim α -amilase dan glucoamilase. Verifikasi aktivitas enzim ditinjau dari glukosa sebagai produk akhir yang dihasilkan dengan metode Somogyi-Nelson. Kondisi optimum yang diperoleh adalah; temperatur 60°C, pH 4,5, dan penambahan Ca^{2+} 75 ppm. Hasil analisis ulang sebanyak enam kali ditampilkan pada Gambar 8



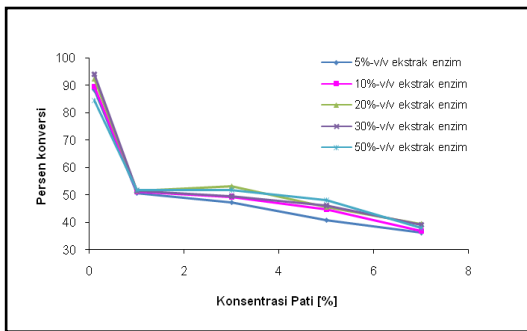
Gambar 8 Verifikasi kinerja kompleks enzim amilase pada kondisi optimum

Rata-rata unit aktivitas enzim dan perolehan glukosa pada kondisi optimum dengan

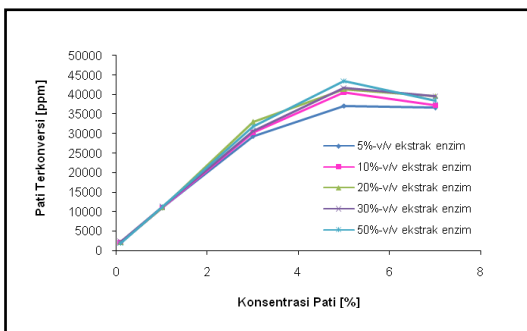
volume kerja 2 ml dan substrat pati 1% adalah 2,08 unit aktivitas enzim glukoamilase dan 20,08%. Dengan menggunakan toleransi (*error*) 10% terhadap nilai unit aktivitas yang didapatkan terlihat ada satu tempuhan analisis yang hasilnya berada di luar rentang toleransi 10%. Selisih hasil tempuhan ketiga mencapai 11,17%. Mengingat bahwa analisis aktivitas enzim merupakan analisis berorde mikron maka data tempuhan ketiga masih dapat ditolerir dan hasil analisis dapat dikatakan stabil dan benar (*valid*).

Pengaruh konsentrasi substrat dan persen volume enzim terhadap kinerja enzim amilase

Persentase pati yang terkonversi menunjukkan efisiensi reaksi. Gambar 9 menunjukkan bahwa persen konversi pati mengalami penurunan seiring dengan kenaikan konsentrasi pati sebagai substrat. Pada jumlah enzim yang sama, kenaikan konsentrasi substrat menyebabkan penurunan persen konversi karena jumlah enzim tidak cukup untuk mengkonversi pati. Pada konsentrasi yang rendah, efisiensi konversi pati sangat tinggi. Namun demikian, perlu diingat bahwa efisiensi yang tinggi pada konsentrasi substrat yang rendah hanya mengkonversi pati dalam jumlah yang kecil. Sebaliknya, pada konsentrasi pati yang tinggi, meski efisiensi konversinya rendah, jumlah pati yang terkonversinya bisa saja lebih banyak.



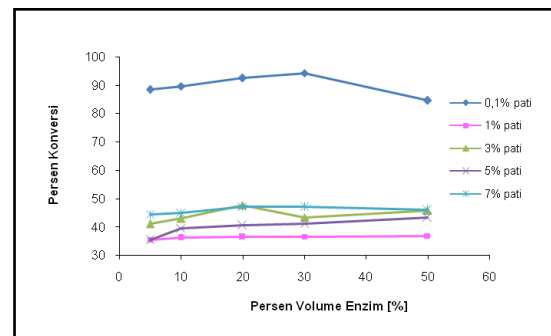
Gambar 9 Pengaruh konsentrasi pati terhadap persen konversi pati



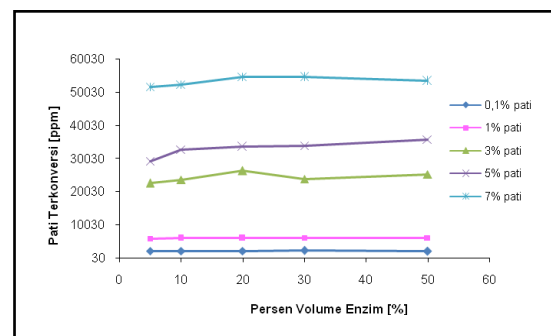
Gambar 10 Pengaruh konsentrasi pati terhadap persen konversi pati

Banyaknya pati yang terkonversi menunjukkan produktivitas reaksi. Gambar 10 menunjukkan banyaknya pati yang terkonversi mengalami kenaikan seiring dengan kenaikan konsentrasi pati. Kenaikan ini disebabkan oleh kemungkinan kontak antara pati dengan enzim yang makin besar seiring dengan kenaikan konsentrasi pati. Setelah melalui titik optimum, jumlah pati yang terkonversi menurun kembali karena mungkin terjadi inhibisi substrat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi pati optimum adalah 5%.

Gambar 11 dan Gambar 12 memperlihatkan kecenderungan persen konversi pati yang meningkat seiring dengan peningkatan persen volume enzim. Bentuk grafik yang landai menunjukkan bahwa peningkatan yang terjadi sangat kecil. Kenaikan persen konversi pati tidak sebanding dengan kenaikan persen volume enzim. Hal ini diduga disebabkan oleh daya katalitik enzim yang sangat tinggi sehingga persen volume enzim yang kecil telah dapat mengkonversi pati dalam jumlah yang banyak.



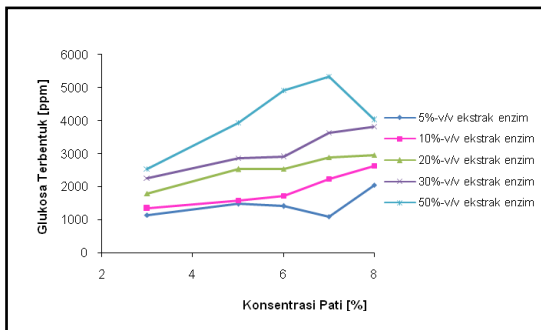
Gambar 11 Pengaruh persen volume enzim terhadap persen konversi pati



Gambar 12 Pengaruh persen volume enzim terhadap jumlah pati terkonversi

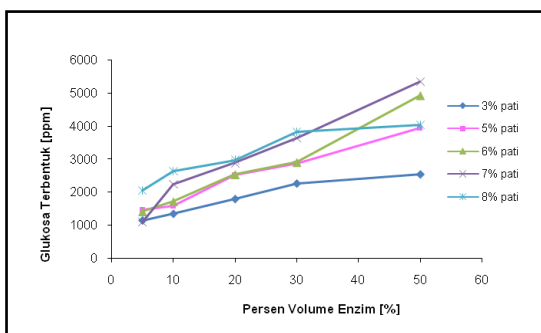
Gambar 13 menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi pati dapat meningkatkan jumlah glukosa yang terbentuk pada konsentrasi enzim yang sama. Kenaikan ini disebabkan oleh

kemungkinan kontak antara pati dengan enzim yang semakin besar seiring dengan kenaikan konsentrasi pati.



Gambar 13 Pengaruh konsentrasi pati terhadap jumlah glukosa terbentuk

Pada 50%-v/v ekstrak enzim dapat dilihat bahwa jumlah glukosa yang terbentuk mengalami penurunan pada konsentrasi pati 7%. Hal ini disebabkan oleh konsentrasi dekstrin sebagai substrat optimum bagi enzim glucoamilase. Pada konsentrasi pati 5%, yang merupakan konsentrasi optimum bagi enzim α -amilase, jumlah dekstrin yang terbentuk paling banyak. Karena itu, pada konsentrasi pati 5%, diduga jumlah dekstrin yang ada menyebabkan terjadinya inhibisi substrat pada enzim glucoamilase sehingga pembentukan glukosa terhambat. Pada konsentrasi pati 7%, pembentukan dekstrin menurun akibat adanya inhibisi pati pada α -amilase sehingga jumlah dekstrin yang terbentuk menurun dan menghasilkan konsentrasi optimum bagi enzim glucoamilase sehingga jumlah glukosa yang dihasilkan maksimum. Pada konsentrasi 8%, inhibisi pati terhadap enzim α -amilase semakin kuat sehingga jumlah dekstrin yang dihasilkan semakin menurun dan menghasilkan konsentrasi substrat yang terlalu rendah bagi enzim glucoamilase sehingga pembentukan glukosa kembali menurun.



Gambar 14 Pengaruh persen volume enzim terhadap jumlah glukosa terbentuk

Gambar 14 memperlihatkan bahwa kenaikan persen volume ekstrak enzim dapat mengakibatkan kenaikan jumlah glukosa yang terkonversi. Kenaikan ini disebabkan oleh adanya kemungkinan kontak antara pati dengan enzim yang semakin besar seiring dengan kenaikan konsentrasi pati. Kenyataan ini sesuai dengan ketentuan umum yang menyatakan bahwa peningkatan kecepatan suatu reaksi enzimatis sebanding dengan peningkatan konsentrasi enzim yang mengkatalisis reaksi tersebut (Sukandar, 2002).

5. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian yang telah dilakukan adalah :

- Ekstrak enzim amilase dari *A. niger* ITB CC L74 mengandung enzim α -amilase dan glucoamilase.
- Proses hidrolisis pati menjadi glukosa oleh ekstrak enzim amilase dari *Aspergillus niger* ITB CC L74 berlangsung optimum pada temperatur 60 °C, pH 4,5, dan penambahan ion kalsium (Ca^{2+}) 75 ppm.
- Peningkatan konsentrasi pati dapat meningkatkan jumlah pati yang terkonversi sampai konsentrasi pati mencapai konsentrasi optimum yaitu 5%.
- Peningkatan persen volume enzim, walau tidak signifikan, dapat meningkatkan jumlah glukosa yang terbentuk.
- Perolehan glukosa maksimum dihasilkan oleh reaksi hidrolisis pada temperatur 60 °C, pH 4,5, penambahan ion kalsium (Ca^{2+}) 75 ppm, konsentrasi pati 7%, dan persen volume enzim 50%.

Daftar Pustaka

- Bailey, J. E. and D.F. Ollis (1986), "Biochemical Engineering Fundamental", 2nd Ed. McGraw-Hill Book Co., New York.
- Balat, M., Balat, H. and C. Oz (2008), Progress in bioethanol processing, *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**, 551 – 573.
- Caballero, B. (2003), "Encyclopedia of Food Science and Nutrition", Vol. 4, 2nd Ed., Academic Press, Inc., London.
- Kunamneni, A., K. Permaul and S. Singh (2005), Amylase production in solid state fermentation by the thermophilic fungus *Thermomyces lanuginosus*, *J. Biosci. Bioeng.*, **100** (2), 168 – 171.
- Leveque, E., Hanecek, S., Haye, B. and A. Belarbi (2000), *Enzyme Microb. Technol.*, **26**, 3 – 14.
- Moo Young; M. (1985), "The Practice of Biotechnology: Specialty Products and Service Activities", in *Comprehensive*

- Biotechnology*, 1st Ed., Vol. 4, Pergamon Press Ltd., Great Britain, 330 – 336.
7. Myers, A.M., Morell, M.K., James, M.G. and S.G. Ball (2000), Recent progress towards understanding biosynthesis of the amylopectin crystal, *Plant Physiol.*, **122**, 989 – 997.
 8. Ommemu, A. M.; Akpan, I.; Bankole, M. O.; and O.D. Teniola (2005), Hydrolysis of Raw Tuber Starches by Amylase of *Aspergillus niger* AM07 Isolated from The Soil, *African J. Biotechnol.*, **4** (1): 19 – 25.
 9. Pandey, A., Nigam, P., Soccol, C.R., Soccol, V.T., Singh, D. and R. Mogan (2000), Advances in microbial amylases, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **31**, 135 – 152.
 10. Shuler, M.L. and F. Kargi (2002), “*Bioprocess Engineering*”, 2nd Ed. Prentice Hall International, New Jersey, 60 – 78.
 11. Sivaramakrishnan, S., Gangadaran, D., Nampoothiri, K.M., Soccol, C.R. and A. Pandey (2006), α -Amylase from microbial sources – An overview on recent developments, *Food Technol. Biotechnol.*, **44** (2), 173 – 184.
 12. Sukadar, U. (2002), “*Proses Metabolisme*”, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung, 77 – 108.
 13. van der Maarel, Marc J.E.C., van der Veen, B., Joost, Uitdehaag, Joost C.M., Leemhuis, H. and L. Dijkhuizen (2002), Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family, *J. Biotechnol.*, **94**, 137 – 155.

Produksi Lakase Menggunakan Fermentasi Padat (*Solid State Fermentation*) dari Limbah Hasil Pertanian

Hendro Risdianto¹, Elis Sofianti¹, Sri Harjati Suhardi², Tjandra Setiadi¹

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Gedung Labtek X, Jl. Ganesa 10 Bandung 40132

²Pusat Ilmu Hayati, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesa 10 Bandung 40132

Abstrak

Lakase merupakan enzim ligninolitik yang dapat mendegradasi lignin. Kemampuan ini dapat digunakan untuk proses pengolahan awal bahan lignoselulosa pada pembuatan bioetanol. Produksi lakase dilakukan dalam labu refluks dengan modus batch menggunakan fermentasi padat (*solid state fermentation*) dari jamur pelapuk putih dan berbagai substrat padat. Jamur pelapuk putih yang digunakan adalah *Marasmius sp.*, *Trametes hirsuta*, *Trametes versicolor*, dan *Phanerochaete cryosporium* dengan substrat padat tandan kosong kelapa sawit, jerami, tongkol jagung dan sekam padi. Penelitian ini dilakukan untuk menentukan strain jamur pelapuk putih dan substrat padat yang menghasilkan aktivitas lakase maksimum. Setiap kombinasi pasangan jamur pelapuk putih dan substrat padat diamati aktivitas lakasanya setiap hari sampai diketahui aktivitas maksimum enzim. Hasil penelitian menunjukkan *Marasmius sp* menghasilkan aktivitas lakase tertinggi dibandingkan jamur lainnya bahwa pada penggunaan semua substrat padat. *Marasmius sp* dan jerami menghasilkan lakase dengan aktivitas tertinggi yaitu 1116,11 U/L pada hari ke 10.

Kata Kunci : fermentasi padat, jamur pelapuk putih, lakase, lignin

Abstract

Laccase is one of ligninolytic enzymes that can degrade lignin. The ability of laccase can be used on pre-treatment of lignocellulosic materials for bioethanol production. Laccase production has been conducted in refluxing flask of 250 mL by solid state fermentation using white rot fungi with several of solid substrates. White rot fungi used are *Marasmius sp*, *Tremetes hirsuta*, *Trametes versicolor* and *Phanerochaete cryosporium*, and the solid substrates used came from agriculture waste which are empty fruit bunches, rice straw, corn cob, and rice husk. This research objectives were to determine the strain of microorganism and the solid substrate which can produce the maximum of laccase activity. The combination of microorganism and solid substrates on laccase production was observed everyday until the maximum of laccase activity known. The results showed that *Marasmius sp* on all solid substrates gave higher laccase activity compared to other strain of white rot fungi. *Marasmius sp* and solid substrate of rice straw gave highest laccase activity of 1116,11 U/L at day 10.

Keyword : solid state fermentation, white rot fungi, laccase, lignin

1. Pendahuluan

Krisis energi mendorong pengembangan energi non fosil. Bioetanol merupakan salah satu alternatif tersebut. Saat ini sedang dikembangkan bioetanol generasi kedua yang berasal dari bahan lignoselulosa [1]. Bahan lignoselulosa dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku konversi bioetanol karena penyusun utama dari lignoselulosa adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin [2], selulosa tersebut merupakan polisakarida yang apabila diproses lebih lanjut dapat menghasilkan etanol.

Beberapa bahan lignoselulosa yang berasal dari sisa atau limbah hasil pertanian adalah tongkol jagung, tangkai gandum, jerami padi, tanda kosong kelapa sawit (TKKS), bagas dan lain sebagainya. Indonesia sebagai negara agraris, keberadaan bahan lignoselulosa sangat berlimpah yang ditunjukkan oleh produksi hasil pertanian yang terus meningkat pada tahun 2008 [3]. Peningkatan tersebut, memberikan pengaruh terhadap peningkatan sumber lignoselulosa yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku bioetanol. Potensi bahan lignoselulosa di Indonesia per tahun dapat di lihat pada Tabel I-1.

Tabel I.1 Potensi Bahan Lignoselulosa dari Limbah Pertanian di Indonesia

Hasil Pertanian	Jenis Sisa Panen	Juta ton per tahun
Padi	Jerami dan sekam	90
Tebu	Daun dan bagas	15
Jagung	Tongkol, daun dan pelepah jagung	13
Kelapa sawit	Tandan kosong kelapa sawit	9

Pada pengembangan bioetanol generasi kedua walaupun tidak memiliki kendala terhadap kompetisi penyediaan bahan baku lignoselulosa dengan sumber kebutuhan pokok manusia, akan tetapi pemanfaatan bahan tersebut harus memperhatikan keberadaan lignin yang mengikat kuat dan menyelimuti selulosa dan hemiselulosa. Lignin dalam lignoselulosa membentuk suatu struktur yang secara fisik menghalangi akses enzim hidrolisis menuju selulosa pada saat proses biokonversi dilaksanakan [4], Makato 2008. Oleh karena itu, perlu dilakukan penghilangan atau didegradasi lignin sebelum proses konversi dilaksanakan sehingga selulosa dalam lignoselulosa dapat dikonversi menjadi etanol secara efisien [5] (Yoshida M, dkk, dan Balat M., 2008). Penghilangan atau degradasi lignin dapat dilakukan melalui pengolahan awal

(*pre-treatment*) baik secara mekanik atau fisika, kimia ataupun secara biologi.

Metode biologi penyisihan lignin salah satunya menggunakan lakase (E.C. 1.0.10.3.2). Enzim ini banyak dihasilkan oleh jamur pelapuk putih. [6]. Pada proses biokonversi lignoselulosa menjadi etanol maka perlu dilakukan penelitian yang berkaitan dengan pengolahan awal bahan lignoselulosa untuk penyisihan lignin secara biologi. Tujuan penelitian ini adalah menentukan jamur pelapuk putih dan substrat padat pada produksi enzim ligninolitik sebagai pendegradasi lignin dengan fermentasi *solid state*.

2. Teori Dasar

Fermentasi fase padat didefinisikan sebagai proses fermentasi dengan tidak atau hampir tidak ada cairan bebas, menggunakan substrat inert (bahan sintesis) atau substrat alami (bahan organik) sebagai media pendukung (*support media*). Proses fermentasi fase padat secara khusus sangat tepat untuk produksi enzim oleh jamur berfilamen karena pada sistem fermentasi fase padat memberikan kondisi pada jamur yang hampir mirip dengan kondisi asli di alam [7] (pandey)

Penggunaan substrat padat alami, khususnya limbah pertanian lignoselulosa, sebagai substrat pertumbuhan untuk jamur telah digunakan untuk produksi lakase [8]. Limbah pertanian tersebut mengandung lignin dan/atau selulosa dan hemiselulosa yang berperan sebagai inducer lakase. Selain itu, kebanyakan dari limbah tersebut kaya akan gula yang secara alami mudah dimetabolisme oleh mikroorganisme. Hal ini membuat proses menjadi lebih ekonomis.

3. Metodologi

Mikroorganisme

Mikroorganisme yang digunakan adalah jamur pelapuk putih yaitu *Marasmius* sp., *Trametes hirsuta*, *Trametes Versicolor* dan *Phanerochaete Chrysosporium* yang merupakan koleksi Pusat Ilmu Hayati ITB dipelihara dalam medium agar miring (PDA)

Bahan lignoselulosa

Substrat padat yang digunakan untuk produksi lakase adalah bahan organik limbah pertanian yaitu tandan kosong kelapa sawit (TKKS), jerami, tongkol jagung dan sekam padi. Sebelum digunakan, TKKS dan jerami dipotong dengan panjang sekitar 3 cm, tongkol jagung dihancurkan menjadi bentuk kubus dengan ukuran 1x1x1 cm.

Kultivasi

Substrat padat sebanyak 7 gram dimasukkan ke dalam labu refluks 250 mL dan direndam dengan medium Kirk sebanyak 20 mL kemudian disterilisasi menggunakan *autoclave* pada suhu 121 C selama 20 menit. Komposisi medium Kirk yang digunakan yaitu glukosa 4,3 g/L, KH_2PO_4 1,7 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,4 g/L, CaCl_2 0,09 g/L, natrium asetat 2,3 g/L, diammonium tartrat 0,4 g/L, MnCl_2 0,02 g/L, ekstrak ragi 0,3 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,01 g/L, H_2MoO_4 0,007 g/L, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,01 g/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,006 g/L dan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,007 g/L. Setelah dingin, kultur jamur pada media PDA dengan ukuran 1,5 cm x 1,5 cm diinokulasikan secara aseptis ke dalam labu refluks. Kultivasi dijalankan selama 12 hari dan dilakukan untuk tiap jenis jamur dan tiap jenis substrat padat. Tiap tempuhan dilakukan dengan replikasi (duplo) dan tiap hari dianalisis aktivitas enzim lakase.

Ekstraksi lakase

Analisis aktivitas enzim tiap hari diawali dengan ekstraksi enzim dari kultur jamur menggunakan larutan penyangga asetat pH 4,6 sebanyak 50 mL pada *shaker* dengan kecepatan 100 rpm selama 1 jam. Larutan dan substrat dikeluarkan dari labu kemudian digerus menggunakan mortar. Larutan dipindahkan ke dalam tabung sentrifugasi dan didinginkan dalam lemari es untuk menghindari rusaknya enzim karena panas yang ditimbulkan dari proses sentrifugasi. Larutan yang telah didinginkan disentrifugasi selama 15 menit dengan kecepatan 6000 rpm.

Analisa Aktivitas Lakase

Pengukuran aktivitas enzim dilakukan dengan cara memasukkan supernatan contoh sebanyak 60 μL ke dalam 1140 μL larutan 0,4 mM ABTS dalam buffer natrium asetat (pH 4,6) yang terdapat di dalam kuvet selanjutnya campuran supernatan dan ABTS dikocok agar tercampur homogen. Absorbansi radikal kation diamati pada panjang gelombang 420 nm ($\epsilon_{\text{mM}} = 36 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) selama lima menit menggunakan spektrofotometer Genesis 10 UV-Visible. Perubahan absorbansi radikal kation diamati setiap menit selama 5 menit. Aktivitas lakase dinyatakan sebagai International Unit (IU) per liter, dengan 1 IU didefinisikan sebagai jumlah enzim yang dapat mengoksidasi 1 μmol ABTS tiap menit

4. Hasil dan Pembahasan

Potensi beberapa limbah pertanian seperti Tandan Kosong Kelapa Sawit, jerami, tongkol jagung dan sekam padi sebagai substrat padat untuk produksi lakase menggunakan berbagai jamur pelapuk putih. Substrat padat tersebut dipilih karena ketersediannya cukup melimpah di Indonesia dan harganya relatif murah..

Pertumbuhan *Marasmius* sp. pada TKKS lebih baik dibandingkan ketiga jamur yang lainnya yang ditunjukkan dengan banyaknya miselia jamur pada TKS tersebut. Pertumbuhan *Trametes hirsuta* masih lebih baik dibandingkan dengan *Trametes versicolor* dan *Phanerochaete chrysosporium*. Pada jamur *Trametes versicolor* dan *Phanerochaete chrysosporium* tidak terlihat adanya pertumbuhan miselia selama kultivasi. Hasil analisa aktivitas lakase pada TKKS disajikan pada gambar I (a) aktivitas lakase dari jamur *Marasmius* sp mulai terlihat pada hari ke 3 sebesar 51,04 U/L. Pada hari berikutnya aktivitasnya naik secara perlahan-lahan dan mencapai aktivitas maksimum pada hari ke 8 (330,07 U/L) kemudian turun kembali. Lakase dari jamur *Trametes hirsuta* mulai terlihat aktivitasnya pada hari ke 4 sebesar 40,83 U/L dan mencapai aktivitas maksimum pada hari ke 7 sebesar 220,34 U/L. Penurunan aktivitas lakase setelah mencapai aktivitas maksimumnya dapat disebabkan oleh umur jamur yang semakin tua sehingga bagian aktifnya mulai berkurang. Pada *Trametes versicolor* dan *Phanerochaete chrysosporium* tidak terlihat adanya aktivitas lakase selama kultivasi. Hal ini dikarenakan kedua jamur tersebut tidak terlihat pertumbuhan miselia pada tandan kosong kelapa sawit.

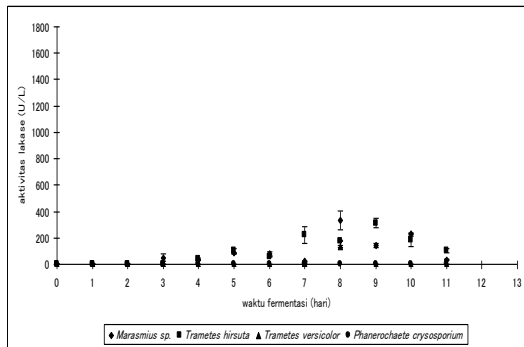
Pada substrat yang lainnya juga menunjukkan bahwa pertumbuhan *Marasmius* sp. lebih baik daripada ketiga jamur lainnya. Gambar I (b) menunjukkan aktivitas lakase pada substrat jerami. Seperti halnya pada substrat TKKS, aktivitas lakase mulai terlihat pada hari ke 3 sebesar 9,72 U/L dan mencapai maksimal pada hari ke 10 sebesar 1116,11 U/L. Sedangkan aktivitas maksimum dari *Trametes hirsuta* adalah 312,50 U/L pada hari ke 9 dan pada *Trametes versicolor* dicapai pada hari ke 10 (657,64 U/L) dan lakase dari *Phanerochaete chrysosporium* tidak terdeteksi.

Pada penggunaan tongkol jagung, lakase dapat diproduksi oleh *Marasmius* sp., *T. hirsuta* dan *T. versicolor*. Pola produksi lakase mirip seperti Gambar I (a) dan (b) seperti ditunjukkan pada Gambar I (c). *Marasmius* sp. menghasilkan aktivitas maksimum pada hari ke 10 (872,08 U/L), *T. hirsuta* pada hari ke 9 (437,50 U/L), *T. versicolor* pada hari ke 11 (143,75 U/L).

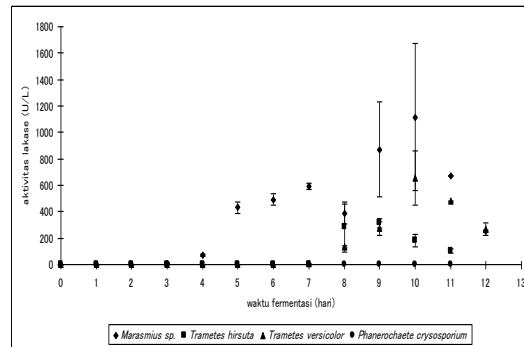
Pada penggunaan substrat sekam padi, *Marasmius* sp dan *Trametes hirsuta* dapat

tumbuh sedangkan *Trametes versicolor* dan *P. chrysosporium* tidak dapat. Hal ini akan berhubungan dengan aktivitas lakase yang dihasilkan. Gambar I (d) menunjukkan aktivitas lakase yang dihasilkan selama kultivasi. Terlihat bahwa aktivitas yang dihasilkan oleh jamur *Marasmius* sp dan *Trametes hirsuta* relatif kecil dibandingkan dengan aktivitas yang dihasilkan pada penggunaan substrat padat lainnya. Aktivitas lakase maksimum dari *Marasmius* sp sebesar 312,50 U/L pada hari ke 9, pada *Trametes hirsuta*, aktivitas maksimum sebesar 51,52 U/L pada hari ke 6. Sedangkan pada kultur *Trametes versicolor* dan *Phanerochaete* *chrysosporium* tidak terdeteksi adanya lakae.

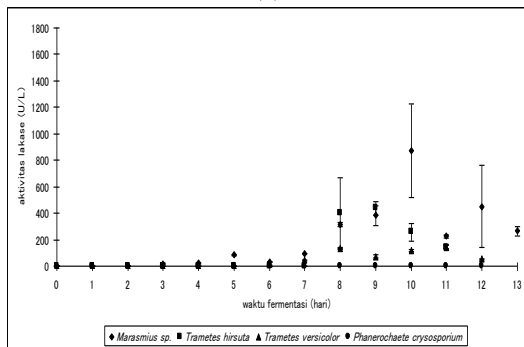
Seleksi dari keempat substrat padat tersebut berdasarkan aktivitas lakase yang dihasilkan. Dari Gambar I maka *Marasmius* sp dan jerami merupakan jamur dan substrat padat yang paling cocok untuk memproduksi lakase menggunakan SSF dengan aktivitas maksimum 1116,11 U/L. Aktivitas maksimum ini lebih besar daripada penelitian sebelumnya [9] yaitu produksi lakase menggunakan fermentasi rendam *Marasmius* sp dengan media imobilisasi bulustru (457,6 U/L).



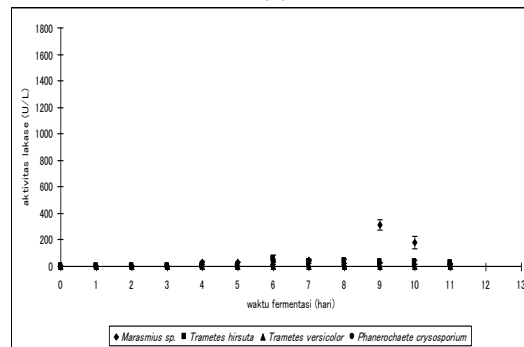
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar I. Produksi Lakase pada berbagai substrat padat (a) Tandan Kosong Kelapa Sawit, (b) Jerami, (c) Tongkol Jagung dan (d) Sekam Padi

5. Kesimpulan

Limbah hasil pertanian sangat cocok digunakan untuk fermentasi padat menghasilkan lakase. Pada penelitian ini *Marasmius* sp dan jerami merupakan mikroorganisme dan substrat padat yang sesuai untuk memproduksi lakase dengan aktivitas maksimum sebesar 1116,11 U/L.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini dibiayai oleh Kementerian Negara Riset dan Teknologi melalui skema Insentif Ristek 2009.

Daftar Pustaka

- [1] IGES, (2008), "Re-Uniting Climate change and sustainable Development", Japan.
- [2] Sanchez, C., (2009), "Lingocellulosic Residue: Biodegradation and

- Bioconversion by Fungi*”, *Biotechnology Advance*, 27, 185-194
- [3] Departemen Pertanian, (2008), Peningkatan Produksi Pertanian, <http://www1.deptan.go.id>
- [4] Makato
- [5] Yoshida.....
- [6] Elisashvili, V., Kachlishvili, E., Penninckx, E., (2008), “Effect of growth substrate, method of fermentation, and nitrogen source on lignocellulose-degrading enzymes production by white-rot basidiomycetes”, *J Ind Microbiol Biotechnol* 35:1531–1538.
- [7] Pandey, A., Soccol, C.R., Larroche, C., (2008), “Current Developments in Solid-state Fermentation” Springer Asiatech Publishers, Inc. New Delhi.
- [8] Niladevi, K.N., sukumaran, R.K., Prema, P., (2007), “Utilisation of rice straw for laccase production by *Streptomyces psammoticus* in solid state fermentation”, *J Ind Microbial Biotechnol*, 34:665-674.
- [9] Risdianto H., Setiadi, T., Suhardi, S.H., Niloperbowo, W., (2007), “Laccase production from *Marasmius* sp. Using A Modified Temporary Immersion Bioreactor”, Regional Symposium on Chemical Engineering, Gadjah Mada University, Yogyakarta

Pengaruh Sumber Karbon terhadap Produksi Bioplastik Polihidroksialkanoat (PHA) dengan *Ralstonia eutropha*

Martha Aznury¹, Adi Pancoro², Tjandra Setiadi^{1,*}

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

²Sekolah Tinggi Ilmu Hayati, Institut Teknologi Bandung

¹Kelompok Keahlian Mikrobiologi dan Bioproses Teknik Kimia.

²Kelompok Keahlian Mikrobiologi Genetika dan Biologi Molekuler

Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia

Telp. (022) 2500989, Fax (022) 2501438

Email : tjandra@che.itb.ac.id

ABSTRAK:

Bioplastik polihidroksialkanoat (PHA) adalah bioplastik dari kelompok poliester dengan sifat fisikokimia sama dengan plastik polipropilen dari petroleum. Produksi PHA dilakukan dengan mempelajari pengaruh sumber karbon terhadap proses fermentasi yang dilakukan oleh *Ralstonia eutropha*. *Ralstonia eutropha* dikultivasi dalam bioreaktor batch untuk mempelajari dinamika produksi kopolimer P(3HB-co-3HV) pada sumber karbon glukosa atau fruktosa serta adanya pengaruh sumber stimulator asam lemak volatil. Kondisi operasional fermentasi menggunakan bioreaktor 7 L, pada temperatur 30°C, dan pH 7. Konsentrasi sumber karbon glukosa dan fruktosa yang digunakan adalah 40 gr/L, setelah 20 jam fermentasi ditambahkan asam lemak volatil yang berfungsi sebagai stimulator dalam produksi P(3HB-co-3HV). Panen sel *Ralstonia eutropha* dilakukan setelah 60 jam. Hasil penelitian menunjukkan fermentasi *Ralstonia eutropha* dengan substrat fruktosa atau asam lemak volatil sebagai stimulator mempunyai kandungan PHA sebesar 32,78 %. Pada pemberian substrat glukosa dan asam lemak volatil menunjukkan kandungan PHA sebesar 20,19 %. Jadi fermentasi *Ralstonia eutropha* dengan menggunakan substrat fruktosa lebih tinggi dibandingkan substrat glukosa pada bioreaktor batch.

Kata kunci: asam lemak volatil, fruktosa, glukosa, P(3HB-co-3HV), *Ralstonia eutropha*

Abstract

Bioplastic, polyhydroxyalkanoate (PHA) is bioplastic from polyester with physicochemical properties as polypropylene from petroleum. PHA production was produced to know the effect of carbon source that fermentation process was done by *Ralstonia eutropha*. *Ralstonia eutropha* was cultivated in batch bioreactor to show dynamics of copolymer production P(3HB-co-3HV) with glucose or fructose sources by volatile fatty acid as stimulator influenced. The condition of operational fermentation in 7 L bioreactor at temperature 30 °C and pH 7.0. The concentration of carbon source glucose or fructose were used as 40 g/L, after 20 hour fermentation was added volatile fatty acids as stimulator in production of P(3HB-co-3HV). The results were observed *Ralstonia eutropha* fermentation with fructose and volatile fatty acids as stimulator had contents of 32.78 % PHA. At the glucose as carbon source and volatile fatty acids had contents of 20.19 % PHA. Thus, *Ralstonia eutropha* fermentation within fructose more higher than glucose as carbon sources.

Keyword : volatile fatty acid, fructose, glucose, P(3HB-co-3HV), *Ralstonia eutropha*

1. Pendahuluan

Di dunia kehidupan modern penggunaan plastik tidak dapat dipungkiri merupakan bagian dari kehidupan sehari-hari ada disekeliling kita. Penggunaan di tingkat rumah tangga, industri automobil, industri

telekomunikasi, industri pertanian, dan juga dibidang kesehatan. Plastik merupakan unsur utama atau bagian besar untuk alat-alat tersebut dibuat, seperti : peralatan kesehatan, peralatan dapur, peralatan kantor, dan lain-lain. Material plastik yang umumnya digunakan adalah turunan

dari minyak bumi, dengan seiringnya waktu terjadinya permasalahan di dalam bahan baku serta kemampuan plastik ini jika telah menjadi limbah. Pada tahun 1925 para ilmuwan telah memulai penelitian untuk mendapatkan plastik yang dapat didegradasi secara alami atau sering disebut dengan bioplastik.

Polihidroksialkanoat (PHA) adalah salah satu jenis plastik biodegradabel yang termasuk dalam kelompok poliester. PHA dapat terdegradasi sempurna dan memiliki sifat yang mirip dengan kelebihan yang dimiliki oleh plastik konvensional. Nilai tambah PHA dibandingkan dengan plastik biodegradabel lain adalah bahan bakunya selalu dapat diperbaharui (renewable), seperti glukosa, fruktosa dan asam lemak volatil.

Sekitar 300 bakteri penghasil PHA telah dikenal saat ini (Suriyamongkol dkk, 2007), akan tetapi hanya sedikit bakteri yang telah digunakan dalam produksi PHA secara industrial, salah satunya adalah *Ralstonia eutropha*. Dengan demikian pada penelitian awal, yang sedang dilakukan pada tahun 2009 dengan pembiayaan dari Hibah Penelitian Strategis Nasional DIKTI, bakteri *Ralstonia eutropha* digunakan dalam memproduksi bioplastik dengan sumber substrat yang dipakai adalah asam lemak volatile (ALV) sintetis.

Penelitian yang dilakukan ini merupakan kelanjutan dari penelitian tentang bioplastik. Penelitian terbaru menunjukkan bahwa beberapa stimulator tertentu seperti asetat asam oleat, dan propionat mempunyai pengaruh yang sangat positif dalam meningkatkan perolehan dan produktivitas (Lee, Y.H. dkk, 2000; Marangoni dkk, 2002; Khanna dan Srivastava, 2007).

Tujuan utama penelitian ini adalah untuk memproduksi bahan dasar plastik *biodegradable* PHA dari pengaruh sumber karbon melalui fermentasi *Ralstonia eutropha*.

2. Teori Dasar

Beberapa mikroorganisme mempunyai kemampuan didalam memproduksi PHA diantara, *Bacillus megaterium*, *Alcaligenes sp*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, dan *Ralstonia eutropha*. Fungsi PHA didalam metabolisme mikroba itu sendiri adalah sebagai sumber energi dan makanan yang tersimpan didalam sel. PHA lebih mendapatkan perhatian karena berpotensi sebagai bioplastik dengan sifat termoplastik dan elastomer. *Ralstonia eutropha* merupakan salah satu bakteri yang dapat memproduksi bioplastik dengan kandungan PHA yang tinggi dan berpotensi untuk dikembangkan secara komersil (Byrom, 1992).

Kandungan produksi dan bentuk PHA dari *Ralstonia eutropha* kemungkinan dapat dipengaruhi oleh sumber karbon dan adanya stimulator asam lemak volatil yang dapat membentuk kopolimer poli (3-hidroksibutirat-co-hidroksivalerat) P(3HB-co-3HV) (Du, 2001; Longan, 2003; Volova, 2005). Penelitian ini menggunakan ALV sintetis yang merupakan asam volatil lemak (ALV) terdiri dari butirat, asetat, propionat, dan valerat berperan sebagai stimulator dalam proses fermentasi aerobik *Ralstonia eutropha* akan membentuk P(3HB-co-3HV).

Pemberian stimulator ALV pada saat fermentasi ditambahkan setelah *Ralstonia eutropha* mengalami fase pertumbuhan cepat. Fase pertumbuhan cepat ini, *Ralstonia eutropha* telah memproduksi 3HB tetapi belum dapat memproduksi 3HV. Produksi 3HV terjadi karena adanya kondensasi dari propional-coA dan asetil-coA yang dilakukan oleh enzim β -ketotilase. Maka dari itu ALV baru dapat diberikan sebagai stimulator untuk memproduksi 3HV yang selanjutnya akan membentuk kopolimer P(3HB-co-3HV) (Patnaik dkk, 2005; Volova dkk, 2005). Waktu pemberian dan banyaknya jumlah ALV akan sangat mempengaruhi terhadap presentase P(3HB-co-3HV) dan jenis kopolimer dari P(3HB-co-x% 3HV) yang terbentuk (Volova dkk, 2005).

ALV sintetis yang digunakan adalah asam propionat dan asam asetat. Konsentrasi asam propionat yaitu 1,2 g/L dan asam asetat 6,6 g/L yang didasarkan rujukan komposisi hasil fermentasi anaerobik air limbah industri kelapa sawit pada pH 7 (Hassan dkk, 1996). Pemberian ALV dilakukan setelah *Ralstonia eutropha* mengalami fase pertumbuhan cepat. Pengamatan dilakukan dengan melihat proses perkembangan jumlah berat sel kering terhadap waktu kultivasi.

3. Metodologi

3.1. Bahan dan Alat

3.1.1 Mikroorganisme

R. eutropha JM 134 digunakan pada semua percobaan. Kultur di pelihara dalam nutrisi agar miring pada temperature 5°C dan setiap bulan adanya peremajaan.

3.1.2. Media

Sebuah media garam mineral terdiri atas: 2,0 g/L (NH₄)₂SO₄; 2,0 g/L KH₂PO₄; 0,6 g/L Na₂HPO₄; 0,2 g/L MgSO₄.7H₂O; 20 mg/L CaCl₂, 10 mL/L larutan *trace metal*, 0,1 g/L ekstrak ragi digunakan. Larutan *trace metal* terdiri dari: 1,3 mg/L ZnSO₄.7H₂O; 0,2 mg/L

FeSO₄.7H₂O; 0,6 mg/L (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O dan 0,6 mg/L H₃BO₃. Fruktosa dan glukosa digunakan sebagai sumber karbon dengan konsentrasi 40 g/L sebagai media produksi dan berkembang biakkan inokulum.. Fruktosa atau glukosa, ekstrak ragi, dan larutan garam disetrilisasi secara terpisah pada temperatur 121°C dan kemudian dicampur dengan inokulum secara aseptik. Sedangkan untuk pH diatur hingga mencapai 7 dengan menggunakan 2N NaOH/2N HCl.

3.1.3. Sumber karbon dan nitrogen

Media yang digunakan pada percobaan semuanya sama hanya dibedakan pada sumber karbon fruktosa atau glukosa, sedangkan sumber nitrogen dari urea sama dengan konsentrasi 2 g/L

3.2. Metoda

3.2.1. Mempelajari pertumbuhan *Ralstonia eutropha*

Media garam mineral ditambahkan ngan konsentrasi fruktosa atau glukosa 40 g/L digunakan untuk mengembangbiakkan inokulum. Mikroorganisme dikultivasi pada kecepatan agitasi 150 rpm dan 30 °C dan pH 7 selama 20 jam dalam 2 L gelas Erlenmeyer 1,5 L media seperti di atas. Inokulum diberikan 10 % dari total media yang diberikan. Lalu setiap jam di lihat pertumbuhan mikroba untuk melihat fase-fase perkembangan *Ralstonia eutropha*

3.2.2. Pengaruh perbedaan sumber karbon pada pertumbuhan dan produksi PHA

Media memproduksi PHA yang digunakan adalah fruktosa atau glukosa. Fruktosa atau glukosa sebagai variabel untuk melihat pengaruh dalam memproduksi PHA. Media garam mineral dengan konsentrasi glukosa 40 g/L digunakan untuk mengembang biakkan inokulum. Mikroorganisme dikultivasi pada kecepatan agitasi 150 rpm dan 30 °C dan pH 7 selama 20 jam dalam 12 L bioreaktor dengan kandungan 7 L media seperti di atas. Inokulum diberikan 10 % dari total media yang diberikan. Sedangkan pertambahan asam propionat dan asetat pada waktu dimana fase pertumbuhan cepat sedang berjalan. Konsentrasi asam propionat dan asam asetat ini diajukan karena penelitian literatur 6,6 g/L asam asetat dan 1, 2 g/L asam propionat (Hassan dkk, 1996).

3.2.3. Analisa pertumbuhan *Ralstonia eutropha*

Pertumbuhan sel dianalisa dengan menggunakan ukuran optikal densitas pada media kultur pada panjang gelombang 600 nm.

3.2.4. Analisa PHA

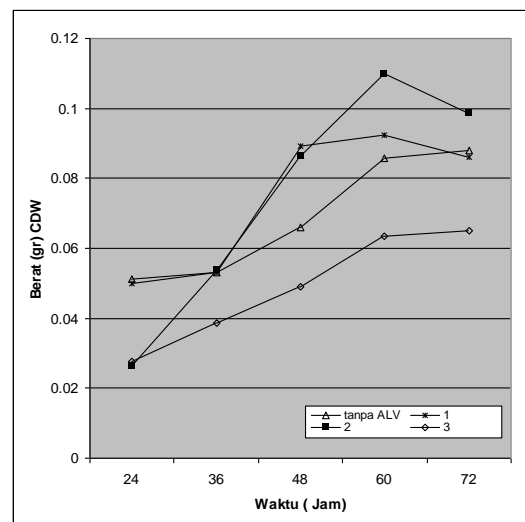
Pada penentuan konsentrasi PHA, biopolimer yang terdapat di dalam sel diekstraksi dengan penambahan natrium hipoklorit dan kloroform pada sel seperti yang dilakukan oleh Hahn dkk, 1993. PHA yang larut dalam kloroform dianalisa konsentrasinya dengan cara asam krotonik yang dilakukan oleh Slepecky, 1969.

4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Dinamika pertumbuhan *Ralstonia eutropha*

Pengamatan awal untuk pertumbuhan *Ralstonia eutropha* dengan melihat berat sel kering yang didapat dari perlakuan variabel stimulator dari ALV terhadap waktu. Perbandingan komposisi ALV; asam asetat dan asam propionat didasarkan rujukan hasil fermentasi anaerobik air limbah industri kelapa sawit (Hassan dkk, 1996).

Gambar 4.1 menunjukkan dinamika berat sel kering dari *Ralstonia eutropha* terus meningkat dari bermacam variasi ALV.



Gambar 4.1. Dinamika pertumbuhan *Ralstonia eutropha* dilihat dari berat sel kering, waktu fermentasi dan variasi Asam lemak volatil sintetik (asam asetat dan asam propionat); (1) 3,3 g/L as. asetat; 0,6 g/L as. propionat; (2) 6,6 g/L as. asetat; 1,2 g/L as. propionat; (3) 10 g/L as. asetat; 4 g/L as. propionat; kons. 40 g/L fruktosa

Penambahan stimulator ALV pada jam ke 20, untuk melihat peningkatan dan waktu yang terbaik didalam proses pemanenan sel, menunjukkan keempat variasi diatas, waktu ke 60 jam adalah optimum sel dapat berkembang. Sehingga waktu yang terbaik untuk melakukan panen mikroba *Ralstonia eutropha* adalah di 60 jam masa kultivasi.

Komposisi ALV 6,6 g/L asam asetat dan 1,2 g/L asam propionat yang menunjukkan peningkatan pada berat sel kering. Penelitian dilanjutkan untuk mengamati kandungan PHA dari komposisi ALV 6,6 g/L asam asetat dan 1,2 g/L asam propionat dengan waktu panen 60 jam.

4.2 Pengaruh substrat dan stimulator

Penelitian dilanjutkan dengan melakukan perbedaan substrat dalam pertumbuhan awal *Ralstonia eutropha* yaitu mengubah substrat dari fruktosa menjadi glukosa dengan konsentrasi yang sama 40 g/L. Konsentrasi substrat 40 g/L didasarkan pada komposisi optimum produksi PHA dengan fermentasi *Ralstonia eutropha* (Khanna dkk, 2005)

Tabel 4.1. Pengaruh perbedaan Subtrat dan Stimulator terhadap Kandungan PHA

Sampel	Berat Sel Kering (BSK) (g/L)	Kons PHB (g/L)	Kand PHA (%)
Fruktosa	16,33	2,01	12,31
Fruktosa, 6,6 g/L as. asetat; 1,2 g/L as. propionat	12,99	4,26	32,78
Glukosa	21,30	1,79	8,40
Glukosa 6,6 g/L as. asetat; 1,2 g/L as. propiona	12,68	2,56	20,19

Pengaruh sumber karbon yang berbeda antara fruktosa dan glukosa (Tabel 4.1) terhadap produksi PHA terlihat dari jumlah kandungan PHA. Subtrat fruktosa menghasilkan persentase kandungan PHA 12,31 % sedangkan substrat glukosa mendapatkan kandungan PHA 8,40 %.

Efek pertambahan stimulator asam propionat dan asam asetat dengan sumber karbon fruktosa atau glukosa menunjukkan peningkatan pada kandungan PHA. Sumber karbon fruktosa dan stimulator yang ditambahkan pada waktu ke 20 menghasilkan 32,78 % dan sumber karbon glukosa dan stimulator menghasilkan 20,19%. Sehingga dapat dinyatakan bahwa sumber karbon fruktosa dapat meningkatkan kandungan PHA.

Pengamatan presentase kandungan kopolimer P(3HB-co-3HV) dengan meninjau dari titik leleh dengan perbandingan dari standar PHA (Tabel 4.2) yang telah dimiliki Laboratorium Mikrobiologi dan Teknologi Bioproses Teknik Kimia ITB.

Tabel 4.2. Pengaruh perbedaan Subtrat dan Stimulator terhadap komposisi dan Fisikokimia P(3HB-co-3HV)

Sampel	3HV(%)	Ttk. leleh °C
Fruktosa	0,1	169,8
Fruktosa, 6,6 g/L as. asetat; 1,2 g/L as. propionat	11,78	156
Glukosa	0,1	169,8
Glukosa 6,6 g/L as. asetat; 1,2 g/L as. propionat	8,71	160

Penambahan asam propionat dan asam asetat memicu terbentuknya hidroksi valerat (HV), sehingga dengan penambahan stimulator ALV ini akan membentuk kopolimer dari hidroksi butirat (HB) dan HV. Untuk mengetahui presentase HV yang terbentuk dibandingkan dengan titik leleh PHA standar yang masing-masing mengandung presentase 0%, 5 %, 19% dan 30 %. Hasil pengamatan titik leleh sampel menyimpulkan pada stimulator ALV pada substrat fruktosa mendapatkan komposisi 11,78 % HV dan sumber karbon glukosa dan stimulator ALV mengandung komposisi 8,71 % HV. Sedangkan sampel tanpa asam lemak volatil menunjukkan hanya 0,1 % 3HV, ini menandakan fruktosa atau glukosa hanya dapat memproduksi 3HB. Adanya pengaruh perbedaan sumber karbon dan stimulator terhadap presentase HV untuk membentuk kopolimer, didasarkan adanya kondensasi dari propional-coA dan asetil-coA yang dilakukan oleh enzim β -ketotilase.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

- Waktu panen fermentasi *Ralstonia eutropha* adalah 60 jam setelah dikultivasi.
- Komposisi ALV adalah 6,6 g/L asam asetat dan 1,2 g/L asam propionat.
- Sumber karbon fruktosa (40 g/L) dan ALV mendapatkan kandungan 32,78 % PHA.

- Sumber karbon glukosa (40 g/L) dan ALV mendapatkan kandungan 20,19 % PHA.
- Sampel fruktosa dan ALV mempunyai komposisi 11,78 % HV
- Sampel glukosa dan ALV mempunyai komposisi 8,71 % HV

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Dikti memberikan bantuan dana penelitian dalam proyek Hibah Penelitian Strategis Nasional DIKTI 2009 yang berjudul Produk Bioplastik dari Air Limbah Industri Kelapa Sawit Menggunakan *Ralstonia eutropha*.

Daftar Pustaka

- [1] Du G.C., J. Chen, J.Yu, Shiyi Lun., (2001), "Feeding strategy of propionic acid for production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with *Ralstonia eutropha*", *Biochemical Engineering Journal* 8, hal 103–110
- [2] Hassan, M.A, Y.Shirai, N. Kusubayashi, M. I.A.Karim., K. Nakanishi, dan K. Hashimoto. (1996). "Effect of Organic Acid Profiles during Anaerobic Treatment of Palm Oil Mill Effluent on the Production of Polyhydroxyalkanoates by *Rhodobacter sphaeroides*" , *Journal of Fermentation and Bioengineering*, V. 82, N.2, hal 151-156
- [3] Khanna S., A.K. Srivastava, (2005), "Statistical media optimization studies for growth and PHB production by *Ralstonia eutropha*", *Process Biochemistry* 40, hal 2173–2182
- [4] Khanna, S.; Srivastava, A. K., (2007) "Production of Poly(3-Hydroxybutyric-co-3-Hydroxyvaleric Acid) Having a High Hydroxyvalerate Content with Valeric Acid Feeding", *J Ind Microbiol Biotechnol*, 34, hal. 457-461.
- [5] Lee. Yong-Hyun, Myung Shin-Kang , and Young-Mi Jung, (2000), "Regulating the Molar Fraction of 4-Hydroxybutyrate in Poly(3-Hydroxybutyrate-4-hydroxybutyrate) Biosynthesis by *Ralstonia eutropha* Using Propionate as a Stimulator", *Jurnal of Bioscience and Bioengineering* Vol. 89, No. 4, hal.380-383.
- [6] Longan. S, M. Jiang & H. N.Chang, (2003), "Poly(3-hydroxybutyrate) synthesis in fed-batch culture of *Ralstonia eutropha* with phosphate limitation under different glucose concentrations", *Biotechnology Letters* 25: hal 1415–1419
- [7] Marangoni, C, A. Furigo, G.M.F. Aragao, (2002), "Production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by *Ralstonia eutropha* in whey and inverted sugar with propionic acid feeding", *Process Biochemistry* 38, hal 137-141
- [8] Patnaik, P.R., (2005), "Perspectives in the Modeling and Optimization of PHB Production by Pure and Mixed Cultures", *Critical Reviews in Biotechnology*, 25:3, hal 153 — 171
- [9] Slepecky, R.A., Law, J.H., (1969), : *Anal. Chem.* 32, 1697-1699
- [10] Suriyamongkol, P.; Weselake R.; Narine S.; Moloney, M.; Shah, Saleh, (2007) "Biotechnological Approaches for The Production of Polyhydroxyalkanoates in Microorganisms and Plants-A Review", *Biotechnology Advances*, 25, hal, 148-175.
- [11] Volova T.G, and G. S. Kalacheva, (2005), "The Synthesis of Hydroxybutyrate and Hydroxyvalerate Copolymers by the Bacterium *Ralstonia eutropha*", *Microbiology*, Vol. 74, No. 1, hal. 54–59

DELIGNIFIKASI AMPAS BATANG AREN : PEMBANDINGAN PENGARUH PENAMBAHAN GLUKOSA DENGAN PENAMBAHAN TETES

Fadilah, Sperisa Distantina

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret, Surakarta
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta 57126
Telp : +62 0271 632112, Fax : +62 0271 632112, Email : fadilah_uns@yahoo.com, fadil_am@uns.ac.id

Abstrak

Dalam proses produksi bioetanol menggunakan bahan baku biomassa lignoselulosa, perlu dilakukan perlakuan awal untuk memisahkan selulosa dari lignin yang mengikatnya. Penelitian penggunaan jamur pelapuk putih *P. chrysosporium* dalam menguraikan lignin telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah untuk membandingkan pengaruh penambahan glukosa dengan penambahan tetes terhadap banyaknya lignin yang dapat diuraikan di dalam ampas batang aren. Sejumlah ampas kering direndam dalam larutan media kultur. Ditambahkan glukosa atau tetes (diukur dalam % berat kering). pH awal diatur sebesar 4. Ampas aren ini diletakkan dalam suatu labu Erlenmeyer dan selanjutnya disterilisasi. Inokulasi dilakukan dengan menambahkan sejumlah suspensi jamur. Labu ditempatkan dalam inkubator yang diatur pada suhu 40 °C. Inkubasi dilakukan selama 30 hari. Suatu kontrol tanpa penambahan jamur disediakan dengan kondisi yang sama. Setiap 5 hari dilakukan analisis terhadap lignin dan selulosa. Dilakukan percobaan dengan kadar glukosa dan tetes yang ditambahkan sebesar 0,5%, 1% dan 2%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan kadar yang sama, jumlah lignin yang terurai dengan penambahan tetes lebih besar dibandingkan dengan penambahan glukosa. Jumlah selulosa yang ikut terurai pada penambahan tetes dengan kadar 0,5% dan 1% lebih besar dibandingkan dengan penambahan glukosa, namun pada kadar 2% terjadi kebalikannya.

Kata kunci : delignifikasi, *P. chrysosporium*, tetes, glukosa

Abstract

In the production of bioethanol using lignocellulose biomass, pretreatment step is carried out to separate the cellulose from lignin. A research concerning delignification using white rot fungus *P. Chrysosporium* have been done. The objective of the research is to compare the influence of adding glucose and adding molasses to the degradation of lignin in bagasse of Arenga pinata. An amount of bagasse is soaking in a medium and add to the bagasse glucose or molasses in dry weight percent. The pH condition is set at 4. This bagasse is then placed in flask and then sterilized. Inoculation is by adding an amount of fungi suspension. A series of flasks are put into incubator at 40 °C. Incubation is carried out for 30 days. A control without fungi is prepared at the same condition. Analysis of lignin and cellulose content are performed for every five days. The glucose and molasses content is set to be 0,5%, 1%, and 2%. The results show that at the same glucose and molasses content, more lignin degraded for the adding of molasses. The loss of cellulose is higher for adding molasses at 0,5 and 1% but not for molasses at 2%.

Key words : delignification, *P. chrysosporium*, molasses, glucose.

1. Pendahuluan

Kebutuhan akan etanol semakin hari semakin meningkat seiring dengan penggunaannya sebagai sumber energi alternatif terbarukan. Produksi etanol dengan bahan baku

gula atau pati akan berakibat negatif karena dapat mengganggu ketahanan pangan. Oleh karena itu pengembangan teknologi pembuatan etanol difokuskan pada penggunaan bahan-bahan

biomassa lignoselulosa. Biaya bahan baku dapat dikurangi dengan penggunaan limbah pertanian.

Untuk menguraikan biomassa lignoselulosa dapat dilakukan dengan metode hidrolisis menggunakan larutan asam maupun basa. Namun, reaksi samping yang nonspesifik yang menghasilkan produk non glukosa dapat terjadi, sehingga mengurangi yield glukosa yang diinginkan. Penggunaan enzim dalam proses lebih disukai dibanding dengan proses asam atau basa karena merupakan biokatalis yang spesifik, yang tidak menghasilkan produk samping yang tak diinginkan dan lebih ramah lingkungan.

Konversi biomassa lignoselulosa menjadi bahan yang berguna dan bernilai lebih tinggi secara umum memerlukan proses dengan langkah jamak. Langkah pertama adalah perlakuan awal (pretreatment) (Howard, R.L., 2003). Salah satu perlakuan awal adalah menghancurkan lignin (delignifikasi) karena lignin mencegah masuknya enzim dalam memecah polisakarida menjadi monosakarida di dalam proses hidrolisis. Penggunaan jamur pelapuk putih dalam menghancurkan lignin dapat dipertimbangkan karena prosesnya yang ramah lingkungan. Hasil penelitian dari Gozan, M. (2007) menunjukkan bahwa penggunaan jamur pelapuk putih jenis *C. subvermispora* dan *L. edodes* dapat meningkatkan konversi etanol dari bagas dengan proses SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation).

Sohun, salah satu jenis mie, antara lain dibuat dengan bahan baku pati aren. Pati ini diperoleh dari batang aren dengan cara mengekstraknya. Sisa proses ini berupa ampas batang aren yang selama ini hanya dibuang sehingga mencemari lingkungan. Limbah ini termasuk biomassa lignoselulosa sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan etanol. *Phanerochaete chrysosporium* dilaporkan mempunyai kemampuan tinggi dalam menguraikan lignin pada berbagai jenis kayu-kayuan serta bahan limbah pertanian seperti batang padi, bagas dan serat yute. Pengaruh dari jamur pelapuk putih terhadap lignoselulosa merupakan suatu fenomena yang kompleks yang dikontrol oleh berbagai variabel dan interaksi dari padanya. Hasil yang ada menunjukkan hubungan yang spesifik antara jamur dengan substrat. Dengan demikian perlu diadakan penelitian untuk proses delignifikasi ampas batang aren dengan menggunakan jamur pelapuk putih *Phanerochaete chrysosporium*.

Walaupun penghancuran lignin secara biologis merupakan suatu proses yang sederhana, tetapi beberapa faktor perlu diperhatikan. Faktor tersebut antara lain spesies jamur yang digunakan, ukuran dan bentuk inokulum, spesies bahan yang diolah, perlakuan awal bahan, waktu

inkubasi, aerasi, dan nutrisi. Tujuan penelitian ini adalah untuk membandingkan pengaruh penambahan glukosa dengan penambahan tetes terhadap banyaknya lignin yang dapat diuraikan di dalam ampas batang aren.

Penelitian yang telah dilakukan merupakan perlakuan awal dalam proses pemanfaatan limbah ampas batang aren sebagai bahan baku dalam pembuatan etanol. Perlakuan yang dilakukan adalah secara biologis dengan menggunakan jamur *Phanerochaete chrysosporium*.

Dalam proses penghilangan lignin dengan menggunakan jamur pelapuk putih terjadi pula penguraian polisakarida (selulosa), sehingga dengan adanya penambahan sumber gula (tetes dan glukosa) penguraian selulosa dapat direduksi.

2. Teori Dasar

Biomassa lignoselulosa mengandung lignin, hemiselulosa dan selulosa. Secara umum lignin mengandung alkohol aromatik, coniferyl alcohol, sinapyl dan p-coumaryl alcohol. Lignin akan menyatukan baik hemiselulosa maupun selulosa dan membentuk lapisan yang bersifat sebagai penahan yang melindungi hemiselulosa maupun selulosa dari penetrasi larutan maupun enzim. Hemiselulosa merupakan makromolekul yang merupakan polimer dari pentosa (xylosa dan arabinosa), heksosa (mannosa), dan sejumlah gula, sedangkan selulosa adalah polimer homogen dari glukosa. Dari ketiga komponen tersebut, lignin merupakan bahan yang paling sukar untuk diuraikan, sedangkan selulosa lebih tahan terhadap hidrolisis dibanding dengan hemiselulosa. Metode hidrolisis dengan larutan alkali dan larutan asam telah digunakan dalam menguraikan lignoselulosa. Larutan asam lemah cenderung menghilangkan lignin namun hasil hidrolisis selulosanya rendah, sedangkan penggunaan asam kuat adalah lebih korosif sehingga perlu peralatan yang lebih mahal. Isu lingkungan juga mempengaruhi penggunaan bahan kimia ini, berkaitan dengan pembuangan sisa larutan pemasaknya (Howard, R.L., 2003).

Pengembangan teknologi bioproses dengan menggunakan enzim diyakini merupakan proses yang lebih ramah lingkungan. Banyak teknologi yang sudah tersedia dalam biokonversi lignoselulosa menjadi etanol dan produk lain. Namun, teknologi ini harus selalu diperbaiki dan penemuan teknologi baru harus didorong untuk mendapatkan proses yang bisa menghasilkan produk dengan biaya yang kompetitif. Penggunaan bahan baku dari sisa dan limbah pertanian merupakan salah satu alternatif pengurangan biaya bahan baku. Langkah proses

lain relatif masih mahal, termasuk di dalamnya adalah perlakuan awal (pretreatment) yang dapat meningkatkan biokonversi.

Menurut Malherbe (2003), tujuan utama perlakuan awal lignoselulosa oleh berbagai industri adalah untuk dapat mengakses potensi selulosa yang terlapis oleh lignin di dalam matriks lignoselulosa. Kombinasi dari teknologi fermentasi keadaan padat dengan kemampuan jamur pelapuk putih menguraikan lignin secara selektif akan memungkinkan penerapan teknologi bioproses lignoselulosa dalam skala industri.

Dari ribuan jamur yang diketahui mempunyai kemampuan lignolitik, *Phanerochaete chrysosporium* merupakan jamur yang paling banyak dipelajari (Howard, et. Al, 2003). Keadaan lignolitik adalah keadaan di mana jamur mengeluarkan enzim yang dapat mendegradasi linin. Pada jamur pelapuk putih, enzim yang dikeluarkan adalah enzim peroksidase. *Phanerochaete chrysosporium* mengeluarkan enzim heme peroksidase, yaitu lignin peroksidase (LiP) dan mangan peroksidase (MnP). Jamur ini telah dipertimbangkan dalam produksi enzim untuk degradasi lignin dalam penerapan proses biokonversi lignoselulosa. (Johjima, 1999). Kerja enzim ini diatur oleh adanya sumber karbon dan nitrogen (Kumaar, 2009)

Rolz, C., et.al. (1986), mempelajari biodelignifikasi bagas dari serih dan sitronela dengan menggunakan dua belas jenis jamur putih. Proses dilakukan dengan tanpa penambahan mineral. Selama 5 – 6 minggu inkubasi yang dilakukan pada suhu kamar diperoleh hasil yang berbeda-beda pada penggunaan jamur yang berbeda dan untuk bahan yang berbeda pula. Semua jamur menunjukkan aktivitas lignolitik, menghasilkan enzim untuk mendegradasi lignin. Dari kedua belas jamur tersebut, *Bondarzewia berkeleyi* merupakan jamur yang paling efektif, *Phanerochaete chrysosporium* menempati urutan keempat setelah *Coriolus versicolor* dan *Pleurotus flabellatus*.

Untuk bagas serih dengan menggunakan *Phanerochaete chrysosporium* diperoleh kehilangan lignin sebesar 40,90% sedangkan untuk bagas sitronela sebesar 32,02%. Hilangnya lignin oleh jamur diikuti pula dengan hilangnya hemiselulosa dan selulosa. Untuk serih, hemiselulosa yang hilang sebesar 15,76% sedangkan untuk bagas sitronela adalah sebesar 18,11%. Diperoleh juga bahwa jamur ini cenderung lebih banyak menguraikan hemiselulosa dibandingkan dengan selulosa. Perbandingan hilangnya hemiselulosa terhadap

selulosa adalah sebesar 1,48 untuk rumput lemon dan sebesar 1,72 untuk bagas sitronela.

Belewu, M.A. (2006) mempelajari inkubasi jamur *Pleurotus sajor caju* dalam media serbuk gergaji dan sisa kapas menemukan bahwa untuk 60 hari inkubasi kandungan lignin dalam serbuk gergaji berkurang dari 44,36% menjadi 25,53%, sedangkan dalam sisa kapas berkurang dari 20% menjadi 14,2%. Pengurangan kandungan selulosa juga terjadi namun jumlah pengurangannya lebih kecil, yaitu dari kandungan 31,99% menjadi 30,89% untuk serbuk gergaji dan dari kandungan 23,72 menjadi 21,58% untuk sisa kapas. Hal ini menunjukkan bahwa jamur lebih cenderung untuk menguraikan lignin dibandingkan dengan hemiselulosa maupun selulosa.

Perbandingan C/N penting dalam perlakuan awal biomassa, karena penguraian lignoselulosa tergantung dari C/N dalam bahan. Untuk menguraikan satu molekul karbon, sejumlah tertentu nitrogen diperlukan oleh, dan hal ini tergantung dari jenis mikroflora. Jamur memerlukan C/N yang lebih tinggi (30:1) dibanding dengan bakteri (10:1), akibatnya jamur lebih mudah menguraikan lignin dibanding bakteri karena ketergantungan terhadap nitrogen rendah (Kumar, 2009)

3. Metodologi

Bahan-bahan berikut ini digunakan dalam penyiapan media kultur : KH_2PO_4 , 7,2 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,5g, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,3 g, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,045 g, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,023 g, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,015 g, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,03 g. Bahan-bahan tersebut dilarutkan dalam aquades menjadi larutan 150 ml.

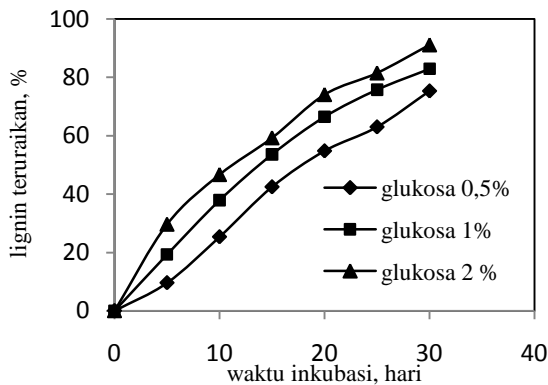
Suspensi jamur dibuat dengan cara memisahkan spora jamur dari PDanya dengan menggunakan jarum ose, selanjutnya mencampurkan dalam 20 ml larutan tween 80 0,01% dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan sampai volume 50 mL.

Percobaan dilakukan dengan memasukkan 10 gram ampas aren yang lolos 40 mesh dalam erlenmeyer 250 mL selanjutnya diambahkan glukosa atau tetes dengan kadar tertentu dengan kondisi pH 5. Bahan diaduk sampai rata. Dimasukkan 15 ml larutan media kultur. Bahan disterilisasi dalam autoklaf pada suhu 121 °C selama 15 menit, didinginkan dan diinokulasi dengan menambahkan 5 mL suspensi jamur. Bahan dimasukkan dalam inkubator dengan suhu 40 °C selama 30 hari, setiap 5 hari dilakukan analisis terhadap kadar lignin dan selulosa. Suatu kontrol tanpa penambahan jamur diperlakukan dengan kondisi

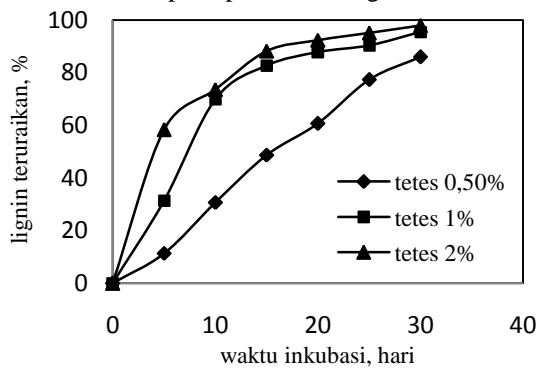
yang sama, dan dianalisis pada hari ke-30. Pengaruh penambahan glukosa atau tetes dilakukan dengan memvariasi kadar glukosa atau tetes sebesar 0,5%, 1%, dan 2%.

4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh lignin waktu inkubasi terhadap banyaknya lignin yang terurai dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Hubungan % lignin teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan glukosa

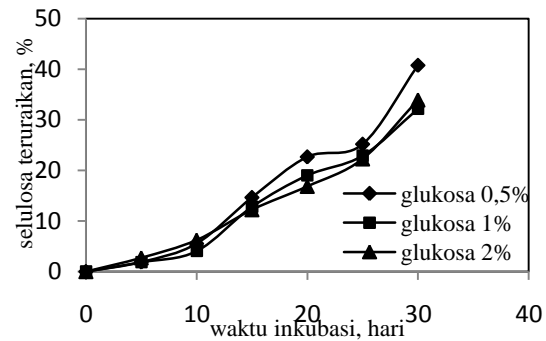


Gambar 2. Hubungan % lignin teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan tetes.

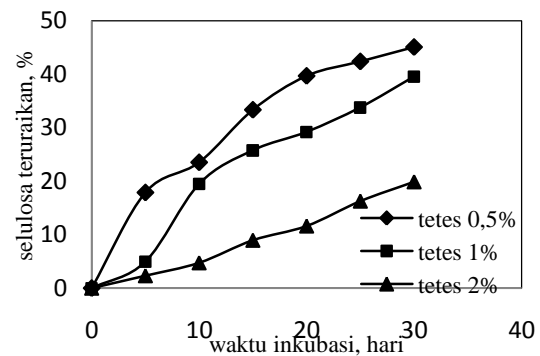
Gambar 1 dan 2 menunjukkan besarnya lignin dalam % yang dapat didegradasi oleh jamur. Dapat dilihat bahwa semakin lama waktu inkubasi, besarnya lignin yang dapat didegradasi oleh jamur adalah semakin banyak. Pada inkubasi hari ke 30 laju degradasi masih tinggi, hal ini menunjukkan bahwa aktivitas enzim yang bersifat ligninolitik yaitu lignin peroxidase (LiP) dan Mn peroxidase (MnP) masih tinggi. Kemungkinan yang terjadi adalah masih cukupnya nutrisi untuk pertumbuhan jamur yaitu dengan penambahan glukosa dan tetes.

Terlihat adanya perbedaan jumlah lignin yang terdegradasi pada jumlah penambahan glukosa dan tetes yang berbeda. Semakin banyak kadar glukosa dan tetes yang ditambahkan, % lignin yang terurai semakin besar. Terlihat bahwa penambahan nutrisi berupa

glukosa dan tetes mempunyai peran dalam proses penguraian lignin. Penambahan nutrisi dalam proses degradasi lignin dengan menggunakan jamur pelapuk putih ditujukan agar kebutuhan akan senyawa karbon untuk hidup diperoleh dari sumber lain selain selulosa.



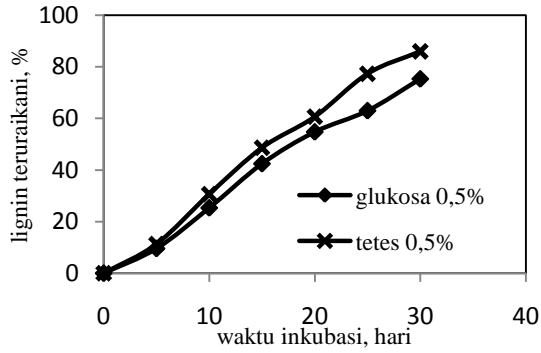
Gambar 3. Hubungan % selulosa teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan glukosa



Gambar 4. Hubungan % selulosa teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan tetes.

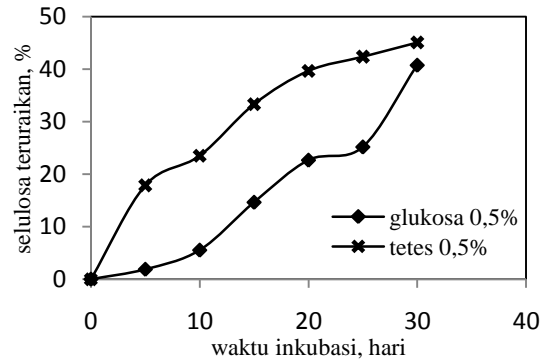
Walaupun dalam proses delignifikasi yang diharapkan adalah proses degradasi lignin, namun ternyata ada sebagian selulosa yang ikut terurai. Hal ini disebabkan karena jamur *Phanerochaete chrysosporium* juga menghasilkan enzim yang dapat menguraikan selulosa seperti enzim protease, kuinon reduktase, dan selulase. Dalam proses ini jamur memerlukan sumber karbon untuk keperluan hidupnya. Selulosa yang mengandung karbon ternyata ada yang dimanfaatkan oleh jamur, walaupun sudah ditambahkan glukosa dan tetes didalamnya. Namun demikian, jumlah selulosa yang teruraikan oleh jamur relatif lebih sedikit dibandingkan dengan lignin. Terdapat kecenderungan semakin banyak glukosa dan tetes yang ditambahkan, proses sintase selulosa yang terurai akan semakin sedikit. Dengan demikian penambahan glukosa dan berperan seperti yang diharapkan, yaitu menjadi sumber karbon bagi jamur untuk hidupnya. Penambahan

nutrisi akan meningkatkan laju degradasi lignin, meningkatkan pertumbuhan jamur serta menurunkan laju peruraian selulosa. Semakin banyak glukosa ditambahkan, semakin banyak lignin terdegradasi dan semakin sedikit selulosa yang terurai.

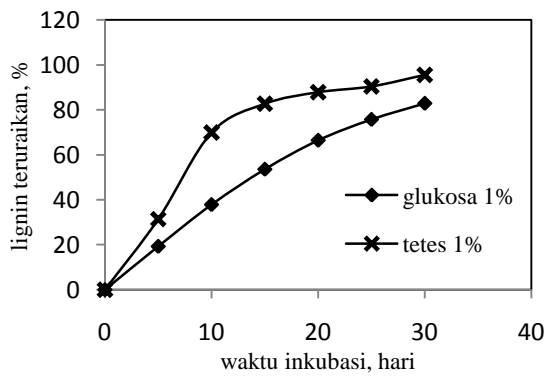


Gambar 5. Hubungan % lignin teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan glukosa dan tetes 0,5%.

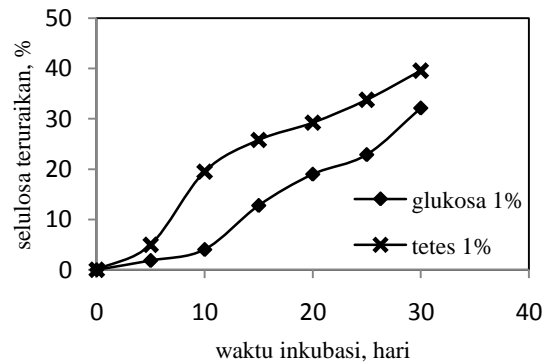
glukosa dan tetes 0,5, 1, dan 2%. Dari gambar tersebut terlihat bahwa dengan kadar yang sama, penambahan tetes mengakibatkan penguraian lignin lebih besar dibandingkan dengan penambahan glukosa pada berbagai waktu inkubasi.



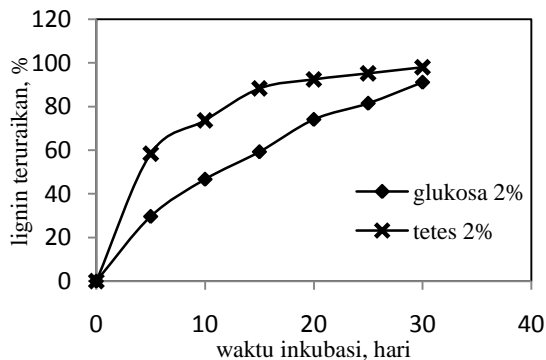
Gambar 8. Hubungan % selulosa teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan glukosa dan tetes 0,5%.



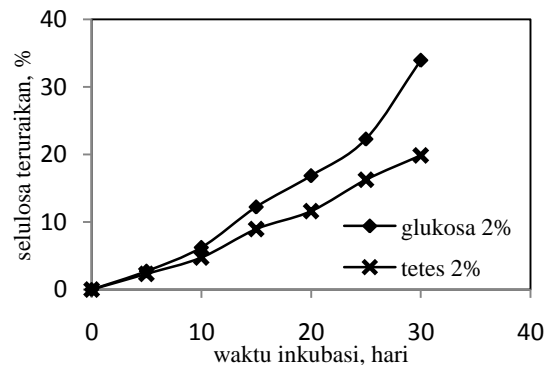
Gambar 6. Hubungan % lignin teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan glukosa dan tetes 1%.



Gambar 9. Hubungan % selulosa teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan glukosa dan tetes 1%.



Gambar 7. Hubungan % lignin teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan glukosa dan tetes 2%.



Gambar 10. Hubungan % selulosa teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan glukosa dan tetes 2%.

Gambar 5 sampai dengan gambar 7 menunjukkan hubungan % lignin teruraikan dengan waktu inkubasi pada penambahan

Dari gambar 8 sampai gambar 9 terlihat bahwa penambahan tetes mengakibatkan penguraian selulosa lebih besar dibandingkan dengan penambahan glukosa. Namun pada

penambahan 2% terjadi kebalikannya, jumlah selulosa yang ikut terurai lebih sedikit dibanding dengan penambahan glukosa (gambar 10).

Pada penambahan tetes 0,5 dan 1% akan diperoleh kondisi dimana prosentase lignin yang terurai lebih besar namun prosentase selulosa yang terurai juga lebih besar. Kondisi lebih baik diperoleh pada penambahan tetes 2% di mana prosentase lignin yang terurai lebih besar dan prosentase selulosa yang terurai lebih kecil. Tetes yang mengandung total gula sebagai inversi sebanyak 50 – 65% mungkin lebih mudah untuk dimetabolisme oleh jamur dibanding dengan glukosa.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa penambahan glukosa dan tetes dalam delignifikasi ampas batang aren berperan sebagai sumber karbon bagi jamur *Phanerochaete chrysosporium*. Dengan kadar yang sama, jumlah lignin yang terurai dengan penambahan tetes lebih besar dibandingkan dengan penambahan glukosa. Jumlah selulosa yang ikut terurai pada penambahan tetes dengan kadar 0,5% dan 1% lebih besar dibandingkan dengan penambahan glukosa, namun pada kadar 2% terjadi kebalikannya.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan pada LPPM UNS yang telah membiayai penelitian ini melalui dana DIPA LPPM UNS tahun anggaran 2008

Daftar Pustaka

- [1] Belewu, M.A., 2006, Conversion of Masonia Tree Sawdust and Cotton Plant by Product into Feed by White Rot Fungus (*Pleurotus sajor caju*), African Journal of Biotech., 5, hal. 503-504
- [2] Cacchio, P., Ercole, C., Vegli, F., and Lepidi, A., 2001., Cellulose enzymatic hydrolysis of wheat straw after solid-state pre-treatment by *Trametes trogii*: a factorial study., Annals of Microbiology, 51, hal. 215-224
- [3] Dey, S., Maiti, T.K., and Battacharyya, B.C., 1994, Production of Some Extracellular Enzymes by a Lignin Peroxidase-Producing Brown Rot Fungus, *Polyporus ostreiformis*, and its Comparative Abilities for Lignin Degradation and Dye Decolorization, Applied and Environmental Microbiology, 60, hal. 4216-4218
- [4] Hossain, S M., Anantharaman, N., and Das, M., 2007, Studies on Lignin Biodegradation of Wheat Straw using

- [5] Howard, R.T., Abotsi, E., Jansen Van Rensburg, E.L., and Howard, S., 2003, **Lignosellulose Biotechnology: Issue of Bioconversion and Enzyme Production**, African Journal of Biotech., 2, hal. 602-619
- [6] Johjima, T., Itoh, N., kabuto, M., Tokimura, F., Nakagawa, T., wariishii, H., and Tanaka, H., 1999, **Direct Interaction of Lignin and Lignin Peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium***, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 96, hal. 1989-1994
- [7] Kirk, T.K. and Tien, M., 1988, **Lignin Peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium***, Methodes of Enzymology, 161, hal. 238-249
- [8] Koduri, R.S., and Tien, M., 1988, **Kynetic Analysis of Lignin Peroxidase : Explanation for The Mediation Phenomenon by Veratryl Alcohol**, Biochemistry, 33, hal. 4225-4230
- [9] Kumar, P, Barret, D.M., Delwiche, M.J., dan Stroeve, P., 2009, Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Hydrolysis and Biofuel Production, Ind. Eng. Chem. Res.
- [10] Malherbe, S, Cloete, T.E., 2002, Lignocellulose biodegradation : Fundamentals and applications, A review. Environ. Sci. Biotechnol., 1, hal. 105-114.
- [11] Martina, A., Yuli, N., dan Sutisna, M., 2002, **Optimasi beberapa Faktor Fisik terhadap Laju degradasi selulosa Kayu albasia (*Paraserianthes falcataria* (L) Nielsen dan Karboksimetil selulosa (CMC) secara Enzimatik oleh Jamur**, Jurnal Natur Indonesia, 4(2), hal. 156-163
- [12] Rolz, C., de Leon, R. de Arriola, M.C. and de Cabrera, S., 1986, **Biodelignification of Lemon Grass and Citronella Bagasse By white Rot fungi**, Applied and environmental Microbiology, 52, hal. 607-611
- [13] Widjadja, A, Adriyani, S., and Patrami, A.A., <http://www.cape.canterbury.ac>, **Study of Biodelignification on Sengon (*Paraserianthes falcataria*) and Pine (*Pinus merkusi*) Using White-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* for the Development of Pulp and Paper industries in Indonesia**
- [13] Widjadja, A., Ferry, Musmariadi, 2004, **Pengaruh Berbagai konsentrasi Mediator Pada Biodelignifikasi Menggunakan Enzim Kasar Lignin Peroksidase**, JTKI, 3, hal. 71-79

Klarifikasi Kinetika dan Mekanisme Degradasi Enzimatis Hemiselulosa Diikuti Degradasi Lignin Pada Proses *Biobleaching*

Arief Widjaja, Arrazy Fauzan, Rahman Feryanto
Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
email: arief_w@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Proses *biobleaching* merupakan proses pengelantangan (*bleaching*) yang ramah lingkungan yang dapat dijadikan sebagai pilihan dalam rangka menghadapi masalah yang serius terkait dengan penggunaan senyawa berbasis klorin yang sangat polusif terhadap lingkungan khususnya dalam industri pulp dan kertas. Pada perancangan bioreaktor, kebutuhan akan data kinetika dan mekanisme reaksi menjadi hal penting yang harus dipenuhi. Penelitian ini bertujuan memperoleh data kinetika dan mekanisme reaksi degradasi hemiselulosa pada perlakuan enzimatik dengan enzim xilanase pada pulp bagasse serta data kinetika dan mekanisme reaksi degradasi lignin dengan senyawa klorin pada proses tersebut.

Data-data kinetika dan mekanisme reaksi pada proses ini diperoleh melalui dua tahap. Tahap pertama yaitu degradasi hemiselulosa oleh enzim xilanase. Hasil degradasi enzim ini kemudian dilanjutkan ke tahap kedua yaitu degradasi lignin oleh senyawa klorin. Data-data kinetika pada tahap proses enzimatik didekati dengan pendekatan Michelis-Menten untuk memperoleh nilai K_M dan r_{max} dan pada tahap *bleaching* dengan senyawa klorin dimodelkan dengan persamaan laju reaksi elementer dan dihitung dengan metode *least-square*.

Dari penelitian ini, pada proses enzimatik diperoleh nilai $K_M = 0,1135$ dan $r_{max} = 0,004594$ (g/ml.menit). Sedangkan pada proses pengelantangan dengan NaOCl diperoleh data-data kinetika sebagai berikut : $k = 3,4978 \times 10^{52}$, $\alpha = 31,1184$ dan $\beta = 3,3061$.

Kata Kunci : Kinetika, Enzimatis, Hemiselulosa, Lignin, *biobleaching*

1. Pendahuluan

Proses pembuatan pulp dan industri kertas menghadapi masalah pencemaran lingkungan yang serius berkaitan dengan proses penghilangan lignin. Sampai saat ini proses pembuatan pulp khususnya proses pengelantangan yaitu proses penghilangan sisa lignin masih menggunakan senyawa berbasis klorin, apalagi air buangan dari proses industri pulp dan kertas mengandung senyawa organik terklorinasi yang dikenal sebagai klorolignin yang bersifat toksik, mutagenik, karsinogenik, dan sulit didegradasi yang mempunyai dampak terhadap lingkungan dan menghasilkan limbah yang sangat polusif terhadap lingkungan.

Indonesia terikat dengan kesepakatan internasional untuk melindungi lingkungan hidup dan perdagangan internasional dalam masalah *eco-labeling*. Semua ini menjadi pertimbangan pemerintah Indonesia dalam mengambil kebijakan untuk industri pulp dan kertas yang

dapat mempengaruhi kepercayaan dunia internasional terhadap Indonesia khususnya export pulp dan kertas. Oleh karena itu, aplikasi teknologi alternative lainnya dapat menjadi pilihan yang menguntungkan perekonomian Indonesia.

Sejauh ini telah dikenal enzim-enzim hemiselulase yang dapat mendegradasi hemiselulosa, diantaranya yang paling utama yaitu enzim xilanase (Fengel dan Wegerner, 1984). Hemiselulosa merupakan bahan perekat antara lignin dan selulosa. Jika hemiselulosa terdegradasi, lignin yang terikat pada selulosa dapat dengan mudah dihilangkan. Dengan mengaplikasikan enzim xilanase pada proses *pulping* dan *bleaching*, maka penggunaan klorin akan dapat dikurangi. Selain mengurangi polutan dalam proses *bleaching*, xilanase dapat menghasilkan kertas yang lebih terang (Viikari *et al.*, 1994), dan dapat menaikkan kapasitas dari industri karena kapasitas industri akan menurun

dengan adanya pembatasan kadar klor yang boleh dibuang ke lingkungan (Bajpai, 1999).

Dalam rangka merancang bioreaktor dibutuhkan data-data kinetika reaksi serta informasi yang menyeluruh menyangkut mekanisme proses degradasi lignin secara enzimatik mulai dari degradasi hemiselulosa kemudian diikuti degradasi lignin yang sampai saat ini belum diperoleh informasi yang memadai. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk memperoleh data-data dan informasi kinetika dan mekanisme reaksi dengan serangkaian metode yang akan dilakukan menggunakan enzim yang dihasilkan dari proses optimasi yang sudah dilakukan sebelumnya.

Manfaat yang dihasilkan dari penelitian ini adalah didapatkannya alternatif baru dalam mengurangi kadar klorin dalam proses pengelantangan pulp maupun proses-proses lain yang menggunakan senyawa klorin sebagai bahan pengelantang, sehingga pencemaran lingkungan akibat kadar klorin bebas yang tinggi akan bisa diatasi.

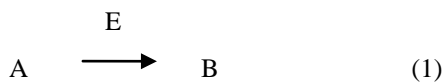
Tujuan khusus penelitian ini adalah:

1. Mendapatkan data-data kinetika reaksi enzimatik degradasi hemiselulosa oleh enzim xilanase
2. Mendapatkan data-data kinetika reaksi degradasi lignin oleh senyawa berbasis klorin
3. Melakukan klarifikasi terhadap mekanisme reaksi pendegradasian lignin mulai dari degradasi hemiselulosa oleh enzim xilanase sampai dengan degradasi lignin oleh senyawa klorin.

2. Tinjauan Pustaka

Degradasi hemiselulosa oleh enzim xilanase

Reaksi degradasi hemiselulosa pada tahap enzimatik, mekanisme reaksinya dapat ditulis sebagai berikut:



Dimana:

A = hemiselulosa yang terkandung di dalam pulp
B = produk hasil degradasi hemiselulosa oleh enzim xilanase

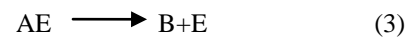
E = Enzim xilanase

Berdasarkan reaksi (1) di atas, studi kinetika reaksi dan klarifikasi mekanisme reaksi ini dilakukan dengan tahapan sebagai berikut:

1. Pengukuran laju reaksi awal dari reaksi enzimatik dengan variabel konsentrasi hemiselulosa yang bervariasi pada konsentrasi enzim awal konstan dan

mengukur perubahan konsentrasi substrat atau produk terhadap waktu. Laju reaksi awal diperoleh dari hasil eksperimen yang membentuk garis linear pada saat awal reaksi.

2. Mengestimasi laju awal reaksi dari konsentrasi substrat terhadap kurva waktu untuk konsentrasi substrat yang berbeda-beda.
3. Pertama kali digunakan pendekatan mekanisme reaksi Michaelis-Menten dimana substrat hemiselulosa (A) bereaksi dengan enzim (E) membentuk kompleks enzim-substrat (AE) dan akhirnya terbentuk produk (B) dengan melepaskan enzim sebagai berikut (Lee, 1992):



Dari mekanisme Michaelis-Menten, laju awal diperoleh dari persamaan:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{r_{max} C_A}{K_M + C_A} \quad (4)$$

dimana :

r_A = laju reaksi awal A (hemiselulosa) menjadi B.

C_A = konsentrasi hemiselulosa

r_{max} = laju reaksi maksimum

K_M = konstanta Michaelis-Menten

Dari persamaan (4), apabila harga K_M mendekati harga C_A maka laju reaksi awal A menjadi B (r_A) adalah setengah daripada harga r_{max} .

Persamaan (4) dapat dimodifikasi menjadi:

$$-\frac{1}{r_A} = \frac{K_M}{r_{max}} \frac{1}{C_A} + \frac{1}{r_{max}} \quad (5)$$

4. Mengestimasi parameter kinetik dengan memplot satu dari tiga plot Lineweaver-Burk plot, Langmuir plot, atau Eadi-hofstee plot. Misalkan menggunakan Lineweaver-Burk plot, dari persamaan (5), maka dari harga-harga laju reaksi awal yang diukur diatas, konstanta atau parameter kinetis r_{max} dan K_M dapat ditentukan dengan melakukan plotting $1/r_A$ vs. $1/C_A$ pada berbagai konsentrasi enzim. Dari garis lurus yang didapatkan, maka perpotongan kurva dengan sumbu y (intercept) merupakan harga ($1/r_{max}$) sedangkan kemiringan kurva (slope) merupakan harga (K_M/r_{max}).

sehingga dengan metode tersebut, dapat diperoleh nilai K_M dan nilai r_{max} .

5. Jika plotting $1/r_A$ vs. $1/C_A$ pada prosedur (3) di atas tidak menghasilkan garis lurus, maka mekanisme reaksi tidak mengikuti mekanisme reaksi konvensional Michaelis-Menten dan harus dicari terlebih dulu. Persamaan laju reaksinya didapatkan berdasarkan hubungan-hubungan di atas. Mekanisme reaksinya kemudian diasumsikan yang sesuai dengan persamaan laju reaksi yang didapatkan. (Lee, 1992).

Degradasi lignin oleh senyawa klorin.

Reaksi degradasi lignin oleh senyawa klorin, mekanismenya dapat dituliskan sebagai berikut:



Dimana :

B = produk hasil degradasi hemiselulosa oleh enzim xilanase

Cl = senyawa NaOCl

C = produk akhir hasil degradasi lignin setelah direaksikan dengan senyawa klorin

Berdasarkan persamaan (3), terlihat bahwa substrat atau reaktan pada reaksi ini merupakan produk dari reaksi pertama yaitu produk degradasi hemiselulosa oleh enzim xilanase. Jika diasumsikan bahwa reaksi berjalan tidak bolak-balik (irreversible), maka prosedur klarifikasi kinetika dan mekanisme reaksinya dapat diberikan sebagai berikut:

1. Pengukuran laju reaksi awal pada reaksi degradasi lignin oleh klorin dengan melakukan variabel konsentrasi lignin (variable massa pulp) dengan konsentrasi klorin yang tetap.
2. Pengukuran laju reaksi awal pada reaksi degradasi lignin oleh klorin dengan melakukan variabel konsentrasi klorin dengan konsentrasi lignin yang tetap.
3. Dari persamaan reaksi (6), maka reaksi ini terdiri dari dua buah reaktan, dimana laju reaksinya dapat tergantung dari konsentrasi kedua reaktan ini atau hanya tergantung dari konsentrasi salah satu reaktan saja atau tidak tergantung dari konsentrasi reaktan yang manapun (reaksi orde nol). Laju reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut:

$$-r_B = \frac{-d(C_B)}{dt} = k C_B^\alpha C_{Cl}^\beta \quad (2.8)$$

Dimana:

r_B = laju reaksi untuk reaksi B menjadi C.

C_B = konsentrasi lignin (g)

C_{Cl} = konsentrasi klorin (g/gpulp)

k = konstanta laju reaksi

α = orde reaksi konsentrasi lignin

β = orde reaksi konsentrasi klorin

Kemudian, data-data kinetika dan mekanisme reaksi dapat diperoleh dengan menghitungnya dengan metode least square dari data-data yang diperoleh dari hasil eksperimen (Lee, 1992).

Metode Least Square

Least square adalah salah satu metode linearisasi dari hukum laju reaksi yang digunakan pada reaksi yang bergantung pada lebih 1 unsur. Metode ini digunakan untuk menentukan harga dari parameter dalam laju reaksi, seperti orde reaksi, konstante kecepatan reaksi, frekuensi faktor maupun energi aktivasi. Dalam menentukan parameter-parameter tersebut persamaan dasar yang digunakan dalam metode ini adalah sebagai berikut :

$$r_B = \frac{d(C_B)}{dt} = k C_B^\alpha C_{Cl}^\beta \quad (7)$$

Apabila menggunakan laju awal, maka persamaan laju reaksinya menjadi :

$$-r_{B_o} = \left(\frac{-d[B]}{dt}\right)_o = k [B]_o^\alpha [Cl]_o^\beta \quad (8)$$

Dimana:

r_{B_o} = laju awal reaksi dari B menjadi C.

$[B]_o$ = konsentrasi lignin awal (mg/mL)

$[Cl]_o$ = konsentrasi klorin awal (g/gpulp)

k = konstanta laju awal

α = orde reaksi lignin

β = orde reaksi konsentrasi klorin

dengan logaritma, maka persamaannya menjadi sebagai berikut:

$$\ln\left(\frac{-d[B]}{dt}\right)_o = \ln k + \alpha \ln[B]_o + \beta \ln[Cl]_o \quad (9)$$

dengan mengasumsikan :

$Y = \ln\left(\frac{-d[B]}{dt}\right)_o$ $X_1 = \ln[B]_o$ $X_2 = \ln[Cl]_o$
 $a_1 = \alpha$; $a_2 = \beta$, and $a_0 = \ln k$, persamaan diatas menjadi:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 \quad (10)$$

Apabila permisalan dilakukan percobaan beberapa kali (N run), maka untuk run ke j pers. dapat dituliskan sebagai:

$$Y_j = a_0 + a_1 X_{1j} + a_2 X_{2j} \quad (11)$$

Dimana $X_{1j} = \ln [B]_{0j}$ dan $[B]_{0j}$ adalah konsentrasi awal dari B pada run ke j. Untuk run ke 1, 2, 3 hingga ke N persamaan (11) menjadi :

$$\sum_{j=1}^N Y_j = N \cdot a_0 + a_1 \sum X_{1j} + a_2 \sum X_{2j} \quad (12)$$

$$\sum X_{1j} Y_j = a_0 \sum X_{1j} + a_1 \sum X_{1j}^2 + a_2 \sum X_{1j} X_{2j} \quad (13)$$

$$\sum X_{2j} Y_j = a_0 \sum X_{2j} + a_1 \sum X_{1j} X_{2j} + a_2 \sum X_{2j}^2 \quad (2.16)$$

Dengan persamaan-persamaan diatas akan diperoleh tiga variabel bebas yang tidak diketahui, yaitu nilai a_0 , a_1 , dan a_2 (Farid dkk, 2000).

3. Metodologi

Tabel 1 Komposisi Media Fermentasi

Zat	Komposisi (g/l)
MgSO ₄ .7H ₂ O	1
KH ₂ PO ₄	1.5
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.2
FeSO ₄	0.2
MnSO ₄	0.2
Yeast Extract	2

Tahap produksi enzim kasar (*crude enzyme*)

- Melarutkan biakan jamur *T. Reseei* pada larutan salin 0,8%.
- Mengencerkan biakan pada (1) sampai didapatkan jumlah spora $1,8 \times 10^7 - 1,8 \times 10^8$ spora/mL.
- Memastikan konsentrasi jamur dalam biakan (1) sampai $1,8 \times 10^7 - 1,8 \times 10^8$ spora/mL.
- Menginokulasikan jamur (3) sebanyak 5 ml ke dalam labu Erlenmeyer 250 ml yang berisi substrat (serbuk pohon jagung atau jerami padi) dan larutan garam mineral (tabel 1) yang telah di sterilkan dalam autoclave.
- Menginkubasikan substrat dan larutan garam mineral yang berisi suspensi jamur (4) pada incubator pada suhu 30°C selama 7 hari.
- Media fermentasi yang telah ditumbuhi jamur (5) ditambah dengan 100 ml larutan Buffer Sodium Asetat pH 6 yang mengandung 0,1 % Tween-80, kemudian mengocok pada orbital shaker pada 175 rpm selama 135 menit.
- Melakukan sentrifugasi pada kecepatan 5000 rpm selama 1 jam.
- Melakukan filtrasi dengan menggunakan kertas saring halus untuk memisahkan filtrat dengan mycelia beserta endapan media di dalamnya dimana supernatan mengandung enzim yang diproduksi dalam penelitian ini.

Tahap Pengujian Enzim

Aktivitas enzim xylanase dan selulase di uji dengan menggunakan metode *Dinitrosalicylic Acid* (DNS) masing-masing dengan xylose dan glukosa sebagai standart.

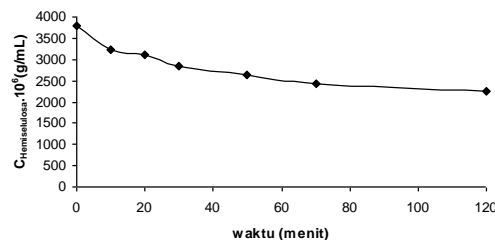
Tahap Aplikasi pada proses biobleaching

Analisa Kadar Lignin menggunakan metode Acid insoluble Lignin TAPPI 222 om 88, Analisa Kadar Selulosa menggunakan metode TAPPI method T 203 om 88, Analisa Kadar Hemiselulosa, menggunakan metode (TAPPI method T 203 om 88).

4. Hasil dan Pembahasan

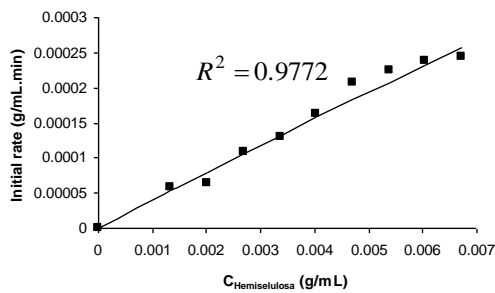
Kinetika dan Mekanisme Reaksi dari Degradasi Enzimatik Hemiselulosa dalam Pulp.

Proses enzimatik dari pulp kering telah dilakukan melalui penggunaan enzim xilanase. Temperatur diatur 30 °C sebagai basis dari studi mekanisme dan kinetika reaksi. Dalam studi kami, enzim yang digunakan merupakan hasil dari produksi enzim sekresi mikroba *Trichoderma reseei* pada dedak gandum yang memiliki aktivitas sebesar 5.42 U/ml. Degradasi hemiselulosa dengan enzim xilanase dilakukan pada beberapa sampel waktu yang pada salah satu variabel konsentrasi substrat, 5 g pulp, digambarkan pada gambar 1.



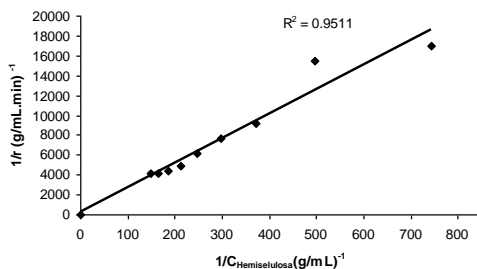
Gambar 1. Hubungan degradasi hemiselulosa terhadap waktu selama proses enzimatik pada konsentrasi 5 gram pulp kering (3795.811 µg hemiselulosa/ml) dengan aktivitas enzyme 5.42 IU/ml

Dengan menggunakan enzim xilanase, nilai konsentrasi hemiselulosa turun dari 3795.811 µg/ml menjadi 3223.741 µg/ml setelah waktu perlakuan enzimatik 10 menit dan menjadi 2263.095 µg/ml setelah 120 menit. Gambar 1 menunjukkan bahwa perlakuan enzimatik pada pulp dengan enzim xilanase lebih cepat mendegradasi hemiselulosa pada saat awal dimana ditunjukkan semakin lama waktu enzimatik yang dilakukan, konsentrasi hemiselulosa semakin memiliki kecenderungan untuk konstan.



Gambar 2. Hasil Eksperimen hubungan laju awal dan konsentrasi substrat hemiselulosa oleh enzim xylanase (■) dan hasil permodelan (-).

Variabel konsentrasi substrat divariasikan untuk mendapatkan nilai laju reaksi awal untuk mendapatkan data-data kinetika dan mekanisme reaksi pada tahap enzimatik. Dari gambar 2 terlihat bahwa kenaikan konsentrasi substrat sebanding dengan meningkatnya laju reaksi awal (initial rate). Hal tersebut sesuai dengan mekanisme reaksi Michelis-Menten, dimana pada konsentrasi hemiselulosa yang rendah maka initial rate mengikuti persamaan kinetika reaksi orde satu, dimana initial rate meningkat secara linier. Dari hasil eksperimen maka dengan metode linearisasi grafik Lineweaver-Burk plot sebagaimana ditunjukkan pada gambar 3 parameter kinetika reaksi seperti K_M dan r_{max} dapat diperoleh.



Gambar 3. Evaluasi kinetika parameter Lineweaver-Burk plot antara laju awal dan konsentrasi substrat hemiselulosa tahap enzimatik.

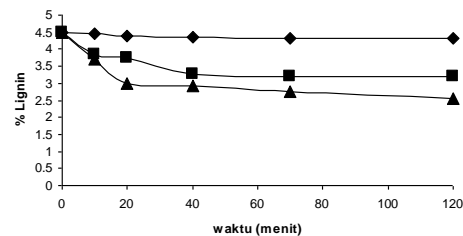
Dengan pendekatan Michelis-Menten dan evaluasi kinetika dengan parameter grafik Lineweaver-Burk plot, diperoleh nilai K_M dan r_{max} sebesar 0,1135 dan 0,004594 g/ml.min serta dengan menunjukkan nilai R^2 sebesar 0.9511 yang memiliki nilai kevalidan yang cukup baik. Hal ini menunjukkan bahwa mekanisme reaksi enzimatik pada eksperimen sesuai dengan pendekatan persamaan Michelis-Menten. Laju reaksi awal (initial rate) terhadap konsentrasi substrat yang bervariasi ditunjukkan pada gambar 3.

Gambar 2 menunjukkan perbandingan data eksperimen (■) dengan hasil permodelan

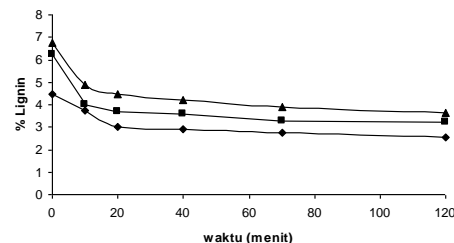
(-) dari persamaan Michelis-Menten dengan menggunakan parameter kinetika (K_M dan r_{max}) yang diperoleh sebelumnya. Dari gambar tersebut terlihat bahwa adanya kesesuaian antara hasil eksperimen dengan model persamaan yang digunakan, hal ini membuktikan bahwa mekanisme reaksi yang terjadi pada proses degradasi hemiselulosa secara enzimatik mengikuti pendekatan awal yang digunakan, yaitu persamaan Michelis – Menten.

Kinetika dan Mekanisme Reaksi Proses Bleaching

Tahap kedua dilakukan proses pengelantangan dengan menggunakan NaOCl. Variabel yang digunakan adalah konsentrasi lignin dan konsentrasi NaOCl yang bervariasi dan dilakukan pada beberapa variable waktu. Hasil eksperimen diberikan pada gambar 4.



Gambar 4. Hubungan degradasi lignin terhadap waktu dengan konsentrasi lignin konstan 4.48% pada konsentrasi NaOCl 0.025(◆),0.05(■), 0.075(▲)gNaOCl/g pulp.



Gambar 5. Hubungan degradasi lignin terhadap waktu dengan konsentrasi NaOCl konstan 0.075 gNaOCl/gulp dan konsentrasi lignin awal 4.48%(◆), 6.215% (■), 6.735%(▲) (w/v).

Hasil dari eksperimen yang ditunjukkan pada gambar 4 dan 5 menunjukkan bahwa adanya perbedaan pengaruh degradasi lignin yang diberikan pada konsentrasi klorin yang berbeda pada substrat yang sama. Pengaruh yang lebih besar diberikan oleh klorin pada konsentrasi yang besar, begitu pula sebaliknya semakin kecil konsentrasi klorin, pengaruh yang diberikan semakin kecil pula. Konsentrasi NaOCl yang digunakan untuk proses pengelantangan dibuat mendekati standard pada industri pulp dan kertas yaitu 0,025; 0,05; 0,075

g NaOCl/g pulp. Dari gambar 4, semakin besar konsentrasi NaOCl, semakin besar kandungan lignin yang terdegradasi. Hal tersebut digambarkan pada gambar di titik 0,075 g NaOCl pada waktu 10 menit, lignin didegradasi menjadi 3,72%

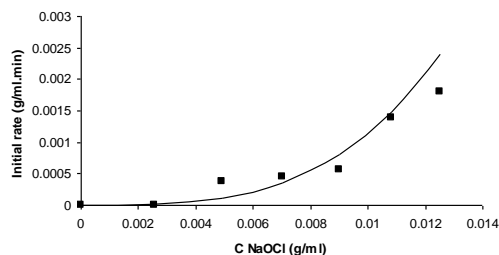
Perolehan Nilai k, α, dan β pada Proses Bleaching dengan Klorin

Dari hasil eksperimen, data kinetika dan mekanisme dapat diperoleh dengan menggunakan metode least square. Sebelumnya kebutuhan daripada NaOCl yang digunakan dikonversikan terlebih dahulu ke dalam satuan konsentrasi.

Dengan menggunakan beberapa data laju awal pada konsentrasi lignin dan konsentrasi klorin yang bervariasi, nilai dari k, α, dan β dapat diperoleh dengan pendekatan menggunakan persamaan (8). Pengolahan data eksperimen hasil percobaan dilakukan menggunakan persamaan (9) dan beberapa asumsi, sehingga akan membentuk suatu persamaan yang mengandung konstanta kinetika yang akan dicari sesuai persamaan (11). Dengan menggunakan data hasil eksperimen yang diperoleh dan memfitting dengan metode least square, data-data kinetika dan mekanisme reaksi dapat diperoleh. Nilai dari k = 3,4978 x 10⁵², α = 31,1184, dan β = 3,3061, kemudian mekanisme reaksi menjadi:

$$-r_{B_0} = \left(\frac{-d[B]}{dt} \right)_0 = 3,4978 \times 10^{52} [B]_0^{31,1184} [Cl]_0^{3,3061}$$

Dari hasil eksperimen dan pengolahan data pada proses pengelantangan dengan menggunakan konsentrasi lignin yang bervariasi dengan penggunaan konsentrasi klorin yang tetap menunjukkan bahwa degradasi lignin yang terjadi bervariasi pada setiap konsentrasi lignin dan memiliki kecenderungan yang sama. Dengan mengikuti persamaan di atas, maka profil hubungan laju reaksi awal dengan konsentrasi NaOCl hasil eksperimen dan permodelan tampak pada gambar 6.



Gambar 6. Hubungan laju reaksi awal terhadap konsentrasi NaOCl hasil eksperimen (■) dan permodelan(-) pada proses delignifikasi.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian, dapat disimpulkan berbagai hal sebagai berikut :

1. Data kinetika pada proses enzimatik dengan enzim xilanase diperoleh antara lain $r_{max} = 0,004594$ g/ml.menit dan $K_M = 0,1135$
2. Persamaan kinetika pada proses pengelantangan dengan NaOCl adalah $k = 3,4978 \times 10^{52}$; $\alpha = 31,1184$; dan $\beta = 3,3061$ dan laju reaksi awal pada pendegradasian lignin $-r_{B_0} = 3,4978 \times 10^{52} [B]_0^{31,1184} [Cl]_0^{3,3061}$
3. Kinetika dan mekanisme reaksi pada proses enzimatik mengikuti kaidah Michelis-Menten dimana pada evaluasi parameter dengan linearisasi regresi Lineweaver-Burk plot dengan $R^2 = 0,9511$.
4. Pada reaksi degradasi lignin dengan senyawa klorin menunjukkan bahwa kedua elemen baik konsentrasi lignin maupun konsentrasi klorin memiliki peran terhadap degradasi lignin yang terjadi pada proses pengelantangan.

Ucapan Terima Kasih

Peneliti menyampaikan terima kasih kepada DP2M Dikti atas dibiayainya penelitian ini melalui Hibah Kompetensi tahun 2009.

Daftar Pustaka

- [1] Bajpai, P. Application of Enzyme in The Pulp and Paper Industri, J. Biotechnol. Prog.15, 147-155, 1999.
- [2] Fengel, D dan Wegerner, G. Kayu: Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi, Gajah Mada University Press, Yogyakarta, hal. 30-34, 155-176, 1984.
- [3] Lee, J. M., "Biochemical Engineering", hal. 74-81, 87-90, 94-96, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1992.

PARAMETER KINETIKA REAKSI ENZIM ALFA-AMYLASE DAN GLUCOAMYLASE PADA YIELD GLUKOSA DARI PROSES HIDROLISA LIMBAH PADAT TAPIOKA

S.R. Juliastuti

Program Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri, I T S
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111 Telp/Fax : 031-5995273
E-mail: juliaz30@ chem.-eng.its.ac.id

Dian Yanuarita P

Program Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri, I T S
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111 Telp/Fax : 031-5995273
E-mail: keiko_my_dolphin@ yahoo.com

Abstrak

Sejauh ini penanganan masalah limbah padat dari Industri tapioka berupa onggok belum mendapat perhatian yang optimal. Padahal dampak dari penimbunan limbah onggok ini selain mengganggu lingkungan sekitar karena bau tidak sedap yang dihasilkan, juga menyebabkan menurunnya kualitas kesehatan masyarakat sekitar. Sampai saat ini penanganan limbah padat yang dihasilkan dari proses ekstraksi (onggok) dinilai kurang efektif, karena hanya sebagian kecil digunakan untuk pakan ternak dan pupuk. Padahal didalam Onggok masih terdapat kandungan pati sekitar 9-12%, sehingga jika kandungan pati dalam onggok dikonversi menjadi glukosa dapat dipergunakan sebagai bahan baku biogas, bioethanol. Proses konversi pati menjadi glukosa dilakukan dengan metode hidrolisa enzimatik menggunakan enzim-enzim amylase.

Penelitian ini dilakukan untuk memanfaatkan limbah padat industri tapioka dan mencari komposisi enzim α -amylase dan glucoamilase yang tepat serta waktu liquifikasi dalam menghidrolisa pati menjadi glukosa dan diharapkan dapat meningkatkan yield glukosa.

Metode penelitian dilakukan secara batch berskala laboratorium, yaitu dengan melakukan hidrolisa pati dengan menambahkan Variabel enzim α -amylase sebesar 0.3 % (w/w) dan 0.5% (w/w) dengan waktu likuifikasi 1 jam, 1.5 jam, serta variabel enzim glucoamylase adalah 0.3 % (w/w), 0.5% (w/w). Onggok dipanaskan pada 90°C dan ditambahkan α -amylase selama 1 jam and 1.5 jam (sesuai variabel waktu liquifikasi). Kemudian feed didinginkan sampai 60°C dan ditambahkan glucoamylase sesuai dengan variable,serta dianalisa setelah penambahan glucoamylase selang waktu selama 24 jam.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, hasil terbaik diperoleh pada variabel perbandingan enzim α -amylase 0.5% dan glucoamylase 0.5 %. Parameter kinetika berupa Km sebesar 0.0468 g/ml dan $r_{max} = 0.311$ g/ml.jam. Kadar glukosa tertinggi mencapai 8.47% dan yield sebesar 0.892 (gr glukosa / gr pati) dengan waktu liquifikasi terbaik 1.5 jam.

Kata Kunci : Enzim α - Amylase, enzim glucoamylase, hidrolisa pati, glukosa, limbah padat tapioka (onggok)

Abstract

The increasing of tapioca production nowadays effected the production of waste. Waste of tapioca industries consist of two kinds, there are liquid waste and solid waste. Further more, tapioca solid waste treatment is ineffective. Weather solid waste (onggok) produced from the extraction process still contain high concentration of starch that can be treading to produce high quality product, for example, bio ethanol or other alternative energy source.

The purposes of this experiment are to utilize solid waste of tapioca industries and to looking for the exactly composition of α -amylase and gluco-amylase enzymes. The exact composition from both enzymes can be expected to increase the yield of glucose. Variabels of enzyme α -amylase for this research are 0.3 % (w/w) and 0.5% (w/w) with liquefaction time were 1 hour and 1.5 hour, and Variabels of enzyme glucoamylase are 0.3 % (w/w) and 0.5% (w/w).

This research was held in laboratory scale with batch process. Firstly, tapioca solid waste was pretreated at 90°C and added α -amylase for 1 hour and 1.5 hour (variable of liquefaction time). Then, substrate was cooled down to 60°C and added was analysed 24 hour after added.

This experiment shows the best ratio between α -amylase and gluco-amylase enzymes 0.5%: 0.5% with liquefaction time is 1 hour. The highest glucose reach to 8.468% and yield 0.892 (g glucose/g starch) with starch conversion 59.94%. $K_m = 0,0468$ g/ml and $r_{max} = 0,311$ g/ml.h .

Keyword : starch hydrolysis, α -amilase, glucoamylase, glucose, tapioca solid waste

1. Pendahuluan

Onggok tapioka merupakan limbah padat hasil ekstraksi pengolahan tepung tapioka dengan kadar pati yang masih cukup tinggi (± 12 %). Hal ini dikarenakan masih digunakannya sistem pemerasan manual dalam memproduksi tapioka di pabrik ini, sehingga kemungkinan masih banyak pati yang tersisa. (Elita, 2008).

Sampai sejauh ini masalah penanganan limbah padat produksi tapioka dinilai kurang efektif karena hanya sekitar 21 % dari limbah padat diolah lebih lanjut menjadi bahan pangan, makanan ternak, pupuk dan produksi asam sitrat dan sisanya hanya ditimbun begitu saja ke lingkungan seperti yang umum terjadi di industri tepung tapioka di Indonesia. Hal ini memiliki potensi sebagai polutan di daerah sekitar pabrik karena kandungan air yang cukup tinggi pada limbah padat ini dan ditambah dengan adanya sisa pati yang ada di dalamnya mengakibatkan limbah ini menjadi media fermentasi padat yang sangat baik bagi pembentukan asam-asam organik dan senyawa-senyawa keton yang sangat berbau.

Menumpuknya limbah dari pabrik ini memunculkan ide untuk mengolahnya agar lebih bermanfaat karena pada limbah padat (onggok tapioka) yang dihasilkan dari proses ekstraksi masih mengandung kadar pati yang masih cukup tinggi sehingga jika diolah lebih lanjut dapat menjadi produk yang bernilai tinggi seperti menjadi bioethanol ataupun sebagai sumber energi alternatif lainnya.

Berdasarkan latar belakang diatas, permasalahan yang akan diangkat dalam penelitian ini yaitu:

1. Semakin meningkatnya limbah padat (onggok tapioka) dihasilkan oleh industri tapioka yang berpotensi untuk menimbulkan polusi bagi lingkungan.
2. Masih terdapatnya sisa pati dalam onggok tapioka yang masih bisa dimanfaatkan lebih lanjut.
3. Pengaruh komposisi penambahan enzyme α amylase dan glucoamilase terhadap yield glukosa pada proses hidrolisa pati dan sakarifikasi.

Beberapa peneliti sebelumnya adalah:

1. Kholuseva 2006, *a study of the optimal conditions for starh hydrolysis through thermostable α -amylase*. Hasil penelitiannya adalah dengan menggunakan konsentrasi substrat 250 gr/l dan enzim sebanyak 12 unit/ml suspensi pada 90°C memberikan rate reaksi hidrolisa yang tinggi dan konsentrasi glukosa yang tinggi dalam periode yang sangat pendek 4 jam dan 15 menit.
2. Teeaptar Srinokurata (2004), Hasil penelitiannya hidrolisa limbah padat tapioka menggunakan 4 macam enzim (cellulase, pectinase, α -amylase, glucoamylase) yang digunakan secara dan kombinasi enzim memberikan hasil yang baik, dibandingkan dengan single enzim.

Penelitian ini bertujuan memanfaatkan limbah padat pabrik tapioka dan mencari komposisi enzim α amylase dan glucoamilase, serta waktu liquifikasi yang tepat

dalam menghidrolisa pati menjadi glukosa, sehingga diharapkan dapat meningkatkan yield glukosa.

2. Teori Dasar

Pati atau amilum $(C_6H_{10}O_5)_n$ adalah karbohidrat kompleks yang tidak larut dalam air, berwujud bubuk putih, dan tidak berbau. Pati itu sendiri tersusun dari dua macam karbohidrat, amylose (molekul-molekul glukosanya saling berikatan melalui gugus glukopiranos α -1,4) dengan komposisi sebesar 20% – 30% dan amylopectin (rantai percabangan yang saling berikatan melalui gugus glukopiranos α -1,6 dengan komposisi 70% – 80%.

Hidrolisa enzimatik merupakan metode yang sering digunakan dalam menghidrolisa pati menjadi glukosa, karena enzim ini lebih ramah lingkungan. Dalam hidrolisa pati, enzim-enzim yang berperan adalah enzim jenis amilase seperti enzim α -amilase dan enzim glukoamilase. Enzim α -amilase merupakan endoenzim yang memotong ikatan α -1,4 amilosa dan amilopektin dengan cepat pada larutan pati kental yang telah mengalami gelatinisasi. Proses ini juga dikenal dengan nama proses liquifikasi pati. α -amilase akan menghidrolisa ikatan α -1-4 glikosida pada polisakarida dengan hasil degradasi secara acak di bagian tengah atau bagian dalam molekul. Hasil hidrolisa α -amilase mula-mula akan menghasilkan dekstrin. Enzim ini bekerja pada pH 5.5 - 7 dan temperatur 85-90°C, sehingga mengakibatkan substrat langsung mencair. Enzim glukoamilase ini menghidrolisa ikatan glukosida α -1,4, dan enzim ini dapat pula menghidrolisa ikatan glikosida α -1,6 dengan laju yang lebih lambat bila dibandingkan dengan hidrolisa ikatan glikosida α -1,4 (Biogen, 2008). Hal ini berarti bahwa pati dapat diuraikan secara sempurna menjadi glukosa (Josson *et al.*, 1992; Soebiyanto, 1986; DeMan, 1997).

Reaksi peruraian rantai amylosa seperti pada gambar 1



Gambar 1 : Reaksi Amylase (N -glukosa unit) menjadi (N-1glukosa unit)

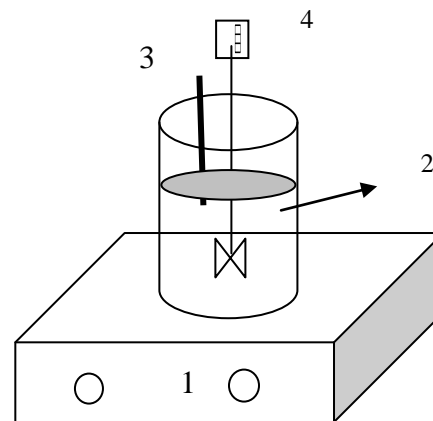
3. Metodologi

Prosedur Penelitian Hidrolisa

Persiapan feed (umpan) dilakukan dengan mencampur limbah padat tapioka (onggok) dan air dengan rasio onggok dan air

adalah 1 : 2,5 (w/w). Feed dipanaskan sampai 90°C, lalu menambahkan enzim α -amilase sesuai dengan variabel (0,3%, 0,5%(w/w)). Pada proses Liquifikasi campuran di aduk sesuai variabel (1 dan 1,5 jam). Setelah itu campuran (feed) didinginkan sampai 60°C selama 30 menit. Kemudian campuran tersebut diatur pH-nya sampai 4,2 kemudian ditambahkan enzim glukoamilase sesuai dengan variabel (0,3%, 0,5%(w/w)).

Peralatan yang Digunakan



Gambar 2. Peralatan proses hidrolisa

Keterangan :

1. Hot plate
2. Tangki hidrolisa
3. Termometer
4. Pengaduk

Metode analisa

Analisa–analisa yang dilakukan selama penelitian ini adalah penetapan kadar air dan total solid menggunakan metode oven (SNI 01-2891-1992), glukosa dengan metode Luff-Schoorl (SNI 01-2891-1992) serta analisa pati menggunakan direct acid hydrolysis method (AOAC,1970).

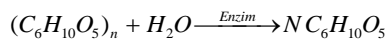
4. Hasil dan Pembahasan

Analisa komposisi awal feed (limbah padat tapioka dan air) yang digunakan sebagai bahan baku penelitian ini masing-masing ditunjukkan pada tabel 1

Tabel 1. Hasil Analisa Awal Dari feed

Komposisi	%
Glukosa	2,78
Pati	9,49
Serat	13,78
Air	73,95

Dari hasil analisa awal feed (Tabel 1), nampak bahwa kandungan pati untuk dikonversi menjadi glukosa masih cukup tinggi. Reaksi hidrolisa pati menjadi glukosa meliputi proses gelatinisasi, likuifikasi, dan sacherifikasi, dan secara besar reaksinya sebagai berikut :



Pada prose pemanasan feed (campuran ongkok dan air), feed akan mengalami proses gelatinisasi dimana granul-granul pati membesar dan viskositas campuran meningkat. Dengan membesarnya granul-granul pati maka akan melemahnya ikatan hidrogen, sehingga akan memudahkan enzim amylase melakukan penetrasi untuk memutus ikatan-ikatan glukosida pada pati. Setelah suhu pemanasan mencapai 90°C enzim α-amylase ditambahkan dan terjadi proses likuifikasi. Pada proses likuifikasi, enzim yang berperan adalah enzim α-amylase yang berasal dari *Bacillus licheniformis* yang diketahui mempunyai kemampuan memecah ikatan α-1,4 pada amylosa pada pati yang telah mengalami proses gelatinasi.

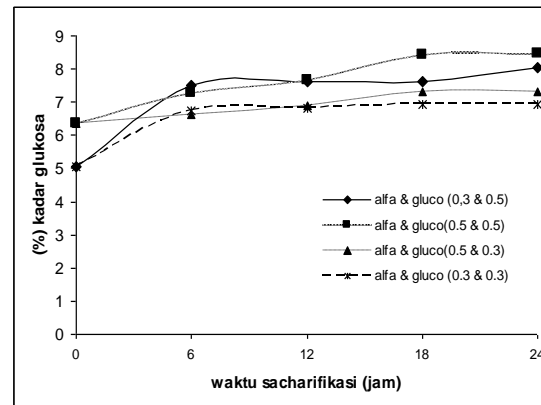
Dari hasil penelitian diperoleh prosentase kadar glukosa setelah proses likuifikasi untuk berbagai variabel α-amylase yang ditambahkan seperti tertera pada Tabel 2.

Tabel 2. Kadar Glukosa Yang Diperoleh Setelah Proses Likuifikasi

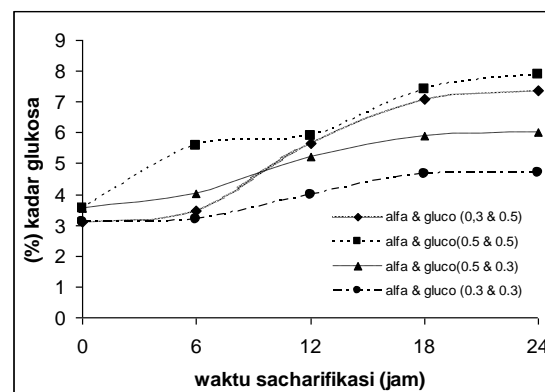
Variabel (%(w/w)) α-myylase	% Glukosa	
	1,5 jam	1 jam
0,3	5,04	3,09
0,5	6,35	3,52

Dari Tabel 2, terlihat peningkatan kadar glukosa seiring dengan peningkatan variabel α-amylase. Selain jumlah enzim α-amylase yang ditambahkan, kadar produksi glukosa juga dipengaruhi oleh waktu likuifikasi seperti terlihat pada Tabel 2, dimana waktu likuifikasi 1,5 jam menghasilkan kadar glukosa yang lebih tinggi dibandingkan dengan waktu

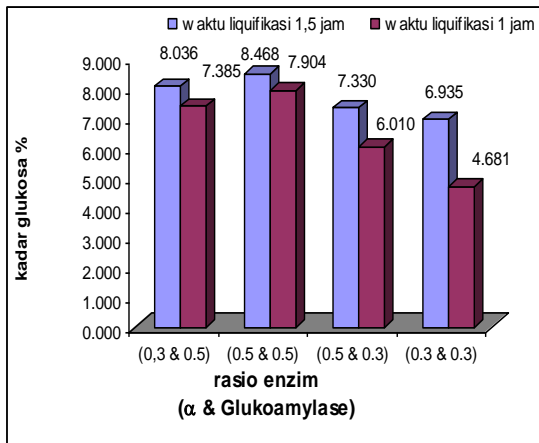
likuifikasi 1 jam. Proses likuifikasi menghasilkan kenaikan glukosa yang kurang signifikan seperti Tabel 2. Hal ini dikarenakan enzim α-amylase hanya mampu memotong ikatan α-1,4 pada amylose saja dimana ikatan α1,6 pada amylopectin tidak terpotong, sehingga sebagian besar hasilnya berupa maltosa dan dextrin. Untuk menyempurnakan proses likuifikasi, maka dilanjutkan dengan proses sacherifikasi sehingga maltosa dan dextrin hasil hidrolisa dari α-amylase dapat terkonversi sempurna menjadi glukosa. Enzim yang berperan pada proses ini adalah enzim glukoamylase yang berasal dari *Aspergillus niger* yang diketahui mempunyai kemampuan memotong ikatan α-1,4 dan ikatan α-1,6 glukosida. Profil pembentukan glukosa selama proses sacherifikasi untuk variabel waktu likuifikasi 1 jam dan 1,5 jam, dan variabel rasio enzim α-amylase dan glukoamylase seperti terlihat pada Gambar 3 dan Gambar 4.



Gambar 3. Profil kadar glukosa terhadap waktu selama proses sacherifikasi untuk likuifikasi 1,5 jam



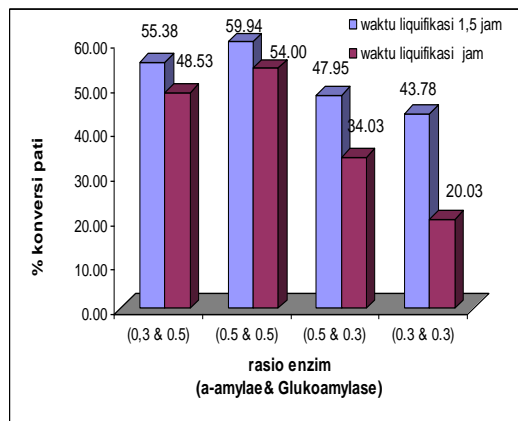
Gambar 4. Profil kadar glukosa terhadap waktu selama proses sacherifikasi untuk likuifikasi 1 jam



Gambar 5. Profil kadar glukosa akhir proses

Dari gambar 3 terlihat bahwa rasio enzim α-amylase dan glucoamylase 0,5% ; 0,5% dengan waktu liquifikasi 1,5 jam menghasilkan kadar glukosa yang lebih tinggi dibandingkan dengan waktu liquifikasi 1 jam. Hal ini terlihat pada gambar 3, dimana rasio enzim α-amylase dan glucoamylase 0,5% ; 0,5% dengan waktu liquifikasi 1,5 jam menghasilkan kadar glukosa yang paling optimal.

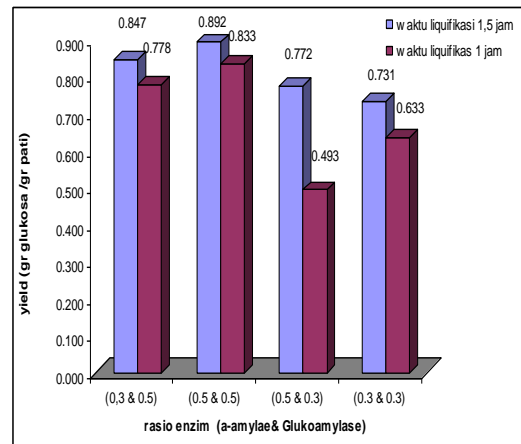
Dengan hasil kadar glukosa yang paling optimal maka konversi pati dan yield yang diperoleh rasio enzim α-amylase dan glucoamylase 0,5% ; 0,5% juga optimal. Hal ini terlihat pada gambar 6 dan 7



Gambar 6. Profil konversi pati (%)

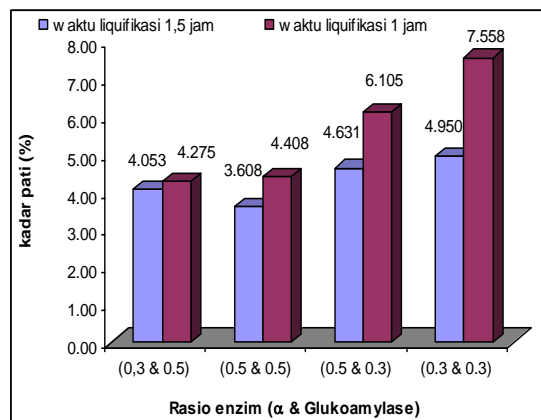
Dari gambar 6 dan 7 di atas menunjukkan bahwa variabel 0,5% ; 0,5% dengan waktu liquifikasi 1,5 jam menghasilkan hasil yang optimal yaitu konversi pati sebesar 59,94% dengan yield glukosa sebesar 0,892 (gr glukosa/ gr pati). Kemudian diikuti dengan variabel (0,3 & 0,5) % yang mempunyai konversi pati sebesar 55,38% dan yield glukosa 0,847 (gr glukosa/gr pati). Untuk variabel(0,5 & 0,3) % mempunyai konversi pati sebesar 47,95% dan yield glukosa 0,772 gr glukosa/gr pati. Hasil terkecil

ditunjukkan oleh variabel (0,3 & 0,3) % yang mempunyai konversi pati sebesar 43,78% dan yield glukosa 0,731 gr glukosa/gr pati.



Gambar 7. Profil yield glukosa (gr glukosa/ gr pati)

Pada gambar 8 terlihat bahwa sisa pati pada akhir proses untuk waktu liquifikasi 1 jam lebih tinggi dibandingkan dengan waktu liquifikasi 1,5 jam. Hal ini menandakan bahwa glukosa yang dihasilkan pada waktu liquifikasi 1 jam lebih rendah dari waktu liquifikasi 1,5 jam.



Gambar 8. profil sisa pati (%) diakhir proses

5. Kesimpulan

Dari proses hidrolisa yang telah dilakukan menunjukkan bahwa rasio enzim sangat berpengaruh dalam menguraikan pati menjadi glukosa. Rasio enzim α-amylase dan glucoamylase 0,5% dan 0,5% dengan waktu liquifikasi 1,5 jam pada hidrolisa pati pada limbah padat tapioka (onggok) memberikan hasil yang terbaik, dimana kadar glukosanya mencapai 8,468% dan yield sebesar 0,892 (gr. glukosa/gr. pati) sedangkan konversi patinya sebesar 59,94%.

Daftar Pustaka

- [1] Josson L.M, Coronel LM, Mercado BB, De Leon ED, Mesina OG, Lozano AM, dan Bigol MB, 1992. Strain Improvement of *Aspergillus oryzae* for Glucoamylase Production. *Asean Journal on Science and Technology for Development*. 9(1): 01–116.
- [2] Kanlaya Yoonan, et al. Optimization of Enzymatic Hydrolysis of Cassava Waste for Reducing Sugar Producing. Department of Biochemical Technology, school of Bioresources and Technology, King Mongkut's University of technology Thonburi, Bangkok.
- [3] Kolusheva, T. 2006, a Study of The Optimal Conditions For starch Hydrolysis Through Thermostable α -amylase. University. of Chemical Technologi and Metallurgy Belgia.
- [4] Lee James M., 1992, Biochemical Engineering, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [5] Lerdluk kaewvimol, et al. 2004, Approach of Cassava Waste Pretreatments for Fuel Ethanol Production in Thailand. Thailand Institute and Technological Research, Bangkok Thailand.
- [6] Nur Richana, 2000, Prospek dan Produksi Enzim Alfa-amilase dari Mikroorganisme, Tinjauan Ilmiah Riset Biologi dan Bioteknologi Pertanian, Vol. 3, No. 2.
- [7] Supriyati. 2003. Onggok Terfermentasi dan Pemanfaatannya dalam Ransum Ayam Ras Pedaging . Balai Penelitian Ternak, PO BOX 221, Bogor 16002
- [8] Wang Nam Sun, Starch Hydrolysis By Amylase. Dept. of chemical & Biomolecular Engineering univ of Maryland.

PENGGUNAAN LIMBAH TEMPE DALAM BIODEGRADASI ZAT WARNA AZO MENGGUNAKAN BIOREAKTOR MEMBRAN AEROB-ANAEROB

Puti Sri Komala, Agus Jatnika Effendi, Wisjnuaprpto
Jurusan Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha 10 Bandung 40132
Telp.: 62-22-253 4105/250 2647, Fax.: 62-22-253 0704,
email: putisrikomala@ft.unand.ac.id

ABSTRAK

Limbah tempe merupakan salah satu limbah yang masih memiliki nilai ekonomis, karena kandungan senyawa organik dan nutrient yang terdapat didalamnya masih relatif tinggi jika dibandingkan dengan yeast extract. Dalam penelitian ini limbah tempe digunakan sebagai ko-substrat untuk penyisihan zat warna azo dari industri tekstil dengan menggunakan bioreaktor membran aerob-anaerob. Bioreaktor terdiri dari modifikasi proses lumpur aktif yaitu proses kontak-stabilisasi serta reaktor anoksik yang dikombinasikan dengan membran ultrafiltrasi secara eksternal menggantikan proses sedimentasi pada proses lumpur aktif konvensional. Umpan terdiri dari zat warna azo Remazol Black-5 pada konsentrasi 110-120 mg/L dan limbah tempe sebagai sumber organik dan nutrient dengan konsentrasi 10%. Percobaan dilakukan untuk mengamati pengaruh waktu retensi hidrolis tangki kontak terhadap penyisihan warna dengan variasi HRT tangki kontak antara 1, 1½, 2, 2½ dan 3 jam, sedangkan tangki stabilisasi dan anoksik pada HRT 4 dan 3 jam. Dari percobaan dihasilkan penyisihan warna berkisar antara 41-51% dan penyisihan senyawa organik antara 50-72%. Baik penyisihan warna maupun senyawa organik terbesar dihasilkan pada HRT kontak 2 jam yaitu 51% untuk penyisihan warna dan 72% untuk penyisihan senyawa organik. Pada tangki kontak terjadi autoksidasi yang menyebabkan kenaikan konsentrasi warna.

Kata kunci: limbah tempe, bioreaktor membran, waktu retensi hidrolis (HRT), tangki kontak, zat warna azo

Pendahuluan

Tempe merupakan salah satu dari makanan tradisional Indonesia yang sangat dikenal sebagai sumber protein yang kaya akan lemak sehat, vitamin dan lain-lain. Limbah yang dihasilkan dari proses pembuatan tempe pun masih memiliki kandungan senyawa organik dan nutrient yang tinggi sehingga masih dapat dimanfaatkan kembali terutama untuk pengolahan biologi yang membutuhkan penambahan senyawa organik dan nutrient eksternal. Limbah tempe digunakan dalam percobaan ini sebagai ko-substrat, karena mempunyai kandungan sumber karbon organik dan nutrient yang cukup untuk pertumbuhan

mikroorganisme. Ko-substrat diperlukan dalam proses pemutusan warna, karena zat warna merupakan senyawa toksik yang tidak dapat digunakan langsung sebagai substrat. Ko-substrat limbah tempe berperan untuk menginduksi azoreductase, enzim yang berperan dalam pemutusan warna aktif dalam keadaan anaerob dilaporkan oleh Wisjnuaprpto (1999) yang menggunakan proses kontak-stabilisasi untuk pengolahan zat warna azo RO16. Berdasarkan hasil penelitian tersebut, maka dalam penelitian ini akan dikembangkan bioreaktor membran aerob-anaerob penyisihan zat warna azo dari industri tekstil dengan menggunakan limbah tempe sebagai ko-substrat. Beberapa zat warna azo dan produk

penguraiannya bersifat toksik dan/atau mutagenik bagi kehidupan (Van der Zee, 2002). Pada percobaan ini reaktor anoksik digunakan untuk proses pemotongan gugus azo oleh mikroorganisme aerob yang terlebih dahulu diaerasi dan distabilisasi pada proses kontak-stabilisasi, sedangkan membran ultrafiltrasi secara eksternal digunakan untuk menggantikan proses sedimentasi pada proses lumpur aktif konvensional. Waktu retensi hidrolis (HRT) 3 jam di tangki anoksik diperoleh dari penelitian Ananthi (2008) sebelumnya sebagai HRT optimum untuk penyisihan warna. Dalam tangki kontak material organik seperti zat warna dan ko-substrat akan disisihkan secara cepat melalui adsorpsi dan terperangkap dalam flok biomassa kemudian material organik yang diadsorpsi tersebut dimetabolisasi atau distabilisasi dalam tangki stabilisasi,

Dalam percobaan akan dievaluasi waktu retensi hidrolis tangki kontak optimum terhadap penyisihan warna pada kondisi operasi waktu retensi hidrolis tangki stabilisasi dan anoksik konstan.

BAHAN DAN METODA

Mikroorganisme

Percobaan ini menggunakan mikroorganisme tercampur yang berasal dari campuran lumpur aktif yang berasal dari instalasi pengolahan air buangan industri tekstil dan industri zat warna. Mikroorganisme ditumbuhkan dalam campuran air limbah industri tempe sebagai ko-substrat dan zat warna secara aerob.

Ko-substrat dan zat warna

Pada percobaan batch sebelumnya diperoleh ko-substrat limbah tempe optimum berkisar antara 8%-10% v/v limbah industri tempe terhadap larutan substrat total (Komala, 2008), kisaran ini dikarenakan kekentalan limbah tempe yang dihasilkan pabrik bervariasi. Hasil penelitian Komala (2009) tentang kandungan yang ada dalam 10% limbah industri tempe dibandingkan dengan yeast extract diperlihatkan pada **Tabel 1**. Konsentrasi parameter organik COD yang ada dalam limbah industri tempe yaitu 5.508 mg/L, dimana kandungan ini dapat menggantikan yeast extract (4 gr/L) dengan konsentrasi COD 3.167 mg/L. Zat warna yang digunakan adalah zat

warna azo reaktif Remazol Black-5 yang mempunyai panjang gelombang 609 nm dengan konsentrasi berkisar antara 110-120 mg/L. Ko-substrat dan zat warna azo reaktif Remazol Black-5 selanjutnya digunakan untuk seeding mikroorganisme dan sebagai umpan dalam percobaan.

Kondisi Operasional Percobaan

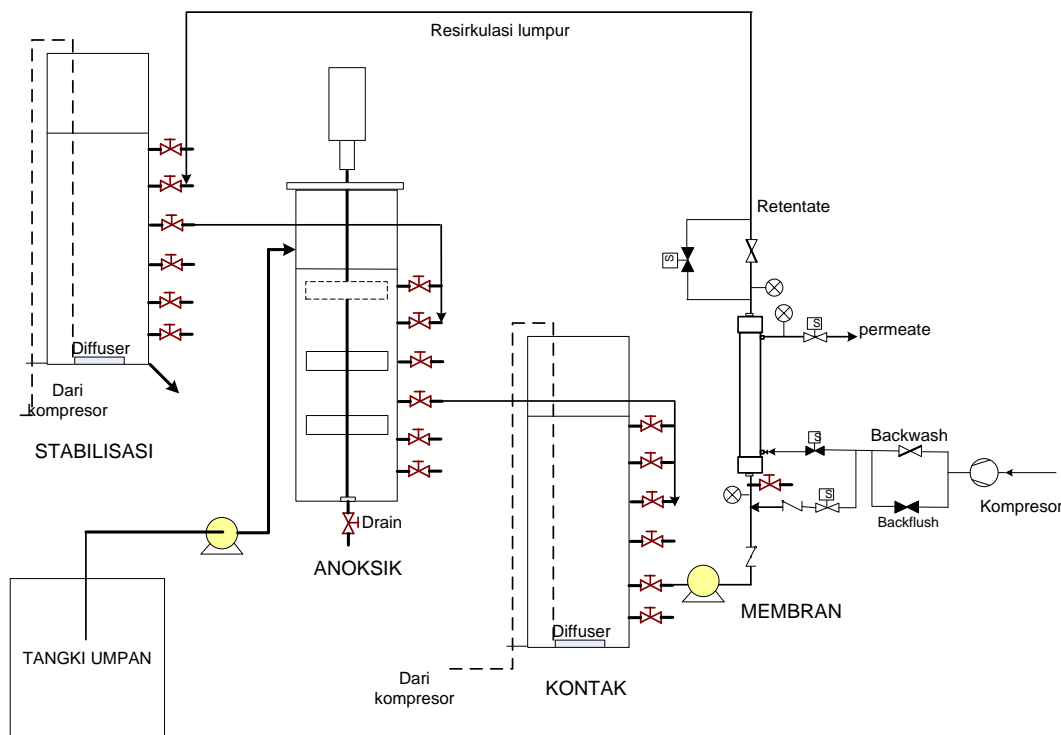
Bioreaktor yang terbuat dari bahan flexyglass terdiri dari tangki kontak, tangki stabilisasi dan anoksik yang dihubungkan dengan membran ultrafiltrasi eksternal. Umpan terdiri dari zat warna azo Remazol Black-5 dan ko-substrat berupa limbah industri tempe sebagai sumber organik. Umpan dengan laju aliran 2 L/jam dialirkan melalui pompa ke dalam reaktor anoksik, kemudian secara gravitasi larutan biomassa dialirkan ke dalam tangki kontak. Tangki anoksik dilengkapi mixer yang digerakkan motor dengan putaran 40 rpm. Pada bagian dasar tangki kontak dan stabilisasi dilengkapi dengan difuser untuk pengaliran udara yang berasal dari kompresor. Dari tangki kontak larutan dipompakan ke membran dengan tekanan yang berkisar antara 0.2-2 bar, menghasilkan permeate sebagai hasil penyaringan dan retentate berupa konsentrasi biomassa yang dialirkan ke tangki stabilisasi. Jenis membran yang digunakan adalah jenis ultrafiltrasi hollow fiber terbuat dari bahan PAN (*poly acrolonitrile*) yang memiliki MWCO 100 kDa dan luas membran 0.538 m². Pengaliran dalam membrane dilakukan secara *crossflow* yaitu pengaliran umpan sejajar (axial) dengan permukaan membran. Aliran tangki kontak ke membran dimasukkan udara dari kompresor agar terjadi turbulensi biomassa dengan udara. *Backflush* berupa campuran aliran udara dan air bersih dialirkan berlawanan arah aliran normal secara *out –in mode* dari sel ke lumen. Interval *backflush* dikontrol dengan pengatur waktu dan katup solenoid. Biomassa dari tangki stabilisasi diresirkulasikan ke tangki anoksik bercampur kembali dengan umpan yang masuk. Perbandingan waktu filtrasi dan backflush diatur pada waktu 1 jam filtrasi dan 10 menit backflush untuk memberikan fluks yang stabil, sehingga HRT pada bioreaktor dapat dijaga pada kondisi yang diinginkan.

Skema instalasi bioreaktor membran konsektif aerob anaerob dapat dilihat pada **Gambar 1**.

Tabel 1. Konsentrasi parameter dalam yeast extract dan limbah tempe

Parameter	Yeast Extract 4 g/L	Limbah tempe (10%) v/v
pH	6,64	4,20
COD	3.167	5.508
TOC	1.208	1.692
F	0,1165	0,5577
Cl	15,4186	8,2314
NO2	14,2129	39,1161
NO3	1,0766	1,1919
PO4	65,0570	42,2659
SO4	23,8860	34,1298
K	159,5	248,2
Na	7,6870	8,9310
Mg	1,1560	40,28
Ca	1,9470	12,25
Fe	0,0929	1,9880
Al	0,0353	0,1260

Sumber: Komala (2009)



Gambar 1. Skema Instalasi Bioreaktor Membran Konsektif Aerob-anaerob

Pada percobaan ini dilakukan variasi waktu retensi hidrolis (HRT) tangki kontak antara 1 jam, 1 ½ jam, 2 jam, 2 ½ jam dan 3 jam, sedangkan waktu retensi hidrolis tangki stabilisasi dan anoksik tetap yaitu 4 dan 3 jam. Fluks secara periodik diukur dengan menghitung waktu yang diperlukan untuk volume filtrat

tertentu demikian juga konsentrasi warna umpan, bak anoksik, kontak, stabilisasi dan permeat membran diamati setiap hari. Setelah kondisi tunak MLVSS, konsentrasi warna, dan COD berturut-turut di setiap reaktor diukur.

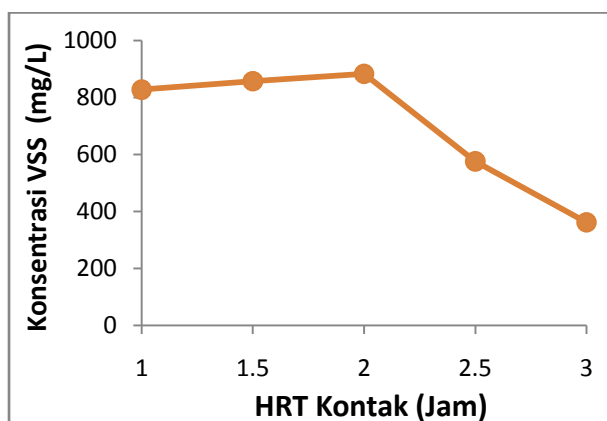
Metoda Analisis

Kinerja bioreaktor membran aerob-anaerob dimonitor melalui hasil analisis sampel dari tangki umpan, anoksik, kontak, stabilisasi dan permeat membran. Pengukuran COD dilakukan dengan metoda refluks tertutup, MLVSS secara gravimetri dan warna dengan spektrofotometer UV-vis, sesuai dengan *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Konsentrasi Biomassa pada Bioreaktor

Konsentrasi biomassa yang dinyatakan dalam parameter VSS baik di tangki anoksik, kontak dan stabilisasi pada BRM dapat dilihat pada **Gambar 2 sampai 4**. Konsentrasi biomassa tangki anoksik dan tangki kontak pada HRT rendah (1 sampai dengan 2 jam) tidak jauh berbeda. Dengan waktu retensi yang mencukupi biomassa dapat menyerap senyawa organik dan mengoksidasinya untuk pertumbuhan mereka. Semakin singkat HRT, maka waktu kontak antara substrat dan biomassa semakin pendek akibatnya tidak semua substrat terserap dan dapat dioksidasi, sehingga penyisihan COD menjadi rendah. Karena substrat yang terserap rendah pada tangki stabilisasi dimana terjadinya proses metabolisme substrat yang terserap konsentrasi biomassa menjadi berkurang. Kemungkinan lain dari rendahnya konsentrasi biomassa di tangki stabilisasi adalah tidak konstan aliran lumpur pada retentate membran, sehingga jumlah biomassa menjadi berkurang. Pada HRT tinggi (2½ dan 3 jam) konsentrasi biomassa di tangki anoksik dan tangki kontak mengalami penurunan, namun terjadi pemekatan biomassa di tangki stabilisasi.

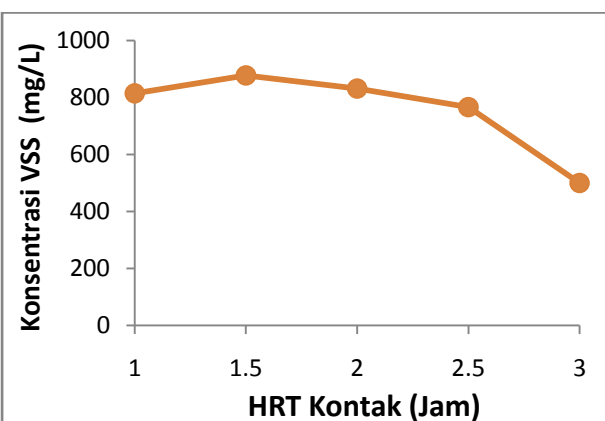


Gambar 2 Konsentrasi Biomassa pada tangki Anoksik

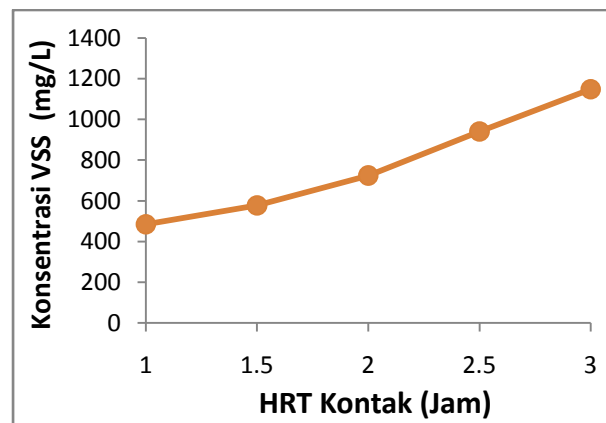
Semakin tinggi HRT pada tangki kontak, artinya waktu kontak antara biomassa dengan substrat semakin tinggi, namun meningkatnya waktu sampai 3 jam mengakibatkan pengaruh negatif bagi pertumbuhan biomassa yang diperlihatkan dengan penurunan konsentrasi biomassa tangki kontak. Sebaliknya kenaikan HRT tangki kontak berpengaruh positif bagi pertumbuhan biomassa di tangki stabilisasi yang ditandai dengan meningkatnya konsentrasi VSS di tangki tersebut. Namun ketika diresirkulasikan ke tangki anoksik dengan kondisi DO rendah terjadi penurunan konsentrasi mikroorganisme secara signifikan. Diperkirakan kondisi anoksik bukan merupakan kondisi menyenangkan untuk pertumbuhan bakteri, namun pada kondisi inilah zat warna dapat diputuskan oleh mikroorganisme. Seperti juga ditegaskan oleh Lodato (2007) bahwa pertumbuhan dan metabolisme karbon pada *Pseudomonas* sp.OX1 terhambat pada kondisi anaerob, namun dekolonisasi warna oleh mikroorganisme dapat dieksploitasi sepenuhnya hanya pada kondisi tanpa oksigen.

Penyisihan Warna

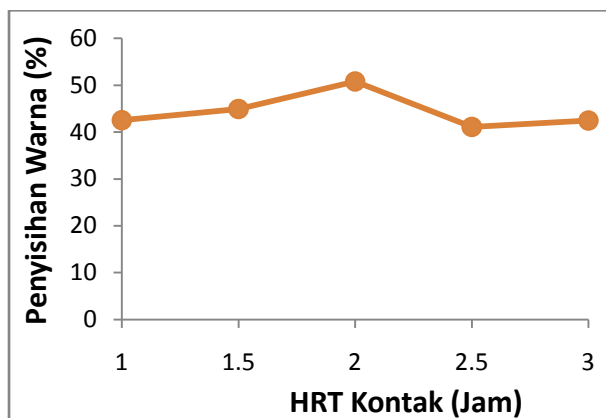
Dari tingkat penyisihan warna pada variasi HRT kontak 1 jam sampai dengan 3 jam, diperoleh HRT kontak 2 jam menghasilkan penyisihan warna optimum yaitu 51% (**Gambar 5**). Penyisihan warna terbesar terjadi pada tangki anoksik dan membran (**Gambar 6**), sedangkan pada tangki kontak penurunan warna tidak terlalu signifikan. Hasil ini juga dipertegas oleh Wisjnupto (2002), Khehra (2005), Smith (2007) dan Lodato (2007), bahwa mikroorganisme aerob dapat memutuskan warna dalam kondisi anaerob atau anoksik.



Gambar 3 Konsentrasi Biomassa pada tangki Kontak

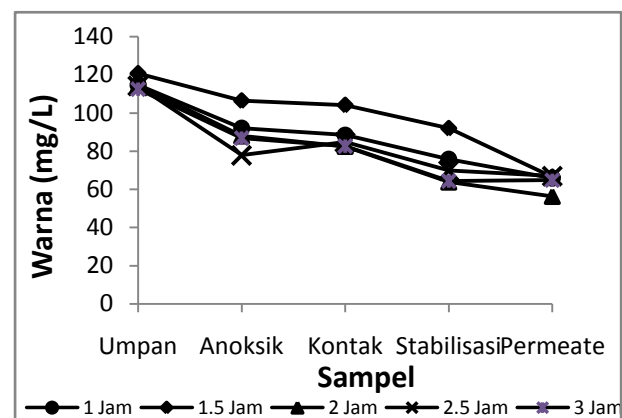


Gambar 4 Konsentrasi Biomassa pada tangki Stabilisasi



Gambar 5. Penyisihan Warna terhadap variasi HRT Kontak

Adanya pertumbuhan biomassa yang melekat pada membran turut meningkatkan penyisihan warna. Diperkirakan terdapat bagian dalam membran yang berada dalam kondisi anoksik atau mempunyai DO yang rendah, sehingga memungkinkan pemutusan warna terjadi, seperti yang telah diteliti oleh Field (1995), Kudlich (1996), Coughlin (2002), Buitrón (2004) dan Barragán (2007). Mikroorganisme berperan utama dalam mekanisme pemutusan warna melalui biodegradasi maupun adsorpsi, semakin meningkatnya konsentrasi biomassa tingkat penyisihan warna pun makin tinggi baik melalui biodegradasi maupun adsorpsi. Hal ini diungkapkan pula oleh Brik (2006), bahwa terdapat hubungan yang erat antara pertumbuhan biomassa dan penyisihan warna, peningkatan laju pertumbuhan mikroorganisme menghasilkan efisiensi penyisihan warna yang lebih tinggi akibat lebih banyaknya biomassa yang dihasilkan untuk mengadsorpsi warna. Pada



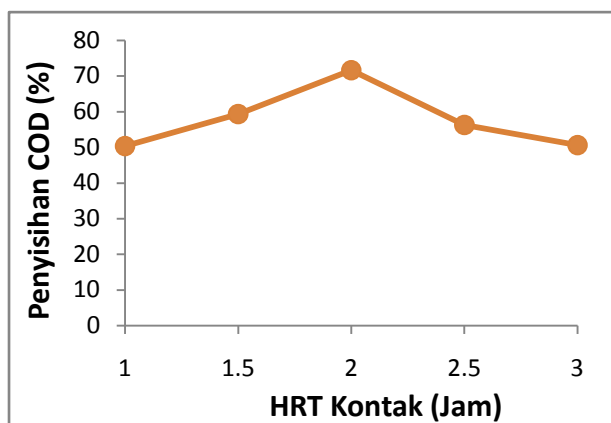
Gambar 6. Penyisihan Warna pada setiap reaktor

tangki stabilisasi dengan meningkatnya biomassa penyisihan warna yang terjadi cukup signifikan. Pada percobaan terdapat kenaikan konsentrasi warna di tangki kontak, hal ini dikarenakan terjadinya autoksidasi dari amina aromatik yang ditandai oleh peningkatan konsentrasi warna seperti juga diungkapkan oleh Van der Zee (2005), namun baik pada permeate setelah melalui membran maupun pada retentate di tangki stabilisasi konsentrasi warna kembali turun.

Penyisihan COD

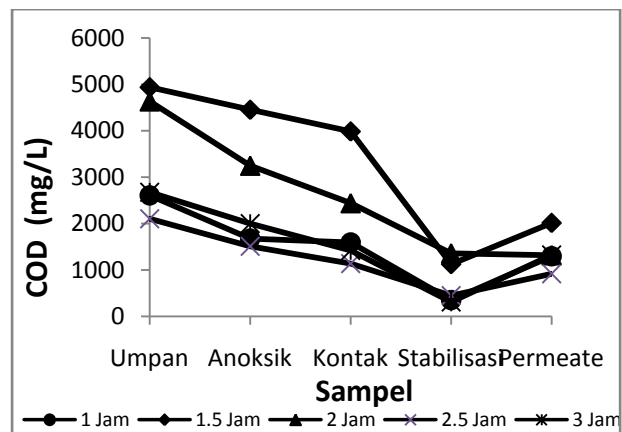
Limbah tempe yang digunakan sebagai substrat yang dinyatakan dalam parameter COD dapat disisihkan dengan tingkat penyisihan COD terbesar pada HRT kontak 2 jam yaitu 72%. Penyisihan COD terjadi hampir di seluruh reaktor, termasuk membran (Gambar 7 dan Gambar 8). Pada pengolahan kombinasi

anaerob-aerob umumnya penyisihan senyawa organik terbesar terjadi pada kondisi aerob dibandingkan dengan kondisi anaerob. Namun pada percobaan ini penyisihan COD di tangki kontak tidak terlalu besar, karena COD sebelumnya telah diturunkan di tangki anoksik dengan jumlah yang cukup signifikan setelah senyawa organik yang terserap dimetabolisasi sebelumnya pada tangki stabilisasi. Penurunan COD sebesar 71% pada kondisi statik-anoksik pada saat pemutusan warna menggunakan bakteri *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112 lebih besar dibandingkan penurunan COD pada kondisi aerob, diungkapkan Kalme (2007). Demikian pula pada permeate penurunan senyawa organik cukup tinggi terhadap



Gambar 7. Penyisihan COD terhadap variasi HRT Kontak

penyisihan organik keseluruhan. Tidak jauh berbeda dengan penyisihan warna, mikroorganisme berperan utama dalam mekanisme penyisihan senyawa organik melalui biodegradasi maupun adsorpsi, semakin meningkatnya konsentrasi biomassa di setiap reaktor tingkat penyisihan senyawa organik pun makin tinggi. Selain itu pertumbuhan biomassa yang melekat pada membran akan memanfaatkan ko-substrat yang ada untuk didegradasi, sehingga penyisihan organik meningkat. Gong (2007) memperkuat hal ini dengan menyatakan bahwa bakteri yang melekat pada material membran sebagai biofilm dapat memanfaatkan oksigen yang ditransfer langsung, sehingga kinerja BRM meningkat.



Gambar 8. Penyisihan COD pada setiap reaktor

KESIMPULAN

Limbah tempe yang digunakan sebagai ko-substrat dalam biodegradasi zat warna azo menggunakan bioreaktor membran konsektif aerob-anaerob dapat menyisihkan warna antara 41-51% dan senyawa organik antara 50-72% untuk variasi HRT tangki kontak antara 1 sampai 3 jam. Baik penyisihan warna maupun senyawa organik terbesar dihasilkan pada HRT kontak 2 jam dengan penyisihan warna 72% dan penyisihan senyawa organik 51%. Adanya pertumbuhan biomassa yang melekat pada membran turut meningkatkan penyisihan warna dan senyawa organik. Diperkirakan terdapat bagian dalam membran yang berada dalam kondisi anoksik atau mempunyai DO yang rendah, sehingga memungkinkan pemutusan warna terjadi. Kenaikan konsentrasi warna pada

tangki kontak dikarenakan terjadinya autoksidasi dari amina aromatik hasil degradasi zat warna azo.

DAFTAR PUSTAKA

1. Ananthi, N. (2008). Pengaruh waktu detensi hidrolis dalam tangki anoxic terhadap kinerja rangkaian bioreaktor membran kontak stabilisasi dalam penyisihan zat warna azo Remazol Black V. Thesis Magister Program Studi Teknik Lingkungan Institut Teknologi Bandung.
2. American Public Health Association (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Eaton, A.D., Clesceri, L.S. Greenberg, A.E., (Eds.), 19th ed., Washington D.C.

3. Barragán, B.E.; Costa, C.; Ma´rquez, M.C. (2007). Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. *Dyes and Pigments*, 75, pp. 73-81
4. Buitrón, G., Quezada, M., Moreno, G. (2004). Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter. *Bioresource Technology* 92 143–149
5. Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Bishop, P.L. (2002) Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm. *Chemosphere* 46, pp. 11-19.
6. Field, J.A., Stams, A.J.M., Kato, M. dan Schraa, G., (1995). Enhanced biodegradation of aromatic pollutant in coculture of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie Van Leeuwenhoek* , 67, pp. 47–77.
7. Gong, Z., Yang, F., Liu, S., Bao, H., Hu, S., dan Furukawa, K. (2007). Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve single-stage autotrophic nitrogen removal based on Anammox”, *Chemosphere* 69, pp 776–784
8. Komala, P.S., Effendi, AJ, Wenten, IG, Wisjnuaprpto (2008), Pengaruh waktu retensi hidrolis reaktor anoksik terhadap biodegradasi zat warna azo reaktif menggunakan bioreaktormembran aerob-anoksik, *Jurnal Teknologi Lingkungan*, Vol. 4 No. 4, Desember 2008, ISSN 1829-6572, Jurusan Teknik Lingkungan-Universitas Trisakti bekerja sama dengan Ikatan Ahli Teknik Penyehatan dan Teknik Lingkungan Indonesia (IATPI).
9. Komala, P.S., Effendi, AJ, Wenten, IG, Wisjnuaprpto. (2009). Pengaruh Aerasi terhadap Membran Bioreaktor External untuk biodegradasi Zat Warna Azo. Seminar Nasional Penelitian Masalah Lingkungan di Indonesia. Universitas Diponegoro, Semarang 6 Agustus 2009.
10. Kalme, S.D., Parshetti, G.K., Jadhav, S.U., Govindwar, S.P. (2007). Biodegradation of benzidine based dye Direct Blue-6 by *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112, *Bioresource Technology* 98, pp. 1405–1410.
11. Khehra, M.S., Saini, H.S., Sharma, D.K., Chadha, B.S., Chimni, S.S. (2005). Decolorization of various azo dyes by bacterial consortium *Dyes and Pigments* 67, pp. 55-61
12. Kudlich, M., Bishop, P., Knackmuss, H.-J., dan Stolz, A., (1996), Synchronous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by immobilized cells from a naphthalene sulfonate-degrading mixed culture. *Applied Microbiology and Biotechnology* 46, pp. 597–603.
13. Lodato, A., Alfieri, F., Olivieri, G., Di Donato, A., Marzocchella, A. dan Salatino, P. (2007). Azo-dye conversion by means of *Pseudomonas* sp.OX1. *Enzyme and Microbial Technology*, doi:10.1016/j.enzmictec.2007.05.017.
14. Smith, B., O’Neal, G., Boyter, H. and Pisczek, J. (2007). Decolorizing textile dye wastewater by anoxic/aerobic treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, pp. 16–24.
15. Van der Zee, F.P. (2002). Anaerobic azo dye reduction. Doctoral Thesis, Wageningen University. Wageningen, The Netherlands, 142 pages.
16. Van der Zee, F.P. dan Villaverde, S. (2005). Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes—a short review of bioreactor studies. *Water Research* 39, pp. 1425–1440.
17. Wisjnuaprpto, Kardena, E. dan Artha, W. (1999). Penyisihan zat warna azo CIRO-16 dalam modifikasi proses kontak-stabilisasi menggunakan limbah cair industri tempe. *Jurnal Biosains*, Vol. 4 No. 1 pp 26-30, ISSN 02159333, 7 PAU Biosains.
18. Wisjnuaprpto, Kardena, E., Ali, A., Suhardi, S. (2002). Removal of Textile Azo Dyes using Bacteria and Activated Carbon. Workshop on Environmental Technology Diffusion in the Asia-Pacific Region, in Yokkaichi City-Japan, March 7 – 8, 2002.

PENINGKATAN PRODUKSI BIOMASSA *Chlorella vulgaris* MELALUI PERLAKUAN TEKNIK PEMERANGKAPAN SEL DALAM ALIRAN SIRKULASI MEDIA KULTUR

Dianursanti, Rachma Nuzulliany, Anondho Wijanarko, dan M. Nasikin
Departemen Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok 16424 Tel. (021) 7863516
Email: danti@che.ui.ac.id

Abstrak

Belakangan ini, *Chlorella sp.* sangat diminati oleh para ahli untuk diteliti karena kemampuannya sebagai penghasil biomassa yang bermanfaat sebagai suplemen makanan dan kesehatan. Dalam proses pembudidayaannya, *Chlorella sp.* dapat dimanfaatkan sebagai pereduksi pemanasan global, yaitu dengan memfiksasi CO_2 yang terjadi dalam proses fotosintesis.

Penelitian ini merupakan scale-up dari penelitian-penelitian sebelumnya. Pencahayaan yang diberlakukan pada penelitian ini adalah pencahayaan kontinyu dengan intensitas 5000 lux. Namun, pencahayaan ini memiliki keterbatasan karena intensitas yang diberikan selalu konstan padahal jumlah *Chlorella* dalam kultur semakin meningkat. Oleh sebab itu, salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk mengatasinya adalah dengan menggunakan proses pemerangkapan sel atau filtrasi.

Jenis mikroalga yang digunakan adalah jenis *Chlorella sp.*, yang telah dikultivasi dalam medium Benneck. Sistem reaktor yang digunakan adalah fotobioreaktor kolom gelembung skala menengah yang dialiri oleh udara yang mengandung 5 % CO_2 dengan laju alir sebesar 15,66 m/jam.

Proses filtrasi untuk kultivasi *Chlorella vulgaris* Buitenzorg berhasil meningkatkan produksi biomassa *Chlorella sp.* hingga 1,03 kali lipat dibandingkan dengan pencahayaan kontinu tanpa filtrasi dengan jumlah inokulum yang sama. Hasil akhir produksi biomassa adalah 0,00756 g/dm³ dengan masa kultivasi yang lebih singkat yaitu selama 200 jam.

Keywords: filtrasi, *Chlorella sp.*, pencahayaan kontinyu.

Abstract

Recently, the researchers have been attracted to *Chlorella sp* because its ability as useful biomass production, especially for food supplement and health. *Chlorella* could be used for global warming effect reduction by CO_2 fixation, which is happened in photosynthesis process.

This research is about scaling-up from the researches before. It uses constant lighting intensity, 5000 lux. But, this lighting has limitation because the intensity is always constant though the number of *Chlorella* in culture always increases. Therefore, one solution to solve it is by using filtration process.

The type of microalgae that is used is *Chlorella sp.*, in Benneck medium. The system of reactor that is used is mid-scale bubble column photobioreactor flowed by air which contains 5% CO_2 .

Filtration process for cultivating *Chlorella sp.* has increased biomass production of *Chlorella sp.* about 1,03 times more than cultivation without filtration by using the same number of *Chlorella sp.* starter. Final result of dry weight is 0,00756 g/dm³ in shorter time of cultivation, 200 hours.

Keywords: filtration, *Chlorella sp.*, constant lighting intensity.

1. Pendahuluan

Karbon dioksida merupakan gas tidak berwarna yang terdapat pada atmosfer dengan jumlah mencapai 330 ppm dan paling banyak berasal dari pembakaran bahan bakar fosil (Wijanarko, A. dkk, 2006). Peningkatan emisi gas rumah kaca ini menyebabkan efek pemanasan global yang ditandai dengan naiknya suhu atmosfer dan iklim yang tidak stabil.

Berbagai upaya telah dilakukan sebagai langkah untuk mengatasi pemanasan global tersebut, di antaranya adalah dengan mengembangkan penelitian-penelitian di bidang bioteknologi. Inovasi yang ramai diperbincangkan saat ini adalah pemanfaatan mikroalga untuk memfiksasi CO₂ melalui proses fotosintesis. Salah satu mikroalga tersebut adalah *Chlorella vulgaris*.

Efisiensi fotosintesis pada *Chlorella vulgaris* mencapai 8% dan kandungan klorofilnya mencapai 28,9 g/kg berat biomassa, paling tinggi jika dibandingkan dengan seluruh mikroalga hijau bahkan tumbuhan tingkat tinggi di dunia. Oleh karena itu, *Chlorella vulgaris* dapat memfiksasi CO₂ dalam jumlah yang sangat besar. Kemampuan inilah yang secara tidak langsung berdampak positif terhadap penurunan efek pemanasan global.

Selama berfotosintesis, *Chlorella vulgaris* mempunyai kemampuan untuk tumbuh dan berkembangbiak dengan cepat. Oleh karena itu, selain menguntungkan dalam penurunan efek pemanasan global, pertumbuhan *Chlorella vulgaris* juga memberikan efek ganda yaitu menghasilkan produksi biomassa dalam jumlah yang tinggi. Biomassa dari *Chlorella vulgaris* banyak mengandung vitamin, karbohidrat, dan terutama protein sehingga mempunyai potensi secara komersial untuk dimanfaatkan sebagai suplemen makanan (Wirosaputro, 2002).

Mengingat banyaknya manfaat *Chlorella vulgaris*, perlu dilakukan studi lebih lanjut tentang pembudidayaan mikroalga ini agar didapatkan hasil yang optimal. Variabel penting yang perlu diperhatikan dalam pembudidayaan *Chlorella* adalah pencahayaan. Pencahayaan yang tidak baik dapat menyebabkan efek self-shading yaitu peristiwa penutupan satu sel oleh sel lain akibat tidak meratanya cahaya dan CO₂ yang didapatkan oleh alga. Di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia telah dilakukan berbagai penelitian dengan optimasi pencahayaan untuk meningkatkan produksi biomassa *Chlorella vulgaris*, yaitu dengan pencahayaan terang-gelap, konitnyu, dan alterasi. Hasil penelitian dengan pencahayaan alterasi pada skala lab menunjukkan bahwa alterasi pencahayaan menunjukkan produksi

biomassa 1,61 kali lebih tinggi dibandingkan dengan pencahayaan kontinyu pada $I_{\mu\text{max, opt}}$ -nya dengan jumlah inokulum yang sama yaitu sebesar 16 g/dm³ dengan masa kultivasi lebih singkat 220 jam (Wijanarko, A. dkk, 2005). Hasil tersebut diperkuat dengan penelitian pada skala menengah dengan jenis pencahayaan yang sama, yang menunjukkan bahwa pencahayaan alterasi memberi produksi biomassa sekitar 1,63 kali lebih tinggi dibandingkan dengan pencahayaan kontinyu (Wijanarko, A. dkk, 2006).

Kedua hasil tersebut menunjukkan bahwa pencahayaan kontinyu memiliki keterbatasan karena jumlah sel akan selalu meningkat dalam media kultur namun tidak diimbangi dengan peningkatan intensitas seperti yang dilakukan pada pencahayaan alterasi. Oleh karena itu, selain dari segi pencahayaan, optimasi untuk menghindari efek self-shading pada perlakuan pencahayaan kontinyu juga dilakukan dengan metode lain.

Pada penelitian kali ini, metode baru yang akan dilakukan adalah penggunaan proses pemerangkapan sel pada kultivasi *Chlorella*, yang bertujuan memerangkap sebagian biomassa dalam kultur untuk mengurangi kepadatan sehingga intensitas cahaya yang selalu konstan tetap dapat mencukupi pada kultivasi. Teknik pemerangkapan sel ini dilakukan dengan memberikan alat filter berupa *sponge* (busa) ke dalam fotobioreaktor. Dengan demikian istilah yang digunakan untuk penamaan sistem ini adalah fotobioreaktor yang berfilter dan tidak berfilter.

Penelitian kali ini merupakan *scale-up* dari penelitian-penelitian sebelumnya. Hasil yang diperoleh diharapkan dapat dijadikan acuan dalam penelitian-penelitian selanjutnya, dalam mengoptimalkan produksi biomassa *Chlorella vulgaris* dalam skala besar.

2. Metode Penelitian

Pada penelitian ini, digunakan strain *Chlorella vulgaris* sebagai objek penelitian yang merupakan ganggang bersel tunggal yang didapat dari Balai Penelitian Perikanan Air Tawar Depok. Penelitian ini menggunakan fotobioreaktor kolom gelembung tembus cahaya skala menengah bervolume 18 L dengan ukuran reaktor (38.5 x 10 x 60) cm³, yang dilengkapi dengan alat filter. Suhu yang digunakan merupakan suhu ruang, kecepatan superficial udara sebesar 15.66 m/jam, dan konsentrasi CO₂ yang diberikan sebesar 5% dari udara. Sebagai pembanding, dilakukan penelitian dengan kondisi yang sama namun tanpa perlakuan filtrasi.

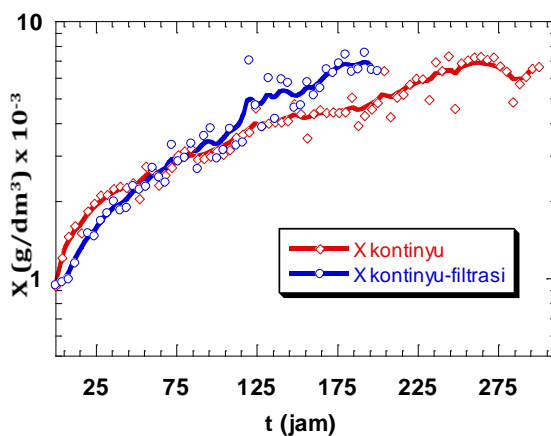
Variabel-variabel yang menjadi bahasan hanya terbatas pada variabel yang merupakan parameter pertumbuhan *Chlorella vulgaris*, yaitu OD₆₀₀ yang akan diolah menjadi berat kering *Chlorella*, pH yang dapat menunjukkan konsentrasi substrat, serta intensitas keluaran reaktor (I_b) untuk mengetahui efisiensi energi cahaya yang digunakan untuk pertumbuhan.

OD₆₀₀ diukur dengan *Spectro UV-VIS RS Spectrometre, LaboMed. Inc* untuk mengetahui pertumbuhan *Chlorella* di dalam reaktor. Basis kurva yang digunakan untuk mengolahnya menjadi berat kering merupakan kurva hasil penelitian sebelumnya. Intensitas cahaya yang diterima reaktor dan ditransmisikan keluar diukur dengan menggunakan Luxmeter. pH diukur dengan pH-meter.

3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini, digunakan inokulum awal dengan berat kering (X) 0.94 mg/dm³ dengan intensitas cahaya yang diatur konstan yaitu sebesar 5000 lux serta dikultivasi dalam waktu 200 jam. Sebagai data pembandingan maka dikultur pula *Chlorella vulgaris* dengan diberikan intensitas cahaya yang sama, volume yang sama, serta berat kering yang hampir sama (0.935 mg/dm³).

Perbandingan pertumbuhan berat kering *Chlorella* antara reaktor yang menggunakan perangkat sel (berfilter) dengan yang tidak menggunakan perangkat sel (tidak berfilter) dapat dilihat pada grafik di bawah ini :



Gambar 1. Grafik perbandingan Pertumbuhan *Chlorella sp.* Pada Reaktor Berfilter dengan Reaktor Tidak Berfilter

Pada grafik tersebut, dapat dilihat bahwa pada jam-jam pertama, pertumbuhan berat kering *Chlorella* meningkat dengan pesat. Hal ini sesuai dengan kurva masa pertumbuhan *Chlorella vulgaris* dimana setelah fase lag (fase

adaptasi) pada awal kultivasi, *Chlorella* akan mengalami fasa pertumbuhan logaritmik dengan laju pertumbuhan yang maksimum. Seiring dengan waktu kultivasi, penambahan berat kering sel akan semakin berkurang karena telah memasuki fasa stasioner dimana terjadi penurunan metabolisme sel. Penurunan metabolisme sel disebabkan bertambahnya jumlah sel yang berarti kepadatan sel di dalam kultur semakin tinggi. Hal tersebut bisa menyebabkan *self-shading* sehingga mengganggu proses fotosintesis.

Tabel 1. Data Sel pada Akhir Kultivasi

Jenis Reaktor	X akhir (mg/dm ³)	Berat Kering Maksimum	Waktu Kultivasi
Reaktor dengan Sistem Filtrasi	6.39	7.56	200 jam
Reaktor tanpa Sistem Filtrasi	6.34	7.31	300 jam

Dari tabel di atas, dapat dilihat bahwa penggunaan perlakuan filtrasi memberikan peningkatan terhadap biomassa yang dihasilkan sekitar 1,03 kali lipat dibandingkan dengan reaktor tanpa filtrasi, dengan waktu yang lebih singkat yaitu selama 200 jam dibandingkan dengan reaktor tanpa filtrasi yang memerlukan waktu selama 300 jam. Hasil tersebut disebabkan adanya perlakuan filtrasi yang dapat memerangkap sebagian produk biomassa dalam filter aliran sirkulasi kultur media. Filter tersebut lalu diambil setiap 12 jam sekali dan filtrat yang tersaring diperas dan disimpan.

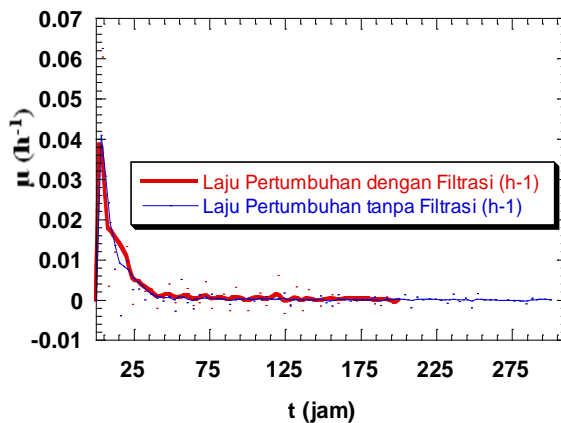
Dengan adanya filtrasi, kepadatan sel di dalam medium dapat dikurangi, yang berarti peristiwa *self shading* dapat diatasi sehingga cahaya dan nutrisi yang diberikan tetap dapat diterima secara merata oleh *Chlorella* di dalam kultur. Oleh karena mikroalga pada reaktor dengan filter mendapatkan cahaya dan nutrisi yang merata maka sel masih dapat melakukan proses metabolisme dengan baik sehingga biomassa yang terbentuk juga lebih besar.

Laju pertumbuhan *Chlorella* pada media kultur seharusnya berada dalam fase logaritmik dimana laju pertumbuhan berada pada titik maksimal lalu seiring bertambahnya waktu akan terus menurun hingga memasuki fasa stasioner.

Fenomena ini juga dapat dipahami dari persamaan yang digunakan untuk menentukan μ , yaitu : (Schugerl K and K H Belgardt, 2000)

$$\mu = \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dt}$$

Persamaan tersebut menunjukkan bahwa laju pertumbuhan berbanding terbalik dengan berat kering yang dihasilkan pada rentang waktu tertentu. Dari Gambar 2, terlihat bahwa terdapat kesamaan trend grafik antara reaktor dengan filtrasi dan tanpa filtrasi. Namun, pada masa awal kultivasi, laju pertumbuhan *Chlorella* meningkat terlebih dahulu hingga laju pertumbuhan maksimumnya kemudian menurun hingga memasuki fasa stasioner. Hal itu menunjukkan bahwa sel pada awal kultivasi masih berada pada fasa lag (fasa adaptasi) dimana sel masih beradaptasi dengan mediumnya. Setelah itu, barulah sel tumbuh memasuki fasa log hingga stasioner.



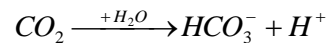
Gambar 2. Grafik Perbandingan μ vs Waktu pada Reaktor dengan Perlakuan Filtrasi dan tanpa Perlakuan Filtrasi

Dari kedua gambar tersebut, juga dapat disimpulkan adanya perbedaan laju pertumbuhan maksimum pada awal kultivasi dimana laju pertumbuhan maksimum pada reaktor tanpa filtrasi sedikit lebih tinggi dibandingkan pada reaktor dengan filtrasi. Hal ini disebabkan karena pada awal kultivasi, sel pada reaktor dengan filtrasi tersaring oleh filter padahal sel pada medium belum padat sehingga kemungkinan terlalu banyak sel yang terperangkap dalam filter.

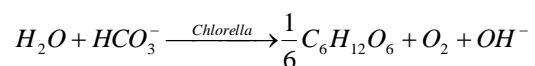
Perkembangan yang baik mulai ditunjukkan pada jam-jam berikutnya. Pada periode waktu ini dapat dilihat bahwa laju pertumbuhan pada reaktor dengan filtrasi lebih

baik dibandingkan pada reaktor tanpa filtrasi karena dengan kepadatan yang selalu dikurangi dengan adanya filter, tingkat kompetisi antar sel untuk memperebutkan nutrisi dan sumber pencahayaan jauh lebih rendah sehingga sel-sel mampu melakukan metabolisme secara maksimal. Hasil tersebut menunjukkan bahwa penggunaan reaktor dengan filtrasi untuk kultivasi *Chlorella vulgaris* memberikan laju pertumbuhan maksimum yang lebih rendah dibandingkan reaktor tanpa filtrasi pada masa awal kultivasi, namun secara keseluruhan laju pertumbuhannya lebih baik.

Perhitungan terhadap HCO_3^- bertujuan untuk mengetahui konsentrasi HCO_3^- yang tersedia, yang dapat dikonsumsi oleh sel *Chlorella vulgaris* untuk metabolismenya. Ion ini terbentuk karena adanya reaksi antara gas CO_2 yang larut dalam medium dengan air. Konsentrasi HCO_3^- dihitung dari perubahan pH kultur sebagai akibat adanya aktivitas pertumbuhan sel *Chlorella vulgaris*. Pada saat gas CO_2 mengalir ke dalam kultur, proses yang terjadi adalah pembentukan senyawa bikarbonat seperti pada reaksi berikut : (Pelroy, 1972)



Senyawa bikarbonat ini yang kemudian diserap oleh sel *Chlorella vulgaris*. Proses metabolisme yang terjadi dalam sel selanjutnya adalah reaksi antara senyawa tersebut dengan air yang terdapat dalam sel membentuk senyawa organik seperti glukosa dan air, seperti yang tergambar pada reaksi berikut ini : (Pelroy, 1972)

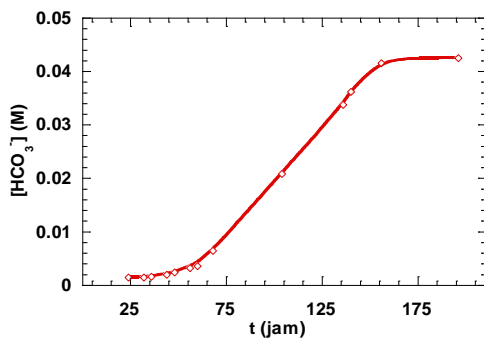


Dengan menggunakan pendekatan hukum Henry, konsentrasi HCO_3^- dalam medium dapat diketahui. Besar nilai $[\text{HCO}_3^-]$ sebanding dengan nilai pH sehingga semakin besar nilai pH maka akan semakin besar pula nilai $[\text{HCO}_3^-]$.

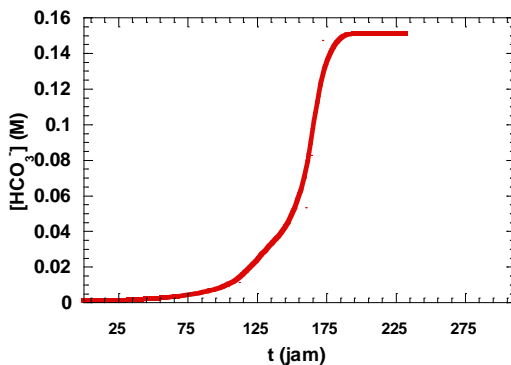
Nilai pH mengalami kenaikan yang semakin tajam pada awal masa kultivasi hingga mencapai titik maksimum kemudian akan stabil pada akhir masa kultivasi. Fenomena ini terjadi karena pada awal kultivasi, sel masih sempat mengalami fasa lag (seperti yang sudah dijelaskan pada grafik laju pertumbuhan terhadap waktu) sehingga proses metabolisme belum terlalu maksimal yang ditandai dengan landainya peningkatan $[\text{HCO}_3^-]$. Seiring bertambahnya waktu kultivasi, aktivitas

pertumbuhan sel semakin tinggi (sudah berada dalam fasa eksponensial) sehingga proses metabolisme sel berlangsung maksimal. Hal tersebut ditandai dengan adanya peningkatan nilai pH (seperti yang tampak pada kurva) yang disebabkan bertambahnya ion OH⁻ dalam medium.

Selanjutnya kenaikan nilai pH ini akan menurun seiring dengan berkurangnya aktivitas pertumbuhan sel. Hal ini juga berlaku untuk nilai [HCO₃⁻] dimana nilainya akan semakin naik karena konsumsinya semakin kecil akibat penurunan laju pertumbuhan sel sehingga terjadi akumulasi [HCO₃⁻]. Selain itu, kemampuan medium untuk melarutkan CO₂ terbatas sehingga akan terjadi penjumlahan medium terhadap CO₂ yang menyebabkan sejumlah ion bikarbonat yang terlepas akan kembali ke udara dalam bentuk gas CO₂. Oleh karena peristiwa tersebut, konsentrasi HCO₃⁻ dalam medium akan stabil.



Gambar 3. Grafik HCO₃⁻ vs Waktu pada Reaktor dengan Filtrasi



Gambar 4. Grafik HCO₃⁻ vs Waktu pada Reaktor tanpa Filtrasi

Grafik konsentrasi HCO₃⁻ pada reaktor dengan filter menunjukkan pola yang lebih landai dibandingkan dengan grafik pada reaktor tanpa filter. Konsentrasi substrat pada medium dalam reaktor dengan filtrasi pun lebih rendah dibandingkan dengan reaktor tanpa filter. Pada

analisa sebelumnya, pengaruh filter pada produksi biomassa dan laju pertumbuhan *Chlorella* menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan reaktor tanpa filter. Hasil tersebut seharusnya juga tergambar melalui aktivitas sel yang lebih baik namun nyatanya tidak tergambar melalui data konsentrasi bikarbonat dalam medium. Hal ini kemungkinan disebabkan karena grafik tersebut hanya menggambarkan kondisi substrat di dalam medium sedangkan setiap 12 jam sekali ada sebagian kultur yang terperangkap filter dipisahkan dari medium.

Dalam melakukan metabolisme, sel memerlukan cahaya sebagai sumber energi. Besarnya energi yang diperlukan untuk proses metabolisme sel sangat tergantung dari besarnya intensitas cahaya serta kondisi fotobioreaktor yang digunakan. Semakin besar intensitas cahaya yang digunakan maka produksi biomassa yang dihasilkan akan lebih baik sampai pada batas maksimumnya. Semakin baik kondisi fotobioreaktor maka semakin tinggi pula konversi energi cahaya untuk pembentukan biomassa.

Efisiensi konversi energi dapat dihitung dengan membandingkan antara besarnya energi yang dimanfaatkan untuk metabolisme dengan energi yang tersedia selama kultivasi. Baik energi yang dimanfaatkan maupun energi yang tersedia dapat diketahui dari besarnya intensitas yang ditransmisikan oleh reaktor dan intensitas cahaya awal yang masuk ke dalam reaktor (perhitungan ada pada lampiran). Tabel berikut adalah besarnya energi cahaya yang digunakan untuk produksi biomassa dari kedua jenis reaktor yang digunakan :

Tabel 2. Energi Cahaya untuk Produksi Biomassa

Jenis Reaktor	E _x (kJ/g)	η _{bp} (%)
Reaktor dengan Filtrasi	1.485	1.86
Reaktor tanpa Filtrasi	1.096	0.81

Dari tabel tersebut, dapat dilihat bahwa efisiensi energi cahaya yang terjadi pada reaktor dengan filtrasi 2,3 kali lebih tinggi dibandingkan dengan reaktor tanpa filtrasi. Hal ini disebabkan karena efek *self-shading* yang lebih kecil pada reaktor dengan filtrasi sehingga distribusi cahaya lebih optimal. Ini juga diindikasikan dengan lebih besarnya cahaya yang ditransmisikan oleh sel pada reaktor dengan filtrasi dibanding reaktor tanpa filtrasi, yaitu sekitar 1,35.

Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa penggunaan reaktor dengan teknik

pemerangkapan sel ini memberikan efisiensi konversi energi cahaya yang lebih baik.

4. Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian kultivasi *Chlorella vulgaris* dalam fotobioreaktor kolom gelembung dengan perlakuan teknik pemerangkapan sel dalam sirkulasi aliran media kultur adalah :

1. Perlakuan pemerangkapan sel pada sirkulasi aliran media kultur *Chlorella vulgaris* dapat meningkatkan produksi biomassa (X) sebesar 1,03 kali lipat dibandingkan dengan biomassa yang dihasilkan pada kultivasi tanpa filtrasi dengan jumlah inokulum dan jenis pencahayaan yang sama (pencahayaan kontinyu).

2. Perlakuan pemerangkapan sel menghasilkan peningkatan jumlah energi yang digunakan dalam kultivasi *Chlorella vulgaris* lebih besar sebanyak 1,35 kali.
3. Efisiensi pada reaktor dengan perlakuan teknik pemerangkapan sel pada sirkulasi aliran media kultur *Chlorella vulgaris* lebih tinggi 2,3 kali lipat dibandingkan dengan kultivasi pada reaktor tanpa sistem pemerangkapan sel.

5. Daftar Pustaka

1. Aruga Y. (1965), *Ecological studies of photosynthesis and matter production of phytoplankton; seasonal change in photosynthesis of natural phytoplankton*, Botanical Magazine of Tokyo, 78, 280-288
2. Becker, W. (2004), *Microalgae in human and animal nutrition*, Handbook of Microalgae Culture, Blackwell, Oxford, 312-351
3. Falkowsky P. G. and T. G. Owens (1980), *Light Shade Adaptation*, Plant Physiology, 66, 592-595
4. Falkowski P. G. and J. A. Raven (1997) *Aquatic photosynthesis*, Blackwell Science, London, Ch. 5, 128-162
5. Hirata S., M. Hayashitani and S. Tone (1996), *Characterization of Chlorella cell cultures in batch and continuous operations under a photoautotrophic condition*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 29 (6) 953-959.
6. Ogbonna J. C., H. Yada and H. Tanaka (1995), *Kinetic study on light-limited Batch Cultivation of photosynthetic cells*, Journal of Fermentation and Bioengineering, 80 (3) 259-264
7. Pelroy R. A. and J. A. Bassham (1972), *Photosynthetic and dark carbon metabolism in unicellular blue green algae*, Archive Mikrobiologie, 86, 25-38
8. Pulz O. and Scheibenbogen, K. (1998), *Photobioreactors: design and performance with respect to light energy input*. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 59, 123-151
9. Schugerl K and K H Belgardt (eds) (2000), *Bioreaction Engineering*, Springer-Verlag, Berlin, Ch. 2, 44 –102.
10. Suriawiria, U. (1987), *Simbiosis dan Karakteristik Chlorella*. Intermedia, Jakarta
11. Tanaka H. (1987), *Large scale cultivation of plant cells at high density; A review*, Process Biochemistry, 106-113
12. Wijanarko A., Dianursanti, Heidi, R. W. Soemantojo and K. Ohtaguchi (2006), *Effect of light illumination alteration on Chlorella vulgaris Buitenzorg's CO₂ fixation in bubble column photobioreactor*, International Journal of Algae, 8(1) 53-60
13. Wijanarko A., Dianursanti, S. M. K. Andika, K. Asami, A. B. Witarto, K. Ohtaguchi and R. W. Soemantojo (2005), *Alteration of light illumination during microbial growth, an enhancement effort of Carbon dioxide fixation and biomass production by Chlorella vulgaris Buitenzorg*, Abstract Book of 8th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, pp. 48-49 (Georg Sverdrups Hus, University i Oslo, Blindern Campus, Oslo, Norway on June 20-23, 2005)
14. Wijanarko A. and K. Ohtaguchi [2004], *Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability: Reactor in series approximation, an enhancement effort of CO₂ fixation and biomass production by Anabaena cylindrica*, Study in Surface Science and Catalysis, 153, 461-468
15. Wijanarko A. and K. Ohtaguchi (2003), *Alteration of light illumination during microbial growth, an enhancement effort of biomass production and carbon dioxide fixation of psychrophilic cyanobacterium Anabaena cylindrica IAM M1*,

- Comparative Biochemistry and Physiology, **134**, S214
16. Ohtaguchi (1997), *An approach with bubble column bioreactor to the development of large scale culture of cyanobacteria for carbon dioxide removal*, Preprint 4th Japanese-German Symposium on Bubble Column, Kyoto, pp. 110-117
 17. Wirosaputro S. (2002), *Chlorella untuk Kesehatan Global, Teknik Budidaya dan Pengolahan*, Gajahmada University Press, Yogyakarta.
 18. Yun Y.S., S. B. Lee, J. M. Park, C. I. Lee and J. W. Yang (1997), *Carbon dioxide fixation, by alga cultivation using waste water nutrients*, Journal Chemical Technology

Studi Awal Reaksi Simultan Sakarifikasi Dan Fermentasi Tepung Sorghum (*Sorghum Bicolor L. Moench*) dengan Katalis Enzim Glucoamylase dan yeast (*saccharomyces cereviseae*)

Endah Retno D¹, Enny K A¹, dan Fadilah¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UNS,

Jl. Ir. Sutami No.36 A, Surakarta 57126

Telp./Fax : 0271-632112.

Email: endah_rd@telkom.net

Abstrak

Sorghum merupakan tanaman serelia yang berpotensi untuk dikembangkan karena toleran terhadap kekeringan dan genangan air dan dapat berproduksi dalam lahan marginal, serta tahan terhadap gangguan hama. *Sorghum* juga memiliki kandungan karbohidrat yang cukup tinggi sehingga bisa diolah menjadi etanol melalui tahap pembuatan glukosa dan fermentasi. Tepung sorghum diubah menjadi glukosa melalui reaksi hidrolisis dua tahap likuifikasi dan sakarifikasi yang membutuhkan katalis. Fermentasi diperlukan untuk mengubah glukosa menjadi etanol. Untuk mempersingkat proses dilakukan proses simultan antara reaksi hidrolisis tahap sakarifikasi dan reaksi fermentasi. Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh konsentrasi yeast (*saccharomyces cereviseae*), pengaruh konsentrasi katalis glucoamylase dan pengaruh putaran shaker bath terhadap jumlah glukosa/gula reduksi pada reaksi simultan sakarifikasi dan fermentasi tepung sorghum). Variabel yang diteliti adalah konsentrasi yeast (2, 4 dan 8 gr), konsentrasi katalis enzim glucoamylase (1,2,4 dan 8 ml) serta putaran shaker (6 dan 9 skala shaker).

Reaksi simultan tepung sorghum dilakukan dengan menggunakan shaker bath, erlenmeyer serta termometer sebagai pengukur suhu. Proses pembentukan etanol melalui reaksi likuifikasi dan reaksi simulata antara reaksi sakarifikasi dan reaksi fermentasi untuk menghasilkan etanol. Tahap pertama yaitu yaitu likuifikasi dengan penambahan enzim alpha amylase (*Bacillus Lichenformis*), pada suhu 80 °C, pH 6.9, 120 menit. Tahap kedua yaitu reaksi simultan sakarifikasi dan fermentasi dengan penambahan enzim glucoamylase (*Aspergillus Niger*) dan yeast (*saccharomyces cereviseae*) pada suhu 30 °C, pH 4.8, 72 jam. Pengambilan sampel untuk analisa gula reduksi dilakukan setiap 24 jam sekali. Sampel glukosa dianalisa dengan menggunakan metode Shafer-Somogyi.

Kata Kunci : Tepung Sorghum, reaksi simultan sakarifikasi dan fermentasi,

Abstract

Sorghum represent the crop serelia which have potency to be developed because lenient to dryness and pond irrigate and can be productive in marginal farm, and also hold up to pest trouble. *Sorghum* also own the carbohydrate content which high enough so that can be processed to become the etanol through hydrolysis and fermentation. flour *Sorghum* turned into glucose through two phase hydrolysis reaction of liquification and saccharification requiring katalis. Fermentation needed to alter the glucose become the etanol. To take a short cut the process conducted by a simultaneous saccharification and fermentation process. This research aim to learn the influence of concentration yeast (*saccharomyces cereviseae*), influence of concentration of katalis glucoamylase and influence of rotation shaker bath to sugar reduce by a simultaneous saccharification and fermentation process of flour sorghum. The variable on this research is concentration yeast (2, 4 and 8 gr), concentration of katalis enzyme glucoamylase (1,2,4 and 8 ml) and also rotation shaker (6 and 9 scale shaker). A simultaneous saccharification and fermentation process conducted by shaker bath, erlenmeyer and also thermometer as temperature measure. Process the forming etanol [of] [through/ passing] reaction likuifikasi and

simultaneous saccharification and fermentation process to yield the etanol. First phase that is that is liquification with the addition of enzyme of alpha amylase (Bacillus Lichenformis), at temperature 80 °C, pH 6.9, 120 minute. Second phase that is a simultaneous saccharification and fermentation process with the addition of enzyme glucoamylase (Aspergillus Niger) and dry baker's yeast (saccharomyces cerevisiae) at temperature 30 °C, pH 4.8, 72 hour. Intake of the sample to analyse the sugar reduce conducted each every 24 hours. Sample of glucose analysed by using method Shafer-Somogyi.

Keyword : Flour Sorgum, a simultaneous saccharification and fermentation process

1. Pendahuluan

Etanol adalah salah satu bahan bakar yang terbarukan yang mempunyai nilai ekonomi yang tinggi. Etanol bisa digunakan dalam bentuk murni ataupun sebagai campuran untuk bahan bakar gasolin (bensin) maupun hidrogen. Interaksi etanol dengan hidrogen bisa dimanfaatkan sebagai sumber energi *fuel cell* ataupun dalam mesin pembakaran dalam (*internal combustion engine*) konvensional. Diversifikasi bahan baku etanol di Indonesia perlu dikembangkan karena negara Indonesia adalah negara agraris yang memiliki kekayaan tanaman yang berbagai jenis.

Sorgum (*Sorgum bicolor* L.) dapat digunakan sebagai pengganti dalam industri pati jagung. Keunggulan sorgum terletak pada daya adaptasi agroekologi yang luas, tahan terhadap kekeringan, produksi tinggi, perlu input lebih sedikit serta lebih tahan terhadap hama dan penyakit dibanding tanaman lain. Dengan kandungan karbohidrat yang cukup tinggi sekitar 73 g/100 g bahan, maka sorghum dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan etanol. Industri etanol dari bahan baku sorgum banyak dibangun di negara maju seperti Amerika Serikat.

Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh konsentrasi yeast (*saccharomyces cerevisiae*), pengaruh konsentrasi katalis glucoamylasedan pengaruh putaran shakerbath terhadap jumlah glukosa/gula reduksi pada reaksi simultan sakarifikasi dan fermentasi tepung sorghum). Variabel yang diteliti adalah konsentrasi yeast (2, 4 dan 8 gr), konsentrasi katalis enzim glucoamylase (1,2,4 dan 8 ml) serta putaran shaker (6 dan 9 skala shaker).

2. Teori Dasar

Sorgum yang dibudidayakan di Indonesia mempunyai nama ilmiah *Sorgum -bicolor* (L) *Moech*. Nama yang sinonim dengan nama itu adalah : *Holchus Sorgum* L ; *Andropogan sorgum* (L) *Bot* ; *Sorgum Vulaare Pers*. Sorgum relatif lebih dapat beradaptasi pada kisaran kondisi ekologi yang luas dan dapat berproduksi pada kondisi yang kurang sesuai bila dibandingkan dengan tanaman sereal yang lainnya. Sorgum memiliki kandungan nutrisi yang baik, kandungan proteinnya lebih tinggi daripada beras. Kandungan nutrisi sorgum dibandingkan sumber pangan/pakan lain disajikan dalam Tabel berikut:

Tabel 1Kandungan Gizi Sorgum

Unsur Nutrisi	Kandungan/100 g				
	Berat	Jagung	Singkong	Sorgum	Kedelai
Kalori (cal)	360	361	146	332	286
Protein (g)	6.8	8.7	1.2	11.0	30.2
Lemak (g)	0.7	4.5	0.3	3.3	15.6
Karbohidrat(g)	78.9	72.4	34.7	73.0	30.1
Kalsium (mg)	6.0	9.0	33.0	28.0	196.0
Besi (mg)	0.8	4.6	0.7	4.4	6.9
Posfor (mg)	140	380	40	287	506
Vit. B1 (mg)	0.12	0.27	0.06	0.38	0.93

Sumber: Direktorat Gizi, Departemen Kesehatan RI (Induksi Mutasi pada Sorgum dengan SinarGamma)

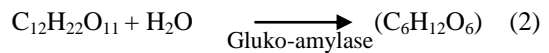
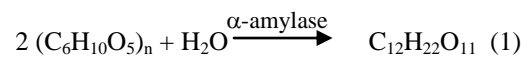
Pati adalah salah satu jenis polisakarida yang amat luas tersebar di alam. Bahan disimpan sebagai cadangan makanan bagi tumbuh-

tumbuhan di dalam biji, buah, umbi dan batang. Tumbuh-tumbuhan yang mempunyai kadar pati yang tinggi antara lain padi, sagu, ketela pohon,

ketela rambat dan jagung. Secara histologis, pati disimpan dalam bentuk plastida yang dinamakan amiloplast di dalam sel. Dilihat dari rumus kimianya, pati adalah karbohidrat yang berbentuk polisakarida berupa polimer anhidro monosakarida dengan rumus umum $(C_6H_{10}O_5)_n$. Komponen utama penyusun pati adalah amilosa dan amilopektin. Amilosa tersusun atas satuan glukosa yang saling berkaitan melalui ikatan 1-4 glukosida, sedang amilopektin merupakan polisakarida yang tersusun atas 1-4 α glikosida dan mempunyai rantai cabang 1-6 α glukosida (Winarno, 1980)

Hidrolisis adalah suatu proses antara reaktan dengan air agar suatu senyawa pecah atau terurai. Pada reaksi hidrolisis pati dengan air, air akan menyerang pati pada ikatan 1-4 α glukosida menghasilkan dextrin, sirup atau glukosa tergantung pada derajat pemecahan rantai polisakarida dalam pati. Tetapi reaksi antara air dan pati ini berlangsung sangat lambat sehingga diperlukan bantuan katalisator untuk memperbesar keaktifan air. Katalisator ini bisa berupa asam maupun enzim. Pati dikonversi menjadi gula melalui proses hidrolisis dengan enzim meliputi pemecahan menjadi gula kompleks (*liquefaction*) dan sakarifikasi (*Saccharification*). Enzim yang digunakan dalam hidrolisis pati pada tahap liquifikasi adalah enzim *alpha amylase* dan pada tahap sakarifikasi adalah enzim *gluco amylase*. Enzim *alpha amylase* berperan dalam memecahkan ikatan a-1,4 glukosid dari amillose dan amilopektin secara acak. Proses pemecahan ini dilakukan pada gelatin pati, sehingga dihasilkan maltosa dan maltotriosa yang terikat pada a-1,6 glukosid, yang menyebabkan penurunan viskositas pada gel pati. Sedangkan enzim *glucoamylase* berperan dalam memecah kedua ikatan glukosid (a-1,4 glukosid dan a-1,6 glukosid) dari pati, poligosakarida dan dekstrin sehingga dihasilkan glukosa. Enzim *gluco amylase* hanya aktif memecah pati yang sudah menjadi gelatin (Reed, 1975). Enzim *alpha amylase* terdapat dalam jaringan tanaman, mamalia dan mikroba. Hidrolisis amilosa oleh *alpha amylase* terjadi dalam dua tahap. Tahap pertama adalah degradasi amilosa menjadi maltosa dan maltotriosa yang terjadi secara acak. Degradasi tersebut terjadi sangat cepat dan diikuti dengan penurunan viskositas yang sangat cepat. Sedangkan tahap kedua bersifat lebih lambat dengan membentuk glukosa dan maltosa sebagai hasil akhirnya. Menurut Fogarty (1983), enzim *alphaamylase* pada umumnya stabil pada kisaran pH 5,5 -8. Enzim dari bakteri dapat digunakan untuk mengkatalisasi proses hidrolisis pati pada suhu tinggi. Sifat tersebut sangat berguna pada proses likuifikasi yang mempunyai

suhu gelatinasi tinggi (Tjokroadikoesoemo, 1985). Reaksi Hidrolisis tepung berlangsung dua tahap sebagai berikut :



Aktivitas enzim secara umum dipengaruhi oleh suhu, pH larutan, konsentrasi enzim, konsentrasi substrat, inhibitor dan waktu. Temperatur optimum untuk enzim alpha amylase berkisar 70 - 90 OC dan untuk gluco amylase 50 - 60 OC. Sedangkan derajat keasaman untuk enzim gluco amylase adalah 4.5 - 5 (Reed, 1975). Aktivitas alpha amylase ditentukan dengan mengukur hasil degradasi pati. Penurunan substrat dapat diukur dengan berkurangnya derajat pewarnaan yodium terhadap substrat. Selain itu, keaktifan alpha amylase dapat juga dinyatakan dengan mengukur viskositas dan jumlah gula pereduksi yang terbentuk (Tjokroadikoesoemo, 1985).

Produksi Bioetanol

Secara umum, produksi bioetanol ini mencakup 3 (tiga) rangkaian proses, yaitu: Persiapan Bahan baku, Fermentasi, dan Pemurnian.

Persiapan Bahan Baku

Bahan baku untuk produksi bioetanol bisa didapatkan dari berbagai tanaman, baik yang secara langsung menghasilkan gula sederhana atau yang menghasilkan pati. Persiapan bahan baku secara umum terbagi menjadi beberapa proses, yaitu:

- Tebu dan Gandum manis harus digiling untuk mengekstrak gula
- Pati dan material selulosa harus dihancurkan untuk memecahkan susunan patinya agar bisa berinteraksi dengan air secara baik
- Pemasakan, Pati dikonversi menjadi gula melalui proses pemecahan menjadi gula kompleks (*liquefaction*) dan sakarifikasi (*Saccharification*)

Tahap Liquefaction sebagai berikut:

- Pencampuran dengan air secara merata hingga menjadi bubur
- Pengaturan pH agar sesuai dengan kondisi kerja enzim
- Penambahan katalisator dengan perbandingan yang tepat
- Pemanasan bubur hingga kisaran 80 sd 90 C, dimana pati bebas akan mengalami gelatinasi, sampai suhu optimum katalis asam bekerja memecahkan struktur pati

secara kimiawi menjadi gula kompleks (dextrin). Proses Liquefaction selesai ditandai bubur yang diproses menjadi lebih cair seperti sup.

Tahap sakarifikasi

pemecahan gula kompleks menjadi gula sederhana, melibatkan proses sebagai berikut:

- Pendinginan bubur sampai suhu optimum enzim sakarifikasi bekerja
- Penambahan enzim (glukoamilase) secara tepat
- Mempertahankan pH dan temperature pada rentang 50 sd 60 C sampai proses sakarifikasi selesai

Fermentasi

Pada tahap ini, pati telah berubah menjadi gula sederhana (glukosa dan sebagian fruktosa) dimana proses selanjutnya melibatkan penambahan enzim yang diletakkan pada ragi (yeast) agar dapat bekerja pada suhu optimum. Proses fermentasi ini akan menghasilkan etanol dan CO₂. Bubur kemudian dialirkan kedalam tangki fermentasi dan didinginkan pada suhu kisaran 27 sd 32 °C, dan membutuhkan ketelitian agar tidak terkontaminasi oleh mikroba lainnya. Ragi akan menghasilkan etanol sampai kandungan etanol dalam tangki mencapai 8 sd 12 %), dan selanjutnya ragi tersebut akan menjadi tidak aktif, karena kelebihan etanol akan berakibat racun bagi ragi.

3. Metode Penelitian

Bahan

Bahan yang digunakan adalah Tepung sorgum yang dibuat dengan cara menghaluskan biji sorgum, Enzim α -Amylase dari *Bacillus Licheniformis* (Sigma-Aldrich, pf, D-89555 Steinheim, 07323/970) dengan konsentrasi 31 U/mgr, Enzim *Amyloglucosidase* dari *Aspergillus Niger* (Sigma-Aldrich, pf, D-89555 Steinheim, 07329/970) dengan konsentrasi 138 U/mgr, *Yeast: Dry baker's yeast, S. cerevisiae* (Saf-Instant, Marcq-France). Larutan buffer fosfat pH 6,9, Larutan buffer sitrat pH 4,8, D(+) glukosa anhidrase, Larutan asam sitrat dan NaOH, Larutan HCl, Larutan iodine, Aquadest, pH stick, Reagensia Nelson dan Arsenomolybdat

Alat

Alat yang digunakan untuk reaksi simultan sakarifikasi dan fermentasi tepung sorgum dengan katalis enzim glucoamilase adalah shaker bath

Cara penelitian

Biji sorghum terlebih dahulu direndam dengan larutan NaOH (0,2 N) kemudian dihaluskan biji menggunakan gilingan tepung dan mengayak sampai dengan ukuran mesh tertentu. Selanjutnya tepung sorghum, dicampur dengan air dengan konsentrasi tertentu dimasukkan kedalam labu leher dipanaskan sampai suhu 90°C sehingga terbentuk gelatin. Selanjutnya pada reaksi likuifikasi, ditambahkan larutan enzim alpha amylase dengan konsentrasi tertentu dimasukkan ke dalam larutan tepung yang telah menjadi gelatin sambil terus diaduk dan dijaga pada suhu 80 °C. selama 2 jam kemudian dianalisa kadar glukosa total menggunakan metode Shafer – Somogyi, kemudian suhu diturunkan menjadi 30 °C dan pH larutan diturunkan menjadi 4.8 menggunakan larutan Buffer Sitrat. Selanjutnya adalah tahap reaksi simultan sakarifikasi dan fermentasi ditambahkan larutan enzim glucoamilase dan dry yeast (*saccharomyces cerevisiae*) dengan konsentrasi. Setiap selang waktu 24 jam sampel diambil untuk dianalisis kadar gula reduksinya.

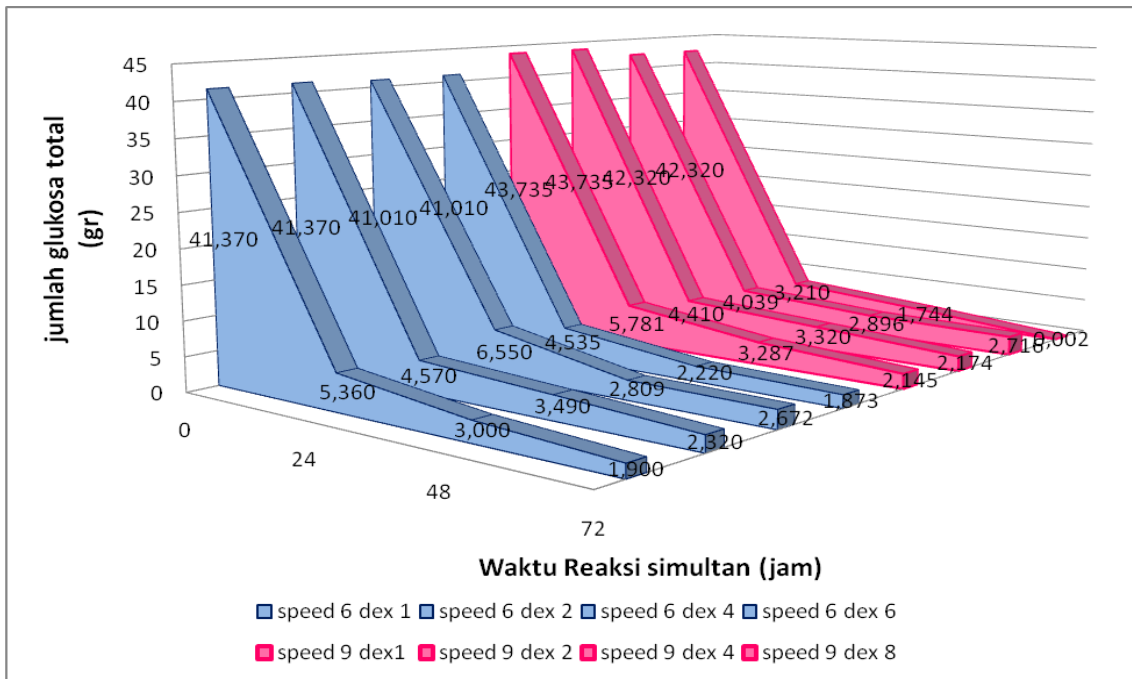
4. Hasil dan Pembahasan

Penelitian kali ini hanya meninjau pada tahap reaksi simultan antara sakarifikasi dan fermentasi. Variabel yang diteliti adalah konsentrasi enzim glucoamilase (1, 2 3 dan 4 ml) dan konsentrasi yeast (*saccharomyces cerevisiae*). Konsentrasi enzim alpha-amylase yang digunakan pada tahap likuifikasi adalah 200 U/gr tepung. Hasil penelitian dapat dilihat pada gambar 1, gambar 2,

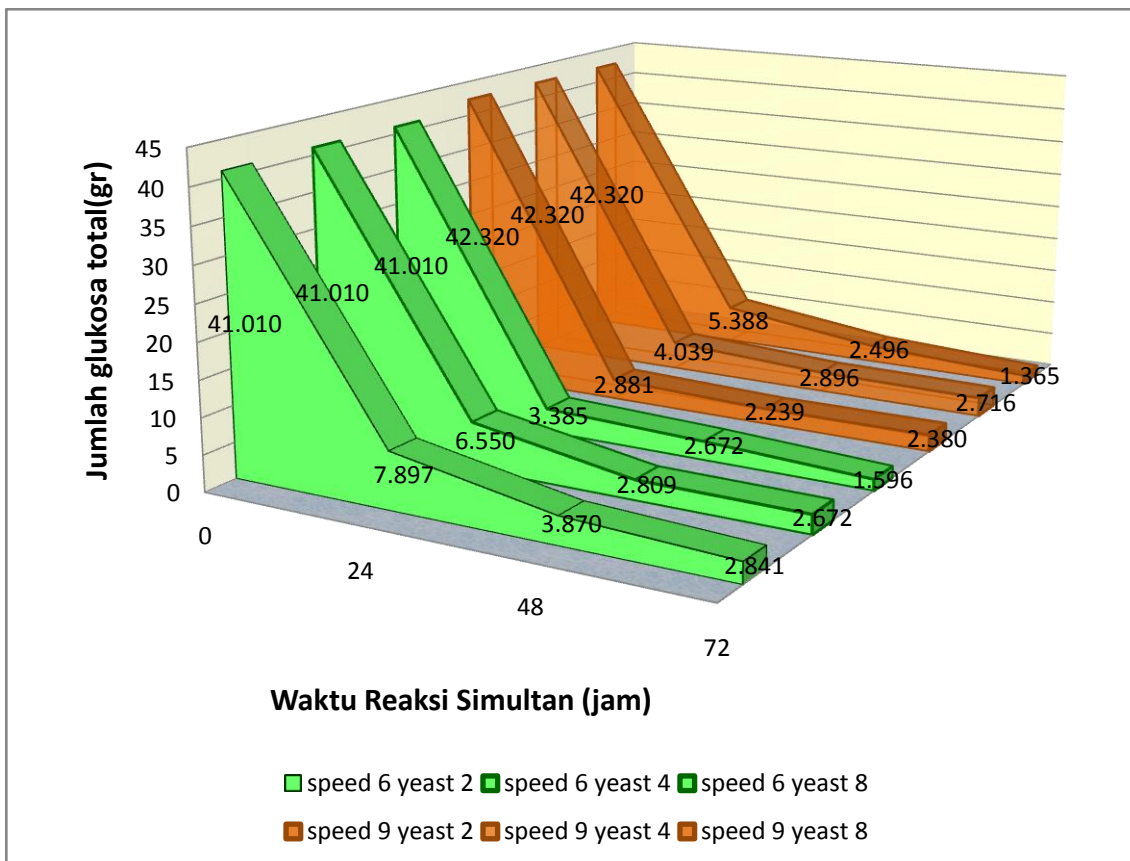
Dari gambar 1 pada konsentrasi substrat tepung sorghum 10 % dengan konsentrasi enzim alphaamilase yang sama 200 U/gr pada kondisi operasi reaksi likuifikasi suhu 80°C pH 6.9. Pada reaksi simultan sakarifikasi dan fermentasi suhu 30°C, pH 4.8 variasi konsentrasi enzim glucoamilase (1,2,3 dan 4 ml) terlihat semakin besar konsentrasi enzim yang digunakan maka semakin besar pengurangan konsentrasi gula reduksi atau glukosa. Pada putaran shaker yang lebih besar (skala 9) terlihat reaksi yang terjadi lebih singkat.

Dari gambar 2 pada konsentrasi substrat tepung sorghum 10 % dengan konsentrasi enzim alphaamilase yang sama 200 U/gr pada kondisi operasi reaksi likuifikasi suhu 80°C pH 6.9 serta reaksi sakarifikasi suhu 30°C, pH 4,8 variasi dry baker's yeast (2,4,8 gram) terlihat semakin besar konsentrasi enzim yang digunakan maka semakin besar pengurangan konsentrasi gula reduksi atau glukosa.

Pengaruh kadar enzim glucoamylase terhadap gula reduksi/ glukosa



Gambar 1. Grafik Pengaruh Konsentrasi Enzim Glucoamylase Terhadap Jumlah Glukosa Pada Konsentrasi Tepung 10 % Untuk kadar yeast 4 gr



Gambar 2. Grafik Pengaruh Konsentrasi Enzim Glucoamylase Terhadap Kadar Glukosa Reduksi Gr/L Pada Konsentrasi Tepung 20 %

5. Kesimpulan Dan Saran

Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa pada tahap reaksi simultan sakarifikasi dan fermentasi, untuk konsentrasi substrat 10 %, konsentrasi dry yeast 4 gr menghasilkan gula reduksi semakin rendah pada konsentrasi katalis glucoamylase yang semakin tinggi (range 1, 2 3 dan \$ ml) dan pada putaran shaker yang semakin besar (6 dan 9 skala shaker). Pada konsentrasi enzim glucoamylase 4 ml dengan untuk konsentrasi substrat yang sama maka dapat disimpulkan bahwa konsentrasi gula reduksi yang dihasilkan juga lebih sedikit.. Hal ini terlihat dari gula reduksi yang dihasilkan terus menurun sampai pada waktu terakhir.

Saran

Penelitian ini masih merupakan data awal untuk mencari kondisi yang sesuai untuk pembuatan etanol melalui metode reaksi simulan sehingga perlu dilakukan untuk range variabel yang lebih lebar dan dilakukan optimasi sehingga dicapai kondisi proses yang ekonomis.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Departemen Pendidikan Nasional yang telah membantu membiayai penelitian ini melalui dana Hibah Bersaing tahun 2009. Ucapan terimakasih juga disampaikan kepada seluruh Tim Bioetanol Teknik Kimia UNS, atas dukungan dan kerjasama yang telah diberikan.

Daftar Pustaka

1. Anonim, 2006. *Pemulihan Tanaman Sorgum di Patir-Batan* ([http : // www.batan.go.id / patir/- berita / pert / sorgum / sorgum.hkml](http://www.batan.go.id/patir/-berita/pert/sorgum/sorgum.hkml))
2. Earl, W.B.; Brown, W.A. "Alcohol Fuels from Biomass in New Zealand: The Energetics and Economics of Production and Processing." Third International Symposium on Alcohol Fuels Technology. Vol. 1, pp. 1-11. Asilomar, CA; May 28-31, 1979.
3. Groggins, P H, 1958, *Unit process in Organic Syntetic, 5th ed.*, McGrawHill Kogakusha, Ltd., Tokyo
4. Kirk, R.E dan Othmer, D. F., 1978, *Encyclopedika of Chemical Tehnology, The Interscience Encyclopedia Inc.*, New York.
5. Marcos Antonio das Neves1, Toshinori Kimura, Naoto Shimizu and Kiwamu Shiiba, Production of Alcohol by Simultaneous Saccharification and Fermentation of Low-grade Wheat Flour, Brazilian Archives Of Biology And Technology An International Journal vol.49, n. 3 : pp. 481-490, May 2006
6. Matz, S.A., 1970, *Sereal Technology*, The Avi Publishing. Co., Inc., West Port, Connecticut
7. Montesinos T. and Navarro, J. M. (2000), Production of alcohol from raw wheat flour by Amyloglucosidase and *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme Microb.Technol.*, **27**, 362-370.
8. Mudjisihono, R. dan D.S. Damardjati. (1987), "Prospek kegunaan sorgum sebagai sumber pangan dan pakan". *Jurnal Penelitian dan Pengembangan Pertanian VI(I)*: 1-5.
9. Perry, R.H., and Green, D., 1984, *Perry's Chemical Engeneering Hand's Book*, 6th Edition, Mc Graw Hill Book Co., New York
10. Suarni dan M. Zakir. (2000), "*Studi sifat fisikokimia tepung sorgum sebagai bahan substitusi terigu*", *Jurnal Penelitian Pertanian 20(2)*: 58-62.
11. Sudarmaji dkk, 1997, *Prosedur Analisa untuk Bahan Makanan dan Pertanian*, edisi ke empat, Liberty, Yogyakarta
12. Vogel, 1985, *Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*, edisi ke lima, Kalman Media Pustaka, Jakarta

DISINFEKSI BAKTERI *E.coli* SECARA FOTOKATALITIK DENGAN KATALIS KOMPOSIT TiO₂-KARBON AKTIF BERPENYANGGA BATU APUNG

Slamet*, Renda Filosofi Raisuli, Dewi Tristantini
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus Baru UI Depok 16424. Telp. 021-7863516, *E-mail: slamet@che.ui.ac.id

Abstrak

Rekayasa katalis komposit TiO₂-karbon aktif (TiO₂-AC) untuk proses disinfeksi bakteri *E.coli* secara fotokatalitik telah dilakukan. Komposit yang disintesis terdiri dari TiO₂ (Degussa P25) dan karbon aktif, dengan penyangga batu apung. Uji kinerja komposit untuk disinfeksi bakteri *E.coli* dilangsungkan dalam foto-reaktor teraerasi, dan analisis *E.coli* dilakukan dengan metode Total Plate Count (TPC). Hasil uji kinerja menunjukkan bahwa penambahan 2% karbon aktif pada fotokatalis TiO₂ mampu meningkatkan laju disinfeksi bakteri *E.coli* hampir dua kali lipat dibandingkan dengan tanpa penambahan karbon aktif. Ukuran penyangga yang lebih kecil (1-2 mm) mampu meningkatkan nilai konversi dari 81% menjadi 100% dibandingkan dengan komposit yang disangga oleh batu apung dengan ukuran 2-5 mm. Komposit TiO₂-2%AC yang dilapiskan pada penyangga batu apung dengan ukuran 1-2 mm mampu mendisinfeksi bakteri *E.coli* dalam air dengan konsentrasi awal $6,9 \times 10^4$ sel/ml hingga mencapai konversi 100% hanya dalam waktu 90 menit. Hasil riset ini berpotensi untuk dikembangkan menjadi suatu material nano-komposit yang dapat diaplikasikan pada rekayasa alat praktis penghasil air layak minum.

Kata Kunci : disinfeksi *E.coli*, komposit, TiO₂, karbon aktif, fotokatalisis

Abstract

Photocatalytic disinfection of *E.coli* bacteria with activated carbon-TiO₂ (TiO₂-AC) composites has been done. The synthesized composites consisted of TiO₂ (Degussa P25) and activated carbon, with pumice as support. Performance tests of the composites for *E.coli* disinfection were conducted in the aerated photo-reactor, meanwhile the number of *E.coli* were analyzed by Total Plate Count (TPC) method. The results showed that addition of 2% of activated carbon at the TiO₂ can increase disinfection rate of *E.coli* bacteria almost twice compared to that without activated carbon. Smaller size of the support (1-2 mm) can increase conversion of the disinfection from 81 to 100% compared to the larger one (2-5 mm). The bacteria with the initial concentration of $6,9 \times 10^4$ cell/ml could be completely disinfected by the composite of TiO₂-2%AC that coated on the pumice support (1-2 mm) only in 90 minutes. The results of this research has the potential to be developed into a nano-composite materials that can be applied to practical engineering tool producing potable water.

Keyword : disinfection of *E.coli*, composite, TiO₂, activated carbon, photocatalysis

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan salah satu negara dengan pelayanan sanitasi paling rendah di dunia. Lebih dari sepuluh juta rumah tangga di Indonesia tidak dilayani oleh bentuk sanitasi apapun. Sebagian besar populasi pedesaan, serta sejumlah besar rumah tangga berpendapatan rendah di daerah perkotaan membuang air

limbahnya langsung ke sungai, danau dan ruang terbuka (ISSDP, 2006).

Kontaminasi yang dihasilkan pada air permukaan dan air tanah telah mengarah ke insidensi penularan penyakit lewat *faeces* yang tinggi. Sebesar 33,34% sampel air minum perpipaan dan 54,16% sample air minum non

perpipaan terbukti mengandung bakteri *E.coli* (ISSDP, 2006).

E.coli merupakan mikroflora alami yang terdapat pada saluran pencernaan manusia dan hewan. Beberapa galur *E.coli* dapat menyebabkan penyakit pada manusia seperti diare (Astawan, 2007), dimana sampai tahun 2001 diare masih merupakan penyebab kematian bayi ketiga di Indonesia (ISSDP, 2006).

Tidak terdapatnya kandungan bakteri *E.coli* dalam air minum merupakan parameter bakteriologis dari baku mutu air minum berdasarkan keputusan menteri kesehatan (Kepmenkes No. 907, 2002). Sementara upaya penyediaan air minum yang dikembangkan saat ini masih memiliki berbagai kendala, metode pertukaran ion diantaranya memiliki biaya operasional tinggi dan tidak dapat menyingkirkan bakteri, virus dan bahan-bahan organik. Metode penyulingan membutuhkan energi listrik yang besar, kandungan oksigen terlarut yang rendah serta tidak dapat membuang bahan organik. Metode ozonasi membutuhkan biaya produksi yang tinggi. Metode yang saat ini digunakan PDAM yaitu klorinasi dapat menyebabkan reaksi dengan dengan senyawa lain membentuk klorofenol yang dapat memunculkan radikal bebas (Media Indonesia, 2005).

Salah satu metode yang sedang dikembangkan sebagai pengganti metode konvensional pengolahan air minum adalah fotokatalisis. Reaksi fotokatalisis dapat mendisinfeksi bakteri dengan mengoksidasinya menjadi karbon dioksida dan air yang aman untuk dilepaskan ke lingkungan (Huang dkk, 2000).

Daya adsorpsi yang lemah merupakan masalah bagi proses fotokatalisis. Untuk menutupi kekurangan tersebut, fotokatalis perlu dikombinasi dengan suatu material adsorben (El-Maazawi dkk, 2000). Beberapa penelitian telah membuktikan bahwa penambahan adsorben, dalam hal ini karbon aktif pada fotokatalis TiO_2 , dapat meningkatkan laju degradasi berbagai senyawa organik seperti pada dekomposisi *propylamide* (Torimoto dkk, 1996), degradasi fenol (Matos dkk, 2001) degradasi *methyl orange* (Li dkk, 2005) serta dekomposisi *toluene* (Liu dkk, 2006). Namun penelitian untuk tujuan disinfeksi bakteri dengan kombinasi proses fotokatalisis dan adsorpsi masih belum banyak dikembangkan.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis komposit TiO_2 -karbon aktif yang secara efektif mampu mengadsorpsi sekaligus mendisinfeksi bakteri dalam air. Komposisi komposit tersebut akan divariasikan untuk mendapatkan kombinasi proses yang optimum dalam mendisinfeksi bakteri *E.coli*.

2. Teori Dasar

Fotokatalisis merupakan suatu proses kombinasi antara proses fotokimia dan katalis, yaitu suatu proses sintesis secara kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicu dan katalis sebagai pemercepat proses transformasi tersebut. Jika suatu semikonduktor dikenai cahaya ($h\nu$) dengan energi yang sesuai, maka elektron (e^-) pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi, dan meninggalkan *hole* (h^+) pada pita valensi (Gunlazuardi, 2001; Slamet dkk, 2007). Potensial oksidasi yang dimiliki oleh h^+ pada pita valensi cukup besar untuk mengoksidasi air menjadi radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$). Radikal hidroksil adalah spesi pengoksidasi kuat yang dapat mengoksidasi kebanyakan zat organik menjadi air, asam mineral dan karbon dioksida.

Teknologi fotokatalisis menarik untuk dikembangkan pada proses disinfeksi mikroorganisme karena kemampuannya untuk mendegradasi mikroorganisme dalam konsentrasi yang sangat kecil tanpa menghasilkan produk samping yang berbahaya (Kabir dkk, 2003). Penelitian fotokatalisis TiO_2 dikembangkan secara luas untuk menguji kemampuannya dalam membunuh virus, bakteri, fungi, alga, dan sel kanker (Huang dkk, 2000). Ketika diterangi dengan sinar ultraviolet-dekat, titanium oksida (TiO_2) menunjukkan aktivitas anti bakteri yang baik (Huang dkk, 2000; Lu dkk, 2003).

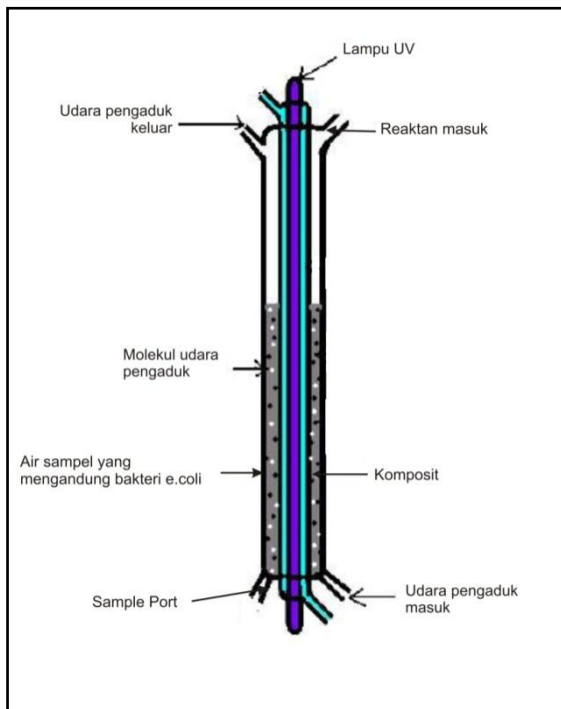
Kematian sel bakteri oleh fotokatalisis disebabkan berkurangnya permeabilitas sel. Kontak pertama fotokatalis dengan sel terjadi pada dinding sel, dimana reaksi oksidasi oleh fotokatalis akan merusak dinding sel bakteri. Bakteri dengan dinding sel yang rusak masih merupakan bakteri yang sehat, namun tanpa perlindungan. Setelah menghilangkan perlindungan dinding sel, selanjutnya reaksi oksidasi terjadi di membran sitoplasma. Kerusakan oksidatif yang terjadi akan semakin meningkatkan permeabilitas sel, dan menyebabkan isi dalam sel mengalir bebas keluar sel yang menyebabkan kematian sel. Partikel TiO_2 yang bebas juga dapat mencapai membran sel yang sudah rusak, dan serangan langsung tersebut dapat mempercepat kematian sel. (Huang dkk, 2000).

3. Metodologi

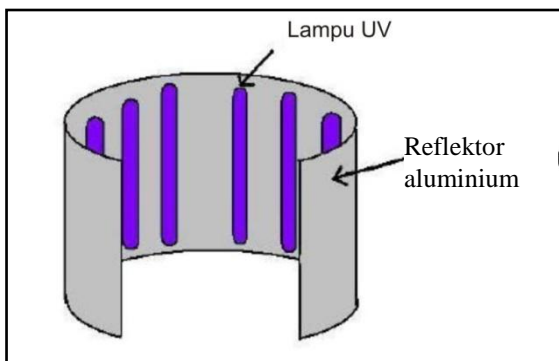
Fotoreaktor

Reaktor fotokatalitik teraerasi terdiri dari sebuah lampu UV di tengah dan 8 buah lampu UV lainnya yang terdapat di selubung luar reaktor. Di sekeliling lampu UV dalam dialirkan udara menggunakan kompresor yang bertujuan sebagai penyedia oksigen bagi bakteri *E.coli* serta sebagai pengaduk agar kontak antara reaktan dan komposit yang dilapiskan pada

penyangga batu apung dapat berjalan secara maksimal. Visualisasi fotoreaktor dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Skema fotoreaktor teraerasi bagian dalam



Gambar 2. Skema selubung bagian luar fotoreaktor

Preparasi Komposit

Sebanyak 2 gram TiO_2 Degussa P-25 (komposisi kristal: 79,23% anatase dan 20,77% rutil, luas permukaan: $53,6 \text{ m}^2/\text{g}$) (Slamet dkk, 2005) dilarutkan dalam 80 ml air demin untuk menghasilkan larutan TiO_2 . Larutan TiO_2 kemudian disonikasi selama 30 menit. Setelah mengalami sonikasi, larutan TEOS (tetra etil orto silikat) ditambahkan ke dalam larutan sebanyak 1 ml. Larutan TEOS digunakan sebagai sumber SiO_2 yang berfungsi sebagai perekat antara TiO_2 dengan karbon aktif ataupun antara katalis dengan preparatnya.

Untuk membuat katalis komposit TiO_2 -karbon aktif, sejumlah serbuk karbon aktif ditambahkan ke dalam larutan TiO_2 yang telah dibuat. Rasio TiO_2 :karbon aktif divariasikan dengan penambahan 2%, 5% dan 10% karbon aktif terhadap 2 gram massa total komposit.

Larutan TiO_2 dan TiO_2 -karbon aktif kemudian dilapiskan pada penyangga batu apung yang diameternya divariasikan sebesar 1-2 mm dan 2-5 mm. Pelapisan dilakukan menggunakan *hot plate* pada temperatur 300°C dan kecepatan putaran tertentu, kemudian dilanjutkan pemanasan pada suhu 150°C selama 2 jam di dalam *furnace*.

Uji Kinerja Komposit

Uji kinerja komposit dilakukan untuk menentukan konsentrasi penambahan karbon aktif yang paling optimum pada disinfeksi bakteri *E.coli*.

Sebanyak 300 mL sampel air mengandung bakteri *E.coli* umur 24 jam dengan konsentrasi awal $6,6-7,2 \times 10^5$ sel/mL sampel digunakan dalam penelitian ini. Sampel air diambil pada menit ke 0, 10, 20, 30, 60 dan 90 melalui *sampling port* di bagian bawah reaktor untuk dianalisis.

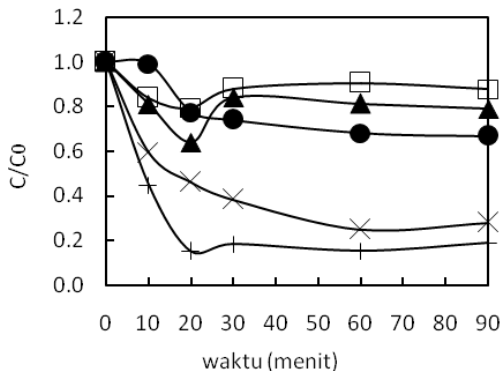
Analisis kandungan *E.coli* dilakukan dengan metode *Total Plate Count* (TPC) kemudian sampel air yang mengandung *E.coli* ditumbuhkan pada *Plate Count Agar* (PCA) dan diinkubasi selama 48 jam pada suhu 35°C .

4. Hasil dan Pembahasan

Efektivitas komposit dilihat dari seberapa besar kandungan *E.coli* yang terdisinfeksi selama selang waktu tertentu serta bagaimana menentukan variabel-variabel yang berperan dalam penelitian dapat diuji untuk memperoleh kondisi yang memungkinkan seluruh kandungan *E.coli* dalam sampel dapat terdisinfeksi.

Pengaruh UV, TiO_2 dan Karbon Aktif

Gambar 3 menunjukkan perbedaan dimana apabila tidak dilakukan treatment apapun maka jumlah bakteri *E.coli* yang terkandung di dalam air cenderung konstan. Apabila satu bakteri tunggal (seperti *E. coli*) diinokulasikan pada suatu medium dan memperbanyak diri dengan laju yang konstan/tetap, maka pada suatu waktu pertumbuhannya akan berhenti dikarenakan sokongan nutrisi pada lingkungan sudah tidak memadai lagi, akibatnya terjadi kompetisi nutrisi sehingga beberapa sel mati dan lainnya tetap tumbuh. Akibatnya jumlah sel menjadi konstan (Fermentasi, 2008).



Gambar 3. Pengaruh UV, UV+TiO₂, dan Karbon Aktif pada Disinfeksi *E.coli* [(□) Tanpa proses C₀:8,3 x 10⁵ cfu/mL, (▲) Karbon aktif C₀:8,0 x 10⁵ cfu/mL, (●) UV C₀:7,9 x 10⁵ cfu/mL, (x) TiO₂ C₀:6,6 x 10⁵ cfu/mL, (+) Kombinasi proses C₀:7,2 x 10⁵ cfu/mL]

Apabila diberikan penyinaran dari lampu UV maka akan bekerja proses fotokimia pada bakteri yang menyebabkan kerusakan struktur DNA sel dan proses replikasinya akibat penetrasi sinar UV ke dalam inti sel bakteri *E.coli*. Sedangkan apabila diberikan katalis TiO₂ dan lampu UV maka berlaku kombinasi proses fotokimia dan katalis pada bakteri dimana TiO₂ yang tersinari oleh lampu UV akan melepaskan *hole* yang bereaksi dengan air membentuk radikal hidroksil. Radikal hidroksil tersebut menyerang dinding sel bakteri dan masuk ke dalam membran sitoplasma. Kerusakan oksidatif yang terjadi akan semakin meningkatkan permeabilitas sel, dan menyebabkan isi dalam sel mengalir bebas keluar sel sehingga terjadi kematian bakteri (Huang dkk, 2000).

Laju disinfeksi pada penambahan TiO₂ dengan disinari UV terjadi paling cepat pada 10 menit pertama, dimana kandungan *E.coli* telah berkurang sebesar 40,88% dari jumlah awalnya. Hal ini dikarenakan fotokatalis TiO₂ film yang dilapiskan pada penyangga masih berada pada kondisi *fresh catalyst*/baru sehingga belum terjadi deaktivasi katalis. Jumlah *E.coli* yang terdisinfeksi terus meningkat hingga menit ke 60 dan cenderung stabil sampai akhir reaksi pada menit ke 90. Nilai konversi total yang diperoleh selama 90 menit adalah 72,19%. Nilai konversi tersebut jauh lebih besar dibandingkan nilai konversi jika hanya menggunakan penyinaran lampu UV saja, yaitu sebesar 33%.

Proses disinfeksi bakteri *E.coli* dengan menggunakan kombinasi TiO₂-karbon aktif diawali dengan melihat pengaruh adsorpsi dari karbon aktif. Hal ini dilakukan dengan melakukan uji kinerja karbon aktif dalam mengadsorpsi kandungan *E.coli* dalam air. Pengujian proses adsorpsi ini dilakukan untuk

melihat proses mana yang lebih dominan antara adsorpsi dan fotokatalitik dalam proses disinfeksi *E.coli*.

Pada uji adsorpsi diharapkan kandungan *E.coli* akan turun akibat sebagian sel *E.coli* teradsorpsi ke permukaan karbon aktif. Dari grafik terlihat bahwa pada 20 menit pertama terjadi pengurangan jumlah *E.coli* paling signifikan, sebesar 36,13% dari jumlah awalnya. Namun pada menit ke-20 hingga ke-30 kandungan *E.coli* di dalam air mengalami peningkatan kembali hingga kemudian berkurang dengan laju yang lambat sampai akhir proses di menit ke-90. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan karbon aktif menyebabkan terjadinya proses adsorpsi fisik dimana bakteri *E.coli* terikat dengan lemah pada permukaan adsorben. Ketika kesetimbangan adsorpsi telah tercapai namun proses adsorpsi masih berlangsung, adsorben menjadi jenuh dan melepaskan kembali sejumlah sel *E.coli* ke air.

Dari gambar 3 juga terlihat bahwa dengan adanya kombinasi proses TiO₂-karbon aktif, konsentrasi bakteri *E.coli* mengalami penurunan di awal proses disinfeksi, lalu mengalami peningkatan kembali. Hal ini dikarenakan pada awal proses, bakteri *E.coli* hanya terserap pada pori karbon aktif dan belum terdisinfeksi oleh fotokatalis. Ketika kesetimbangan adsorpsi tercapai dan karbon aktif menjadi jenuh, bakteri *E.coli* keluar dari celah pori dan mengakibatkan jumlah kandungan bakteri yang terukur pada analisis TPC mengalami peningkatan dari waktu sebelumnya. Dengan bertambahnya waktu reaksi, proses fotokatalisislah yang berperan dalam menyebabkan kematian sel bakteri, sehingga grafik cenderung terus turun yang menunjukkan pengurangan jumlah sel bakteri pada air.

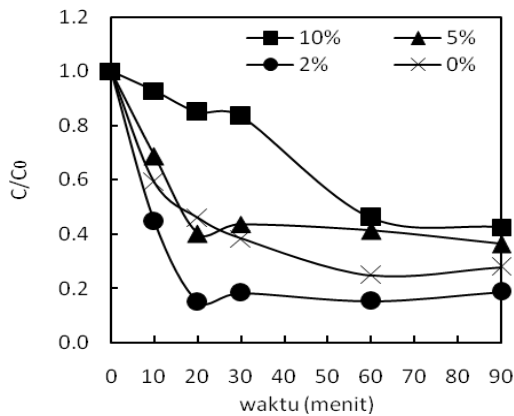
Pengaruh Penambahan Karbon Aktif

Kombinasi katalis TiO₂ dan karbon aktif diharapkan dapat meningkatkan kinerja fotokatalitik dari aspek adsorpsi dan luas permukaan katalis. Semakin besar luas permukaan katalis yang disediakan adsorben karbon aktif, maka akan semakin banyak inti aktif TiO₂ yang tersedia untuk kebutuhan proses fotokatalitik. Pengaruh kombinasi karbon aktif dan TiO₂ yang menunjukkan efek sinergis pada degradasi senyawa organik telah dipublikasikan (Li dkk, 2005).

Komposit dibuat dengan mencampurkan TiO₂ dan karbon aktif dengan variasi komposisi karbon aktif pada komposit sebesar 0%, 2%, 5% dan 10%. Gambar 4 menunjukkan bahwa penambahan sebesar 2% karbon aktif pada komposit menunjukkan nilai konversi

yang paling tinggi yaitu sebesar 81%. Nilai konversi tersebut bahkan lebih tinggi dari nilai konversi fotokatalis tanpa tambahan karbon aktif.

Nilai optimum yang dicapai pada penambahan 2% karbon aktif menunjukkan bahwa penambahan karbon aktif dapat meningkatkan kemampuan disinfeksi fotokatalis TiO₂ sampai mencapai titik optimumnya, hingga kemudian penambahan lanjut karbon aktif malah menurunkan kemampuan disinfeksi fotokatalis TiO₂. Peningkatan kemampuan disinfeksi tersebut disebabkan karbon aktif yang ditambahkan pada TiO₂ dapat meningkatkan kemampuan katalis dalam menyerap komponen organik, dimana bakteri *E.coli* akan terikat pada permukaan komposit sehingga proses disinfeksi oleh fotokatalis lebih mudah terjadi.



Gambar 4. Pengaruh Penambahan Karbon Aktif pada Fotokatalis TiO₂ (C₀: (■) 7,0 x 10⁵ cfu/mL, (▲) 7,1 x 10⁵ cfu/mL, (●) 7,2 x 10⁵ cfu/mL, (x) 6,6 x 10⁵ cfu/mL)

Dengan menggunakan persamaan laju reaksi untuk reaktor batch:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A \quad (1)$$

Apabila diplotkan grafik antara C_A dan t akan diperoleh laju reaksi yang merupakan slope dari grafik tersebut. Laju reaksi untuk setiap variasi penambahan karbon aktif pada fotokatalis TiO₂ dicantumkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan rata-rata laju disinfeksi bakteri *E.coli* selama 20 menit pertama

Karbon aktif (%)	C _{A0} (sel/mL)	-r _A (sel/mL)/menit
0	6.6 x 10 ⁵	17800
2	7.2 x 10 ⁵	30750
5	7.1 x 10 ⁵	21300
10	7.0 x 10 ⁵	5250

Laju disinfeksi (r) paling signifikan terjadi pada 20 menit pertama dimana penambahan 2% karbon aktif pada fotokatalis TiO₂ menghasilkan laju disinfeksi terbesar seperti dapat dilihat pada Tabel 1 yaitu 30.730 (sel/mL)/menit. Setelah menit ke 20 katalis mulai terdeaktivasi dan laju disinfeksi mulai terhenti sehingga jumlah sel bakteri cenderung konstan pada menit ke-30 sampai menit ke-90. Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa proses disinfeksi yang terbaik adalah dengan menggunakan kombinasi fotokatalis TiO₂ dan karbon aktif dengan konsentrasi karbon aktif yang tidak terlalu banyak (2%).

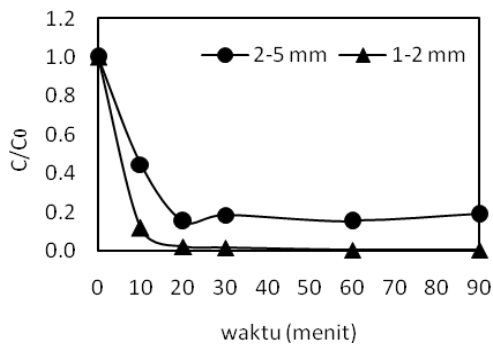
Gambar 4 dan Tabel 1 menunjukkan bahwa penambahan karbon aktif pada fotokatalis TiO₂ mampu menghasilkan laju reaksi awal yang lebih cepat. Ini terlihat dari konversi yang dicapai oleh penambahan 2% karbon aktif pada 20 menit pertama, yaitu 84,94%. Nilai ini jauh lebih besar dari nilai konversi apabila menggunakan fotokatalis tanpa penambahan adsorben dimana pada 20 menit pertama, nilai konversinya hanya sebesar 54,10% dan hingga menit ke-90 masih belum dapat mencapai konversi yang sama seperti yang dicapai oleh komposit TiO₂-karbon aktif pada 20 menit pertama proses disinfeksi.

Penambahan karbon aktif yang dapat meningkatkan laju disinfeksi *E.coli* ini analog dengan laporan beberapa hasil penelitian yang menunjukkan peningkatan laju degradasi senyawa organik dengan kombinasi TiO₂-karbon aktif seperti pada dekomposisi *propylamide* (Torimoto dkk, 1996) degradasi fenol (Matos dkk, 2001) degradasi *methyl orange* (Li dkk, 2005) serta dekomposisi *toluene* (Liu dkk, 2006).

Pengaruh Diameter Penyangga

Pada penelitian ini digunakan ± 7 x 10⁵ sel bakteri *E.coli*/mL air sampel dengan umur bakteri 24 jam untuk uji aktivitas komposit pada dua diameter penyangga yang berbeda. Gambar 5 menunjukkan bahwa dengan diameter penyangga 2-5 mm, nilai konversi komposit dalam mendisinfeksi kandungan bakteri *E.coli* adalah 81,22%. Nilai konversi tersebut meningkat dengan menggunakan penyangga yang diameternya lebih kecil, 1-2 mm, yaitu sebesar 99,74%.

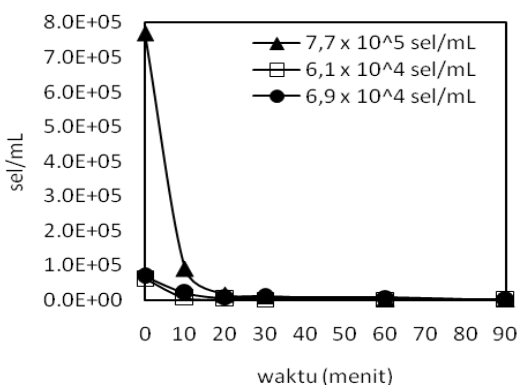
Hal tersebut disebabkan diameter penyangga yang lebih kecil dapat memberikan luas permukaan yang lebih besar untuk melekatnya bakteri *E.coli* pada permukaan komposit sehingga lebih banyak bakteri yang dapat terdisinfeksi.



Gambar 5. Pengaruh diameter penyangga batu apung pada disinfeksi bakteri *E.coli* (C_0 : (●) $7,2 \times 10^5$ cfu/mL, (▲) $7,7 \times 10^5$ cfu/mL)

Pengaruh Konsentrasi Awal Bakteri *E.coli*

Pada penelitian ini digunakan variasi konsentrasi awal (C_0) sebesar $6,1 \times 10^4$, $6,9 \times 10^4$ dan $7,7 \times 10^5$ sel/mL bakteri *E.coli* berumur 24 jam dalam 300 mL air sampel untuk mengetahui pengaruh konsentrasi awal terhadap disinfeksi bakteri *E.coli*. Penyangga yang digunakan adalah batu apung dengan diameter 1-2 mm untuk ketiga variasi. Dari Gambar 6 dapat dilihat bahwa konsentrasi awal bakteri *E.coli* tidak memberikan perbedaan yang signifikan dimana pada konsentrasi awal $7,7 \times 10^5$ sel/mL nilai konversi yang diperoleh adalah 99,74%, pada konsentrasi awal $6,1 \times 10^4$ sel/mL nilai konversinya sebesar 99,50%, sedangkan pada konsentrasi awal $6,9 \times 10^4$ sel/mL nilai koversinya mencapai 100% pada menit ke-90. Hasil ini mengindikan adanya potensi untuk mengem-bangkan lebih lanjut suatu material nano-komposit yang dapat diaplikasikan pada rekayasa alat praktis penghasil air layak minum.



Gambar 6. Pengaruh konsentrasi awal bakteri pada disinfeksi bakteri *E.coli*

Dari gambar 6 juga terlihat bahwa penurunan konsentrasi bakteri *E.coli* pada awal

proses terjadi lebih signifikan pada konsentrasi awal yang lebih tinggi (10^5 sel/mL). Hal ini menunjukkan bahwa laju reaksi menurun dengan berkurangnya konsentrasi awal bakteri *E.coli*. Hal tersebut dapat dibuktikan dengan menurunkan persamaan laju reaksi disinfeksi bakteri *E.coli*.

Kinetika fotokatalisis mengikuti mekanisme Langmuir-Hinselwood untuk katalis heterogen dimana laju reaksi (r) sebanding dengan konsentrasi senyawa organik pada waktu t (θ). Telah dilaporkan bahwa kinetika fotokatalisis untuk degradasi fenol dapat didekati dengan persamaan Langmuir-Hinselwood dengan rata-rata penyimpangan 10% (Ellyana, 2007). Persamaan (2) berikut dapat digunakan apabila pada sistem katalis heterogen terjadi adsorpsi salah satu reaktan, reaksi terjadi dalam fasa teradsorpsi dan terjadi desorpsi produk hasil reaksi.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \cdot \theta = \frac{k_r K_C C}{1 + K_C C} \quad (2)$$

Reaksi disinfeksi bakteri *E.coli* terjadi dalam fasa teradsorpsi dan CO_2 yang dihasilkan dari oksidasi bakteri *E.coli* berupa gas yang diasumsikan mudah terdesorpsi, sehingga persamaan Langmuir-Hinselwood dapat digunakan pada penelitian ini. Bila persamaan 2 dilinearisasi, maka diperoleh persamaan:

$$-\frac{1}{r} = \left(\frac{1}{k_r K_C}\right)\left(\frac{1}{C}\right) + \left(\frac{1}{k_r}\right) \quad (3)$$

Bila kondisi awal adalah pada $t = 0$, maka persamaan 3 menjadi:

$$-\frac{1}{r_0} = \left(\frac{1}{k_r K_C}\right)\left(\frac{1}{C_0}\right) + \left(\frac{1}{k_r}\right) \quad (4)$$

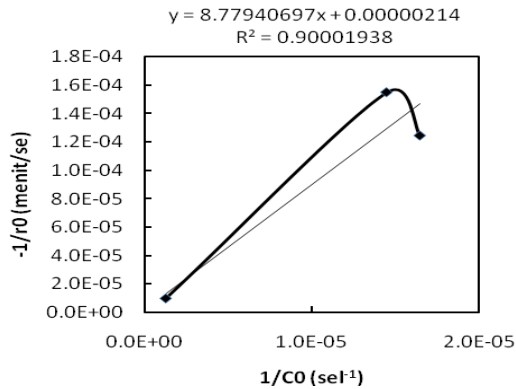
dengan $r_0 = \left.\frac{dC}{dt}\right|_{t=0}$ (5)

Untuk menyelesaikan persamaan laju reaksi, data dari hasil percobaan digambarkan kecenderungan dalam persamaan polinomial dan diturunkan berdasarkan persamaan 5 sehingga diperoleh nilai r_0 dari masing-masing grafik untuk setiap variasi konsentrasi awal. Kemudian dibuat grafik antara $1/C_0$ dengan $-1/r_0$ untuk memperoleh laju reaksi disinfeksi (k_r) dan konstanta Langmuir-Hinselwood isotherm (K_C) seperti pada Gambar 7.

Dari Gambar 7 di atas diperoleh nilai $k_r = 4,7 \times 10^5$ /menit dan nilai $K_C = 2,4 \times 10^{-7}$ / (sel/mL), sehingga persamaan laju reaksi untuk model Langmuir-Hinselwood adalah:

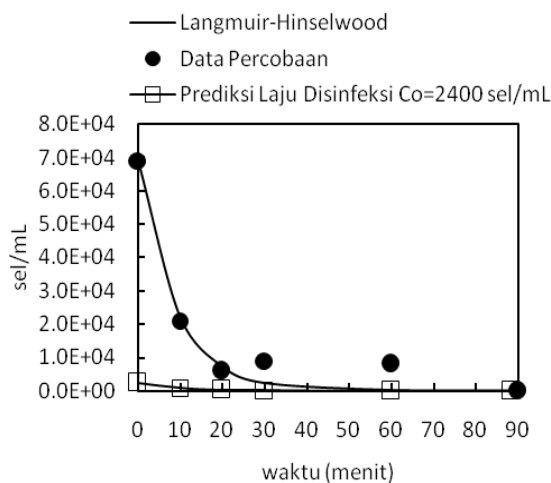
$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{0,11390 C}{1 + 2,4 \times 10^{-7} C} \quad (6)$$

Profil perubahan konsentrasi bakteri *E.coli* terhadap waktu yang diperoleh dari model Langmuir-Hinselwood memiliki penyimpangan rata-rata 67,52% dari data percobaan.



Gambar 7. Hubungan antara $1/C_0$ dengan $-1/t_0$

Dari hasil pengawasan pada daerah pemukiman di Jakarta, Bogor, Tangerang dan Bekasi, 100% dari 100 sampel sumur dangkal sudah tercemar oleh bakteri *E.coli*. Indikator bahwa suatu sumur tercemar adalah ditemukannya kandungan bakteri *E.coli* antara 30-240.000 MNP/100 mL sampel. Dengan menggunakan persamaan 6, laju reaksi disinfeksi *E.coli* untuk konsentrasi awal maksimum cemaran bakteri *E.coli* pada sumur dangkal, yaitu 2.400 sel/mL dapat dihitung.



Gambar 8. Perbandingan Model Langmuir-Hinselwood dengan Data Percobaan

Gambar 8 menunjukkan perubahan konsentrasi bakteri *E.coli* terhadap waktu berdasarkan model Langmuir-Hinselwood untuk konsentrasi awal 2.400 sel/mL bakteri *E.coli*. Ambang batas aman baku mutu air minum dicapai setelah menit ke-88 dimana kandungan *E.coli* dalam air sudah 100% terdisinfeksi.

5. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini antara lain adalah sebagai berikut:

1. Penambahan 2% adsorben karbon aktif pada fotokatalis TiO_2 terbukti dapat meningkatkan laju reaksi disinfeksi bakteri *E.coli* hampir dua kali lipat dibandingkan hanya menggunakan fotokatalis TiO_2 tanpa penambahan karbon aktif.
2. Penggunaan ukuran penyangga batu apung yang lebih kecil (1-2 mm) dapat memberikan peningkatan laju disinfeksi bakteri *E.coli* dibandingkan dengan penyangga yang ukurannya lebih besar (2-5 mm).
3. Komposit TiO_2 -karbon aktif dengan konsentrasi karbon aktif 2% terbukti mampu mendisinfeksi secara sempurna bakteri *E.coli* dalam air dengan konsentrasi awal $6,9 \times 10^4$ sel/mL hanya dalam waktu 90 menit.
4. Hasil riset ini berpotensi untuk dikembangkan menjadi suatu material nano-komposit yang dapat diaplikasikan pada rekayasa alat praktis penghasil air layak minum.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat (DRPM) UI yang telah memberikan dana melalui Program Riset Unggulan Universitas Indonesia (RUUI) pada Tahun Anggaran 2009.

Daftar Pustaka

- [1] Astawan, M., (2007), "Waspada! Bakteri Patogen pada Makanan". 27 Desember 2007. (<http://www.cbn.net.id/nutrition>).
- [2] Ellyana, M., (2007), "Modifikasi Zeolit Alam Lampung dengan Fotokatalis TiO_2 Melalui Metode Sol Gel untuk Penyisihan Fenol". *Skripsi Sarjana, Universitas Indonesia, Juli 2007*, hal. 36-56.
- [3] El-Maazawi, M., Finken, A.N., Nair, A.B., Grassian, A.V., (2000), "Adsorption and Photocatalytic Oxidation of Acetone on TiO_2 : An *in Situ* Transmission FT-IR Study", *J. Catal.*, 191, hal. 138-146.
- [4] Gunlazuardi, J., (2001), "Fotokatalisis pada Permukaan TiO_2 : Aspek Fundamental dan Aplikasinya", Seminar Nasional Kimia Fisika II.
- [5] Huang, Z., Maness, P.C., Blake, D.M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S.L., and Jacoby, W.A., (2000), "Bactericidal Mode of Titanium Dioxide Photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 130 (2-3), hal. 163-170.
- [6] Kabir, M. F., Haque, F., Vaisman, E., Langford, C. H. and Kantzas, A., (2003), "Disinfecting *E. coli* Bacteria in Drinking Water Using A Novel Fluidized Bed

- Reactor”, *Int. J. of Chem. Reactor Eng.*, 1, Article A 39.
- [7] Li, Y., Li, X., Li, J., and Yin, (2005), “Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in a Sparged Tube Reactor with TiO₂-Coated Activated Carbon Composites”, *Catal. commun.*, 6, hal. 650-655.
- [8] Liu, J., Yang, R., and Li, S., (2006), “Preparation and Application of Efficient TiO₂/ACFs Photocatalyst”, *J. Environ. Sci*, 5, hal. 979-982.
- [9] Lu, Z. H., Zhou, L., Zhang, Z. L., Shi, W. L., Xie, Z. X., Xie, H. Y., Peng, D. W. and Shen, P., (2003), “Cell Damage Induced by Photocatalysis of TiO₂ Thin Films”, *Langmuir*, 19, hal. 8765-8768.
- [10] Matos, J., Laine, J., and Herrmann, J. M., (2001) “Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania”, *J. Catal.*, 200, hal. 10-20.
- [11] Slamet, Nasution, H.W., Purnama, E., Kosela, S., Gunlazuardi, J., (2005), “Photocatalytic Reduction of CO₂ on Copper-Doped Titania Catalysts Prepared by Improved-Impregnation Method”, *Catal. Commun.*, 6 (5), hal. 313-319.
- [12] Slamet, Bismo, S. dan Rita, A., (2007), “Modifikasi Zeolit Alam dan Karbon Aktif dengan TiO₂ serta Aplikasinya sebagai Bahan Adsorben dan Fotokatalis untuk Degradasi Polutan Organik”, *Laporan Penelitian Hibah Bersaing*, Universitas Indonesia.
- [13] Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S., dan Yoneyama, H., (1996), “Effects of Adsorbents Used as Supports for TiO₂ Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide”, *Environ. Sci. Technol.*, 30, hal. 1275-1281.
- [14] _____, (2002), “Syarat-syarat dan Pengawasan Kualitas Air Minum”, KEP MENKES No. 907/MENKES/SK/VII/2002, Jakarta.
- [15] _____, (2005), “Air Bersih Bebas Bakteri dan Zat Kimia”, 22 Maret 2005. (<http://mediaindonesia.or.id>).
- [16] _____, (2006), “Indonesia Sanitation Sector Development Program (ISSDP)”, *Program Pengembangan Sanitasi*, Jakarta: BAPPENAS, 2006.
- [17] _____, (2008), “Fermentasi”. 11 November 2008. (<http://www.ipb.ac.id>).

EFEK ORGANIK KARBON TERLARUT PADA PROSES SORPSI *ESCHERICHIA COLI* DI MINERAL BERMUATAN DALAM KONDISI JENUH

Yunus Fransiscus

Pusat Studi Lingkungan – Universitas Surabaya
Jalan Raya Kalirungkut, Surabaya 60293

Donny Robert, Tommy Septian W

Jurusan Teknik Kimia – Universitas Surabaya
Jalan Raya Kalirungkut, Surabaya 60293

Abstrak

Efek organik karbon terlarut (OKT) pada proses sorpsi untuk mengeliminasi Escherichia coli (E.coli) di mineral bermuatan pada kondisi jenuh (saturated) dipelajari pada penelitian ini. Studi ini dilakukan dengan sistem kontinu, dimana laju alir umpan ke kolom adsorpsi (OMNIFIT) dijaga konstan pada 1 mL/menit dan tingkatan ionik (ionic strength) 0,015M. Mineral bermuatan yang digunakan adalah zeolit yang dimodifikasi dengan melapiskan larutan $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ pada permukaannya. Proses sorpsi E.coli tanpa keberadaan OKT dibandingkan dengan proses sorpsi E.coli dengan keberadaan OKT. Hasil penelitian menunjukkan keberadaan OKT berpengaruh signifikan terhadap jumlah E.coli yang teradsorp. Jumlah E.coli yang teradsorp di media pada kondisi tanpa OKT lebih banyak 40% dibandingkan ketika dengan OKT. Hasil ini ditindaklanjuti dengan uji mekanisme sorpsi E.coli dan OKT secara terpisah. Uji mekanisme dilakukan dengan dua cara yaitu menggunakan larutan dengan tingkatan ionik dan pH yang berbeda pada proses desorpsi untuk menguji teori ikatan elektrostatik (teori DLVO) dan dengan menggunakan larutan fosfat (NaH_2PO_4) untuk menguji kemungkinan ikatan kimia yang terjadi. Hasil uji mekanisme mengkonfirmasi bahwa E.coli dan OKT memiliki pola ikatan yang sama yang didominasi oleh ikatan kimia, dalam hal ini pertukaran ligan (ligand exchange). Walaupun demikian, kurva breakthrough E.coli yang hanya mencapai 80 - 90%, memberikan indikasi bahwa ikatan kimia bukan satu – satunya mekanisme yang berperan dalam proses sorpsi E.coli

Kata Kunci : E.coli, organik karbon terlarut (OKT), sorpsi

Abstract

A study to describe the effect of dissolved organic carbon (DOC) on the attachment process of Escherichia coli (E.coli) onto surface charged mineral under saturated conditions was carried out. Zeolite modified with $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ was used as the collector. Sorption process was executed in a continue system using OMNIFIT column. Meanwhile, flowrate and ionic strength were maintained at 1 mL/minute and 0.015M respectively. Experimental results showed that attachment of E.coli onto surface charged mineral was significantly affected by the presence of DOC. Concentration of E.coli attached to the collector without introduction of DOC was 40% more than the ones with introduction of DOC. This indication was then followed up by evaluating the attachment mechanism for both E.coli and DOC. The identification of attachment mechanism was done by introducing phosphate solution, NaH_2PO_4 , (strong ligand) to evaluate chemical binding and several solutions with different ionic strength to evaluate DLVO theory (electrostatic interaction) during desorption process. The experimental results confirmed that E.coli and DOC have similar attachment mechanism, in this case strongly driven by ligand exchange. However since the breakthrough curves of E.coli only reach 80 - 90%, the attachment mechanism(s) for the remaining 10 - 20% is/are still unexplainable.

Keyword : E.coli, dissolved organic carbon (DOC), sorption

1. Pendahuluan

Air tanah adalah sumber air tawar yang paling penting mengingat kualitasnya yang baik. Di beberapa negara berkembang di Asia, Afrika dan Amerika Latin diestimasi sekitar 1,3 milyar populasi bergantung pada ketersediaan air tanah sebagai sumber air minum (Foppen dan Schijven, 2006). Ironisnya kualitas air tanah sebagai sumber air baku ini terus mengalami penurunan dari waktu ke waktu. Aktivitas manusia merupakan faktor utama yang menyebabkan penurunan kualitas secara drastis. Air tanah dapat terkontaminasi oleh infiltrasi air limbah yang dihasilkan dari sistem pembuangan/drainase rumah tangga yang tidak layak. Hal ini mungkin, mengingat di beberapa negara berkembang, sistem sanitasi rumah tangga di perkotaan masih menggunakan sistem yang sangat sederhana seperti : *septic tank*, cubluk, sumur resapan, dan sebagainya. Jarak *septic tank* yang semakin dekat ke lokasi ekstraksi air tanah akan memperbesar kemungkinan terjadinya kontaminasi oleh bakteri patogen. Kontaminasi air tanah oleh patogen adalah fenomena global yang terjadi di banyak negara. Pada tahun 1993 kontaminasi air tanah oleh *cryptosporidium* terjadi di Milwaukee, Amerika Serikat. Karena kontaminasi ini 400 orang dilaporkan menderita sakit dan 100 diantaranya meninggal dunia (Cuningham, 2005). Penelitian lain melaporkan bahwa separuh dari jumlah sumur ekstraksi air tanah di Amerika Serikat positif mengandung bakteri *faecal*, hal ini memperkuat estimasi bahwa 750.000 sampai 5,9 juta kasus timbulnya penyakit diare yang menghasilkan 1400 – 9400 angka kematian per tahun adalah karena kontaminasi air tanah (Foppen dan Schijven, 2006). Di Indonesia, beberapa kasus wabah diare dilaporkan terjadi di beberapa wilayah. Pada tahun 2005 di Provinsi Nusa Tenggara Timur, dilaporkan 2017 orang terserang wabah diare dimana 42 diantaranya meninggal. Pada tahun yang sama, di wilayah Gunung Kidul, Provinsi Jawa Tengah, dilaporkan telah terjadi 68.735 kasus penyakit diare. Studi lebih lanjut menegaskan bahwa kontaminasi air tanah oleh patogen adalah penyebab utama kasus wabah diare ini terjadi. Sanitasi *on-site* bukanlah satu – satunya sumber kontaminasi, infiltrasi patogen ke sumber air tanah juga bisa berasal dari kotoran hewan dari peternakan, limbah rumah pemotongan hewan, limbah rumah sakit dan lindi dari fasilitas *landfills*.

Saat ini upaya memahami pola pergerakan bakteri pada *subsurface area* terus dikembangkan. Hal ini penting untuk beberapa aplikasi teknis seperti bioremediasi, filtrasi sempadan sungai (*riverbank filtration*) dan pembuangan limbah cair terolah di lahan khusus. Penelitian yang telah dilakukan melaporkan

bahwa dalam pergerakannya bakteri dapat tertahan pada medium berpori dengan mekanisme pengendapan (*sedimentation*), perbedaan ukuran (*sieving*) dan pelekatan (*attachment*), (Bengtsson and Ekere, 2001). Dari beberapa mekanisme yang mungkin, pelekatan (*attachment*) ditengarai sebagai mekanisme yang paling dominan. Teori yang paling umum digunakan untuk menjelaskan mekanisme pelekatan (*attachment*) ini adalah teori DLVO (Darjaguin, Landau, Verwey dan Overbeek) atau disebut juga teori klasik koloid (*classical colloidal theory*). Beberapa penelitian telah mengkonfirmasi kesesuaian teori ini dengan proses pergerakan bakteri. Lukasiak *et al.* (1998) dan Chu *et al.* (2001) melaporkan bahwa ikatan elektrostatis, van der Waals, berpengaruh signifikan terhadap proses sorpsi virus pada media padat – cair. Chen dan Zhu (2004) telah membuktikan efek kekuatan ion (*ionic strength*) larutan sangat berpengaruh terhadap proses pelekatan bakteri pada media berpori. Hal ini diperkuat oleh hasil temuan Foppen dan Schijven (2005) yang menjelaskan pengaruh pH isoelektrik terhadap proses sorpsi *E.coli*. Menggunakan media *geothite* dan *calcite* yang masing – masing memiliki pH isoelektrik 9 – 9,1 dan 9,5 – 10,8, Foppen dan Schijven mengamati proses pelekatan *E.coli* di dalam larutan yang pHnya di bawah pH isoelektrik media lebih besar. Hal ini disebabkan karena permukaan media akan bermuatan positif sehingga mampu menarik *E.coli* yang memiliki muatan negatif.

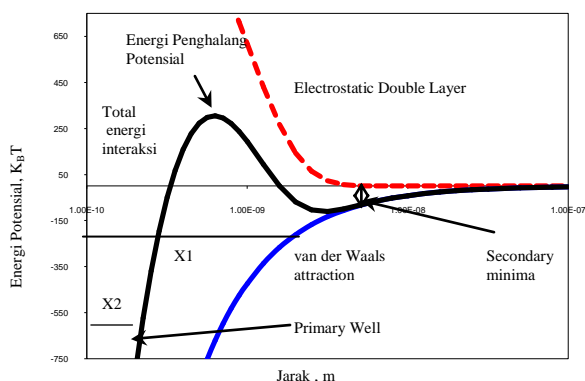
Walaupun beberapa penelitian telah dilakukan, studi proses transport bakteri masih menjadi hal yang terus dikembangkan. Hal ini disebabkan oleh kompleksitas proses pelekatan bakteri pada media berpori. Salah satu kompleksitas itu adalah terkait dengan pengaruh keberadaan senyawa organik terlarut. Senyawa organik terlarut di area *subsurface*, banyak sekali ditemui khususnya dalam bentuk asam humus (*humic acid*). Hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Powelson dan Mills (2001) dan Foppen dan Schijven (2005) mengindikasikan bahwa keberadaan senyawa organik karbon terlarut menurunkan tingkat sorpsi bakteri pada media kolektor. Indikasi ini memunculkan hipotesa bahwa mekanisme sorpsi bakteri ke media berpori di area *subsurface* tidak hanya dikendalikan oleh teori DLVO. Pada penelitian terpisah Chi dan Amy (2005) menjelaskan bahwa senyawa organik karbon terlarut dapat terikat pada media bermuatan dengan mekanisme utama pertukaran ligan (*ligand exchange*).

Karena studi yang mempelajari efek organik terlarut terhadap proses pelekatan bakteri belum banyak dilakukan, studi ini dilakukan untuk mengevaluasi pengaruh keberadaan senyawa organik karbon terlarut terhadap proses

sorpsi bakteri pada media mineral bermuatan. Lebih lanjut identifikasi mekanisme ikatan yang terjadi antara *E.coli* dan media kolektor akan dibandingkan dengan mekanisme senyawa organik karbon terlarut. *E.coli* yang dikenal luas sebagai indikator biologis utama dipakai untuk mewakili keberadaan bakteri, sementara zeolit yang dimodifikasi dipakai sebagai media kolektor.

2. Teori Dasar

Karena ukurannya yang berada pada rentang ukuran yang sama, bakteri dapat dikelompokkan sebagai partikel koloid. Dengan demikian teori DLVO yang menjelaskan sistem pelekatan partikel koloid pada mineral bermuatan dapat dipakai untuk menjelaskan fenomena yang sama untuk bakteri. Teori ini menjelaskan energi yang eksis antara dua partikel yang bergerak saling mendekat dalam media cair. Energi ini adalah efek kombinasi dari gaya tarik menarik van der Waals dan gaya tolak akibat interaksi lapisan ganda (*double layers interaction*) yang berubah menurut fungsi jarak antar dua partikel tersebut.

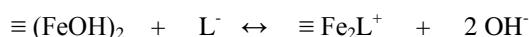
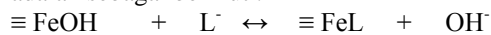


Gambar 1. Energi DLVO berdasar fungsi jarak antara partikel koloid dan media kolektor (sumber : Schijven, 2001)

Gambar 1 menjelaskan mekanisme teori DLVO, ketika partikel koloid berjarak X1 dari media kolektor, gaya tarik menarik eksis dalam level yang sangat rendah. Hal ini terjadi karena dua partikel tersebut memiliki muatan berbeda. Pada kondisi ini, deposisi partikel koloid di permukaan kolektor dimungkinkan (*secondary minima*), tetapi karena gaya yang berlaku lemah maka pelekatan ini sangat mudah lepas. Ketika dua partikel semakin bergerak mendekat, gaya tolak akibat elektrostatis lapisan ganda (*electrostatic double layers*) menjadi gaya yang dominan. Besarnya gaya tolak ini sangat dipengaruhi oleh kekuatan ion (*ionic strength*) larutan. Pada larutan dengan kekuatan ion yang tinggi, gaya tolak yang terjadi akan lemah sehingga memungkinkan partikel koloid dan media

kolektor berada pada jarak yang sangat dekat. Pada kondisi ini, gaya tarik menarik, van der Waals, akan jauh lebih besar sehingga partikel koloid akan melekat kuat pada media kolektor (*primary well*). Pada kasus dimana partikel koloid dan media kolektor memiliki muatan yang berbeda, energi potensial lapisan ganda akan bersifat tarik menarik. Dalam hal ini tidak ada energi penghalang potensial yang menghalangi pelekatan, deposisi partikel koloid seluruhnya terjadi di *primary well*.

Mekanisme utama dari pertukaran ligan adalah pergantian gugus hidroksil oleh ligan pengganti. Ikatan yang terjadi bersifat langsung, tidak ada molekul antara partikel yang diadsorpsi (adsorbat) dengan permukaan padatan (adsorben). Oleh karena itu, sifat ikatan dengan mekanisme ini sangat kuat dan tidak mudah lepas. Contoh reaksi pertukaran ligan yang melibatkan media dengan kandungan oksida besi adalah sebagai berikut :



Fosfat adalah ligan yang dikenal secara luas. Adsorpsi fosfat berlangsung secara cepat pada awalnya kemudian diikuti dengan proses yang lebih lambat. Ikatan fosfat pada permukaan adsorben bersifat sangat kuat, desorpsi yang terjadi berlangsung sangat lambat dan dalam beberapa kasus bisa diabaikan (*irreversible*), (Cornell & Schwertmann, 2003). Selain fosfat, beberapa penelitian (Gu *et al*, 1994, Chi dan Amy, 2004) melaporkan bahwa senyawa organik alami, dalam hal ini asam humus, terikat pada mineral bermuatan dengan mekanisme yang sama. Kedua kelompok peneliti tersebut menguji ikatan asam humus dengan melibatkan larutan fosfat. Dengan mekanisme penelitian yang berbeda keduanya menyimpulkan hal yang mirip, yaitu bahwa ikatan asam humus pada media kolektor (*goethite*) berkurang drastis setelah larutan fosfat lebih dahulu dialirkan pada *goethite*.

Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya (Powelson dan Mills, 2001 dan Foppen dan Schijven, 2005) , indikasi bahwa keberadaan senyawa organik terlarut mempengaruhi tingkat pelekatan bakteri pada media kolektor akan dikonfirmasi pada percobaan ini. Uji mekanisme ikatan dilakukan untuk melihat kemungkinan mekanisme lain yang berlaku pada proses sorpsi bakteri, selain teori DLVO. Sementara untuk mengetahui efisiensi ikatan dan laju deposisi dari bakteri ke permukaan adsorben dipakai model yang dikembangkan oleh Tufenkji dan Elimelech, 2004. Efisiensi ikatan (*attachement efficiency*) dicari dengan menggunakan persamaan :

$$\alpha = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1-f)L\eta_0} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \dots\dots\dots (1)$$

Laju deposisi partikel ke media kolektor dicari dengan persamaan :

$$k_d = \frac{3}{2} \frac{(1-f)}{d_c f} U \alpha \eta_0 \dots\dots\dots (2)$$

3. Metodologi

Larutan bakteri

Larutan bakteri disiapkan dengan menginokulasikan *E.coli* (ATCC 25922) ke dalam 50 mL *nutrient broth*. Campuran ini kemudian diletakkan diatas *shaker* mekanis pada temperatur 37°C selama 24 jam. Bakteri ini kemudian dilarutkan dan diencerkan menggunakan larutan NaNO₃ 0,015M sampai didapatkan konsentrasi sebesar 10⁸ sel/mL. Sebelum digunakan, bakteri dicuci dengan cara di-*centrifuge* selama 15 menit pada kecepatan 3000 rpm. Perlakuan ini diulang sebanyak tiga kali.

Larutan organik karbon

Larutan organik karbon disiapkan dengan melarutkan 5g/L asam humus (ACROS) ke dalam larutan NaNO₃ 0,015M. Untuk mendapatkan kondisi senyawa organik karbon terlarut yang ideal, larutan tersebut difilter dengan menggunakan kertas saring 0,2µm. Konsentrasi organik karbon terlarut diukur dengan menggunakan alat TOC meter (TOC-V CPN SHIMADZU). Konsentrasi yang terukur adalah sebesar 997, 44 mg/L yang kemudian dianggap sebagai larutan induk. Dari larutan induk ini, larutan organik karbon yang diumpankan dengan konsentrasi tertentu disiapkan (200 mg/L).

Media kolektor (adsorben)

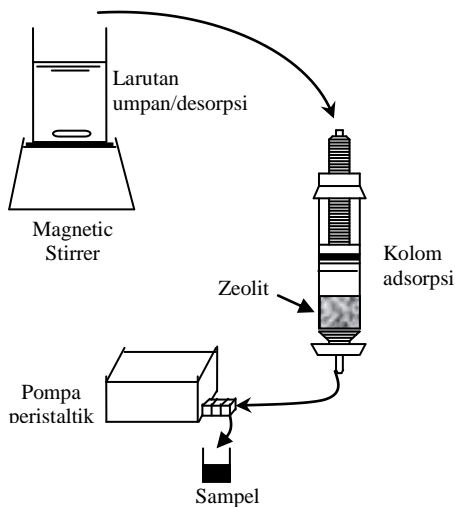
Media kolektor yang digunakan adalah zeolit berukuran 30-40 mesh (ukuran rata-rata 513 µm), yang sebelumnya dicuci secara bertahap dengan menggunakan larutan bufer sitrat 0,2M dan kemudian sodium dithionite (Na₂S₂O₄). Selanjutnya media zeolit yang telah dicuci dilapisi oksida besi dengan menggunakan Fe₂SO₄.7H₂O. Porositas efektif dari zeolit yang dipakai adalah 0,39.

Teknik Percobaan

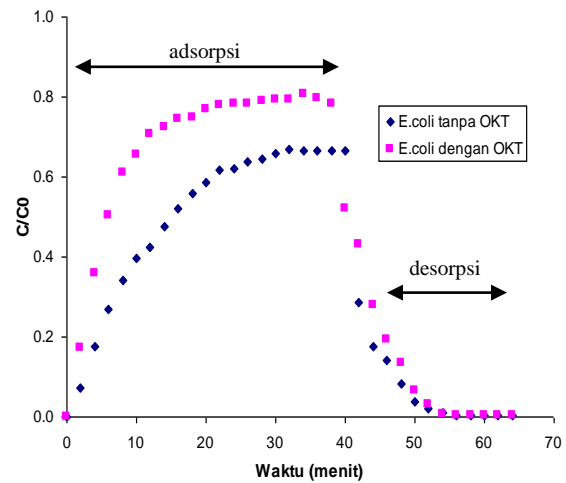
Percobaan adsorpsi dikelompokkan menjadi 2 (dua) bagian yaitu :

1. Untuk mengkonfirmasi pengaruh keberadaan organik karbon terlarut pada proses sorpsi bakteri. Bagian ini terdiri dari :
 - mengalirkan larutan bakteri ke dalam kolom adsorpsi
 - mengalirkan larutan organik karbon ke kolom adsorpsi kemudian dilanjutkan dengan larutan bakteri
2. Untuk menguji mekanisme ikatan bakteri dengan perbandingan organik karbon terlarut. Bagian ini terdiri dari :
 - mengalirkan larutan fosfat, NaH₂PO₄ 0,015M, ke kolom adsorpsi kemudian dilanjutkan dengan larutan bakteri
 - melakukan proses desorpsi dengan menggunakan larutan yang memiliki kekuatan ion lebih rendah (*demin water*) dan larutan yang memiliki pH tinggi (KOH)

Seluruh percobaan adsorpsi dilakukan secara kontinu, dengan menggunakan kolom OMNIFIT. Laju aliran ke dalam kolom adsorpsi dan kekuatan ion merupakan variabel konstan yang diatur pada besaran 1 mL/menit dan 0,015M baik untuk larutan bakteri maupun organik karbon. Jumlah adsorben yang sama, 5g (menghasilkan ketinggian 0,5 cm pada kolom adsorpsi) dipakai pada keseluruhan percobaan. Pada tiap percobaan proses pengaliran larutan umpan/*loading* (baik bakteri maupun organik karbon terlarut) selalu diikuti dengan proses desorpsi (menggunakan larutan NaNO₃, 0,015M). Konsentrasi organik karbon terlarut dianalisa dengan menggunakan TOC meter (TOC-V CPN SHIMADZU), sementara konsentrasi bakteri diukur dengan UV spektrofotometer (CECIL – CE 1021, 1000 Series) dengan panjang gelombang 254nm. Hasil ukur masing-masing sampel dikonversi menjadi kurva *breakthrough* yang dipakai sebagai dasar analisa. Untuk menghindari kemungkinan terjadinya *lysis*, pada tiap akhir proses sampel bakteri di tanki umpan diambil dan dianalisa dengan teknik plating menggunakan *chromocult*. Skema percobaan adsorpsi yang dilakukan ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 2. Skema percobaan adsorpsi



Gambar 3. Pola Breakthrough *E.coli* tanpa dan dengan OKT

4. Hasil dan Pembahasan

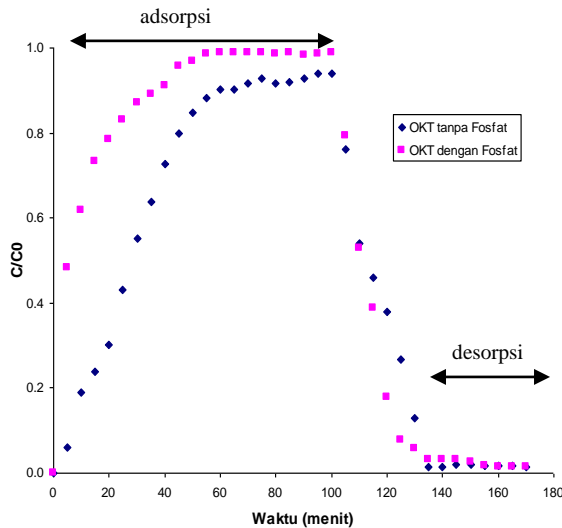
Pengaruh OKT terhadap proses sorpsi *E.coli*

Pada kurva *breakthrough E.coli* tanpa OKT (gambar 3), proses adsorpsi *E.coli* terjadi secara bertahap dan membutuhkan waktu yang relatif panjang (32 menit) sebelum mencapai kondisi konstan. Sementara pada proses yang didahului dengan OKT, kurva *breakthrough* menunjukkan pola kenaikan yang sangat curam dari awal proses sampai mencapai titik konstan (18 menit). Pola ini mengindikasikan jumlah *E.coli* yang teradsorpsi pada zeolit lebih sedikit dibandingkan pada proses adsorpsi tanpa didahului dengan OKT. Hasil pengamatan ini mengkonfirmasi temuan Powelson dan Mills, 2001 dan Foppen dan Schijven, 2005. Proses desorpsi yang dilakukan pada kedua variasi percobaan menunjukkan jumlah *E.coli* yang terlepas tidak signifikan. Fenomena ini mengindikasikan bahwa ikatan *E.coli* yang terjadi merupakan ikatan yang kuat.

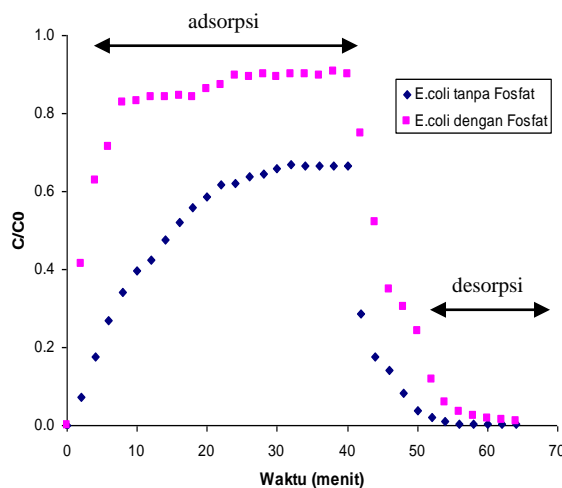
Jumlah *E.coli* yang berkurang pada zeolit selama proses sorpsi yang didahului dengan OKT dimungkinkan karena kompetisi antara OKT dan *E.coli*. Jumlah situs aktif pada zeolit yang dialiri OKT berkurang, karena sudah digunakan oleh OKT untuk berikatan. Sekalipun proses desorpsi OKT dilakukan sebelum proses adsorpsi *E.coli*, jumlah OKT yang terlepas sangat tidak signifikan. Kondisi ini menyebabkan *E.coli* tidak mampu berikatan secara maksimal. Jika kompetisi untuk situs aktif yang sama merupakan mekanisme utama yang menyebabkan keberadaan OKT berpengaruh terhadap proses sorpsi *E.coli*, maka dimungkinkan baik OKT maupun *E.coli* memiliki pola ikatan yang sama terhadap mineral bermuatan.

Uji mekanisme ikatan *E.coli*

Uji mekanisme ikatan *E.coli* yang dibandingkan dengan mekanisme ikatan OKT dilakukan dengan melibatkan larutan fosfat (NaH_2PO_4) yang dikenal sebagai ligan kuat. Proses sorpsi OKT dan *E.coli* pada zeolit yang terlebih dahulu dialiri dengan larutan fosfat dibandingkan dengan yang tidak melibatkan fosfat. Pada gambar 4, pola *breakthrough* OKT yang didahului larutan fosfat sangat curam dan membutuhkan waktu yang lebih singkat untuk mencapai titik jenuh, berbeda signifikan dengan yang tanpa melibatkan larutan fosfat. Hal ini menunjukkan jumlah OKT yang teradsorpsi pada zeolit berkurang drastis. Hasil ini mengkonfirmasi penelitian yang telah dilakukan oleh Gu *et al.*, 1994 dan Chi dan Amy, 2004. Kedua kelompok peneliti tersebut menjelaskan bahwa pertukaran ligan adalah mekanisme utama pada proses sorpsi organik karbon terlarut. Ikatan yang terjadi disebabkan oleh lepasnya gugus hidroksil pada permukaan adsorben yang digantikan dengan gugus hidroksil pada organik karbon. Hasil yang serupa didapatkan ketika proses sorpsi *E.coli* diuji dengan menggunakan larutan yang sama. Larutan fosfat memberikan pengaruh yang signifikan pada proses sorpsi *E.coli* (gambar 5). Jumlah *E.coli* yang teradsorpsi pada zeolit yang terlebih dahulu dialiri larutan fosfat lebih rendah jika dibandingkan pada zeolit tanpa pembilasan dengan larutan fosfat. Hasil ini mirip dengan kondisi dimana OKT dipakai sebagai larutan yang membilas zeolit (gambar 3).



Gambar 4. Pola Breakthrough OKT tanpa dan dengan Fosfat (NaH₂PO₄)



Gambar 5. Pola Breakthrough *E.coli* tanpa dan dengan Fosfat (NaH₂PO₄)

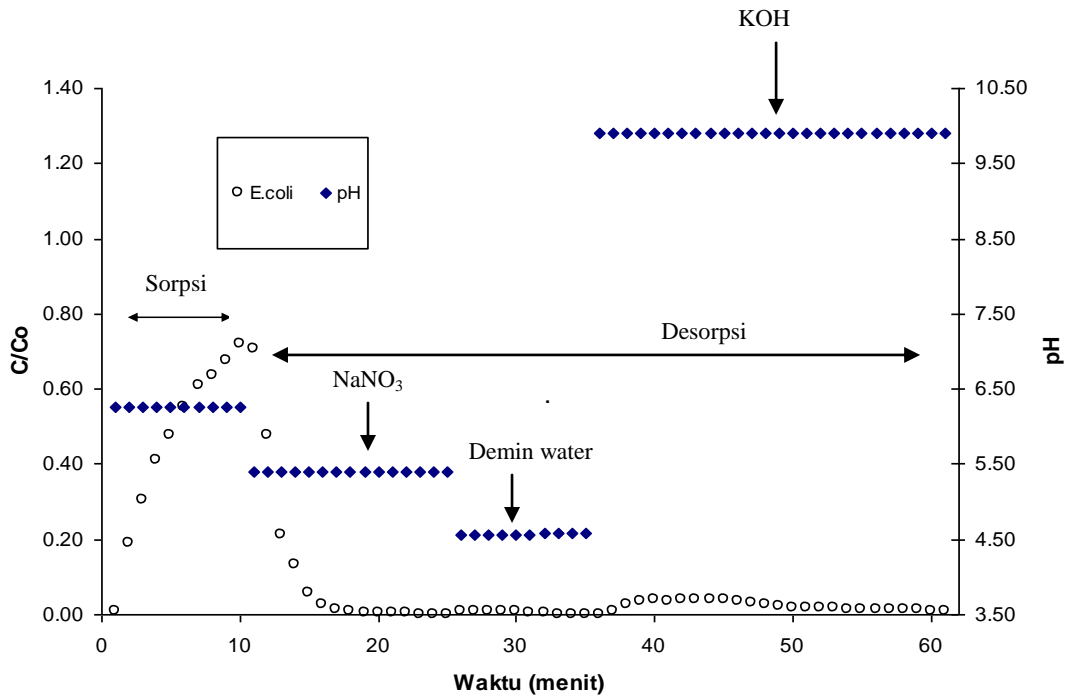
Mekanisme pertukaran ligan sangat mungkin terjadi pada proses sorpsi *E.coli*. *E.coli* memiliki gugus karboksil (COOH) yang membentuk rantai lippopolisakarida (LPS). Rantai ini terletak di membran terluar (*outer membrane*) yang terhubung dengan lingkungan dimana bakteri ini tinggal (Kastowsky et al., 1991, Foppen dan Schijven, 2006). Berpedoman pada proses pertukaran ligan, gugus hidroksil yang lepas dari permukaan zeolit digantikan dengan gugus karboksil dari *E.coli*. Hal ini sekaligus menjelaskan pengaruh signifikan dari OKT terhadap proses sorpsi *E.coli*. Ketika OKT dialirkan pada zeolit, situs aktif adsorben ini berkurang karena dipakai berikatan. Dan pada saat *E.coli* dialirkan hanya ada situs aktif dalam jumlah terbatas yang siap dipertukarkan,

sehingga jumlah *E.coli* yang teradsorp berkurang. Indikasi ini diperkuat oleh nilai C/C_0 *E.coli* pada percobaan yang melibatkan fosfat, yang nilainya lebih tinggi dibandingkan nilai C/C_0 *E.coli* pada percobaan dengan OKT. Hasil perhitungan efisiensi ikatan dan laju deposisi (tabel 1) juga menjelaskan bahwa pada percobaan tanpa OKT dan fosfat, efisiensi ikatan *E.coli* pada zeolit lebih tinggi dibandingkan dengan percobaan yang melibatkan OKT dan fosfat. Nilai laju deposisi linier dengan nilai efisiensi ikatan. *E.coli* akan lebih cepat teradsorp pada kondisi bebas OKT dan fosfat, karena ketersediaan situs aktif adsorben yang lebih banyak. Efisiensi ikatan dan laju deposisi *E.coli* pada kondisi dengan OKT lebih besar dibandingkan pada kondisi dengan fosfat, hal ini dapat disimpulkan bahwa fosfat sebagai ligan kuat menguasai/menyita lebih banyak situs aktif pada permukaan adsorben.

Tabel 1. Nilai α dan k_d *E.coli* pada beberapa variasi percobaan

	<i>E.coli</i>	<i>E.coli</i> dengan OKT	<i>E.coli</i> dengan fosfat
α	0,310	0,166	0,070
k_d (det ⁻¹)	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$4,84 \cdot 10^{-5}$

Untuk memastikan bahwa ikatan kimia merupakan mekanisme yang berperan dalam proses sorpsi *E.coli*, proses desorpsi dengan menggunakan beberapa larutan dilakukan. Setelah menggunakan larutan NaNO₃ sebagai larutan desorpsi, *demin water* dan larutan KOH dialirkan secara bergantian. *Demin water* dipakai karena memiliki kekuatan ion (*ionic strength*) yang lebih rendah (menggunakan satuan elektrokonduktivitas/EC, NaNO₃, 0,015M memiliki nilai EC = 1700 μ s/cm, sementara *demin water* memiliki EC = 6 μ s/cm). Jika ikatan *E.coli* ke permukaan adsorben hanya dikendalikan oleh gaya elektrostatis, maka pada kekuatan ion (*ionic strength*) yang rendah, energi penghalang potensial yang menyebabkan gaya tolak menolak akan semakin besar. Hal ini akan menyebabkan peluruhan *E.coli* yang sudah teradsorp. Penggunaan larutan KOH yang memiliki pH = 10, dimaksudkan agar permukaan zeolit (yang memiliki pH isoelektrik sekitar 8 – 9, Foppen dan Schijven, 2005) menjadi bermuatan negatif. Dengan demikian, *E.coli* yang juga memiliki muatan negatif akan mengalami gaya tolak dan lepas dari ikatannya. Dari hasil penelitian yang dilakukan penggunaan dua larutan tersebut tidak memberikan efek yang signifikan dalam meluruhkan *E.coli* yang telah teradsorp. Jumlah *E.coli* yang luruh sangat kecil, dan itu dimungkinkan berasal dari *secondary minima*, dimana memang sifat ikatannya lemah.



Gambar 5. Pola Breakthrough *E.coli* pada proses desorpsi dengan tiga larutan yang berbeda

Dari seluruh percobaan kontinu yang dilakukan, nilai C/C_0 *E.coli* tidak pernah mencapai angka 1, hal ini mengindikasikan bahwa selain pertukaran ligan masih ada mekanisme lain yang berperan dalam proses sorpsi *E.coli*. Hasil percobaan desorpsi juga memberikan indikasi bahwa proses sorpsi *E.coli* pada mineral bermuatan dapat dijelaskan tidak hanya dengan teori DLVO.

5. Kesimpulan

Dari serangkaian percobaan yang telah dilakukan dapat disimpulkan beberapa hal berikut ini :

- Organik karbon terlarut memiliki pengaruh yang signifikan dalam proses retensi *E.coli*
- Keberadaan organik karbon terlarut dan fosfat akan mengurangi jumlah *E.coli* yang teradsorpsi pada zeolit
- Salah satu mekanisme yang berperan dalam proses sorpsi *E.coli* adalah pertukaran ligan

Mengingat proses pergerakan *E.coli* dan komponen material di area *sub surface* yang sangat kompleks, upaya untuk memahami mekanisme ikatan *E.coli* pada media kolektor dapat dianalisa kasus per kasus. Untuk itu penelitian lanjutan yang fokus, antara lain pada ukuran media, keberadaan oksigen dan jenis senyawa organik lainnya masih perlu untuk dilakukan.

Daftar Simbol

- α = efisiensi ikatan (*attachment efficiency*)
- d_c = diameter media kolektor (adsorben)
- f = porositas efektif media kolektor (adsorben)
- L = ketinggian media kolektor dalam kolom
- k_d = laju deposisi partikel
- U = kecepatan aliran menuju media kolektor (*approach velocity*)
- η_0 = efisiensi kontak keseluruhan kolektor

Daftar Pustaka

- [1] Bengtsson, G. and Ekere, L. (2001), "Predicting Sorption of Groundwater Bacteria from Size Distribution, Surface Area, and Magnetic Susceptibility of Soil Particles" *Water Resources Research* 37 (6): hal. 1795-1812
- [2] Chen, G. and Zhu, H. (2004), "Bacterial Deposition in Porous Medium as Impacted by Solution Chemistry" *Research in Microbiology* 155: hal. 467-474
- [3] Chi, FH. and Amy, GL. (2004), "Kinetic Study on the Sorption of Dissolved Natural Organic Matter onto Different Aquifer Materials : The Effect of Hydrophobicity and Functional Groups", *Journal of Colloid and Interface Science* 274: hal. 380-391
- [4] Cornell and Schwertmann (2003), "*The Iron Oxides ; Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*", edisi 2,

- Wiley-VCH GmbH & Co, Germany, hal. 253-295
- [5] Cunningham, WP. and Cunningham, MA. Saigo BW (2005), “*Environmental Science: A Global Concern*”, McGraw-Hill, New York, USA, hal. 358 - 374
- [6] Foppen, JWA. and Schijven, JF. (2005), “Transport of E.coli in Columns of Geochemically Heterogenous Sediment”, *Water Research* 39: hal. 3082-3088
- [7] Foppen, JWA. and Schijven, JF. (2006), “Review : Evaluation of data from the literature on the transport and survival of Escherichia coli and thermotolerant coliforms in aquifers under saturated conditions”, *Water Research* 40: hal. 401 – 426
- [8] Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, JF. (1994), “Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models”, *Environmental Science and Technology* 28: hal. 38-46
- [9] Kastowsky, M., Sabisch, A., Gutberlet, T., Bradaczek, H. (1991), “Molecular modelling of bacterial deep rough mutant lipopolysaccharide of Escherichia coli”, *Eur. Journal Biochemical* 197: hal. 707-716
- [10] Lukasik, J., Cheng, YF., Lu, FH., Tamplin, M., Farrah, SR. (1998), “Removal of Microorganism from Water by Columns Containing Sand Coated with Ferric and Aluminium Hydroxydes”, *Water Research* 33 (3): hal. 769-777
- [11] Powelson, DK., Mills, AL. (2001), “Transport of Escherichia coli in sand coloumn with constant and changing water contents”, *Journal of Environmental Quality* 30; hal. 238 – 245
- [12] Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2004), “Correlation equation for predicting single collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media”, *Environmental Science and Technology* 38: hal. 529-536

Effect of Acid-Catalyzed Methanolysis on the Bioactive Compounds of Rice Bran Oil

Siti Zullaikah

Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Keputih Sukolilo, Surabaya, 60111, Indonesia

Yi-Hsu Ju

Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology
43 Sec. 4, Keelung Road, Taipei, 106-06, Taiwan

The main concern with biodiesel (BD) fuel is its high price. One of the future aims in BD research is on the selection of inexpensive feedstock with high value-added byproducts. Rice bran is a byproduct of rice milling that contains 15-20% lipids and a significant amount of bioactive compounds. Due to high content of free fatty acids (FFAs), waxes, gums, and pigments, rice bran oil (RBO) is used for non food applications. Thus RBO is relatively an inexpensive raw material for the production of BD. Separation of BD from their mixture enriched bioactive compounds in the residue. Utilization of this residue is an attractive option to lower the cost of BD. In addition, utilization of this residue can be optimized by knowing how much those bioactive compounds loss during acid-catalyzed methanolysis. Therefore, the change of bioactive compounds (squalene, α -tocopherol, γ -tocotrienol, campesterol, stigmaterol, β -sitosterol, and γ -oryzanol) in oil derived from rice bran after acid-catalyzed methanolysis was investigated in this study. The effect of catalyst amount, mass ratio of methanol to oil, reaction time, and nitrogen purging on acid-catalyzed methanolysis were investigated to find the optimum condition to convert all FFAs and acylglycerides (AGs) into BD with minimum loss of bioactive compounds. A single step of acid-catalyzed methanolysis can convert all FFAs, with an initial content of *ca.* 59.19% and AGs, with an initial content of *ca.* 19.31% into BD in 3 h using 5 wt% of H₂SO₄ as catalyst and mass ratio of methanol to oil = 2.4/1 at 60°C under stirring (600 rpm). After the reaction, the losses of squalene, α -tocopherol, γ -tocotrienol, campesterol, stigmaterol, β -sitosterol, and γ -oryzanol were 40.87%, 3.10%, 56.32%, 7.47%, 15.71%, 11.72%, and 23.58%, respectively. When nitrogen purging was applied during the reaction, the losses of the aforementioned bioactive compounds became 32.39%, 0.00%, 34.26%, 3.77%, 13.79%, 10.73%, and 17.61%, respectively.

Keyword : Biodiesel, Bioactive Compounds, Rice Bran Oil

1. Introduction

Rice bran oil (RBO) is one of the most nutritious and healthful edible oil owing to the presence of an abundance of natural bioactive compounds with a balanced fatty acid composition (Rajam et al., 2005). However, crude RBO is difficult to refine due to its high content of FFA, waxes, gums, and pigments. Accordingly, most RBO is used in nonfood applications. Instead of using crude RBO as starting material to produce BD (Lai et al., 2005, Zullaikah et al., 2005), isolation of natural bioactive compounds was preferable. In the previous work (Zullaikah et al., 2009); oryzanol was isolated from crude RBO. In the isolation of oryzanol from crude RBO, a byproduct liquid phase (LP2) was generated. LP2 mainly

comprised of FFAs, tocols, phytosterols, γ -oryzanol and acylglycerols. LP2 composition is similar to that of deodorizer distillate. FFAs is an undesired component in LP2. The removal of FFAs can be done by distillation or transformed into more volatile compounds such as methyl or ethyl esters. The advantage of transforming it into BD is not only a reduction by almost 20°C in the evaporation temperature, but also the possibility of reducing or entirely eliminating acylglycerols from the mixture as they were transformed into BD (Moreira and Baltanas, 2005). BD is non-toxic, biodegradable, has low emission profiles, and, therefore, is environmentally benign, especially because of the fact that crude petroleum reserves are dwindling. Despite all the promising

characteristics related to BD, biodiesel is not yet the solution to any current fuel crisis due to several factors. On one hand, current BD production (about 2% of total diesel production in the United State) is not sufficient to make an important impact on fuel market. On the other hand, BD production costs are still rather high compared to costs for producing petroleum-based diesel fuel. Even though BD can be prepared from a variety of sources including vegetable oils, animal fats, and waste greases (Lotere et al., 2005), most of BD production used refined edible oil. Producing BD from refined edible oils will contribute more than 60-75% to the cost of BD [Zullaikah et al., 2005, Lotere et al., 2005]. Using inexpensive, non-edible feedstock and the utilization of by-products in the BD production may significantly reduce the cost of BD. As deodorizer distillate, LP2 is rich in natural bioactive compounds such as tocopherols, phytosterols, and oryzanol. These bioactive compounds have received more research attention lately, because of their beneficial biological effects. These bioactive compounds are by-products of BD production. However, there are still little utilizations of these natural bioactive compounds from BD residue because there are little information on how much these natural bioactive compounds are degraded or retained during acid-catalyzed methanolysis. Therefore, an attempt has been made to understand the availability of these natural bioactive compounds under various conditions during acid-catalyzed methanolysis.

2. Materials and Methods

Materials

Rice bran was donated by a rice mill located in Kaoshiung County, Taiwan. Analytical TLC aluminium sheets 20 × 20 cm, silica gel 60F₂₅₄, were purchased from Merck (Germany). Standard free fatty acid (FFA), monoacylglyceride (MG), squalene, α -tocopherol, γ -tocopherol, δ -tocopherol, stigmaterol, diacylglyceride (DG), cholesteryl stearate, and triacylglyceride (TG) were obtained from Sigma Chemicals Company (St. Louis, MO). Oryzanol was obtained from Wako (Japan). All solvents and reagents were either of HPLC grade or of analytical reagent grade and were obtained from commercial sources.

Extraction of rice bran oil (RBO)

Fresh rice bran obtained from rice mill was stored in a refrigerator before use. Crude RBO was extracted from rice bran (50 g) by soxhlet extraction for 3 h using hexane as the solvent. The AOCS official methods (Official AOCS 1997, Method Ca 5a-40) and high

temperature gas chromatography (HTGC) were employed for determining the FFA content of RBO.

Dewaxing and degumming of RBO

Typically, crude RBO (50 g) was dissolved in acetone (300 mL) in a 500 mL-stopper glass vessel. The vessel was kept at 60°C for 1 h to obtain clear solution. After allowing the contents to cool to room temperature, the vessel was kept at 5°C for 24 h to crystallize waxes and phospholipids. The solid phase was separated by filtration. The filtrate was collected and again subjected to crystallization at -5°C for another 24 h. The insoluble fraction was separated by filtration. The filtrate was collected and solvent was evaporated by rotary evaporator. The dewaxed/degummed RBO, the starting material used in this study for the isolation of oryzanol is simply referred as RBO. RBO was stored at -5°C under nitrogen.

Production of LP2 by solvent crystallization

RBO (10 g) was mixed with 400 mL methanol/acetone (7:3, v/v) in a 500 mL-stopper glass vessel and stirred with a magnetic stirrer (700 rpm) for 1 h. The solution was stored at -60±1°C for 15 h. Liquid phase (LP1) and solid phase (SP1) were separated by filtering through a filter paper (Advantec, Japan) at -60±1°C under vacuum (300 mm Hg) and solvent was removed from the liquid phase by a rotary evaporator (47.5±2.5°C, 550±10 mmHg) to obtain LP1. LP1 was then left at ambient temperature (20.5±1.5°C) for 24 h to allow the growth of oryzanol crystal. 20 mL hexane was added and kept at 5±1°C for 48 h to allow for the formation of oryzanol crystal (SP2). Liquid phase (LP2) and solid phase (SP2) were separated by filtering through a filter paper (Advantec, Japan) at 20.5±1.5°C under vacuum (300 mm Hg) and solvent was removed from the liquid phase by a rotary evaporator (47.5±2.5°C, 550±10 mmHg) to obtain LP2.

Acid-catalyzed methanolysis of LP2

Acid-catalyzed methanolysis reactions were carried out with 1 g of LP2 at 60°C and atmospheric pressure under stirring at 600 rpm. Methanolysis reactions were performed in a 50 mL screw-capped vessel. At ambient temperature LP2 was semi-solid. LP2 were initially heated to 60°C for 15 min before subjecting to methanolysis reactions. Sulfuric acid dissolved in methanol was added into the reaction vessel. After completion of the reaction, the solution was cooled to ambient temperature. Ester and unreacted substrates were extracted three times

(3x5 mL) with n-hexane. The products were washed three times (3x5mL) with distilled water and dried over magnesium sulfate (MgSO₄). The recovered products were analyzed by HTGC and UV-VIS spectrophotometer.

Quantitative analysis of oryzanol content

Oryzanol content in the sample was determined spectrophotometrically (V-550 UV-VIS Spectrophotometer, JASCO, Japan). The sample was dissolved in hexane in a 1-cm quartz cell and absorptions at multi wavelength (200-400 nm) were measured. The analyses were performed under 100 nm/min, bandwidth = 1 nm, and data pitch = 1 nm. The calibration curve was obtained with pure oryzanol in a concentration range of 4 to 56 mg/L. In this concentration range the absorption obeys Beer's law and the calibration curve at λ_{316} is a straight line passing through the origin ($R^2 = 0.9954$) and the slope represents the specific extinction coefficient [$E_{(316nm)} = (36.84 \pm 0.28) \text{ g}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$].

High Temperature Gas Chromatography (HTGC) analysis

Lipids (FFA, MG, SQ, Tocols, Phytosterols, DG, TG, and SE) contents were analyzed by HTGC. Chromatographic analysis was performed on a Shimadzu GC-17A (Kyoto, Japan) gas chromatograph equipped with a flame ionization detector. Separations were carried out on a DB-5HT (5%-phenyl)-methylpolysiloxane non-polar column (15 mx0.32 mm i.d.; Agilent Tech. Palo Alto, California). The temperatures of injector and detector were both set at 370 °C. Temperature of the column was started at 80°C, increased to 365°C at 15°C/min, and maintained at 365°C for 8 min. The split ratio was 1:50 and the carrier gas was nitrogen. Twenty milligrams sample was dissolved in 1 mL ethyl acetate, heated until clear solution was observed, and 0.5 μL sample was injected into the HTGC. External calibration curves were obtained with standard of each compound in a concentration range of 0.04 to 20 mg/mL. In this concentration range the external calibration curve is a straight line passing through the origin ($R^2 > 0.99$).

Statistical analysis

The excel spreadsheet program was used to calculate mean, standard deviation, and variance. The significance level was $p < 0.05$. All assays were performed at least in triplicate.

3. Results and Discussion

To study the influence of acid-catalyzed methanolysis on bioactive compounds, LP2 was subjected to acid-catalyzed methanolysis. LP2 composition can be seen in Table 1.

Table 1. Typical composition of LP2

Compound	wt%
FFAs	59.19 \pm 0.19
MGs	1.88 \pm 0.31
DGs	16.43 \pm 0.61
TGs	1.00 \pm 0.08
Squalene	1.06 \pm 0.03
α -Tocopherol	0.43 \pm 0.06
γ -Tocotrienol	0.60 \pm 0.05
Campesterol	1.75 \pm 0.05
Stigmasterol	1.87 \pm 0.08
β -Sitosterol	4.62 \pm 0.09
Oryzanol	9.11 \pm 0.14
Others ^a	2.06 \pm 1.01

Each value represents the mean of three independent experiments

^a Tocols, phytosterols and fatty acid steryl esters

Effect of catalyst amount

For acid-catalyzed reactions, sulphuric acid (H₂SO₄) has been the most investigated one. Higher amount of catalyst is more desirable in BD production by acid-catalyzed methanolysis because it increase the conversion of BD in a shorter time. However, higher amount of chemical (such as NaOH) is needed to neutralize the excess acid after the reaction. In addition, it resulted in crude BD with brown color. The effect of catalyst amount on the loss of bioactive compounds during acid-catalyzed methanolysis is shown in Figure 1. It can be seen that the content of most bioactive compounds decrease by increasing the amount of catalyst. Acid-catalyzed methanolysis of LP2 using 5 wt% H₂SO₄ with 5 h reaction time can convert all FFAs and acylglycerols into BD while unreacted acylglycerols (ca. 3 wt%) was detected when 1 wt% H₂SO₄ was used. This is because the reaction rate of acylglycerols was slower in acid catalyzed reaction. Increasing the amount of catalyst increases the reaction rate of acylglycerols.

By increasing H₂SO₄ amount from 1 wt% to 5 wt% the recovery of squalene decreases from 84 % to 50 %, while γ -tocotrienol recovery decreases from 49 % to 37 %. The recovery of phytosterols (campesterol, stigmasterol, and β -sitosterol) changes very little and oryzanol decreases slightly.

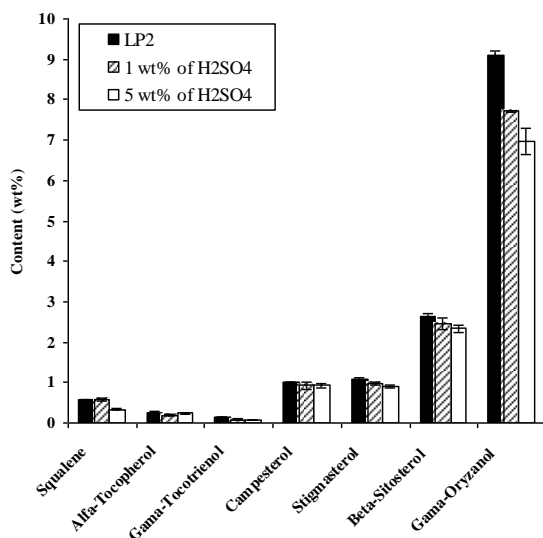


Figure 1. Effect of catalyst amount on the content of bioactive compounds. Reaction conditions: mass ratio of methanol/LP2 = 2.4/1, T = 60°C, reaction time = 5 h, under air atmosphere, agitation speed = 600 rpm

Effect of methanol to LP2 mass ratio

Since LP2 contain acylglycerols (ca. 19.31 %), higher ratio of methanol to oil (LP2) is more desirable. In this study high methanol to oil mass ratio 0.6/1 and 2.4/1 were studied. The effect of mass ratio of methanol to LP2 on the content and recovery of bioactive compounds is shown in **Table 2**. It can be seen that the content of bioactive compounds decreases by increasing the mass ratio of methanol to oil.

Table 2. Effect of mass ratio on loss of bioactive compounds^a

Compound	Methanol/LP2 =0.6/1 (w/w)	Methanol/LP2 =2.4/1 (w/w)
	Content (%)	Content (%)
Squalene	0.63 ± 0.02	0.34 ± 0.02
α-Tocopherol	0.29 ± 0.03	0.24 ± 0.00
γ-Tocotrienol	0.11 ± 0.01	0.07 ± 0.00
Campesterol	0.96 ± 0.05	0.92 ± 0.07
Stigmasterol	1.07 ± 0.02	0.90 ± 0.04
β-Sitosterol	2.62 ± 0.15	2.33 ± 0.09
γ-Oryzanol	7.64 ± 0.12	6.97 ± 0.31

^a Reaction conditions: H₂SO₄ = 5 wt%, T = 60°C, reaction time = 5 h, under air atmosphere, and agitation speed = 600 rpm.

Effect of reaction time

The effects of reaction time on the contents of bioactive compounds are given in **Figure 2**. The

contents of squalene, γ-tocotrienol, and oryzanol decreased while those of α-tocopherol and phytosterols (campesterol, stigmasterol, and β-sitosterol) increased slightly as the reaction proceeded. **Figure 2** also shows that the contents of most bioactive compounds are not significantly different (*p* > 0.05) when reaction time increased from 1 to 3 h and from 3 to 5 h. However, the differences are significant from 1 to 5 h (*p* < 0.05).

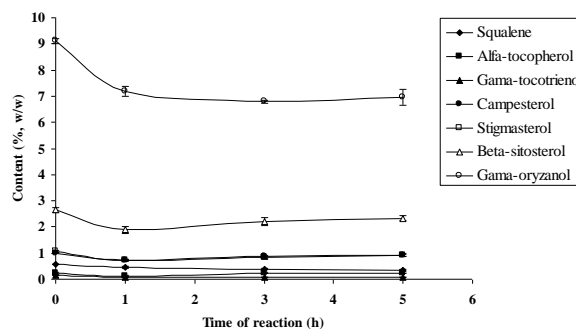


Figure 2. Effect of reaction time on the content of bioactive compounds. Reaction conditions: mass ratio of methanol/LP2 = 2.4/1, T = 60°C, H₂SO₄ = 5 wt%, under air atmosphere, agitation speed = 600 rpm

Effect of reaction under nitrogen atmosphere

In this study, acid-catalyzed methanolysis was carried under nitrogen atmosphere and its effects on the loss of bioactive compounds are given in **Table 3**. As can be seen, the content of bioactive compounds increase when the reaction was carried out under nitrogen atmosphere. After acid-catalyzed methanolysis, the reaction product (crude BD) usually is brownish. The same reaction carried out under nitrogen atmosphere yielded yellowish product.

Table 3. Effect of atmosphere condition on loss of bioactive compounds^a

Compound	Under air	Under N ₂
	Content (%)	
Squalene	0.34 ^a	0.39 ^b
α-Tocopherol	0.24 ^a	0.31 ^a
γ-Tocotrienol	0.07 ^a	0.10 ^b
Campesterol	0.92 ^a	0.96 ^a
Stigmasterol	0.90 ^a	0.92 ^a
β-Sitosterol	2.33 ^a	2.36 ^a
γ-Oryzanol	6.97 ^a	7.51 ^a

^a Reaction conditions: mass ratio of methanol/LP2 = 2.4/1, H₂SO₄ = 5 wt%, T = 60°C, agitation speed = 600 rpm, reaction time = 5 h. Different superscript letters within a row indicate a statistically significance difference ($p < 0.05$).

4. Conclusion

Loss of bioactive compounds during acid-catalyzed methanolysis was affected by the amount of catalyst, ratio of methanol to LP2, reaction time, etc. As the amount of catalyst increased, the content of most bioactive compounds decreased. By increasing H₂SO₄ amount from 1 wt% to 5 wt%, the recovery of squalene decreased from 84% to 50%, while γ -tocotrienol decreased from 49% to 37%. The recovery of phytosterols (campesterol, stigmaterol, and β -sitosterol) changed very little and oryzanol decreased slightly. Increasing the ratio of methanol to LP2 decreased the content and recovery of bioactive compounds. The same phenomenon occurs if reaction time is prolonged. However, when nitrogen purging was applied during acid-catalyzed methanolysis, a decrease in the loss of bioactive compounds was observed.

Acknowledgments

Financial support from National Taiwan University of Science and Technology (NTUST) is greatly appreciated.

References

- [1] Bucci, R., Magri, A.D., Magri, A.L., Marini, F., (2003), "Comparison of three spectrophotometric methods for the determination of γ -oryzanol in rice bran oil", *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, pp. 1254-1259.
- [2] Krishna, A.G.G., Khatoon, S., Shiela, P.M., Sarmandal, C.V., Indira, T.N., Mishra, A., (2001), "Effect of refining of crude rice bran oil on the retention of oryzanol in the refined oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, pp. 127-131, 2001.
- [3] Lai, C.C., Zullaikah, S., Vali, S.R., Ju, Y.H., (2005), "Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, pp. 331-337.
- [4] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, J. G., (2005), "Synthesis of biodiesel via acid catalysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, pp. 5353-5363.
- [5] Moreira, E. A., Baltanas, M. A., (2005), "Recovery of phytoaterols from sunflower oil deodorizer distillates", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **81**, pp. 161-167.
- [6] Rajam, L., Kumar, D. R. S., Sundaresan, A., Arumughan, C., (2005), "A novel process for physically refining rice bran oil through simultaneous degumming and dewaxing", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **82**, pp. 213-220.
- [7] Verleyen, T., Sosinska, U., Loannidou, S., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., De Greyt, W., (2002), "Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols", *Ibid.*, **79**, pp. 947-953.
- [8] Zullaikah, S., Lai, C.C., Vali, S.R., Ju, Y.H., (2005), "A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil", *Bioresour. Technol.*, **96**, pp. 1889-1896.
- [9] Zullaikah, S., Melwita, E., Ju, Y. H., (2009), "Isolation of oryzanol from crude rice bran oil. *ibid.*, **100**, pp. 299-302.

Hidrolisis Benzilpenisilin Menjadi Asam 6-aminopenisilanat (6-APA) dengan Menggunakan Sel Amobil *Escherichia coli* ITB CC B130

Ukan Sukandar

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132, Telp : +62 22 250 0989, Fax : +62 22 250 1438

Email : usukandar@che.itb.ac.id

Abstrak

Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari produksi asam 6-Aminopenisilanat (6-APA) secara kontinu. Untuk memenuhi tujuan ini, sel bakteri *Escherichia coli* ITB CC B130 yang menghasilkan enzim penisilin G asilase secara intraseluler diamobilisasi dengan menggunakan bahan pengemban kalsium alginat. Sel amobil yang diperoleh mempunyai aktivitas penisilin asilase 26% lebih rendah daripada aktivitas penisilin asilase sel utuh. Untuk mengevaluasi pengaruh kondisi lingkungan pada laju reaksi hidrolisis, telah dilakukan penelitian tentang pengaruh pH dan temperatur pada aktivitas katalitik dari sel amobil dan sel utuh. Hasilnya menunjukkan bahwa pH dan temperatur optimum untuk reaksi yang dikatalisis sel amobil maupun yang dikatalisis sel utuh adalah 8,0 dan 37°C. Telah diketahui pula bahwa terhadap perlakuan panas, sel amobil lebih stabil dibandingkan dengan sel utuh. Sehubungan dengan produksi 6-APA secara kontinu, telah digunakan suatu bioreaktor kolom yang diisi dengan sel amobil. Dalam hal ini, telah dilakukan penelitian tentang pengaruh laju alir substrat pada laju produksi 6-APA dan stabilitas operasional dari sel amobil. Hasilnya menunjukkan bahwa konsentrasi 6-APA tertinggi yang diperoleh adalah 1,694 g/L pada laju alir substrat 1,0 mL/menit. Aktivitas enzimatik dari sel amobil dalam kolom cukup stabil dengan waktu paruh 9 hari.

Kata kunci : *Escherichia coli*, benzil penisilin, 6-APA, penisilin asilase, sel amobil

Abstract

This research was carried out to study the continuous production of 6-APA. For this purpose, the bacterial cells of *Escherichia coli* ITB CC B130 which produce penicillin G acylase intracellularly were immobilized by using calcium alginate as carrier material. It was observed that the penicillin acylase activity of immobilized cells was about 26% lower than that of the intact cells. In order to evaluate the effect of the environmental conditions on the rate of hydrolysis, the effect of pH and temperature on the catalytic activities of immobilized and intact cells were investigated. The results showed that the optimum pH and temperature for both reactions catalyzed by immobilized and intact cells were 8,0 and 37°C respectively. It was also known that the immobilized cells were more stable compared to that of the intact cells. With regard to the continuous production of 6-APA, a column bioreactor packed with the immobilized cells was used. In this case, the effect of flow rate of substrate on the production rate of 6-APA, and the operational stability of immobilized cells were investigated. The results showed that the highest 6-APA concentration obtained was 1,694 g/L at a flow rate of substrate of 1,0 mL/minute. The enzymatic activity of immobilized cell column was stable and its half-life was 9 days.

Keywords : *Escherichia coli*, benzylpenicillin, 6-APA, penicillin acylase, immobilized cells

1. Pendahuluan

Didorong oleh suatu kenyataan bahwa sifat-sifat penisilin alami sebagai antibiotic dapat diperbaiki dengan cara memodifikasi rantai sampingnya, para peneliti telah berupaya keras untuk membuat penisilin semisintetik dari asam 6-Aminopenisilanat (6-APA).

Sebagai bahan baku utama untuk

pembuatan berbagai macam penisilin semisintetik, 6-APA dapat diproduksi melalui proses fermentasi secara langsung, proses hidrolisis penisilin secara kimiawi, dan proses hidrolisis penisilin secara enzimatik. Dari ketiga proses ini, yang disebut terakhir merupakan cara produksi 6-APA yang secara komersial paling menguntungkan (Carrington, 1971; Parmar, dkk.,

2000; Rajendhran dan Gunasekaran, 2004). Enzim yang berperan sangat penting pada proses biokonversi benzilpenisilin menjadi 6-APA adalah penisilin G asilase (E.C. 3.5.1.11).

Dalam praktek, sumber enzim penisilin asilase yang digunakan untuk mengkatalisis reaksi biokonversi penisilin menjadi 6-APA bisa berbentuk sel utuh, ekstrak kasar dari sel, cairan fermentasi, enzim murni, enzim amobil, dan sel amobil. Sehubungan dengan fungsinya sebagai biokatalis, tiap sumber enzim memiliki kekurangan dan kelebihan masing-masing.

Sel amobil memiliki kegunaan yang praktis, karena di samping mudah dipisahkan dari campuran reaksi yang dikatalisisnya, sistem biokatalis tersebut dapat digunakan lagi untuk reaksi berikutnya. Selain itu, telah terbukti pula bahwa sel amobil merupakan biokatalis yang dapat diandalkan pada proses kontinu, baik dalam suatu reaktor tangki yang diaduk (Warburton, dkk., 1973) maupun dalam suatu reaktor pipa (Linko dan Linko, 1981).

Banyak jenis bahan pendukung yang dapat digunakan untuk amobilisasi sel. Meskipun demikian, pada penelitian ini dipilih alginat. Alginat merupakan suatu kopolimer blok yang terdiri dari residu β -D-manuronat dan residu α -L-guluronat. Gel alginat terbentuk dengan adanya ion-ion kalsium. Gel yang membentuk suatu jaringan tiga dimensi ini merupakan bahan inert tempat sel mikroorganisme dijebak di dalam celah-celah gel tersebut (Cheetham, dkk., 1979). Penjebakan sel mikroorganisme di dalam gel alginat merupakan salah satu cara amobilisasi sel yang paling populer (Vorlop dan Klein, 1981) karena prosesnya sederhana, aman, cepat, berlangsung pada kondisi normal, dan murah (Cheetham, dkk., 1979; Vorlop dan Klein, 1981).

Sebagai biokatalis yang efektif, butir-butir sel amobil harus mempunyai porositas yang baik, dengan pengertian dapat dengan mudah dilalui substrat yang masuk dan dengan mudah pula produk reaksinya ke luar, sementara selnya tetap ditahan di dalam butiran gel alginat.

Pada makalah ini, selain teknik pembuatan sel amobil *E. coli* ITB CC B130 untuk digunakan dalam proses biokonversi benzilpenisilin menjadi 6-APA, disajikan pula hasil-hasil uji aktivitas enzimatis dan pH serta temperatur optimum kerja dari sel amobil yang diperoleh.

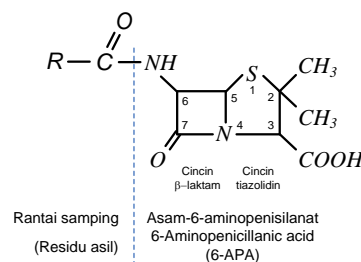
2. Teori Dasar

Penisilin

Penisilin merupakan suatu senyawa anti bakteri yang pertama kali ditemukan oleh Alexander Fleming pada tahun 1929. sebagai antibiotic, penisilin sangat efektif untuk mengobati berbagai penyakit infeksi yang

disebabkan oleh bakteri Gram positif seperti yang termasuk genera *Micrococcus*, *Diplococcus*, *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Clostridium*, dan *Corynebacterium*. Sementara itu, penisilin tidak berkehasiat terhadap bakteri Gram negatif, jamur, dan virus (Sylvester dan Coghill, 1954).

Pada hakekatnya, semua jenis penisilin memiliki struktur dasar yang sama. Molekul senyawa ini, seperti dapat diperhatikan dari struktur kimianya (Arroyo, dkk., 2003) pada Gambar 1, terdiri dari suatu inti yang berikatan dengan suatu rantai samping tertentu. Inti molekul penisilin yang dikenal sebagai asam 6-aminopenisilinanat (6-APA), merupakan gabungan antara cincin tiazolidin dan cincin β -laktam yang memiliki gugus amino bebas pada posisi 6. Gugus amino bebas dari 6-APA ini dapat berikatan dengan suatu rantai samping tertentu sehingga terbentuk suatu jenis penisilin tertentu pula. Berbagai jenis senyawa penisilin, baik itu berupa penisilin alami, penisilin biosintetik, maupun penisilin semisintetik, pada dasarnya hanya dibedakan oleh struktur rantai samping tersebut.



Gambar 1. Struktur kimia penisilin

Asam 6-aminopenisilinanat

Didorong oleh suatu kenyataan bahwa kelemahan-kelemahan penisilin alami sebagai antibiotic dapat diperbaiki dengan cara memodifikasi rantai sampingnya, para peneliti telah berupaya keras untuk membuat penisilin semisintetik dari 6-APA. Sebagai bahan baku utama untuk pembuatan penisilin semisintetik, 6-APA dapat diproduksi melalui proses fermentasi 6-APA secara langsung, proses hidrolisis penisilin secara kimiawi, dan proses hidrolisis penisilin secara enzimatis. Meskipun demikian, hidrolisis penisilin menjadi 6-APA dengan menggunakan enzim penisilin asilase merupakan satu-satunya cara yang paling populer dilaksanakan di industri farmasi (Demain, 2000).

Reaksi biokonversi benzilpenisilin menjadi 6-APA dengan menggunakan enzim penisilin asilasedisajikan pada Gambar 2. Reaksi hidrolisis enzimatis ini merupakan suatu reaksi kesetimbangan yang sangat dipengaruhi oleh pH. Sehubungan dengan reaksi kesetimbangan ini,

polimer merupakan suatu cara amobilisasi sel yang paling populer. Dalam hal ini, pergerakan sel dibatasi dengan cara menahannya di dalam celah-celah dari suatu bahan berpori seperti spon atau serat, membungkusnya dengan menggunakan membran, atau dijebak di dalam jaringan polimer bahan pendukung (Chibata, 1978; Scott, 1987).

3. Metodologi

Mikroorganisme

Pada penelitian ini digunakan *E. coli* ITB CC B130 yang telah diketahui sebagai penghasil enzim penisilin asilase secara intraseluler. Bakteri ini diperoleh dari Koleksi Biakan Laboratorium Mikrobiologi dan Teknologi Bioproses, Kelompok Keahlian Perancangan dan Pengembangan Produk Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung.

Medium

Biakan persediaan dipelihara dalam medium agar miring, sedangkan pengembangan inokulum dan produksi sel sebagai sumber enzim penisilin asilase dilaksanakan dalam medium cair.

Medium cair dibuat sesuai dengan formula yang dikemukakan oleh Morita dan Iwata (1984) dengan komposisi sebagai berikut: peptone 2,0%; ekstrak ragi 0,5%; Na-L-glutamat 0,5%; KH_2PO_4 0,3%; K_2HPO_4 0,7%; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,02%; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,02%; asam fenil asetat 0,2%; dan air demineral. Untuk pertumbuhan sel, pH medium diatur sama dengan 7,0. Komposisi medium agar miring dibuat sama seperti komposisi dari medium cair ditambah agar sebanyak 1,6%.

Sterilisasi medium dilakukan dengan menggunakan otoklaf model HL 36 Hirayama pada temperature 120°C selama 20 menit.

Produksi sel

Produksi sel dilaksanakan di dalam fermentor 2L (Biostat M) yang berisi 1 L medium cair. Temperatur, laju aerasi, dan laju agitasi masing-masing dipertahankan pada 30°C, 0,6 vvm, dan 400 rpm, sedangkan pH medium dipelihara tetap sama dengan 7,0.

Setelah pertumbuhan sel berlangsung selama 24 jam, sel dipisahkan dari cairan fermentasinya dengan sentrifuga IEC Centra-8R (5000 rpm, 4°C) selama 30 menit. Kemudian sel dicuci dengan larutan NaCl 0,9%, dan setelah disentrifugasi kembali, sel diamobilisasi.

Amobilisasi sel

Amobilisasi sel dilakukan dengan menggunakan bahan pendukung Na-alginat dari Sigma berdasarkan metode yang dikemukakan

oleh Cheetham dan kawan-kawan (1979) dan Mattiasson (1983). Sel dicampur dengan larutan Na-alginat 2% sehingga terbentuk suspensi dengan konsentrasi sel 25%. Dengan menggunakan pompa peristaltic (MP-3, Tokyo Rika Kikai Co.), suspensi sel diteteskan melalui pipa silikon berdiameter dalam 2 mm dan Terumo Syringe Neolus 0,45x13 mm ke dalam larutan CaCl_2 0,1 M yang diaduk pada temperatur ruang hingga terbentuk butiran sel amobil. Setelah direndam di dalam larutan CaCl_2 0,1 M selama 2 jam, sel amobil dicuci sebentar dengan larutan NaCl 0,9%, untuk kemudian diinkubasi pada temperatur 30°C selama satu malam.

Penentuan densitas sel

Konsentrasi sel ditentukan dengan cara mengukur absorbans dari suspensi sel dalam larutan NaCl 0,9% dengan menggunakan spektrofotometer (UV-120-02 Shimadzu, Japan) pada panjang gelombang 580 nm. Kemudian dari absorbans dikonversikan menjadi berat sel kering per satuan volume suspensi sel dengan menggunakan kurva standar berat sel kering yang telah disediakan.

Penentuan aktivitas enzim

Penentuan aktivitas enzim penisilin asilase dilakukan dengan cara menentukan banyaknya 6-APA yang dihasilkan dari reaksi biotransformasi benzilpenisilin yang dikatalisis oleh sel utuh atau sel amobil sebagai sumber enzim. Campuran reaksi terdiri dari substrat benzilpenisilin 2%, larutan buffer Na-fosfat 0,1 M pH 8,0 (atau larutan buffer tris 0,1 M pH 8,0) dan sejumlah tertentu sel utuh atau sel amobil. Inkubasi campuran reaksi dilakukan sambil dikocok pada 37°C selama 1 jam.

Satu unit aktivitas enzim didefinisikan sebagai banyaknya enzim penisilin asilase yang diperlukan untuk menghasilkan 1,0 μ mol 6-APA per jam pada kondisi optimum kerja enzim yang bersangkutan, yaitu pH 8,0 dan temperatur 37°C. Sedangkan aktivitas spesifik dinyatakan dalam unit per mg sel kering.

Penentuan 6-APA

Konsentrasi 6-APA di dalam larutannya ditentukan secara kolorimetrik menurut metode Kornfeld (1978). Absorbans larutan yang berwarna merah-ungu ditentukan dengan menggunakan spektrofotometer model UV-120-02 Shimadzu pada panjang gelombang 538 nm. Dari absorbans yang terbaca, konsentrasi 6-APA dalam larutan sampel dapat diketahui dengan cara menggunakan kurva standar yang merupakan hubungan antara absorbans dengan konsentrasi larutan 6-APA standar.

4. Hasil dan Pembahasan

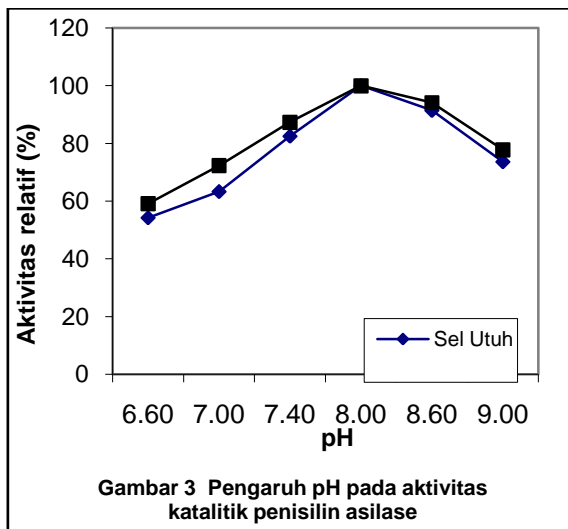
Sel amobil

Dengan cara kerja seperti yang telah diuraikan pada metodologi diperoleh butir-butir sel amobil dengan diameter rata-rata 1,5 mm.

Hasil uji aktivitas enzimatis yang dilaksanakan pada kondisi standar menunjukkan bahwa aktivitas spesifik dari sel amobil adalah 0,2122 unit/mg sel kering, sedangkan sel utuh memiliki aktivitas spesifik 0,2861 unit/mg sel kering. Ini berarti bahwa sel *E. coli* ITC CC B130 yang telah diamobilisasi memiliki aktivitas sebesar 74,17% dari aktivitas sel bakteri tersebut dalam keadaan bebas.

Pengaruh pH pada aktivitas katalitik sel amobil

Dari hasil percobaan yang diperlihatkan oleh Gambar 3, dapat diketahui bahwa aktivitas spesifik maksimum, baik untuk sel amobil maupun sel utuh, sama-sama terletak pada pH 8,0. aktivitas spesifik pada harga-harga pH lainnya dinyatakan sebagai aktivitas relative terhadap aktivitas spesifik tertinggi pada pH 8,0. di antara pH 7,4 dan 8,8 kedua bentuk sumber penisilin asilase tersebut masih memiliki aktivitas relative di atas 80%.

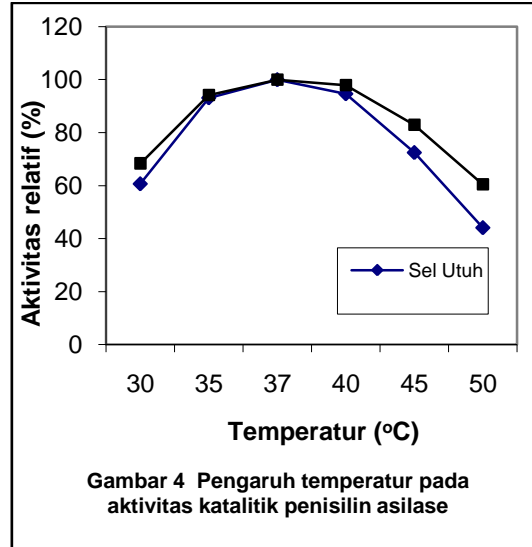


Dari hasil penelitian ini dapat pula dikemukakan bahwa terhadap penyimpangan pH dari harga optimumnya, sel amobil memiliki stabilitas yang lebih baik bila dibandingkan dengan apa yang ditunjukkan oleh sel utuh.

Pengaruh temperature pada aktivitas katalitik sel amobil

Dari hasil penelitian yang disajikan pada Gambar 4, dapat dilihat bahwa temperature optimum reaksi konversi benzilpenisilin menjadi 6-APA, baik yang dikatalisis oleh sel amobil maupun yang dikatalisis oleh sel utuh, terletak

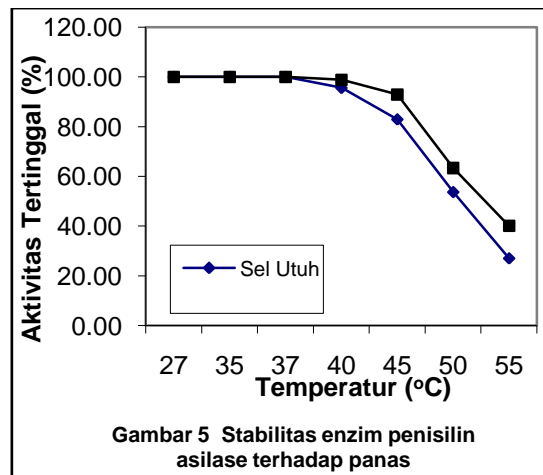
pada 37°C. Aktivitas spesifik dari sel utuh dan sel amobil pada temperature yang lebih rendah atau lebih tinggi dari 37°C dinyatakan sebagai aktivitas relative terhadap aktivitas spesifik maksimum yang dicapai pada 37°C.



Hal lain yang dapat dikemukakan di sini adalah bahwa penurunan aktivitas enzimatis dari sel utuh pada temperature yang lebih tinggi dari temperature optimum, lebih tajam daripada yang dialami sel amobil.

Stabilitas sel amobil terhadap panas

Stabilitas enzimatis dari sel amobil dan sel utuh yang dinyatakan dalam persen aktivitas tertinggal dengan acuan aktivitas enzimatis sel amobil dan sel utuh yang tidak diberi perlakuan panas, dapat dilihat pada Gambar 5. dari Gambar 5 jelas bahwa terhadap perlakuan panas, sel amobil memiliki stabilitas yang lebih baik daripada yang diperlihatkan oleh sel utuh.

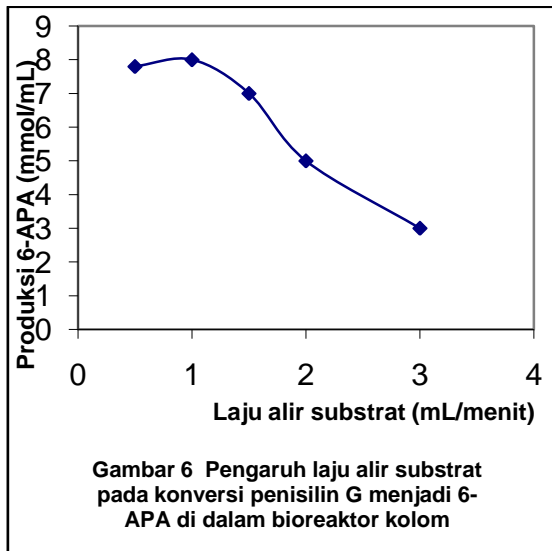


Aktivitas enzim penisilin asilase dari sel amobil dan sel utuh menurun secara tajam setelah kedua bentuk biokatalis tersebut dipanaskan pada temperature yang lebih tinggi dari 45°C selama

30 menit. Sedangkan selama penyimpanan pada temperature yang lebih rendah dari 37°C, baik sel amobil maupun sel utuh dapat dikatakan stabil.

Konversi benzyl penisilin menjadi 6-APA oleh sel amobil dalam bioreaktor kolom

Proses konversi benzilpenisilin menjadi 6-APA oleh biokatalis sel amobil *E. coli* ITB CC B130 telah dilaksanakan secara kontinu dengan menggunakan bioreaktor kolom 2,5 x 20 cm. bioreaktor diisi dengan 40 g partikel sel amobil berdiameter 2 mm sehingga terbentuk suatu unggun biokatalis yang tingginya 15,3 cm. volume unggun biokatalis adalah 75 mL. reaksi konversi dilaksanakan pada pH 8,0 dan temperature 37°C.



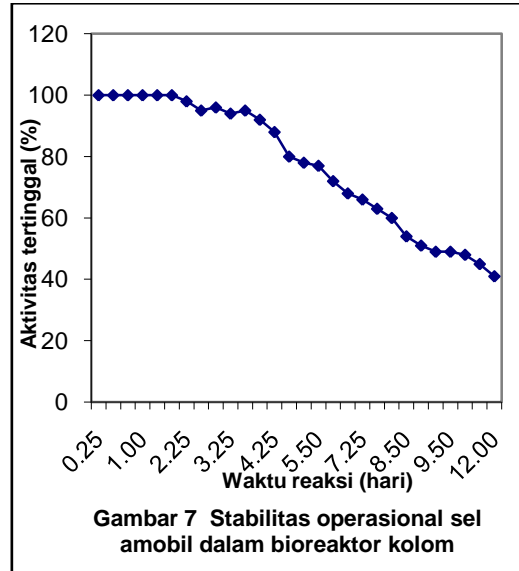
Dari hasil percobaan yang disajikan pada Gambar 6, dapat dilihat bahwa 6-APA yang diperoleh dari reaksi hidrolisis benzilpenisilin di dalam bioreaktor kolom, mencapai jumlah tertinggi pada laju alir substrat 0,6 – 1,0 mL/menit. Laju konversi mulai turun bila aliran substrat lebih tinggi dari 1,1 mL/menit dan bila lebih rendah dari 0,6 mL/menit.

Stabilitas sel amobil terhadap penggunaannya sebagai biokatalis

Salah satu tujuan dari amobilisasi sel adalah meningkatkan stabilitas penggunaan biokatalis dalam mengkatalisis reaksinya. Stabilitas yang satu ini dikenal sebagai stabilitas operasional. Dalam praktek, stabilitas operasional dari suatu biokatalis biasanya dinyatakan dalam waktu paruh, yaitu waktu yang menunjukkan lamanya penggunaan biokatalis sampai biokatalis tersebut kehilangan setengah aktivitasnya.

Uji stabilitas operasional dari sel amobil pada percobaan ini, dilakukan dengan

menggunakan bioreactor kolom yang berisi 40 g partikel sel amobil. Larutan substrat benzilpenisilin 0,5% dialirkan secara terus-menerus dengan laju alir 0,5 mL/menit.



Dari hasil percobaan yang ditunjukkan oleh Gambar 7, sel amobil *E. coli* ITB CC B130 sebagai biokatalis pada reaksi biokonversi benzilpenisilin menjadi 6-APA terlihat sangat stabil pada penggunaannya dalam bioreaktor kolom selama 2 hari secara terus menerus. Hasil uji stabilitas ini menunjukkan pula bahwa sel amobil kehilangan 50% aktivitasnya setelah sel amobil tersebut digunakan sebagai biokatalis selama 9 hari berturut-turut. Dengan perkataan lain, waktu paruh dari sel amobil *E. coli* ITB CC B130 yang digunakan pada percobaan ini adalah 9 hari.

Daftar Pustaka

1. Arroyo, M., I. de la Mata, C. Acebal and M. Pilar Castillon (2003), Biotechnological applications of penicillin acylases: state of the art, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **60**, 507 – 514.
2. Carrington, T.R. (1971), The development of commercial processes for the production of 6-aminopenicillanic acid (6-APA), *Proc. R. Soc. Lond. B.*, **179**, 321 – 333.
3. Cheetham, P.S.J., K.W. Blunt and C. Bucke (1979), Physical studies on cell immobilization using calcium alginate gels, *Biotechnol. Bioeng.*, **21**, 2155 – 2168.
4. Chibata, I. (1978), *Immobilized enzymes*, A Halsted Press Book, Kodansha Ltd., Tokyo, Japan, 73 – 80; 128 – 162.

5. Demain, A.L. (2000), Small bugs, big business: the economic power of the microbe, *Biotechnol. Adv.*, **18**, 499 – 514.
6. Erarslan, A., I. Terzi, A. Guray and A. Bermek (1991), Purification and kinetics of penicillin G acylase from a mutant strain of *Escherichia coli* ATCC 11105, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **51**, 27 – 40.
7. Han, M.H., B.L. Seong, B.H. Kim and T.I. Mheen (1981), Studies on microbial penicillin amidase (III): Purification and kinetic properties of penicillin amidase of *Escherichia coli*, *Korean Biochem. J.*, **14** (3), 223 – 242.
8. Kornfeld, J.M. (1978), A new colorimetric method for the determination of 6-aminopenicillanic acid, *Anal. Biochem.*, **86**, 118 – 126.
9. Mattiasson, B. (1983), *Immobilization Methods*, In: Mattiasson, B. (ed.), *Immobilized cells and organelles*, CRC Press, Boca Raton, Florida, Vol. 1, 3 – 25.
10. Parmar, A., H. Kumar, S.S. Marwaha and J.F. Kennedy (2000), Advances in enzymatic transformation of penicillins to 6-aminopenicillanic acid (6-APA), *Biotechnol. Adv.*, **18**, 289 – 301.
11. Rajendhran, J. and P. Gunasekaran (2004), Recent biotechnological interventions for developing improved penicillin G acylases, *J. Biosci. Bioeng.*, **97** (1), 1 – 13.
12. Scott, C.D. (1987), Immobilized cells: A review of recent literature, *Enzyme Microbiol. Technol.*, **9**, 66 – 73.
13. Shewale, J.G. and H. Sivaraman (1989), Penicillin acylase enzyme production its application in the manufacture of 6-APA, *Process Biochem.*, **24**, 146 – 154.
14. Svedas, V.K., A.L. Margolin, I.L. Borisov and I.V. Berezin (1980), Kinetics of the enzymatic synthesis of benzylpenicillin, *Enzyme Microb. Technol.*, **2**, 313 – 317.
15. Sylvester, J.C. and R.D. Coghill (1954), The penicillin fermentation, In: Underkofler, L.A. and R.J. Hickey (eds), *Industrial Fermentation*, Vol. 2, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 219 – 263.
16. Szentirmai, A. (1964), Production of penicillin acylase, *Appl. Microbiol.*, **12**, 185 – 187.
17. Vandamme, E.J. and J.P. Voets (1974), Microbial penicillin acylases, *Adv. Appl. Microbiol.*, **17**, 311 – 369.
18. Vorlop, K.D. and J. Klein (1981), Formation of spherical chitosan biocatalysts by ionotropic gelation, *Biotechnol. Lett.*, **3**, 9 – 14.
19. Warburton, D., P. Dunnill and M.D. Lilly (1973), Conversion of benzylpenicillin to 6-Aminopenicillanic acid in a batch reactor and continuous feed stirred tank reactor using immobilized penicillin amidase, *Biotechnol. Bioeng.*, **15**, 13 – 25.
20. Linko, Y.Y. and P. Linko (1981), Continuous ethanol production by immobilized yeast reactor, *Biotechnol. Lett.*, **3**, 21 – 26.

IMMOBILISASI LIPASE PADA KITIN DAN PENGUNAANNYA DALAM PRODUKSI METIL ESTER DARI MINYAK SAWIT

Renny Septiani Mokodongan dan Muktiningsih Nurjayadi
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, UNJ

Achmadin Luthfi dan Siswa Setyahadi
Pusat Teknologi Bioindustri – BPPT, Gedung 610 Puspiptek, Serpong, Indonesia

Abstrak

Biodiesel merupakan bahan bakar pengganti minyak solar yang dapat diproduksi dari minyak nabati. Umumnya biodiesel diperoleh dari proses esterifikasi dan transesterifikasi antara minyak nabati dan alkohol menghasilkan campuran alkil ester. Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan katalis lipase amobil menggunakan kitin sebagai support dan mempelajari efektifitasnya dalam mengkatalisis reaksi transesterifikasi. Lipase PS yang berasal dari Pseudomonas cepacia diimmobilisasi pada kitin dengan tiga metode yang berbeda yaitu metode adsorpsi, metode ikatan kovalen dan metode ikatan kovalen dengan kitin teraminasi. Immobilisasi dengan ikatan kovalen pada kitin teraminasi menghasilkan enzyme loading dan derajat immobilisasi yang paling tinggi. Konsentrasi larutan lipase mula-mula yang paling optimal untuk metode ini adalah 0,075 g/mL. Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan mengamati pengaruh variasi perbandingan mol minyak dan metanol terhadap konversi trigliserida. Pada perbandingan 1:3, menghasilkan konversi trigliserida yang paling tinggi yaitu 87,5%. Uji stabilitas lipase amobil dilakukan dengan lima kali pengulangan yang menghasilkan konversi trigliserida sebanyak 62,5%. Dari data yang dihasilkan dapat diambil kesimpulan bahwa lipase amobil pada kitin dapat digunakan untuk memproduksi metil ester dari minyak sawit.

Kata Kunci : metil ester, lipase, immobilisasi

Abstract

Biodiesel is an alternative fuel derived from vegetable oil. Commonly, biodiesel can be produced from alkil ester that was obtained through esterification and transesterification of vegetable oil and alcohol. The aim of this research was to get immobilized lipase catalyst using chitin as a support and studied its catalytic efectivity in transesterification process. Free enzyme PS lipase from Pseudomonas cepacia was immobilized to chitin by three different ways. There were adsorption, covalent binding and covalent binding in aminated chitin methods. Immobilization with covalent binding in aminated chitin reached the highest enzyme loading and immobilization degree. The optimal concentration of lipase solution for this method was 0.075 g/mL. Transesterification process was applied by monitoring the mole ratio of oil : methanol to the triglycerida conversion. The most optimal triglycerid conversion, 87.5%, was achieved in 1:3 ratio. Stability assay of immobilized lipase was performed by repeating the reaction five times which obtained 62.5% triglycerid conversion.

Keyword : methyl ester, lipase, immobilization

Alamat korespondensi : achmadin@webmail.bppt.go.id

1. Pendahuluan

Kurangnya ketersediaan bahan bakar minyak bumi dan konsekuensinya terhadap lingkungan menyebabkan keberadaan bahan bakar alternatif saat ini menjadi penting. Studi belakangan ini banyak menunjukkan bahwa trigliserida memegang peranan sebagai bahan bakar alternatif untuk mesin diesel. Usaha yang dilakukan adalah dengan mengembangkan derivat minyak nabati agar dapat mendekati sifat-sifat dan wujud bahan bakar diesel dari minyak bumi (viskositas dan titik uap yang rendah serta karakter ikatan polijenuh) (Fukuda *et al.*, 2001). Proses transesterifikasi banyak digunakan untuk mengurangi kekentalan trigliserida. Sehingga, alkil ester (disebut juga biodiesel) yang dicapai dengan reaksi transesterifikasi dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif untuk mesin diesel.

Senyawa asam (misalnya asam sulfat, fosfat, klorida dan organik sulfonat) dan senyawa basa (misalnya NaOH, KOH, karbonat dan alkoksida seperti natrium metoksida, natrium etoksida, natrium propoksida dan natrium butoksida) dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi. Namun, penggunaan katalis asam memakan waktu lebih lama daripada katalis basa. Sedangkan untuk transesterifikasi berkatalis basa, gliserida dan alkohol yang digunakan harus anhidrat karena air menyebabkan reaksi berubah menjadi saponifikasi yang menghasilkan sabun (Wright *et al.*, 1944). Selain itu, menurut Ma *et al.* (1998) kandungan asam lemak bebas pada minyak suling harus di bawah 0,5 %

Alternatif yang sekarang banyak dikembangkan sebagai katalis biologis dalam proses transesterifikasi adalah lipase. Gliserol sebagai produk samping juga dapat dengan mudah diperoleh tanpa proses yang kompleks. Di samping itu dengan menggunakan lipase kandungan asam lemak bebas dalam minyak goreng bekas dan lemak dapat dikonversi menjadi metil ester secara sempurna. Agar pemanfaatan enzim menjadi lebih efisien, maka mulai dikembangkan proses immobilisasi enzim, karena enzim bisa didapatkan dan digunakan kembali. Enzim amobil didefinisikan sebagai enzim yang dilokasikan secara fisik ke dalam suatu ruang dengan simpanan aktifitas katalitiknya yang dapat digunakan berulang-ulang dan terus menerus (Aehle, 2004).

Terdapat banyak metode immobilisasi lipase pada *support*. Pada penelitian ini immobilisasi lipase mikrobial dilakukan pada polimer alam yaitu kitin. Kitin merupakan homopolimer dari N-asetilglukosamina, terdapat dalam berbagai sumber dan secara komersial

diproduksi dari industri perikanan. Jika ditinjau dari segi struktur molekul, terdapat 5 dari 6 gugus amino pada molekul kitin merupakan bentuk yang terasetilasi. Adanya gugus amino pada molekul kitin menyediakan tempat ikatan untuk protein, yang berguna sebagai matriks untuk immobilisasi beberapa enzim (Gomes, 2004). Ikatan hidrogen yang kuat terdapat di dalam matriks kitin, memungkinkan adanya gaya van der Waals atau interaksi hidrofobik. Gugus amino pada kitin sangat diperlukan untuk metode ikatan kovalen, karena reaksi kovalen umumnya dilakukan dengan adanya ikatan amida, eter, tioeter atau karbamat (Brena, 2006). Sedangkan adanya ikatan hidrogen sesuai untuk metode adsorpsi fisik. Enzim akan menempel dengan kekuatan ikatan van der waals pada matriks yang terbentuk antara ikatan-ikatan hidrogen.

Terdapat banyak studi yang menunjukkan bahwa kitin merupakan *support* yang baik untuk immobilisasi enzim, tetapi potensinya untuk mengikat lipase belum sepenuhnya dipelajari. Oleh karenanya, pada penelitian ini lipase dari *Pseudomonas cepacia* diimmobilisasikan pada kitin dan dipelajari kondisi serta karakterisasinya dalam mengkatalisis reaksi transesterifikasi.

2. Teori Dasar

Derajat Immobilisasi dan *Enzyme loading*

Parameter Derajat Immobilisasi dan *Enzyme Loading* digunakan untuk menentukan banyaknya enzim yang menempel pada *support*. Konsentrasi enzim analog dengan konsentrasi protein, sehingga dapat ditentukan menggunakan metode Lowry.

Larutan yang dianalisa adalah larutan lipase mula-mula, filtrat A (hasil penyaringan), filtrat B (pembilasan pertama) dan filtrat C (pembilasan kedua). Derajat immobilisasi merupakan nilai persentase lipase yang menempel pada kitin, dengan persamaan sebagai berikut:

$$\%DI = \frac{X_o - (XA - XB - XC)}{X_o} \times 100\% \quad (1)$$

Sedangkan *enzyme loading* merupakan banyaknya massa lipase pada kitin per gram kitin:

$$EL = \frac{[X_o - (XA + XB + XC)] \times m \times V \times 1000}{M_{kitin}} \quad (2)$$

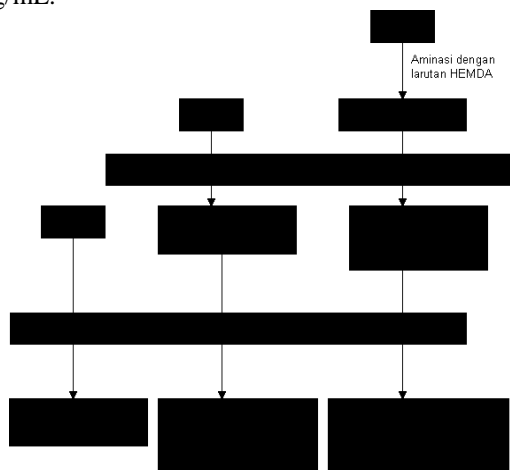
3. Metodologi

Bahan

Lipase *Rhizopus oryzae* (Valley Research, USA), *Candida rugosa* AY (Sigma Aldrich, Jerman), *Pseudomonas fluorescens* AK (Amano Enzyme Inc., Jepang) dan *Pseudomonas cepacia* PS (Amano Enzyme Inc., Jepang). Minyak goreng merk Madina, kitin, glutaraldehida 50%, heksametilendiamina (Sigma Aldrich, Jerman) 70%, $\text{CuSO}_4(s)$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4(s)$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$, Bovin Serum Albumin, reagen Follin-Ciocalteu (KgaA, Jerman), Metanol, n-Heksana, $\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$, $\text{NaOH}(s)$, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6(s)$, $\text{KCl}(s)$, $\text{KH}_2\text{PO}_4(s)$, air miliQ, air *reverse osmosis*, kertas saring Whatman No. 41, larutan standar untuk analisa HPLC yaitu triolein (Supelco) dan piridin sebagai pelarut.

Pemilihan metode immobilisasi

Terdapat tiga metode yang dibandingkan yaitu metode adsorpsi, ikatan kovalen dan ikatan kovalen dengan kitin teraminasi heksametilendiamina (HEMDA). Larutan lipase yang digunakan mempunyai konsentrasi 0,05 g/mL.



Gambar 1. Skema umum pemilihan metode immobilisasi.

Aminasi kitin oleh larutan Heksametildiamina dilakukan dengan menimbang 1 gram kitin kemudian ditambahkan 10 mL larutan HEMDA 2% dan diaduk selama tiga puluh menit dengan *magnetic stirrer* kecepatan 200 rpm. Optimasi proses ini dilakukan dengan menginkubasi campuran kitin dan HEMDA pada suhu 40°C selama dua jam. Penyaringan kitin teraminasi menggunakan corong Buchner dan dibantu dengan pompa vakum, kemudian dibilas dengan air *reverse osmosis* (RO) dan buffer fosfat 0,05 M, pH 7.

Senyawa glutaraldehida dalam hal ini bertindak sebagai agen *crosslink* yang menghubungkan kitin dengan enzim melalui

ikatan kovalen. Sebanyak 1 gram kitin atau kitin teraminasi ditambahkan 10 mL larutan glutaraldehida 3% kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit, kecepatan 200 rpm. Setelah 30 menit, campuran tersebut disaring dengan corong Buchner dan pompa vakum. Pembilasan dilakukan dengan menggunakan air RO lalu buffer fosfat 0,05 M, pH 7 (Gomes *et al.*, 2003). Hasilnya merupakan kitin teraktivasi yang kemudian dikeringkan dalam *cold room* pada suhu 4°C.

Sebanyak 1 gram kitin asli, teraktivasi dan aktif-teraminasi masing-masing ditambahkan 10 mL larutan lipase 0,05 g/mL kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama tiga jam pada suhu ruang dan dilanjutkan dengan inkubasi pada suhu 4°C di dalam *cold room* selama delapan belas jam. Inkubasi dalam *cold room* ini disebut juga proses immobilisasi pada kondisi statis. Campuran kemudian disaring dengan kertas saring Whatman No. 41, menghasilkan residu lipase amobil dan filtrat A. Residu dibilas dengan 10 mL n-heksana sebanyak dua kali sehingga menghasilkan filtrat B dan C. Lipase amobil dikeringkan di dalam *cold room* sebelum digunakan untuk produksi biodiesel. Sedangkan filtrat A, B dan C dianalisa kandungan proteinnya dengan menggunakan metode Lowry sehingga menghasilkan nilai derajat immobilisasi dan *enzyme loading*.

Analisa derajat immobilisasi dan *enzyme loading*

Sebanyak 20 µL larutan analit dengan air miliQ sebagai blangko, ditambahkan 180 µL PBS dan 2000 µL larutan Lowry *fresh* kemudian diaduk dengan vorteks dan diinkubasi selama 10 menit. Setelah itu, larutan ditambahkan 200 µL pereaksi Follin Ciocalteu dan diaduk dengan *vorteks* kemudian diinkubasi selama 30 menit. Analisis kuantitatif dilakukan dengan menggunakan instrumen spektrofotometer *visible* dengan panjang gelombang 750 nm.

Sintesis metil ester

Sintesis metil ester dilakukan dengan mereaksikan minyak dengan metanol. Pengamatan dilakukan berdasarkan banyaknya persen konversi triolein yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi triolein oleh metanol. Penambahan metanol dilakukan sebanyak tiga tahap agar enzim tidak mudah rusak. Reaksi berlangsung selama 24 jam dalam *shaker incubator* dengan kecepatan 220 rpm dan suhu inkubasi 40 °C. Penambahan metanol dilakukan tiap 8 jam.

Pengamatan perubahan perbandingan mol minyak dan metanol terhadap persen konversi trigliserida

Perbandingan mol minyak dan mol metanol divariasikan dari 1:3, 1:4, 1:5 dan 1:6 dengan penambahan metanol yang dilakukan sebanyak tiga tahap. Metanol dengan massa tertentu ditambahkan ke dalam 10 gram minyak sawit, dilanjutkan dengan penambahan 3 gram lipase amobil ke dalam masing-masing erlenmeyer. Proses reaksi berlangsung di dalam *shaker incubator* pada suhu 40 °C dan kecepatan 220 rpm selama 32 jam. Penambahan metanol tahap kedua dan ketiga dilakukan pada jam ke-8 dan jam ke-16.

Setelah 32 jam, campuran didekantasi sehingga menghasilkan residu lipase amobil dan filtrat produk. Residu kemudian dibilas dengan n-heksana sedangkan filtrat dipanaskan dalam penangas untuk menginaktivasi enzim yang mungkin terlepas dari kitin. Filtrat dianalisa dengan HPLC untuk mengetahui kandungan trigliserida.

Reaksi diulang dengan prosedur yang sama, menggunakan perbandingan mol minyak : metanol yang optimum. Reaksi pengulangan dilakukan hingga lima kali. Persen konversi trigliserida pada tiap pengulangan dibandingkan untuk mengamati stabilitas lipase amobil.

Analisa konversi trigliserida dengan HPLC (Chen dan Wu, 2003)

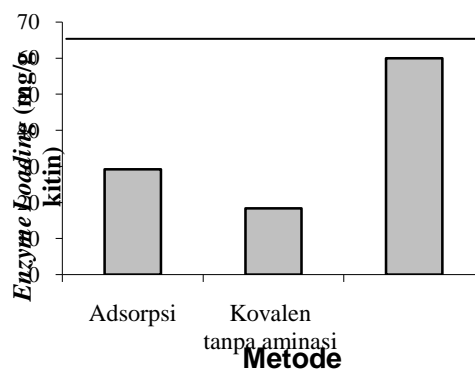
Kadar trigliserida dalam campuran produk ditentukan menggunakan HPLC dengan detektor UV pada panjang gelombang 205 nm. Fasa gerakanya terdiri dari heksana, isopropanol dan metanol. *Reservoir A* mengandung metanol dan *reservoir B* mengandung campuran isopropanol dan heksana (5 : 4, v/v). Proses elusi dilakukan secara gradien dari 100% A hingga 50% A + 50% B selama 30 menit. Laju rata-rata fasa gerak 1 mL/menit dan volume sampel yang diinjeksi adalah 10 µL.

Kandungan trigliserida dalam produk dapat diketahui dengan membandingkan tinggi *peak* kromatogram sampel dan larutan standar triolein. Setelah mengetahui massa trigliserida sebelum dan sesudah reaksi maka persen konversi dapat dihitung.

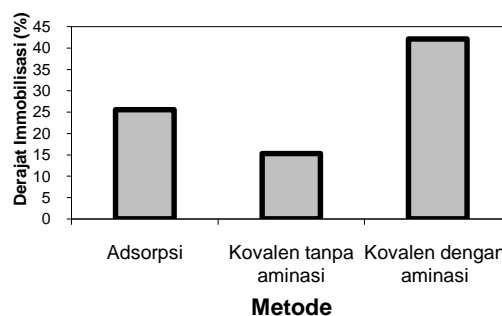
4. Hasil dan Pembahasan

Pemilihan metode immobilisasi

Perbandingan *enzyme loading* dan derajat immobilisasi antara metode adsorpsi, metode ikatan kovalen dengan kitin tak teraminasi dan metode ikatan kovalen dengan kitin teraminasi ditunjukkan oleh Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Grafik pengaruh jenis metode yang digunakan terhadap enzyme loading

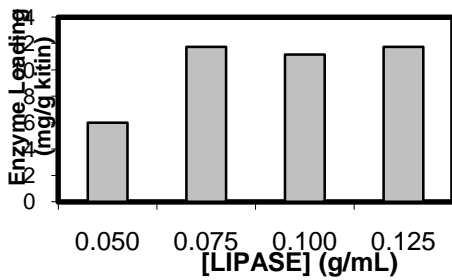


Gambar 3. Grafik pengaruh jenis metode yang digunakan terhadap derajat immobilisasi

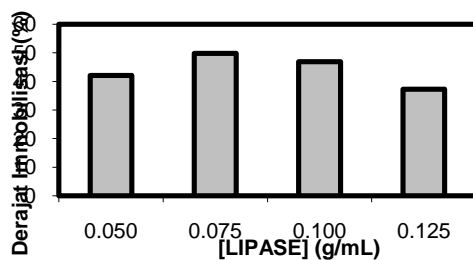
Berdasarkan Gambar 2 dan 3, metode ikatan kovalen dengan kitin teraminasi menghasilkan *enzyme loading* dan derajat immobilisasi yang paling tinggi. Pada metode ikatan kovalen, sifat ikatan antara lipase dan matriks kitin cenderung stabil sehingga lipase tidak dapat lepas ke dalam larutan ketika digunakan sebagai biokatalis (Brena dan Batista-Viera, 2006). Sedangkan untuk metode adsorpsi, lipase cenderung mudah lepas dari *support*, karena interaksi yang sangat lemah antara enzim dan *support* yang dapat dirusak oleh gaya-gaya lingkungan seperti kekuatan ionik yang sangat tinggi, pH dan lain-lain (Cao, 2005).

Pengaruh konsentrasi lipase terhadap enzyme loading dan derajat immobilisasi

Parameter *enzyme loading* dan derajat immobilisasi digunakan dalam pengamatan pengaruh konsentrasi lipase mula-mula terhadap banyaknya enzim yang terimmobilisasi pada *support*. Variasi konsentrasi lipase yang digunakan adalah 0,050; 0,075; 0,100 dan 0,125 g/mL.



Gambar 4. Grafik pengaruh konsentrasi lipase terhadap *enzyme loading*



Gambar 5. Grafik pengaruh konsentrasi lipase terhadap derajat immobilisasi

Berdasarkan Gambar 4, konsentrasi lipase 0,075 dan 0,125 g/mL menghasilkan *enzyme loading* yang sama, yaitu 11,75 mg/g kitin. Sedangkan pada konsentrasi 0,100 g/mL, *enzyme loading* menurun tetapi tidak signifikan.. Pada Gambar 5, derajat immobilisasi tertinggi diperoleh pada konsentrasi lipase 0,075 g/mL, yaitu sebesar 49,82%. Hal tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi lipase optimum adalah 0,075 g/mL dan pada kondisi itu kemampuan kitin untuk mengikat lipase berada dalam keadaan maksimum.

Pengaruh Perbandingan Mol Minyak : Metanol terhadap Konversi Triolein

Reaksi transesterifikasi berlangsung secara *reversible*. Umumnya menggunakan alkohol dalam jumlah berlebih supaya kesetimbangan bergeser ke arah sisi metil ester dan mendapatkan produk dengan rendemen tinggi (Fessenden, 1986). Adanya metanol berlebih juga dapat bereaksi dengan asam-asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak melalui reaksi esterifikasi.

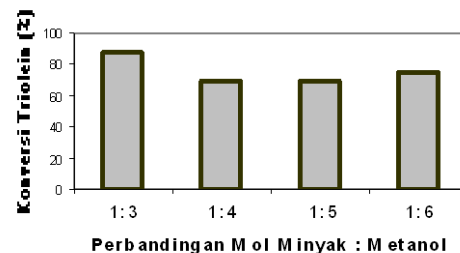
Berdasarkan Gambar 6 perbandingan mol minyak : metanol yang paling optimum adalah 1:3, menghasilkan konversi triolein sebesar 87,5%. Sedangkan untuk jumlah mol metanol yang lebih tinggi menghasilkan persen konversi triolein di bawah 87,5%. Hal tersebut menunjukkan bahwa metanol dalam jumlah

banyak akan menyebabkan larutan menjadi jenuh sehingga dapat menghambat aktifitas enzim. Suatu alkohol rantai pendek terutama metanol, memiliki kelarutan yang sangat rendah di dalam minyak. Akibatnya, pada sistem akan terbentuk fasa liquid baru yang akan menyebabkan inaktivasi enzim (Royon *et al.*, 2006).

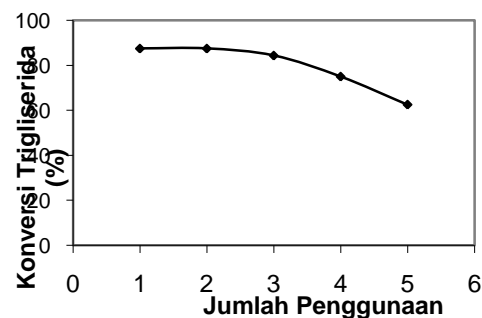
Uji stabilitas

Keuntungan katalis enzim amobil dibandingkan dengan katalis lain adalah kemampuannya yang dapat digunakan secara berulang. Sehingga tahap ini merupakan tahap yang paling penting dalam menentukan efektifitas suatu enzim amobil. Pada penelitian ini, pengamatan dilakukan dengan membandingkan konversi trigliserida yang

Gambar 6. Grafik pengaruh perbandingan mol minyak : metanol terhadap konversi triolein



dihasilkan tiap penggunaan dengan perbandingan mol minyak : metanol yang optimum, yaitu 1:3.



Gambar 7. Grafik pengaruh jumlah penggunaan lipase amobil terhadap konversi trigliserida

Pada Gambar 7, terlihat bahwa konversi trigliserida produksi pertama hingga ketiga tidak mengalami penurunan yang signifikan dibandingkan dengan produksi keempat dan kelima. Menurunnya konversi trigliserida disebabkan oleh lipase amobil yang dapat dideaktivasi oleh alkohol rantai pendek, yaitu metanol atau etanol (Chen dan Wu, 2003). Ketika metanol teradsorpsi oleh lipase amobil, jalan masuk trigliserida menjadi terhalangi dan mengakibatkan reaksi berhenti. Pengaruh

deaktivasi tersebut dapat diamati pada perubahan warna partikel lipase amobil dari warna emas transparan berubah menjadi buram dan kelabu, lengket serta mengembang.

Menurut Brady *et al.* (1990), sisi aktif lipase tersembunyi di balik suatu tutup yaitu rantai polipeptida yang disebut dengan *lid* enzim. *Lid* ini bersifat fleksibel dan pada waktu membuka menyebabkan substrat dapat mencapai sisi aktif enzim. *Lid* mengandung residu triptofan (Trp) yang bersifat nonpolar. Pada saat inaktif, sisi aktif lipase masih dalam keadaan tertutup karena *lid* berinteraksi dengan residu hidrofobik di sekitar inti katalitik. Keadaan lingkungan hidrofobik di sekitar enzim akan membuka bagi *lid*, karena adanya interaksi yang lebih kuat antara area nonpolar pada *lid* dengan lingkungan hidrofobik tersebut.

Hal tersebut menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah metanol yang ditambahkan, maka lingkungan sekitar lipase menjadi semakin jenuh oleh metanol yang merupakan senyawa polar. Kondisi tersebut menyebabkan *lid* cenderung menutup sehingga enzim tidak dapat berasosiasi dengan substrat membentuk kompleks enzim-substrat.

5. Kesimpulan

Immobilisasi lipase *Pseudomonas cepacia* dengan metode ikatan kovalen merupakan metode yang paling efektif dalam penelitian ini. *Support* yang digunakan adalah kitin yang sebelumnya diaminasi dengan menggunakan larutan heksametilendiamina (HEMDA) 2% untuk memberikan gugus amina primer. Gugus amina primer ini dapat bereaksi sempurna dengan glutaraldehid sebagai agen *crosslink*. Hal tersebut dibuktikan oleh nilai *enzyme loading* pada kitin teraminasi lebih tinggi, yaitu 60,00 mg/g kitin dibandingkan dengan kitin tak teraminasi yaitu 18,33 mg/g kitin. Konsentrasi lipase mula-mula yang optimum adalah 0,075 g/mL pada kondisi pH 7,00.

Penggunaan lipase amobil ini diaplikasikan untuk produksi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi antara metanol dengan trigliserida dari minyak sawit. Konversi trigliserida paling tinggi yaitu 87,5% dihasilkan oleh reaksi dengan perbandingan minyak : metanol 1:3. Kestabilan lipase amobil diuji dengan mereaksikannya kembali pada substrat yang baru. Setelah lima kali penggunaan, konversi trigliserida yang dihasilkan 62,5%.

Daftar Simbol

Xo =Absorbansi larutan lipase mula-mula
XA =Absorbansi filtrat A (hasil penyaringan)

XB =Absorbansi filtrat B (pembilasan pertama)
XC = Absorbansi filtrat C (pembilasan kedua)
m = Gradien yang didapatkan dari kurva standar protein
V = Volume larutan lipase (mL)
Mkitin = Massa kitin (gram)
DI = Derajat immobilisasi (%)
EL = *Enzyme Loading* (mg/g kitin)

Daftar Pustaka

- [1] Aehle, W., (2004), "*Enzymes in Industry, Production and Application*", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [2] Brady, L., Brzozowski, A.M., Derewenda, Z.S., Dodson, E., Dodson, G., Tolley, S., Turkenburg, J.P., Christiansen, L., Huges-Jensen, B., Norskov, L., Thim, L. dan Menge, U, (1990), "A Serine Protease Triad Forms the Catalytic Center of a Triacylglycerol Lipase", *Nature*, 343, hal. 767-770.
- [3] Brena, B.M. dan Batista-Viera F., (2006), "Immobilization of Enzymes". *Immobilization of Enzymes and Cells*, hal 15-26.
- [4] Cao, L., (2005), "*Carrier-Bound Immobilization Enzymes*", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [5] Chen, J.W. dan Wu W.T., (2003), "Regeneration of Immobilized *Candida Antarctica* Lipase for Transesterification". *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95(5), hal. 466-469.
- [6] Fessenden, R.J. dan Fessenden J.S., (1986), "*Kimia Organik, jilid 2*", edisi 3, Erlangga, Jakarta.
- [7] Fukuda, H., Kondo A. dan Noda, H., (2001), "Review, Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), hal. 405-416.
- [8] Gomes, F.M., Pereira, E.B. dan de Castro, H.F., (2004), "Immobilization of Lipase on Chitin and Its Use in Nonconventional Biocatalysis", *Biomacromolecules*, 5, hal 17-23.
- [9] Ma, F. dan Hanna, M.A., (1990), "Biodiesel Production: a Review", *Bioreour, Technol*, 70, hal. 1-15.
- [10] Royon, D., Daz, M., Ellenrieder, G. dan Locatelli, S., (2006), "Enzymatic Production of Biodiesel from Cotton Seed Oil Using *t*-Butanol as a Solvent", *Bioresource Technology*, 98, hal. 648-653.

- [11] Wright, H.J., Segur J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E. dan DuOuis, R.N., (1944), “A Report on Ester Interchange”, *Oil Soap*, 21, hal. 145-148.

IMMOBILISASI LIPASE PADA MEMBRAN : PENGARUH WAKTU ADSORPSI TERHADAP *ENZYME LOADING*

Achmadin Luthfi, Siswa Setyahadi dan Viola Mediariska
Pusat Teknologi Bioindustri – BPPT, Gedung 610 Puspiptek, Serpong, Indonesia
e-mail : achmadin@webmail.bppt.go.id

Misri Gozan dan Mohammad Nasikin
Departemen Teknik Kimia – Universitas Indonesia, Depok, Indonesia

Abstrak

Penelitian ini mempelajari tentang pengaruh waktu adsorpsi terhadap nilai enzyme loading lipase pada membran. Lipase (AK, Amano) dari mikroba Pseudomonas fluorescens diamobilkan pada dua jenis membran (MCE dan PES). Prosedur immobilisasi meliputi persiapan, optimasi proses berdasarkan waktu adsorpsi, konsentrasi lipase dan jenis membran. Kemudian, kemampuan lipase amobil dalam mengkatalisis reaksi transesterifikasi juga dipelajari. Waktu adsorpsi selama 18 jam dengan konsentrasi lipase 50 g/L menunjukkan lipase teradsorpsi pada membran lebih efisien. Reaksi transesterifikasi yang dikatalisis lipase amobil pada membran meningkat dua kali dibandingkan dengan reaksi yang dikatalisis lipase bebas (free lipase).

Kata kunci : immobilisasi, lipase, membran, adsorpsi

Abstract

The objective of this study to develop a suitable method for immobilizing lipase on the membrane by physical adsorption and filtration, aiming at its application in transesterification and synthetic reaction. Two types of membrane (MCE and PES) were used for immobilizing lipase (AK, Amano) from a microbial source Pseudomonas fluorescens. The immobilization procedures, such as pretreatment of membrane, adsorption time and filtration methods were all optimized. Furthermore, the ability of lipase-immobilized-membrane (LIM) for methyl ester synthesis were also evaluated. Adsorption time was 18 hours with 50 g/L concentration of lipase, it showed immobilization of lipase on membrane more efficient. Transesterification reaction catalyzed by lipase immobilized on membrane increase two times than catalyzed by free lipase.

Keywords : immobilization, lipase, membrane, adsorption

1. Pendahuluan

Enzim adalah katalis yang memiliki keunggulan sifat (aktivitas tinggi, selektif dan spesifik) dapat membantu proses-proses kimia kompleks pada kondisi percobaan yang lunak dan lebih ramah lingkungan (Mateo, 2007). Penggunaannya pada produksi skala besar merupakan suatu aplikasi penting. Salah satu jenis enzim adalah lipase. Lipase merupakan biokatalisator yang mampu mengkatalisis berbagai macam reaksi, seperti hidrolisis, esterifikasi, alkoholisis, acidolisis dan aminolisis (Pandey, 1999). Sampai saat ini, industri-industri

yang menggunakan enzim lipase sudah mulai beragam, baik industri pangan maupun non pangan. Penggunaan enzim lipase pada industri sampai saat ini digunakan pada industri detergen dalam reaksi hidrolisis lemak, hidrolisis lemak susu pada industri olahan susu, penguat rasa dan aroma pada roti, penguat aroma pada minuman ringan, industri lemak dan minyak, industri kimia, industri obat-obatan, industri kosmetik, industri kertas, industri bahan pembersih dan industri kulit (Sharma, 2001). Selain itu lipase juga dapat digunakan untuk pengolahan limbah berlemak, sintesis pestisida dan insektisida,

sintesis antibiotik serta digunakan pada industri parfum (Pandey, 1999).

Immobilisasi enzim memiliki berbagai keuntungan, baik dari segi ekonomi maupun dalam hal proses. Immobilisasi dapat membantu menyelesaikan beberapa masalah penanganan enzim sebagai biokatalis dalam industri yaitu lebih stabil, dapat digunakan kembali setelah reaksi selesai, produk tidak bercampur atau terkontaminasi dengan enzim dan pemurnian produk menjadi lebih mudah (Kim, 1995) sehingga biaya produksi dapat ditekan.

Teknik immobilisasi enzim dapat dilakukan dengan berbagai macam cara dan dengan menggunakan berbagai macam *carrier* atau *support*, salah satunya adalah dengan immobilisasi enzim tersebut pada membran. Biokatalisator dapat bersifat lebih tahan lama atau tidak mudah rusak bila diamobilkan pada sebuah membran, dimana biokatalis tersebut dipisahkan di dalam pori-pori membran. Biokatalisator dapat diamobilkan di dalam maupun di permukaan membran (Giorno, 2000). Enzim amobil pada membran tersebut nantinya dapat dikembangkan menjadi reaktor membran biokatalis. Kelebihan teknik ini dibandingkan dengan teknik immobilisasi yang lainnya adalah terpisahnya produk yang dihasilkan dari reaktan, pereaksi maupun biokatalisator yang digunakan, sehingga pemurnian produk tidak terlalu sulit dan tidak membutuhkan energi serta biaya yang tinggi. Diharapkan dengan dikembangkannya metode ini pada industri-industri yang menggunakan biokatalisator enzim lipase, akan dapat menekan biaya penanganan bahan dan biaya produksi.

Membran memiliki pori yang tersebar di seluruh permukaan. Pori pada membran merupakan saluran-saluran kecil yang memiliki ukuran tertentu dengan satuan mikrometer; nanometer atau lebih kecil lagi. Jika pada dinding pori membran terdapat katalis, maka campuran substrat cair dengan reaktan yang mengalir akan mengalami kontak dengan katalis tersebut dan terjadilah reaksi. Reaksi yang terjadi menghasilkan produk yang keluar pada ujung saluran. Saluran-saluran kecil tersebut merupakan reaktor berukuran mikro atau disebut juga mikroreaktor. Proses immobilisasi enzim pada membran merupakan proses pelapisan dinding pori dengan katalis, sehingga dapat berfungsi sebagai mikroreaktor (Rios, 2004; Honda, 2006).

Immobilisasi lipase dengan metode adsorpsi sudah pernah dilakukan peneliti terdahulu (Hilal, 2006; Minovska, 2005; Sato, 1999). Adsorpsi merupakan metode yang banyak dipakai untuk immobilisasi karena prosesnya paling mudah dan paling ekonomis dibandingkan

dengan metode lain. Diperkirakan proses adsorpsi berkaitan dengan lama kontak atau waktu karena selama proses pemisahan protein atau pemurnian protein yang menggunakan metode ultrafiltrasi, terjadi interaksi antara protein-protein dengan membran, yaitu adsorpsi protein pada membran dan penumpukan protein pada dinding pori membran yang membentuk ikatan irreversibel (Bowen, 1995). Semakin lama interaksi terjadi, protein-protein tersebut dapat terakumulasi membentuk lapisan yang menyumbat pori dan menutupi permukaan membran, disebut juga dengan istilah "cake" (Belfort, 1994). Terbentuknya *cake* dianggap sebagai suatu masalah pada proses pemisahan protein karena dapat mengakibatkan terjadinya *fouling membran* (Belfort, 1994), sehingga memperlambat laju alir keluaran atau menurunkan fluks permeate (Bowen, 1991; Song, 1998). Lain halnya pada proses immobilisasi enzim, adsorpsi enzim sebagai protein pada membran justru sangat diharapkan dan dianggap penting, namun sayangnya riset tentang pengaruh waktu adsorpsi pada proses immobilisasi lipase belum pernah dilakukan. Penelitian ini memanfaatkan fenomena tersebut. Kami melakukan variasi waktu adsorpsi untuk mengetahui bagaimana pengaruh waktu adsorpsi terhadap jumlah lipase amobil (*enzyme loading*).

2. Teori Dasar

Protein enzim teradsorpsi (*enzyme loading*)

Protein enzim teradsorpsi diukur kadarnya untuk mengetahui banyaknya lipase teradsorpsi pada membran, disebut juga dengan istilah *enzyme loading*. *Enzyme loading* dihitung dari massa protein enzim teradsorpsi/massa support untuk immobilisasi pada padatan atau butiran (Minovska, 2005) dan massa protein enzim teradsorpsi/luas area membran untuk immobilisasi pada membran (Hilal, 2006). Adapun rumusnya dapat dilihat sebagai berikut :

$$P = (c_o V_o - c_f V_f) / W_g \quad (1)$$

atau

$$P = (c_o V_o - c_f V_f) / A_m \quad (2)$$

karena pada penelitian ini dilakukan pembilasan membran setelah immobilisasi, maka perhitungannya menjadi :

$$P = (c_o V_o - c_f V_f - c_{w1} V_{w1} - c_{w2} V_{w2}) / A_m \quad (3)$$

dimana konsentrasi protein larutan lipase sebelum (c_o) dan setelah immobilisasi (c_f) serta pada kedua bilasannya (c_{w1} , c_{w2}) dalam g/L, lalu

volume larutan V_o ; V_f ; V_{w1} dan V_{w2} dalam L. A_m adalah luas area membran efektif dalam m^2 .

Produktivitas lipase

Lipase amobil dapat diukur produktivitasnya dengan perhitungan :

$$\text{Produktivitas enzim amobil (mol/(jam.kg}_{lipase})) = \frac{(C_p \times F)}{\text{Jumlah enzim terimmobilisasi}} \quad (4)$$

dimana C_p adalah konsentrasi produk (methyl oleate), dan F adalah laju alir produk. Produktivitas lipase dinyatakan dalam mol/(jam.kg_{lipase}) (Goto, 2006).

Perhitungan konversi trigliserida

Keberhasilan reaksi transesterifikasi dapat diketahui dari jumlah trigliserida yang terkonversi. Konversi triolein dapat dihitung dengan rumus :

$$\% \text{ Konversi} = \frac{C_{tr} - C_{tp}}{C_{tr}} \times 100 \% \quad (5)$$

dimana C_{tr} adalah konsentrasi triolein pada *retentate* (substrat trigliserida awal) dan C_{tp} adalah konsentrasi triolein pada *permeate* (produk) (Giorno, 2001). Konversi triolein adalah banyaknya triolein yang terkonversi menjadi produk, dinyatakan dalam %.

Perhitungan fluks membran dan waktu tinggal (*space velocity*)

Fluks membran dapat dihitung dengan rumus :

$$J = \frac{F}{A_m} \quad (6)$$

dimana F (*flow rate*) adalah laju alir produk, dinyatakan dalam L/jam dan A_m adalah luas area efektif membran. J (fluks) dinyatakan dalam L/jam.m².

Space Velocity (SV) dihitung dengan rumus :

$$SV (h^{-1}) = \frac{F}{V_m} \quad (7)$$

dimana F adalah laju alir produk dalam L/jam atau mL/menit dan V_m adalah volume membran. SV dinyatakan dalam satuan waktu⁻¹.

3. Metode Penelitian

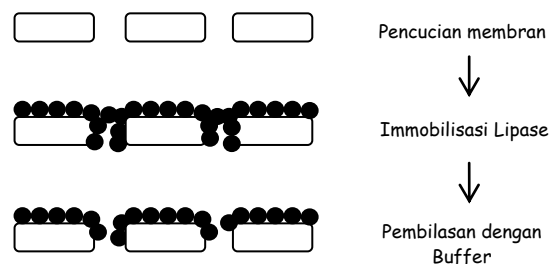
Pada penelitian ini proses immobilisasi enzim lipase dari *Pseudomonas fluorescens* (AK, Amano) dilakukan dengan metode adsorpsi-filtrasi, dimana immobilisasi dilakukan pada dua jenis membran tipe *flat* berbahan *mixed cellulose ester* dan *polyethersulfone* (Millipore). Immobilisasi dilakukan dengan mengamati pengaruh waktu inkubasi, konsentrasi lipase dan jenis membran. Pada penelitian ini dilakukan juga *Scanning Electron Microscopy* (SEM) pada membran untuk mengetahui keberadaan enzim lipase pada membran. Lipase amobil tersebut juga diuji kemampuannya dalam mengkatalisis reaksi pembentukan *methyl ester* atau biodiesel.

a. Persiapan immobilisasi

Sebelum immobilisasi, larutan lipase dibuat terlebih dahulu dengan melarutkan lipase dalam larutan Buffer phosphate steril, lalu distirrer perlahan (100 rpm; 2 jam) dan disentrifuge (3000 rpm; 10 menit) untuk memisahkan substansi tak larut. Membran dicuci terlebih dahulu dengan RO water untuk menghilangkan bahan pengawetnya, lalu dikeringkan dengan cara diinkubasi pada suhu rendah minimal selama 24 jam.

b. Immobilisasi lipase

Immobilisasi dilakukan dengan menuangkan 10 ml larutan lipase pada permukaan membran yang telah dipasang pada alat *Stirred Ultrafiltration Cell*. Immobilisasi dilakukan dengan cara menginkubasi larutan lipase tersebut pada suhu dingin (lemari pendingin 2-8 °C) lalu lipase tersebut diultrafiltrasi dengan penambahan tekanan rendah (4 Psi). Setelah immobilisasi, dilakukan 2 kali pembilasan membran dengan 10 ml larutan Buffer Phospat untuk memastikan lipase amobil pada membran. Lipase amobil dihitung berdasarkan selisih kadar protein enzim sebelum dan sesudah proses. Kadar lipase dianalisa dengan pengukuran kadar protein menggunakan metode Lowry.



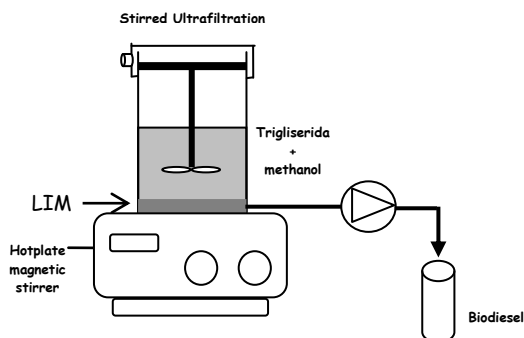
Gambar 1. Tahapan Immobilisasi

c. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) dilakukan pada membran setelah proses immobilisasi untuk mengetahui keberadaan enzim lipase pada membran.

d. Sintesis biodiesel

Reaksi dilangsungkan pada suhu 35°C dengan kecepatan pengadukan 250 rpm. Lipase amobil pada membran dipasang pada reaktor *Stirred Ultrafiltration Cells*, kemudian substrat berupa triolein dimasukkan. Reaksi dimulai dengan penambahan methanol sebanyak 3 ml.



Gambar 2. Skema Reaktor Membran Biokatalis

4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Immobilisasi dengan Metode Adsorpsi-filtrasi

Metode adsorpsi merupakan metode yang paling mudah dilakukan dan paling ekonomis dibandingkan dengan metode immobilisasi yang lain. Penggunaan enzim lipase amobil secara adsorpsi menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan lipase yang diamobilkan dengan penambahan zat kimia atau secara kimia, misalnya immobilisasi dengan metode kovalen (Foresti, 2007; Sato, 1999). Menurut Giorno dan Drioli, enzim dapat diperangkapkan dalam pori membran dengan cara filtrasi (Giorno, 2000), hal itu pula yang dilakukan Hilal (Hilal, 2006). Dengan kata lain, metode ini disebut juga dengan adsorpsi-filtrasi. Immobilisasi enzim lipase pada membran dengan menggunakan metode ini diharapkan molekul enzim lipase tidak hanya menempel pada bagian permukaan membran, akan tetapi molekul enzim lipase juga menempel pada dinding pori membran sesuai dengan definisi mikroreaktor.

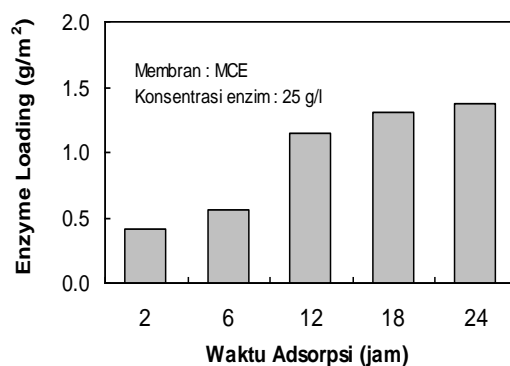
Keuntungan lain immobilisasi lipase pada membran menggunakan metode adsorpsi-filtrasi adalah proses pencucian membran dapat dilakukan dengan lebih mudah pada saat enzim

yang amobil ingin dihilangkan, sehingga membran dapat digunakan kembali. Hal tersebut didukung oleh sifat interaksi yang terjadi pada immobilisasi dengan metode ini, dimana interaksi yang terjadi merupakan interaksi lemah seperti ikatan hidrogen (Sato, 1999) dan gaya *Van der Waals* (Ruthven, 1984). Ikatan hidrogen merupakan ikatan yang mudah putus. Immobilisasi dengan menggunakan metode adsorpsi-filtrasi ini meskipun mudah dilakukan namun tetap membutuhkan optimasi kondisi selama immobilisasi berlangsung. Faktor yang diperhatikan adalah lama waktu inkubasi selama immobilisasi, variasi konsentrasi lipase dan jenis material membran.

a. Variasi waktu inkubasi

Immobilisasi lipase pada membran dengan metode adsorpsi-filtrasi sudah dilakukan oleh Hilal dkk, tanpa inkubasi (waktu adsorpsi (Hilal, 2006). Pada penelitian ini kami melakukan modifikasi dengan memperhatikan waktu adsorpsi sebagai salah satu faktor yang berpengaruh terhadap hasil immobilisasi. Immobilisasi lipase secara adsorpsi-filtrasi dengan variasi waktu adsorpsi dilakukan untuk konsentrasi lipase 25 g/L pada membran *mixed cellulose ester*. Variasi waktu adsorpsi yang dilakukan yaitu 2; 6; 12; 18 dan 24 jam.

Semakin lama waktu adsorpsi akan semakin banyak jumlah lipase amobil sampai waktu tertentu, hingga menuju nilai yang stabil. Gambar 3 menunjukkan bahwa waktu adsorpsi selama 18 jam hampir sama dengan 24 jam, hal ini berarti menuju nilai kestabilan atau jumlah maksimum lipase yang dapat teradsorpsi pada membran dicapai selama 18 – 24 jam.



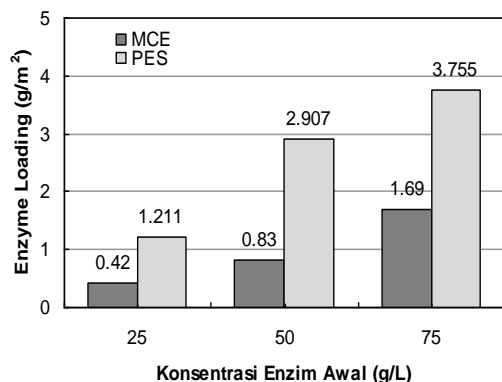
Gambar 3. Grafik pengaruh waktu adsorpsi terhadap jumlah lipase amobil (enzyme loading)

b. Pengaruh konsentrasi lipase dan jenis membran

Lipase diamobilkan dengan variasi konsentrasi, dimana larutan lipase dibuat dengan konsentrasi 25 g/L; 50 g/L dan 75 g/L. Masing-

masing lipase dengan konsentrasi yang berbeda diamobilkan pada dua jenis membran, yaitu *mixed cellulose ester* dan *polyethersulfone*. Tujuan dari perlakuan ini adalah untuk mengetahui adakah pengaruh konsentrasi larutan lipase awal terhadap jumlah lipase yang teradsorpsi pada membran dan untuk mengetahui pengaruh jenis material membran yang berbeda.

Nilai *enzyme loading* meningkat secara berkala, seperti terlihat pada Gambar 4. Jumlah lipase yang amobil atau nilai *enzyme loading* semakin meningkat dengan semakin besarnya konsentrasi larutan lipase awal. Jenis membran juga berpengaruh terhadap nilai *enzyme loading*, dimana jumlah protein lipase amobil pada membran *polyethersulfone* lebih tinggi dibandingkan dengan jumlah protein lipase amobil pada membran *mixed cellulose ester*. Didapat nilai *enzyme loading* yang tinggi pada membran *polyethersulfone* dengan konsentrasi 75 g/L, yaitu sebesar 3,755 g/m².



Gambar 4. Grafik perbandingan konsentrasi larutan lipase dengan jumlah lipase amobil (*enzyme loading*) pada dua jenis membran

Membran *mixed cellulose ester* memiliki ketebalan yang berbeda dengan membran *polyethersulfone*. Membran *mixed cellulose ester* memiliki struktur pori yang simetris, terlihat lebih tipis dibandingkan dengan membran *polyethersulfone* yang terlihat lebih tebal dan agak kaku. Membran *polyethersulfone* memiliki struktur pori yang asimetris, terdiri dari lapisan permukaan atas (*active layer*) dan lapisan pendukung (*support layer*). Hal ini diperkirakan yang membuat jumlah lipase amobil pada membran *polyethersulfone* lebih banyak dibandingkan dengan jumlah lipase amobil pada membran *mixed cellulose ester*.

Pada penelitian Hilal dkk (2006) yang menggunakan membran *polyethersulfone* berdiameter pori 30 kDa didapat kisaran *enzyme loading* sebesar 0,034–0,68 g/m² (Hilal, 2006), sedangkan pada penelitian ini kisaran *enzyme*

loading yang dihasilkan lebih besar, padahal membran yang digunakan memiliki diameter pori lebih besar yaitu 0,22 µm (*mixed cellulose ester*) dan 300 kDa (*polyethersulfone*). Hal tersebut dapat terjadi karena pada penelitian ini digunakan jenis lipase yang berbeda dan dilakukan sedikit modifikasi tahapan immobilisasi dari tahapan yang dilakukan Hilal dkk (Hilal, 2006). Pada penelitian ini dilakukan proses pengeringan membran setelah dicuci (sebelum immobilisasi) dan setelah immobilisasi (sebelum pembilasan dengan buffer) dengan cara diinkubasi pada suhu rendah minimal selama 24 jam. Selain itu pada membran *polyethersulfone*, immobilisasi juga dilakukan pada lapisan pendukung membran (*support layer*), dimana pada proses immobilisasi, membran dipasang terbalik. Tabel 1 menunjukkan perbandingan *enzyme loading* berdasarkan perbedaan material membran yang sudah pernah dilakukan oleh beberapa peneliti. Kisaran *enzyme loading* yang diperoleh dalam penelitian ini bernilai cukup besar bila dibandingkan dengan penelitian sebelumnya.

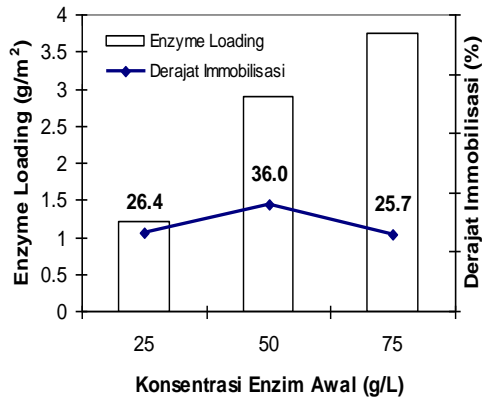
Tabel 1. Perbandingan nilai *enzyme loading* berdasarkan perbedaan material membran dari beberapa penelitian

Material Membran	Enzyme Loading g/m ²	Referensi
PTFE	0.024	Rucka (1990)
PE	0.024	Rucka (1990)
COL	0.253	Rucka (1990)
CA	0.026	Rucka (1990)
PVC	0.104	Rucka (1990)
MCE	0.420 - 2.962	Penelitian ini
PES	0.826 - 3.616	Penelitian ini
PES	0.034 - 0.680	Hilal (2006)
PP	0.0827	Deng (2004)
PP	2.4 - 3.3	Holownia (2002)

Sumber : Deng, 2004; Hilal, 2006; Holownia, 2002; Rucka, 1990

Bila ditinjau dari derajat immobilisasi, immobilisasi lipase pada membran *polyethersulfone* memiliki derajat immobilisasi yang berbeda untuk setiap konsentrasi lipase, dinyatakan dalam %. Gambar 5 menunjukkan derajat immobilisasi paling tinggi diperoleh pada immobilisasi lipase dengan konsentrasi 50 g/L yaitu sebesar 36 %. Angka tersebut bernilai besar dibandingkan dengan derajat immobilisasi lipase dengan konsentrasi 75 g/L yang hanya sebesar 25,7 % meskipun nilai *enzyme loading*nya paling tinggi. Derajat immobilisasi menunjukkan tingkat efisiensi dari proses immobilisasi.

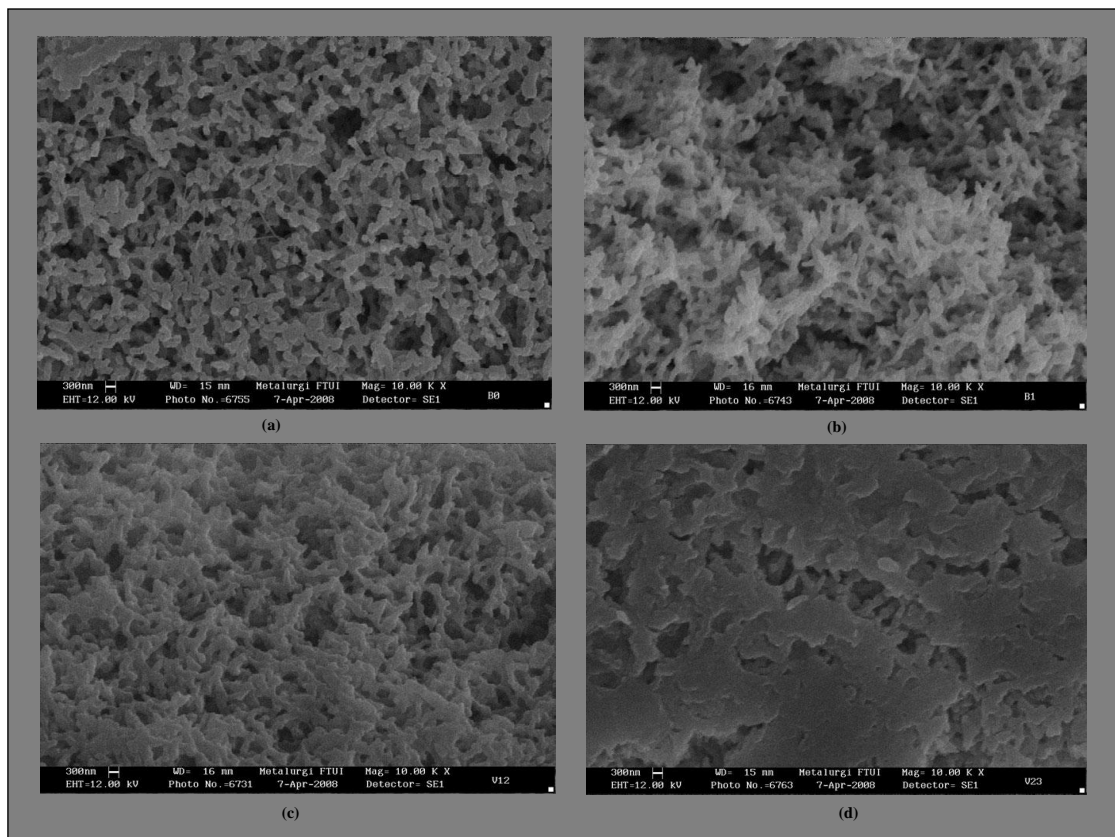
Semakin tinggi derajat immobilisasinya berarti semakin baik karena semakin efisien. Hal ini sesuai dengan salah satu tujuan immobilisasi yaitu untuk menghemat penggunaan enzim.



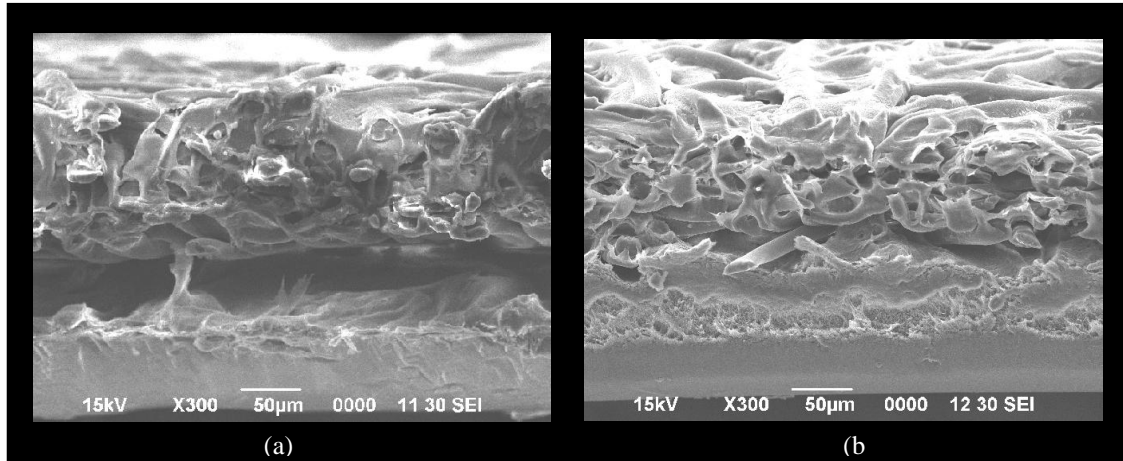
Gambar 5. Grafik perbandingan derajat immobilisasi berdasarkan konsentrasi enzim

4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) dilakukan pada membran setelah proses immobilisasi untuk mengetahui keberadaan enzim lipase pada membran. Berikut Gambar 6 dan Gambar 7 menunjukkan hasil foto SEM membran dengan perbandingan yang cukup terlihat antara membran yang kosong dan membran yang telah digunakan dalam proses immobilisasi. Gambar 6.(a) dan Gambar 7.(a) merupakan membran kosong sebelum diambil lipase. Pada Gambar 6.(b); 6 (c); 6 (d) dan 7 (b) terlihat enzim lipase yang menempel pada membran, sehingga memenuhi permukaan membran. Adapun Gambar 6 memperlihatkan perbedaan banyaknya lipase amobil pada membran berdasarkan lama waktu adsorpsi. Semakin lama waktu adsorpsi, semakin banyak lipase yang amobil.



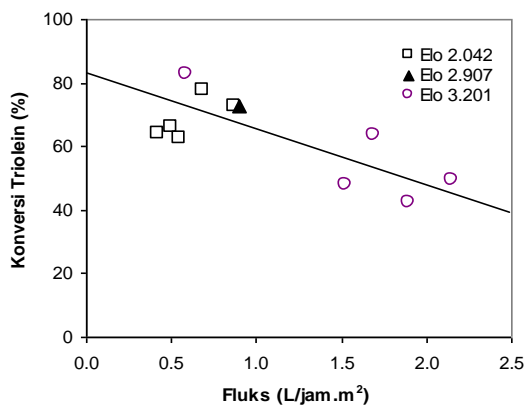
Gambar 6. Foto SEM membran *mixed cellulose ester*, (a) membran kosong (perbesaran 10000 kali); (b) LIM adsorpsi 2 jam (perbesaran 10000 kali); (c) LIM adsorpsi 12 jam (perbesaran 10000 kali); LIM adsorpsi 24 jam (perbesaran 10000 kali)



Gambar 7. Foto SEM membran *polyethersulphone*, (a) membran kosong (perbesaran 300 kali); (b) LIM (perbesaran 300 kali)

4.3 Sintesis *Methyl Ester* (Biodiesel)

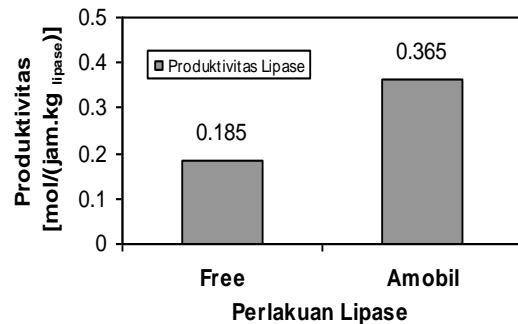
Lipase amobil diuji kemampuannya dalam mengkatalisis reaksi pembentukan *methyl ester* (biodiesel) secara transesterifikasi. Reaksi dilangsungkan pada suhu 35°C dengan kecepatan pengadukan 250 rpm. Lipase amobil pada membran dipasang pada reaktor *Stirred Ultrafiltration Cells*, kemudian substrat berupa triolein dimasukkan. Reaksi dimulai dengan penambahan methanol sebanyak 3 mol. Reaksi diamati dari pengaruh nilai fluks, jika fluks meningkat berarti waktu alirnya semakin cepat, maka konversi trigliserida menjadi kecil atau menurun (Gambar 9).



Gambar 8. Grafik konversi triolein berdasarkan fluks pada enzyme loading yang berbeda

Sintesis *methyl ester* (biodiesel) dari triolein dilakukan juga dengan menggunakan katalis lipase bebas atau lipase yang tidak diamobilkan (*free lipase*) sebagai pembanding. Gambar 10 menunjukkan bahwa lipase yang diamobilkan pada membran memiliki aktivitas

lebih besar dibandingkan dengan lipase bebas (*free lipase*). Reaksi transesterifikasi yang dikatalisis lipase amobil meningkat dua kali dibandingkan dengan reaksi yang menggunakan lipase tidak diamobilkan.



Gambar 9. Grafik perbandingan aktivitas lipase bebas dan lipase amobil

5. Kesimpulan

Waktu inkubasi selama 18 – 24 jam dengan konsentrasi lipase 75 g/L memungkinkan lipase teradsorpsi lebih banyak pada membran. Jenis membran juga mempengaruhi hasil immobilisasi, dimana membran *polyethersulfone* menunjukkan nilai *enzyme loading* yang lebih tinggi daripada *mixed cellulose ester*. Bila dilihat dari nilai derajat immobilisasi, lipase yang diamobilkan dengan konsentrasi 50 g/L memiliki tingkat efisiensi yang lebih baik. Lipase amobil pada membran, menunjukkan kemampuan dalam mengkatalisis reaksi transesterifikasi pembentukan biodiesel, bahkan aktivitasnya dua kali lebih tinggi dibandingkan dengan lipase bebas.

Daftar Pustaka

- [1] Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L., (1994), "The Behavior of Suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration", *Journal of Membrane Science*, 96, hal. 1-58.
- [2] Bowen, W.R., Gan, Quan., (1991), "Properties of Microfiltration Membranes : Adsorption of Bovine Serum Albumin at Polyvinylidene Fluoride Membranes", *Journal of Colloidal and Interface Science*, 144, hal. 254-262.
- [3] Bowen, W.R., Calvo, J.I., Hernández, A., (1995), "Steps of Membrane Blocking in Flux Decline during Protein Microfiltration", *Journal of Membrane Science*, 101, hal. 153-165.
- [4] Deng, H.T., Xu, Z.K., Liu, Z.M., Wu, J., Ye, P., (2004), "Adsorption Immobilization of Candida Rugosa Lipases on Polypropylene Hollow Fiber Microfiltration Membranes Modified by Hydrophobic Polypeptides", *Enzyme and Microbial Technology*, 35, hal. 437-443.
- [5] Foresti, M.L., Ferreira, M.L., (2007), "Chitosan-Immobilized Lipases for the Catalysis of Fatty Acid Esterifications", *Enzyme and Microbial Technology*, 40, hal. 769-777.
- [6] Giorno, L., Drioli, E., (2000), "Biocatalytic Membrane Reactors : Applications and Perspectives", *Tibtech*, 18, hal. 339-349.
- [7] Giorno, L., Drioli, E., Carvoli, G., Cassano, A., Donato, L., (2001), " Study of an Enzyme Membrane Reactor with Immobilized Fumarase for Production of L-Malic Acid", *Biotechnology and Bioengineering*, 72, hal. 77-84.
- [8] Goto, Muneharu., Kawakita, H., Uezu, K., Tsuneda, S., Saito, K., Goto, M., Tamada, M., Sugo, T., (2006), "Esterification of Lauric Acid Using Lipase Immobilized in The Micropores of a Hollow-Fiber Membrane", *JAOCS*, 83, hal. 1-5.
- [9] Hilal, N., Kochkodan, V., Nigmatullin, R., Goncharuk, V., Al-Khatib, L., (2006), "Lipase-Immobilized Biocatalytic Membranes for Enzymatic Esterification : Comparison of Various Approaches to Membrane Preparation", *Journal of Membrane Science*, 268, hal. 198-207.
- [10] Holownia, A.T., Noworyta, A., (2002), "Catalytic Membrane Preparation for Enzymatic Hydrolysis Reactions Carried Out in The Membrane Phase Contactor", *Desalination*, 144, hal. 427-432.
- [11] Honda, T., Miyazaki, M., Nakamura, H., Maeda, H., (2006), "Facile Preparation of an Enzyme-Immobilized Microreactor using a Cross-Linking Enzyme Membrane on a Microchannel Surface", *Adv. Synth. Catal.*, 348, hal. 2163-2171.
- [12] Kim, S.W., (1995), "*Development of Enzyme Immobilization Technique*", Laboratory of Bioprocess Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Korea.
- [13] Mateo, C., Palomo, J.M., Lorente, G.F., Guisan, J.M., Lafuente, R.F., (2007), "Improvement of Enzyme Activity, Stability and Selectivity via Immobilization Techniques", *Enzyme and Microbial Technology*, 40, hal. 1451-1463.
- [14] Minovska, V., Winkelhausen, E., Kuzmanova, S., (2005), "Lipase Immobilized by Different Techniques on Various Support Materials Applied in Oil Hydrolysis", *JSCS*, 70, hal. 609-624.
- [15] Pandey, A., Benjamin, S., Soccol, C.R., Nigam, P., Krieger, N., Soccol, V.T., (1999), "The Realm of Microbial Lipases in Biotechnology", *Biotechnol. Appl. Biochem*, 29, hal. 119-131.
- [16] Rios, G.M., Belleville, M.P., Paolucci, D., Sanchez, J., (2004), "Progress in enzymatic membrane reactors-a review", *Journal of Membrane Science*, 242, hal. 189-196.
- [17] Rucka, M., Turkiewicz, B., Żuk, J.S., (1990), "Polymeric Membranes for Lipase Immobilization", *JAOCS*, 67, hal. 887-889.
- [18] Ruthven, D.M., (1984), "*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*", A Willey-Interscience Publication, USA, hal. 30.
- [19] Sato, S., Murakata, T., Suzuki, T., Goto, Y., (1999), "Comparative Study of Esterification Activity in Organic Medium between Adsorptively Immobilized and Covalently Immobilized Lipase", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 32, hal. 350-353.
- [20] Sharma, R., Chisti, Y., Banerjee, U.C., (2001), "Production, Purification, Characterization and Applications of Lipases", *Biotechnology Advances*, 19, hal. 627-662.
- [21] Song, L., (1998), "Flux Decline in Crossflow Microfiltration and Ultrafiltration : Mechanisms and Modeling of Membrane Fouling", *Journal of Membrane Science*, 139, hal. 183-200.

PHANEROCHAETE CHRYSOSPORIUM SEBAGAI FUNGAL TREATMENT DEGRADASI SELULOSA PADA PRODUKSI GLUKOSE DARI SAMPAH ORGANIK

S.R Juliastuti

Program Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri, I T S
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111 Telp/Fax : 031-5995273
E-mail: juliaz30@chem-eng.its.ac.id

A.S. Dwi Saptati N.H

Program Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri, I T S
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111 Telp/Fax : 031-5995273
E-mail: desrest.as@yahoo.com

Abstrak

Dengan semakin meningkatnya volume buangan sampah domestik merupakan kendala besar yang ditemui pada Pengelolaan sampah khususnya di kota-kota besar. Keterbatasan lahan untuk penimbunan dan dampak bagi kesehatan serta estetika lingkungan mendorong para peneliti untuk mengolah dan memanfaatkan sampah domestik. Sebenarnya sampah domestik yang sebagian besar berupa sampah organik berpotensi untuk dikonversi menjadi produk bernilai tinggi, yaitu sumber energi yang ramah lingkungan seperti etanol atau biogas. Kandungan karbon organik berupa selulosa, hemiselulosa dan glukosa dalam sampah organik dan sifatnya yang biodegradable merupakan salah satu pilihan bagi sampah organik untuk dapat dipakai sebagai bahan baku sumber energi alternatif yang murah. Namun, struktur selulosa yang dikelilingi hemiselulosa dan lignin mengakibatkan selulosa sulit diuraikan menjadi monosakarida sehingga perlu dilakukan treatment tambahan. Treatment yang dilakukan dalam penelitian ini adalah fungal treatment karena metode ini memberikan lebih banyak keuntungan dibandingkan metode yang lain.

Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui kinerja Phanerochaete chrysosporium terhadap treatment sampah organik, khususnya degradasi selulosa-hemiselulosa dan yield glukosa. Melalui penelitian ini diharapkan memperoleh kondisi optimal kinerja fungi berdasarkan parameter konsentrasi fungi sebesar 10% dan 20% (w/w) dan penambahan aerasi.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa penambahan 20% fungi dengan aerasi pada suhu 40°C memberikan hasil yang terbaik yaitu removal selulosa mencapai 68.77%, removal hemiselulosa 79.24% dan yield glukosa 0.352 gr glukosa/gr sampah organik kering.

Kata kunci : Phanerochaete chrysosporium, degradasi selulosa, fungal treatment, sampah organik

Abstract

Due to increasing of domestic solid waste volume, the management of domestic solid waste disposal face a large constrain specially in a big cities. The limited landfill dumping, effect of health and environment have motivated researchers to treat and use this domestic solid waste. Actually, a considerable part of domestic solid waste is organic solid waste, that potentially can be converted to be an high added value as energy source like

ethanol or biogas. Organic carbon content in domestic solid waste like cellulose, hemicellulose and glucose and its biodegradable characteristic is an important choice to use it as low cost energy source. But cellulose that surrounded by hemicellulose and lignin cause it is difficult to be decomposed to monosaccharide, and need to add the process with an additional pretreatment. Fungal treatment is the choice in this experimental, because this method gives more profit as compared to other methods.

The aims of this experimental is to describe the performance of Phanerochaete chrysosporium in degradation of cellulose, hemicellulose and glucose. From this experimental the optimum result will be providable based on 10% and 20% (w/w) of fungal concentration and aeration added.

Result of this experimental indicate that 20% (w/w) of fungi and aeration on 40°C is the best result with 68.77% cellulose removal, 79.24% hemicellulose removal and glucose yield of 0.352 gr glukosa/gr dry organic solid waste.

Keyword : Phanerochaete chrysosporium, cellulose degradation, fungal treatment, organic solid waste

1. Pendahuluan

Sampah dan pengelolaannya sejauh ini masih merupakan persoalan besar bagi penduduk di kota-kota besar. Hal ini dikarenakan oleh semakin meningkatnya volume sampah, jenis dan komposisi sampah yang beragam, terbatasnya lahan untuk penimbunan sampah, belum diterapkannya teknologi yang tepat, efektif dan efisien serta ramah lingkungan dalam pengelolaan sampah. Sistem *dumping* pada umumnya digunakan sebagai penanganan sampah. Sistem ini membutuhkan lahan yang relatif luas serta dapat menimbulkan pencemaran lingkungan. Kurangnya kontrol bagi sampah rumah tangga dari masyarakat yang umumnya dikumpulkan dan dibuang ke tempat pembuangan (*landfill*).

Pengolahan sampah organik secara proses fisik, kimia dan biologis dapat mengkonversi sampah organik menjadi produk lain. Salah satu produk yang bermanfaat bagi masyarakat dan lingkungan berupa biogas dan alkohol. Kandungan selulosa dan glukosa yang cukup tinggi merupakan salah satu alasan pemilihan sampah organik sebagai bahan baku sumber energi, volume sampah yang terus meningkat tanpa diiringi pengelolaan yang memadai dan merupakan bahan baku yang murah (*low cost*).

Berdasarkan uraian masalah di atas, maka permasalahan yang dapat dirumuskan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana kinerja *Phanerochaete chrysosporium* pada *fungal pretreatment* limbah sampah organik, khususnya terhadap degradasi selulosa dan hemicelulosa serta yield glukosa.
2. Parameter kondisi yang dapat memaksimalkan kinerja *Phanerochaete chrysosporium* dalam mendegradasi selulosa dan hemicelulosa serta yield glukosa pada

fungal pretreatment limbah sampah organik.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kinerja fungi *P. chrysosporium* pada *pretreatment* sampah organik serta mendapatkan kondisi optimal kemampuan degradasi selulosa oleh fungi. Kondisi optimal ini ditinjau dari penggunaan parameter konsentrasi fungi sebesar 10% dan 20% (w/w) dengan aerasi maupun tanpa aerasi. Melalui penelitian ini diharapkan dapat memberikan alternatif pemecahan masalah mengenai sampah organik menggunakan proses *fungal treatment*. Disamping itu, apabila sampah organik diaplikasikan sebagai bahan baku sumber energi seperti ethanol, biogas, dll maka dengan mengetahui parameter optimal *fungal treatment* menggunakan *P. chrysosporium* ini diharapkan dapat meningkatkan jumlah produksi.

2. Teori Dasar

Polisakarida merupakan bagian yang berperan penting dalam kaitannya dengan konversi biomassa menjadi sumber energi. Hidrolisa pada polisakarida tersebut akan merubahnya menjadi monosakarida, seperti glukosa, sukrosa, xylosa, dll. Monosakarida inilah yang kemudian akan dikonversi menjadi ethanol. *Pretreatment lignocellulose* perlu dilakukan sehubungan dengan struktur dari selulosa yang dikelilingi oleh hemicelulosa dan lignin (*lignocellulose*) mengakibatkan selulosa menjadi sulit diuraikan menjadi monosakarida. *Pretreatment* dapat dilakukan dengan beberapa metode, yaitu secara fisika (*physical pretreatment*), kimia-fisika (*physico-chemical pretreatment*), kimia (*chemical pretreatment*) dan biologis (*biological pretreatment*). *Biological pretreatment* dengan menggunakan fungi (*fungal treatment*) memberikan lebih banyak keuntungan dibandingkan metode yang lain, diantaranya adalah jumlah massa yang

hilang lebih sedikit, kebutuhan thermochemical pretreatment lebih rendah, meningkatkan kemampuan enzymatic dalam mendegradasi selulosa dan ramah lingkungan (Hadar *et al.*, 1993; Sawada *et al.*, 1995; Keller, *et al.*, 2003). Nicole *et al.*, 2006 menyatakan bahwa terdapat suatu enzyme kompleks yaitu cellulase yang dihasilkan oleh mikroorganisme seperti fungi dan bakteri. Enzyme cellulase ini mampu mendegradasi selulosa hingga mencapai oligosakarida yang lebih kecil dan molekul glukosa. Terdapat tiga jenis komponen dalam cellulase yang memiliki fungsi spesifik dalam tahapan degradasi selulosa, yaitu (1) Endo-1,4-β-glucanase yang akan memotong secara random pada ikatan 1,4-β dalam rantai selulosa, (2) Ekso-1,4-β-glucanase yang membebaskan glucose dan cellobiose dari rantai selulosa, (3) 1,4-β-glucosidase akan menghidrolisa cellobiose menjadi glukosa dan cellobionic acid menjadi glukosa dan gluco-nolactone. Beberapa penelitian mengenai *fungus treatment* terhadap degradasi *lignocellulose* telah dilakukan. Keller, *et al.* (2003) menunjukkan bahwa *P. chrysosporium* dapat mendegradasi selulosa dalam limbah jagung sebesar 5,6 – 12%. Yang *et al.* juga telah melakukan penelitian menggunakan *wood pulp*, dan menunjukkan bahwa *P. chrysosporium* dapat mampu mendegradasi 3.9% lignin dan 1.02% selulosa.

3. Metodologi

Persiapan biomassa

Sampah yang diperoleh dari TPS dipisahkan terlebih dahulu dari sampah anorganik (plastik, kaleng, kaca, logam, dll), sehingga sampah hanya terdiri dari bahan-bahan organik (daun, kulit buah, sayuran, rumput, dll). Kemudian sampah organik digiling dan ditambahkan air dengan perbandingan 1 : 2,5.

Inokulasi

Tabel 1. Komposisi Media Preparation untuk *Fungal Pretreatment*

Komponen	Jumlah (g)
NaNO ₃	3.0
KCl	0.5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.5
KH ₂ PO ₄	1.0
Glukosa	20.0
Aquadest	1 L

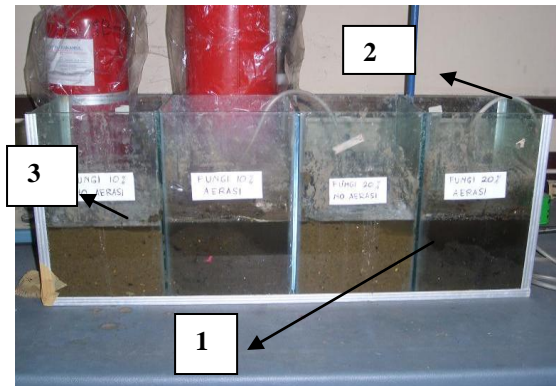
P. chrysosporium dibiakkan di dalam Potato Dextrose Agar (PDA) selama 7 hari, dimasukkan ke dalam media preparation kemudian dihomogenisasi. Jumlah fungi dihitung

menggunakan mikroskop. Konsentrasi fungi yang diperlukan adalah 5 x 10⁶ spora/ml.

Eksperimen

Peralatan yang digunakan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini berupa bak yang terbagi 4 dilengkapi dengan pemanas dan aerator seperti yang terlihat di Gambar 1.



Gambar 1. Bioreaktor Fungal Treatment

Keterangan gambar :

1. Bioreaktor Fungal Treatment
2. Selang aerasi
3. *P. chrysosporium*

Proses Fungal Treatment

Sebelum melakukan fungal treatment, dilakukan analisa pendahuluan bubur limbah (campuran limbah dan air) yang meliputi kadar air, lignin, selulosa, hemiselulosa dan glukosa. Bubur limbah dimasukkan ke dalam tangki fungal treatment dengan menambahkan fungi sesuai variabel sebesar 10% dan 20% (w/w) dengan penambahan aerasi (A) maupun non aerasi (NA). Treatment dilakukan pada suhu ± 40°C dan pH awal 6. Setiap hari dilakukan analisa selulosa, hemiselulosa dan glukosa.

Metode analisa

Analisa yang dilakukan dalam penelitian ini adalah penetapan kadar air dan total solid menggunakan metode oven (SNI 01-2891-1992), kadar lignin dianalisa menggunakan metode klason lignin (SNI 0492:2008), kadar glukosa ditentukan dengan metode Luff-Schoorl (SNI 01-2891-1992) sedangkan kandungan hemiselulosa dan selulosa dianalisa dengan metode Wise.

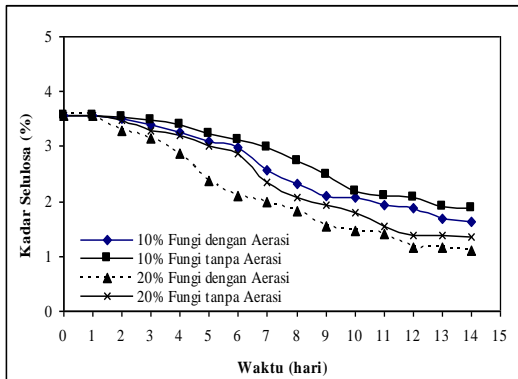
4. Hasil dan Pembahasan

Hasil analisa komposisi awal sampah organik yang digunakan sebagai bahan baku penelitian ini ditunjukkan pada Tabel 2 sebagai berikut.

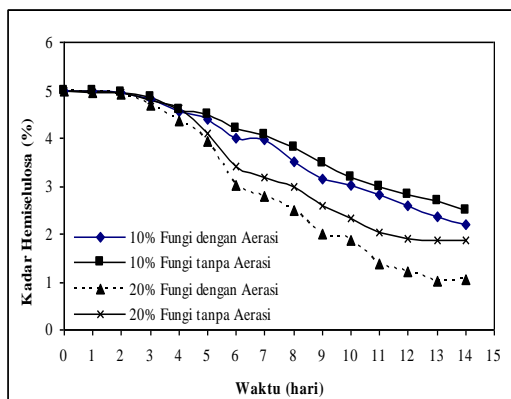
Tabel 2. Komposisi sampah organik dan feed

Komponen	% berat	
	Sampah organik	Feed (bubur limbah)
Selulosa	12.46	3.56
Hemiselulosa	17.41	4.97
Glukosa	4.01	1.15
Lignin	0.35	0.10
Air	65.77	89.87
Total	100	100

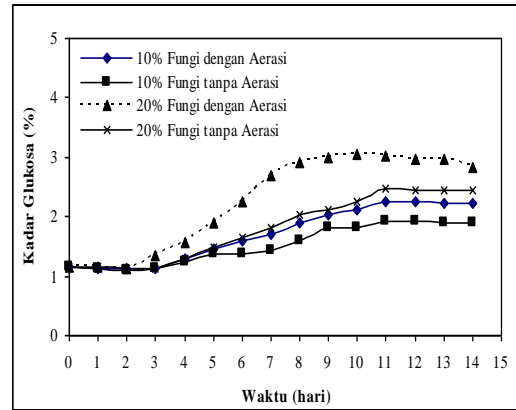
Feed berupa campuran sampah organik yang digiling, air dan fungi merupakan komposisi awal dari proses *funggal treatment* (hari ke-0). Profil kadar selulosa, hemiselulosa dan glukosa selama *funggal treatment* terhadap sampah organik masing-masing ditunjukkan pada gambar 2, 3 dan 4.



Gambar 2. Profil kadar selulosa selama *funggal treatment* sampah organik dengan berbagai variabel selama 14 hari.



Gambar 3. Profil kadar hemiselulosa selama *funggal treatment* sampah organik dengan berbagai variabel selama 14 hari.

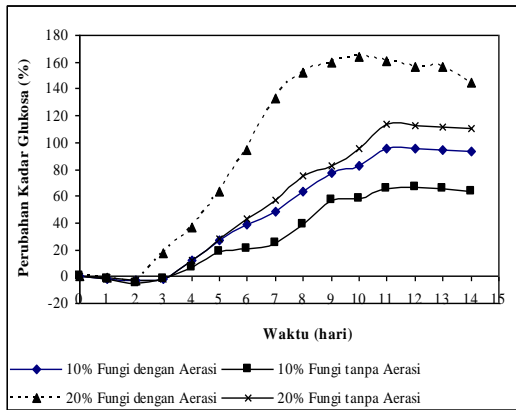


Gambar 4. Profil kadar glukosa selama *funggal treatment* sampah organik dengan berbagai variabel selama 14 hari.

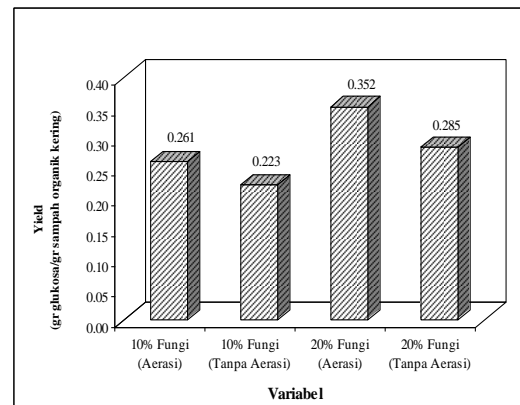
Pada awal proses *funggal treatment* kadar glukosa mengalami penurunan sampai hari ke 3, sedangkan kadar selulosa dan hemiselulosa tidak mengalami perubahan yang signifikan. Hal ini dikarenakan pada tahap awal *P. chrysosporium* masih melakukan adaptasi pada lingkungan baru dan menggunakan glukosa yang terkandung dalam bubur limbah sampah organik sebagai sumber karbon. Dalam hal ini *P. chrysosporium* akan menggunakan sumber karbon yang lebih sederhana terlebih dahulu (glukosa) daripada menggunakan selulosa berbentuk lignocellulose dengan struktur ikatan yang kuat.

Setelah hari ke-3 selulosa dan hemiselulosa mengalami penurunan secara signifikan kemudian disusul dengan kondisi konstan pada hari ke-12. Sedangkan glukosa mengalami kenaikan pada hari ke-3 hingga hari ke-12 dan mengalami penurunan setelah hari ke-12. Hal ini diduga karena jamur mengeluarkan enzim lain seperti protease untuk menguraikan sel-sel yang telah mati. Enzyme protease ini bersifat inhibitor terhadap enzyme cellulase dan hemicellulase (Henriksson, *et al*, 1995).

Dari Gambar 5 terlihat bahwa peningkatan kadar glukosa yang terbaik untuk masing-masing variabel. Pada hari ke 11 pada variabel 10% aerasi, terjadi peningkatan kadar glukosa tertinggi mencapai 95.30%, variabel 10% non aerasi hanya dapat meningkatkan kadar glukosa sebesar 65.89%, sedangkan peningkatan kadar glukosa maksimum sebesar 113.28% dicapai untuk variabel 20% non aerasi. Variabel 20% aerasi merupakan kondisi yang paling optimal dengan peningkatan glukosa mencapai 163.69% pada hari ke 10.

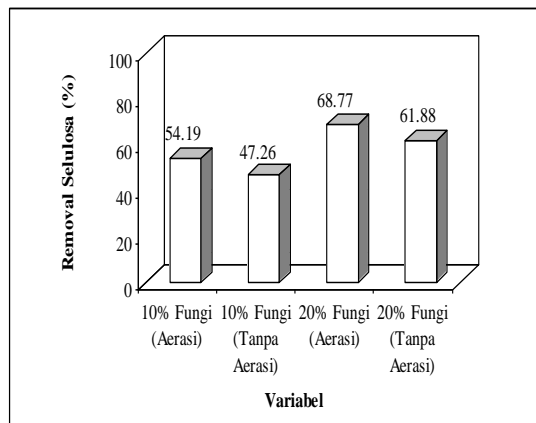


Gambar 5. Profil peningkatan kadar glukosa selama *fungal treatment* sampah organik dengan berbagai variabel selama 14 hari.

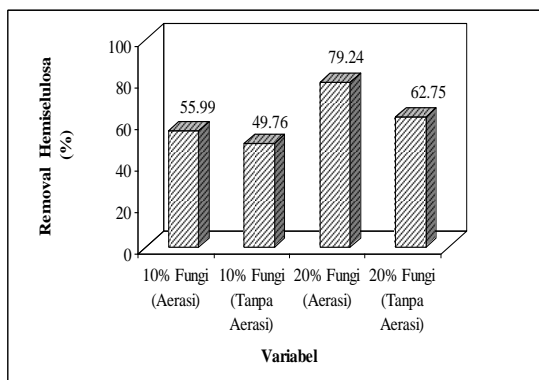


Gambar 8. Yield glukosa maksimum pada *fungal pretreatment* sampah organik dalam berbagai variabel.

Gambar 6, 7 dan 8 berikut ini menunjukkan removal selulosa dan hemiselulosa serta yield glukosa maksimum yang dapat dicapai selama *fungal pretreatment* terhadap sampah organik.



Gambar 6. Removal selulosa setelah *fungal treatment* sampah organik dalam berbagai variabel



Gambar 7. Removal hemiselulosa setelah *fungal treatment* sampah organik dalam berbagai variabel

Dari data yang diperoleh menunjukkan bahwa penambahan 20% fungi dengan aerasi memberikan hasil yang terbaik yaitu removal selulosa mencapai 68.77%, removal hemiselulosa 79.24% dan yield glukosa 0.352 gr glukosa/gr sampah organik kering. Kemudian diikuti dengan variabel 20% fungi tanpa aerasi yaitu removal selulosa 61.88%, removal hemiselulosa 62.75% dan yield glukosa 0.285 gr glukosa/gr sampah organik kering. Untuk variabel 10% fungi dengan aerasi mencapai 54.19% removal selulosa, 55.99% removal hemiselulosa dan 0.261 gr glukosa/gr sampah organik kering. Sedangkan variabel 10% tanpa aerasi memberikan hasil paling rendah, yaitu removal selulosa 47.26%, removal hemiselulosa 49.76% dan yield glukosa 0.223 gr glukosa/gr sampah organik kering.

Namun, dari semua variabel yang dilakukan terlihat bahwa kenaikan glukosa lebih kecil dari penurunan hemiselulosa dan selulosa. Ketidak seimbangan antara penurunan hemiselulosa-selulosa dan kenaikan glukosa ini diduga karena belum sepenuhnya reaksi pembentukan glukosa dari selulosa dan hemiselulosa. Reaksi pembentukan glukosa dari selulosa maupun hemiselulosa melalui tahapan-tahapan yang sangat panjang. Pada reaksi degradasi selulosa menjadi glukosa terbagi menjadi tiga tahapan utama, yaitu (1) pemutusan ikatan 1,4-β dalam rantai selulosa, (2) pembebasan glucose dan cellobiose dari rantai selulosa, (3) hidrolisa cellobiose menjadi glukosa dan cellobionic acid menjadi glukosa dan gluco-nolactone (Cullen *et al.*, 1992). Belum sepenuhnya reaksi pembentukan glukosa diperkirakan terjadi karena sebagian besar selulosa dan hemiselulosa yang telah terdegradasi masih berupa cellobiose dan belum terhidrolisa menjadi glukosa.

5. Kesimpulan

Dengan penambahan 20% fungi dengan aerasi dan pada suhu 40°C yang dilakukan selama *Fungal treatment* memberikan hasil yang terbaik dalam mendegradasi holoselulosa dan pembentukan glukosa pada sampah organik. Removal selulosa mencapai 68.77%, removal hemiselulosa mencapai 79.24% dan yield glukosa maksimum yang dihasilkan adalah 0.352 gr glukosa/gr sampah organik kering.

Dari kondisi fungal treatment yang telah dilakukan menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi fungi yang ditambahkan mengakibatkan semakin besar selulosa maupun hemiselulosa yang dapat didegradasi dan semakin besar pula yield glukosa yang dapat dicapai. Disamping itu faktor aerasi juga berpengaruh terhadap kinerja *P. chrysosporium* selama proses *fungal treatment*. *P. chrysosporium* termasuk dalam fungi aerob, sehingga dengan penambahan aerasi maka akan meningkatkan aktivitas *P. chrysosporium* dalam mendegradasi komponen *lignocellulotic material*.

Daftar Pustaka

- [1] Cullen, D and Kersten, P. 1992. *Fungal enzymes for lignocellulose degradation: Applied molecular genetics of filamentous fungi*. Kinghorn, J.R.; Turner, G., eds. Chapman & Hall. New York.
- [2] Hadar, Y., Kerem, Z., and Gorodecki, B. 1993, J. Biotechnol. 30, 133–139.
- [3] Henriksson, G., Ander, P., Petersson, B. & Petersson, G. 1995. *Cellobiose dehydrogenase (cellobiose oxidase) from Phanerochaete chrysosporium as wood-degrading enzyme. Studies on cellulose, xylan and lignin synthetic*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 42: 792-796.
- [4] Keller, Fred A., Jenny E. Hamilton and Quang A. Nguyen. 2003. *Microbial Pretreatment of Biomass*. National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard, Golden.
- [5] Nicole, T.S., Ramos, L.B., Camassola, M., Dilion, A.J.P. 2006. *Cellulase production by Penicilium echinulatum on lactose*. Institute of Biotechnology, University of de Caxias do Sul, Brazil.
- [6] Sawada, T., Nakamura, Y., Kobayashi, F., Kuwahara, M., Watanabe, T., 1995. *Effects of fungal pretreatment and steam explosion on enzymatic saccharification of plant biomass*. Biotechnol. Bioeng. 48, 719–724.
- [7] Yang, Q., Zhan, H., Wang, S., Fu, S., and Li, K. 2007. *Bio-modification of eucalyptus chemithermo-mechanical pulp with different white-rot fungi*. Bio Resources 2(4), 682-692.

Pengaruh pH medium terhadap produksi hidrogen dari glukosa menggunakan *Enterobacter aerogenes* NBRC 13534

Arief Widjaja

Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
email: arief_w@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Semakin tingginya kebutuhan dunia akan energi dan semakin berkurangnya cadangan minyak dunia yang berasal dari fosil telah memicu ketidak stabilan harga minyak dunia. Demikian juga emisi CO₂ karena pembakaran bahan bakar berbasis fosil sangat mencemari lingkungan dan memberikan dampak terhadap pemanasan global. Karena itu pengadaan energi terbarukan menjadi semakin mendesak untuk dilakukan. Dibandingkan jenis sumber energi terbarukan yang lain, biohidrogen memiliki banyak kelebihan karena hasil pembakarannya tidak menghasilkan CO₂ sehingga tidak memberikan efek rumah kaca, pengurangan ozon atau hujan asam. Nilai panas pembakaran hidrogen juga lebih tinggi dibanding semua jenis bahan bakar yang lain.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh pH medium terhadap produksi hidrogen dari substrat glukosa menggunakan bakteri *Enterobacter aerogenes* NBRC 13534. Dari penelitian didapatkan bahwa pH medium memberikan pengaruh sangat signifikan terhadap unjuk kerja proses fermentasi yang terjadi. Tanpa adanya pengontrolan pH, pH medium turun dari waktu ke waktu seiring dengan terbentuknya gas hidrogen. Dari pH awal 6 ataupun lebih tinggi, semua berakhir pada pH 4,2, yang berarti di bawah pH ini bakteri tidak bisa hidup lagi. Pada proses ini, pH awal 6.0 memberikan produktifitas gas hidrogen yang lebih besar dibandingkan pH 6,5. Selain produk hidrogen, dari analisa HPLC juga didapatkan produk samping antara lain etanol, asetat dan 2,3 butanediol dalam jumlah yang signifikan. Meskipun adanya produk samping ini merupakan bukti bahwa tidak semua glukosa terkonversi menjadi gas hidrogen, akan tetapi, karena produk samping ini memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi, adanya produk samping juga berpotensi untuk dapat memberikan nilai lebih pada upaya menghasilkan bahan bakar alternatif hidrogen. Disamping itu, glukosa sebagai substrat juga bisa dihasilkan dari limbah pertanian yang mengandung bahan lignoselulosa, sehingga produksi hidrogen dapat dilakukan dengan biaya yang lebih rendah.

Dengan pengontrolan pH, didapatkan bahwa seluruh glukosa awal yang dimasukkan dapat dikonsumsi secara sempurna. Pengontrolan pada pH 5 dan 6 memberikan produksi gas hidrogen yang lebih besar dibandingkan tanpa pengontrolan pH. pH 7 memberikan pertumbuhan bakteri yang paling baik, akan tetapi hal ini tidak diikuti dengan produksi hidrogen yang baik. Produksi hidrogen tertinggi didapatkan pada pH 6.

Kata Kunci : pH kontrol, hidrogen, glukosa, *Enterobacter aerogenes*

1. PENDAHULUAN

Kebutuhan energi dunia yang semakin tinggi dan semakin berkurangnya cadangan minyak dunia yang berasal dari fosil menjadi pemicu melambungnya harga minyak dunia. Hal ini memberikan dampak buruk bagi hampir seluruh sektor kehidupan manusia. Demikian pula pembakaran bahan bakar berbasis fosil yang menghasilkan CO₂ sangat mencemari lingkungan dan berpengaruh langsung kepada pemanasan global. Karena hal inilah riset menyangkut pengadaan energi terbarukan menjadi sangat

penting dan mendesak untuk dilakukan dan diaplikasikan. Diantara berbagai jenis sumber energi terbarukan yang banyak dieksplorasi seperti biodiesel dan bioetanol, biohidrogen memiliki banyak kelebihan sebagai energi yang ideal dan bersih. Pembakaran hidrogen tidak menghasilkan CO₂ sehingga tidak memberikan efek rumah kaca, pengurangan ozon atau hujan asam. Disamping itu hidrogen memiliki nilai panas pembakaran yang tertinggi dibanding semua jenis bahan bakar yang lain yaitu sebesar 142 MJ/kg (Bossel, 2003).

Sekitar 95% hidrogen yang diproduksi secara komersial berasal dari bahan baku yang mengandung karbon, terutama yang berasal dari fosil (Elam dkk., 2003). Beberapa proses produksi hidrogen yang lazim digunakan antara lain proses *steam reforming* gas alam, gasifikasi batu bara dan elektrolisis air. Akan tetapi, proses-proses ini membutuhkan energi yang sangat tinggi, dan umumnya tidak ramah lingkungan. Produksi hidrogen secara biologis menggunakan mikroorganisme menarik perhatian karena prosesnya yang ramah lingkungan dan hemat energi. Beberapa mikroorganisme baik fotosintetik maupun non-fotosintetik diketahui dapat memproduksi hidrogen. Meskipun produktifitas hidrogen menggunakan mikroorganisme non-fotosintetik umumnya lebih kecil dari mikroorganisme fotosintetik (Benemann, 1996), akan tetapi mikroorganisme non-fotosintetik memiliki kelebihan karena tidak membutuhkan energi cahaya untuk menghasilkan hidrogen (Nandi dan Sengupta, 1998).

Kebanyakan bakteri non-fotosintetik anaerobik menghasilkan hidrogen dari glukosa atau asam formiat (Nandi dan Sengupta, 1998). Glukosa sendiri dapat dihasilkan dari bahan yang mengandung selulosa dengan hidrolisa menggunakan katalis asam (Mok dkk., 1992) atau proses hidrotermal (Adschiri *et al.*, 1993; Sakaki *et al.*, 1996; Minowa *et al.*, 1998; Sasaki *et al.*, 1998; Sakanishi dkk., 1999). Konversi selulosa menjadi glukosa secara enzimatik menarik perhatian karena prosesnya yang ramah lingkungan dan hemat energi (Kaur *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 2005; Sun dan Chen, 2008).

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menghasilkan gas hidrogen dari glukosa serta menyelidiki pengaruh pH medium fermentasi pada unjuk kerja proses produksi hidrogen dari glukosa.

2. METODOLOGI

Organisms. *Enterobacter aerogenes* NBRC 13534

Culture Medium.

Medium yang mengandung 2.0 % (w/v) glukosa dan 0.5% (w/v) yeast extract (Extract Yeast Dried, Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan) diatur pada pH tertentu.

Produksi biohidrogen tanpa kontrol pH

Dua mililiter prekultur yang sebelumnya disiapkan dalam tabung reaksi yang mengandung medium pada 30 °C dan diinkubasikan selama 20 jam diinokulasikan pada 100 mL medium. Medium sebelumnya disterilisasi pada 121 °C selama 20 menit, didinginkan dan dilakukan bubling dengan gas

nitrogen. Inokulasi dilakukan pada kondisi atmosfer nitrogen. Kultivasi dilakukan pada 30 °C dengan pengadukan pada 100 rpm. Gas yang dihasilkan dikumpulkan pada kantung aluminium yang dihubungkan menggunakan pipa poly(vinyl chloride).

Produksi biohidrogen dengan kontrol pH

Produksi gas H₂ dengan kontrol pH dilakukan dalam 1.6 L fermentor dengan prosedur sebagai berikut:

1. Sterilization of 1.6 L medium in a fermentor
2. Bubbling with N₂ for 30 min until constant DO of about 1 ppm
3. Adding 80 mL of preculture solution
4. Cultivation at 30 °C and pH 5.0 at 100 rpm stirring speed. PH control was provided by adding 1.5 N NaOH solution using peristaltic pump.
5. Gas and liquid sampling for the analysis of H₂, glucose and OD
6. The gas volume was measured continuously by miligas counter (Ritter, type: MGC-1).

Analisa Biogas

The gas composition was determined using a gas chromatography (GC8A, Shimadzu Co., Kyoto, Japan) with a thermal conductivity detector (TCD) under the following conditions:

- Column: Porapack-Q (80/100; length, 0.5 m; inside diameter 3.0 mm)
- Carrier gas: Argon at 100 kPa
- Column temperature: 50 °C, Injection port temperature, 100 °C, TCD: 60 mA (equal to 200 °C).
- Integrator: Chromatopack C-R6A (Shimadzu, Kyoto, Japan).

Analysis of bioproduct using capillary GC

Ethanol, acetate and 2,3 butanediol were analyzed using Capillary Gas Chromatography (GC17A Shimadzu, Kyoto, Japan) using TC-FFAP column (30 m x 0.25 mm ID) with hydrogen Flame Ionization Detector, and helium as the carrier gas. Initial column temperature was 70 °C (5 min) increased to 200 °C at 5 °C/min, and kept at 200 °C for 10 min. Injector and detector temperature were both 230 °C. The samples were diluted 5 times prior to analysis. Chromatopack C-R6A (Shimadzu, Kyoto, Japan) was used as the integrator.

Measurement of Glucose Concentration.

The concentrations of glucose in the cultures were assayed using mutarotase and D-glucose oxidase (Miwa *et al.*, 1972), after removal of the cells by centrifugation at 15,000 × g and 4 °C for 5 min. A spectrophotometer at 505 nm and 37 °C was used to measure the

absorbance. After 10 times dilution of sample, 10 μL of the sample was mixed with 200 μL of enzyme solution, then incubated for 5 minutes at 37°C and measure the absorbance at 505 nm.

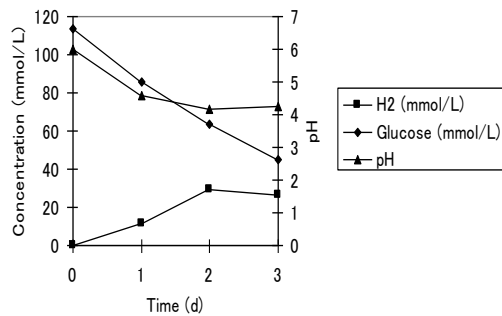
Measurement of cell concentration

Cell concentration (OD) was measured using a spectrophotometer at 660 nm.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Produksi hidrogen tanpa kontrol pH

Gambar 1 menunjukkan produksi gas hidrogen dari waktu ke waktu yang dilakukan di dalam reaktor batch 100 mL pada 30 °C dengan pH awal 6. Dapat dilihat dari gambar tersebut bahwa glukosa terkonsumsi yang diikuti dengan produksi gas hidrogen. Juga terlihat bahwa pH larutan terus turun seiring dengan waktu fermentasi yang berlangsung terus. Hal ini dikarenakan terbentuknya asam-asam hasil fermentasi glukosa oleh bakteri *Enterobacter aerogenes* antara lain asam formiat, asam asetat dan asam butirat.

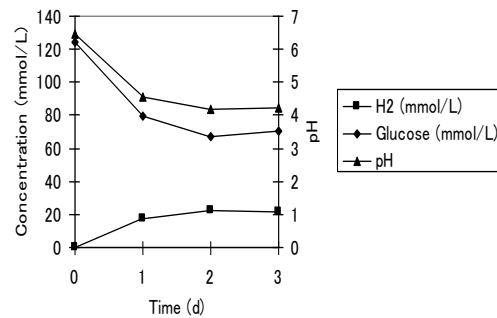


Gambar 1. Produksi gas H₂ dari waktu ke waktu secara batch pada 30 °C dan pH awal 6.0 tanpa pH control

Gambar 2 menunjukkan produksi gas hidrogen pada nilai pH awal yang lebih tinggi yaitu 6.46 dengan tanpa pengontrolan pH. Pada akhir dari hari pertama fermentasi, dapat dilihat bahwa produksi hidrogen lebih tinggi dibandingkan nilai yang dihasilkan pada pH awal 6. Akan tetapi, nilai akhir dari konsentrasi hidrogen yang didapatkan ternyata lebih rendah dibanding fermentasi pada pH awal 6.0

Tabel 1 memberikan ringkasan hasil eksperimen setelah fermentasi dilakukan selama 3 hari. Tampak bahwa pada kedua nilai pH awal yang dilakukan, glukosa tidak mampu dikonsumsi secara sempurna. Hal ini dikarenakan sel-sel bakteri *E. aerogenes* tidak mampu bertahan ketika nilai pH sudah turun di bawah 4.2, sehingga sel-sel tersebut tidak

mampu mengkonsumsi glukosa dan tidak ada hidrogen yang dihasilkan. Produksi hidrogen maksimum yang dihasilkan jauh lebih rendah dari nilai teoritis 4 mol hidrogen per mol glukosa yang dikonsumsi. Tabel 1 juga menunjukkan bahwa dalam fermentasi hidrogen dari glukosa ini juga dihasilkan beberapa produk samping antara lain asetat, etanol, dan 2,3 butanediol. Adanya produk samping pada akhir proses fermentasi ini juga merupakan bukti bahwa konversi glukosa menjadi hidrogen tidak bisa dilakukan secara sempurna.



Gambar 2. Produksi gas H₂ dari waktu ke waktu secara batch pada 30 °C dan pH awal 6.46 tanpa pH control

Tabel 1. Unjuk Kerja Produksi Gas H₂ tanpa kontrol pH setelah 3 hari inkubasi

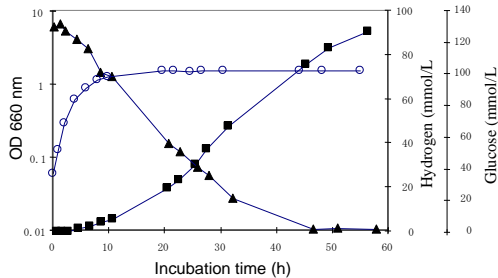
Parameters	Initial pH 6	Initial pH 6.46
Glucose consumed	60.4 %	43.7 %
Ethanol/ initial glucose	0.32 mol/mol	0.28 mol/mol
Acetate/ initial glucose	0.097 mol/mol	0.076 mol/mol
2,3 butanediol/ initial glucose	0.44 mol/mol	0.46 mol/mol
pH change	From 6 to 4.2	From 6.42 to 4.22
H ₂ / initial Glucose	0.23 mol/mol	0.17 mol/mol
H ₂ / Glucose consumed	0.39 mol/mol	0.39 mol/mol

Produksi hidrogen dalam 1.6 L Fermentor dengan kontrol pH

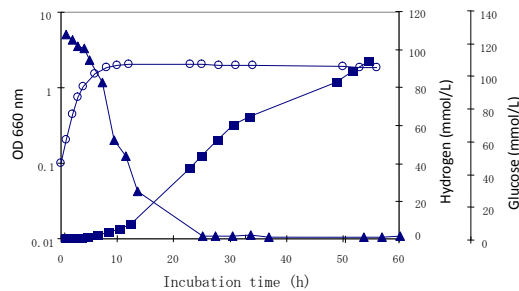
Hasil eksperimen proses fermentasi menghasilkan gas hidrogen dari glukosa dengan pengontrolan pH pada pH 5, 6 dan 7 masing-masing diberikan pada Gambar 3, 4 dan 5.

Table 2 memberikan rangkuman perbandingan proses fermentasi dengan menggunakan kontrol pH pada pH 5, 6 dan 7. Dari Gambar 3 – 5 maupun dari Tabel 2 tampak bahwa semua glukosa yang dimasukkan dapat dikonsumsi secara sempurna baik pada pH 5, 6 maupun pH 7. Pada pH 5 dan 6, hal ini menghasilkan konsentrasi gas hidrogen yang lebih tinggi dibandingkan proses fermentasi tanpa adanya kontrol pH. Pada pH 7, nilai gas

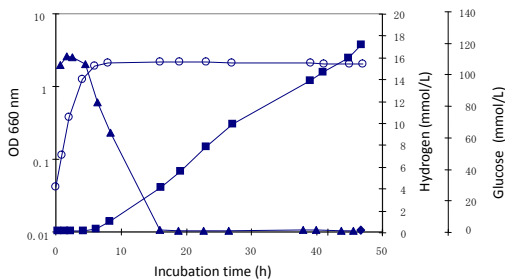
hidrogen yang dihasilkan lebih kecil. Akan tetapi pada pH ini, terjadi pertumbuhan bakteri yang lebih bagus dibanding pertumbuhan bakteri pada nilai pH 5 dan 6. Hal ini ditunjukkan dari nilai OD dimana didapatkan nilai OD maksimum tertinggi yang nilainya lebih dari 2.2.



Gambar 3. Produksi gas H₂ pada reaktor batch pada suhu 30°C dan pH dikontrol pada nilai pH 5. ▲, ■ dan ○ masing-masing merupakan konsentrasi glukosa, hidrogen dan OD.



Gambar 4. Produksi gas H₂ pada reaktor batch pada suhu 30°C dan pH dikontrol pada nilai pH 6. ▲, ■ dan ○ masing-masing merupakan konsentrasi glukosa, hidrogen dan OD.



Gambar 5. Produksi gas H₂ pada reaktor batch pada suhu 30°C dan pH dikontrol pada nilai pH 7. ▲, ■ dan ○ masing-masing merupakan konsentrasi glukosa, hidrogen dan OD.

Tabel 2. Perbandingan Unjuk Kerja Fermentasi pada Berbagai nilai pH dengan pengontrolan pH

Parameters	Controlled at pH 5	Controlled at pH 6	Controlled at pH 7
pH range	4.95 - 5.5	5.95 - 6.5	6.96 - 7.16
Max OD	1.482	2.039	2.197
Glucose conversion	99.4%	99.2 %	99.7 %
H ₂ / initial Glucose (mol/mol)	0.70	0.79	0.16
H ₂ / glucose consumed (mol/mol)	0.71	0.79	0.16

5. KESIMPULAN

Dari penelitian didapatkan bahwa pH medium memberikan pengaruh sangat signifikan terhadap unjuk kerja proses fermentasi yang terjadi. Tanpa adanya pengontrolan pH, pH medium turun dari waktu ke waktu seiring dengan terbentuknya gas hidrogen. Dari pH awal 6 ataupun lebih tinggi, semua berakhir pada pH 4,2, yang berarti di bawah pH ini bakteri tidak bisa hidup lagi. Pada proses ini, pH awal 6.0 memberikan produktifitas gas hidrogen yang lebih besar dibandingkan pH 6,5.

Dengan pengontrolan pH, didapatkan bahwa semua glukosa yang dimasukkan dapat dikonsumsi seluruhnya oleh sel-sel bakteri *E. aerogenes* dimana pada pH 5 dan 6, nilai hidrogen yang dihasilkan lebih tinggi dibanding tanpa dilakukan pengontrolan pH. Pada pH 7 dihasilkan pertumbuhan bakteri yang paling baik, akan tetapi hal ini tidak diikuti dengan produksi hidrogen yang baik. Produksi hidrogen tertinggi didapatkan pada pH 6.

Selain produk hidrogen, dari analisa HPLC juga didapatkan produk samping antara lain etanol, asetat dan 2,3 butanediol dalam jumlah yang signifikan. Karena produk samping ini memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi, hal ini memberikan nilai lebih pada upaya menghasilkan bahan bakar alternatif hidrogen. Disamping itu, glukosa sebagai substrat juga bisa dihasilkan dari limbah pertanian yang mengandung bahan lignoselulosa, sehingga produksi hidrogen dapat dilakukan dengan biaya yang lebih rendah.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Dr. Hiroyasu Ogino dari Jurusan Teknik Kimia Osaka Prefecture University, Japan untuk semua bantuannya selama riset dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

- Adschiri, T., Hirose, S., Malaluan, R., Arai, K. Noncatalytic conversion of cellulose in supercritical and subcritical water. *J. Chem. Eng. Jpn.* 26, 676-680, 1993.
- Benemann, J. Hydrogen biotechnology: progress and prospects. *Nat. Biotechnol.*, 14, 1101-1103, 1996.
- Bossel, U., Well-to-Wheel Studies, Heating Values, and the Energy Conservation Principle, European Fuel Cell Forum, forum@efcf.com, www.efcf.com, 2003.
- Elam, C.C., Padro, C.E.G., Sandrock, G., Luzzi, A., Lindblad, P., Hagen, E.F., Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies, *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 601– 607, 2003.
- Kaur, P. P., Arneja, J. S. and Singh, J., Enzymic Hydrolysis of Rice Straw by Crude Cellulase from *Trichoderma Reesei*, *Bioresour. Technol.*, 66, 267 – 269, 1998.
- Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T., Varhegyi, G. Decomposition of cellulose and glucose in hot-compressed water under catalystfree conditions. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 131-134, 1998.
- Mok, W. S.-L., Antal, M. J., Varhegyi, G. Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 94-100, 1992.
- Nandi, R. and Sengupta, S. Microbial production of hydrogen: an overview. *Crit. Rev. Microbiol.* 24, 61-84, 1998.
- Sakaki, T., Shibata, M., Miki, T., Hirose, H., Hayashi, N. Decomposition of cellulose in near-critical water and fermentability of the products. *Energy Fuels*, 10, 684-688, 1996.
- Sakanishi, K., Ikeyama, N., Sakaki, T., Shibata, M., Miki, T. Comparison of the hydrothermal decomposition reactivities of chitin and cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2177- 2181, 1999.
- Sasaki, M., Kabyemela, B., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T., and Arai, K. Cellose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* 13, 261-268, 1998.
- Sun, F. and Chen, H., Enhanced enzymatic hydrolysis of wheat straw by aqueous glycerol pretreatment, *Bioresour. Technol.*, 99, 6156–6161, 2008.
- Zhu, S., Wu, Y., Yu, Z., Liao, J., and Zhang, Y., Pretreatment by microwave/alkali of rice

straw and its enzymic hydrolysis, *Proc. Biochem*, 40, 3082–3086, 2005.

PRODUKSI BIOPLASTIK POLIHIDROKSIALKANOAT (PHA) DARI MINYAK SAWIT

Sidik Marsudi

Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Indonesia
Jalan Raya Puspiptek, Serpong, Tangerang

Abstrak

Polihidroksialkanoat (PHA) dari bakteri merupakan materi biodegradabel yang menarik perhatian kalangan industri. Penggunaan PHA secara massal dihadapkan masalah mahal biaya produksi. Berbagai upaya telah dilakukan untuk menurunkan biaya produksi antara lain: mencari strain yang mempunyai produktivitas tinggi dan menggunakan substrat yang murah. *Pseudomonas aeruginosa* IFO 3924 merupakan bakteri yang telah dikenal mampu memproduksi bioplastik polihidroksialkanoat rantai sedang (medium chain length polyhydroxyalkanoates/mcl-PHAs) dengan substrat dekanoat. Pada penelitian ini, produksi PHA dilakukan pada fermentor dengan substrat minyak sawit dan asam oleat. Sebanyak 2 liter medium garam dasar (basal salt medium) ditambah minyak sawit atau asam oleat diinokulasi dengan 40 ml inokulum *Pseudomonas aeruginosa* IFO 3924 yang telah diinkubasi selama 20 jam. Kultivasi dilakukan pada suhu 30 °C dan pH 7. Aerasi dilakukan dengan mensuplai udara pada fermentor hingga dicapai penenuhan 40 %. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa produksi PHA tertinggi dicapai pada waktu kultivasi 54 jam dan 92 jam masing masing untuk substrat minyak sawit atau asam oleat. Konsentrasi sel dan kandungan PHA tertinggi pada substrat minyak sawit masing masing adalah 2,2 g/l dan 36 % berat kering sel sedangkan pada substrat asam oleat masing masing adalah 1,8 g/l dan 22 % berat kering sel.

Kata Kunci : Minyak sawit, *Pseudomonas aeruginosa*, bioplastik Polihidroksialkanoat (PHA),

Abstract

Polyhydroxyalkanoates (PHAs) from bacteria are biodegradable material which have attracted industrial attention. Mass production of PHAs faced the issue of high cost production. Much effort has been devoted to reducing the cost production such as: exploring microbial strain having high productivity and using cheap carbon sources. *Pseudomonas aeruginosa* IFO 3924 was known to produce medium chain length polyhydroxyalkanoates/mcl-PHAs using decanoate as a carbon source. In this research, PHA production was done in a fermentor using palm oil or oleic acid as a carbon source. About 2 liter of basal salt medium containing palm oil or oleic acid was inoculated by 40 ml an overnight inoculum (20 hours) of *P. aeruginosa* IFO 3924. Cultivation was done at 30 °C and pH 7. Aeration was supplied by flowing air to achieve 40% saturation. The results showed that highest production of PHA were achieved at 54 hours and 40 hours cultivation for palm oil and oleic acid, respectively. Maximum of cell concentration and PHA content on palm oil were 2,2 g/l dan 36 % dry cell weight (CDW), respectively where as on oleic acid were 1,8 g/l dan 22 % CDW.

Keyword : Palm oil, *Pseudomonas aeruginosa*, bioplastic of polyhydroxyalkanoates (PHAs)

1. Pendahuluan <judul 10 pt, bold>

Polihidroksialkanoat (PHA) merupakan biopolimer yang menjanjikan untuk digunakan sebagai biodegradabel plastik. Biopolimer ini mempunyai karakteristik yang mirip dengan plastik konvensional yang diproduksi dari industri petrokimia. Potensi pemakaian PHA terbentang sangat luas mulai dari pemakaian untuk pengepakan, bidang pertanian hingga untuk bidang kesehatan.

Ada dua grup utama PHA yaitu PHA rantai pendek (short chain length PHA/scl-PHA) yang mengandung atom carbon hingga lima buah dan PHA rantai sedang (medium chain length PHA/mcl-PHA). Hanya PHA rantai pendek yang telah diproduksi secara komersil oleh Monsanto (Kellerhals dkk., 2000) hingga 500 ton per tahun. PHA rantai sedang belum diproduksi pada skala yang relatif besar karena biaya produksinya sangat besar. Hingga saat ini, perolehan (yield) PHA rantai sedang dan kandungan PHA relatif rendah dibandingkan dengan PHA rantai pendek.

Berbagai upaya telah dilakukan untuk menurunkan biaya produksi PHA, dengan cara meningkatkan perolehan dan kandungan PHA serta mencari mikroba yang mempunyai produktivitas tinggi, serta mencari sumber karbon yang murah (Lee and Chang, 1995 dan Lee, 1996) namun hingga saat ini belum ada metode yang handal untuk menurunkan biaya produksi tersebut. Akhir akhir ini, berbagai upaya yang pernah dilakukan untuk menurunkan biaya produksi PHA antara lain yaitu memanfaatkan sisa substrat (sumber karbon) yang telah digunakan untuk memproduksi biosurfaktan ramnolipid (Fuchtenbusch dkk, 2000), memproduksi PHA dari produk samping industri biodiesel (Ashby dkk., 2004), dan memproduksi PHA dengan teknik kultivasi umpan curah menggunakan campuran asam lemak kasar sebagai sumber karbon (Annuar dkk., 2007). Namun upaya upaya tersebut juga belum memberikan hasil yang sangat memuaskan.

PHA rantai sedang dapat diproduksi dari beragam substrat termasuk minyak dari tanaman (plant oil). Karena mengandung jumlah atom carbon yang panjang, substrat ini mempunyai kandungan energi yang tinggi hingga sangat baik untuk pertumbuhan sel dan metabolisme energi (Annuar dkk., 2007). Meskipun demikian, tidak semua bakteri dapat menggunakan langsung minyak tersebut untuk pertumbuhannya. Oleh karena itu, diperlukan informasi kemampuan berbagai mikroba yang mampu menggunakan langsung minyak dari tanaman.

Hori dkk., (2002) melaporkan bahwa *Pseudomonas aeruginosa* IFO 3924 merupakan bakteri yang telah dikenal dapat memproduksi PHA rantai sedang dengan menggunakan sumber

karbon oleat. Asam oleat merupakan salah satu asal lemak utama yang terdapat pada minyak sawit. Disisi lain, Indonesia merupakan penghasil minyak sawit terbesar di dunia setelah malaysia. Dengan sumber karbon ini tersedia dalam jumlah yang banyak di Indonesia dan harganya juga relatif lebih murah dibandingkan dengan glukosa, sumber karbon yang banyak digunakan untuk memproduksi berbagai produk bioteknologi.

Pada penelitian ini, substrat minyak sawit digunakan sebagai satu satunya sumber karbon. Disamping itu, percobaan dengan sumber karbon asam oleat juga dilakukan sebagai pembanding. Tujuan utamanya adalah untuk mempelajari kemampuan bakteri *P. Aeruginosa* IFO 3924 dalam memproduksi PHA dengan menggunakan minyak sawit.

2. Teori Dasar <10 pt, bold>

PHA adalah intraseluler produk yang diakumulasi oleh sel bakteri penghasil PHA sebagai respon terhadap kondisi pertumbuhan yang tidak seimbang. Kondisi tersebut adalah sumber karbon di dalam medium tersedia dalam jumlah banyak, namun pada saat yang bersamaan sumber nutrisi lain tersedia dalam jumlah terbatas seperti nitrogen, pospor, oksigen, magnesium dan lain lain. Kondisi ini dapat diciptakan pada proses fermentasi untuk mendapatkan perolehan dan produktivitas PHA yang tinggi. Ion amonium biasanya dikondisikan sebagai nutrisi yang terbatas jumlahnya karena pembatasan nutrisi ini lebih mudah dilakukan dibandingkan dengan nutrisi mineral yang lainnya. Selain itu, pertumbuhan mikroorganisme lebih tergantung dari nitrogen karena nutrisi ini diasimilasi oleh sel bakteri lebih cepat dibandingkan nutrisi lainnya.

Minyak sawit merupakan triasil gliserol yang terdiri dari gliserol dan asam lemak seperti asam oleat, asam palmitat, asam linoleat, asam stearat, dan asam miristat. Asam lemak ini berpotensi digunakan sebagai sumber karbon untuk produksi PHA. Berbagai spesies bakteri *Pseudomonas* telah diketahui mampu menggunakan triasil gliserol (Cromwick dkk., 1996). Dengan bantuan enzim lipase yang dihasilkan oleh sel, triasil gliserol dihidrolisa menjadi gliserol dan asam lemak penyusunnya.

Pada proses fermentasi di dalam fermentor, sumber karbon ini umumnya dikondisikan dalam jumlah yang banyak/berlebih dan jumlah nitrogen atau jumlah nutrisi lainnya dibatasi. Pada saat awal pertumbuhan, sel tumbuh dengan baik karena sumber nitrogen atau sumber nutrisi lainnya masih tersedia. Namun setelah waktu tertentu, sumber nitrogen atau nutrisi

lainnya telah habis dan pada saat itu sel mengakumulasi PHA dalam jumlah yang besar.

....

3. Metodologi

Mikroorganisme dan media

Mikroorganisme yang digunakan pada percobaan ini adalah *P.aeruginosa* IFO 3924 dan *P.putida* IFO 14164. Untuk kultivasi curah (batch cultivation), substrat yang digunakan adalah medium garam dasar (Hori dkk., 2002) ditambah dengan sumber karbon minyak sawit atau asam oleat. Pada kultivasi curah dalam erlenmeyer, konsentrasi minyak sawit yang digunakan yaitu pada rentang 5-15 ml. Untuk kultivasi curah dalam fermentor, konsentrasi minyak sawit dan asam oleat masing masing 7 g/l dan 7 g/l sehingga C/N rasio keduanya adalah sama yaitu 27. Agar padat dalam petri mengandung *rhodamine B* digunakan untuk pengujian analisa lipase secara kualitatif (Solaiman dkk., 2001). Medium untuk agar padat ini mengandung 10 g/l pepton, 5 g/l yeast extract, 10 g/l NaCl, 25 ml minyak sawit, 0,5 g/l Tween-20, 0,1 g/l rhodamine B, dan 10 g/l agar.

Analisa kualitatif lipase

Sekitar 1 - 2 µl inokulum *Pseudomonas aeruginosa* IFO 3924 dan *P.putida* IFO 14164 di teteskan pada petri yang mengadung agar rodamin B. Sebagai kontrol positif, 1 - 2 µl larutan lipase dari binatang (Wako Pure Chemical, Osaka, Japan) dengan konsentrasi 0,01 % berat/volume ditetaskan pula pada agar rodamin B. Setelah pertumbuhan pada suhu 30 °C, agar padat dalam petri diamati dan difoto dengan bantuan sinar ultraviolet (UV) pada panjang gelombang 312 nm. Aktifitas enzim lipase ditunjukkan oleh adanya halo yang bersinar disekitar koloni bakteri atau disekitar tetesan enzim lipase. Pemunculan halo yang bersinar menandakan adanya pembentukan ikatan antara rodamin B dengan asam lemak rantai panjang (Thiele, 1997).

Kultivasi

Untuk kultivasi di dalam labu erlenmeyer, *P.aeruginosa* IFO 3924 diinokulasi ke dalam labu erlenmeyer berbafel ukuran 500 ml yang mengadung medium garam dasar dan sumber karbon minyak sawit antara 4,5 - 13,5 g/l dan selanjutnya diinkubasi pada suhu 28 °C dengan putaran 140 rpm. Setelah 3 hari kultivasi, kaldu disentrifugasi pada 10.000 rpm selama 15 menit pada suhu 30°C.

Untuk kultivasi curah dalam fermentor, 2 liter medium garam dasar ditambah minyak sawit atau asam oleat diinokulasi dengan 40 ml inokulum *P.aeruginosa* IFO 3924. Kultivasi

dilakukan pada suhu 30°C dalam 3 liter fermentor yang dilengkapi dengan agitator turbin. Kecepatan pengadukan dan aerasi diatur sedemikian rupa hingga diperoleh penjuanan oksigen 40%. Nilai pH diatur secara otomatis menjadi netral dengan 0,2 M NaOH dan 0,1 M HCl. Selama kultivasi, 40 - 80 ml kaldu diambil secara periodik untuk sampel. Sampel selanjutnya disentrifugasi pada 10.000 rpm selama 15 menit dan suhu 30 °C untuk mendapatkan sel/pelet dan supernatan.

Metode analisa

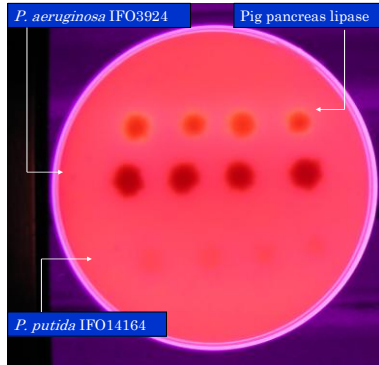
PHA diektrak dari sel dengan kloroform selama 4 jam dalam Soxhlet ekstraktor, selanjutnya dipekatkan dengan evaporator, dan diendapkan dalam metanol dengan volume 10 kali lipat kloroform yang telah dipekatkan. PHA yang telah diisolasi digunakan sebagai standar perhitungan kandungan PHA dalam sel. Kandungan PHA ditentukan dengan melakukan methanolisis sel dan selanjutnya dianalisa dengan gas kromatografi/GC (Braunegg dkk, 1978).

Komposisi asam lemak dalam minyak sawit ditentukan dengan menggunakan GC (Majid dkk., 1994). Untuk analisis sisa minyak dan sam lemak atau oleat, supernatan (1 ml) diasidifikasi ke pH 1 dengan penambahan HCL pekat. Sumber karbon diektrak dengan 2 ml kloroform dari supernatan yang telah diasidifikasi. Setelah dilakukan sentrifugasi, sumber karbon yang telah diektrak diambil dari fraksi organik setelah penguapan cloroform, selanjutnya dilakukan metanolisis, dan metil ester yang dihasilkan dianalisa dengan GC. Sisa konsentrasi amonium pada supernatan dianalisa dengan metode Berthelot reaction (Hori dkk, 2002).

4. Hasil dan Pembahasan<10 pt bold>

Untuk menguji kemampuan *P.aeruginosa* IFO 3924 menggunakan secara langsung minyak sawit sebagai sumber karbon, aktifitas enzim lipase pada bakteri ini dikonfirmasi dengan menggunakan uji agar padat mengandung rodamin B. Enzim lipase dari pencernaan binatang dan *P. Putida* IFO 14164, tidak dapat menghasilkan enzim lipase (Cromwick dkk., 1996) masing masing digunakan sebagai kontrol positif dan negatif. Gambar 1 menunjukkan bahwa pada *P.aeruginosa* IFO 3924, ada halo yang bersinar disekitar koloni. Hal ini menandakan ada sekresi enzim lipase dari bakteri tersebut. Kontrol negatif, *P.putida* IFO 14164 tidak menunjukkan halo yang bersinar sekitar koloni. Hasil ini mengkonfirmasi bahwa *P.aeruginosa* IFO 3924

mempunyai aktifitas enzim lipase yang memungkinkan bakteri ini untuk menggunakan triasil gliserol secara langsung sebagai sumber karbon utama.



Gambar 1 Aktivitas enzim lipase pada agar padat dalam petri yang mengandung rodamin B. Atas: Enzyme dari binatang (Wako Pure Chemical, Osaka, Japan), ada halo bersinar; Tengah: koloni *P.aeruginosa* IFO 3924, ada halo bersinar; Bawah: *P.putida* IFO 14164, tidak ada halo.

Efek konsentrasi minyak sawit untuk produksi PHA telah dilakukan dengan menumbuhkan *P.aeruginosa* IFO 3924 dalam labu erlenmeyer pada suhu 30 °C selama 3 hari. Tabel 1 menunjukkan efek konsentrasi minyak sawit terhadap produksi PHA

Table 2 Efek Konsentrasi Minyak Sawit Terhadap Produksi PHA

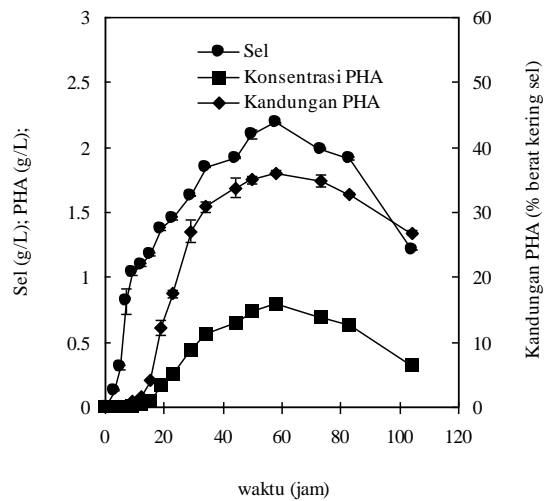
		Minyak sawit (g/l)			
		4.5	6.8	9	13.5
Rasio C/N (mol/mol)		17	27	35	52
Konsentrasi sel (g/L)		1.77	2.18	2.43	2.73
Kandungan PHA (% berat kering sel)		16.0	26.9	31.3	38.8
Konsentrasi PHA (g/L)		0.28	0.59	0.76	1.06
Perolehan PHA, (g/g)		0,063	0,086	0,085	0,079

Seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1, ketika konsentrasi minyak sawit ditingkatkan dari

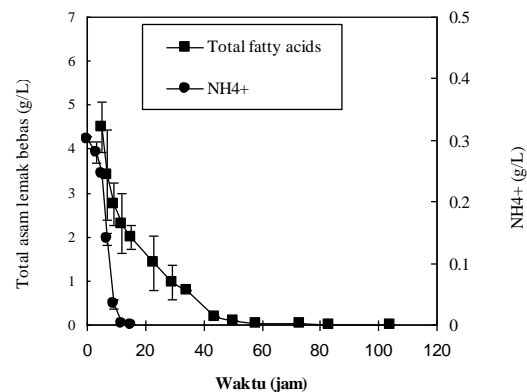
4,5 g/l – 13,5 g/l, berat kering sel dan kandungan PHA meningkat. Perolehan (yield) PHA tertinggi diperoleh pada konsentrasi minyak sawit 6,8 g/l dan 9 g/l. Untuk percobaan selanjutnya dipilih konsentrasi minyak sawit 6,8 g/l sehingga rasio C/N (mol /mol) adalah 27.

Produksi PHA dari minyak sawit

Untuk mempelajari pengaruh waktu pertumbuhan terhadap pembentukan PHA dalam sel bakteri, *P.aeruginosa* IFO 3924 ditumbuhkan dengan teknik kultivasi curah dalam fermentor yang berisi medium garam mineral dan minyak sawit dengan konsentrasi 6,8 g/l.. Seperti ditunjukkan pada Gambar 2, sumber nitrogen, amonium dengan cepat dikonsumsi oleh bakteri.



(a) Konsentrasi sel dan kandungan PHA



(b) Penurunan sumber karbon dan nitrogen

Gambar 2. Produksi PHA serta penurunan konsentrasi asam lemak dan amonium

Sumber karbon minyak sawit dianalisa berdasarkan jumlah total asam lemak yang

dikandung dalam kaldu (culture broth). Hal ini juga membuktikan bahwa minyak sawit yang ada dalam kaldu dihidrolisa oleh bakteri menjadi asam lemak. Tiga jenis asam lemak utama yang dianalisa yaitu asam oleat, asam palmitat, dan asam linoleat. Jumlah asam asam tersebut merupakan total asam lemak. Hal yang sama terjadi pada sumber karbon minyak sawit. Berdasarkan total asam lemak yang ada dalam kaldu, jumlah sumber karbon juga menurun dengan tajam sejak awal pertumbuhan sel hingga 42 jam kultivasi.

Setelah sumber nitrogen habis, pertumbuhan sel terhenti dan sel mulai mengakumulasi PHA. Kandungan PHA meningkat dengan tajam setelah 20 jam kultivasi dan mencapai maksimum sebesar 36 % berat kering sel setelah 54 jam kultivasi.

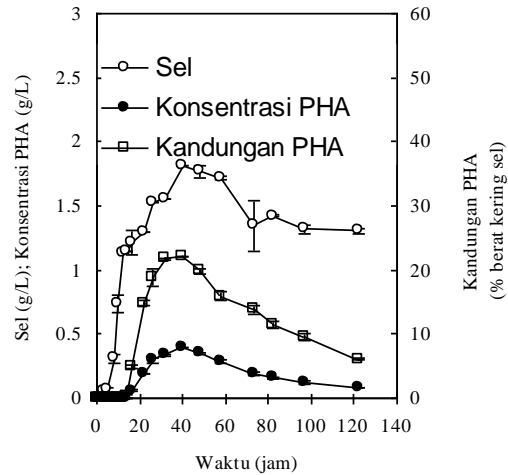
Produksi PHA dari asam oleat

Karena asam oleat merupakan asam lemak utama dalam minyak sawit, asam lemak ini digunakan sebagai pembanding terhadap sumber karbon minyak sawit. Dengan konsentrasi asam oleat yang sama dengan minyak sawit, yaitu 7 g/L diperoleh kurva pertumbuhan dan produksi PHA dari asam oleat seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Dari Gambar 3 diketahui bahwa produksi PHA dan konsentrasi sel serta konsumsi asam oleat dan sumber nitrgen (amonium), mirip dengan pola yang ada pada minyak sawit. Namun, laju konsumsi asam oleat sangat cepat dibandingkan dengan laju konsumsi total asam lemak pada minyak sawit (Gambar 3). Dengan asam oleat ini dihasilkan PHA rantai sedang (Marsudi dkk, 2007). Kandungan maksimum PHA pada asam oleat sebesar yaitu 22 % berat kering sel, lebih rendah dibandingkan dengan pada minyak sawit.

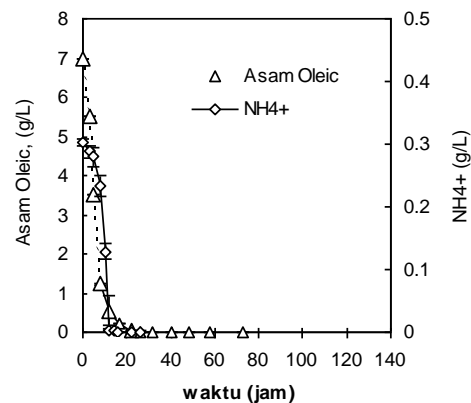
Gambar 3 menunjukkan bahwa maksimum kandungan PHA pada asam oleat dicapai setelah 40 jam kultivasi, lebih cepat dibandingkan dengan yang terjadi pada minyak sawit (Gambar 2, 54 jam). Hal ini terjadi karena asam oleat merupakan asam lemak yang langsung dapat dikonsumsi oleh *P.aeruginosa* untuk pertumbuhan sel dan produksi PHA. Dalam hal minyak sawit, sumber karbon ini dihidrolisa terlebih dahulu diubah oleh sel menjadi asam lemak seperti asam oleat, asam palmitat, dan asam linoleat, sehingga sel bakteri membutuhkan waktu untuk proses hidrolisa tersebut.

Alasan yang sama seperti tersebut di atas juga diperkirakan dapat digunakan untuk menjelaskan fenomena pertumbuhan sel. Pada asam oleat, setelah 12 jam kultivasi, konsentrasi sel 1, 25 g/l. Disisi lain, pertumbuhan sel bakteri

pada minyak sawit setelah 12 jam kultivasi, konsentrasinya 1,1 g/l. Meskipun perbedaannya relatif kecil, hal ini menunjukkan bahwa sel membutuhkan waktu untuk menghidrolisa minyak sawit sehingga waktu untuk pertumbuhan sel dan produksi PHA pada minyak sawit lebih lama dibandingkan pada asam oleat.



(a) Konsentrasi sel dan kandungan PHA



(b) Penurunan sumber karbon dan nitrogen

Gambar 3. Produksi PHA serta penurunan konsentrasi asam oleat dan amonium

5. Kesimpulan

Minyak sawit dihidrolisa oleh *P.aeruginosa* IFO 3924 menjadi asam lemak untuk pertumbuhan dan produksi PHA. Konsentrasi maksimum PHA dicapai secara berurutan setelah 54 jam dan 40 jam kultivasi pada minyak sawit dan asam oleat. Konsentrasi maksimum sel dan kandungan maksimum PHA pada minyak sawit secara berurutan adalah 2,2 g/l dan 36 % berat kering sel, sedangkan pada asam oleat secara berurutan adalah 1, 8 g/l dan 22 % berat kering sel.

Daftar Pustaka

- [1] Annuar M.S.M, Tan I K P., Ibrahim S., dan Ramachandran K B, 2007, *Production medium chain length poly(3-hydroxyalkanoic) from crude fatty acid micture by Pseudomonas putida*, Food and Bioproducts Processing, 85, hal 104-119
- [2] Asby R D., Solaiman DK., Foglia TA, 2004, *Bacterial poly(hydroxyalkanoate) polymer production from the biodiesel co-product stream*, Journal Polymer Environment, 12, hal. 105-112
- [3] Braunegg G., Sonnleitner B., Lafferty RM, 1978, *a rapid gas chromatograpi method for determination of poly(b-hydroxybutyric acid) in microbial biomass*, Eur J. Microbiol Biotechnol 6, hal 29-37
- [4] Cromwick A M., Foglia T., Lenz RW, 1996, *The microbial production of polyhydroxyalkanoates from tallow*. Applied Microbiology and Biotechnology, 46, hal. 464-469
- [5] Fuchtenbusch B., Wullbrandt, dan Steinbuchel. A., 2000, *Production of polyhydroxyalkanoic acids by Ralstonia eutropha and Pseudomonas oleovorans from an oil remaining from biotechnological rhamnose production*, Applied Microbiology and Biotechnology, 53, hal 167-172.
- [6] Hori K., Marsudi S., dan Unno H., 2002, *Simultaneous production of polyhydroxyalkanoates and rhamnolipids by Pseudomonas aeruginosa*, Biotechnology and Bioengineering, 78, 699-707.
- [7] Jarvis GN., dan Thiele JH, 1997, *Qualitatif rhodamine B assay which uses tallow as a substrate for lipolytic obligately anaerobic bacteria*, Journal Microbial Methods, 29, hal. 41-47
- [8] Kellerhals M.B., Kessler, B., Witholt, B., Tchouboukov, A., dan Brandl H., 2000, *Renewable long chain fatty acids for the production of biodegradable medium chain length polyhydroxyalkanoates (mcl-PHAs) at laboratory and pilot plant scales*, Macromolecules, 3, hal. 4690-4698
- [9] Lee S.Y., dan Chang H.N., 1985, *Production of polyhydroxyalkanoic acid*, Advance Biochemical Engineering and . Biotechnology 52, hal. 27-68
- [10] Lee S.Y., 1996, *Bacterial polyhydroxyalkanoates*, Biotechnology and Bioengineering, 49, hal. 1-14
- [11] Marsudi S., Tan K.P., Gan S.N., dan Ramachandran, 2007, *“Production of medium chain length polyhydroxyalkanoates from oleic acid using Pseudomonas putida PGA1, by fed batch culture”*, Makara seri teknologi, 11, 78, hal. 1-4.
- [12] Majid MIA, Hori K., Akiyama M, dan Doi Y., 1994, *Production of polyhydroxybutyrate from plant oils by alcaligenes sp* in Doi Y dan Fukuda K (edt) Biodegradable plastics and polymers, Elsevier, Japan, hal 417-424
- [13] Solaiman DKY., Ashby RD, Foglia TA., 2001, *Production of polyhydroxyalkanoates from intact triacylglycerols by genetically engineered Pseudomonas*, Applied Microbiology Biotechnology 56: hal. 664-669

Pengaruh Nisbah C/N dan Laju Aerasi Terhadap Produksi Enzim Amilase Menggunakan *Aspergillus niger*

Ronny Purwadi, Chris Amanta, Noni Lo Lan

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganeca 10 Bandung 40132, Telp. 022-2500989, Fax. 022-2501438,
Email: ronny.purwadi@che.itb.ac.id

Abstrak

Bioetanol adalah salah satu bahan bakar alternatif yang digunakan baik sebagai aditif maupun pengganti bahan bakar. Pati merupakan salah satu alternatif bahan baku produksi bioetanol. Pati diubah menjadi glukosa yang siap difermentasi menjadi etanol, menggunakan enzim kompleks seperti amilase dan glukoamilase. *Aspergillus niger* merupakan salah satu mikroorganisme yang berpotensi sebagai agen biologis untuk produksi enzim ini. Studi ini bertujuan untuk menentukan waktu di mana aktivitas kompleks enzim amilase yang dihasilkan pada proses fermentasi mencapai nilai yang optimum serta mengamati pengaruh dari variasi yang diujikan meliputi nisbah karbon terhadap nitrogen (C/N) dan laju aerasi terhadap proses fermentasi. Hasil percobaan yang didapatkan dari penelitian ini menunjukkan bahwa aktivitas kompleks enzim amilase yang maksimal diperoleh pada saat waktu fermentasi jam ke-24. Selain itu, dalam rentang percobaan yang diambil, laju aerasi tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap proses fermentasi, sedangkan nisbah C/N memberikan pengaruh berupa fungsi kuadratik terhadap proses fermentasi. Aktifitas enzim kompleks maksimum diperoleh pada nisbah C/N sebesar 2/3.

Kata Kunci : *Aspergillus niger*, Amilase, Glukoamilase, Sakarifikasi, rasio C/N

Abstract

Bioethanol is an alternative renewable fuel which can be used either as an additive or as substitute fuel to the current gasoline from fossil fuel. Starch is a feedstock that is currently used as for bioethanol production. Starch is converted into glucose using a complex enzymes containing amylase and glucoamylase. *Aspergillus niger* is a potential microorganism for these enzymes production. This study is purposed to determine the fermentation duration when the complex enzyme concentration reaches maximum value noted by the complex enzyme activity. In addition, the affect of C/N ratio and aeration rates to the enzyme production is also studied. The results of this study show that maximum complex enzyme activities have been reached in 24 hours. The aeration rate did not significantly affect fermentation process while C/N ratio affected as a quadratic function to the fermentation process. The maximum complex enzyme activity has been reached in the fermentation using C/N ratio of 2/3.

Keyword : *Aspergillus niger*, Amylase, Glukoamylase, Saccharification, C/N ratio

1. Pendahuluan

Bioetanol kini menjadi pilihan sebagai pengganti bahan bakar fosil yang semakin menipis persediaannya [1]. Bioetanol dapat diproduksi dari gula tebu, molase, pati maupun serat selulosa [2]. Singkong adalah salah satu sumber pati yang terdapat di Indonesia, sehingga singkong dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku bioetanol. Pati dapat dikonversi secara enzimatik menjadi gula yang kemudian dapat dikonversi lebih lanjut

menjadi bioetanol melalui fermentasi. Proses konversi pati ini dapat ditempuh melalui proses sakarifikasi pati dengan menggunakan kompleks enzim dari kapang *Aspergillus niger*. Dengan kehadiran pati, *Aspergillus niger* akan mengeluarkan kompleks enzim amilase yang dapat memecahkan ikatan antar pati. Pada penelitian sebelumnya, produksi enzim dan hidrolisis pati secara simultan telah dilakukan dengan mengamati pengaruh pH dan ion kofaktor

Ca²⁺ [3]. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa proses pembentukan enzim berkompetisi dengan pertumbuhan kapang. Dengan kata lain, kapang akan mengeluarkan enzim untuk memecah pati menjadi glukosa yang kemudian digunakan sebagai sumber energi dan pembentuk sel. Kekurangan sumber nitrogen akan membongkar enzim yang telah dibentuk untuk keperluan pertumbuhan. Karena itu, waktu fermentasi yang optimum diperlukan untuk mendapatkan jumlah enzim yang maksimal. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan waktu di mana konsentrasi enzim amilase (yang dinyatakan dalam aktivitas kompleks enzim) yang dihasilkan pada proses fermentasi mencapai nilai yang maksimum. Selain itu, dalam penelitian ini juga diamati pengaruh rasio karbon terhadap nitrogen (C/N) dan laju aerasi terhadap proses fermentasi. Dengan penambahan sumber nitrogen secara eksternal, diharapkan jumlah enzim yang dihasilkan akan semakin banyak.

2. Metodologi

Mikroorganisme *Aspergillus niger*.

Mikroorganisme yang digunakan dalam penelitian ini adalah jamur *Aspergillus niger* ITBCCL74 yang dikoleksi oleh Laboratorium Mikrobiologi dan Bioproses – Prodi Teknik Kimia ITB. Sebelum digunakan sebagai starter inokulum, jamur dibiakkan pada medium PDA (200 g kentang, 20 g dextrosa/fruktosa, 0.2 g CaCO₃, 0.2 g MgSO₄, 1 L Aqua dm, dan 16 g Agar-agar) miring dengan temperatur 30°C selama 5 hari. Setelah itu, 10 ml air steril dituangkan ke dalam biakan tersebut, dan diaduk sehingga miselia jamur tercampur dengan baik dalam air. Kemudian suspensi ini dicampurkan ke dalam 100 ml medium sintetik (20 g pati, 0.01 g FeSO₄.7H₂O, 0.1 g MgSO₄.7H₂O, 1.4 g KH₂PO₄, 10 g NH₄NO₃, 0.5 g KCl, 0.05 g CaCO₃, 1 L Aqua dm, dengan pH 5.3) di dalam sebuah labu Erlenmeyer 250 ml. Campuran ini diinkubasi di atas *orbital-shaker* dengan kecepatan 200 rpm pada temperatur ruang. Setelah 48 jam, campuran ini akan di-scale-up ke dalam 1 liter medium sintetik di dalam labu Erlenmeyer 2 liter lalu diinkubasi kembali di atas *orbital-shaker* dengan kecepatan 200 rpm selama 48 jam pada temperatur ruangan.

Hidrolisis dalam Bioreaktor

Substrat (dengan komposisi sama seperti medium sintetik) sebanyak 4 L disiapkan untuk fermentasi. Perbandingan C/N adalah perbandingan C pada pati dan N pada amonium nitrat dengan asumsi sumber C dan N pada komponen lain diabaikan. Dalam percobaan ini

digunakan perbandingan C/N sebesar 2/3, 1 dan 2. Inokulum dimasukkan secara aseptik ke dalam bioreaktor kemudian aerasi dialirkan dengan laju 3,5, 6,5 dan 9,5 (L/min) dialirkan ke dalam bioreaktor. Substrat yang telah disiapkan, dimasukkan kemudian ke dalam bioreaktor yang beroperasi pada temperatur ruang dan pH 5,3 dengan menambahkan asam/basa ke dalam larutan fermentasi.

Analisis

Analisis dilakukan dengan mengambil sampel sebanyak 5 mL dari bioreaktor pada saat proses fermentasi, pada jam ke-0, 17, 24, 41, dan 48. Konsentrasi pati dianalisis dengan reagen iodine standar (I₂ 0.15 %-w/v dan KI 0.5 %-w/v). Sebanyak 1 mL sampel diencerkan 100x dan 2 mL dari hasil pengenceran ini dicampurkan dengan 2 mL reagen. Campuran kemudian diukur absorbansinya menggunakan Spektrofotometer.

Aktivitas enzim ditentukan dengan memisahkan enzim dari sampel kaldu fermentasi lalu direaksikan dengan larutan pati berkonsentrasi tertentu. Konsentrasi pati kemudian diukur setelah selang waktu tertentu (10 menit) sebanyak 8 kali selama 80 menit untuk mengetahui perubahan konsentrasi pati pada selang waktu tersebut. Unit aktivitas enzim didefinisikan sebagai laju pengurangan kadar pati per 80 menit per 2 mL enzim.

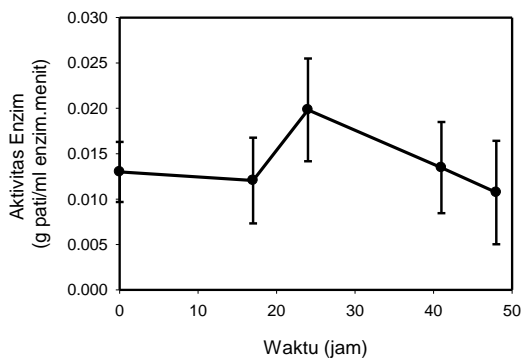
3. Hasil dan Pembahasan

Kualitas enzim amilase yang dihasilkan dapat dicirikan dengan mengukur aktivitas enzim segar yang terdapat dalam hasil fermentasi. Semakin banyak enzim yang diproduksi pada saat fermentasi berlangsung maka semakin besar aktivitas enzim amilase tersebut. Pada studi ini, aktifitas enzim dipantau pada selang waktu tertentu untuk menentukan waktu optimum fermentasi dimana konsentrasi enzim maksimum. Selain itu, rasio C/N dan laju aerasi juga divariasikan untuk melihat pengaruh variabel proses ini terhadap produksi kompleks enzim.

Kualitas Kompleks Enzim Amilase

Pada proses kultivasi *Aspergillus niger* dengan menggunakan substrat berupa pati, pati diuraikan menjadi glukosa oleh enzim induktif seperti enzim amilase dan glukamilase yang dihasilkan oleh *Aspergillus niger*. Hasil percobaan menunjukkan bahwa seiring dengan berjalannya waktu, konsentrasi pati menurun. Hal ini berarti bahwa mikroba menghasilkan enzim amilase sehingga reaksi enzimatik konversi pati menjadi glukosa berlangsung dengan baik. Jumlah enzim

yang dihasilkan tidak dapat ditentukan secara langsung, tetapi diasosiasikan dengan aktivitas kompleks enzim amilase yang didefinisikan sebagai laju pengurangan kadar pati per 80 menit per 2 mL enzim. Semakin tinggi aktivitas enzim yang diperoleh, maka semakin tinggi konversi pati yang dihasilkan. Pemodelan aktivitas kompleks enzim amilase ini dapat ditampilkan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Aktivitas enzim rata-rata dan terhadap waktu dari setiap variasi yang dilakukan

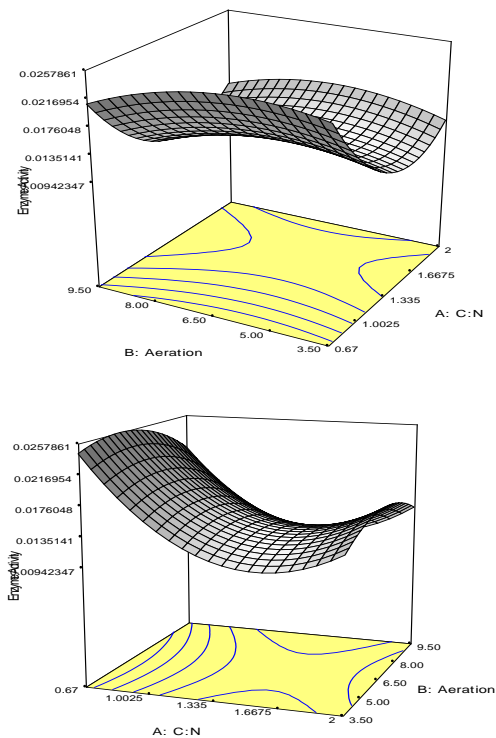
Beberapa penelitian sebelumnya melaporkan bahwa proses fermentasi akan menghasilkan aktivitas dari kompleks enzim amilase yang maksimum pada saat jam ke-48, yaitu ketika proses fermentasi berakhir [3, 4]. Namun, berdasarkan hasil yang diperoleh dari percobaan ini (Gbr. 1) aktivitas kompleks enzim amilase dari tiap variasi yang dilakukan mencapai titik optimumnya pada saat jam ke-24. Setelah jam ke 24, aktivitas kompleks enzim amilase ini kembali menurun. Titik optimum yang lebih cepat disebabkan oleh proses fermentasi dilaksanakan dalam bioreaktor dengan jumlah sel awal yang lebih tinggi. Pada percobaan-percobaan sebelumnya, fermentasi dilaksanakan dalam labu Erlenmeyer dengan perbandingan biakan awal terhadap volum yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan yang terjadi pada percobaan ini. Dengan konsentrasi sel awal yang lebih besar, tentu saja nutrisi yang tersedia akan lebih cepat habis dan sel mencapai fasa stasionernya. Pada fasa stasioner, sel akan merombak kembali senyawa-senyawa kimia yang ada di dalam medium. Data juga menunjukkan penurunan aktifitas enzim, yang berarti penurunan konsentrasi enzim. Ada kemungkinan bahwa enzim juga dirombak atau dikonsumsi kembali sebagai sumber karbon dan/atau nitrogen untuk kelangsungan hidup sel mikroba.

Pada awal fermentasi, nilai aktivitas kompleks enzim amilase menurun. Fenomena ini terjadi akibat scale-up yang dilakukan dari volum

inokulum sebanyak 1 L ke medium fermentasi dengan volume 5 L. Pada proses scale-up ini, aktivitas kompleks enzim amilase menurun karena *Aspergillus niger* melalui fasa adaptasi dimana mikroba ini berusaha menyesuaikan diri dengan lingkungan medium baru. Ada indikasi bahwa pada perioda ini mikroba berusaha merombak materi-materi dalam medium agar dapat dipakai untuk nutrisi dalam pertumbuhannya. Akibat metabolisme *Aspergillus niger* menurun, hal ini berdampak pada turunnya kualitas kompleks enzim amilase yang dihasilkan.

Statistik Hasil Penelitian

Pengaruh setiap variasi variabel proses, dalam hal ini adalah rasio C/N dan laju aerasi, diperiksa menggunakan analisis statistik dengan bantuan program Design-Expert™. Pengaruh dari masing-masing variasi dan korelasi antar variasi terhadap aktivitas kompleks enzim amilase maksimum (yang diambil pada jam ke-24) dipamerkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh rasio C/N dan laju aerasi terhadap aktivitas kompleks enzim amilase maksimum.

Tingkat signifikan dari pengaruh variasi-variasi yang diujikan dapat ditentukan dari nilai P-value yang diperoleh dari analisis statistik dengan bantuan program Design-Expert (Lihat Tabel 1). Apabila nilai parameter P (P-value) ini lebih kecil dari α , maka berarti variasi tersebut berpengaruh

terhadap aktivitas kompleks enzim yang dihasilkan. Sebaliknya apabila nilai P-value tersebut lebih besar dari α , maka variasi tersebut tidak berpengaruh terhadap aktivitas kompleks enzim amilase. Nilai α yang ditentukan pada percobaan ini adalah 0,05 dengan tingkat kepercayaan sebesar 95%.

Tabel 1. Hasil analisis statistik dari hubungan antara rasio C/N dan laju aerasi terhadap aktivitas kompleks enzim maksimum.

Faktor	F-value	P-value
Rasio C/N	39,84	0,0242
Laju aerasi	6,76	0,1316
(Rasio C/N) ²	31,32	0,0305
(Laju aerasi) ²	11,16	0,0791
Rasio C/N x Skala aerasi	2,56	0,2510

Berdasarkan tabel di atas, dapat dilihat bahwa nilai P-value untuk rasio C/N dan (rasio C/N)² masing-masing bernilai 0,0242 dan 0,0305. Kedua nilai ini lebih kecil dari nilai α , sehingga faktor tersebut berpengaruh terhadap aktivitas kompleks enzim amilase yang dihasilkan. Untuk faktor-faktor yang lain, nilai P-value yang dihasilkan lebih besar dari nilai α sehingga pengaruhnya tidak signifikan terhadap aktivitas kompleks enzim amilase.

Berdasarkan analisis tersebut, persamaan model yang menghubungkan rasio C/N dan laju aerasi dengan aktivitas enzim kompleks amilase dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$f(X,Y) = 0,016946X^2 - 3,10627e-4 Y^2 - 0,054877X + 3,15806e-3 Y + 4,40863e-4 XY + 0,045349 \quad (1)$$

dimana:

$f(X,Y)$ = aktivitas kompleks enzim amilase
(g pati/ ml enzim.menit)

X = rasio C/N

Y = laju aerasi (L/min)

Persamaan (1) menunjukkan bahwa nilai koefisien untuk laju aerasi (Y), kuadrat laju aerasi (Y²), maupun rasio C/N x laju aerasi (XY), sangat kecil sehingga tidak memberikan pengaruh yang signifikan dalam penentuan aktivitas kompleks enzim amilase maksimum.

Pengaruh Laju Aerasi terhadap Proses Fermentasi

Pada Gambar 2, secara sepintas terlihat bahwa aktivitas kompleks enzim amilase akan menunjukkan nilai maksimum pada saat laju aerasi sebesar 6,5 L/min. Namun, perbedaan antara nilai aktivitas kompleks enzim untuk setiap laju alir

pada rentang percobaan secara statistik dapat dikatakan tidak signifikan. Hal ini ditunjukkan oleh nilai P-value yang lebih besar dari nilai α . Hal ini menunjukkan bahwa jumlah udara yang dibutuhkan oleh *Aspergillus niger* untuk memproduksi kompleks enzim tidak terlalu besar, cukup dengan laju aerasi sebesar 3,5 L/menit atau sekitar 0.7–1 vvm. Peningkatan laju aerasi tidak serta merta meningkatkan aktivitas kompleks enzim amilase yang dihasilkan.

Aerasi berfungsi sebagai pemasok oksigen untuk mikroba dalam bentuk gelembung gas. Laju aerasi dan agitasi saling terkait satu sama lain. Pengaliran udara berfungsi untuk menjaga pasokan oksigen, sedangkan agitasi berfungsi meningkatkan laju dispersi oksigen ke dalam larutan dan meratakan kadar oksigen di seluruh medium fermentasi. Agitasi akan meningkatkan turbulensi pada medium fermentasi dan mengurangi ketebalan lapisan film sehingga proses perpindahan massa dari medium fermentasi ke permukaan sel menjadi lebih mudah. Namun hasil percobaan menunjukkan bahwa laju alir tidak memberikan efek yang signifikan terhadap aktivitas kompleks enzim. Hal ini menunjukkan bahwa proses pembentukan enzim-enzim yang dibutuhkan untuk hidrolisis pati tidak lagi dipengaruhi oleh pasokan oksigen. Ada kemungkinan bahwa reaksi pembentukan enzim ini tidak membutuhkan energi yang cukup besar, atau *Aspergillus niger* memiliki sumber energi lain selain ATP yang dihasilkan dari reduksi oksigen di dalam mitokondria. Tentunya, hipotesis ini perlu dibuktikan lebih lanjut.

Pengaruh Rasio C/N terhadap Proses Fermentasi

Lain halnya dengan rasio C/N terhadap aktivitas kompleks enzim. Variabel ini secara signifikan mempengaruhi *Aspergillus niger* dalam pembentukan enzim kompleks. Pada Gambar 2, dapat dilihat bahwa aktivitas kompleks enzim amilase mencapai titik maksimum pada fermentasi dengan rasio C/N sebesar 2/3 untuk tiap skala aerasi. Dengan meningkatnya nilai rasio C/N, aktivitas kompleks enzim amilase akan menurun. Dengan kata lain, jumlah enzim yang dihasilkan semakin sedikit. Hubungan matematik antara rasio C/N terhadap aktivitas kompleks enzim amilase merupakan fungsi kuadrat terbuka ke atas sehingga memiliki nilai minimum. Gambar 2 memperlihatkan bahwa nilai terendah dicapai pada saat rasio C/N sebesar 1,5.

Walaupun secara matematis besarnya rasio C/N dapat membesar ataupun mengecil, disertai dengan nilai aktivitas kompleks enzim amilase akan meningkat, namun kebutuhan organisme

akan nutrisi, baik makro maupun mikro, memiliki batas minimum dan juga batas maksimum. Dengan demikian, nilai rasio C/N akan memiliki batasan tertentu. Batasan minimum C/N dicapai ketika kandungan nitrogen dalam medium tinggi. Ketika nilai C/N semakin rendah, aktivitas kompleks enzim amilase akan kembali menurun. Kandungan nitrogen yang tinggi ini dapat menghambat pembentukan kompleks enzim amilase. Batasan maksimum C/N dicapai ketika kandungan nitrogen dalam medium rendah. Ketika nilai C/N semakin tinggi, aktivitas kompleks enzim amilase akan kembali menurun. Kandungan nitrogen yang terdapat dalam medium sintetik tersebut merupakan jumlah minimal yang dibutuhkan oleh mikroorganisme untuk tumbuh dan berkembang. Ketika nitrogen yang dibutuhkan tidak tercukupi, maka pertumbuhan dan juga produksi kompleks enzim amilase akan menurun.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil studi yang telah dilaksanakan, dapat disimpulkan bahwa enzim kompleks yang dihasilkan oleh *Aspergillus niger* untuk mengkonversi pati menjadi gula bersifat sementara. Untuk mendapatkan enzim kompleks ini, maka pemisahan enzim dari larutan fermentasi harus dilakukan pada saat jumlah enzim maksimum. Selain itu, untuk mendapatkan jumlah enzim maksimum, sejumlah variabel proses fermentasi telah dipelajari termasuk rasio C/N dan laju aerasi yang dilaksanakan dalam studi ini. Laju aerasi ternyata tidak mempengaruhi produksi enzim tetapi rasio C/N memberi pengaruh yang signifikan terhadap *Aspergillus niger* dalam memproduksi enzim.

Dengan pengetahuan bahwa enzim kompleks bersifat sementara dalam larutan fermentasi, maka modus operasi fermentasi kontinu menjadi suatu hal yang patut dipelajari. Dengan mengatur waktu tinggal yang tepat, jumlah enzim yang maksimal dapat dihasilkan pada keluaran bioreaktor. Lebih jauh, umpan berupa larutan pati akan mempengaruhi C/N dalam larutan fermentasi, sehingga pengaturannya menjadi penting untuk memaksimalkan pembentukan enzim. Selain itu, proses penambatan sel (cell immobilization) juga merupakan hal yang penting karena telah dibuktikan bahwa jumlah sel mempengaruhi jumlah enzim yang dihasilkan (ditunjukkan oleh tingginya aktivitas enzim kompleks). Penambatan sel yang disarankan adalah dengan menggunakan *rotating disc fermenter* [5, 6] karena sel jamur *Aspergillus niger* dapat membentuk filamen dan dengan

mudah menempel pada piringan-piringan bioreaktor.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat ITB (LPPM-ITB) dan Pusat Penelitian Bioteknologi ITB yang telah memberikan bantuan finansial sehingga terselenggaranya penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1]. Lyons, T. P. (2003) "Ethanol around the world: rapid growth in policies, technology and production" in Jacques, K. A., Lyons, T. P. dan Kelsall, D. R. (Ed) *The Alcohol Textbook 4th edition*, Jacques, K. A., Lyons, T. P. dan Kelsall, D. R. Ed Nottingham University Press: Nottingham.
- [2]. Kneen, E. (1950) "The Amylases. Property and Production" in Kerr, R. W. (Ed) *Chemistry and Industry of Starch*, Kerr, R. W. Academic Press Inc. Publisher: New York.
- [3]. Maemunah, S. (2002) "Peningkatan produksi alfa-amilase dan glukamilase dari jamur *Aspergillus niger* ITB CC-L74" Sarjana thesis, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- [4]. Krisna, A. dan Winoto, H. P. (2007) "Hidrolisis pati menggunakan *Aspergillus niger* secara kontinu" Sarjana thesis, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- [5]. Saha, M. L., Sakai, Y. dan Takahashi, F. (1999). "Citric acid fermentation by magnetic drum contactor: use of methanol and ethanol for higher production", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 87(3): p. 394.
- [6]. Saha, M. L. dan Takahashi, F. (1997). "Continuous citric acid fermentation by magnetic rotating biological contactors using *Aspergillus niger* AJ 117173", *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 84(3): p. 244.

TPL

Teknologi Pengolahan Limbah

PEMANFAATAN LUMPUR LAPINDO SEBAGAI KOMPOSIT RAMAH LINGKUNGAN BERBASIS *FIBER REINFORCED CONCRETE (FRC)*

Kamariah¹ dan Fajriyanto²

¹Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Teknologi Industri

²Jurusan Teknik Arsitektur Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan
Universitas Islam Indonesia

E-mail: kamariah_53@yahoo.com

Abstrak

Lumpur Lapindo telah menjadi problem lingkungan yang sangat besar. Lumpur Lapindo dapat dimanfaatkan sebagai komposit yang dicampur dengan semen PC dan sabut kelapa sebagai filler. Proses pembuatan komposit Lumpur Lapindo, merujuk dan memodifikasi metode penelitian komposit berbasis *fiber reinforced concrete* (FRC). Komposit yang dihasilkan bisa digunakan sebagai bahan bangunan, misalnya : panel dinding, plafond, genting dan sebagainya.

Bahan baku lumpur lapindo pada proses pembuatan komposit dengan cara dikeringkan, dihaluskan, dan diayak dengan ukuran mesh 50 serta sabut kelapa kering yang sudah dipisahkan dari cocopit (gabus) dipotong-potong dengan ukuran 2-5 cm dan siap menjadi coco fiber yang berfungsi sebagai tulangan mikro untuk meningkatkan karakteristik mekanik komposit bahan bangunan

Sebagai matrik semen PC dicampur dengan filler dan reinforcement lumpur lapindo dengan variasi perbandingan tertentu. serta sabut kelapa ,setelah bercampur homogen diaduk dengan air dan compatibilizer PVA.

Pasta komposit yang sudah homogen dimasukkan dalam casting (cetakan) dan dilakukan pengepresan dengan tekanan dan didiamkan selama 28 hari

Hasil produk komposit dilakukan pengujian terhadap sifat mekanik, fisik dan kimia. Berdasar hasil pengujian dapat disimpulkan bahwa komposit lumpur lapindo, semen dan sabut kelapa mempunyai karakteristik fisik yang optimal pada komposisi 1semen : 3 lumpur lapindo sedang karakteristik pelepasan logam berat (heavy metal leaching) dari komposit memenuhi syarat untuk air dengan kualitas IV. Sifat kelarutannya dalam air menunjukkan bahwa makin banyak lumpur Lapindo makin tidak kedap air. Karakteristik toksisitas komposit lumpur Lapindo dengan metoda LD₅₀ tidak begitu membahayakan.

Kata Kunci : Komposit, Ramah Lingkungan, *Fiber Reinforced Concrete*

1. Pendahuluan

Lumpur akibat pengeboran PT. Lapindo Brantas di Sidoarjo Jawa Timur sampai sekarang belum terdapat indikasi untuk berhenti dan diperkirakan akan berakhir sampai 31 tahun yang akan datang. Berbagai usaha telah dilakukan sebagaimana tim ITB dengan metode insersi bola beton, namun hasilnya belum menunjukkan keberhasilan yang signifikan (Eloni,2006). Menurut Kepala Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi Kelautan Bandung, saat ini tidak ada lagi cara untuk menghentikan semburan lumpur. Padahal jumlah lumpur Lapindo akhir 2006 pernah mencapai 148.000

meter kubik perhari, sehingga akan ada gunung baru akibat penumpukan lumpur itu (Agustanto,2007).

Deputi Menteri Kantor Kementerian Negara Lingkungan Hidup mengatakan semua hasil penelitian menunjukkan bahwa semburan lumpur di Porong masuk kategori B3 (bahan beracun berbahaya). Namun, Kantor Kementerian Lingkungan Hidup memberi rambu, setiap pemanfaatan yang bernilai ekonomis harus aman untuk manusia dan lingkungan hidup. Pemanfaatannya juga harus masif dan dalam waktu singkat dan secara teknis

juga harus mudah dilakukan dan murah (Sunudyantoro, 2006).

Menurut Taufiqur Rahman (2006), didasarkan penelitiannya menunjukkan bahwa kadar silika dalam lumpur Lapindo cukup signifikan untuk dipisahkan. Silika dapat menghasilkan nano silika yang berguna untuk memperkuat batako maupun batubata.

Kebutuhan rumah di Indonesia setiap tahun rata-rata sebesar $\pm 1,1$ juta unit dengan pasar potensial di daerah perkotaan sebesar 40 % atau ± 440.000 unit. Dari jumlah ini pasokan rumah rata-rata per tahun sebesar 150.000 unit, sehingga mengakibatkan defisit per tahun sejumlah 290.000 unit (Simanungkalit, 2004). Pemasok terbesar dalam memenuhi kebutuhan perumahan bagi masyarakat masih dipegang oleh masyarakat sendiri. Akibatnya ketika masyarakat berpenghasilan rendah semakin banyak maka semakin banyak pula kebutuhan perumahan yang tidak dapat terpenuhi. Belum lagi harga material bangunan yang cenderung meningkat, yang mengakibatkan harga rumah mengalami kenaikan. Harga jual produk rumah sangat dipengaruhi oleh proses produksi (Mutaqi, 2004), salah satunya konstruksi bangunan yang terkait erat dengan bahan bangunan. Untuk memenuhi target tersebut tentu dibutuhkan teknologi bahan alternatif khususnya untuk menyediakan penyediaan genteng yang lebih ekonomis dan efisien dan ramah lingkungan. Oleh karena itu pemanfaatan lumpur lapindo sebagai bahan bangunan, khususnya untuk genteng akan memberikan bahan bangunan yang lebih murah karena bahan baku yang melimpah.

Indonesia sebagai negara kepulauan dan berada di daerah tropis dan kondisi agroklimat yang mendukung merupakan penghasil kelapa utama di dunia. Menurut data *Coconut Statistic Yearbook*, pada tahun 2000 areal kebun kelapa di Indonesia adalah terluas di dunia yakni mencapai 3,76 juta Ha atau 31,4 % dari total luas areal kebun kelapa dunia, dengan total produksi 14 milyar butir kelapa. Kelapa mempunyai nilai dan peran yang penting baik ditinjau dari aspek ekonomi maupun social budaya. Sabut kelapa (*Coco fiber*) merupakan hasil samping/limbah dan merupakan bagian terbesar dari buah kelapa. Kelimpahan sabut kelapa (*Coco fiber*) mencapai 1,7 juta ton pertahun dari hasil produksi buah kelapa 5,6 juta ton pertahun. Potensi sabut kelapa (*Coco fiber*) yang demikian besar belum dimanfaatkan sepenuhnya untuk kegiatan produksi yang mempunyai nilai tambah ekonomi yang tinggi (Intan, *et al.* 2003).

Di Indonesia penelitian tentang produk bahan bangunan seperti: genteng, plafond, dll yang berasal dari komposit limbah masih sangat terbatas, padahal saat sekarang bahan baku yang

berupa limbah lumpur Lapindo jumlah sangat melimpah dan menjadi problem lingkungan yang serius. Oleh karena itu penelitian ini sangat penting untuk dilakukan karena dirancang untuk memberdayakan potensi limbah lumpur Lapindo yang melimpah dan menjadi problem lingkungan untuk dikompositkan dengan semen (PC) dan serat kelapa sebagai bahan utama dalam pembuatan genteng bangunan yang ringan, memiliki karakteristik mekanik tinggi dan ramah lingkungan. Harapan dalam jangka menengah dan panjang setelah terealisasinya penelitian ini adalah dapat ditumbuh-kembangkan industri bahan bangunan yang dapat meningkatkan persediaan bahan bangunan perumahan yang ekonomis/terjangkau oleh masyarakat Indonesia di tingkat menengah ke bawah secara luas dengan memanfaatkan sepenuhnya *local resources* yang ramah lingkungan (*eco-friendly*). Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui potensi lumpur Lapindo sebagai bahan baku utama pembuatan komposit untuk bahan bangunan yang dikompositkan dengan semen (PC) dan sabut kelapa (*coco fiber*) berbasis teknologi *fiber reinforced concrete* (FRC) yang ramah lingkungan dengan mengetahui karakteristik mekanik dan kimia dari komposit, sehingga diharapkan penelitian ini dapat memberikan kontribusi positif yang besar terhadap penanggulangan bencana lumpur Lapindo yang jumlahnya melimpah dan menjadi pencemar lingkungan yang serius, pengembangan alternatif material bangunan

2. Tinjauan Pustaka

Komposit adalah suatu bahan yang terdiri dari dua atau lebih bahan yang berbeda yang membentuk suatu kesatuan. Jadi, beton bertulang merupakan komposit yang terdiri besi beton dalam matriks beton. Selain itu, dinding panel, plavon, genteng yang diperkuat dengan serat (FRC-fiber reinforced concrete) adalah komposit yang banyak digunakan dalam bangunan.

Studi karakteristik panel komposit berbasis *fiber reinforced concrete* (FRC) dari limbah tandan kosong kelapa sawit (TKKS), semen (PC) dan pasir ditambah compatiblizer (PVA/RE), telah dilakukan. Penelitian ini merupakan studi untuk mempelajari karakteristik panel komposit berbasis *fiber reinforced concrete* yang dihasilkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa panel komposit yang dihasilkan menunjukkan kepadatan/kerapatan (compatibilitas) yang solid dan mempunyai kuat mekanik (lentur dan tekan) yang cukup tinggi. Penambahan serat kelapa sawit (TKKS) dan PVA/RE mempunyai pengaruh yang cukup

signifikan terhadap kekuatan mekanik (Fajriyanto dan Feris, 2007).

Studi karakteristik panel komposit berbasis geopolimer dari limbah abu terbang batu bara (*fly ash*), sekam padi, resin gypsum, pasir, fibers, dan semen (PC) menunjukkan bahwa secara morfologi dan fisik tampak bahwa panel komposit yang dihasilkan menunjukkan kepadatan/kerapatan (compatibilitas) yang solid tetapi masih berat. Selanjutnya dilakukan rekayasa penurunan berat dengan memperbanyak sekam padinya. Hasilnya menunjukkan penurunan berat yang signifikan tetapi secara morfologi dan fisik terjadi penurunan kepadatan/kerapatan (compatibilitas). Oleh sebab itu rekomendasi dilakukan dalam penelitian selanjutnya kedepan adalah perlu penambahan bahan *compatibilizer/aditif* yang optimal untuk meningkatkan kompatibilitasnya (Firdaus *et al.* 2006).

Penelitian tentang prospek papan komposit serat tebu-semen sebagai bahan bangunan alternatif berbasis *fiber reinforced concrete* (FRC) telah dilakukan. Teknologi pembuatan papan komposit serat tebu-semen ini tidak memerlukan keahlian yang tinggi dan tidak memerlukan peralatan yang canggih. Untuk menambah keplastisan adukan dapat ditambahkan abu terbang (*fly ash*) atau bubuk kapur sehingga dapat mengurangi kuantitas semen yang harganya mahal. Khusus untuk serat tebu, sebelum digunakan harus direndam dalam larutan NaOH 1% selama 3 jam atau direndam dalam larutan kapur 10% selama 48 jam untuk mengurangi atau menghilangkan bahan lain seperti gula yang akan mengganggu proses pengikatan semen (Randing, 1999).

Penelitian pengaruh penambahan serat ijuk pada pembuatan genteng beton menunjukkan bahwa penambahan serat organik ijuk pada pembuatan genteng beton dapat memperbaiki sifat fisis-mekanis yang dimiliki seperti meningkatkan kekuatan lentur serta mengurangi sifat regasnya. Hasil penelitian membuktikan bahwa dengan penambahan ijuk sebanyak 1 - 2 % dari berat semen dapat mengatasi sifat regasnya serta dapat meningkatkan kekuatan lentur sebesar 12 - 16 %. Kekuatan lentur atau beban lentur dari hasil penelitian yang diperoleh dalam penelitian ini memenuhi syarat mutu tingkat II menurut SK SNI S 04-1989-F. Spesifikasi bahan bangunan bagian A (Randing, 1995).

Agus *et al* (2002), meneliti komposit penguat dari serat alam yang digunakan sebagai bahan bangunan untuk menggantikan serat sintetik berbasis *fiber reinforced concrete* (FRC). Hasil penelitian menunjukkan bahwa serat alam sangat potensial untuk dijadikan sebagai bahan

bangunan karena bersifat *renewable* dan *biodegradable* dalam pembangunan jangka panjang.

Proses pembuatan dinding komposit berbasis FRC, menurut Fajriyanto (2007) mempunyai tahapan tiga tahapan. Pertama adalah persiapan matriks (Semen PC dan aditif PVA/RE), persiapan reinforcement dan filler (ijuk dan sludge) ditimbang dengan berbagai variasi. Tahap kedua adalah proses blending dimana matriks, filler dan reinforcement di campur dan di aduk hingga rata. Tahap ketiga adalah *casting* adalah proses pencetakan dimana pasta komposit dimasukkan dalam cetakan, diratakan, ditutup dan diberi pembebanan kemudian pengerasan normal pada suhu kamar dan di amkan 28 hari.

Dalam teknologi *fiber reinforced concrete* (FRC), para ilmuwan telah mengembangkan material bangunan yang elastis, lebih ringan, awet, dan tidak mudah retak dengan cara mencampurkan fiber ke dalam beton. Beton hasil pengembangan tersebut sudah digunakan di Jepang, Korea, Swiss, dan Australia. Hasil pengembangan Universitas Michigan komposit memiliki kemampuan antipecah 500 kali lipat dibandingkan beton biasa, 40 persen lebih ringan dari beton biasa (Kompas, Mei 2005).

3. Metodologi

Metode penelitiannya menggunakan desain penelitian eksperimen murni di laboratorium (*true experimental research*). Metode penelitiannya merujuk dan memodifikasi metode penelitian berbasis *fiber reinforced concrete* (FRC) yang pernah dilakukan peneliti sebelumnya: Fajriyanto dan Firdaus, 2007; Fajriyanto dan Firdaus, 2005; Fajriyanto dan Firdaus, 2006; Firdaus *et al.* 2006; Prihatmaji, 2007; Prihatmaji, 2005; Prihatmaji, 2003, Prihatmaji, 2002; Agus *et al.* (2005); Randing (1999), Amir (1999), Randing (1995). Referensi tersebut diperlukan untuk mendukung metode dan proses penelitian yang direkayasa/dimodifikasi sedemikian rupa untuk mengkaji potensi lumpur Lapindo sebagai genteng berkualitas, ringan dan ramah lingkungan (*eco-friendly*) berbasis *fiber reinforced concrete* (FRC) dengan teknologi sederhana (*aplicable technology*).

Bahan baku lumpur lapindo yang masih basah dijemur kemudian di oven dalam suhu 60 °C untuk mempercepat proses pengeringan. Setelah kering, lumpur lapindo dilembutkan dengan peralatan *Los Angeles Abrasion* sampai mencapai ukuran 50-100 mesh dan merupakan *filler* yang siap untuk dilakukan proses berikutnya (lihat gambar 1)



Gambar 1. Lumpur Lapindo sebelum dan sesudah dilembutkan

Persiapan bahan baku sabut kelapa dilakukan dengan cara mengurai sabut kelapa kering menjadi serat-serat yang terpisah dari cocopitnya (gabus) sehingga menjadi serat-serat panjang. Serat-serat kelapa kemudian di potong-potong dengan panjang 2 – 5 cm dan siap menjadi *coco fiber* yang berfungsi sebagai tulangan mikro yang berfungsi meningkatkan karakteristik mekanik komposit. Semen yang digunakan merupakan semen jenis *portland cement* (PC)

Uji kandungan bahan-bahan yang terdapat dalam lumpur lapindo dilakukan sebelum dilakukan proses pembuatan komposit. Tujuannya adalah untuk mengetahui komposisi logam yang terdapat dalam lumpur lapindo.

Proses produksi komposit meliputi kegiatan penimbangan berat bahan baku, proses *blending* dan *casting* untuk pembentukan komposit. Berat bahan baku berupa lumpur lapindo, semen, pasir, sabut kelapa, PVA dan air ditentukan sesuai dengan desain penelitian. Komposisi dibedakan antara komposit lapindo, semen, sabut kelapa, PVA dan air. Tujuannya adalah untuk mengetahui tingkat perbedaannya karakteristik mekaniknya.

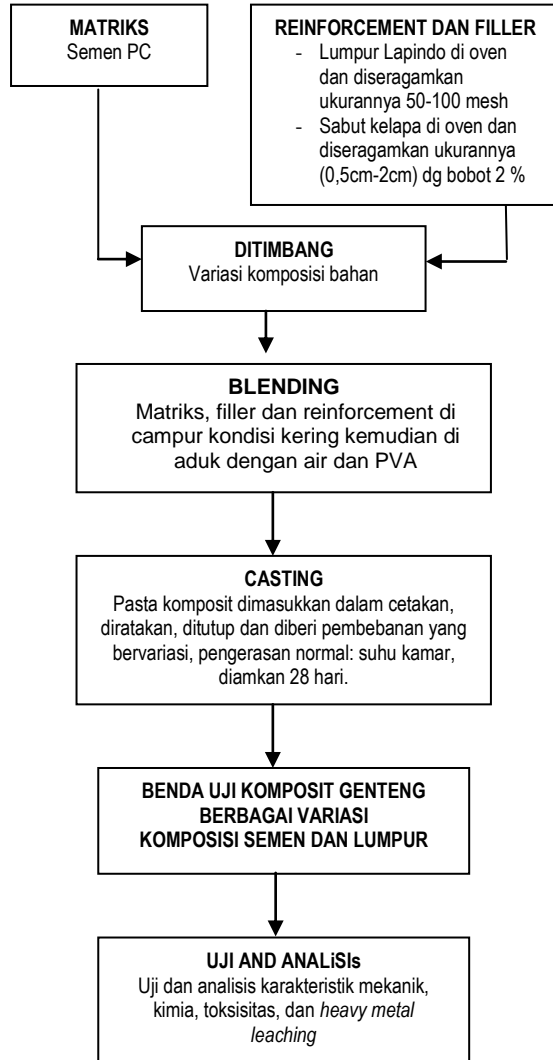
Proses *blending* dilakukan melalui beberapa tahapan : *pertama*, lumpur lapindo dan semen dicampur dalam kondisi kering. Kedua, mempersiapkan air dan PVA dengan cara dicampur dan diaduk secara merata. Ketiga, setelah semen dan lumpur tercampur secara merata dan sempurna, ditambahkan air dan dilakukan pengadukan secara merata. Terakhir, penambahan sabut kelapa pada adonan komposit dan dilakukan pengadukan secara merata.

Peralatan casting dan hysprolic presser dipersiapkan. Adonan komposit dituangkan dalam casting secara bertahap hingga penuh sesuai dengan berat yang telah ditentukan. Setelah itu dilakukan pengepresean dengan tekanan sesuai dengan desain penelitian.

Hasil proses *casting* ini merupakan produk komposit, terlihat cukup solid, menyatu dan mempunyai ikatan yang cukup kuat. Hasil produksi komposit ini merupakan benda uji yang

siap untuk dilakukan pengujian sifat mekanik, dan kimianya

Alur proses pembuatan komposit berbasis FRC dapat dilihat pada gambar 1 berikut :



Gambar 1. Proses pembuatan komposit dari Lumpur Lapindo, semen (PC) dan serat kelapa

4. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Penentuan kandungan logam berat dalam lumpur lapindo dilakukan dengan alat Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS). Tujuan utama analisis ini adalah mengetahui kandungan logam berat dalam lumpur. Adapun hasil uji kandungan logam berat dalam lumpur lapindo seperti terlihat pada tabel 1.

Tabel 1. Kandungan unsur-unsur dalam Lumpur Lapindo

No.	Parameter	Hasil Pengukuran
1	Al (ppm)	138,098.427
2	Ca (ppm)	1,175.506
3	Cr (ppm)	14.377
4	Mn (ppm)	653.846
5	Pb (ppm)	105.169
6	Si (ppm)	236,817.104
7	Zn (ppm)	330.927
8	As (ppb)	ttd
9	Hg (ppb)	ttd

Ttd = tidak terdeteksi, As= 0,50 ppb;
Hg=0,25 ppb.

Perlakuan perbedaan tekanan pada saat pembuatan (*casting*) dilakukan untuk mengetahui apakah terdapat perbedaan kekuatan mekanik dari komposit lumpur lapindo apabila terjadi perbedaan tekanan. Dalam perlakuan ini sebagai variabel tetap adalah komposisi bahan dan ukuran dibanding lumpur lapindo.

Komposisi bahan =
50 % lumpur lapindo : 50 % semen
Ukuran lumpur lapindo = 50 mesh

Hasil pengujian beban maskimal (Pmaks) dan perhitungan kuat lentur (σ_{lt}) seperti tersebut pada Tabel 2. Berdasarkan pada tabel 2 nampak bahwa besarnya tekanan pada saat pencetakan berpengaruh terhadap kuat lentur komposit. Semakin besar tekanan pada saat *casting*, maka semakin rendah Pmaks yang dapat diterima benda uji, sehingga semakin besar pula kuat lentur (σ_{lt}) komposit.

Tabel 2 Kuat Lentur berdasarkan variasi beban pengempaan

Tekanan/ Beban (Psi)	Beban maksimal P maks (kg)	Kuat Lentur (σ_{lt}) (kg/cm ²)
2000	333.00	59.9
3000	188.54	33.9
4000	176.23	31.72

Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan kuat lentur (σ_{lt}) maksimal dicapai pada pengepresan saat casting sebesar 2000 psi, sehingga pada komposisi ini akan digunakan sebagai variabel tetap dalam pengepresan saat casting.

Perlakuan perbedaan volume air pada pembuatan komposit dilakukan untuk mengetahui apakah terdapat perbedaan kekuatan mekanik dari komposit apabila terjadi perbedaan volume air. Dalam perlakuan ini sebagai variabel

tetap adalah tekanan (2000psi) dan komposisi dan berat bahan.

Tabel 3. Kuat Lentur berdasarkan variasi volume air

Volume Air (%)	Beban maksimal P maks (kg)	Kuat Lentur (σ_{lt}) (kg/cm ²)
18,5	174,67	31,4
23,5	191,33	34,44
28,5	196,26	35,33
32,5	112,96	20,33

Berdasarkan data pada tabel tersebut dapat disimpulkan kuat lentur (σ_{lt}) maksimal dicapai pada volume air 28,5% pada saat pencampuran, sehingga pada volume air ini akan digunakan sebagai variabel tetap dalam pencampuran.

Perlakuan perbedaan berat sabut kelapa dilakukan untuk mengetahui apakah terdapat perbedaan kekuatan mekanik dari komposit. Dalam perlakuan ini sebagai variabel tetap adalah tekanan (2000psi) dan komposisi dan berat bahan.

Tabel 4. Kuat Lentur berdasarkan variasi berat sabut kelapa

Berat Sabut Kelapa (%)	Beban maksimal P maks (kg)	Kuat Lentur (σ_{lt}) (kg/cm ²)
2	196.28	35.33
4	88.61	15.95
6	135.83	24.45
8	160.83	28.95
10,0	113,00	20,34

Volume air berpengaruh signifikan terhadap kekuatan mekanik komposit, hal ini karena lumpur lapindo menyerap air cukup besar dibandingkan dengan komposit semen-pasir yang hanya 16 %. Namun kondisi optimal pada volume air 28,5 %.

Sabut kelapa berfungsi sebagai tulangan dalam komposit dan berat sabut kelapa berpengaruh signifikan terhadap kekuatan mekanik komposit

Setelah dilakukan orientasi karakteristik mekanik komposit berdasarkan pada variasi tekanan dan volume air, maka ditetapkan variabel tetap dalam pembuatan benda uji komposit. Adapun variabel tetap tersebut adalah sebagai berikut :

Tekanan : 2000 psi
Volume Air : 28,5 %
Sabut kelapa : 2 %
PVA : 0,1 %

Komposisi semen dan lumpur

Komposisi semen dan lumpur dibuat variasi sedangkan variabel lain tetap, yaitu :

Komposisi 1 : 1 kg semen : 1 kg lumpur

Komposisi 2 : 1 kg semen : 2 kg lumpur

Komposisi 3 : 1 kg semen : 3 kg lumpur

Komposisi 4 : 1 kg semen : 4 kg lumpur

Data hasil pengujian kuat lentur dan kuat tekan dapat dilihat pada tabel 5 dan 6

Tabel 5. Hasil pengujian kuat lentur

Komp Ke	Komposisi Semen : Lumpur	Uji ke	Kuat Lentur (σ_t) (kg/cm ²)	Rata-rata Kuat Lentur (σ_t)(kg/cm ²)
1	1 : 1	1	57.02	48.18
		2	53.72	
		3	33.80	
2	1 : 2	1	22.69	22.94
		2	26.77	
		3	19.36	
3	1 : 3	1	24.19	22.64
		2	22.34	
		3	21.40	
4	1 : 4	1	15.51	14.84
		2	16.13	
		3	12.89	

Tabel 6. Hasil pengujian kuat tekan

Komp Ke	Komposisi Semen : Lumpur	Uji ke	Kuat tekan (σ_{tk}) (kg/cm ²)	Rata-rata Kuat Tekan (σ_{tk}) (kg/cm ²)
1	1=1	1	59.73	57.53
		2	58.65	
		3	54.22	
2	1=2	1	57.93	56.74
		2	57.33	
		3	54.94	
3	1=3	1	54.94	50.30
		2	42.81	
		3	53.14	
4	1=4	1	51.83	50.30
		2	49.33	
		3	49.74	

Berdasarkan data hasil pengujian pada table 5 dan table 6 diketahui bahwa semakin tinggi kandungan lumpur maka semakin rendah

kuat lentur komposit serta semakin rendah kuat tekan komposit.

Proses uji karakteristik kimia produk komposit yang dihasilkan dilakukan secara komprehensif terhadap kondisi tingkat keasaman (pH) dalam kondisi normal dan interaksi produk komposit terhadap air atau kelarutannya dalam air.

Pengujian kondisi keasaman produk komposit dilakukan menggunakan pH-meter dengan cara menghaluskan produk komposit yang dihasilkan kemudian dimasukkan dalam aquabides yang memiliki pH 7,00 diaduk merata. Selanjutnya pH-meter dicelupkan kedalamnya untuk mengetahui perubahan pH-nya. Hasil uji pH larutan rendaman komposit seperti tercantum pada tabel 12. Hasil pengujian pH lapindo basah sebelum dikompositkan dengan semen : 7,41 dan pH lapindo kering: 7,40.

Tabel 7. Hasil Uji pH komposit

Komposisi bahan komposit	Uji ke	pH	Rata2 pH
1 semen : 3 lumpur	1	8,443	8,446
	2	8,446	
	3	8,448	

Pengujian kelarutan produk komposit dalam air dilakukan dengan cara merendam produk komposit ke dalam aquades dan didiamkan selama waktu tertentu sampai produk komposit rusak/hancur. Data terhadap uji kerusakan komposit dilakukan pengamatan secara kualitatif.

Uji interaksi produk komposit terhadap air menunjukkan bahwa komposit yang berkualitas transram (kedap air) Semakin banyak kandungan semen maka produk komposit semakin tahan terhadap air (transram). Pada perbandingan semen : Lumpur =1:3 mulai terjadi kerusakan komposit



Gambar 2. Kelarutan komposit dalam aquades

Untuk mengetahui karakteristik toksisitas komposit genteng mencakup uji dan analisis racunnya terhadap makhluk hidup yang

ada disekitarnya (metode LD₅₀). LD₅₀ didefinisikan sebagai dosis tunggal suatu zat yang secara statistic diharapkan akan membunuh 50% hewan coba. Secara umum, dalam penentuan LD₅₀ digunakan tikus atau mencit.

Untuk uji toksisitas komposit genteng lapindo dengan menggunakan mencit sebanyak 10 dengan prosedur seperti berikut :

1. Komposit genteng dipanasi diatas kompor gas selama 5 menit
2. Mencit yang terlebih dahulu ditimbang beratnya, dikontakkan dengan uap hasil pemanasan komposit genteng selama 5 menit
3. Mencit yang sudah diasapi diletakkan dalam rotarot selama 5 menit
4. Diamati jatuhnya mencit dari rotarot
5. Sebagai pembandingan dilakukan pengujian rotarot dengan menggunakan mencit yang tidak mendapat perlakuan apapun (kelompok kontrol negatif) dan mendapat perlakuan pengasapan dengan batubata (kelompok kontrol positif).

Hasil pengujian toksisitas dengan rotarot dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 8. Berat badan mencit (gram)

No.	Kontrol	1 : 3
1.	30	25
2.	30	30
3.	30	25
4.	30	30
5.	30	30
6.	30	25
7.	30	25
8.	30	30
9.	30	25
10.	30	30

Tabel 9. Jumlah jatuh mencit dari rotarot Mencit tidak mendapat perlakuan apapun (Kelompok Kontrol Negatif)

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Jmlh	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-

Tabel 10. Jumlah jatuh mencit dari rotarot Mencit mendapat perlakuan pengasapan dengan batu bata Kelompok kontrol Positif

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Juml	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-

Tabel 4.14 Jumlah jatuh mencit dari rotarot

(Kelompok komposit 1 semen : 3 lumpur)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Jml	-	-	2	1	2	1	3	-	2	-

Mencit mendapat perlakuan pengasapan

Berdasarkan pengujian tersebut diketahui bahwa mencit yang mendapatkan perlakuan pengasapan dengan komposit 1 semen : 3 lumpur mempunyai tingkat frekuensi jatuh lebih banyak dibandingkan dengan kelompok kontrol positif maupun negatif. Hal ini menunjukkan bahwa komposit semen-lumpur mempunyai pengaruh terhadap frekuensi jatuh mencit. Namun bila dilihat dari frekuensinya, maka 40% mencit tidak jatuh, 40% mencit jatuh sebanyak 1 sampai dua kali dan hanya 10% mencit yang jatuh lebih dari 2 kali. Hal ini menunjukkan komposit belum terlalu berbahaya bila dilihat dari frekuensi jatuhnya mencit.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil pengujian dan analisis dapat disimpulkan sebagai berikut:

- 1) Dalam lumpur lapindo tidak terdeteksi adanya logam berat As dan Hg
- 2) Lumpur lapindo, semen, sabut kelapa dan air dapat dibuat komposit berbasis FRC yang digunakan untuk bahan bangunan. Karakteristik mekaniknya optimal dicapai pada komposisi 1 semen : 3 lumpur dengan jumlah 2% sabut kelapa. dengan kekuatan lentur sebesar 22,64 kg/cm² dan tekan sebesar 50.30 kg/cm².
- 3) Karakteristik pelepasan logam berat (heavy metal leaching) dalam air dari komposit lumpur Lapindo memenuhi persyaratan air dengan kriteria air kelas IV berdasar Peraturan Pemerintah Republik Indonesia, Nomor 82 Tahun 2001, Tentang Pengelolaan Kualitas Air Dan Pengendalian Pencemaran Air.
- 4) Karakteristik kimia komposit berbahan baku lumpur Lapindo adalah rata-rata pH = 8,446. Uji interaksi produk komposit terhadap air menunjukkan bahwa komposit yang berkualitas transram (kedap air) adalah komposit dengan komposisi semen: lumpur dengan perbandingan 1:1; 1:2; 1:3 dan 1:4. Semakin banyak kandungan semen maka produk komposit semakin tahan terhadap air (transram)
- 5) Karakteristik toksisitas komposit berbahan baku lumpur Lapindo, diuji menggunakan metode LD₅₀. Hasilnya menunjukkan bahwa komposit semen-lumpur mempunyai

pengaruh terhadap frekuensi jatuh menciit. Namun bila dilihat dari frekuensi jatuhnya menciit yang hanya 10% yang jatuh lebih dari dua (2) kali, maka komposit belum terlalu berbahaya.

Daftar Pustaka

- [1] Agus, H.S.W. et al, 2002, *The Use of Natural Fibre Reinforced Composites in Building Materials, Proceedings-International Symposium; Building Research and The Sustainability of The Built Environment in The Tropics*, Tarumanagara University Indonesia. P. 598-610.
- [2] Agustanto, BP. 2007. *Pemerintah Tidak Bisa Hentikan Semburan Lumpur Lapindo*. Media Indonesia Online Minggu, 25 Maret 2007.
- [3] Amir, A. 1999, *Penggunaan Papan Semen dengan Serat Bambu sebagai Partisi*, Wahana Komunikasi Jasa Konstruksi dan Lapangan Kerja, Gelar Tekno Nusa '99 di Graha Sabha Pramana.
- [4] Eloni. 2007. Dosen ITB Dalam Penanggulangan Lumpur Lapindo. News Portal ITB Jumat, 23 - Maret – 2007.
- [5] Fajriyanto dan Firdaus F. (2007). *Potensi Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) Sebagai Panel Dinding Bangunan Berbasis Fiber Reinforced Concrete (FRC)*. Progress Report of Fundamental Research, Pusat Sains dan Teknologi DPPM UII.
- [6] Fajriyanto dan Firdaus, (2006)b. *Panel Dinding Partisi Dan Plafon Tahan Air Dari Komposit Sabut Kelapa (Coco Fiber) Dan Sampah Plastik (Thermoplastics)*. Laporan Penelitian Interdisipliner yang dibiayai oleh DPPM UII Yogyakarta.
- [7] Firdaus F, Widodo, dan Mutaqi A.S. (2006). *Studi Awal Karakteristik Panel Komposit Berbasis Geopolimer Dari Limbah Abu Terbang Batu Bara (Fly Ash), Sekam Padi, Resin Gypsum And Fibers, Semen (PC)*. Progress Report Penelitian yang Disediakan oleh PT. Anindya M.I, Yogyakarta.
- [8] Firdaus F. dan Fajriyanto (2006)a, *Komposit Sampah Plastik (thermo plastics)-Sabut Kelapa (coco fiber) untuk Produksi Plafon Tahan Air (water proof) : Analisis Sifat Mekanik, Fisiko-Kimiawi dan Ketahanan Airnya*. Laporan Penelitian Dosen Muda Dikti/Mendiknas.
- [9] Firdaus F. dan Fajriyanto (2006)b. *Komposit Sampah Plastik-Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit Sebagai Material Utama Untuk Produksi Fiberboards. Riset Unggulan Terpadu XII yang dibiayai Menristek RI 2005-2006*. Prosiding Seminar Nasional 19 Agustus 2006 Kimia FMIPA UII.
- [10] Intan, A.H., Said, E.G., dan Saptono, I.T. 2003. *Strategi Pengembangan Industri Pengolahan Sabut Kelapa Nasional*. Jurnal Manajemen dan Agrobisnis, Vol.1, No.1, Hal. 42-54.
- [11] Kompas, Sabtu 08 Mei 2005, *Beton Elastis Tingkatkan Kualitas Jembatan*, <http://www.kompas.com/teknologi/news/0505/08/010708.htm>
- [12] Maclaren, Douglas C. and Mary Anne White, 2003. *Cement : Its Chemistry and Properties*. Journal of Chemical Education, Volume 80, no. 6, page 623-635
- [13] Mutaqi, A. Saifudin, (2004), *Peran Teknologi Konstruksi dalam Kompetisi Pasar Properti*, Prosiding Seminar Nasional Prospek dan Kendala Bisnis Properti di Indonesia, Magister teknik Sipil UII, 15 Juni 2004.
- [14] Peraturan Pemerintah Republik Indonesia, Nomor 82 Tahun 2001, *Tentang Pengelolaan Kualitas Air Dan Pengendalian Pencemaran Air*, Presiden Republik Indonesia.
- [15] Prihatmaji Y.P., (2005), *Alternatif Papan Panel Interior-Eksterior Dari Limbah Kerajinan Bambu Dan Batu*. Laporan Penelitian Laboratorium Teknologi Bahan FTSP/Arsitektur UII Yogyakarta.
- [16] Prihatmaji Y.P., (2002), *Alternatif Bahan Dinding Permiabel Untuk Daerah Tropis Lembab*. Simposium Internasional on“Buildng Research and the Sustainability of theBuilt Environmentin theTropics”UNTAR,2002,51-60.
- [17] Rending, 1999. *Prospek Papan Komposit Serat Tebu-Semen Sebagai Bahan Bangunan Alternatif*, Laporan Penelitian Litbangkim Bandung.
- [18] Rending. 1995. *Pengaruh Penambahan Serat Ijuk Pada Pembuatan Genteng Beton*. Journal Penelitian Permukiman Vol 11-1/1995
- [19] Simanungkalit P., (2004), *Prospek dan Kendala Bisnis Properti di Indonesia*, Prosiding Seminar Nasional Prospek dan Kendala Bisnis Properti di Indonesia, Magister teknik Sipil UII, 15 Juni 2004

- [20] [SNI 03-1727-1989](#). *Tata Cara Perencanaan Pembebanan Untuk Bahan Bangunan Rumah dan Gedung*.
2SNI [03-1736-2000](#). *Tata Cara Perencanaan Sistem Proteksi Pasif Untuk Pencegahan Bahaya Kebakaran Pada Bangunan Gedung*.
- [21] [SNI 03-1740-1989](#). *Metode Pengujian Bakar Bahan Bangunan Untuk Pencegahan Bahaya Kebakaran Pada Bangunan Rumah dan Gedung*.
- [22] Sunudyantoro. 2006. *Pemerintah Rumuskan Pemanfaatan Lumpur Lapindo*.
Tempointeraktif. Jum'at, 14 Juli 2006.
- [23] Taufiqur Rahman, Nurul. 2006. *Nanoteknologi Dapat Diterapkan Atasi Lumpur Lapindo*. Pusat Penelitian Fisika, LIPI.

FITOREMEDIASI DENGAN ENCENG GONDOK DAN KIAMBANG UNTUK MENURUNKAN KONSENTRASI DETERJEN, MINYAK LEMAK, DAN KROM TOTAL

Maria Prihandrijanti

Pusat Studi Lingkungan Universitas Surabaya
Raya Kalirungkt, Surabaya 60292

Tuani Lidiawati

Pusat Studi Lingkungan Universitas Surabaya
Raya Kalirungkt, Surabaya 60292

Eric Indrawan, Hamfrey Winanda, Hengky Gunawan

Jurusan Teknik Kimia Universitas Surabaya
Raya Kalirungkt, Surabaya 60292

Abstrak

*Dalam penelitian ini dilakukan uji kemampuan enceng gondok (*Eichhornia crassipes*) dan kiambang (*Salvinia natans*) dalam proses fitoremediasi untuk menurunkan konsentrasi bahan pencemar di dalam limbah asli, khususnya untuk limbah rumah makan, laundry, dan pabrik tekstil. Kedua jenis tanaman ini merupakan gulma air yang mulai banyak digunakan dalam proses fitoremediasi. Parameter yang diuji dalam penelitian ini adalah minyak lemak untuk limbah rumah makan, LAS (*Linear Alkylbenzene Sulphonate*) untuk limbah laundry, dan krom total untuk limbah tekstil. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa peningkatan kerapatan tanaman semakin meningkatkan prosentase penurunan konsentrasi parameter yang dianalisa. Prosentase penurunan tertinggi terjadi pada kerapatan Kiambang 60 mg/cm² dan kerapatan Eceng gondok 200 mg/cm². Kedua tanaman memiliki potensi besar untuk digunakan dalam menurunkan konsentrasi bahan pencemar di ketiga jenis limbah tersebut.*

Kata Kunci : fitoremediasi, *Linear Alkylbenzene Sulphonate*, kerapatan tanaman

Abstract

*This research was conducted to study the ability of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and kiambang (*Salvinia molesta*) through phytoremediation process to reduce the concentration of pollutants in real wastewater, especially wastewater coming from restaurant, laundry and textile industry. These two plants are aquatic weed plants which have been used more often in phytoremediation. Parameters studied in this research were oil & grease for restaurant wastewater, LAS (*Linear Alkylbenzene Sulphonate*) for laundry wastewater and total chrom for textile wastewater. The results showed that increasing plants density has also increased removal efficiency of the analyzed parameters. Highest removal was found on kiambang density 60 mg/cm² and water hyacinth 200 mg/cm². Both plants has great potential to reduce pollutants concentration in the three types of wastewater.*

Keywords: phytoremediation, *Linear Alkylbenzene Sulphonate*, plants density

1. Pendahuluan <judu1 10 pt, bold>

Pencemaran lingkungan di badan air dewasa ini semakin kompleks. Berbagai jenis

polutan ini memerlukan berbagai teknologi pengolahan limbah yang khusus pula, mulai dari yang sederhana sampai yang canggih.

Perkembangan akhir-akhir ini menunjukkan kecenderungan yang semakin meningkat dalam pemanfaatan lingkungan dan proses alami untuk mengurangi pencemaran lingkungan, misalnya dengan menggunakan tumbuhan ataupun mikroorganisme yang ada di lingkungan. Fitoremediasi sebagai salah satu upaya penggunaan tanaman dan bagian-bagiannya untuk mengurangi pencemaran lingkungan dewasa ini semakin banyak dipakai, baik untuk limbah domestik maupun limbah industri, di antaranya juga untuk industri tekstil. Di antara berbagai jenis tanaman yang dipakai dalam fitoremediasi, enceng gondok (*Eichhornia crassipes*) dan kiambang (*Salvinia molesta*) adalah dua jenis tanaman air yang banyak dipakai. Kedua jenis tanaman ini dipilih berdasarkan penelitian-penelitian sebelumnya yang menunjukkan bahwa keduanya memiliki kemampuan yang cukup baik untuk menurunkan konsentrasi berbagai parameter limbah, baik logam berat, zat organik maupun anorganik.

Hardyanti dan Rahayu (2007) telah meneliti bahwa pada konsentrasi awal 200 mg/l, enceng gondok dapat menurunkan kadar fosfat sampai 24,03%. Efisiensi penurunan ini semakin berkurang pada konsentrasi awal 250 mg/l efisiensi penurunannya 22,95% dan pada konsentrasi 300 mg/l menjadi 20,87%. Waktu pemaparan berpengaruh signifikan terhadap efisiensi penurunan fosfat oleh enceng gondok. Sementara itu, Shao and Wen (2004) meneliti tentang kemampuan enceng gondok untuk menyerap logam-logam Cd, Pb, Cu, Zn dan Ni di sebuah wetland di Taiwan. Hasil penelitiannya menunjukkan urutan rasio penurunan konsentrasi sebagai berikut: Cu>Pb>Cd>Ni>Zn. Enceng gondok memiliki kemampuan biokonsentrasi yang tinggi dari kelima trace elements tersebut jika ditumbuhkan di perairan yang mengandung konsentrasi rendah dari kelima unsur tersebut. Kapasitas absorpsi enceng gondok diperkirakan sebesar 0,24 kg/ha untuk Cd, 5,42 kg/ha untuk Pb, 21,62 kg/ha untuk Cu, 26,17 kg/ha untuk Zn, dan 13,46 kg/ha untuk Ni. Studi ini menunjukkan bahwa enceng gondok cukup menjanjikan untuk fitoremediasi air limbah yang tercemar Cu, Pb, Zn, and Cd. Sementara itu, penelitian lain mengenai fitoremediasi limbah lumpur minyak konsentrasi 20% dengan menggunakan tanaman sengon (*Paraserianthes falcataria* L. Nielsen) bermikoriza yang mediumnya diinokulasi bakteri *Pseudomonas mallei*, *Bacillus alvei* dan *Pseudomonas sphaericus* potensial untuk dikembangkan. Tanaman sengon mengalami pertumbuhan baik selama fitoremediasi. Hasil analisis setelah fitoremediasi menunjukkan bahwa terjadi penurunan kandungan minyak sampai 51,23% dan kandungan logam berat Cd,

Cr, Pb, Cu, Zn dan Ni.masing-masing sebesar 30,2%, 2,5%, 32,6%, 71,9%, 62,8% dan 47,09%. (Rossiana, 2005). Studi lain berkaitan dengan fitoremediasi untuk parameter minyak lemak dilakukan oleh Dominguez-Rosado and Pichtel (2004). Mereka meneliti dekomposisi oli motor bekas (1,5% w/w) dengan menggunakan kacang kedelai (*Glycine max*)/green bean (*Phaseolus vulgaris*); bunga matahari (*Helianthus annuus*)/Indian mustard (*Brassica juncea*); berbagai jenis rumput/jagung (*Zea mays*); dan berbagai jenis semanggi (red clover, *Trifolium pratense*/ladino clover, *Trifolium repens*). Minyak lemak yang tersisa di tanah diteliti setelah 100 dan 150 hari. 67% minyak dapat dihilangkan oleh bunga matahari/Indian mustard, dan dengan penambahan pupuk NPK minyak bisa benar-benar dihilangkan. Pengolahan menggunakan rumput/jagung memberikan penurunan sebesar 38%, dan meningkat menjadi 67% dengan penambahan pupuk. Penggunaan tanaman kiambang (*Salvinia molesta*) dalam fitoremediasi juga diteliti oleh Henry-Silva and Camargo (2006). Hasilnya menyatakan bahwa meskipun efisiensinya lebih rendah daripada enceng gondok, namun tanaman kiambang juga mempunyai potensi yang cukup baik dalam fitoremediasi. Menurut mereka, *E. crassipes* and *P. stratiotes* lebih efisien dalam penghilangan total P (masing-masing 82,0% dan 83,3%) dan total N (masing-masing 46,1% dan 43,9%). Kiambang menghasilkan efisiensi sebesar 72,1% untuk total P dan 42,7% untuk total N, sedangkan kontrol hanya menghasilkan efisiensi 50,3% total P dan 22,8% total N.

Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah ada, dapat diketahui bahwa berbagai polutan dapat dihilangkan dengan fitoremediasi. Dengan semakin meningkatnya pencemaran badan air oleh limbah domestik dan limbah industri, maka potensi fitoremediasi ini juga perlu diteliti pada beberapa jenis limbah yang cukup banyak dihasilkan di masyarakat Indonesia, khususnya yang ada di perkotaan, agar dapat menjadi alternatif pengolahan yang ramah lingkungan dan hemat biaya.

Peningkatan penggunaan deterjen di masyarakat telah secara nyata menghasilkan peningkatan kadar surfaktan di limbah cair domestik dan mencemari ekosistem sungai. Konsentrasi surfaktan LAS (*Linear Alkylbenzene Sulphonate*) di ekosistem sungai di kota-kota besar berpenduduk padat di Indonesia sudah melampaui nilai ambang 0,5 mg/L. Di samping itu, minyak lemak yang berasal dari rumah tangga (dapur) dan usaha restoran serta logam berat dari limbah industri tekstil juga masih banyak yang dibuang begitu saja sehingga mencemari lingkungan. Oleh karena itu, perlu

dilakukan penelitian lebih jauh untuk mengetahui kemampuan tanaman air, khususnya enceng gondok dan kiambang yang banyak ditemui di perairan di Indonesia, untuk menurunkan kadar deterjen dan minyak lemak dari limbah domestik serta penurunan kadar logam berat – dalam hal ini parameter krom total - dari limbah industri tekstil. Di samping itu perlu diketahui juga berapa kerapatan optimum tanaman untuk melakukan proses fitoremediasi tersebut.

Paper ini merupakan gabungan dari tiga penelitian yang masing-masing bertujuan mengetahui kemampuan tanaman enceng gondok dan kiambang dalam menurunkan kadar deterjen (LAS) dan minyak lemak dari limbah domestik, serta kemampuan tanaman kiambang dalam menurunkan kadar krom total dari air limbah industri tekstil serta kerapatan optimum untuk masing-masing parameter dan jenis tanaman.

Ketiga penelitian ini dilakukan secara batch dalam skala laboratorium, dengan menggunakan limbah asli, yakni limbah yang didapatkan dari hasil laundry (untuk parameter deterjen), dari restoran (untuk parameter minyak lemak), serta dari air limbah industri tekstil (untuk parameter krom total), yang kemudian diencerkan hingga mencapai kondisi di mana tanaman enceng gondok dan kiambang dapat bertahan hidup. Untuk deterjen, parameter yang dianalisa adalah LAS (*Linear Alkylbenzene Sulphonate*). Penelitian untuk parameter deterjen (LAS) dan minyak lemak dilakukan dengan menggunakan tanaman enceng gondok dan kiambang, sedangkan penelitian untuk parameter krom total dilakukan dengan menggunakan tanaman kiambang saja.

Hasil yang diharapkan dari penelitian ini adalah efisiensi removal dari tanaman untuk menurunkan ketiga parameter tersebut serta kerapatan optimum untuk masing-masing parameter dan jenis tanaman.

2. Fitoremediasi

Fitoremediasi dapat didefinisikan sebagai penggunaan tumbuhan untuk menghilangkan, memindahkan, menstabilkan, atau menghancurkan bahan pencemar baik senyawa organik maupun anorganik (Priyanto, 2007). Proses fitoremediasi berjalan secara alami dengan enam tahapan proses secara serial yang dilakukan tumbuhan terhadap zat kontaminan/pencemar disekitarnya, yakni *phytoaccumulation* (*phytoextraction*) di mana tumbuhan menarik zat kontaminan dari media sehingga terakumulasi di sekitar akar tumbuhan dan selanjutnya ditranslokasi ke dalam organ tumbuhan; *rhizofiltration* di mana proses adsorpsi atau pengendapan zat kontaminan dilakukan oleh akar

untuk menempel pada akar; *phytostabilization* di mana terjadi penempelan zat-zat kontaminan tertentu pada akar yang tidak mungkin terserap ke dalam batang tumbuhan untuk mengurangi mobilisasi kontaminan dan mencegah berpindahannya kontaminan ke air tanah atau udara; *rhizodegradation* di mana terjadi penguraian zat-zat kontaminan oleh aktivitas mikroba yang berada di sekitar tumbuhan; *phytodegradation* di mana tumbuhan menguraikan zat kontaminan menjadi bahan yang tidak berbahaya dengan susunan molekul yang lebih sederhana dan dapat berguna bagi pertumbuhan tumbuhan itu sendiri; dan *phytovolatilization* di mana zat kontaminan ditranspirasikan oleh tumbuhan dalam bentuk larutan terurai yang tidak berbahaya lagi untuk selanjutnya diuapkan ke atmosfer.

Fitoremediasi dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti daya akumulasi berbagai jenis tanaman untuk berbagai jenis polutan serta konsentrasi, sifat kimia dan fisika, dan sifat fisiologi tanaman itu sendiri; jumlah zat kimia berbahaya; mekanisme akumulasi dan hiperakumulasi ditinjau secara fisiologi, biokimia, dan molekular; serta kesesuaian sistem biologi dan evolusi pada akumulasi polutan.

Fitoremediasi juga memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan metode konvensional lain untuk menanggulangi masalah pencemaran, yaitu biaya operasional relatif murah, tanaman bisa dengan mudah dikontrol pertumbuhannya, kemungkinan penggunaan kembali polutan yang bernilai seperti emas (*phytomining*), merupakan cara remediasi yang paling aman bagi lingkungan karena memanfaatkan tumbuhan, serta memelihara keadaan alami lingkungan. Meskipun demikian, fitoremediasi juga memiliki beberapa kelemahan, antara lain kemungkinan akibat yang timbul bila tanaman yang telah menyerap polutan tersebut dikonsumsi oleh hewan dan serangga, sehingga dapat mengakibatkan keracunan atau kematian pada hewan dan serangga maupun terjadinya akumulasi pada predator jika mengkonsumsi tanaman yang telah digunakan dalam proses fitoremediasi.

3. Metodologi

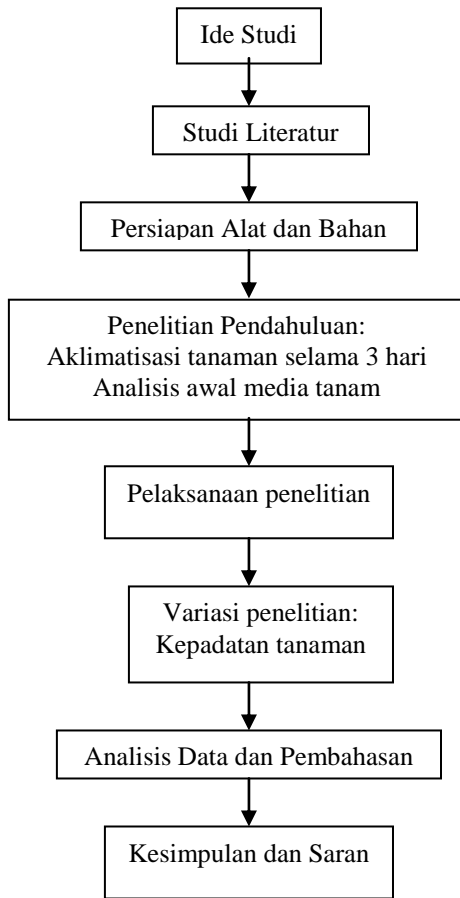
Reaktor yang digunakan untuk penelitian ini berupa bak dengan diameter 47,5 cm dan tinggi air 15 cm.

Enceng gondok yang digunakan dalam penelitian menggunakan limbah laundry memiliki panjang akar 5-10 cm dengan kerapatan sekitar 60 mg/cm², 90 mg/cm², dan 120 mg/cm², sedangkan yang digunakan dalam penelitian menggunakan limbah restoran

memiliki panjang akar 5-10 cm dengan kerapatan sekitar 100 mg/cm², 150 mg/cm², dan 200 mg/cm². Kiambang yang digunakan untuk percobaan dengan kedua jenis limbah ini memiliki panjang akar 3-5 cm dengan kerapatan sekitar 40 mg/cm², 50 mg/cm², dan 60 mg/cm².

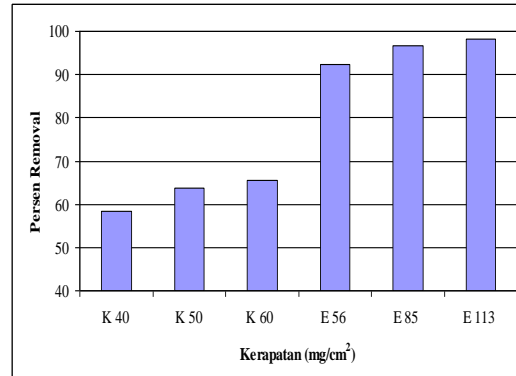
Kiambang yang digunakan dalam penelitian menggunakan limbah industri tekstil (parameter krom total) memiliki panjang akar 5-7 cm dengan kerapatan sekitar 40 mg/cm², 50 mg/cm², dan 60 mg/cm² (Fatoni, 2008).

Kerangka Penelitian



4. Hasil dan Pembahasan

Kemampuan kiambang dan enceng gondok dalam menurunkan kadar LAS dapat diketahui dari data konsentrasi LAS yang diukur setiap hari selama waktu pengolahan. Konsentrasi awal LAS yang digunakan dalam penelitian adalah 5,567 ppm.

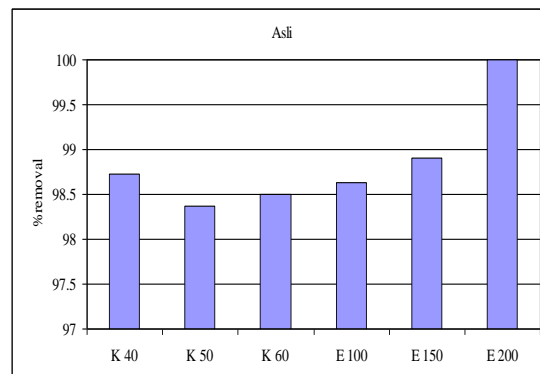


Gambar 1. Persen removal terhadap kerapatan (mg/cm²) pada limbah laundry

Keterangan gambar :

- K 40 : Tanaman kiambang dengan kerapatan 40 mg/cm².
- K 50 : Tanaman kiambang dengan kerapatan 50 mg/cm².
- K 60 : Tanaman kiambang dengan kerapatan 60 mg/cm².
- E 60 : Tanaman enceng gondok dengan kerapatan 60 mg/cm².
- E 90 : Tanaman enceng gondok dengan kerapatan 90 mg/cm².
- E 120 : Tanaman enceng gondok dengan kerapatan 120 mg/cm².

Untuk parameter minyak lemak, efisiensi penurunan kiambang dan enceng gondok dapat diketahui dari data konsentrasi minyak lemak yang diukur setiap hari selama waktu pengolahan. Konsentrasi awal minyak lemak yang digunakan dalam penelitian adalah 8442,5 ppm. Seperti halnya untuk parameter deterjan (LAS), dari Gambar 2 juga dapat diamati bahwa efisiensi penurunan pada tanaman enceng gondok lebih besar daripada tanaman kiambang. Tanaman enceng gondok bisa menurunkan kandungan LAS sebanyak 99,99% sedangkan tanaman kiambang sebesar 98,50%.



Gambar 2. Persen removal terhadap kerapatan (mg/cm²) pada limbah restoran

Keterangan gambar :

K 40 : Tanaman kiambang dengan kerapatan 40 mg/cm².

K 50 : Tanaman kiambang dengan kerapatan 50 mg/cm².

K 60 : Tanaman kiambang dengan kerapatan 60 mg/cm².

E 100 : Tanaman eceng gondok dengan kerapatan 100 mg/cm².

E 150 : Tanaman eceng gondok dengan kerapatan 150 mg/cm².

E 200 : Tanaman eceng gondok dengan kerapatan 200 mg/cm².

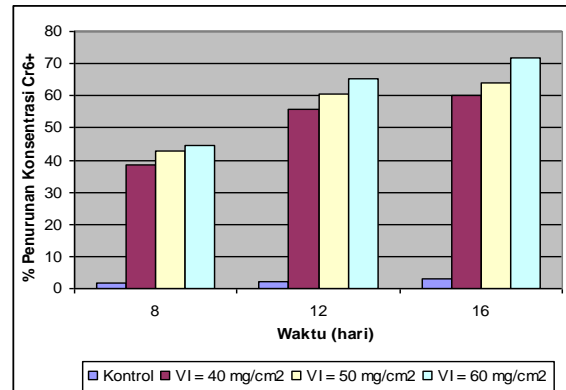
Secara umum dari Gambar 1 dan 2 dapat dilihat bahwa pada kerapatan yang lebih tinggi untuk tanaman yang sejenis dihasilkan efisiensi penurunan yang lebih tinggi pula. Kemampuan tanaman menyerap polutan tergantung pada beberapa faktor, yaitu kemampuan *removal* tanaman dan kerapatan tanaman. Dari penelitian terlihat bahwa kemampuan eceng gondok menyerap polutan lebih besar daripada kiambang. Fenomena ini serupa dengan hasil penelitian Henry-Silva (2006) bahwa eceng gondok dapat menurunkan konsentrasi P sebesar 82,01% sedangkan kiambang menghasilkan efisiensi penurunan sebesar 72,1%.

Pada proses fitoremediasi yang memegang peranan penting untuk mengurangi atau menyerap kandungan polutan di air limbah adalah akar. Tanaman dapat menyerap kontaminan sedalam atau sejauh akar tanaman dapat tumbuh (Rock, 1997). Tanaman eceng gondok mempunyai akar yang banyak dan panjang (mempunyai panjang akar rata-rata 10-15 cm), sehingga luas permukaan kontak antara air limbah dan akar semakin besar. Dengan demikian proses penyerapannya semakin cepat dan efektif dibandingkan kiambang yang mempunyai akar lebih pendek dan sedikit (rata-rata hanya mempunyai panjang akar 3-5 cm).

Pada variasi kerapatan yang berbeda, dihasilkan efisiensi penurunan konsentrasi LAS dan minyak lemak yang berbeda. Pada kerapatan yang lebih tinggi, efisiensi penurunannya juga lebih besar. Hal ini dikarenakan banyaknya jumlah tanaman yang dipakai membuat luas permukaan akar tanaman yang kontak dengan air limbah semakin besar. Semakin besar tanaman semakin besar juga luas permukaan dari akar untuk menyerap polutan yang ada, sehingga kemampuan dalam menyerap polutan semakin besar dibanding tanaman yang berukuran kecil (Gardner et al., 1991).

Sementara itu, dalam penelitian menggunakan tanaman kiambang untuk menurunkan kadar krom total dalam limbah industri tekstil oleh Fatoni (2008) didapatkan

efisiensi penurunan terbesar sebesar 71,58% pada tingkat kerapatan tanaman sebesar 60 mg/cm² (Gambar 3).



Gambar 3. Persen removal terhadap kerapatan (mg/cm²) pada limbah industri tekstil

Seperti halnya pada percobaan untuk parameter deterjen dan minyak lemak, penurunan konsentrasi krom total semakin meningkat sejalan dengan peningkatan kerapatan tanaman. Logam berat yang berada pada limbah diakumulasi oleh kiambang sehingga konsentrasi logam berat pada media mengalami penurunan. Persentase penurunan kadar krom total dipengaruhi oleh variasi waktu detensi, jenis tanaman dan variasi jumlah tanaman/kerapatan tanaman.

5. Kesimpulan

Dari ketiga percobaan ini dapat diketahui bahwa tanaman eceng gondok dan kiambang dapat menurunkan konsentrasi deterjen (LAS), minyak lemak dan krom total dalam air limbah. Secara umum, tanaman eceng gondok memiliki efisiensi penurunan yang lebih besar daripada kiambang.

Efisiensi penurunan LAS dari limbah pencucian pakaian oleh tanaman eceng gondok adalah 75-98% dan kiambang adalah 56-65%. Sedangkan efisiensi penurunan minyak lemak dari limbah restoran oleh tanaman eceng gondok adalah 98,63-99,99% dan kiambang adalah 98,37-98,72%. Untuk parameter krom total dari limbah industri tekstil, efisiensi penurunan tanaman kiambang berkisar antara 38,49-71,58% dengan kerapatan optimum tanaman kiambang sebesar 60 mg/cm².

Kerapatan optimum tanaman yang menghasilkan efluen dengan konsentrasi LAS terendah adalah eceng gondok 120 mg/cm² dan kiambang 60 mg/cm², sedangkan untuk parameter minyak lemak kerapatan optimumnya

adalah eceng gondok 200 mg/cm² dan kiambang 60 mg/cm².

Daftar Pustaka

- [1] Dominguez-Rosado, Elena, dan John Pichtel, (2004), "Phytoremediation of Soil Contaminated with Used Motor Oil: I. Enhanced Microbial Activities from Laboratory and Growth Chamber Studies", *Environmental Engineering Science* 21(2):169-180.
- [2] Fatoni, Teguh, (2008), "Uji Perbandingan Penurunan Konsentrasi Cr Total pada Limbah Tekstil dengan Menggunakan Tanaman Kiambang sebagai Tanaman Air Terapung dan Tanaman Hidrilla sebagai Tanaman Air Melayang", *Tugas Akhir*, Institut Teknologi nasional, Malang, Indonesia.
- [3] Gardner, F.P., Brent Pearce and Roger L. Mitchell, (1991), "Fisiologi Tanaman Budidaya", edisi 1, UI Press, Jakarta, hal. 139, 143, 248, 255, 328-331.
- [4] Hardyanti, Nurandani and Rahayu, Suparni Setyowati, (2007), "Fitoremediasi Fosfat dengan Pemanfaatan Enceng Gondok (*Eichhornia crassipes*): Studi Kasus Pada Limbah Cair Industri Kecil Laundry", *Jurnal Presipitasi*, 2 (1). pp. 28-33. ISSN 1907-187X
- [5] Henry-Silva, Gustavo Gonzaga and Antonio F.M. Camargo, (2006), "Efficiency of Aquatic Macrophytes to Treat Nile Tilapia Pond Effluents", *Scientia Agricola* 63(5) : 433-438.
- [6] Priyanto, Budhi dan Joko Prayitno, (2007), "Fitoremediasi sebagai sebuah Teknologi Pemulihan Pencemaran, Khususnya Logam Berat", <http://l1l.bppt.tripod.com/sublab/lflora1.htm>
- [7] Rock, Steven A., (1998), "Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal", second edition, McGraw-Hill, New York, section 12.7.
- [8] Rossiana, N., (2005), "Penggunaan Zeolit, Kultur Bakteri dan Mikoriza dalam Fitoremediasi Lumpur Minyak Bumi dengan Tanaman Sengon (*Paraserianthes falcataria* L. Nielsen)", Laporan Penelitian RUT XI 2004.
- [9] Shao-Wei Liao and Wen-Lian Chang, (2004), "Heavy Metal Phytoremediation by Water Hyacinth at Constructed Wetlands in Taiwan", *Journal of Aquatic Plant Management* 42: 60-68.

Aplikasi Eksternal Membran Bioreaktor untuk Penyisihan Ammonia dari Limbah-limbah Industri

T.D. Kusworo*, N.A. Handayani and I.N. Widiassa

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Undip

Jl. Prof. Sudharto, SH Tembalang, Semarang

Abstrak

Kombinasi proses Eksternal Membran bioreaktor (MBR) dan Lumpur Aktif telah dikembangkan untuk mengurangi kadar ammonia (N-NH₃) serta meningkatkan kualitas effluent dari limbah-limbah industri. Membran berbasis polyethersulfone telah dikembangkan untuk diaplikasikan sebagai eksternal membrane bioreaktor. Pada penelitian ini, umpan limbah sintetik dialirkan kedalam membran bioreaktor eksternal skala laboratorium. Kinerja berbagai **jenis membran untuk** penyisihan ammonia (N-NH₃), penyisihan turbiditas, dan laju alir telah dianalisa. Rasio COD : N : P sebesar 100 : 10 : 1 dalam umpan telah diinvestigasi. Degradasi limbah sintetik pada hydraulic retention time (HRT) 8 jam, sludge retention time (SRT) 8 hari, dan mixed liquor suspended solids (MLSS) 5000 mg/L telah dipelajari. Hasil menunjukkan bahwa penyisihan N-NH₃ terjadi melalui proses biologis dengan efisiensi sebesar 92% dan penyisihan tingkat turbiditas oleh filtrasi membran A, B, D, dan F adalah 36,42%, 13%, 83,92%, dan 86,17%. pH effluent meningkat bila dibandingkan dengan influent, namun tidak melebihi standar baku mutu yang ditetapkan oleh pemerintah Indonesia, yaitu 6 – 9.

* Corresponding author: Telp.:+62-24-7460058

Fax : +62-24-76480675

E-mail address : tutukjoko@yahoo.com

1. Pendahuluan

Proses lumpur aktif yang merupakan proses kombinasi proses biologis dengan *secondary clarifier*, adalah sebuah metode umum yang digunakan untuk pengolahan air limbah. Meskipun keberhasilan operasional dari proses lumpur aktif konvensional sangat bergantung pada gaya gravitasi lumpur pada *secondary clarifier*, namun dalam plant pengolahan limbah yang sebenarnya, proses pengendapan lumpur tidak mudah untuk dikendalikan. Teknik pemisahan membran untuk pengolahan limbah, pertama kali menggunakan membran ultrafiltrasi [1]. Jenis membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi saat ini merupakan pesaing yang berat dalam hal efektifitas dan ekonomi bila dibandingkan dengan proses sentrifugasi dan filtrasi konvensional [2]. Dalam sistem pengolahan limbah, membran tersebut berfungsi untuk mengatasi permasalahan lumpur yang sukar mengendap dan menggantikan *secondary clarifier*.

Beberapa tahun belakangan ini, integrasi dari proses *activated sludge* dan *membrane bioreactor* (MBR) merupakan salah satu penyelesaian yang inovatif dan menjanjikan untuk unit pengolahan limbah [3], bahkan MBR telah diakui sebagai sebuah *design* yang sukses [1]. Konsep MBR secara teknis hampir sama dengan pengolahan limbah biologis konvensional, kecuali proses pemisahan *activated sludge* dengan *effluent* yang dilakukan menggunakan membran filtrasi [4]. MBR telah mendapatkan popularitasnya, MBR telah diakui sebagai *design* yang berhasil dalam hal penyisihan kandungan ammonia ($N-NH_3$) dalam limbah melalui proses biologis hingga 99,8% [5], dan *effluent* yang dihasilkan sangat meningkat bila dibandingkan *secondary clarifier* [6]. Aplikasi MBR dapat ditemukan dalam pengolahan limbah domestik [7], dan limbah industri [8,9]. MBR memiliki banyak keuntungan bila dibandingkan dengan proses lumpur aktif, diantaranya MBR dapat digunakan untuk konsentrasi lumpur yang tinggi 10 – 20 g/L [10], kualitas *effluent* sangat meningkat, bebas dari padatan tersuspensi, virus, dan bakteri [6]. Sedangkan kelemahan dari MBR adalah

berkaitan dengan biaya, yaitu mahalnya unit membran dan tingginya biaya yang dibutuhkan untuk tekanan oleh sistem [5], fouling pada membran dapat menyebabkan hilangnya sifat permeabilitas membran dan peningkatan konsumsi energi [7]. Kelemahan lainnya adalah tingginya konsentrasi lumpur akan mengurangi sifat *filterability* dari membran [5].

MBR telah digunakan untuk pengolahan limbah dengan variasi *Chemical Oxygen Demand* (COD) antara 100 hingga lebih dari 40000 mg/L dan *hydraulic retention time* (HRT) bervariasi dari 4 jam hingga beberapa hari [5,11]. Jenis membran yang sering digunakan adalah mikrofiltrasi (MF) dan ultrafiltrasi (UF) yang memiliki ukuran pori > 0,1 μ m dan 0,1 – 0,01 μ m [12]. Dibandingkan dengan MF, UF mampu *reject* bakteri secara sempurna [7].

Jenis konfigurasi MBR yang pertama kali digunakan adalah MBR eksternal. Konfigurasi ini didasarkan pada prinsip *cross-flow filtration* [2]. *Cross-flow filtration* memiliki potensi untuk *recovery high solids*, menghasilkan *permeate* relatif jernih [2], *aeration cost* dan *capital cost* yang lebih rendah [13], namun *pumping cost* dan *operating cost* yang lebih tinggi. Pada umumnya, filtrasi membran *cross-flow* akan lebih kompetitif pada suatu kondisi tertentu, seperti perbedaan densitas padatan.cairan kecil (kurang dari 0,1 gr/cm³), skala operasional yang kecil, serta konsentrasi padatan yang relatif tinggi [2].

Berbagai penelitian mengenai pengolahan limbah ammonia menggunakan metode MBR telah dilakukan, Tian dan Liang (2009) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa MBR dapat mengurangi kadar ammonia dalam limbah domestiknya hingga 89,4%, mendapatkan efisiensi penyisihan COD_{Mn} 35%, serta mampu menyisihkan turbiditas hingga 90% [7]. Sedangkan Thamer dan Ahmed (2008) mendapatkan hasil yang lebih baik dengan menyimpulkan bahwa kandungan $N-NH_3$ dalam limbah sintetik yang digunakan berhasil disisihkan hingga 99,8% [5]. Yu-Lan dan Shui-Li (2009) melalui penelitiannya dapat

menyisihkan kandungan COD sebesar 91%, serta mampu menyisihkan turbiditas 98,8 – 100% [14]. Sementara beberapa peneliti telah menggunakan *flat sheet* MBR dalam penelitiannya [2,15]. Didalam proses pengolahan limbah ammonia dengan proses MBR terdapat beberapa permasalahan yang harus diatasi, permasalahan tersebut antara lain mahalnya unit membran, terjadinya fouling yang menyebabkan hilangnya sifat permeabilitas membran, berkurangnya sifat *filterability* dari membran karena tingginya konsentrasi *sludge*. Dengan perkembangan teknologi membran yang baru, telah berhasil dikembangkan *mixed matrix membranes* (MMM).

Jenis membran yang sering digunakan untuk aplikasi MBR terbuat dari PVDV [1], PVC [2], dan polyethylene [1]. Dari literatur yang sudah ditelusuri, belum ada penelitian yang menggunakan *Mixed matrix membrane* (MMM) sebagai membran dalam aplikasi MBR.

Mixed matrix membranes (MMM), yang juga dikenal sebagai komposit membran yang merupakan gabungan dari organik dan in-organik membran, telah mendapatkan perhatian dari dunia dalam bidang ilmu material membran pada 2 dekade terakhir ini. Sebagai konsekuensinya, material tersebut diharapkan sebagai salah satu alternative untuk mendapatkan selektifitas yang tinggi dari material molekuler sieve (co : *carbon molecular sieves* (CMS), silika, dan zeolit), serta untuk mengurangi biaya produksi dari molekuler sieve homogen melalui proses penggabungan molekuler sieve tersebut menjadi sebuah polimer matrik. Konsep heterogen atau *hybrid* membran memiliki kombinasi keuntungan, yaitu : kemampuan pemisahan yang tinggi, serta diharapkan memiliki sifat mekanis dan kemampuan proses ekonomis dari polimer.

Pada awalnya, *mixed matrix membranes* (MMM) digunakan untuk proses pemisahan gas [16]. Kemudian dalam perkembangannya MMM lebih aplikatif untuk digunakan dalam proses pemisahan di berbagai bidang. Dalam penelitian ini akan diaplikasikan MMM sebagai material

- Analisa kadar NH_3 menggunakan (Standard Methods 2340C).

membran pada proses MBR untuk pengolahan limbah ammonia.

Penelitian ini bertujuan untuk, menentukan karakteristik dari masing-masing membran, meliputi laju alir permeate, turbiditas permeate yang dihasilkan, serta efisiensi penyisihan ammonia pada berbagai jenis membran, menentukan karakteristik dari membran, Sepanjang pengetahuan saya, penelitian mengenai hal tersebut diatas pernah dilakukan sebelumnya.

2. Bahan dan metode

2.1 Umpan Limbah

Limbah sintetik yang digunakan penelitian ini diperoleh dari Bin et al. [17], yaitu menggunakan bahan kimia glukosa, ammonium sulfat, dan monopotassium phosphate dengan rasio perbandingan antara COD:N:P sebesar 100:10:1. Konsentrasi COD yang digunakan dalam penelitian ini adalah 600 mg/L.

2.2 Mini pilot-scale MBR eksternal

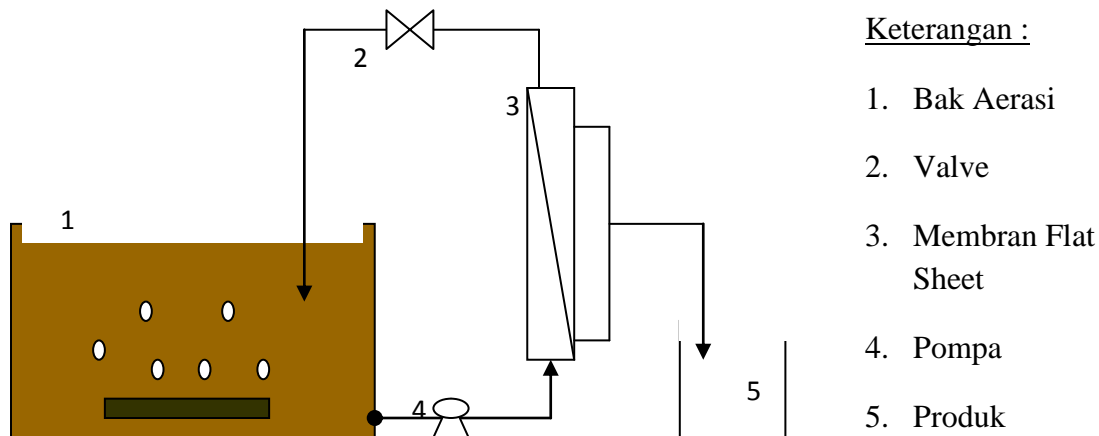
MBR eksternal skala labortatorium telah dirangkai di Laboratorium Penelitian Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro. Bioreaktor yang digunakan memiliki volume aktif 5 L. Membran yang digunakan dalam penelitian ini adalah 2 jenis *flat sheet membrane* (FS MBR) dengan spesifikasi yang ditunjukkan oleh Tabel 1. Rangkaian alat penelitian ditunjukkan oleh Gambar 2.1.

2.3 Kondisi Operasi

Reaktor biologis dioperasikan pada SRT 8 hari dan HRT 8 jam [18] secara BATCH.

2.4 Metode analisa

Dalam penelitian ini digunakan beberapa metode analisa sesuai dengan output data yang dibutuhkan :



Keterangan :

1. Bak Aerasi
2. Valve
3. Membran Flat Sheet
4. Pompa
5. Produk

Gambar 1: Rangkaian Alat Penelitian

- Pengukuran pH menggunakan pH meter (EPA 150,1).
- Pengukuran turbiditas dengan turbidimetri.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh kombinasi Lumpur aktif dan Membran dalam Penyisihan N-NH₃

Jurusan Teknik Kimia UNDIP. Membran B ini merupakan material baru yang saat ini banyak dikembangkan oleh peneliti pada bidang membran yaitu *hybrid membrane*. Hybrid membran adalah kombinasi dari polimerik membran dengan inorganik membran sehingga diharapkan akan menghasilkan produk dengan laju alir dan kemurnian yang tinggi. Namun ada beberapa kendala yang dihadapi dalam proses pembuatan hybrid membrane ini antara lain: pengumpulan dari inorganik membran dalam proses pembuatannya serta terbentuknya interface antara polimerik dan inorganiknya. Oleh karena itu di dalam proses pembuatan membran B ini dilakukan beberapa hal untuk mengatasi masalah yang timbul pada proses pembuatannya. Perlakuannya yang diberikan antara lain adalah penggunaan silane agent untuk mengurangi terbentuknya interface antara polimerik dan inorganiknya. Disamping itu

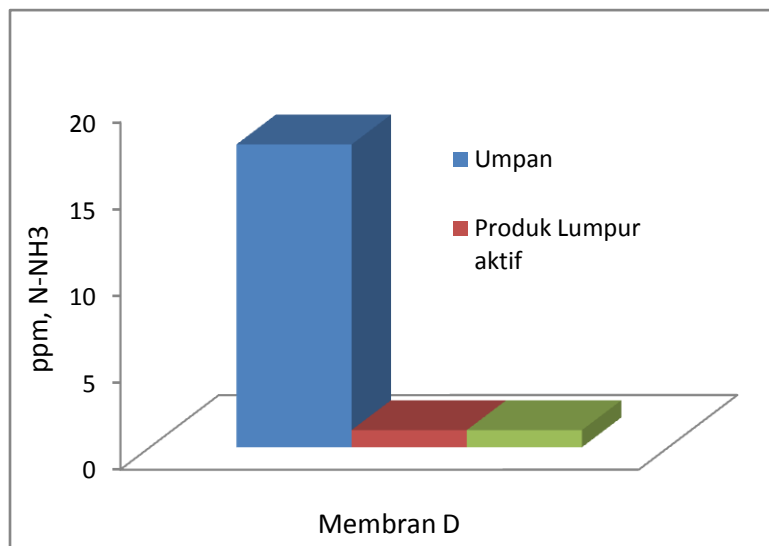
Proses pemisahan N-NH₃ dengan menggunakan membrane B dapat dilihat pada Gambar 2. Membran B merupakan membran yang dikembangkan pada Laboratorium Pusat Penelitian Membran

adanya pemanasan yang diberikan membran juga akan mengurangi terbentuknya interface tersebut.

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa proses biologis sangat berperan dalam penyisihan N-NH₃ sebesar 94,34%. Hasil tersebut juga pernah dicapai oleh peneliti Tian dkk pada tahun 2008, pada penelitian tersebut didapat prosentase penyisihan N-NH₃ sebesar 89,4% [7]. Thamer dan Ahmed pada tahun 2007 juga berhasil 99,5-99,8% menyisihkan N-NH₃ [5]. Fenomena ini juga mengindikasikan bahwa laju nitrifikasi cukup tinggi. Proses nitrifikasi dapat berlangsung dengan adanya bakteri *Nitrisomonas*. Bakteri nitrifikasi mengoksidasi ion ammonium untuk memperoleh energi dan melepas ion nitrit (NO₂⁻). Ion nitrit yang dihasilkan akan dioksidasi lebih lanjut oleh bakteri *Nitrobacter* menjadi ion nitrat (NO₃⁻). Oksidasi ion ammonium dan ion nitrit oleh

bakteri disebut proses nitrifikasi. Ketika ion nitrit dioksidasi, bakteri memperoleh energi dan melepas ion nitrat (NO_3^-). Ketika bakteri mengoksidasi substrat, maka proses reproduksi akan terjadi atau terjadi peningkatan populasi bakteri [thesis p.budiyono]. Bakteri mewakili jumlah padatan dalam tangki aerasi. Disamping itu, dari Gambar 2 juga dapat diketahui bahwa

proses filtrasi membran dalam penelitian ini tidak memiliki kemampuan untuk menyisihkan N-NH_3 . Tian dkk pada tahun 2008 juga mendapatkan hasil yang sama. Dalam penelitiannya, membran ultrafiltrasi yang digunakan juga tidak mampu untuk mengurangi konsentrasi N-NH_3 [7].



Gambar 2 Grafik Nilai Penyisihan N-NH_3 pada Membran B

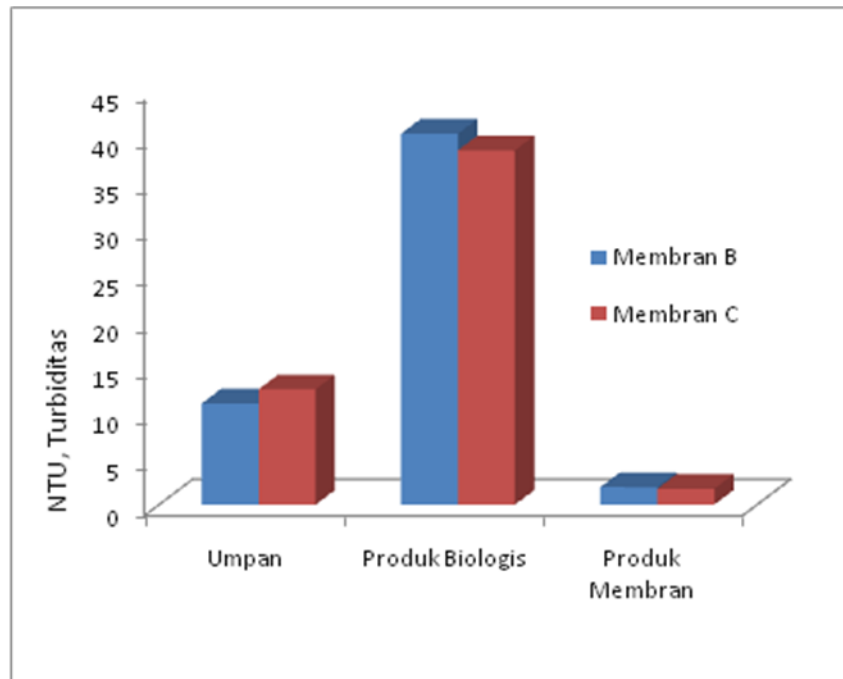
3.2. Pengaruh kombinasi Lumpur aktif dan Membran dalam Penyisihan Turbiditas

Filtrasi membran sangat berperan dalam proses penyisihan turbiditas. Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa persentase penyisihan turbiditas oleh membran B sebesar 82,59% dari turbiditas umpan, dan 95,25% dari turbiditas produk biologis. Membran C yang merupakan membran komersial ternyata mampu menyisihkan 86,17% dari turbiditas umpan, dan 95,5% dari turbiditas produk biologis. Pada tahun 2008 Tian dkk juga mendapatkan kesimpulan yang sama, dengan menggunakan membran ultrafiltrasi berbahan PVC mampu menyisihkan 96,2% turbiditas [7]. Katanyon dkk pada penelitiannya tahun 2004, mampu

menyisihkan turbiditas 99,41% hingga 99,73% [3]. Dengan demikian, filtrasi membran mampu menyelesaikan permasalahan yang sering dialami oleh proses lumpur aktif konvensional dengan meningkatkan kualitas effluent yang dihasilkan dari proses biologis. Effluent yang dihasilkan lebih jernih dan bebas dari bakteri.

3.3. Pengaruh aplikasi berbagai jenis membran dalam penyisihan turbiditas

Pengaruh perlakuan konsentrasi silane agent terhadap kinerja membran yang dikembangkan dalam Laboratorium Pusat Penelitian Membran Teknik Kimia Undip dalam penyisihan turbiditas membran dan laju permeat yang dihasilkan telah disajikan dalam Tabel 1 dan 2.



Gambar 3. Pengaruh Penyisihan Turbiditas dengan menggunakan Membran B dan C (komersial)

Tabel 1. Prosentase Penyisihan Turbiditas pada Berbagai Membran

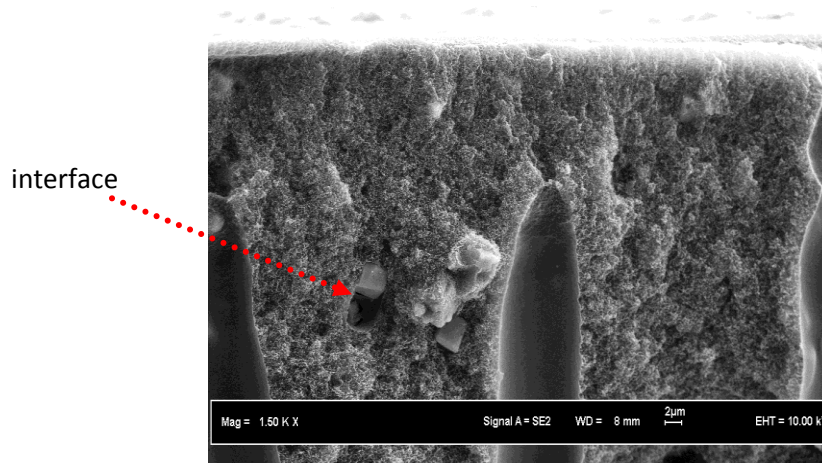
NO	JENIS MEMBRAN	TURBIDITAS UMPAN	TURBIDITAS PERMEATE	% REMOVAL
1.	A	11,24	7,61	32,29%
2.	B	10,91	1,91	82,58%
3.	C	12,51	1,73	86,17%
4.	D	11,35	1226	MIN

Tabel 2. Kecepatan Permeate pada Berbagai Membran

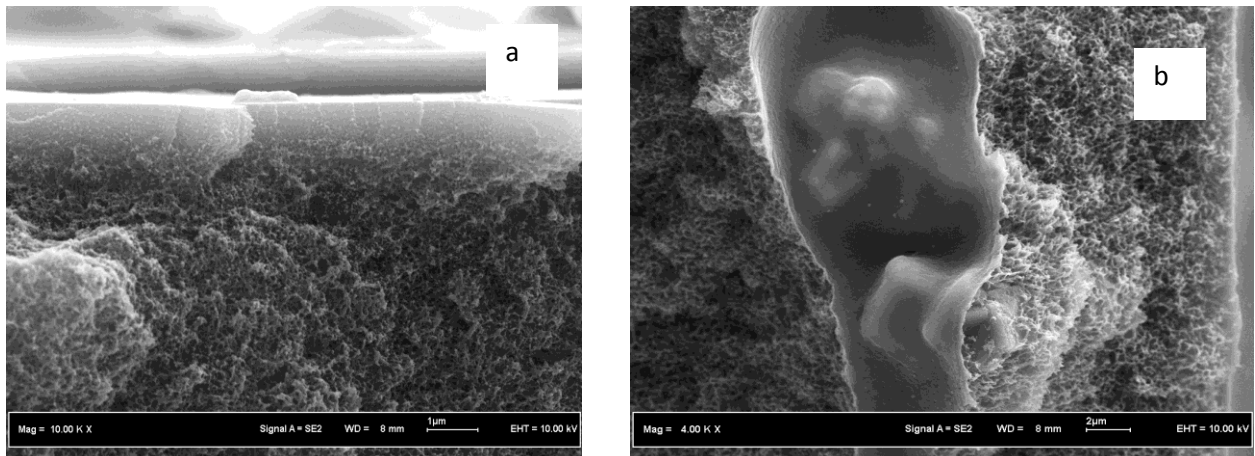
NO	JENIS MEMBRAN	WAKTU RUNNING	VOLUME PERMEATE	KEC. PERMEATE
1.	B	48 jam	68 ml	1,41 ml/jam
2.	C	6,5 jam	45 ml	6,92 ml/jam
3.	D	30 menit	17 ml	34 ml/jam

Dari Tabel.1 dan 2 terlihat bahwa membran D dan F mampu menyisihkan turbiditas yang paling banyak, yaitu sebesar 82,58% dan 86,17% dari turbiditas umpan. Di samping itu membrane D dan F juga mempunyai kecepatan fluks yang cukup besar. Pada Tabel 2 juga terlihat bahwa membrane G mempunyai kecepatan fluks yang paling besar akan tetapi mempunyai penyisihan turbiditas yang paling rendah. Hal ini

menunjukkan bahwa membrane G mempunyai interface sehingga menghasilkan kecepatan fluks yang besar tetapi tidak bisa menyisihkan Lumpur aktif yang melewatinya. Dari hasil ini terlihat bahwa silane agent mempunyai peranan untuk menghilangkan interface antara polimerik dan inorganic dalam pembuatan hybrid membran. Hal ini juga dapat dilihat pada Gambar 4 dibawah.



Gambar 4: penampang melintang membrane D (tanpa perlakuan silane agent)



Gambar 5: Penampang melintang membran C: (a) pada permukaan membrane dan (b) pada porous substructure.

4. Kesimpulan

Pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa hybrid membrane yang dikembangkan dengan perlakuan menggunakan silane agent dapat digunakan pada proses kombinasi Lumpur aktif-membran untuk penurunan turbiditas limbah. Perlakuan silane agent terhadap hybrid membrane dapat menghilangkan interface yang terjadi pada pembuatan hybrid membran sehingga akan meningkatkan kinerja dari membran.

5. Daftar Pustaka

- [1] Shim Jin Kie, Ik-Keun Yoo, Young Moo Lee. Design and operation considerations for wastewater treatment using a flat submerged membrane bioreactor. *Process Biochemistry*. 38 (2002) 279 – 285
- [2] Noble
- [3] Katanyon S, M.J. Megat Mohd Nor, J. Ahmad, L.A. Abdul Ghani, H. Nagaoka, H. Aya. Effects of mixed liquor suspended solid concentrations on membrane bioreactor efficiency for treatment of food industry wastewater. *Desalination*. 167 (2004) 153-158.
- [4] MBR focus
- [5] Mohammed Thamer A, Ahmed H. Birima, et al. evaluation of using membrane bioreactor for treating municipal wastewater at different operating conditions. *Desalination*. 221 (2008) 502 – 510
- [6] Huang Rui Liu, Xia, Jinying Xi, Yi Qian. Microbial behaviour in a membrane bioreactor with complete sludge retention. *Process Biochemistry*. 40 (2005) 3165– 3170
- [7] Tian Jia-yu, Heng Liang, Jun Nan, Yan-ling Yang, Shi-jie You, Gui-bai Li, Submerged membrane bioreactor (sMBR) for the treatment of contaminated raw water. *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 296-305.
- [8] MBR focus
- [9] Wen Xiang-hua, Chuan-hong Xing, Yi Qian. A kinetic model for the prediction of sludge formation in a membrane bioreactor. *Process biochemistry*. 35 (1999) 249-254.
- [10] Weiss Stefan, Thorsten Reemtsma. Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment – A viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters?. *Water research*. 42 (2008) 3837-3847
- [11] Katanyon S, M.J. Megat Mohd Nor, J. Ahmad, L.A. Abdul Ghani, H. Nagaoka, H. Aya. Effects of mixed liquor suspended solid concentrations on membrane bioreactor efficiency for treatment of food industry wastewater. *Desalination*. 167 (2004) 153-158
- [12] Kader Amr M. Abdeel. A review of membrane bioreactor (MBR) technology and their applications in the wastewater treatment system.
- [13] Till Steven. Membrane bioreactors : wastewater treatment applications to achieve high quality effluent. 64th Annual Water Industry Engineers and Operator's conference. 2001
- [14] Wang Yu-Lan, Shui-Li Yu, Wen-Xin Shi, Rui-Ling Bao, Qing Zhao, Xing-Tao Zuo. Comparative Performance Between Intermittently Cyclic activated Sludge-Membrane Bioreactor and anoxic/aerobic-membrane bioreactor. *Bio. Tech.* 100 (2009) 3877-3881.
- [15] Hay Faisal Ibney, Kazuo Yamamoto, Kensuke Fukushi. Different Fouling Modes of Submerged Hollow-Fibre and Flat Sheet Membrane Induced by High Strength Wastewater with Concurrent Biofouling. *Desalination*. 180 (2005) 89 – 97
- [16] Sen Deger, Halil K, Levent Y. Development of zeolite filled polycarbonate mixed matrix gas separation membranes. *Desalination*. 200 (2006) 222-224.

[17] Kim Jung-Hoon, Xuenjun Guo, et al. A Unified model of Ammonium Oxidation Rate at various initial Ammonium Strength and active Ammonium Oxidizer Concentrations. *Bio. Tech.* 100 (2009) 2118-2123.

[18] Mallia Henry, Steven Till. Membrane Bioreactors : Waste water Treatment Applications to Achieve High Quality Effluent.

PERBANDINGAN KINERJA SMBR DAN SMAHBR TERHADAP POTENSI PEMBENTUKAN FOULING MEMBRAN PENGOLAH LIMBAH CAIR INDUSTRI

Tri Widjaja, Ali Altway, Musfil AS
Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Dahlia Indah Ch., Endah Trisetyaningsih, Sisca Rifia
Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Abstrak

Soluble Microbial Product (SMP) berpengaruh penting pada proses biologis pengolahan limbah cair dengan teknik membran. Akumulasi SMP pada membrane dapat memicu fouling pada Submerged Membrane Bioreactor (SMBR), sehingga menyebabkan penurunan flux permeat proses filtrasi terhadap waktu operasi membran. Pengendalian fouling tidak cukup dengan backflushing, tetapi proses biologis juga berpengaruh. Untuk itu penambahan karbon aktif pada Submerged Membrane Adsorption Hybrid Bioreactor (SMAHBR) diharapkan dapat mengurangi terjadinya fouling. Limbah SIER dioperasikan pada volume 50 l dan konsentrasi MLSS tinggi (15000 mg/L), COD 2500 mg/L, serta SRT 10, 20, 30 hari. Pengoperasian SMAHBR dilakukan dengan penambahan PAC 10% terhadap konsentrasi sludge. Penelitian ini ditujukan untuk mengetahui besarnya removal COD, flux permeat, konsentrasi karbohidrat dan protein sebagai indikator pembentukan SMP yang mengakibatkan fouling. Hasil penelitian menunjukkan kinerja SMBR dan SMAHBR relative stabil, walaupun beroperasi pada MLSS tinggi (30 hari). SMP yang ditunjukkan kandungan karbohidrat dan protein penyebab fouling banyak ditemukan pada SRT pendek 10 hari, yaitu 3,9 mg/l protein dan 5,7 mg/l karbohidrat dalam SMBR. Sedangkan pada SMAHBR, SMP menurun menjadi 2,4 mg/l protein dan 4,0 mg/l karbohidrat. Removal COD pada SMBR antara 91,6% sampai 94,6% sedangkan pada SMAHBR removal COD naik 2,4-3,4%. Sehingga penambahan PAC pada sistem membran telah efektif meningkatkan kinerja SMAHBR.

Kata Kunci : SMP, SMAHBR, SMBR

Abstract

Soluble Microbial Product (SMP) influence biological process of wastewater treatment with membrane technology. SMP in membrane caused fouling in Submerged Membrane Bioreactor (SMBR), then caused permeat flux decreasing during operation of membrane. Backflushing technology not enough to handling fouling because biological process also important. Handling with PAC injection in Submerged Membrane Adsorption Hybrid Bioreactor (SMAHBR) was expected to decrease fouling potential. Wastewater from SIER was operated at 50 l of volume and high MLSS concentration (15000mg/l), COD 2500 mg/l, and SRT 10,20,30 days. PAC was injected in membran bioreactor SMAHBR with amount 10% of sludge concentration. The purpose of this research to known COD removal, permeat flux, carbohydrate and protein as indicated of SMP and fouling potential. The result showed that SMBR and SMAHBR was stable., eventhough was operated at high MLSS (30days). SMP was showed by carbohydrate and protein that found at SRT 10days with 3,9 mg/l of protein and 5,7 mg/l of carbohydrate in SMBR. Whereas in SMAHBR, SMP decreased becomes 2,4 mg/l of protein and 4,0 mg/l of carbohydrate. COD removal in SMBR between 91,6% until 94,6% and in SMAHBR, COD removal increase 2,4-3,4%. The research showed that PAC addition in membrane system can increase performance of SMAHBR.

Keyword : SMP, SMAHBR, SMBR

1. Pendahuluan

Salah satu penanganan pengolahan limbah cair industri saat ini dapat dilakukan dengan sistem aerob pada proses lumpur aktif konvensional. Proses ini termasuk proses biologis yang menggunakan mikroorganisme untuk mendegradasi bahan-bahan organik yang terkandung dalam limbah cair. Proses lumpur aktif relatif sederhana namun memiliki banyak kekurangan, diantaranya memerlukan waktu yang lama dan lahan yang luas untuk memisahkan lumpur dan cairan didalam bak sedimentasi sekundernya serta pengoperasiannya dengan kondisi sangat khusus terutama terhadap beban organik dan konsentrasi mikroorganisme atau sering disebut dengan *F/M ratio* dan kebutuhan oksigen terlarut. Sebagai akibatnya terjadi *bulking sludge*, berupa fenomena dari mikroorganisme yang sulit/lambat mengendap dikarenakan *F/M ratio* yang tidak seimbang. Oleh karena itu di dalam bioreaktor harus diawasi dengan ketat agar tidak terjadi kondisi tersebut.

Untuk mengatasi kelemahan yang terdapat pada sistem lumpur aktif konvensional, maka ditawarkan solusi teknologi membran dalam proses lumpur aktif dengan menggunakan *Submerged Membrane Bioreactor* (SMBR) yang dapat menggantikan peran bak sedimentasi sekunder dan ditempatkan dalam proses degradasi biologis, sehingga merupakan sistem yang kompak.

Namun ada beberapa masalah pada proses pemisahan dengan teknologi membran, salah satunya adalah terjadinya *fouling*. *Fouling* merupakan proses terdosisinya *Soluble Microbial Product* (SMP), yaitu produk metabolisme mikroorganisme dalam bioreaktor, bahan organik dan biomassa yang menyumbat pori membran dan menyebabkan menurunnya *flux* permeat terhadap waktu operasi tertentu. SMP dapat berupa *humic substance*, karbohidrat, protein, lemak dan garam mineral lainnya

Kombinasi SMBR dan *Powder Activated Carbon* (PAC) yang disebut dengan *Submerged Membrane Adsorption Hybrid Bioreactor* (SMAHBR) diharapkan mampu menyisihkan bahan organik dengan baik walaupun konsentrasi biomassa cukup tinggi, karena PAC dapat mengikat mikroba *substances* dan bahan organik yang terkandung dalam limbah cair sehingga dapat memberikan removal mikrobiologi dan organik yang baik. Pada SMAHBR, proses adsorpsi/biodegradasi, pemisahan solid-liquid, akumulasi dan pembuangan lumpur dapat dilakukan dalam satu unit.

Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan kinerja SMBR dan SMAHBR

terhadap removal COD dengan pengaruh dari terjadinya *fouling*. Serta melakukan analisa terhadap pengaruh SRT pada konsentrasi MLSS tinggi terhadap potensi terjadinya *fouling* pada membrane.

2. Teori Dasar

Sistem pengolahan limbah dengan sistem membran memiliki keunggulan dapat menghilangkan senyawa nitrogen, meminimalkan *fouling*, dan mereduksi produksi *sludge* hingga 50% dibandingkan dengan cara konvensional, (Côté dkk (1997).

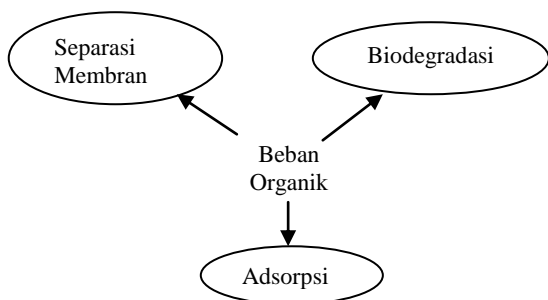
Fouling merupakan proses terdosisinya suspensi atau zat terlarut pada permukaan eksternal, pori atau jaringan berpori membran. Proses ini mengakibatkan berkurangnya unjuk kerja membran yang menyebabkan menurunnya *flux* permeat terhadap waktu operasi tertentu. Peristiwa *fouling* tetap terjadi meskipun parameter yang lain seperti tekanan, laju alir, temperatur, dan konsentrasi umpan dijaga konstan. Hal-hal yang menyebabkan terjadinya *fouling* bisa berupa faktor psiko-kimia maupun faktor yang berupa parameter proses. Parameter psiko-kimia berupa interaksi antara membran dan variasi solute pada aliran umpan dan antara *solute* yang teradsorpsi dengan solut lain dalam aliran umpan. *Solute* tersebut bisa berupa garam-garam mineral, protein, lemak atau solute lainnya. Interaksi yang terjadi antara *solute* tersebut juga sangat dipengaruhi oleh pH dan perlakuan panas. Dan parameter proses yang mempengaruhi *fouling* diantaranya adalah temperatur, kecepatan alir dan turbulensi, tekanan dan konsentrasi umpan.

Untuk mengatasi masalah *fouling* yang sering terjadi pada permukaan membran yang mengakibatkan penurunan permeabilitas membran dan mempengaruhi kualitas effluent pada umumnya digunakan teknik *backflushing* untuk mengembalikan kinerja membran. Teknik *backflushing* yang biasa dilakukan didalam bioreaktor yaitu dengan menggunakan udara dan air. Dengan air aliran permeat yang terkumpul pada tangki permeat secara langsung diumpan balik pada membran.

Proses penambahan PAC pada pengolah limbah dengan sistem membran terendam mampu mempertahankan proses biodegradasi, mengurangi produksi *sludge* karena adanya penurunan konsentrasi protein dan karbohidrat di dalam supernatant sehingga mengurangi terjadinya *fouling* pada membran, (Nicolas, 2007)

Penerapan teknologi PAC dapat dilakukan dalam pengolahan limbah cair industri dengan memperhatikan aspek mekanisme

kombinasi proses adsorpsi dan biologis yang melibatkan sifat-sifat adsorpsi-desorpsi target substances terhadap karbon aktif, dan juga memperhatikan aspek kondisi proses operasi yang meliputi; konsentrasi sludge sebagai *mixed liquor suspended solid* (MLSS) dengan komposisinya (sludge dan karbon aktif), dan *sludge retention time* (SRT). Adanya penambahan PAC dengan SRT yang tetap pada kondisi MLSS, konsentrasi umpan, dan lama *backflushing* yang sama terjadi peningkatan *organic removal* pada *effluent* yang diperoleh pada proses filtrasi dan menjadikannya lebih baik. Hal ini karena dengan adanya PAC, *organic substance* dapat terikat pada permukaan PAC sehingga *organic substance* yang harus didegradasi mikroorganisme menjadi lebih sedikit. Mekanisme pengikatan *organic substance* oleh PAC ditunjukkan oleh **Gambar 1**.



Gambar 1. Mekanisme Pengikatan PAC terhadap Organic Substance

(Nicolas L., et al, 2007)

Dari aspek *microbial removal* menunjukkan bahwa penghilangan bakteri *Escherichia coli* sangat efektif terlebih bila ditambahkan serbuk karbon aktif. Hal ini karena PAC dapat mengikat microbial substance berukuran kecil (lebih kecil dari diameter pori membran) pada *solid surfaces* di dalam *suatu liquid phase* sehingga terbentuk *gel layer* pada permukaan PAC. Selanjutnya akan terjadi penggabungan solid sehingga menyebabkan peningkatan ukuran mikroba, dengan demikian ukuran mikroba bertambah menjadikan tidak dapat melewati/penetrasi melalui pori membran sehingga diperoleh *effluent* yang lebih jernih dan tidak mengandung mikroba, (Ujang, 2002)..

Kecepatan umum maupun tegangan geser (*shear stress*) pada permukaan membran merupakan faktor penting yang sangat mempengaruhi *flux* dan *fouling*. Kecepatan geser (*shear rate*) yang tinggi pada permukaan membran cenderung melepaskan tumpukan material dan menurunkan tahanan hidrolis dari lapisan *fouling*. Metoda umum untuk membangkitkan kecepatan geser maupun

turbulensi yang tinggi diperlukan untuk memperkecil lapisan *fouling* adalah dengan menaikkan kecepatan fluida, kecepatan resirkulasi maupun memperkecil ukuran saluran dari aliran fluida.

3. Metodologi

Air Limbah Sintetis

Umpan yang digunakan adalah limbah sintetik yang konsentrasi COD ± 2500 mg/l.

Tabel 1. Komposisi Limbah Sintetik

Komponen	Konsentrasi(mg/L)
Glukosa*	1472
Asam glutamate*	661,1
CH ₃ COONH ₄ *	534,6
NaHCO ₃	343,83
NH ₄ Cl*	218,2
KH ₂ PO ₄	52,26
K ₂ HPO ₄	37,59
MgSO ₄ .7H ₂ O	20,35
MnSO ₄ .H ₂ O	13,57
FeCl ₃ .6H ₂ O	6,78
CaCl ₂ .2H ₂ O	37,59
NaCl	48,05

Set-up SMBR dan SMAHBR

SMBR dan SMAHBR dioperasikan pada flux permeat konstan dengan hydraulic retention time (HRT) 3,1 jam. Masing-masing MBR terdiri atas lumpur aktif dengan volume bioreactor sebesar 50 liter.

Lumpur aktif diperoleh dari pengolahan limbah Surabaya Industrial Estate Rungkut (SIER). Kemudian dilakukan tahap pembibitan dan aklimatisasi selama 14 hari, dilanjutkan dengan operasi dengan membrane pada SRT 10,20, dan 30 hari. Konsentrasi MLSS 15000 mg/l. Limbah sintetik ditambahkan secara bertahap selama tahap aklimatisasi untuk mendukung pertumbuhan mikroorganisme di kedua sistem MBR. Pada reactor SMAHBR, ditambahkan PAC 10% pada tahap aklimatisasi. Karakteristik karbon aktif pada penelitian ini ditunjukkan pada **Tabel 2**.

Membran polisulfone hollow fiber yang digunakan memiliki ukuran pori 0,01 μ m dan luas 1 m². Skema gambar submerged hollow fiber mikrofiltrasi ditunjukkan di **gambar 2**. Limbah sintetik di pompa menuju reactor. Digunakan aerator yang berfungsi sebagai pembersih permukaan membrane, pencampur PAC di SMAHBR dan penyuplai oksigen untuk mendukung proses degradasi biologis untuk operasi MBR.

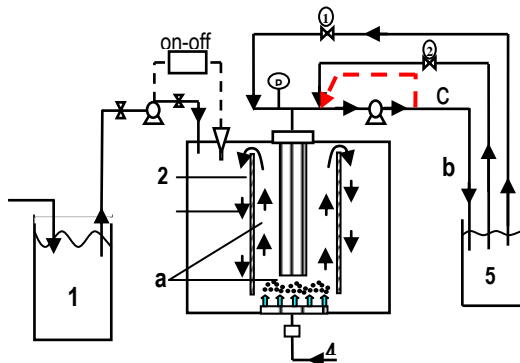
Analisa

COD dan mixed liquor suspended solid (MLVSS/SS) diukur berdasarkan Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF, 1998). Metode refraktometer digunakan untuk mengukur kandungan karbohidrat di SMP dengan glukosa sebagai standard, sedangkan metode kjedal digunakan untuk menentukan protein dengan nitrogen sebagai referensi standard.

Tabel 2. Karakteristik PAC dari Batu Bara

Parameter	Ukuran
Total Luas Permukaan	1047 m ² /g
Bulk Density Dry	470 kg/m ³
External Void Fraction	50 - 55 %
Particle Size Range	50 µm
pH	7,0
Total ash (%)	8,3

(F. Julien dkk, 1998)



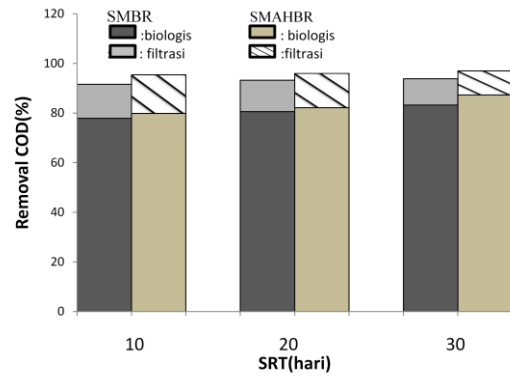
Ket: (1) Tangki umpan limbah sintesis, (2) Baffle, (3) SMBR, (4) Aerator, (5) Tangki Permeat, (a) Arah aliran, (b) Effluent, (c) Arah aliran Backflushing

Gambar 2. Skema Set-up Bioreaktor Membran Terendam (SMBR)

4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh Penambahan PAC terhadap Removal COD

Gambar 2. menunjukkan pengaruh penambahan PAC terhadap removal COD pada SRT 10, 20, dan 30 hari pada reactor SMBR dan SMAHBR dengan konsentrasi MLSS 15000 mg/L

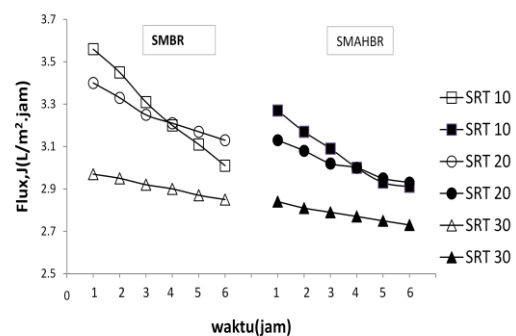


Gambar 2. Removal COD (%) pada MLSS 15000 mg/L

Dari gambar 2. terlihat bahwa efisiensi removal COD sebelum penambahan PAC antara 91,6% sampai dengan 94,6% dan setelah penambahan 10% PAC, removal COD meningkat sebesar 2,4% sampai dengan 3,4%. Hal ini disebabkan karena di dalam SMAHBR, PAC mengadsorb bahan organik sehingga proses biologis berlangsung dengan baik dalam removal bahan organik dibandingkan tanpa penambahan PAC (SMBR).

Pengaruh Penambahan PAC terhadap Flux Permeat pada reaktor SMBR dan SMAHBR

Terjadinya *fouling* pada membran dapat diketahui dengan mengamati flux permeat. Saat laju flux permeat menurun mengindikasikan bahwa telah terjadi penyumbatan pada pori membran sehingga dapat dikatakan bahwa *fouling* terjadi pada saat flux permeat menurun. Terjadinya penurunan flux pada SMBR dan SMAHBR dijelaskan pada gambar 3.



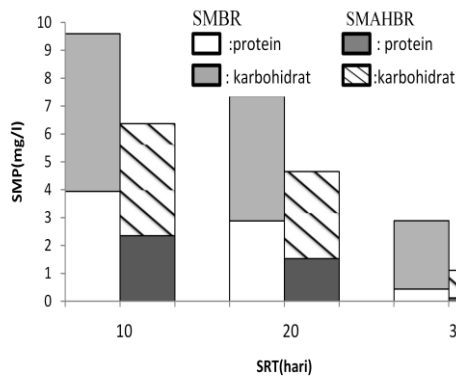
Gambar 3. Perbandingan flux permeat pada SMBR dan SMAHBR

Pada SMAHBR (dengan penambahan 10% PAC) dapat memperkecil penurunan fluks permeat sebesar 18-44% dibandingkan tanpa penambahan 10% PAC (SMBR). Hal ini disebabkan oleh jumlah SMP yang semakin kecil setelah penambahan 10% PAC. Sehingga dapat dikatakan bahwa jumlah SMP (Soluble Microbial Product) berkurang akibat adsorpsi oleh PAC.

SMP dapat mempengaruhi penurunan fluks permeat yang mengindikasikan adanya *fouling*. Semakin bertambahnya SMP akibat tingginya MLSS dan pendeknya SRT, maka penurunan fluks akan semakin besar, atau *fouling* berpotensi terjadi pada SRT yang pendek.

Pengaruh Penambahan PAC Terhadap Pembentukan SMP di SMBR dan SMAHBR

Untuk mengetahui lebih rinci mengenai komposisi SMP maka konsentrasi karbohidrat dan protein sebagai komponen utama dalam SMP diuji pada berbagai variabel SRT ditunjukkan pada **gambar 4**.



Gambar 4. Perbandingan SMP pada SMBR dan SMAHBR

Pada gambar diatas dapat diketahui bahwa jumlah SMP berkurang seiring dengan meningkatnya SRT karena pada SRT yang panjang, waktu tinggal mikroorganisme dalam bioreaktor juga panjang dan proses biodegradasi akan berjalan dengan baik. Akibatnya produk metabolisme mikroorganisme juga semakin berkurang.

SMP yang menunjukkan kandungan karbohidrat dan protein sebagai penyebab fouling lebih banyak ditemukan di SRT pendek 10 hari yaitu 3,9 mg/l protein dan 5,7 mg/l karbohidrat pada SMBR. Sedangkan pada SMAHBR, kandungan SMP menurun menjadi 2,4 mg/l protein dan 4,0 mg/l karbohidrat. Hal ini terjadi karena di dalam SMAHBR, SMP diadsorp oleh PAC sehingga konsentrasinya semakin berkurang di dalam limbah.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian diketahui bahwa kinerja SMAHBR lebih baik daripada SMBR pada konsentrasi lumpur tinggi. Hal ini dapat dilihat dari removal COD pada SMBR antara 91,6% sampai dengan 94,6% sedangkan pada SMAHBR, removal COD meningkat sebesar 2,4% sampai dengan 3,4%. Potensi terjadinya *fouling* di SMBR lebih besar daripada di

SMAHBR yang teridentifikasi dari penurunan flux permeat dan akumulasi SMP (*Soluble Microbial Product*) sebagai penyebab *fouling*.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai oleh Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Fundamental Nomor : 10473/I2.7/PM/2009

Daftar Pustaka

- [1] A. Masse, M. Sperandio, C. Cabassud, Comparison of Sludge Characteristics and Performance of a Submerged Membrane Bioreactor and an Activated Sludge Process at High Solids Retention Time, *Water Res.* 40 (2006), 2405-2415
- [2] Brindle, K., Stephenson, T., 1996. The Application of Membrane Biological Reactors for the Treatment of Wastewaters. *Biotechnol. Bioeng.* 49 (6), 601-610.
- [3] Cho, B.D., Fane, A.G., 2002. Fouling Transients in nominally subcritical flux operation of a membrane bioreactor. *J. membr. SCI.* 209, 391-403.
- [4] H. S. Kim, H. katayama, S. Takizawa & S. Ohgaki, 2001. Removal of coliphage kibeta & organic matter from synthetic secondary effluent by PAC- NF Process, *Proc. IWA specialized conference on membrane Technology, Israel*, 211-219.
- [5] I. -S. Chang, C. -H. Lee, Membrane Filtration Characteristics in Membrane - Coupled Activated Sludge System - The Effect of Physiological States of Activated Sludge on Membrane Fouling, *Desalination* 120 (1998), 221-233.
- [6] J. Cho, K.-G. Song, K.-H. Ahn, The Activated Sludge and Microbial substances Influents on Membrane Fouling in Submerge Membrane Bioreactor: Unstired Batch Cell Test, *Desalination* 183 183 (2005), 425-429.
- [7] Judd, S., 2004. A Review of Fouling of membrane bioreactors in sewage treatment. *Water SCI. Technol.* 49 (2, 229-235)
- [8] K. Yamamoto, M. Hiasa, T. Mahmood & Matsuo, 1989. Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank, *Water SCI. Technol.*, 21 (4-5).43-54.
- [9] Le Clech, P., Jefferson, B. Chang, I.S., Judd, S.J., 2003. Critical flux determination by the flux step method

- in submerged membrane bioreactor. J. membr. SCI.227,81-93.
- [10] Lesage, Nicolas., S., Sperandio, C. Cabassud., 2007. Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/ membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater. Chemical Engineering and Processing 47(2008) 303-307
- [11] Lewandowski. Z., Bayenal, H., 2005. Biofilms : Their Structure, activity and effect on membrane filtration. Water SCI. Technol. 51(6-7), 181-192.
- [12] Liang, Shuang dkk. 2006. “Soluble Microbial Products in Membrane Bioreactor Operation : Behaviors, Characteristics, and Fouling Potential”. Science Direct Water Research, 41 : 95-101.
- [13] Marot, B., Barrios-Martinez, A., Mouline, P., Roche, N., 2004. Industrial Wastewater treatment in a membrane bioreactor : a Review. Nviron. Prog.23, 59-68
- [14] Nagaoka, H., Ueda, S. Miya, A., 1996. Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. Water SCI. Technol. 34 (9), 162-172)
- [15] S. –S. Han, T. –H. Bae, G. –G. Jang, T. –M. Tak, Influence of Sludge Retention Time on Membrane Fouling and Bioactivities in Membrane Bioreactor System, Process Biochem. 40 (2005), 2393-2400.
- [16] S. Rosenberger, C. Laabs, B. Lesjean, R. Gnirss, G. Amy, M. Jekel, J. C. Schrotter, Impact of Coloidal and Soluble Organic Material on Membrane Performance in Membrane Bioreactors for Munciple Wastewater Treatment, Water Res. 40 (2006), 710-720.

STUDI PROSES HYBRID: ADSORPSI PADA KARBON AKTIF/MEMBRAN BIOREAKTOR UNTUK PENGOLAHAN LIMBAH CAIR INDUSTRI

Tri Widjaja, Ali Altway, Soeprijanto
Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Voni Yuanita, Yulia Rahmawati, Hasasty Pratiwi
Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Senyawa phenol merupakan polutan yang sangat berbahaya. Pada pengolahan limbah lumpur aktif konvensional, mikroorganisme tidak mampu mendegradasi senyawa organik dari phenol. Untuk itu, pengombinasian PAC pada sistem lumpur aktif dan teknologi membrane, diharapkan mampu meningkatkan kemampuan degradasi bahan organik mikroorganisme bersifat toksik. Tujuan penelitian ini untuk mengevaluasi kinerja proses bioreaktor membran hybrid dengan menginvestigasi kombinasi proses adsorpsi, biodegradasi dan filtrasi. Penelitian dilakukan dengan limbah sintetik dikombinasikan phenol, yang dipilih mewakili bahan toksik yang terdapat pada effluent limbah industri minyak. Bioreaktor beroperasi pada volume 50 l, konsentrasi MLSS 8000 dan 15000 mg/l, konsentrasi COD 1500 dan 2500 mg/l, SRT 20, 30 hari. Ke dalam bioreaktor membran ditambahkan phenol 50 mg/l dan powdered activated carbon (PAC) 10% dari konsentrasi MLSS. Hasil penelitian menunjukkan proses biologis mempengaruhi filtrasi dimana proses biologis erat kaitannya dengan F/M ratio. Fouling berpotensi terjadi pada MLSS tinggi yang ditunjukkan penurunan fluks permeat sebesar 16,0%, tetapi setelah penambahan 10% PAC, penurunan fluks semakin kecil menjadi 11,6%. Tetapi fouling dipengaruhi variable konsentrasi COD umpan. Sistem pengolahan limbah tidak mampu mendegradasi dengan baik bahan organik, ditunjukkan dari rendahnya removal COD setelah ditambah phenol. Namun dengan penambahan PAC, phenol dapat diadsorp sehingga kinerja bioreaktor membaik, yang disebabkan meningkatnya proses biodegradasi oleh mikroorganisme.

Kata Kunci : phenol, Powdered Activated Carbon, Bioreaktor Membran

Abstract

Phenol compound was very dangerous pollutant. In conventional activated sludge, microorganism cannot degrade organic compound of phenol. For that, with combining PAC injection in activated sludge system and membrane technology, was expected can increase degradation capability of toxic organic compound. The aim of this research to evaluate performance of hybrid membrane bioreactor process with investigated combination of adsorption, biodegradation, and filtration. This research was conducted with synthetic wastewater and was combined with phenol, that contain toxic compound which representative wastewater oil industry. Bioreactor was operated in 50L of volume, MLSS8000 and 15000mg/l, COD 1500 and 2500mg/l, SRT 20, 30days. In membrane bioreactor was injected phenol of 50 mg/l and PAC (10% of MLSS). The result show that biological process was influence filtration which biological process close to F/M ratio. Fouling potential happened at high MLSS which was showed with decreasing of permeate flux 16,0% but after addition of 10%PAC, decreasing of flux to 11,6%. But fouling was not influenced COD variable. Wastewater treatment system cannot degraded organic compound well, it was showed from low of COD removal after added phenol. But, with PAC addition, toxic compound can be adsorbed then bioreactor performance get better, which caused increasing of biodegradation process by microorganism.

Keyword : phenol, Powdered Activated Carbon, Membrane Bioreactor

1. Pendahuluan

Pengolahan limbah cair industri maupun domestik saat ini umumnya menggunakan proses lumpur aktif, prosesnya relatif sederhana dan tidak membutuhkan teknologi yang tinggi. Tetapi proses ini memiliki banyak kelemahan, diantaranya memerlukan waktu yang lama dan lahan yang luas untuk memisahkan lumpur dan cairan didalam bak sedimentasi sekundernya serta yang lebih penting lagi pengoperasiannya memerlukan kondisi sangat khusus terutama terhadap beban organik dan konsentrasi mikroorganisme atau sering disebut F/M ratio dan juga masalah kebutuhan oksigen terlarut.

Teknologi membran menjadi salah satu alternatif yang sedang ditawarkan. Sistem MBR merupakan unit pengolahan limbah cair industri yang terdiri dari proses biologis dan filtrasi membran. Pemakaian teknologi ini di dalam proses lumpur aktif sangat membantu untuk mengatasi kelemahan yang ada dalam proses lumpur aktif konvensional. Penggunaan bioreaktor membran dapat mengatasi fluktuasi yang berlebih pada kualitas influent dan effluent dapat langsung digunakan (Chang et al, 2002). Dan dengan bioreaktor membran, konsentrasi biomassa (MLSS) dan konsentrasi COD umpan yang terlalu tinggi tidak lagi menjadi masalah.

Namun pada proses biologis secara aerobik sangat rentan terhadap shock loading dan beban limbah yang fluktuatif bahkan kandungan bahan organik bersifat berbahaya, sehingga pemulihan mikroorganisme sebagai pengurai bahan organik terlarut memerlukan waktu yang tidak singkat, sehingga menyebabkan kondisi proses pengolahan terganggu. Kondisi pada MBR ini memicu terjadinya perubahan kemampuan pengolah proses biodegradasi, yang berakibat secara signifikan pada proses filtrasi. Hal ini dikarenakan terbentuk extracellular berupa soluble microbial product (SMP) yang menyebabkan terjadinya fouling pada membran, yang dapat menurunkan kinerja membran.

Fouling merupakan proses terdosisinya Soluble Microbial Product (SMP), yaitu produk metabolisme mikroorganisme dalam bioreaktor, bahan organik dan biomassa yang menyumbat pori membran dan menyebabkan menurunnya flux permeat terhadap waktu operasi tertentu (Lewandowski and Bayenal, 2005). SMP dapat berupa humic substance, karbohidrat, protein, lemak dan garam mineral lainnya (Liang et al., 2006).

Alternatif penyelesaian masalah tersebut dilakukan dengan penambahan powdered activated carbon (PAC) ke dalam MBR, dimana keberadaan PAC dapat mengikat microbial substance berukuran kecil (lebih kecil dari diameter pori membran) pada solid surfaces

didalam suatu liquid phase sehingga terbentuk gel layer pada permukaan PAC. Selanjutnya akan terjadi penggabungan solid sehingga menyebabkan peningkatan ukuran mikroba, dengan demikian ukuran mikroba bertambah menjadikan tidak dapat melewati/penetrasi melalui pori membran sehingga diperoleh effluent yang lebih jernih dan tidak mengandung mikroba (Lebeau dkk, 1998 dan Ujang dkk, 2000). Di samping itu, sewaktu limbah mengandung bahan berbahaya (toksik) seperti phenol, adanya PAC diharapkan dapat mengadsorpsi bahan tersebut sehingga kemampuan biodegradasi oleh mikroba di MBR dapat pulih kembali dan biodegradasi mikroba dapat berjalan terus secara kontinyu sesuai dengan yang diharapkan. Menurut penelitian Nelson dan DiGiano (1996) menyatakan bahwa penambahan PAC mempengaruhi penyisihan organik dalam membran karena sifat karbon aktif yang mampu mengikat molekul organik sehingga bisa memperkecil kemungkinan terjadinya fouling.

Penelitian ini direncanakan untuk mempelajari kinerja sistem MBR terhadap sensitivitas bahan membran dan fouling yang penyebab penurunan kinerja membran. Penelitian dilakukan secara eksperimental, untuk mendapatkan korelasi data terhadap; pengaruh kondisi proses biologis yang dikaitkan dengan perubahan MLSS dan beban COD influen terhadap fluks permeat MBR yang sekaligus mengamati aspek mikroorganisme. Disamping itu, kondisi dengan pengaruh keberadaan phenol pada influent dan penambahan PAC di MBR juga ditinjau untuk dibandingkan hasil tanpa penambahan bahan tersebut terhadap konsentrasi permeate MBR dan laju alir fluks-nya.

2. Teori Dasar

Membran ultrafiltrasi

Membran secara umum dapat didefinisikan sebagai penghalang selektif antara dua fasa. Kata selektif disini menggambarkan sesuatu yang khas pada membran dan proses dengan menggunakan membran, tetapi tidak menjelaskan hal yang berkaitan dengan struktur dan fungsi membran itu sendiri.

Membran ultrafiltrasi memiliki penerapan yang cukup luas dalam teknologi membran. Proses ultrafiltrasi berada diantara proses nanofiltrasi dan mikrofiltrasi. Ukuran pori membran berkisar antara 1–100 nm. Ultrafiltrasi digunakan untuk memisahkan makromolekul dan koloid dari larutannya. Membran ultrafiltrasi merupakan membran porous dimana rejeksi zat terlarut sangat dipengaruhi oleh ukuran dan berat zat terlarut relative terhadap ukuran pori

membran. Membran ini memiliki struktur yang asimetris dengan lapisan atas lebih dense (ukuran pori lebih kecil dan porositas permukaan lebih rendah) sehingga tahanan hidrodinamikanya lebih besar. Ketebalan lapisan atas membran ultrafiltrasi umumnya kurang dari 1 μm .

Modul membran yang digunakan dalam penelitian ini adalah serat berongga (hollow fiber) yang digabung dengan cara mengikat ujungnya menjadi satu menggunakan agensia seperti resin epoksi, poliuretan atau karet silikon, kemudian dimasukkan ke dalam suatu tempat (housing). Densitas packing modul serat berongga umumnya $>30.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Proses pencucian untuk modul hollow fiber umumnya menggunakan metode pencucian hidraulik dengan cara backflushing (pembilasan balik) permeat melalui membran. Pencucian dengan cara ini digunakan pada proses-proses bergaya pendorong tekanan, dimana arah aliran melalui membran dibalikkan dari sisi permeat ke sisi umpan. Prosedur ini biasanya digunakan untuk menghilangkan fouling.

Karbon aktif

Karbon aktif adalah suatu bahan padat berpori yang merupakan hasil pembakaran bahan yang mengandung karbon. Karbon aktif merupakan suatu bentuk arang yang telah melalui aktivasi dengan menggunakan gas CO_2 , uap air atau bahan-bahan kimia sehingga pori-porinya terbuka dan dengan demikian daya absorpsinya menjadi lebih tinggi terhadap zat warna dan bau. Karbon aktif mengandung 5 sampai 15 persen air, 2 sampai 3 persen abu dan sisanya terdiri dari karbon. Karbon yang sekarang banyak digunakan berbentuk butiran (granular) dan berbentuk bubuk (tepung). Karbon yang berbentuk bubuk memerlukan waktu kontak lebih sebentar dibandingkan karbon berbentuk butiran, tetapi karbon berbentuk bubuk lebih sukar ditangani. Karbon berbentuk butiran dapat diaktifkan kembali untuk digunakan selanjutnya, yaitu dengan cara memanaskan di dalam pembakar (furnace) ganda.

Karbon aktif dapat mengeluarkan bahan organik terlarut pada konsentrasi yang rendah pada air. Keduanya, baik itu karbon aktif granular (Granular Activated Carbon/GAC) maupun Powdered Activated Carbon (PAC) diterapkan sebagai perkembangan dalam pengolahan limbah cair. Luas permukaan karbon aktif yang besar akan mengasimilasi bahan organik sedangkan mikroba mendegradasi untuk membuka kembali pori pada granular. Karenanya, bahan beracun pada limbah cair dapat dikurangi kapasitasnya. Beberapa bahan yang dengan cepat dibiodegradasi sulit mengadsorpsi

karbon, membuatnya sulit untuk memprediksi effluent dari limbah

Bioreaktor membran terendam dengan penambahan PAC

Sistem pengolahan air limbah yang banyak diterapkan saat ini adalah gabungan dari proses biologi dan fisik. Proses biologi umumnya menggunakan proses lumpur aktif atau biofilter yang merupakan pengolahan lanjutan dengan tujuan untuk menurunkan kandungan organik lainnya. Alternatif pengganti untuk proses koagulasi-flokulasi adalah proses adsorpsi dengan menggunakan karbon aktif. Proses adsorpsi dengan karbon aktif terbukti memberikan hasil yang baik dalam menyisihkan kandungan warna maupun kandungan organik. Untuk mengurangi biaya yang dibutuhkan dilakukan modifikasi proses dengan menggunakan sistem kombinasi fisik dan biologi, yaitu dengan memasukkan karbon aktif ke tangki aerasi lumpur aktif. Pemakaian karbon aktif dalam tangki aerasi lumpur aktif menghasilkan efisiensi pengolahan yang lebih baik dan biaya yang lebih ekonomis dibandingkan proses koagulasi-flokulasi dan proses adsorpsi dengan karbon aktif.

Pendekatan secara eksperimen dapat dilakukan melalui penerapan teknologi PAC dalam mengolah limbah cair industri dengan memperhatikan aspek mekanisme kombinasi proses adsorpsi dan biologis yang melibatkan sifat-sifat adsorpsi-desorpsi target substances terhadap karbon aktif, dan juga memperhatikan aspek kondisi proses operasi yang meliputi; konsentrasi sludge sebagai *mixed liquor suspended solid* (MLSS) dengan komposisinya (sludge dan karbon aktif), dan *sludge retention time* (SRT). Dengan adanya PAC maka diharapkan mikroba yang masih bisa lolos oleh membran ultrafiltrasi dapat diikat atau diserap pada permukaan karbon aktif. Akibatnya kualitas effluent semakin baik.

Beberapa penelitian tentang penambahan PAC ke dalam Immersed Membrane Filtration (IMF) telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya diantaranya Lebeau dkk, 1998 dan Ujang dkk, 2000. Penambahan karbon aktif telah memperbaiki efisiensi pengolahan terhadap kemampuan *microbial removal* (*Escherichia Coli*) suatu unit *water treatment*. Lebih lanjut, penambahan PAC dapat mengikat *microbial substance* berukuran kecil (lebih kecil dari diameter pori membran) pada *solid surfaces* didalam suatu *liquid phase* sehingga terbentuk *gel layer* pada permukaan PAC. Selanjutnya akan terjadi penggabungan solid sehingga menyebabkan peningkatan ukuran mikroba, dengan demikian ukuran mikroba bertambah

menjadikan tidak dapat melewati/penetrasi melalui pori membran sehingga diperoleh efluen yang lebih jernih dan tidak mengandung mikroba.

3. Metodologi

Sebagai umpan digunakan air limbah sintetis yang dialirkan secara kontinyu ke dalam reaktor. Penelitian ini menggunakan satu unit reaktor biologis lumpur aktif sebagai tempat proses separasi membran. Komposisi air limbah sintetis dirancang agar memiliki COD 1500 dan 2500 mg/l dengan perbandingan COD, N, dan P adalah 100,10, dan 1.

Tabel 1. Komposisi Limbah Sintetis

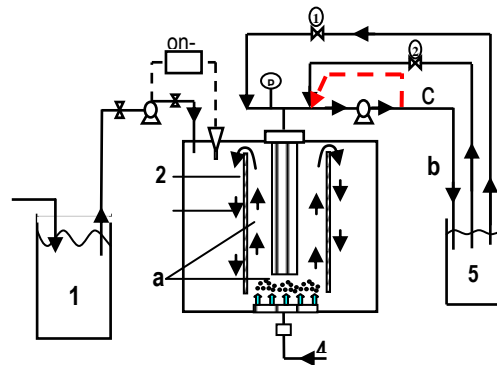
Komponen	COD 1500 (mg/L)	COD 2500 (mg/L)
Glukosa	882,9	1472
Asam glutamate	396,8	661,1
CH ₃ COONH ₄	320,7	534,6
NaHCO ₃	343,8	343,8
NH ₄ Cl	130,9	218,2
KH ₂ PO ₄	52,26	52,26
K ₂ HPO ₄	37,59	37,59
MgSO ₄ .7H ₂ O	20,35	20,35
MnSO ₄ .H ₂ O	13,57	13,57
FeCl ₃ .6H ₂ O	6,78	6,78
CaCl ₂ .2H ₂ O	37,59	37,59
NaCl	48,05	48,05

Penelitian ini menggunakan bioreaktor membran terendam. Diagram skematik bioreaktor membran terendam, ditunjukkan pada gambar 1. Membran yang digunakan merupakan polisulfone hollow fiber dengan diameter rata-rata pori 0,01 µm dan luas area filtrasi membran 1 m² yang terendam dalam reactor secara vertical dengan outlet berada di bagian atas. Pada bagian bawah reaktor dipasang *diffuser* untuk memberikan gelembung udara yang disemprotkan dari bagian bawah membran.

Membran bioreaktor dioperasikan pada suhu (30±2°C) dan pH antara 6,5-7,0. Dalam penelitian ini dilakukan dua tahap, yaitu tahap pendahuluan dan tahap percobaan utama. Pada tahap pendahuluan terdiri dari analisa COD limbah cair industri sintetis, pembibitan dan aklimatisasi. Sedangkan tahap percobaan utama merupakan tahap operasi pengolahan limbah dengan variable-variabel yang ditentukan. Penambahan bahan toksik phenol dilakukan ke dalam tangki aerasi dengan konsentrasi 50 mg/l dengan laju alir sama dengan limbah sintetis

selama 1 hari. Lumpur aktif yang digunakan sebagai penelitian adalah limbah cair dari tangki aerasi pengolahan limbah pada Surabaya Industrial Estate Rungkut (SIER). Limbah cair lumpur aktif diteliti secara skala laboratorium, kemudian dilakukan aklimatisasi dengan limbah sintetis. SRT yang digunakan adalah 20 dan 30 hari dengan variabel penambahan 0% dan 10% PAC.

Secara garis besar, tahap percobaan utama adalah sebagai berikut. Memasukkan umpan yang berupa limbah cair sintetis ke dalam bak aerasi secara kontinyu. Di dalam bak aerasi, limbah cair akan didegradasi oleh mikroba dalam kondisi aerob. Hasil olahan akan masuk ke dalam modul membran, dan *effluen* akan keluar dalam bentuk permeat, sementara *retentate*, , terdiri atas massa mikroba dan senyawa limbah yang belum terdegradasi akan kembali ke larutan di dalam bak aerasi dan seterusnya.



Ket: (1) Tangki umpan limbah sintetis, (2) Baffle, (3) SMBR, (4) Aerator, (5) Tangki Permeat, (a) Arah aliran, (b) Effluent, (c) Arah aliran Backflushing

Gambar 1. Diagram Skematik Bioreaktor Membran

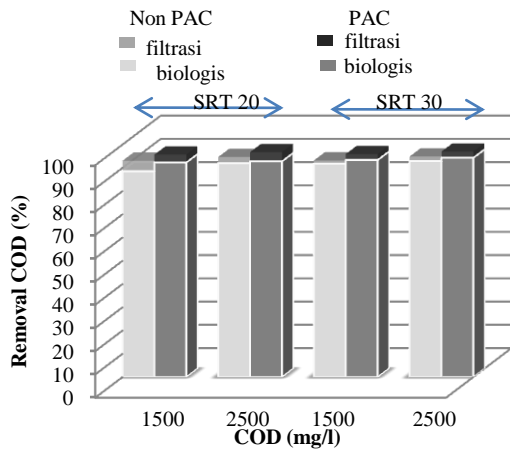
4. Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini, konsentrasi MLSS yang digunakan adalah 8000 dan 15000 mg/L. Pemilihan konsentrasi tersebut untuk mengetahui pengaruh dari penggunaan konsentrasi biomassa yang sedang dan tinggi terhadap kinerja membran bioreaktor. Sedangkan untuk mengetahui pengaruh dari konsentrasi COD umpan, maka digunakan konsentrasi yang berbeda yaitu 1500 mg/L, 2000 mg/l dan 2500 mg/L. Untuk variabel SRT sebesar 20 dan 30 hari. Dengan adanya pengaruh konsentrasi biomassa, konsentrasi COD umpan, SRT dan penambahan PAC maka diharapkan dari segi biologis dan secara keseluruhan dapat diketahui kinerja dari membran bioreaktor.

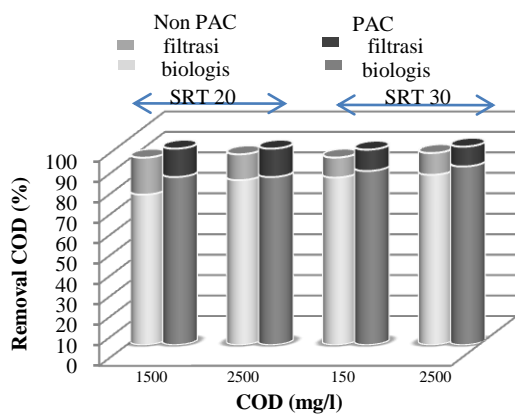
Kinerja membran secara keseluruhan

Di dalam bioreaktor, beban organik di-remove dalam dua tahap, yaitu dengan degradasi biologis oleh mikroorganisme dan filtrasi oleh membran, dimana kedua proses ini saling berpengaruh. Metabolisme mikroorganisme proses biologis sangat dipengaruhi oleh F/M ratio yang merupakan jumlah substrat sebagai sumber energi untuk pertumbuhan mikroorganisme yang ditambahkan ke dalam bioreaktor. F/M ratio juga dipengaruhi oleh COD umpan dan konsentrasi biomassa. Untuk kondisi lumpur yang baik atau normal, F/M ratio beroperasi antara 0,2-0,6 kg COD/kg MLSS (Sundstroms dan Klei, 1979).

Berikut ini kinerja Bioreaktor Membran dengan penambahan PAC berkaitan dengan beban organik pada SRT, konsentrasi MLSS dan COD yang berbeda dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3.



Gambar 2. Removal COD (%) pada MLSS 8000 mg/L



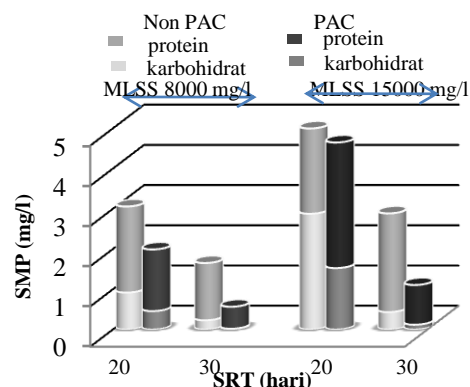
Gambar 3. Removal COD (%) pada MLSS 15000 mg/L

Dari Gambar 2 dan Gambar 3 menunjukkan bahwa removal COD proses biologis lebih dominan daripada proses filtrasi untuk semua variabel SRT, konsentrasi MLSS dan COD umpan. Dan dapat pula dilihat bahwa removal COD proses biologis pada MLSS 8000 mg/L lebih besar daripada MLSS 15000 mg/L untuk semua variabel SRT. Hal ini disebabkan karena pada MLSS 8000 mg/L, F/M ratio lebih seimbang daripada MLSS 15000 mg/L. F/M ratio yang seimbang akan menyebabkan metabolisme mikroorganisme berjalan baik sehingga removal COD akan semakin besar. Jika proses lumpur aktif biasa, proses pengendapan berjalan lambat sehingga dengan adanya membran maka kinerja MBR masih tetap baik dan stabil dalam mendegradasi beban organik secara keseluruhan.

Gambar 2 dan Gambar 3 juga menunjukkan bahwa ada keterkaitan antara removal COD proses biologis dan filtrasi dimana proses biologis dipengaruhi F/M ratio, sehingga mempengaruhi besarnya removal COD proses filtrasi. Jika proses biologis kurang baik karena tidak sebangunnya F/M ratio, maka proses filtrasi yang akan berperan untuk me-remove senyawa organik. Namun jika proses filtrasi membran semakin besar maka akan mempengaruhi terjadinya fouling.

Tabel 2. Pengaruh konsentrasi PAC

	PAC 0%	PAC 10%	Toksik + PAC 10 %
Removal COD	78,09	85,75	80,08
Biologis	58,44	69,62	70,32
Filtrasi	19,65	16,13	9,76
Protein	2,08	1,32	0,52
Karbohidrat	1,38	0,78	0,24



Gambar 4. Perbandingan SMP pada limbah MBR

Dari Gambar 4 dan Tabel 2 di atas, pada penambahan PAC proses biologis meningkat dibandingkan pada non PAC. Hal itu disebabkan karena di dalam MBR terdapat proses adsorpsi oleh PAC terhadap bahan-bahan organik, sehingga di dalam limbah proses biologis tidak hanya dilakukan oleh mikroorganisme tetapi juga dilakukan oleh PAC. Akibatnya proses filtrasi sebagai mekanisme kerja membran menjadi lebih berkurang dibandingkan pada non PAC.

Secara keseluruhan removal COD total untuk variabel penambahan 10% PAC lebih baik dibandingkan pada variabel non PAC. Penambahan 10% PAC dapat meningkatkan kinerja proses MBR dalam hal removal COD sebesar 8-9%.

Tabel 3. Identifikasi Mikroorganisme

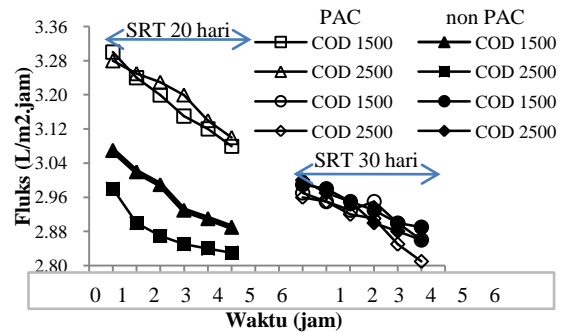
	Jumlah Bakteri
Non PAC	4×10^6
PAC 10 %	$4,5 \times 10^6$
PAC 10% + toksik	$1,8 \times 10^6$

Tabel 3 menunjukkan jumlah mikroorganisme, terlihat bahwa sebelum penambahan PAC jumlah mikroorganisme lebih sedikit, yaitu sebesar 4×10^6 sel/ml sampel. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan PAC menyebabkan mikroorganisme terakumulasi dalam reaktor sehingga mikroorganisme dapat tumbuh dengan baik.

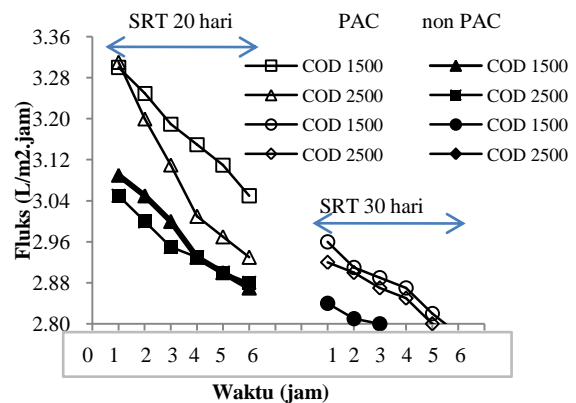
Pada penambahan PAC terlihat bahwa sebelum *shock loading* jumlah mikroorganisme sangat banyak, yaitu sebesar $4,5 \times 10^6$ sel/ml sampel. Hal ini menunjukkan tidak adanya bahan yang bersifat toksik sehingga mikroorganisme dapat tumbuh dengan baik. Setelah penambahan phenol, terjadi penurunan jumlah mikroorganisme pada reaktor akibat adanya proses *shock loading* yaitu sebesar $1,8 \times 10^6$. Sedangkan untuk reaktor dengan penambahan PAC, mikroorganisme lebih mampu beradaptasi karena bahan toksik phenol diserap oleh karbon aktif sehingga perlakuan *shock loading* pengaruhnya lebih kecil pada reaktor dengan penambahan PAC.

Kunci dari evaluasi senyawa toksik organik terhadap lingkungannya adalah dengan mengevaluasi kemampuan biodegradasinya. Biodegradasi merupakan mekanisme terpenting dalam pengontrolan konsentrasi senyawa toksik pada *aquatic system* karena dengan hal ini dapat diketahui bahwa polutan berbahaya dapat dikurangi (Sanjay, *et al.*, 1990). Dilihat dari tabel 2 pada saat penambahan bahan toksik, removal

COD semakin menurun tetapi pada penambahan 10 % PAC, removal COD cenderung lebih besar.



Gambar 5. Pengamatan fluks permeat pada MLSS 8000 mg/l



Gambar 6. Pengamatan fluks permeat pada MLSS 15000 mg/l

Secara keseluruhan, dari hasil pengamatan fluks pada Gambar 5 dan Gambar 6 di atas, maka pada MLSS yang sama untuk SRT 20 hari, penurunan fluks lebih tajam dibandingkan SRT 30 hari. Artinya fouling yang diindikasikan dengan penurunan laju fluks permeat berpotensi terjadi pada SRT yang lebih pendek, yaitu 20 hari. Penurunan laju fluks ini erat kaitannya dengan jumlah SMP dalam bioreaktor. Pada SRT yang pendek jumlah SMP yang terbentuk semakin banyak sehingga berpengaruh pada laju fluks permeat yang keluar dari membran.

Penambahan PAC dapat memperkecil penurunan laju fluks permeat sebesar 18-44% dibandingkan sebelum penambahan PAC. Hal ini dapat disebabkan karena jumlah SMP juga semakin sedikit setelah penambahan PAC. Dengan demikian penambahan PAC dapat mengurangi potensi terjadinya fouling karena dapat mengadsorpsi SMP pada limbah sehingga jumlahnya berkurang. Sehingga dapat dikatakan bahwa jumlah SMP dapat mempengaruhi laju

fluks permeat yang mengindikasikan adanya fouling.

5. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian dan hasil analisa, kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Efisiensi removal COD tinggi pada penambahan PAC 10% yaitu sebesar 85,75%
2. Akumulasi SMP yang tinggi dan fouling berpotensi terjadi MLSS yang tinggi.
3. Penambahan PAC dapat mengadsorpsi bahan toksik phenol sehingga kinerja bioreaktor membran kembali baik karena proses biodegradasi oleh mikroorganisme meningkat.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai oleh Dana SPI ITS tahun 2009 sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Nomor : 10474/I2.7/PM/2009 dan Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) ITS Tahun 2009 Sesuai Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Nomor: 10473/I2.7/PM/2009.

Daftar Pustaka

- [1] A. Masse, M. Sperandio, C. Cabassud, Comparison of Sludge Characteristics and Performance of a Submerged Membrane Bioreactor and an Activated Sludge Process at High Solids Retention Time, *Water Res.* 40 (2006), 2405-2415
- [2] Brindle, K., Stephenson, T., 1996. The Application of Membrane Biological Reactors for the Treatment of Wastewaters. *Biotechnol. Bioeng.* 49 (6), 601-610.
- [3] Cho, B.D., Fane, A.G., 2002. Fouling Transients in nominally subcritical flux operation of a membrane bioreactor. *J. membr. SCI.* 209, 391-403.
- [4] H. S. Kim, H. Katayama, S. Takizawa & S. Ohgaki, 2001. Removal of coliphage kbeta & organic matter from synthetic secondary effluent by PAC- NF Process, *Proc. IWA specialized conference on membrane Technology, Israel*, 211-219.
- [5] I. -S. Chang, C. -H. Lee, Membrane Filtration Characteristics in Membrane - Coupled Activated Sludge System - The Effect of Physiological States of Activated Sludge on Membrane Fouling, *Desalination* 120 (1998), 221-233.
- [6] J. Cho, K.-G. Song, K.-H. Ahn, The Activated Sludge and Microbial substances Influents on Membrane Fouling in Submerge Membrane Bioreactor: Unstired Batch Cell Test, *Desalination* 183 183 (2005), 425-429.
- [7] Judd, S., 2004. A Review of Fouling of membrane bioreactors in sewage treatment. *Water SCI. Technol.* 49 (2, 229-235)
- [8] K. Yamamoto, M. Hiasa, T. Mahmood & Matsuo, 1989. Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank, *Water SCI. Technol.*, 21 (4-5), 43-54.
- [9] Le Clech, P., Jefferson, B. Chang, I.S., Judd, S.J., 2003. Critical flux determination by the flux step method in submerged membrane bioreactor. *J. membr. SCI.* 227, 81-93.
- [10] Lewandowski, Z., Bayenal, H., 2005. Biofilms : Their Structure, activity and effect on membrane filtration. *Water SCI. Technol.* 51(6-7), 181-192.
- [11] Liang, Shuang dkk. 2006. "Soluble Microbial Products in Membrane Bioreactor Operation : Behaviors, Characteristics, and Fouling Potential". *Science Direct Water Research*, 41 : 95-101.
- [12] Marot, B., Barrios-Martinez, A., Mouline, P., Roche, N., 2004. Industrial Wastewater treatment in a membrane bioreactor : a Review. *Nviron. Prog.* 23, 59-68
- [13] Nagaoka, H., Ueda, S. Miya, A., 1996. Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. *Water SCI. Technol.* 34 (9), 162-172)
- [14] S. -S. Han, T. -H. Bae, G. -G. Jang, T. -M. Tak, Influence of Sludge Retention Time on Membrane Fouling and Bioactivities in Membrane Bioreactor System, *Process Biochem.* 40 (2005), 2393-2400.
- [15] S. Rosenberger, C. Laabs, B. Lesjean, R. Gnirss, G. Amy, M. Jekel, J. C. Schrotter, Impact of Coloidal and Soluble Organic Material on Membrane Performance in Membrane Bioreactors for Munciple Wastewater Treatment, *Water Res.* 40 (2006), 710-720.

KOMBINASI FLOKULAN *STARCH-GRAFT-POLYACRYLAMIDE* DENGAN *POLYALUMINIUM CHLORIDE* UNTUK PENGHILANG WARNA PADA LIMBAH CAIR

Sumarno*, Nadia Permata, dan Putri Purnamasari

Laboratorium Teknologi Material, Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Sukolilo, Surabaya 60111

Phone : +62-31-5961317, fax : +62-31-5999282

Email : onramus@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Starch-g-Polyacrylamide (St-g-PAM) merupakan flokulan modifikasi polimer alami dan sintetik yang lebih efektif dibanding homopolimer Starch maupun Polyacrylamide. Pada penelitian ini, Starch-g-Polyacrylamide disintesa dengan metode grafting to dan teknik polimerisasi larutan. Sintesa flokulan ini dilakukan dalam dua tahap terpisah yaitu mensintesa non-terminated Polyacrylamide (nt-PAM) dari acrylamide, dan mencangkokkan non-terminated Polyacrylamide (nt-PAM) pada polimer backbone starch kemudian melakukan terminasi. Penelitian ini diawali dengan proses pelarutan starch dalam reaktor gelas dalam aquadest dan dipanaskan sampai suhu 68°C, kemudian didinginkan hingga mencapai suhu ruangan. Kedua, polimerisasi acrylamide dilakukan dalam reaktor gelas secara batch yang dilengkapi dengan pengaduk dan suhu dijaga konstan. Produk yang dihasilkan diuji kemampuannya dalam menghilangkan warna pada limbah cair. Limbah cair yang digunakan adalah Reactive Red Dyes dan Direct Orange Dyes. Studi mengenai kemampuan dari flokulan komersial seperti Polyaluminium Chloride juga dilakukan untuk membandingkan kinerja flokulan antara St-g-PAM saja maupun dengan kombinasi dari kedua flokulan tersebut.

Dari hasil uji penghilangan warna diperoleh bahwa dengan penambahan St-g-PAM, % dye removal yang diperoleh sebesar 45,553% untuk Direct Orange dan 44,199% untuk Reactive Red pada konsentrasi 0,0125 ppm, sementara untuk PAC, diperoleh % dye removal sebesar 35,654% untuk Direct Orange dan 47,202% untuk Reactive Red pada konsentrasi 1 ppm. Untuk perpaduan diperoleh hasil yang lebih baik dibandingkan dengan St-g-PAM maupun PAC saja. Kondisi terbaik dalam penghilangan warna dari Direct Orange dan Reactive Red dicapai pada pH 11.

Kata kunci: *Starch, Polyacrylamide, Polyaluminium Chloride, dye removal, dyes*

* **Alamat korespondensi**

Abstract

Starch-g-Polyacrylamide (St-g-PAM) was a modified polymer from natural flocculant and synthetic flocculant, that more effective than the homopolymer (starch or polyacrylamide). In this research, Starch-graft-Polyacrylamide was synthesized with grafting to method and solution polymerization. The synthesis consist of two successive process i.e synthesis of non terminated polyacrylamide (nt-PAM) from acrylamide, and follow by coupling of nt-PAM onto starch and then the termination process was done. The initial polymerization was done by dissolved starch with aquadest in glass reactor batch with stirrer and heated up to 68°C then it was cooled in the room temperature. The second, polymerization of acrylamide was done in glass reactor batch with stirrer and at constant temperature. The ability of the product was tested in dye removal of waste water. The dyes that was used are Reactive Red Dyes dan Direct Orange Dyes. The study of commercial flocculant performance like Polyaluminium Chloride (PAC) was done to compare with St-g-PAM flocculant performance and in combination of both flocculant.

From the dye removal test, we could obtain that the percent of dye removal increases as the raising of flocculant dose and pH value. For St-g-PAM flocculant the best percentage of dye removal was 45,553% for Direct Orange and 44,199% for Reactive Red in 0,0125 ppm. While for PAC, the best percentage of dye removal was 35,654% for Direct Orange and 47,202% for Reactive Red in 1 ppm. And for the combination of the both flocculant was better than St-g-PAM alone or PAC alone. The best condition for removal dyes was obtain at pH 11.

Key Words, Polyacrylamide, Polyaluminium Chloride, dye removal, dyes

* **Corresponding Author**

1. Pendahuluan

Berkembangnya industri di Indonesia telah meningkatkan pertumbuhan ekonomi, namun hal tersebut juga berdampak negatif karena proses produksi di tiap industri selalu menghasilkan air limbah. Industri tekstil, printing, otomotif, serta pulp dan kertas merupakan contoh dari beberapa industri penghasil utama limbah cair. Hal ini disebabkan dari proses produksinya yang memang selalu menggunakan air sebagai bahan pembantu utama dalam setiap tahapan prosesnya. Apabila air limbah tersebut dibuang tanpa melalui pengolahan terlebih dahulu, maka akan terjadi pencemaran air oleh zat-zat yang berbahaya bagi lingkungan.

Salah satu cara untuk mengolah limbah berwarna tersebut adalah dengan koagulasi dan flokulasi. Koagulasi adalah proses yang melibatkan netralisasi muatan dengan penambahan elektrolit dan atau dengan jalan mengubah pH yang menyebabkan berkumpulnya partikel-partikel yang identik. Sedangkan flokulasi adalah proses yang melibatkan agregasi atau berkumpulnya partikel-partikel kecil dalam sebuah suspensi, menjadi partikel-partikel yang lebih besar yang disebut flok. Flokulasi disebabkan oleh adanya penambahan sejumlah kecil bahan kimia yang disebut sebagai flokulan.

Flokulan dapat dikategorikan ke dalam dua jenis, yaitu flokulan organik dan anorganik. Flokulan organik dibedakan menjadi dua yaitu sintetik dan alami. Flokulan sintetik yang *water-soluble* contohnya adalah *polyacrylamide*, *poly(acrylic acid)*, *poly(steric sulfonik acid)*, dll. Flokulan alami yang banyak digunakan contohnya adalah starch, cellulose, alginic acid, guar gum, dll. Flokulan inorganik yang biasa digunakan adalah garam dari logam multivalent seperti aluminium, besi dan polyaluminium chloride.

Polimer alam terutama polisakarida bersifat *biodegradable*, murah, *shear stable*, dan mudah diperoleh karena diperoleh dari bahan alam yang dapat diperbaharui. *Starch* merupakan salah satu polisakarida yang banyak dihasilkan di Indonesia. Terapan di luar industri pangan dari

material ini adalah untuk penjernih air yang dapat diterapkan untuk pengolahan air dan air limbah. Sementara *Polyacrylamide* (PAM) adalah flokulan polimer sintetik yang sering dipakai dalam pengolahan air karena daya ikatnya yang kuat terhadap partikel tersuspensi dalam air. Polimer sintetik kurang peka terhadap biodegradasi dan tidak tahan terhadap gesekan mekanis (*unshar stable*) sehingga kehilangan beberapa dari properti pentingnya seperti efektifitas flokulasinya. *Polyaluminium chloride* (PAC) adalah flokulan anorganik yang sering dipakai dalam pemurnian air limbah industri serta memiliki kemampuan dalam memurnikan limbah industri percetakan dan pewarnaan.

Kopolimerisasi *graft* merupakan teknik untuk memodifikasi sifat kimia dan sifat fisika dari polimer^[1]. Pati telah diuji merupakan polisakarida yang paling efisien sebagai flokulan dibandingkan dengan guar gum dan xantham gum^[2]. Metode kopolimerisasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Grafting To* dimana pembawa sisi aktif adalah rantai cabang.

Beberapa penelitian yang telah dilakukan oleh peneliti terdahulu antara lain: Rath, dkk (1997), meneliti tentang pembuatan kopolimer *graft* dari beberapa jenis polisakarida. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa *amilopectin-g-PAM* merupakan agen flokulan terbaik. Di mana rantai PAM yang sedikit tapi panjang adalah flokulan yang paling efektif. Sofia, dkk (2003) melakukan sintesis St-g-PAM serta uji flokulasinya. Hasilnya menunjukkan konsentrasi inisiator, konsentrasi monomer, suhu dan waktu berpengaruh terhadap nilai *grafting efficiency* dan *grafting yield*. Selain itu, semakin besar viskositas intrinsik, kinerja flokulasi akan semakin baik dan dengan metode *grafting to* diperoleh viskositas intrinsik yang paling besar. Dari penelitian Dina, dkk (2005) yang juga melakukan sintesis (St-g-PAM) dengan *grafting from* dan *grafting to* diperoleh bahwa viskositas intrinsik dari *grafting to* lebih besar daripada dengan metode *grafting from*. Mishra (2006), melakukan penelitian tentang penggunaan *Tamarindus* dan kopolimernya dalam

penghilangan warna tipe direct dan vat. Hasilnya menunjukkan bahwa *Tamarindus-g-PAM* lebih efektif dalam penghilangan warna dibandingkan dengan penggunaan *Tamarindus* saja. Sanghi, dkk (2007), meneliti kopolimerisasi seed gum dengan PAM dimana kopolimerisasi tersebut dapat menghasilkan flokulan yang dapat digunakan untuk mengolah air limbah dan dengan penambahan PAC akan dapat menghilangkan warna pada limbah.

Beberapa peneliti terdahulu telah melaporkan tentang kemampuan flokulan St-g-PAM yang dapat memurnikan limbah kaolin dan bijih besi. Sedangkan flokulan PAC memiliki kemampuan untuk menghilangkan warna pada air limbah. Apabila St-g-PAM dipadukan dengan PAC, maka diharapkan akan memiliki kemampuan yang lebih baik dalam menghilangkan warna. Oleh karena itu kemampuan flokulan paduan untuk menghilangkan warna pada limbah cair penting untuk diteliti lebih lanjut.

2. Metodologi Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : Starch (Rose Brand), Acrylamide (E. Merck, Germany), inisiator Kalium peroksidi-sulfate ($K_2S_2O_8$) dan Tetrathyethylene-diamine (TMEDA) dari E Merck (Germany), Hydroquinone (E. Merck, Germany), Nitrogen dari PT. Tri Gases (Indonesia), pewarna sintetik (Reactive Red M8B and Direct Orange S) dan polyaluminium chloride (PAC) dari PT Brata Chemical.

Untuk mensintesa Starch-graft-Polyacrylamide, terlebih dahulu dilakukan sintesa non-terminated Polyacrylamide (nt-PAM) terlebih dahulu dengan melarutkan monomer di dalam reaktor polimerisasi kemudian ditambahkan inisiator sehingga terjadi reaksi polimerisasi. Polimerisasi dijaga konstan pada temperatur 30°C dan memastikan bahwa tidak terdapat oksigen di dalam reaktor dengan penghembusan gas Nitrogen. Setelah itu nt-PAM direaksikan dengan starch yang telah dipanaskan dan didinginkan, kemudian setelah beberapa waktu reaksi dihentikan dengan Hydroquinone sebagai terminator dan terbentuklah Starch-graft-Polyacrylamide (St-g-PAM) sebagai produk.

Produk tersebut kemudian diuji untuk menghilangkan warna pada larutan pewarna. Konsentrasi larutan pewarna yang digunakan ialah 50 ppm. pH larutan diatur pada kondisi basa dengan menggunakan NaOH. Kemudian flokulan ditambahkan, dimana larutan induk dari St-g-PAM adalah 100 ppm, sedangkan larutan induk untuk PAC adalah 1000 ppm. Uji penghilangan warna ini dilakukan dengan

menggunakan prosedur standart Jar Test. Kemudian larutan supernatant yang diperoleh diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer uv-vis.

3. Hasil Percobaan dan Diskusi

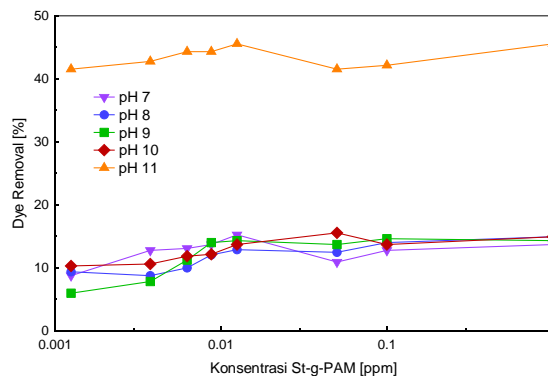
Pada penelitian ini dilakukan sintesa *Starch-graft-Polyacrylamide (St-g-PAM)* dengan metode *grafting to* dan teknik polimerisasi larutan. Produk *Starch-graft-Polyacrylamide* yang terbentuk diuji kemampuannya dalam menghilangkan warna pada sampel *reactive red dyes* dan *direct orange dyes* serta membandingkannya dengan flokulan komersial *Polyaluminium Chloride* dan penggabungan antara *Starch-graft-Polyacrylamide* dengan *Polyaluminium Chloride*.

Persentase dye removal dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\% \text{ Dye Removal} = \frac{\text{absorbansi dye awal} - \text{absorbansi dye akhir}}{\text{absorbansi dye awal}} \times 100\%$$

Dimana, nilai absorbansi awal didapatkan dari panjang gelombang maksimum dari larutan dyes awal.

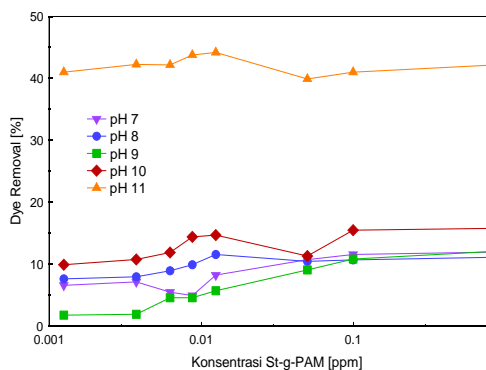
3.1 Pengaruh pH dan konsentrasi Starch-graft-Polyacrylamide pada penghilangan warna



Gambar 3.1 Pengaruh perubahan konsentrasi St-g-PAM terhadap % dye removal Direct Orange pada berbagai kondisi pH

Gambar 3.1 dan 3.2 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi flokulan St-g-PAM, maka % dye removal dari kedua pewarna sintetik, *Reactive Red* dan *Direct Orange* cenderung mengalami peningkatan. Untuk pewarna sintetik *Direct Orange*, % dye removal terbaik sebesar 45,553 % dicapai pada konsentrasi flokulan St-g-PAM yang digunakan sebesar 0,0125 ppm pada kondisi pH 11. Begitu

pula untuk pewarna sintetik *Reactive Red*, % dye removal terbaik sebesar 44,199 % dicapai pada konsentrasi dan kondisi yang sama. Ketika konsentrasi dari flokulan yang digunakan lebih besar daripada 0,0125 ppm, % dye removal mengalami fluktuasi.



Gambar 3.2 Pengaruh perubahan konsentrasi St-g-PAM terhadap % dye removal *Reactive Red* pada berbagai kondisi pH

Starch-graft-Polyacrylamide (St-g-PAM) merupakan flokulan non ionik sehingga menggunakan mekanisme bridging dalam kerjanya untuk penghilangan warna. Ketika ditambahkan ke dalam larutan pewarna, flokulan St-g-PAM akan menetralkan muatan dari pewarna sehingga partikel-partikelnya tidak stabil dan dapat berkumpul. Setelah itu satu sisi flokulan akan mengikat satu sisi dari partikel warna sedangkan sisi flokulan yang lain mengikat partikel-partikel warna yang lain dan akan membentuk kumpulan partikel yang lebih besar, atau yang disebut juga dengan flok. Dan semakin banyak flokulan yang digunakan maka flok yang terbentuk juga semakin banyak. Akan tetapi, ketika konsentrasi yang digunakan berlebih, partikel-partikel warna yang sudah menjadi flok akan terdispersi kembali sehingga mengganggu jalannya pengendapan. Hal tersebut juga dimungkinkan karena terjadi kelebihan konsentrasi dari flokulan yang menyebabkan ketidakstabilan koloid. Jika jumlah polimer yang ditambahkan berlebih maka polimer tersebut akan memadati permukaan partikel warna sehingga tidak ada sisi yang tersedia untuk membentuk jembatan.

Mekanisme lain yang mungkin terjadi ialah gugus amida (NH_2) yang terdapat dalam St-g-PAM dapat bereaksi dengan gugus sulfonat yang dimiliki oleh dyes (SO_3^-) membentuk ($-\text{NH}_2^+\text{SO}_3^-$), sehingga dapat menyebabkan flokulasi pada larutan pewarna dan penghilangan warna pada larutan pewarna. [3]

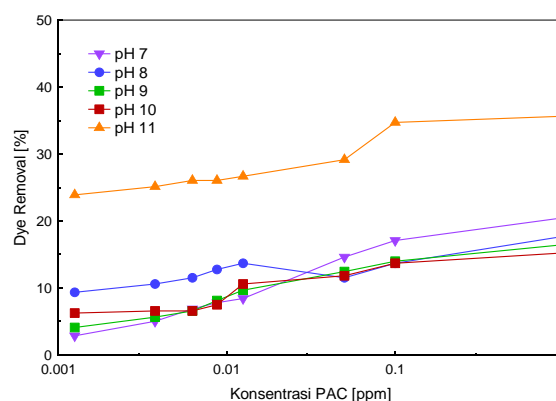
Persentase *dye removal* terbaik pada kedua pewarna dicapai pada kondisi pH 11. Pada saat penambahan NaOH, warna dari kedua pewarna sintetik menjadi pudar. Hal tersebut mungkin terjadi karena adanya adsorpsi pada ion OH^- yang berasal dari NaOH. Semakin banyak NaOH yang digunakan, maka semakin banyak pula partikel warna yang teradsorpsi ke ion OH^- .

Penambahan NaOH juga memungkinkan terjadinya pertukaran gugus reaktif Cl^- dari pewarna dengan ion OH^- dimana lepasnya gugus reaktif tersebut akan mempermudah reaksinya dengan St-g-PAM. [4]

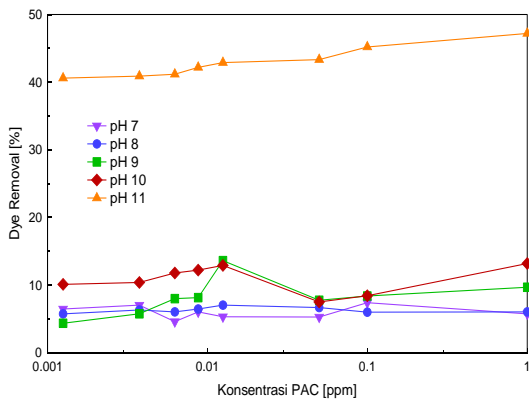
Nilai pH yang tinggi dapat menghidrolisa gugus amida ($-\text{CONH}_2$) yang terdapat dalam St-g-PAM menjadi gugus karboksilat ($-\text{COOH}$), akibatnya dua gugus negatif yang berdekatan saling menolak satu sama lain sehingga dapat memperpanjang rantai. Seperti yang telah diketahui bahwa rantai polimer yang panjang adalah indikator penting adanya mekanisme bridging terutama untuk polimer yang memiliki berat molekul yang besar. Polimer yang memiliki berat molekul tinggi dapat mengadsorpsi sejumlah partikel di sejumlah titik sepanjang rantai polimer tersebut. [5]

Dengan terjadinya mekanisme diatas, maka St-g-PAM lebih mudah untuk mengikat partikel. Ikatan hidrogen yang dapat timbul antara gugus amida dan OH^- juga dapat meningkatkan kinerja dari St-g-PAM sebagai flokulan. Oleh karena itu diperlukan kondisi basa untuk mengoptimalkan proses *dye removal* dari kedua pewarna sintetik. [5]

3.2 Pengaruh pH dan konsentrasi Polyaluminium Chloride pada penghilangan



Gambar 3.3 Pengaruh perubahan konsentrasi PAC terhadap % dye removal *Direct Orange* pada berbagai kondisi pH



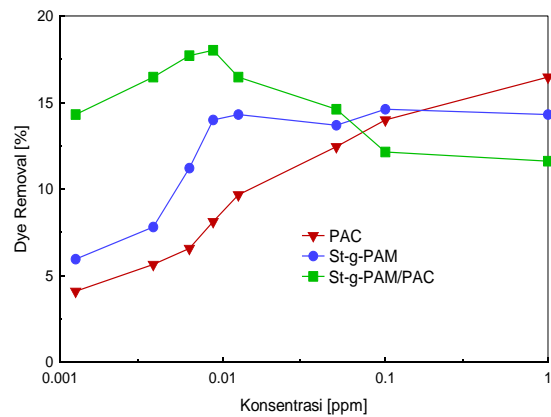
Gambar 3.4 Pengaruh perubahan konsentrasi PAC terhadap % dye removal Reactive Red pada berbagai kondisi pH

Dari gambar 3.3 dan 3.4 juga dapat dilihat bahwa dengan peningkatan konsentrasi flokulan PAC yang digunakan, maka % dye removal dari Direct Orange maupun Reactive Red mengalami peningkatan. Persentase dye removal terbaik dari kedua pewarna sintetik dicapai pada konsentrasi 1 ppm. Untuk Direct Orange, persentase dye removal yang dicapai sebesar 35,654 %, sedangkan untuk Reactive Red, persentase dye removal yang dicapai sebesar 47,202 %.

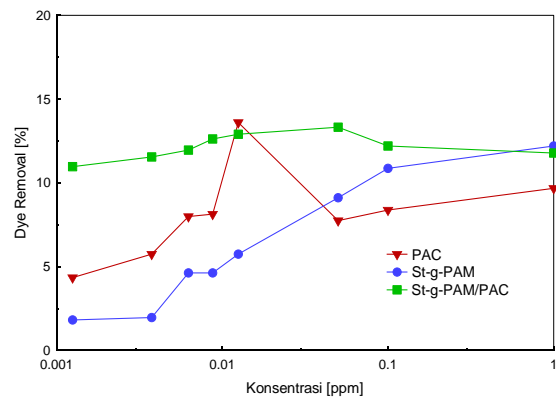
Ketika Polyaluminium chloride (PAC) ditambahkan ke dalam larutan dalam kondisi basa, maka PAC akan terdisosiasi menjadi ion Al^{3+} dan akan terhidrasi membentuk kompleks $Al(H_2O)_6^{3+}$. Dalam kondisi basa, molekul H_2O tersebut akan digantikan oleh ion OH^- yang berasal dari NaOH dan terbentuklah $Al(OH)_3$ dimana kelarutannya rendah dalam air sehingga mudah membentuk flok dan mudah mengendap. Sehingga semakin tinggi pH maka semakin besar pula % dye removal yang diperoleh. [6]

Polyaluminium chloride (PAC) mengandung ion Al^{3+} sehingga dapat dikatakan sebagai koagulan kationik. Karena muatan positifnya yang tinggi, maka PAC dapat menetralkan pewarna sintetik yang anionik sehingga partikel-partikel warna dapat berkumpul dan mengendap. Jadi, semakin tinggi konsentrasi PAC yang digunakan maka akan meningkatkan % dye removal dari kedua pewarna sintetik, Direct Orange dan Reactive Red.

3.3 Pengaruh perpaduan Starch-graft-Polyacrylamide/Polyaluminium Chloride pada penghilangan warna



Gambar 3.5 Pengaruh perpaduan St-g-PAM/PAC terhadap % dye removal Direct Orange pada kondisi pH 9



Gambar 3.6 Pengaruh perpaduan St-g-PAM/PAC terhadap % dye removal Reactive Red pada kondisi pH 9

Gambar 3.5 dan 3.6 menunjukkan bahwa dengan perpaduan St-g-PAM/PAC diperoleh % dye removal yang lebih baik dibanding dengan menggunakan St-g-PAM atau PAC saja. Kemampuan dari PAC untuk menetralkan muatan dari partikel-partikel warna yang anionik semakin memudahkan St-g-PAM untuk membuat jembatan antara polimer dengan partikel warna. Berat molekul yang tinggi dari St-g-PAM semakin menunjang terjadinya proses presipitasi sehingga % dye removal yang diperoleh lebih baik. Akan tetapi ketika mencapai konsentrasi tertentu % dye removal yang diperoleh cenderung menurun. Hal ini disebabkan karena partikel yang telah jenuh oleh polimer sehingga kelebihan jumlah polimer tidak akan berpengaruh dan bahkan justru akan mengganggu terjadinya proses presipitasi.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa:

1. Semakin meningkatnya konsentrasi flokulan *Starch-graft-Polyacrylamide* (St-g-PAM) menyebabkan % *dye removal* dari kedua pewarna cenderung meningkat. Pada *Direct Orange*, dapat dicapai % *dye removal* sebesar 45,553% pada konsentrasi 0,0125 ppm dan pada *Reactive Red* dapat dicapai % *dye removal* sebesar 44,199% pada konsentrasi yang sama yaitu 0,0125 ppm.
2. Semakin meningkatnya konsentrasi *Polyaluminium Chloride* (PAC) meningkatkan % *dye removal*, baik untuk *Direct Orange* maupun *Reactive Red*. Untuk *Direct Orange* diperoleh % *dye removal* sebesar 35,654% pada konsentrasi 1 ppm dan 47,202% untuk *Reactive Red* pada konsentrasi 1 ppm.
3. Semakin meningkatnya nilai pH, maka semakin meningkat pula % *dye removal* untuk *Direct Orange* maupun *Reactive Red*. Kondisi terbaik dicapai pada kondisi pH 11.
4. Perpaduan flokulan St-g-PAM dan PAC menunjukkan hasil yang lebih baik bila dibandingkan dengan menggunakan St-g-PAM maupun PAC saja, namun tidak pada kondisi pH 11

Daftar Pustaka

- [1] Chowdury, P. dkk. 2001. "Graft Polymerization of Methyl Methacrylate onto Guar Gum with Ceric Ammonium Sulphate/ Dextrose Redox Pair". *Journal of Applied Polymer Science* vol.82 pp.3520-525.
- [2] Rath, S.K., dan Singh, R.P. 1997. "Flocculation Characteristic of Grafted and Ungrafted Starch, Amylose, and Amylopectin". *Journal of Polymer Science*, Vol. 66, pp. 1721-1729.
- [3] Yu, Ying. 2001. "Interaction between Organic Flocculant PAN-DCD and dyes". *Chemosfer* vol.44 pp.1287-1292 [3] Cracolici III, B. 2001. "Effect of Shear Rate and mixing time On Starch/ Polyacrylamide Gels As Retention Aids". *Chemical Engineering Thesis*, University of Maine.
- [4] Suwarsa, S. 1998. "Penyerapan zat warna tekstil BR Red HE 7B oleh Jerami Padi". *Kimia MIPA ITB, JMS* vol.3 No.1 hal.32-40
- [5] Ersoy, B. 2005. "Effect of pH and Polymer Charge Density on Settling rate and Turbidity of Natural Stone Suspension". *International Journal of Mineral Processing* vol.75 pp.207-216.
- [6] Sanghi, R. 2007. "Seed Gum Polysaccharides and their Grafted Co-Polymer for the Effective Coagulation of Textile Dye Solutions". *Reactive & Functional Polymer* vol. 67 pp 495-502.

Ucapan Terima kasih

Kami mengucapkan terima kasih kepada :
Program penelitian Insentif Riset Terapan
Kementrian Negara Riset dan Teknologi, 2009

KAJIAN PRODUKSI ARANG AKTIF DARI SEKAM PADI UNTUK PENGOLAHAN AIR LIMBAH INDUSTRI

Frita Yulianti

dan

Herri Susanto

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITB

Jl. Ganesha 10, Bandung

email: herri@che.itb.ac.id

ABSTRAK

Adsorpsi dengan arang aktif merupakan salah satu cara pengolahan air limbah yang mengandung senyawa-senyawa turunan fenol. Pemanfaatan sekam padi diharapkan dapat menghasilkan arang aktif yang murah, sehingga penggunaannya dapat mengurangi biaya operasi di dalam pengolahan air limbah industri. Prosedur pembuatan arang aktif sederhana telah dikembangkan di laboratorium, yaitu perembusan arang sekam padi dengan larutan NaOH 0,5 M, pada titik didih atmosferik dan selama 3 jam. Arang aktif yang diperoleh memiliki luas permukaan spesifik 145 m²/g dan kapasitas adsorpsi fenol sekitar 7,7 mg/g dari larutan fenol 250 mg/L. Atas dasar hasil percobaan ini, sebuah unit usaha kecil/menengah diusulkan untuk dikembangkan bersamaan dengan unit penggilingan gabah yang banyak terdapat di pantai utara Jawa Barat. Unit produksi ini dirancang untuk menghasilkan arang aktif dengan kapasitas 479 kg/hari atas dasar kapasitas penggilingan gabah 30 ton/hari. Dengan asumsi umur pabrik 8 tahun, harga arang sekam aktif sebesar Rp 5.000,00/kg, investasi sebesar Rp 545 juta menghasilkan NPV sebesar Rp 1,507 miliar dan ROI sebesar 27 %.

Kata kunci: sekam padi, arang aktif, air limbah, adsorpsi fenol

ABSTRACT

Our laboratory works showed that activated char with a specific surface area of 145 m²/g and adsorption capacity of 7.7mg/g could be prepared by activating rice husk char using NaOH 0.5 M, at atmospheric boiling point temperature for 3 hours. Using this simple process, a cheap activated char could be produced, so that the cost of wastewater treatment might be reduced. Base on commonly rice mill capacity of 6 tonnes/day in north part of West Java, a production of activated char with a daily capacity of 497 kg might be expected. With assumptions of a plant life time of 8 years, an activated char price is Rp 5,000/kg, and an investment of Rp 545 millions, a production unit of activated char based on rice husk was found to be economically attractive with estimated Net Present Value of Rp 1.507 billions and Return of Investment of 27 %.

Keywords: rice husk, activated char, wastewater, phenol adsorption

1. Pendahuluan

Fenol dan senyawa-senyawa turunannya merupakan zat bersifat racun yang terdapat dalam air limbah yang dihasilkan oleh berbagai industri, di antaranya industri tekstil, cat, farmasi, dan kayu lapis. Salah satu cara pengolahan limbah mengandung senyawa-senyawa fenol adalah adsorpsi menggunakan arang aktif.

Arang aktif dapat diproduksi dari berbagai bahan seperti batubara, kayu,

tempurung kelapa, dan sekam padi. Sekam padi merupakan limbah pertanian padi yang tersedia dalam jumlah besar di berbagai tempat Indonesia. Berat sekam yang dihasilkan adalah 22% dari berat gabah kering giling (Pakpahan, 2006). Sedangkan produksi gabah kering giling Indonesia pada tahun 2008 mencapai 60,25 juta ton (data BPS). Saat ini, umumnya sekam padi digunakan sebagai alas kandang pada peternakan ternak, arang untuk media tanam, atau dibuang begitu saja.

Penelitian di Studi Teknik Kimia ITB telah membuktikan bahwa arang sekam padi aktif dapat digunakan untuk mengadsorpsi fenol. Di dalam makalah ini, disampaikan secara ringkas beberapa hasil penelitian laboratorium tentang pembuatan arang aktif dari sekam padi dalam rangka mencari solusi penanganan air limbah pada unit gasifikasi sekam. Bahan baku pembuatan arang aktif adalah arang sekam padi sisa proses gasifikasi di PLTD-Sekam. PLTD-sekam ini merupakan unit demonstrasi untuk memproduksi listrik dari sekam padi melalui proses gasifikasi yang terdapat di desa Haurgeulis, Indramayu (Susanto, 2005). Laporan penelitian tentang produksi arang aktif dari sekam padi ini, selengkapnya dapat dibaca di (Samudera, 2008; Yuliati, 2009; Yuliati dkk, 2009).

Selanjutnya dengan prosedur pembuatan yang sederhana ini, diusulkan pendirian suatu unit usaha kecil/menengah yang dapat meningkatkan kegiatan ekonomi daerah, khususnya di sekitar unit penggilingan gabah. Untuk itu perlu dilakukan kajian kelayakan ekonomi, seperti yang disajikan dalam makalah ini. Kapasitas produksi arang aktif disesuaikan dengan kapasitas produksi penggilingan gabah yang umum terdapat sentra-sentra produksi beras di Jawa Barat.

2. Landasan Pustaka

Produksi karbon aktif dari sekam padi dilakukan dalam dua tahap utama, yaitu karbonisasi dan aktivasi dengan senyawa basa (Hassler, 1951; Benke dkk., 2006). Pada aktivasi menggunakan larutan NaOH 0,5 M, luas permukaan spesifik berbanding lurus dgn jumlah silika tersisihkan dari arang sekam padi. Kenaikan temperatur aktivasi dapat meningkatkan jumlah silika yang tersisihkan. Penyisihan 75% silika dgn larutan NaOH 0,5 M, 80 °C, 2 jam menghasilkan arang sekam aktif dengan luas permukaan spesifik sebesar 285 m²/g (Benke, 2006). Arang sekam padi yang diaktivasi menggunakan larutan H₂SO₄ 49% (6,98 M) dapat mengadsorpsi 17,63 mg fenol/g adsorben dari larutan fenol 250 mg/L (Samudera, 2008). Aktivasi arang sekam padi dengan larutan NaOH 0,5 M menghasilkan adsorben yang dapat mengadsorpsi 7,7 mg fenol/g adsorben dari larutan fenol 250 mg/L (Yuliati dkk., 2009). Sebagai pembanding, arang aktif komersial berbahan tempurung kelapa dapat menyerap 13,35 mg fenol/g adsorben dari larutan yang sama. Arang sekam padi yang digunakan dalam penelitian tersebut merupakan limbah dari gasifikasi sekam padi. Namun proses aktivasi dalam penelitian tersebut dapat pula digunakan untuk arang sekam padi

yang diproduksi secara khusus dan bukan merupakan limbah proses lain.

3. Metodologi

Arang aktif sekam padi diaktivasi secara kimia menggunakan larutan NaOH 0,5 M pada temperatur ruang, larutan NaOH 0,5 M mendidih, dan larutan NaOH 1 M pada temperatur ruang, menggunakan gelas kimia dan *magnetic stirrer* untuk aktivasi pada temperatur ruang, dan menggunakan labu erlenmeyer, kondensor gelas untuk refluks, dan *magnetic stirrer* untuk aktivasi dengan larutan mendidih. Volume larutan yang digunakan adalah 5 mL untuk setiap g arang sekam padi. Karakteristik permukaan dan pori arang sekam aktif dianalisis dengan Quantachrome Nova 1000 *Surface Area and Pore Size Analyzer*.. Kapasitas adsorpsi fenol dari keempat arang aktif tersebut diuji menggunakan larutan fenol 250 mg/L dan air limbah dari PLTD-G Sekam Haurgeulis yang mengandung 39-44 mg/L fenol. Uji kapasitas adsorpsi dilakukan dengan cara mengontakkan 1 g adsorben dengan 100 mL larutan, pada pH yang tidak diatur. Kontak diperbaiki menggunakan *rotary shaker*. Jumlah fenol yang teradsorpsi dihitung dari perbedaan konsentrasi larutan sebelum dan sesudah diadsorpsi. Analisis konsentrasi fenol dilakukan dengan metode 4-aminoantipirin. Sebagai pembanding digunakan karbon aktif komersial, yaitu KBW produksi PT Aintopindo Nuansa Kimia. Adsorben yang digunakan dalam penelitian ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kode adsorben yang digunakan dalam penelitian ini

Kode Adsorben	Aktivasi	
	Larutan	Temperatur (°C)
ASP	Tidak diaktivasi	-
AN1	NaOH 0,5 M	27 – 29
AN2	NaOH 0,5 M	92
AN3	NaOH 1 M	27 – 29
KBW	-	-

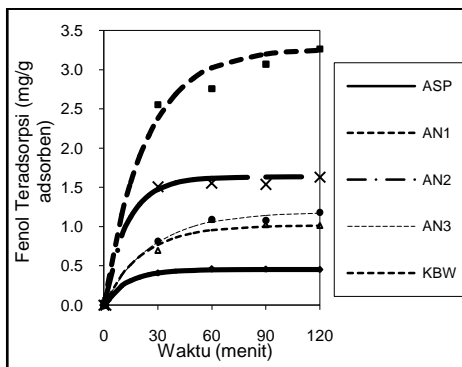
Pada rencana pabrik arang sekam aktif, produksi dilakukan secara *batch*, dengan tahap-tahap produksi berdasarkan percobaan laboratorium yang menghasilkan adsorben dengan kapasitas adsorpsi fenol terbaik. Diagram alir produksi arang sekam aktif ditampilkan pada Gambar 3. Perolehan pada tiap tahap dihitung berdasarkan percobaan yang telah dilakukan dalam penelitian di Teknik Kimia ITB.

Kajian kelayakan ekonomi dilakukan dengan menghitung variabel-variabel seperti

investasi, pendapatan, biaya produksi, serta pajak dan suku bunga. Investasi dihitung berdasarkan kapasitas peralatan yang dihitung berdasarkan hasil percobaan dan jumlah sekam padi yang tersedia. Biaya produksi meliputi pengadaan bahan baku, biaya listrik, gaji pegawai, pemeliharaan alat, pengolahan limbah, dan depresiasi peralatan. Kelayakan ekonomi ditunjukkan dengan hasil perhitungan NPV dan ROI.

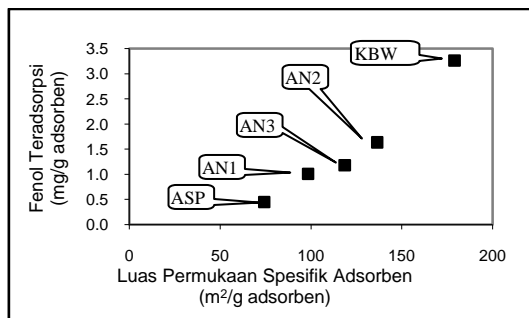
4. Hasil Percobaan

Adsorben yang dihasilkan dalam percobaan diuji kapasitasnya untuk adsorpsi fenol dari air limbah gasifikasi. Kapasitas adsorpsi arang-arang aktif tersebut dibandingkan satu sama lain untuk memperoleh adsorben yang terbaik untuk menyisihkan fenol. Hasil uji kinetika adsorpsi berbagai adsorben yang digunakan dalam penelitian ini ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil uji laju adsorpsi fenol dari air limbah gasifikasi

Aktivasi menggunakan larutan NaOH 0,5 M meningkatkan kapasitas adsorpsi fenol arang sekam padi. Hal ini berkaitan dengan peningkatan luas permukaan spesifik arang sekam setelah aktivasi, yang disebabkan oleh terlarutnya sebagian abu dari arang (Hassler, 1951).



Gambar 2. Hubungan antara jumlah fenol teradsorpsi dengan luas permukaan spesifik adsorben

Luas permukaan spesifik suatu adsorben merupakan parameter yang umum digunakan dalam identifikasi suatu adsorben. Pada Gambar 2 tampak bahwa luas permukaan spesifik adsorben merupakan faktor penting yang mempengaruhi kapasitas adsorpsi fenol adsorben. Kecenderungan ini sesuai dengan hasil penelitian oleh Stoeckli dan Hugi-Cleary (2001) yang menyebutkan bahwa adsorpsi fenol terbatas pada pembentukan lapisan tunggal pada permukaan terbuka dan dinding mikropori, sehingga luas permukaan spesifik merupakan faktor yang menentukan kapasitas adsorpsi fenol. Luas permukaan adsorben yang dihasilkan dalam penelitian ini lebih rendah daripada luas permukaan dua karbon aktif komersial yang digunakan sebagai pembandingan, yaitu KBW. Hal ini menjelaskan lebih tingginya kapasitas adsorpsi fenol oleh karbon aktif komersial dibandingkan arang sekam aktif yang dihasilkan dalam penelitian ini.

5. Rencana Pabrik Arang Sekam Aktif Skala Kecil

Pabrik arang sekam aktif skala kecil ini direncanakan untuk memanfaatkan limbah sekam padi dari penggilingan gabah di daerah Indramayu, Jawa Barat. Kapasitas penggilingan gabah milik perorangan yang umum adalah 30 ton gabah kering giling per hari, sehingga sekam padi yang dihasilkan adalah sekitar 6 ton per hari. Kondisi pembuatan arang aktif AN2 diambil sebagai referensi dalam pra-rancangan pabrik arang aktif.

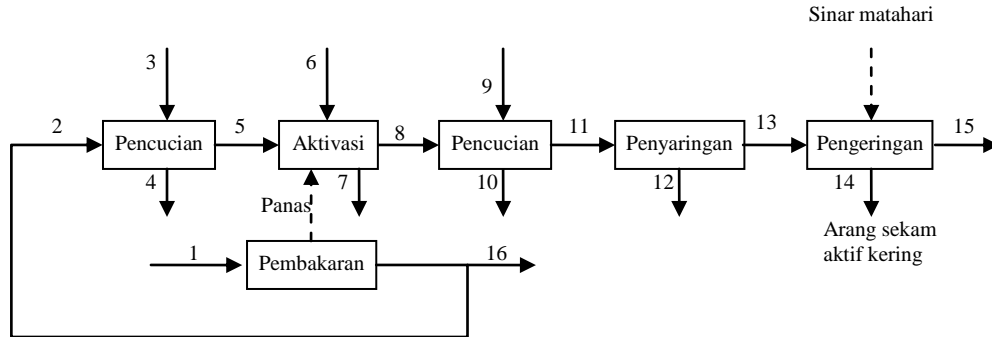
Produksi arang sekam padi aktif dimulai dengan produksi arang sekam padi. Produksi arang dilakukan dalam sebuah tungku yang memiliki pengatur aliran udara. Pembakaran sekam padi dalam tungku ini menghasilkan panas yang digunakan dalam aktivasi arang sekam padi. Aliran udara diatur sedemikian rupa, sehingga dapat dihasilkan arang dengan kadar karbon yang diinginkan. Arang yang diperoleh dalam proses tersebut diaktivasi untuk meningkatkan kapasitasnya dalam mengadsorpsi fenol. Aktivasi dilakukan dengan mengontakkan arang sekam padi dengan larutan NaOH 0,5 M mendidih selama 3 jam. Kemudian arang sekam aktif dicuci untuk menyisihkan NaOH dari arang dan dikeringkan. Arang aktif yang diperoleh adalah 478,6 kg/hari.

Unit produksi arang sekam padi aktif ini terdiri dari alat-alat berikut.

- a. Satu unit tungku berbahan bakar sekam padi sebagai sumber panas pada proses pencucian dan aktivasi arang sekam padi,

- dan sekaligus untuk memproduksi arang sekam padi.
- b. Satu unit tangki berpengaduk untuk pencucian dan aktivasi arang sekam padi.
- c. Satu unit penyaring untuk memisahkan arang sekam dari air setelah pencucian.

- d. Satu unit pengering arang sekam aktif bertenaga matahari.
- Neraca massa fasilitas produksi ini ditampilkan pada Tabel 1.



Gambar3. Diagram alir produksi arang sekam padi aktif

Tabel 1. Neraca massa produksi arang sekam aktif skala kecil

Aliran	Laju Alir (kg/hari)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Sekam padi	6000															
Arang sekam padi		1077		60	1017			658			426		426	426		
Air		120	5982	3616	2366	3018	3845	1539	76957	74236	4259	3266	994	53	941	
NaOH						120	118				1					
Silika terlarut											232					
Abu sekam padi																199

Asumsi-asumsi yang digunakan dalam perhitungan kelayakan ekonomi adalah sebagai berikut.

- a. Umur pabrik adalah 8 tahun.
- b. Seluruh biaya investasi diperoleh dari modal sendiri sebesar 50 % dan sisanya dari hutang.
- c. Penggilingan gabah menghasilkan limbah sekam padi sebesar 6 ton/hari. Seluruh sekam padi digunakan sebagai bahan bakar, dan arang sekam padi yang digunakan sebagai bahan pembuatan arang aktif adalah sisa pembakaran.
- d. Harga pengadaan lahan adalah nol.
- e. Pembangunan fasilitas ini berlangsung selama 6 bulan, sehingga produksi dapat dimulai pada semester ke-2 tahun ke-0.
- f. Depresiasi dihitung dengan metode *straight line*.
- g. Harga perolehan arang sekam padi adalah nol.
- h. Harga bahan bakar sekam padi adalah nol.
- i. Harga jual arang sekam padi aktif adalah Rp 5.000,00 /kg.

Hasil perhitungan kelayakan ekonomi ditampilkan pada Tabel 2. Investasi yang diperlukan untuk membangun pabrik arang sekam aktif ini adalah Rp. 545.199.501,00. Produksi arang sekam padi aktif dengan asumsi tersebut menghasilkan keekonomian yang cukup menarik, yaitu dengan NPV sebesar Rp. 1.507.294.608,00, serta ROI sebesar 27,02 %. Pendapatan yang dihasilkan tiap tahun lebih besar daripada investasi. Akan tetapi, besarnya biaya operasi menyebabkan laba bersih bernilai rendah. Hal ini juga menyebabkan panjangnya waktu untuk mencapai *break even*, yaitu lebih dari 2 tahun (Gambar 4).

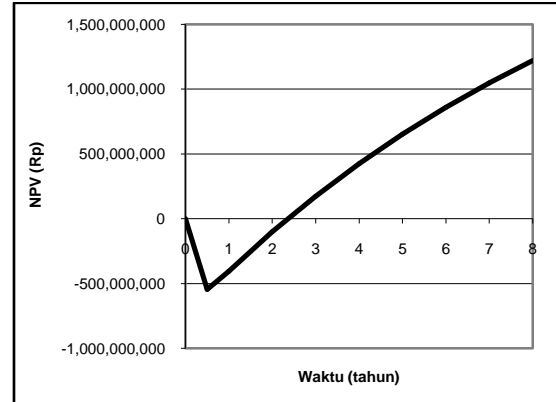
Analisis sensitivitas pabrik arang sekam padi aktif menunjukkan bahwa keekonomian pabrik ini cukup sensitif terhadap kapasitas pabrik, penjualan, dan harga material (NaOH). Keekonomian pabrik ini akan semakin baik apabila dibangun dalam kapasitas yang lebih besar dan ketika harga karbon aktif komersial semakin mahal. Analisis sensitivitas pabrik arang sekam padi aktif ditampilkan dalam Gambar 5.

Produksi arang aktif dari sekam padi oleh industri kecil dengan teknologi sederhana berpeluang untuk menyerap tenaga kerja di daerah penghasil beras. Pengoperasian pabrik tidaklah rumit, sehingga tenaga kerja yang diperlukan tidak harus memiliki tingkat pendidikan yang tinggi. Dengan demikian, keberadaan pabrik ini diharapkan dapat meningkatkan kesejahteraan masyarakat pedesaan dan mengurangi laju urbanisasi.

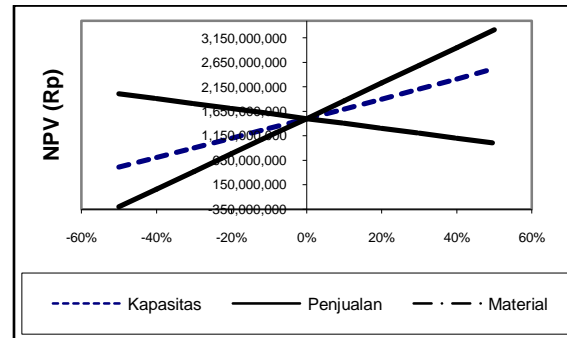
Pemanfaatan sekam padi berarti memanfaatkan limbah yang sebelumnya tidak termanfaatkan. Pembuangan sekam padi dapat dihindari, sehingga produksi metana akibat pembusukan sekam dapat dikurangi. Metana merupakan gas rumah kaca dengan efek rumah kaca 28 kali lebih kuat dari CO₂, sehingga penurunan produksinya memiliki peran dalam penyelamatan lingkungan. Di samping itu, penggunaan limbah yang memiliki harga rendah dapat menghasilkan arang aktif yang murah, sehingga penggunaannya dalam pengolahan limbah cukup menarik bagi kalangan pelaku industri.

Tabel 2. Evaluasi kelayakan ekonomi pabrik arang sekam padi aktif

	Nilai (Rp)
Pendapatan	
Penjualan arang sekam aktif	717.883.844
Penjualan abu sekam	29.800.514
Pengeluaran	
Investasi	545.199.651
NaOH	190.239.219
Listrik	35.027.201
Gaji (4 orang pegawai)	38.400.000
Perawatan alat	10.903.993
Pengolahan limbah	13.629.991
Penyimpanan produk	35.894.192
Depresiasi	43.685.869
Laba kotor	379.903.893
Kewajiban hutang	
Pokok hutang	34.074.978
Bunga	4.429.747
Laba kotor - kewajiban hutang	341.399.167
Pajak	51.209.875
Laba bersih	290.189.292
NPV	1.507.294.608
ROI (%)	27,02



Gambar 4. NPV pabrik arang sekam padi aktif



Gambar 5. Analisis sensitivitas pabrik arang sekam padi aktif

6. Penutup

Arang sekam padi aktif merupakan adsorben yang dapat digunakan dalam pengolahan limbah industri yang mengandung fenol dan senyawa turunannya. Aktivasi arang sekam menggunakan larutan NaOH 0,5 M pada 92 °C meningkatkan luas permukaan dan kapasitas adsorpsi fenol lebih besar, jika dibandingkan terhadap aktivasi dengan larutan NaOH 0,5 M dan 1 M pada temperatur ruang.

Pra-rancangan pabrik arang aktif dari sekam padi telah disusun atas dasar skala penggilingan gabah di daerah Indramayu. Produksi arang aktif dari sekam padi dengan kapasitas 478,6 kg arang sekam aktif/hari cukup ternyata menarik secara ekonomis.

Pendirian pabrik arang sekam aktif di sentra-sentra padi diharapkan dapat meningkatkan kegiatan ekonomi setempat, penyerapan tenaga kerja, serta pengurangan permasalahan sekam padi yang belum termanfaatkan. Diharapkan pula unit produksi arang aktif dari sekam padi ini dikembangkan menjadi salah satu bagian dalam *Badan Usaha Milik Petani (BUMP)* yang akhir-akhir ini dicanangkan oleh pemerintah.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan terima kasih kepada *Tanoto Foundation, Jakarta* yang telah membiayai program penelitian magister ini. Penelitian ini terkait dengan *pengembangan teknologi gasifikasi yang ramah lingkungan untuk memanfaatkan biomassa sebagai sumber energi terbarukan*.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Badan Pusat Statistik, *Harvested Area, Yield Rate and Production of Paddy by Province 2000-2008*, www.bps.go.id/sector/agri/pangan/tables.shtml, diakses tanggal 18 Juni 2009.
- [2] Benke, D.J., Wainwright, M.S., Nigam, K.D.P., Rao, T.R.(2006), "Kinetics of silica dissolution from rice husk char", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 84, hal. 689-692.
- [3] Garrett, D.E. (1989): "Chemical Engineering Economics". Van Nostrand Reinhold, New York, hal. 8-97.
- [4] Hassler, J.W. (1951), "Active Carbon", Chemical Publishing Co. Inc., New York
- [5] Kapur, P.C., Singh, R., Srinivasan, J. (1984), "Tube-in-basket burner for rice husk. I: Properties of husk as a fuel and basic design considerations", *Sadhana*, Vol. 7, hal. 291-300
- [6] Pakpahan, A. (2006): "Sekam Padi, Sebuah Alternatif Sumber Energi", www.batan.go.id/bkhh/BagianHumas/KlippingBerita/Klipping2006/SekamPadi.SebuahAlternatifSumberEnergi.SP.28Sept06.htm. Diakses pada 12 Juni 2007.
- [7] Samudera, T.F (2008): *Uji karakteristik fisik dan kapasitas adsorpsi arang sekam padi sebagai adsorben fenol dari air limbah gasifikasi biomassa*. Tesis, Program Magister Teknik Kimia Institut Teknologi Bandung.
- [8] Stoeckli, F., Hugi-Cleary, D. (2001), "On the mechanism of phenol adsorption by carbons", *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 50, 11, hal. 2060-2063.
- [9] Susanto, H (2005): *Pengujian PLTD-Gasifikasi Sekam 100 kW di Haur Geulis, Indramayu*. Laporan Proyek Kerja Sama, DJLEB dengan Departemen Teknik Kimia ITB.
- [10] Yuliati, F (2009): *Pemanfaatan Arang Sekam Padi Aktif sebagai Pengolah Air Limbah Gasifikasi*, Tesis, Program Magister Teknik Kimia Institut Teknologi Bandung.
- [11] Yuliati, F., Susanto, H., Sasongko, D. (2009): *Utilization of activated char from rice husk for gasification wastewater treatment*. Makalah yang akan dipresentasikan dalam RSCE 2009, Manila, Filipina.
- [12] ---, *Product Specification, Granular Activated Carbon (Wood Based) Type ANK 501 (PT. Aintopindo Nuansa Kimia, Bandung)*.

PENURUNAN KONSENTRASI WARNA LIMBAH TEKSTIL MENGGUNAKAN TANAMAN AIR

Tuani Lidiawati S
Pusat Studi Lingkungan, Ubaya
Jl. Raya Kalirungkut Surabaya

Candra Dwiratna, Renianti Galla, Teguh Satria Fatoni
Jurusan Teknik Lingkungan, ITN Malang
Jl. Bendungan Sigura-gura No. 2 Malang

Abstrak

Penelitian bertujuan untuk membandingkan kemampuan dua jenis tanaman air yaitu tanaman terapung dan tanaman melayang dalam air untuk menurunkan warna pada limbah tekstil. Tanaman yang digunakan adalah Kayu Apu (*Pistia stratiotes*) dan Hydrilla (*Hydrilla verticillata*). Kepadatan yang digunakan adalah untuk Kayu apu 30 mg/cm², 40 mg/cm², dan 50 mg/cm² sedangkan Hydrilla 40 mg/cm², 50 mg/cm², dan 60 mg/cm². Secara umum, hasil yang diperoleh menunjukkan peningkatan kerapatan tanaman semakin meningkatkan prosentase penurunan konsentrasi warna limbah tekstil. Prosentase penurunan tertinggi terjadi pada kerapatan Kayu apu 40 mg/cm² sedangkan Hydrilla 60 mg/cm². Ditemukan bahwa Hydrilla membutuhkan waktu pengolahan lebih lama meskipun kepadatannya lebih tinggi. Kedua tanaman ini berpotensi digunakan untuk menurunkan konsentrasi warna limbah tekstil.

Kata Kunci : Warna, Kayu apu, Hydrilla

Abstract

The aim of the research was to compare two kinds of aquatic plants, floating aquatic plant and submerge aquatic plant to remove color of textile wastewater. The plants were Water lettuce (*Pistia stratiotes*) and Hydrilla (*Hydrilla verticillata*). Water lettuce plant densities were 30 mg/cm², 40 mg/cm², and 50 mg/cm², while Hydrilla were 40 mg/cm², 50 mg/cm², and 60 mg/cm². The results showed that generally the increase of plant density would increase procentage of textile wastewater color removal. The highest procentage of color removal was at 40 mg/cm² of water lettuce density and 60 mg/cm² of Hydrilla density. It is found out that Hydrilla took longer retention time to treat textile wastewater although ist density was higher. The two kinds of aquatic plants potentially could be used to remove the color of textile wastewater.

Keyword : Color, Water Lettuce, Hydrilla

1. Pendahuluan

Limbah cair industri tekstil adalah sisa proses produksi yang tidak memiliki nilai ekonomis. Karakteristik dari limbah industri tekstil yang secara langsung dapat dilihat adalah warna. Warna pada limbah industri tekstil terjadi karena penggunaan zat warna yang berfungsi untuk menyempurnakan produk dari serangkaian proses produksi. Tingginya kandungan zat warna pada limbah tekstil banyak dijumpai pada proses pewarnaan dan pembilasan. Penggunaan jenis zat warna tergantung pada jenis serat kain yang akan

diwarnai, macam warna, tahan luntur, biaya yang diinginkan dan faktor teknis lainnya.

Pengolahan limbah tekstil yang mengandung warna dapat dilakukan dengan cara yang mudah dan murah. Salah satu cara yang banyak diaplikasikan saat ini adalah fitoremediasi. Fitoremediasi merupakan salah satu teknologi bioremediasi yang menggunakan tanaman untuk mengolah limbah. Kemampuan tanaman air menurunkan konsentrasi limbah banyak mendapat perhatian akhir-akhir ini. Beberapa penelitian sebelumnya telah

menggunakan tanaman air untuk mengolah limbah industri. Widyaningtyas (2007) menggunakan Eceng Gondok (*Eichhornia crasipes*) untuk menurunkan kadar Cr dan warna limbah tekstil, hasil menunjukkan prosentase penurunan warna oleh Eceng gondok mencapai 63,13 % dan Cr Total 64,29 %. Penggunaan Kiambang (*Salvinia molesta*) dan Hydrilla (*Hydrilla verticillata*) untuk menurunkan konsentrasi Cr Total pada limbah tekstil dilakukan oleh Fatoni (2008), didapatkan pada kepadatan tanaman Hydrilla 60 mg/cm² prosentase penurunan Cr Total sebesar 74,51% sedangkan oleh Kiambang sebesar 71,58%. Kayu Apu merupakan salah satu jenis tanaman terapung dalam air yang pertumbuhannya sangat cepat dan mudah diperoleh, penelitian sebelumnya menunjukkan dengan kepadatan 100 mg/cm² tumbuhan Kayu Apu mampu menurunkan konsentrasi BOD (40,87 %) dan Cr Total (28,08 %) limbah penyamakan kulit (Irawan, 2005). Jika dilihat dari tempat tumbuhnya maka tumbuhan yang digunakan pada beberapa penelitian sebelumnya dapat dibedakan menjadi tumbuhan yang melayang dan tumbuhan yang terapung dalam air, kedua jenis tanaman ini tentunya memiliki kemampuan yang berbeda dalam mengolah limbah.

Penggunaan tanaman terapung dan melayang dalam air untuk mengolah warna limbah tekstil perlu dilakukan untuk melihat kemampuan kedua tanaman ini dalam menurunkan konsentrasi warna limbah tekstil dan kemungkinan digunakannya kedua jenis tanaman bersama-sama dalam satu reaktor.

Seberapa besar kemampuan tanaman terapung dan melayang dalam air menurunkan konsentrasi warna limbah tekstil serta berapa kepadatan optimum kedua tanaman perlu diketahui untuk melihat potensi kedua jenis tanaman ini dalam mengolah limbah tekstil.

Pada penelitian ini akan dibandingkan kemampuan dua jenis tanaman air dalam menurunkan konsentrasi warna yang terkandung dalam limbah industri tekstil. Digunakan dua jenis tanaman yaitu Kayu Apu (*Pistia stratiotes*) sebagai tanaman air terapung dan Hydrilla (*Hydrilla verticillata*) sebagai tanaman air melayang.

Penelitian dilakukan skala laboratorium, dimana sampel limbah tekstil berasal dari industri batik yang ada di sekitar kota Malang. Variasi yang dilakukan adalah kepadatan tanaman Kayu Apu dan Hydrilla serta waktu pengambilan sampel. Reaktor yang digunakan adalah reaktor *Hydroponic Surface Flow Constructed Wetland*.

Dari penelitian diharapkan dapat diketahui potensi kedua tanaman untuk mengolah

warna limbah tekstil, apakah kepadatan tanaman yang lebih besar akan menghasilkan penurunan konsentrasi penurunan warna yang lebih tinggi dimana tanaman yang terapung mempunyai kemampuan penghilangan warna yang lebih besar dibanding tanaman melayang dalam air.

2. Teori Dasar

Air limbah tekstil adalah air buangan yang berupa limbah cair hasil pencelupan dan penyempurnaan dari proses industri tekstil yang kaya akan bahan organik berpotensi menimbulkan pencemaran. Potensi pencemaran air limbah dari industri penyempurnaan tekstil sangat bervariasi tergantung dari proses yang dilakukan, kapasitas produksi, mesin yang digunakan dalam mengolah bahan baku dan kondisi lingkungan tempat pembuangan limbah, sehingga akibat pencemarannya pun berbeda-beda.

Proses pengolahan limbah dengan menggunakan tumbuhan air dikenal dengan istilah *fitoremediasi*. Pada dasarnya semua tumbuhan air mempunyai potensi sebagai pengolahan limbah. Efektifitas dari masing-masing tumbuhan tergantung pada karakteristik air limbah yang diolah serta faktor lingkungan yang menjadi syarat tumbuhnya. Dewasa ini tumbuhan air banyak dimanfaatkan untuk mengolah nutrien dan bahan organik yang terkandung dalam air limbah. Hal ini disebabkan karena tumbuhan membutuhkan unsur mineral pada media sebagai nutrisinya. Zat yang diserap bukan hanya yang diperlukan untuk metabolisme tetapi juga zat – zat yang tidak dimanfaatkan dalam metabolisme. Fitoremediasi dapat dilakukan secara *in situ* (langsung di tempat terjadinya pencemaran), maupun secara *ex situ* atau menggunakan kolam buatan yang merupakan bioreaktor besar untuk penanganan limbah.

Proses fitoremediasi dapat dibagi menjadi fitoekstraksi, rizofiltrasi, fitodegradasi, fitostabilisasi, fitovolatilisasi. Fitoekstraksi mencakup penyerapan kontaminan oleh akar tumbuhan dan translokasi atau akumulasi senyawa itu ke bagian tumbuhan seperti akar, daun atau batang. Rizofiltrasi adalah pemanfaatan kemampuan akar tumbuhan untuk menyerap, mengendapkan, dan mengakumulasi logam dari aliran limbah. Fitodegradasi adalah metabolisme kontaminan di dalam jaringan tumbuhan, misalnya oleh enzim dehalogenase dan oksigenase. Fitostabilisasi adalah suatu fenomena diproduksinya senyawa kimia tertentu untuk mengimobilisasi kontaminan di daerah rizosfer. Fitovolatilisasi terjadi ketika tumbuhan menyerap kontaminan dan melepaskannya ke udara lewat daun; dapat pula senyawa kontaminan

mengalami degradasi sebelum dilepas lewat daun.

Lahan basah (*Wetland*) adalah suatu lahan yang jenuh air dengan kedalaman air tipikal yang kurang dari 0,6 m yang mendukung pertumbuhan tanaman air misalnya eceng gondok dan kiambang (Metcalf and Eddy, 1991), pengertian lainnya *constructed wetland* merupakan suatu rawa buatan yang dibuat untuk mengolah air limbah, untuk aliran air hujan dan mengolah lindi (leachate) atau sebagai tempat hidup habitat liar lainnya. *Wetland* dapat berupa biofilter (suatu unit pengolahan air limbah individual secara biologis) yang dapat menurunkan konsentrasi padatan dan polutan, seperti logam berat. Dalam *constructed wetland* terdapat tiga sistem yang dikembangkan saat ini yaitu: *Free Water Surface System (FWS)*, *Sub-surface Flow System (SSF)* dan *Hydroponic Surface Flow System (HSF)*.

Kemampuan lahan basah untuk mengolah berbagai jenis limbah dengan berbagai tingkat efisiensi terutama disebabkan karena adanya vegetasi yang berperan sebagai pengolah limbah. Karena sistem ini belum tentu dapat mengolah seluruh jenis kontaminan, maka perlu dirancang sistem lahan basah buatan untuk mengolah limbah tertentu. Jika sistem ini dapat dibuat sedemikian rupa sebagai pengolah limbah sekunder atau pengolah akhir, maka dengan menggunakan biaya konstruksi, operasi dan pemeliharaan yang lebih rendah kualitas air dapat ditingkatkan. Jika memperhatikan sifat dan posisi hidupnya di perairan, tanaman air dapat dibedakan dalam empat jenis, yaitu: tanaman air yang hidup pada bagian tepian perairan, disebut *marginal aquatic plant*; tanaman air yang hidup pada bagian permukaan perairan, disebut *floating aquatic plant*; tanaman air yang hidup melayang di dalam perairan, disebut *submerge aquatic plant*; dan tanaman yang hidup pada dasar perairan, disebut *the deep aquatic plant*.

Kontaminan diserap oleh tumbuhan air melalui beberapa cara, antara lain melalui akar rambut atau daun yang termodifikasi (pada *Salvinia* dan *Lemna*) langsung dari kolam air atau dengan akar yang menancap pada sedimen. Produktivitas tumbuhan lahan basah bergantung pada ketersediaan sumber daya, kondisi lingkungan dan adaptasinya terhadap lingkungan. Urutan produktivitas dari yang tertinggi adalah sebagai berikut: tanaman dasar perairan > tanaman terapung > tanaman melayang dalam air. Pengetahuan tentang pengaruh lingkungan terhadap tumbuhan lahan basah merupakan kunci untuk menentukan jenis vegetasi yang cocok dipakai pada sistem pengolah limbah.

Pada penelitian ini digunakan kolam basah buatan sistem *Hydroponic Surface Flow* untuk mengolah warna limbah tekstil, dimana vegetasi yang dipilih adalah tanaman terapung dan tanaman melayang didalam air untuk menurunkan warna limbah tekstil.

3. Metodologi

Bahan percobaan

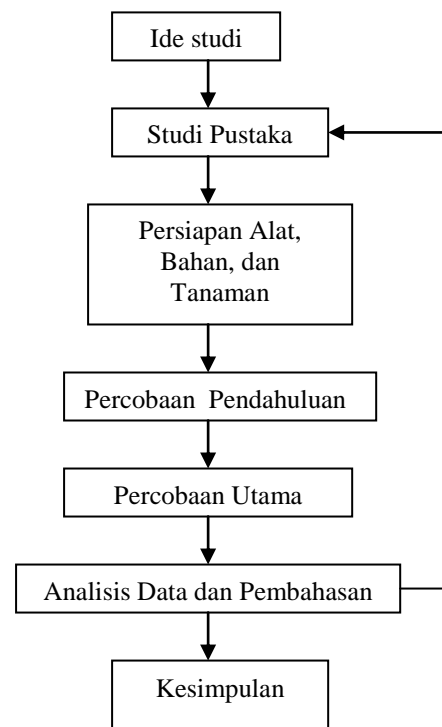
Tanaman Kayu Apu diambil dari persawahan disekitar daerah Sumbersari, Malang. *Hydrilla* diperoleh dari Fakultas Pertanian Universitas Brawijaya Malang. Limbah tekstil yang digunakan merupakan sisa pencelupan yang dari industri tekstil di daerah Druju, Malang.

Kolam percobaan

Kolam basah buatan yang digunakan dalam percobaan berupa kotak yang terbuat dari kaca berukuran 50 cm x 30 cm x 20 cm. Kolam diisi limbah sampai ketinggian 15 cm dari dasar kolam, dengan volume limbah ± 22,5 liter.

Kerangka Penelitian

Tahapan yang dilakukan dalam penelitian digambarkan dalam kerangka penelitian seperti terlihat pada Gambar.1.



Gambar.1 Kerangka Penelitian

Persiapan tanaman

Tanaman Kayu Apu yang digunakan memiliki kriteria: warna daun hijau segar, jumlah daun 4 – 6 helai dengan panjang akar 10-16 cm. Sedangkan kriteria tanaman Hydrilla yang digunakan adalah berwarna hijau segar, memiliki panjang 6-10 cm dengan lebar daun antara 0,2 – 0,4 cm. Sebelum digunakan tanaman diaklimatisasi terlebih dahulu dengan cara ditanam pada bak berisi aquades selama 3 hari. Bak diletakkan di tempat yang cukup mendapat cahaya matahari sehingga tanaman dapat tumbuh dengan baik. Aklimatisasi dimaksudkan agar tanaman dapat menyesuaikan diri dengan lingkungan barunya.

Percobaan pendahuluan

Penelitian dilakukan untuk menentukan lama waktu pengolahan yang akan diaplikasikan pada percobaan utama. Percobaan pendahuluan dilakukan dengan menanam tumbuhan uji pada limbah dengan perbandingan air limbah : pengencer adalah 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, dan 1:10 serta 100% limbah. Dari percobaan pendahuluan ini didapatkan bahwa pada perbandingan limbah dan pengencer 1: 2 Kayu Apu dapat bertahan hidup sampai hari ke-6, setelah itu tanaman mulai layu. Sedangkan Hydrilla mampu bertahan sampai 14 hari dimana selebihnya tanaman mulai mengalami perubahan pada daun dan batangnya dan mulai menunjukkan pertumbuhan yang tidak normal dan terjadi perubahan warna pada daun.

Percobaan utama

Percobaan utama dilakukan dengan menanam tanaman uji pada limbah tekstil setelah proses aklimatisasi. Kepadatan tanaman Kayu Apu yang digunakan adalah 30 mg/cm², 40 mg/cm², dan 50 mg/cm² sedangkan kepadatan Hydrilla: 40 mg/cm², 50 mg/cm², dan 60 mg/cm². Berdasar hasil pada percobaan pendahuluan maka pada percobaan utama pengambilan sampel dilakukan dua hari sekali selama enam hari untuk Kayu Apu dan untuk Hydrilla pengambilan sampel dilakukan setiap hari selama empat hari, selanjutnya setiap empat hari selama delapan hari. Pengukuran pH dilakukan pada setiap pengambilan sampel. Analisa warna dilakukan di Laboratorium Kimia Terpadu II, Fakultas Farmasi UMM.

4. Hasil dan Pembahasan

Pengamatan pada percobaan pendahuluan

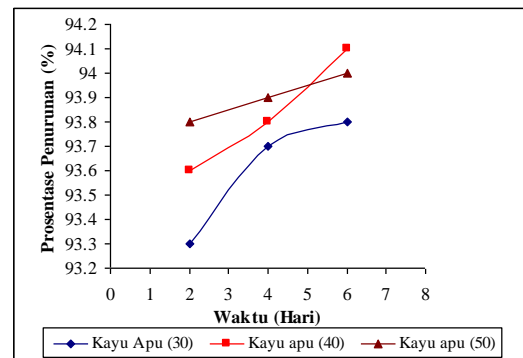
Pengamatan yang dilakukan pada percobaan pendahuluan menunjukkan pengaruh limbah tekstil terhadap masing-masing tanaman. Kayu apu sebagai tanaman terapung tidak mengalami perubahan fisik secara nyata ketika

terpapar limbah tekstil. Hal ini berbeda dengan Hydrilla, mulai hari ke empat belas tanaman mengalami perubahan secara fisik, warna daun mulai berubah menjadi sama dengan warna limbah tekstil dan daun makin lama makin mengkerut. Hal ini disebabkan seluruh bagian tanaman terendam dalam limbah sehingga seluruh bagian tanaman terpapar limbah.

Pengolahan menggunakan Kayu Apu

Kayu apu merupakan salah satu jenis tanaman air terapung yang banyak digunakan untuk mengolah limbah karena pertumbuhannya yang cepat dan mudah didapatkan. Proses fitoremediasi yang umumnya dilakukan oleh tanaman terapung adalah fitovolatilisasi dan fitodegradasi. Pada proses fitovolatilisasi, tanaman menyerap air yang mengandung kontaminan melalui akar, diangkut ke bagian daun dan kemudian dikeluarkan kembali melalui daun setelah didetoksifikasi. Proses fitodegradasi, kontaminan yang diserap oleh tanaman, dalam proses metabolisme tanaman dapat merombak kontaminan dalam jaringan tubuhnya menjadi molekul yang tidak bersifat toksik.

Pada penelitian ini, kemampuan Kayu apu untuk mengolah limbah tekstil dinyatakan dalam prosentase penurunan warna oleh Kayu Apu seperti yang terlihat pada Gambar. 2.



Gambar 2. Grafik Prosentase Penurunan Warna Oleh Kayu Apu

Keterangan gambar:

Kayu Apu (30) : Tanaman Kayu Apu dengan kepadatan 30 mg/cm²

Kayu Apu (40) : Tanaman Kayu Apu dengan kepadatan 40 mg/cm²

Kayu Apu (50) : Tanaman Kayu Apu dengan kepadatan 50 mg/cm²

Prosentase penurunan warna pada Gambar.2 menunjukkan bahwa tanaman pada lahan basah berpengaruh besar terhadap penurunan konsentrasi warna limbah, terlihat bahwa secara umum semakin besar variasi kerapatan tanaman maka prosentase penurunan warna juga semakin besar. Kemampuan lahan basah untuk mengolah berbagai jenis limbah dengan berbagai tingkat

efisiensi terutama disebabkan karena adanya vegetasi yang berperan sebagai pengolah limbah.

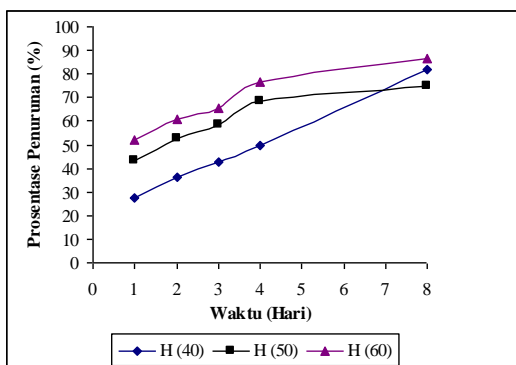
Tanaman pada lahan basah dapat dipengaruhi secara positif atau negatif oleh kandungan yang ada dalam air buangan. Pengaruhnya dapat diukur melalui produktivitas dari tanaman, seperti laju pertumbuhan. Pertumbuhan tanaman lahan basah berkorelasi dengan data kualitas efluen atau konsentrasi limbah setelah pengolahan (Mbuligwe, 2005). Hasil penelitian Goyal et al., 2009 juga menunjukkan keefektifan lahan basah buatan dalam menurunkan warna tekstil dimana waktu tinggal dalam lahan basah berpengaruh terhadap penurunan warna limbah tekstil.

Semakin banyak jumlah Kayu Apu pada kolam basah akan meningkatkan kemampuannya untuk menyerap warna tetapi dengan catatan bahwa luas permukaan media tanam masih mencukupi untuk pertumbuhan Kayu Apu sehingga tanaman tidak saling tumpang tindih. Dengan demikian pemilihan kepadatan tanaman untuk mengolah limbah harus memperhitungkan laju pertumbuhan tanaman.

Pada Gambar.2 terlihat bahwa pada kerapatan 50 mg/cm² prosentase penurunan warna mengalami penurunan. Salah satu parameter yang perlu mendapat perhatian dalam penggunaan tanaman untuk mengolah limbah adalah kepadatan tanaman. Tanaman tidak boleh terlalu padat sehingga menghambat aktivitas fotosintesisnya yang berakibat pada penurunan penyerapan unsur hara. Pada percobaan, pertumbuhan tanaman yang cukup pesat telah membuat tanaman semakin rapat sehingga mengganggu proses fotosintesis.

Pengolahan menggunakan Hydrilla

Penggunaan tanaman melayang merupakan salah satu cara pengolahan limbah yang cukup menjanjikan.



Gambar 3. Grafik Prosentase Penurunan Warna Oleh Hydrilla

Keterangan gambar:

H (40) : Tanaman Hydrilla dengan kepadatan 40 mg/cm²

H (50) : Tanaman Hydrilla dengan kepadatan 50 mg/cm²

H (60) : Tanaman Hydrilla dengan kepadatan 60 mg/cm²

Pada Gambar. 3 terlihat bahwa secara umum semakin lama waktu tinggal Hydrilla dalam kolam basah (*wetland*) maka prosentase penurunan konsentrasi warna juga semakin besar. Fenomena yang sama juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Keskinkan et.al., 2007. Pada penelitian yang menggunakan dua jenis tanaman air terapung (*Myriophyllum spicatum* dan *Ceratophyllum demersum*) untuk menurunkan limbah tekstil buatan, diketahui bahwa waktu tinggal dalam *wetland* merupakan faktor penting dalam menurunkan konsentrasi warna pada limbah tekstil. Keskinkan et.al juga melihat adanya waktu efektif suatu tanaman air dengan kepadatan tertentu dalam menurunkan konsentrasi polutan pada media pertumbuhannya. Hal tersebut dapat digunakan untuk menjelaskan fenomena yang terjadi pada Hydrilla saat kepadatan tanaman 50 mg/cm² dimana pada hari kedelapan prosentase penurunan warna lebih rendah dibandingkan dengan prosentase penurunan pada kepadatan yang lebih rendah (40 mg/cm²). Ini menunjukkan bahwa setelah empat hari laju penyerapan kontaminan oleh Hydrilla dengan kerapatan 40 mg/cm² cukup besar.

Tumbuhan tidak memilih jenis unsur apa yang akan diserapnya sehingga unsur yang terdapat pada media tanam langsung diserap tanpa diseleksi terlebih dahulu. Kecepatan penyerapan suatu unsur dipengaruhi oleh konsentrasi unsur dalam larutan. Kecepatan penyerapan suatu unsur berbeda pada tiap jenis, spesies dan varietas tumbuhan.

Dari Gambar.2 dan Gambar.3 diatas terlihat bahwa tanaman pada lahan basah memegang peran penting dalam proses pengolahan limbah tekstil dan sangat mempengaruhi kinerja dari lahan basah itu sendiri. Pencampuran kedua tanaman diatas dalam sebuah lahan basah kemungkinan akan lebih meningkatkan efisiensi pengolahan. Kepadatan tanaman juga memegang peran penting dalam menurunkan konsentrasi polutan tetapi ditemukan bahwa ukuran tanaman juga berperan dalam proses pengolahan. Kepadatan Hydrilla yang lebih tinggi dari kepadatan Kayu Apu belum tentu menghasilkan prosentase penurunan yang lebih tinggi. Hal ini disebabkan ukuran Hydrilla yang jauh lebih kecil jika dibandingkan dengan Kayu Apu. Secara teori urutan produktivitas tanaman air dari yang tertinggi adalah sebagai berikut: tanaman dasar perairan > tanaman terapung > tanaman

melayang dalam air, hal itu terbukti pada penelitian yang dilakukan. Dengan demikian Hydrilla membutuhkan waktu lebih lama untuk menurunkan warna limbah tekstil.

Selama penelitian tidak terjadi perubahan pH yang cukup signifikan pada limbah tekstil yang diolah. Pengukuran yang dilakukan menunjukkan nilai pH masih dalam rentang pH netral yaitu antara 7-7,5.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, secara umum menunjukkan peningkatan kerapatan tanaman dan semakin lamam waktu tinggal tanaman dalam lahan basah (*wetland*) semakin meningkatkan prosentase penurunan konsentrasi warna limbah tekstil. Prosentase penurunan tertinggi terjadi pada kerapatan Kayu Apu 40 mg/cm² sedangkan Hydrilla 60 mg/cm².

Ukuran tanaman mempengaruhi kinerja dari lahan basah dimana tanaman berukuran lebih besar memiliki kemampuan yang lebih baik dalam mengolah kontaminan. Ini ditunjukkan dengan Hydrilla yang membutuhkan waktu pengolahan lebih lama meskipun kepadatannya lebih tinggi.

Tanaman terapung memiliki kemampuan yang lebih tinggi dibanding dengan tanaman melayang dalam air dalam menurunkan warna limbah tekstil. Kayu Apu dan Hydrilla berpotensi digunakan untuk menurunkan warna limbah tekstil.

Daftar Pustaka

- [1] Fatoni, T, (2008), “Uji Perbandingan Penurunan Konsentrasi Cr Total pada Limbah Tekstil dengan Menggunakan Tanaman Kiambang Sebagai Tanaman Air Terapung dan Tanaman Hidrilla Sebagai Tanaman Air Melayang”, *Skripsi*, Jurusan Teknik Lingkungan ITN, Malang.
- [2] Irawan, L, (2005), “Uji Efektifitas Kayu Apu dalam Menurunkan Konsentrasi Krom dan BOD pada Limbah Penyamakan Kulit”, *Skripsi*, Jurusan Teknik Lingkungan ITN, Malang.
- [3] Goyal, S, G. Syarma dan K.K. Bhardwaj, (2009), “ Decolorization of Synthetic Dye (Methyl Red) Waste Water Using Constructed Wetlands Having Upflow and Downflow Loading Formate”, *Rasāyan Journal Chemical*, 2(2), hal.329-331.
- [4] Keskinan, O dan M.Z. Lugal Göksu , (2007), “Assessment of The Dye Removal Capability of Submersed Aquatic Plants in Laboratory Scale Wetland System Using Anova” ,

Brazilian Journal of Chemical Engineering, 24(2), hal. 193 – 202.

- [5] Nilratnisakorn,S, P. Thiravetyan dan W. Nakbanpote, (2008), “Synthetic Reactive Dye wastewater Treatment by Narrow-Leaved Cattail: Studied by XRD and FTIR”, *Asian Journal Energy Environment*, 9, hal. 231-252.
- [6] Mbuligwe, S.E, (2005), “Comparative Treatment of Dye-Rich Wastewater in Engineered Wetland Systems (EWSs) Vegetated with Different Plants”, *Water Research*, 39, hal. 271-280.
- [7] Metcalf and Eddy, (1991), *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*.3rd McGraw-Hill, Singapura.hal 934-937.
- [8] Widyaningtyas, A, (2007), “Kemampuan Eceng Gondok (*Eichhornia crassipes*) dalam Menurunkan Cr Total dan Warna Limbah Tekstil”, *Skripsi*, Jurusan teknik Lingkungan ITN, Malang.
- [9] Yusuf,G , (2008), “Bioremediasi Limbah Rumah Tangga dengan Sistem Simulasi Tanaman Air”, *Jurnal Bumi Lestari*, 8(2), hal. 136-144.

PENURUNAN KADAR LOGAM BERAT LIMBAH CAIR INDUSTRI EMAS (PT X) DI SURABAYA

Nyoman Puspa Asri

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas WR Supratman Surabaya
Jl. Arief Rachman Hakim no 14 Surabaya 60111, Telp. 031-5923815, Fax. 031-523815

Email: nyoman_puspaasri@yahoo.com

Rachmad Abadi, Arfina, Sita

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Adhitama Surabaya
Jl. Arief Rachman Hakim no 100 Surabaya 60111

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk menurunkan kadar logam berat pada limbah cair industri emas (PT X) di Surabaya. Limbah industri PT. X ini memiliki kandungan logam – logam berat yang dapat disetarakan dengan limbah industri Electroplating. Limbah cair dari industri perhiasan emas sebagian besar merupakan limbah anorganik dengan kandungan asam yang cukup tinggi (pH rendah). Metode yang digunakan adalah metode presipitasi (pengendapan) dengan beberapa variable yaitu jenis bahan pengendap (NaOH dan CaOH), pH larutan dan waktu pengendapan. Dari hasil penelitian diketahui bahwa, dengan penambahan Ca(OH) maupun NaOH semakin tinggi pH, maka semakin besar pula % Removal logam Cu, Ni, Zn dan Fe. Demikian pula dengan variable waktu flokulasi maka semakin lama waktu flokulasi maka semakin besar % Removal logam Cu, Ni, Zn dan Fe. Untuk pH optimum yang dapat menurunkan kadar logam Cu, Ni, Zn dan Fe adalah pada pH 12. Besarnya % removal logam Cu, Ni, Zn & Fe dengan penambahan koagulan NaOH berturut – turut adalah 99.993%, 99.877%, 99.946% dan 99.935%. Besarnya % removal logam Cu, Ni, Zn dan Fe dengan penambahan koagulan Ca(OH)₂ berturut – turut adalah 99.994%, 99.936%, 99.949% dan 99.941%. Sedangkan waktu flokulasi optimum untuk menurunkan kadar logam Cu, Ni, Zn dan Fe adalah pada waktu flokulasi 30 menit.

Kata kunci: Logam berat, limbah cair, presipitasi.

Abstract

This research has purpose to reduce heavy metal contain in liquid waste of gold industries (PT X) in Surabaya. Industrial waste of PT X has heavy metals that equal with electroplating waste industries. Liquid waste from gold jewellery industry most of it is an inorganic waste high acid composition (low pH). The method that being used is precipitation method with some variables such as type of precipitation pH of solution and time of precipitation. From the research's result with Ca(OH)₂ and NaOH, the high pH, then the bigger % removal of metal Cu, Ni, Zn, and Fe. The same with variables of flocculation's time when the longer flocculation time than the bigger % removal of metal (Cu, Ni, Zn and Fe). For the optimum pH which can decrease metal content Cu, Ni, Zn and Fe is pH 12. The percentage of removal with additioned by reductor NaOH in order are 99,93 %, 99,77 %, 99,46 %, and 99,35 %, with additioned Ca(OH)₂ are 99,94%, 99,936% 99,949%, 99,941%, mean while the optimum time of flocculation to decrease metal concentrate is 30 minute. So from the result the additional of Ca(OH)₂ is much better than NaOH.

Keywords : Heavy metals, liquid waste, precipitation

1. Pendahuluan

PT. X (Industri perhiasan emas di Surabaya Timur) merupakan industri yang menghasilkan perhiasan yang terbuat dari bahan emas, dimana dalam proses pembuatan perhiasan tersebut juga menghasilkan limbah cair yang banyak mengandung logam berat. Apabila limbah ini langsung di buang ke badan

air penerima maka dapat menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan sekitar.

Limbah industri PT. X ini memiliki kandungan logam – logam berat yang dapat disetarakan dengan limbah industri Electroplating. Limbah cair dari industri perhiasan emas sebagian besar merupakan

limbah anorganik dengan kandungan asam yang cukup tinggi (PH rendah).

Tabel 1.1. Karakteristik Limbah Cair PT. X

Kandungan Logam	Cu	Ni	Zn	Fe
(ppm)	29627.79	187.5	295.75	2562.79
Standard Baku Mutu (ppm)	5	1	20	20

Dari table diatas menunjukkan bahwa kandungan logam berat yang berasal dari limbah cair PT. X , seperti logam Cu, Ni, Zn, Cd dan Fe melebihi kadar maksimum baku mutu limbah cair electroplating. Sehingga perlu untuk dilakukan pengolahan limbah cair tersebut untuk mereduksi kadar logam berat sebelum di buang ke badan air. Untuk menurunkan kadar logam tersebut diatas, PT. X telah melakukan pengolahan limbahnya sebelum dibuang ke badan air dengan menggunakan metode presipitasi , yaitu dengan menambahkan NaOH sebagai bahan reduktornya pada pH 8.5-10, namun kadar logam beratnya masih diatas ambang batas baku mutu yang diijinkan. Limbah cair PTX berasal dari proses Refinery, Proses Bombing dan glundung, Proses Pencucian dan Proses Pengaturan warna dan Bilasan. Rachmad dkk) telah melakukan penelitian pendahuluan menggunakan sample air limbah sebanyak 200 ml menggunakan metode Jar-tes dengan menggunakan komposisi air limbah dari keempat proses diatas sebagai variabel, dengan penambahan NaOH pada pH sekitar 8,5-10. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH awal limbah 2 sedangkan komposisi limbah terbaik adalah 13.37% limbah dari Bak penampung limbah I (proses Refinery), 1.96% limbah dari Bak penampung limbah II (proses Bombing dan glundung), 5.72% limbah dari Bak penampung limbah III (proses pencucian) , 78.95%limbah dari Bak penampung limbah IV (proses pengaturan warna & bilasan), dengan penurunan kadar logam berat berkisar antara 96-98 %. Roekmijati W.Soemantojo, Prastawati PDK, Wulan, dan Yulianti (2001) telah melakukan penelitian tentang “Presipitasi Bertahap Logam Berat Limbah Cair Industri Pelapisan Logam Menggunakan Larutan Kaustik Soda”.Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa dengan variabel pH 4,6 dan 8 tidak berpengaruh secara signifikan terhadap penurunan kadar logam berat Cudan Fe.

Dari latar belakang diatas ,dapat diketahui bahwa kadar logam berat yang melebihi baku mutu pemerintah adalah logam Cu, Ni, Zn dan Fe sehingga dilakukan penelitian untuk menurunkan kadar logam – logam berat tersebut sampai sekecil mungkin dengan metode presipitasi. Banyak faktor yang mempengaruhi proses presipitasi, namun pada penelitian ini difokuskan pada variabel pH, waktu flokulasi dan jenis reduktor. Jenis reduktor yang digunakan adalah NaOH dan Ca(OH)₂. Ca(OH)₂ digunakan sebagai pembanding NaOH yang selama ini digunakan dengan harapan didapat reduktor yang lebih efektif dan efisien.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan harga pH larutan dan waktu pengendapan yang memberikan % removal dari logam Cu, Ni, Zn dan Fe yang paling besar.. Disamping itu juga untuk mengetahui diantara dua reduktor yang digunakan mana yang lebih efisien.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai referensi, sebagai bahan perbandingan maupun sebagi acuan bagi industri industri yang sejenis dalam mengolah limbah cair terutama dalam penurunan logamberat yang terkandung didalamnya.

2. Teori Dasar

Pada dasarnya logam berat dalam air buangan dapat dipisahkan dengan berbagai cara yaitu dengan proses fisika, kimia dan biologi. Proses pengambilan logam berat yang terlarut dalam suatu larutan biasanya dilakukan dengan cara *presipitasi, reverse osmosis, ion exchange dan adsorbsi*.

Penurunan kandungan logam berat pada air limbah industri ini, dapat dilakukan dengan proses secara fisik – kimia. Teknologi pengolahan air limbah yang mengandung logam – logam, telah lama dikembangkan dan sampai saat tetap “establish” yaitu dengan prinsip.

Proses Produksi PT. X :

1. Peleburan

Proses ini adalah proses untuk membuat kadar emas sesuai dengan keinginan. Bahan baku terdiri dari emas, perak dan tembaga. Proses peleburan menggunakan system induksi panas dengan menggunakan tenaga listrik dalam suatu bejana reactor. Hasil

peleburan berupa emas cair yang siap untuk di cetak / di casting.

1. Pencetakan

Pada unit proses ini merupakan proses pembuatan perhiasan (kalung, gelang, cincin, dll) dimana emas cair dengan kadar (karat) tertentu yang dihasilkan dari proses peleburan dicetak.

2. Pembentukan

3. Finishing

Pada unit proses ini semua produk dari unit pembentukkan dilakukan proses penghalusan & pencucian dengan menggunakan air & NaCN. Proses penghalusan dilakukan dengan mesin penghalus pada unit Bombing dan unit Glundung. Dari proses ini dihasilkan limbah cair yang bersifat basa cyanide, dan basa non cyanide

4. Pencucian

Perhiasan yang telah dihaluskan kemudian dicuci. Pencucian dilakukan berulang – ulang sehingga di peroleh perhiasan dengan kilap tertentu. Di dalam ini dilakukan proses penghilangan kotoran & lemak, dengan menggunakan air dan detergen . Dari proses ini dihasilkan limbah detergen dan limbah yang mengandung NaCN serta logam berat.

5. Pengaturan Warna & Bilasan

Pada proses ini penyepuhan di lakukan dengan mencelupkan bahan – bahan ke dalam larutan electrolit yang mengandung emas. Setelah disepuh, perhiasan dicuci dengan larutan basa & di bilas dengan air.

6. Refinery

Barang rusak/gagal produksi dikumpulkan pada unit proses ini. Dimana pada proses ini digunakan bahan pelarut emas yaitu air raja yang terdiri dari HCl dan HNO₃ pekat dalam reactor peleburan. Dari proses ini dihasilkan limbah cair dan gas buang yang bersifat Asam.

Limbah cair pada PT X, merupakan limbah yang dihasilkan dari proses – proses diatas adalah sebagai berikut :

1. Proses bombing dan proses glundung : menghasilkan limbah yang mengandung Basa Cyanide & Basa non - Cyanide.
2. Proses pencucian : menghasilkan limbah detergen yang mengandung Basa detergen

3. Proses Pengaturan Warna & Bilasan : menghasilkan limbah bilasan yang bersifat Basa

4. Proses Refinery : menghasilkan limbah asam yang bersifat Asam

Dengan volume limbah terbesar adalah limbah dari proses Pengaturan warna & Bilasan.

Seperti diketahui bahwa pengolahan limbah dengan metode presipitasi ini merupakan salah satu metode pengolahan limbah yang banyak digunakan untuk memisahkan logam berat dari limbah cair. Dalam metode presipitasi kimia dilakukan penambahan sejumlah zat kimia tertentu untuk mengubah senyawa yang mudah larut ke bentuk padatan yang tak larut. Tiap-tiap logam memiliki karakteristik pH optimum presipitasi tersendiri, yaitu pH pada saat logam tersebut memiliki kelarutan minimum. Oleh karena itu pada limbah yang mengandung beragam logam presipitasi dilakukan secara bertahap, yaitu dengan melakukan perubahan pH pada tiap tahapannya sehingga logam-logam tersebut dapat mengendap secara bertahap. (*Mc Graw "Resources and Enviromental Engineering*).

Presipitasi kimia adalah suatu prosedur standar untuk menyisihkan/menurunkan kandungan logam berat dari air dan air limbah. Pembentukan presipitat sangat ditentukan oleh penambahan bahan kimia sebagai pengikat logam – logam. Dosis bahan kimia yang dibutuhkan relative sulit dihitung secara teoritis, umumnya ditentukan melalui percobaan dalam skala Laboratorium. Percobaan dengan penentuan dosis bahan kimia untuk proses presipitasi atau koagulasi ini sering disebut sebagai Jar – Test. Adapun yang mempengaruhi percobaan dengan Jar – Test ini, antara lain :

1. Bahan kimia yang dipakai untuk mereduksi kadar logam berat
2. Penambahan dosis bahan reduktor
3. pH
4. Kecepatan pengadukan
5. Waktu flokulasi

Penurunan kadar logam berat terutama tergantung pada dua factor, yaitu :

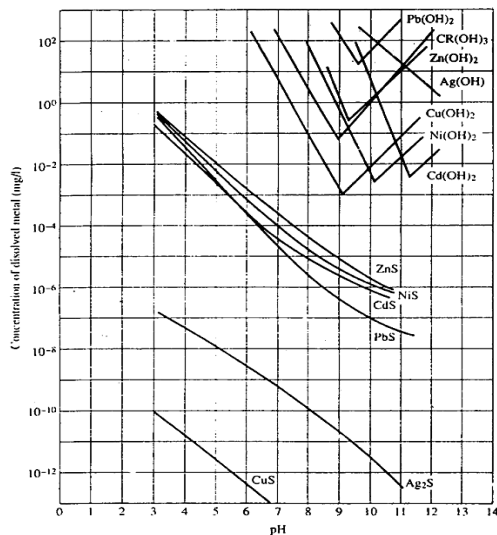
1. Kelarutan teoritis yang membentuk spesies padatan terlarut sebagai fungsi dari konstanta kesetimbangan kelarutan, pH dan konsentrasi bahan pembentuk presipitat.
2. Pemisahan padatan dari larutan yang membawanya.

Logam – logam berat umumnya dipresipitasi

sebagai hidroksidanya dengan penambahan Kapur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ atau Soda Api (NaOH) untuk menjaga minimum PH kelarutan. Namun, ada beberapa jenis logam yang bersifat amfoter sebagaimana ditunjukkan pada gambar 1. Kelarutan Chrom (Cr) dan Seng (Zn) secara teoritis minimum masing – masing pada pH 7.5 dan 10.2 dan menunjukkan suatu kenaikan signifikan dalam konsentrasi jika diatas atau dibawah nilai PH tersebut.

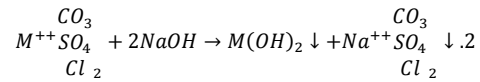
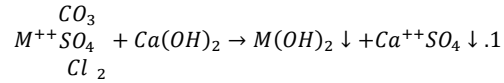
Pada beberapa keadaan faktor – faktor diatas dapat mengganggu proses presipitasi karena kelebihan ion – ion yang berbeda muatannya, yang dapat menyebabkan presipitat tidak dapat mengendap/dipisahkan dari air yang membawanya. Oleh karenanya diperlukan suatu tambahan spesies kimia yang membantu proses presipitasi. Bahan kimia ini disebut sebagai bahan kopresipitasi, yang berfungsi untuk menyerap & menggumpalkan. Logam yang bersifat kopresipitat adalah Alumunium hidroksida / $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan Feri hidroksida / $\text{Fe}(\text{OH})_3$. (Eckenfelder, W. Wesley, Jr. “Industrial Water Pollution Control 2nd ed,” McGraw – Hill International)

Logam – logam berat umumnya dipresipitasi sebagai OH^- , CO_3^{2-} , dan S^{2-} . Logam diendapkan sebagai hidroksida dengan penambahan Kapur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ atau Soda Api (NaOH) untuk menjaga minimum pH kelarutan. Namun, ada beberapa jenis logam yang bersifat amfoter sebagaimana ditunjukkan pada gambar 1. Kelarutan Chrom (Cr) dan Seng (Zn) secara teoritis minimum masing – masing pada pH 7.5 dan 10.2 dan menunjukkan suatu kenaikan signifikan dalam konsentrasi jika diatas atau dibawah nilai pH tersebut.³



Gambar 1 : Pengaruh pH pada kelarutan logam berat sebagai Hidroksida dan Sulfid

Reaksi – reaksi Presipitasi hidroksida untuk semua logam – logam kationik (M^{++}) adalah sama dengan yang ditunjukkan dengan reaksi sebagai berikut :



Pemakaian kapur lebih menguntungkan daripada pemakaian Soda Api karena garam – garam kapur bersifat mengendap dan dapat bertindak sebagai Ko-presipitat. Kerugian pemakaian kapur adalah jumlah Lumpur yang dihasilkan lebih banyak dibandingkan dengan penggunaan Soda, tetapi secara ekonomi lebih murah pemakaian kapur karena harganya lebih murah & mudah didapatkan dipasaran.

Untuk presipitasi logam berat limbah cair industri electroplating dengan menggunakan caustic soda, maka sebelumnya dilakukan penambahan NaHSO_3 40% untuk mengendapkan Cr(VI). Karena Cr(VI) sukar mengendap dengan menggunakan caustic. Logam Cr akan mengalami kenaikan proses penyisihan dengan meningkatnya volume reduktor. Logam Cu, Fe dan Mn akan mengalami penurunan proses penyisihan logam dengan semakin besarnya volume reduktor. Proses penyisihan tertinggi untuk logam Cr 98.04% dicapai pada (pH 8.2) Cu sebesar 99.94% pada (pH 8.5), Fe sebesar 99.97% (pH 7) sedangkan Mn sebesar 99.5% (pH 8.8)⁵

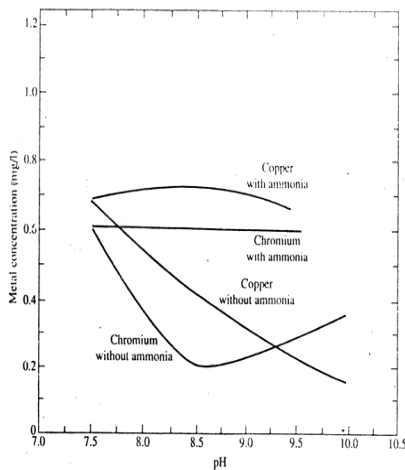
Logam berat dapat pula dipresipitasi sebagai sulfide dan karbonat, seperti dalam kasus pengolahan limbah timah (Pb). Kelarutan Sulfida dan Karbonat umumnya lebih rendah daripada bentuk Hidroksida, sehingga lebih sulit mencapai konsentrasi effluent pengolahan yang diinginkan. Beberapa bentuk reaksi Sulfida dan Karbonat.

Presipitasi Karbonat baik untuk pengendapan logam Pb dan Ni. Pengolahan logam yang mengandung logam, kadang kala diperlukan pengolahan pendahuluan untuk menghilangkan ion – ion pengganggu proses presipitasi logam. Cyanida dan Ammoniak dapat membentuk senyawa kompleks dengan logam – logam dan mengganggu proses presipitasi. Cyanida dapat dihilangkan dengan klorinasi alkali atau dengan oksidasi katalitik. Akan tetapi limbah Cyanida yang mengandung

nickel dan perak sulit untuk dihilangkan dengan metode khlorinasi alkali.

Ammoniak bisa dihilangkan dengan aerasi, khlorinasi titik retak. Kelarutan logam – logam dengan atau tanpa adanya ammoniak sebagai fungsi pH dapat dilihat pada gambar 2.

Pada presipitasi Arsen dan Besi, oksidasi mungkin memerlukan penggunaan klor atau permanganate. Untuk pengolahan limbah khrom, khrom heksavalensi (Cr^{6+}) harus direduksi terlebih dahulu menjadi khrom trivalent (Cr^{3+}) dan kemudian di presipitasi dengan kapur.²



Gambar 2 : Pengaruh pH dan Ammoniak pada kelarutan Cu dan Cr

Performansi (kinerja) Proses Penyisihan Logam

Cadmium (Cd)

Cadmium disisihkan dari air limbah dengan proses presipitasi dan dapat dilanjutkan dengan proses ion exchange. Pada beberapa kasus untuk meningkatkan proses presipitasi dapat diawali dengan proses pemekatan air limbah dengan pengupuan. Cadmium membentuk suatu Hidroksida tak larut dan sangat stabil pada pH tinggi, pada pH 8 kelarutan Cadmium sebesar $1000\mu\text{g/l}$ dan pada pH 10 – 11 kelarutan Cadmium sebesar $50\mu\text{g/l}$. Pemakaian kapur (CaO) menghasilkan pengendapan yang baik, sedangkan pemakaian NaOH memerlukan proses penyaringan. Pemakaian kopresipitat $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dapat mereduksi Cadmium sampai $8\mu\text{g/l}$ pada pH 6.5 dan $50\mu\text{g/l}$ pada PH 8.5

Cadmium tidak dapat terpresipitasi jika ada ion kompleks seperti Cyanida (CN). Oleh karenanya diperlukan pengolahan pendahuluan

untuk menghilangkan ion – ion kompleks tersebut. Pemakaian bahan kimia Hidrogen Peroksida (H_2O_2) dapat mengoksidasi CN sekaligus membentuk presipitat $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Tembaga (Cu)

Metode pengolahan standart untuk tembaga adalah presipitasi. pH optimum untuk

presipitasi Cu adalah pH 9 dan pH 10. Pengolahan yang efektif telah diobservasi terjadi pada nilai pH operasi yang lebih rendah.

Kapur dan soda digunakan secara luas untuk presipitasi Cu. Namun, dalam air limbah tembaga sulfat, penambahan kapur akan menghasilkan Kapur Sulfat yang mudah mengendap sehingga disarankan tidak menggunakan filter, karena dapat mengikat media pasir menjadi gumpalan yang keras.

Cupri Oksida memiliki kelarutan minimum antara pH 9.0 dan 10.3 dengan suatu kelarutan sebesar $10\mu\text{g/l}$. Secara prakteknya mengindikasikan bahwa secara teknis maksimum tingkat pengolahan yang layak untuk Tembaga dengan proses presipitasi adalah $20 - 70\mu\text{g/l}$ sebagai tembaga terlarut. Presipitasi dengan Sulfida pada pH 8.5 akan menghasilkan effluent dengan konsentrasi Tembaga sekitar $10 - 20\mu\text{g/l}$.

Proses presipitasi tembaga sulit mencapai konsentrasi sisa yang rendah jika air limbah mengandung senyawa pengkompleksnya seperti CN atau Ammoniak. Sehingga senyawa pengkomplek ini harus dihilangkan terlebih dahulu dengan penyerapan memakai karbon aktif sebelum proses presipitasi.

Nickel (Ni)

Presipitasi adalah standart pengolahan untuk mengontrol Nickel dalam buangan industri, walaupun dalam hal yang khusus seperti untuk recovery pada industri electroplating, telah digunakan metode reverse osmosis. Teknologi ini sangat efektif, secara prinsip hanya baik digunakan untuk buangan nickel yang bersifat alkali.

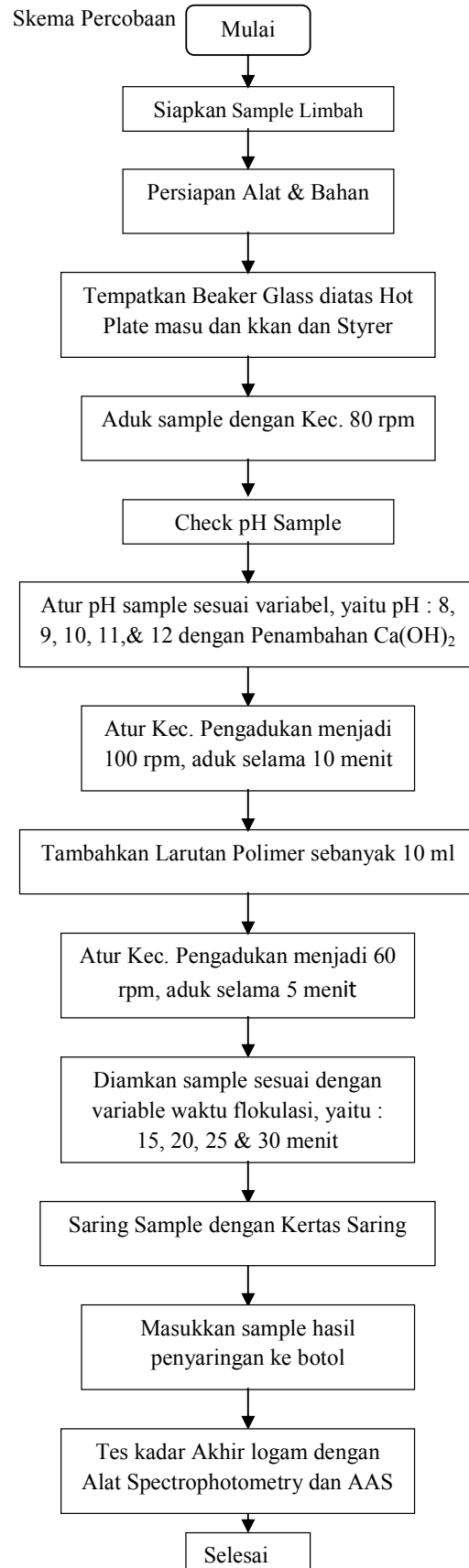
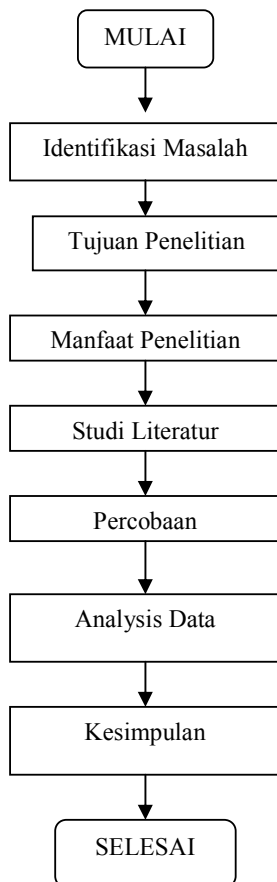
Nickel membentuk Nickel Hidroksida tak larut dengan penambahan Kapur, menghasilkan suatu kelarutan minimum $120\mu\text{g/l}$ pada pH 10 – 11. Nickel dapat juga dipresipitasi sebagai Karbonat atau Sulfat yang digabungkan dengan system recovery. Dalam prakteknya, penambahan Kapur (pH 11.5) dapat diperkirakan menghasilkan konsentrasi residu

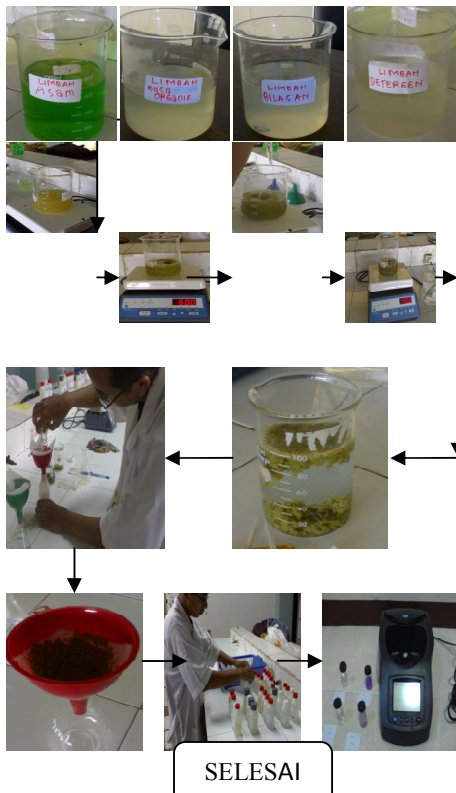
Nickel sebesar 150µg/l setelah pengendapan dan filtrasi. Recovery Nickel dapat dilakukan dengan ion exchange atau evaporasi.

3. Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan melalui beberapa tahap meliputi penyiapan sample, percobaan(eksperimen) dan analisa hasil. Penyiapan sample sebanyak 200ml dilakukan dengan mencampur keempat sumber limbah yaitu limbah dari proses refinery, limbah bombing dan glundung, proses pencucian, dan limbah pengaturan warna dan bilasan masing masing 13,37%, 1,96%, 5,72% dan 78,95%. Kemudian dilakukan eksperimen (proses presipitasi) dengan metode Jar-Tes dengan variabel pH 8,9,10,11 dan 12, waktu pengendapan 15, 20, 25 dan 30 menit serta jenis reduktor NaOH dan Ca(OH)₂. Analisa hasil dilakukan dengan AAS. Adapun skema penelitian, penyiapan sample maupun prosedur penelitian secara keseluruhan dapat dilihat pada skema-skema berikut.

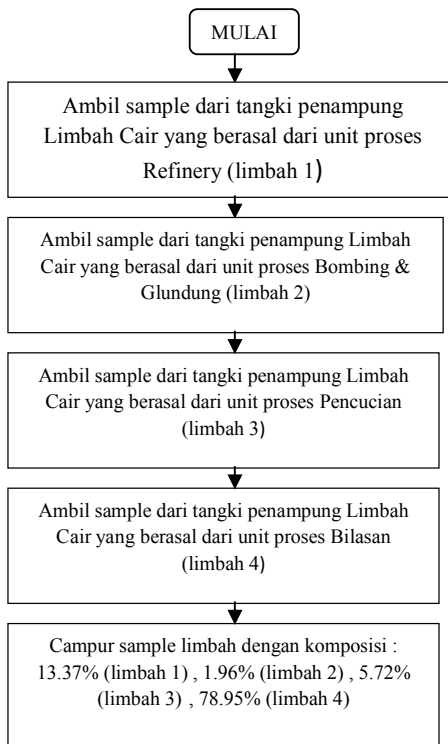
Skema Penelitian





Gambar 10. Skema percobaan

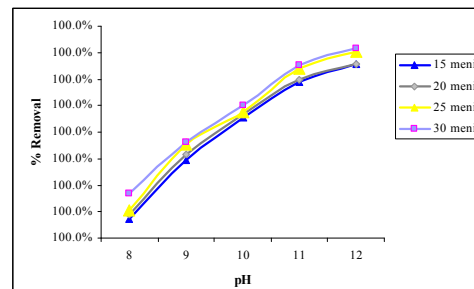
Skema Pengambilan Sample Limbah Cair PT. X



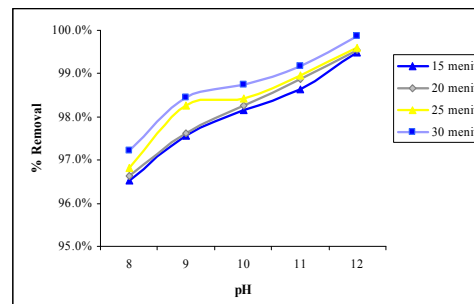
4. Hasil Pembahasan

Analisis kandungan logam berat pada sample awal maupun setelah eksperimen dilakukan dengan metode AAS, sedangkan perhitungan % removal dihitung dengan rumus sebagai berikut:

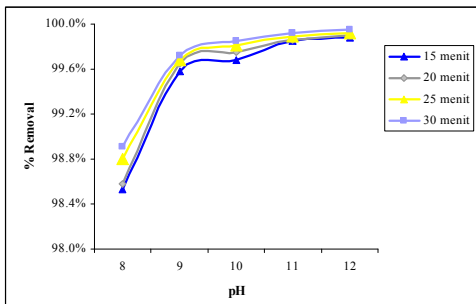
$$(\%) \text{ Removal} = \frac{\text{Kadar Awal} - \text{Kadar Akhir}}{\text{Kadar Awal}} \times 100\%$$



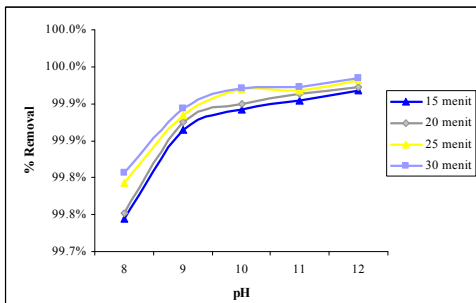
Grafik 1. pH Versus % Removal logam Cu dengan reduktor NaOH.



Grafik 2. pH Vs % Removal logam Ni dengan reduktor NaOH

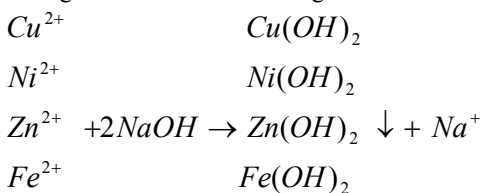


Grafik 3. p Vs % removal Logam Zn dengan reduktor NaOH.



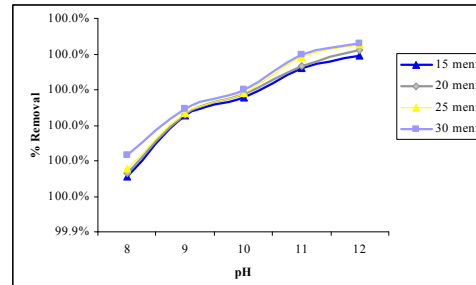
Grafik 4. pH Vs % Removal logam Fe dengan reduktor NaOH.

Grafik 1, 2, 3, dan 4 menunjukkan pengaruh pH terhadap % removal logam Cu, Ni, Zn dan Fe dengan penambahan reduktor NaOH pada waktu flokulasi sesuai dengan variable (15, 20, 25 dan 30 menit). Dari grafik – grafik diatas terlihat bahwa semakin besar pH maka % removal logam semakin besar. Sebagai contoh dari Grafik 4. terlihat bahwa dengan penambahan bahan reduktor NaOH dengan waktu flokulasi 30 menit, % removal logam Fe pada pH 8, 9, 10, 11 & 12 berturut – turut adalah 99.807%, 99.893%, 99.921%, 99.923%, dan 99.935% . Dimana % removal tertinggi adalah pada pH 12 yaitu sebesar 99.935%, hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi pH maka % removal logam semakin besar. Dalam literature menyebutkan bahwa pH sangat berpengaruh pada saat ion – ion logam terikat dengan OH⁻ yang ada pada reduktor (NaOH) dan membentuk endapan. Reaksi ikatan ion – ion logam tersebut adalah sebagai berikut :

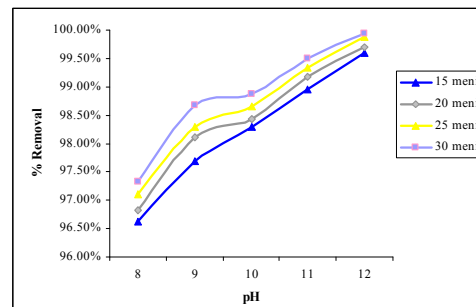


Selain itu semakin tinggi pH maka semakin besar konsentrasi ion

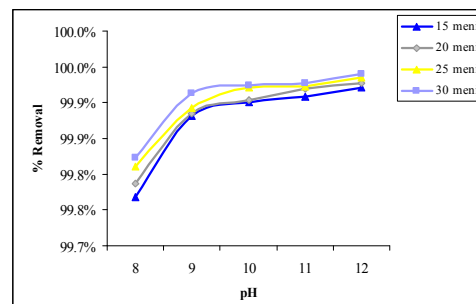
OH⁻ sehingga kelarutannya semakin besar. Hal ini ditunjukkan dengan hubungan pH dengan kelarutan sebagai berikut $\text{pH} = \log \text{OH}^-$ dimana $\text{OH}^- = s$ dan $s = K_{SP}$



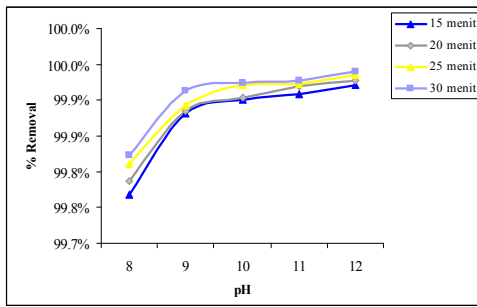
Grafik 5. pH Vs % removal logam Cu dengan reduktor Ca(OH)₂



Grafik 6. pH Vs % removal logam Ni dengan reduktor Ca(OH)₂



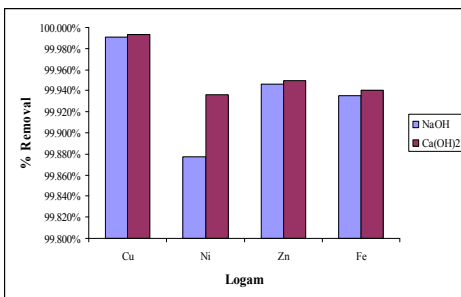
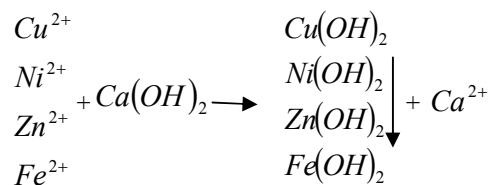
Grafik 7. pH Vs % removal logam Zn dengan reduktor Ca(OH)₂



Grafik 8. pH Vs % removal logam Fe dengan reduktor Ca(OH)_2

Dari Grafik.5, 6, 7, dan 8 menunjukkan pengaruh pH terhadap % removal logam Cu, Ni, Zn dan Fe dengan penambahan reduktor Ca(OH)_2 dengan masing – masing variable waktu flokulasi (15, 20, 25 & 30 menit). Dari grafik tersebut juga menunjukkan bahwa semakin besar pH maka % removal masing – masing logam semakin besar. Sebagai contoh : pada Grafik 8 terlihat bahwa dengan penambahan bahan reduktor Ca(OH)_2 dengan waktu flokulasi 30 menit, % removal logam Fe pada pH 8, 9, 10, 11 & 12 berturut – turut adalah 99.822 %, 99.913%, 99.924 %, 99.927%

dan 99.941% Dimana % removal tertinggi adalah pada pH 12 yaitu sebesar 99.941%, hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi pH maka % removal logam semakin besar. Dalam literature menyebutkan bahwa pH sangat berpengaruh pada saat ion – ion logam terikat dengan OH^- yang ada pada reduktor (NaOH) dan membentuk endapan. Reaksi ikatan ion – ion logam tersebut adalah sebagai berikut :



Grafik 9. % Removal logam Cu, Ni, Zn dan Fe dengan reduktor NaOH dan Ca(OH)_2 dan waktu 30 menit.

Dari grafik 9. menunjukkan bahwa % removal terbesar pada pH 12 dengan waktu flokulasi 30 menit adalah logam Cu baik dengan menggunakan reduktor NaOH maupun Ca(OH)_2 . Dimana besarnya % removal hampir mendekati 100% yaitu 99.993% dengan menggunakan bahan reduktor Ca(OH)_2 dan 99.990% dengan menggunakan reduktor NaOH . Terlihat bahwa logam Cu sudah terlarut sempurna pada pH 12, hal ini terjadi karena Cupri Oksida memiliki kelarutan minimum antara pH 9.0 dengan suatu kelarutan sebesar $10 \mu\text{g/l}^4$ sehingga untuk mendapatkan % removal logam Cu yang besar diperlukan pH yang lebih besar daripada pH kelarutan minimumnya.

Sedangkan % removal terkecil terjadi pada logam Ni yaitu 99.877% dengan reduktor NaOH dan 99.936% dengan reduktor Ca(OH)_2 . Dimana logam Nickel membentuk Nickel Hidroksida tak larut dengan penambahan Kapur, menghasilkan suatu kelarutan minimum $120 \mu\text{g/l}$ pada pH 10 – 11. Dari grafik 17, terlihat bahwa % removal logam Ni pada pH 12 cukup besar tetapi belum mencapai 99.99% hal ini terjadi karena logam Ni yang terlarut mulai terjadi pada pH 11 sehingga pada pH 12 logam Ni yang terlarut tidak begitu besar.

Begitu pula untuk logam Zn, dari grafik 17 terlihat bahwa % removalnya belum mencapai 99.99% yaitu hanya sebesar 99.949% dengan menggunakan reduktor Ca(OH)_2 dan 99.946% dengan reduktor NaOH . Hal ini terjadi karena logam Zn mempunyai kelarutan minimum pada pH 10.5, dimana logam Zn mulai terlarut pada pH 10.5 sehingga pada pH 12 logam Zn yang terlarut masih sedikit.

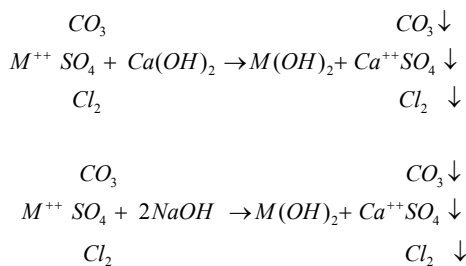
Untuk logam Fe, dari grafik 17 terlihat bahwa % removalnya belum mencapai 99.99% yaitu hanya sebesar 99.941% dengan menggunakan reduktor Ca(OH)_2 sedangkan dengan reduktor NaOH diperoleh 99.935%. Hal ini terjadi karena logam Fe mempunyai kelarutan minimum pada pH 10, dimana logam Fe mulai terlarut pada pH 10 sehingga pada pH 12 logam Fe yang terlarut masih sedikit.

Dari uraian diatas menunjukkan bahwa besarnya % removal masing – masing logam berbeda – beda, hal ini terjadi karena kelarutan masing – masing logam berbeda – beda. Seperti diketahui bahwa kelarutan logam sangat dipengaruhi oleh pH, konsentrasi bahan reduktor dan bahan pembentuk presipitat (koagulan) sehingga perlakuan pH untuk masing – masing logam tidak sama. Seperti contoh logam Cu dapat terlarut optimum pada pH 12

sedangkan logam Ni masih belum terlarut optimum pada pH tersebut.

Dari grafik 9 juga terlihat bahwa penambahan bahan reduktor kapur ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) lebih bagus dibanding dengan menggunakan caustic soda (NaOH) dalam meremoval logam, hal itu disebabkan kapur mengendapkan logam lebih cepat dan dapat bertindak sebagai Ko-presipitat.⁴

Reaksi – reaksi Presipitasi hidroksida untuk semua logam – logam kationik (M^{++}) adalah sama dengan yang ditunjukkan dengan reaksi sebagai berikut :



Perbedaan penambahan bahan reduktor NaOH dengan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dari segi efisiensi biaya maupun operasionalnya ditunjukkan dengan table dibawah :

Tabel 4.1 Perbandingan koagulan NaOH dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$:³

Parameter	NaOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Biaya operasional	Mahal	Murah
Lumpur yang dihasilkan	Sedikit	Banyak
Kecepatan pengendapan	Lambat	Cepat

Dari table diatas terlihat bahwa kerugian menggunakan kapur adalah jumlah lumpur yang dihasilkan lebih banyak dibandingkan dengan penggunaan NaOH, tetapi Lumpur yang dihasilkan sebagai limbah padat dapat diolah lagi menjadi Paving. Secara

ekonomi harga kapur lebih murah dibandingkan dengan NaOH

Dari penelitian yang telah dilakukan oleh Praswasti PDK Wulan dalam penurunan logam berat Cu dan Fe dengan variable pH 4, 6 dan 8 tidak begitu berpengaruh terhadap penurunan kadar logam karena pH minimal dari kedua logam tersebut adalah pada pH 10 untuk logam Cu dan 12 untuk logam Fe. Sedangkan penelitian ini variable pH yang diambil adalah pada pH 8, 9, 10, 11 dan 12 untuk menentukan pH optimum dari masing – masing logam. Dari hasil penelitian ini didapatkan bahwa pH optimum untuk logam Cu dan Fe ada diatas pH 10.

5. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. % Removal terbesar pada pH dan waktu flokulasi optimum dengan penambahan bahan reduktor NaOH adalah logam Cu dengan % removal sebesar 99.993%. Sedangkan % removal terbesar pada pH dan waktu flokulasi optimum dengan penambahan bahan reduktor $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adalah logam Cu dengan % removal sebesar 99.994%
2. Penambahan bahan reduktor $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lebih baik dibandingkan NaOH karena menghasilkan % removal logam Cu, Ni, Zn dan Fe lebih besar dan dari segi efisiensi biaya maupun pengolahannya.

6. Daftar Pustaka

1. Afiatun, Evi, Wahyui, Sri, Rachmawaty, Agustini, (2004), “Perolehan Kembali Cu dari Limbah Elektroplating dengan Menggunakan Reaktor Unggun Terfluidisasi”, Infomatek, Volume 6 No.1, 27 - 36.
2. Day, R.A., Jr., and A.L. Underwood, (991), “Analisa Kimia Kuantitatif Edisi ke-4”, Penerbit Erlangga, Jakarta.
3. Eckenfelder, W.Wesley, Jr., (1989), “Industrial Water Pollution Control 2nd ed.”, McGraw-Hill International, Singapore.
4. N. HAAS, Charles, J.Vamos, Richard, “Hazardous and Industrial Waste Treatment”, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632
5. Roekmijati W. Soemantojo, Praswasti PDK. Wulan, dan Yulianti (2001) “Presipitasi Bertahap Logam Berat Limbah Cair Industri Pelapisan Logam Menggunakan Larutan Kaustik Soda”, Jurusan Teknik

- Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik
Universitas Indonesia
6. Soeprijanto, Aryanto, Bambang, Fabella, Ryan, (2007), "*Biosorpsi Ion Logam Berat Cu(II) dalam Larutan Menggunakan Biomassa Phanerochaete Chrysosporium*", Jurnal Ilmiah Sains dan Teknologi, Vol.6 No.1, 61-67
 7. W. Patterson, James, "*Industrial Wasterwater Treatment Technology*", second Edition, McGraw-Hill International, Singapore
 8. _____, *Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor: KEP-51/MENLH/10/1995*. <http://www.bapedal.go.id./kepmen> .

UJI TOKSISITAS LIMBAH CAIR INDUSTRI BEARING PT. X TERHADAP *Daphnia magna* (STUDI KASUS: PT. X)

Katharina Oginawati¹⁾ and Yulia Magdalena²⁾

Program Study Teknik Lingkungan
Fakultas Teknik Sipil dan Lingkungan ITB
Jl. Ganesha No. 10 Bandung 40132
ogi@elga.net.id¹⁾, julie_itb@yahoo.com²⁾

*Peningkatan populasi manusia yang diiringi dengan perkembangan IPTEK akan memacu berkembangnya industrialisasi secara pesat. Perkembangan sektor industri tersebut apabila tidak diiringi dengan monitoring dan kontrol lingkungan akan memperburuk kondisi lingkungan dan akan meningkatkan kerusakan pada komponen-komponen lingkungan. Monitoring lingkungan perairan yang perlu dilakukan tidak hanya dari segi fisika dan kimia saja, melainkan dari segi biologi juga. PT. X adalah salah satu industri yang sudah mengupayakan pencegahan pencemaran lingkungan melalui suatu Instalasi Pengolahan Limbah (IPAL), namun belum diketahui berapa besar tingkat bahaya dari efluen IPAL PT. X akan masuk ke badan air penerima.. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui tingkat toksisitas limbah cair PT. X dengan menggunakan organisme uji *Daphnia magna*. Melalui uji toksisitas selama 96 jam dan analisa menggunakan metode Probit dapat diketahui bahwa influen limbah cair PT. X masuk dalam kriteria daya racun rendah dengan LC50 96 jam sebesar 0.838% untuk pengambilan sampel pertama dan 0.4415% untuk pengambilan sampel kedua, sedangkan efluen WWTP PT. X diketahui bersifat tidak toksik terhadap *Daphnia magna* dengan nilai LC50 182.1735% untuk pengambilan sampel pertama dan 33.373% untuk pengambilan sampel kedua. Hasil yang didapatkan bervariasi, namun dapat dikatakan bahwa tingkat toksisitas limbah pada pengambilan sampel kedua lebih toksik dibandingkan tingkat toksisitas limbah pada pengambilan sampel pertama. Nilai BOD influen pada pengambilan sampel pertama dan kedua yaitu sebesar 3825.95 mg/L dan 4403.72 mg/L sedangkan nilai COD sebesar 13248 mg/L dan 16560 mg/L. Untuk effluen, nilai BOD pada pengambilan sampel pertama dan kedua yaitu sebesar 10 mg/L dan 19.90 mg/L dengan nilai COD sebesar 22.08 mg/L dan 60 mg/L. Penurunan tingkat toksisitas dan nilai parameter BOD serta COD limbah cair PT. X menunjukkan bahwa kinerja WWTP PT. X telah berjalan efektif.*

Kata kunci: limbah cair, uji toksisitas, *Daphnia magna*

PENDAHULUAN

Selaras dengan kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi serta bertambahnya jumlah penduduk yang cepat sangat berpengaruh terhadap kebutuhan manusia yang tidak hanya mencakup kebutuhan dasar saja. Hal ini akan memacu berkembangnya industrialisasi secara pesat. Perkembangan industri tersebut akan memunculkan kecenderungan semakin meningkatnya tempat/kegiatan yang menghasilkan limbah berupa bahan berbahaya dan beracun bagi kehidupan manusia maupun makhluk hidup lainnya. Bila kondisi tersebut tidak terkendali akan menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan hidup manusia.

Beberapa negara telah mengembangkan uji kelayakan suatu efluen limbah industri dengan tidak hanya berpatokan pada parameter fisika dan kimia saja, tetapi juga pada tingkat toksisitasnya. Untuk itu, sebelum dibuang ke badan air, efluen limbah industri harus diuji untuk mengetahui tingkat dan efek toksisitasnya terhadap organisme air (Kremens, 2000).

Penelitian mengenai *Whole Effluent Toxicity* (WET) yang dilakukan oleh Lestari (2005) memperlihatkan bahwa efluen IPAL Cisirung masih bersifat toksik terhadap *Daphnia sp.* Berdasarkan penelitian tersebut dilakukan penelitian lebih lanjut terhadap influen dan efluen IPAL salah satu industri *bearing* untuk diketahui tingkat toksisitasnya terhadap organisme air.

Industri *bearing* merupakan salah satu industri yang memproduksi komponen - komponen yang dibutuhkan oleh industri otomotif serta industri lainnya. Tingginya permintaan di sektor otomotif dewasa ini memicu naiknya produksi *bearing* yang secara tidak langsung

menyebabkan kenaikan kuantitas dan kualitas limbah pada industri tersebut, baik limbah padat maupun limbah cair. Polusi yang ditimbulkan oleh limbah cair industri *bearing* merupakan salah satu permasalahan utama yang dihadapi oleh industri tersebut, karena walaupun limbah tersebut dibuang dalam volume yang kecil, limbah cair industri *bearing* memiliki tingkat pencemaran yang tinggi.

PT.X merupakan salah satu industri *bearing* yang berlokasi di Jakarta. Sebagai salah satu perusahaan produsen *bearing*, PT. X telah mengupayakan pengolahan limbah cairnya melalui sebuah Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) untuk menghindari terjadinya pencemaran lingkungan. Namun, selama ini PT. X hanya melakukan pemantauan terhadap faktor fisika dan kimia saja yang mengacu pada SK. Gub. DKI No: 582/1995. Sejauh ini belum diketahui tingkat toksisitas influen dan efluen akhir yang dihasilkan oleh IPAL PT. X. Oleh sebab itu penelitian tentang *Whole Effluent Toxicity* ini menjadi penting untuk dilakukan.

Maksud penelitian ini adalah untuk mengetahui tingkat toksisitas influen dan efluen akhir IPAL industri *bearing* PT.X dengan metode hayati terhadap organisme uji *Daphnia magna*.

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Menentukan toksisitas influen efluen akhir IPAL industri *bearing* PT.X,
2. Mengevaluasi kinerja IPAL eksisting industri *bearing* PT. X berdasarkan tingkat toksisitas limbah.

METODOLOGI

Penelitian dilakukan dengan melakukan *Whole Effluent Toxicity Test* terhadap influen, efluen per unit IPAL, dan efluen akhir IPAL industri *bearing* PT. X yang berlokasi di Jakarta. Untuk menentukan

tingkat toksisitas (LC50-96 jam) masing-masing. Pada penelitian ini dilakukan pula pengukuran beberapa parameter penting baik terhadap influen, efluen per unit IPAL maupun efluen akhir IPAL yaitu pengukuran konsentrasi COD, BOD, dan TSS untuk mengetahui kinerja proses IPAL eksisting PT. X.

Whole Effluent Toxicity Test dilaksanakan di Laboratorium Higiene Industri dan Toksikologi-ITB. Pengukuran parameter lain seperti COD, BOD dan TSS dilakukan di Laboratorium Air-ITB.

Pengambilan sampel limbah cair baik influen, efluen per unit IPAL maupun efluen akhir IPAL PT. X dilakukan secara komposit selama 8 jam kerja. Pengambilan sampel secara komposit merupakan kombinasi dari beberapa sampel yang diambil pada titik pengambilan yang sama pada waktu yang berbeda-beda. Pengambilan sampel dengan tipe ini sangat berguna dalam peninjauan konsentrasi rata-rata yang digunakan dalam perhitungan berbagai variabel seperti *loading* dan efisiensi dari instalasi pengolahan air limbah (APHA, 1995).

Pengambilan sampel komposit ini dipilih karena dapat menghasilkan data dan hasil pengujian yang representatif dengan kondisi eksistingnya. Setelah pengambilan sampel komposit pada jam terakhir dilakukan pencampuran sampel dalam suatu kontainer untuk didapatkan sampel yang homogen. Selanjutnya, dilakukan pengambilan sampel yang telah homogen tersebut secara manual menggunakan jerigen plastik dengan volume akhir sebanyak 5 liter untuk sampel pengujian toksisitas, BOD dan TSS, 2 liter untuk sampel pengujian kadar logam berat dan 500 ml untuk sampel pengujian COD. Jerigen diisi

efluen dengan penuh untuk memperkecil hilangnya toksisitas yang berhubungan dengan volatilisasi bahan dalam efluen (USEPA, 2002).

Organisme uji yang digunakan pada penelitian ini adalah *Daphnia magna* yang didapat dari Pusat Sumber Daya Air Bandung. *Daphnia magna* merupakan organisme yang sangat tepat untuk dijadikan sebagai organisme uji hayati (*bioassay*) karena organisme ini sangat sensitif terhadap berbagai macam polutan dan mudah dikultur dalam aquarium. *Daphnia magna* tumbuh dewasa hanya dalam jangka waktu beberapa hari sehingga tidak dibutuhkan waktu yang lama untuk mempersiapkan kultur organisme uji (*Environmental Inquiry*, 2006). Sensitifitas *Daphnia magna* terhadap perubahan faktor lingkungan (termasuk bahan pencemar) lebih besar dibandingkan dengan ikan. Oleh karena itulah *Daphnia magna* lebih banyak digunakan untuk mendeteksi racun pada tingkat rendah (Mason, 1991).

Sebelum digunakan dalam uji toksisitas, *Daphnia magna* harus melalui proses aklimatisasi terlebih dahulu di laboratorium agar *Daphnia magna* tersebut dapat beradaptasi dengan lingkungan laboratorium. Selama proses aklimatisasi dilakukan pemberian pakan secukupnya berupa suspensi ragi (*yeast*) setiap 3 hari sekali dan diatur kerapatan populasinya. Kondisi lingkungan dalam bejana aklimatisasi perlu dijaga untuk memberikan kondisi optimum terhadap kehidupan *Daphnia magna*. Pertumbuhan dan akimatisasi *Daphnia magna* dilakukan sekitar satu bulan dengan menggunakan aquarium berukuran 30x30x30 cm dan *breaker glass* yang berisi air mineral sebagai media kulturnya seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1 Aklimatisasi *Daphnia magna*

Whole Effluent Toxicity Test dilakukan melalui 2 tahap yaitu uji pendahuluan (*Range Finding Test*) dan uji definitif. Kedua tahap uji ini dilakukan dengan melakukan pemaparan organisme uji terhadap 5 konsentrasi sampel serta menggunakan 1 konsentrasi sebagai kontrol. Peralatan yang digunakan adalah gelas kaca yang berisi sampel dengan konsentrasi tertentu dan air pengencer hingga mencapai volume 40 mL.

Air pengencer yang digunakan adalah air mineral yang sama yang digunakan sebelumnya sebagai media kultur pada aklimatisasi organisme uji. Lamanya pengujian berlangsung yaitu 96 jam dengan pengamatan setiap 24 jam. Adapun pengujian dilakukan dengan metode *static non-renewal*. Populasi organisme uji dalam setiap konsentrasi berjumlah 10 ekor. Pengujian toksisitas dilakukan dengan dua kali pengulangan (duplo).



Gambar 2 Pengujian Toksisitas

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemeriksaan karakteristik influen dan efluen akhir Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) PT. X ditujukan untuk mendukung hasil uji toksisitas limbah cair

PT. X. Pemeriksaan karakteristik influen dan efluen akhir IPAL yang dilakukan meliputi pemeriksaan BOD (*Biological Oxygen Demand*), COD (*Chemical*

Oxygen Demand), dan *Total Suspended Solid* (TSS) Hasil pemeriksaan terhadap influen dan efluen akhir IPAL PT. X pada pengambilan sampel pertama (PS I) beserta dengan kadar maksimum yang diijinkan berdasarkan Baku Mutu Limbah Cair pada SK. Gub. DKI No. 582/1995 dapat dilihat pada **Tabel 1**, sedangkan untuk pengambilan sampel kedua (PS II) dapat dilihat pada **Tabel 2**.

Tabel 1 Kualitas Efluen dan Influen IPAL PT X (PS 1)

No	Parameter	Influen	Efluen	Baku Mutu
1	BOD (ppm)	3.825,95	10,10	75
2	COD (ppm)	13.248	18,4	100
3	TSS (ppm)	1.153,33	2,59	5,9

Tabel 2 Kualitas Efluen dan Influen IPAL PT X (PS 2)

No	Parameter	Influen	Efluen	Baku Mutu
1	BOD (ppm)	4.403,72	19,90	75
2	COD (ppm)	16.560	60	100
3	TSS (ppm)	1.253,33	3,96	5,9

Dari table 1 dan 2 menunjukkan bahwa kualitas air limbah yang dikeluarkan oleh PT X sudah memenuhi baku mutu. Baku Mutu Limbah Cair pada SK. Gub. DKI No. 582/1995

Untuk mengetahui gambaran mengenai kinerja IPAL PT. X, dilakukan pemeriksaan terhadap parameter-

parameter tertentu yaitu BOD, dan COD, pada akhir setiap unit pengolahan yang ada dalam sistem IPAL PT. X. Hasil pemeriksaan untuk PS I dapat dilihat pada Tabel 3 dan untuk PS II dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 3 Parameter Kinerja IPAL ditinjau dari Parameter BOD dan COD (PS1)

No	Unit	BOD (mg/L)	COD (mg/L)
1	Influen	3825,95	13248
2	Efluen Bak Ekualisasi	1092,82	10304
3	Efluen Bak Proses	1005,20	8832
4	Efluen Membran	907,60	5888
5	Efluen Bak Anaerobik	485,72	1104
6	Efluen akhir IPAL	10,10	18,4

Tabel 4 Parameter Kinerja IPAL ditinjau dari Parameter BOD dan COD (PS 2)

No	Unit	BOD (mg/L)	COD (mg/L)
1	Influen	4403,72	16560
2	Efluen Bak Ekualisasi	1268,52	12880
3	Efluen Bak Proses	1082,40	9200
4	Efluen Membran	963,74	7360
5	Efluen Bak Anaerobik	541,15	1840
6	Efluen akhir IPAL	19,90	60

Berdasarkan hasil pemeriksaan parameter BOD, COD terlihat adanya penurunan yang cukup signifikan dimulai dari influen hingga efluen akhir IPAL

Pengujian toksisitas tahap kedua yaitu uji definitif dilakukan dengan menggunakan interval konsentrasi baru

yang telah didapat pada *Range Finding Test*. Pada pengujian ini digunakan 5 seri konsentrasi dengan sebuah control untuk masing-masing bahan uji. Berdasarkan hasil perhitungan dengan metode *Probit Program Version 1.5*, didapatkan nilai LC50 untuk masing-masing unit IPAL PT. X seperti terlihat pada **Tabel 5**.

Tabel 5 Uji Definitif Limbah pada masing-masing unit IPAL

No	Unit	Rata-rata nilai LC _{50-96 jam}	
		PS I (%)	PS II (%)
1	Influen	0,838	0,4415
2	Efluen Bak Ekualisasi	5,948	0,5045
3	Efluen Bak Proses	2,330	1,718
4	Efluen Membran	10,912	8,542
5	Efluen Bak Anaerobik	6,175	13,075

Semakin kecil konsentrasi limbah cair dimana terjadi kematian *Daphnia magna* dalam pengujian selama 96 jam (LC_{50-96 jam}) dapat dikatakan limbah tersebut semakin toksik dimana dengan konsentrasi limbah yang kecil tersebut sudah dapat mematikan *Daphnia magna* sebanyak 50%. Jika hasil pengujian untuk PS dibandingkan dengan PS II secara umum dapat terlihat bahwa LC₅₀ limbah cair pada PS II lebih rendah dari limbah cair pada PS I. Hal ini dapat berarti bahwa limbah cair pada PS II lebih toksik dibandingkan PS I. Perbedaan nilai

toksisitas antara kedua pengujian ini dapat disebabkan oleh perbedaan kualitas limbah yang diolah, dan perbedaan jumlah limbah yang diolah akibat perbedaan jumlah produksi pada hari pengambilan sampel yang berbeda.

Hingga saat ini, belum terdapat peraturan pemerintah yang mengatur tentang baku mutu limbah cair dari aspek toksisitas. Namun, berdasarkan USEPA, kriteria toksisitas dapat dibagi menjadi 6 tingkat seperti terlihat pada **Tabel 6**.

Tabel 6. Kriteria toksisitas

No.	Kriteria Toksisitas	Nilai (ppm)
1	Sangat toksik	< 1
2	Toksik	1-100
3	Daya Racun Sedang	100-1000
4	Daya Racun Rendah	1000-10000
5	Hampir Tidak Toksik	10000-100000
6	Tidak Toksik	> 100000

Berdasarkan klasifikasi kriteria toksisitas tersebut, dapat dirumuskan kriteria toksisitas limbah cair industri

bearing PT. X seperti terlihat pada **Tabel 7.**

Tabel 7. Kriteria toksisitas limbah cair PT. X berdasarkan nilai toksisitas

No	Unit	Nilai toksisitas (PS I)	Kriteria Toksisitas	Nilai toksisitas (PS II)	Kriteria Toksisitas
1	Influen	8380 ppm	Daya Racun Rendah	4415 ppm	Daya Racun Rendah
2	Efluen Bak Ekualisasi	59480 ppm	Hampir Tidak Toksik	5045 ppm	Daya Racun Rendah
3	Efluen Bak Proses	23300 ppm	Hampir Tidak Toksik	17180 ppm	Hampir Tidak Toksik
4	Efluen Membran	109120 ppm	Tidak Toksik	85420 ppm	Hampir Tidak Toksik
5	Efluen Bak Anaerobik	61750 ppm	Hampir Tidak Toksik	130750 ppm	Tidak Toksik
6	Efluen akhir IPAL	1821735 ppm	Tidak Toksik	333730 ppm	Tidak Toksik

Berdasarkan hasil uji toksisitas yang dilakukan, didapatkan bahwa pada dua kali pengambilan sampel, efluen limbah industri *bearing* PT. X memiliki nilai toksisitas > 100000 ppm dimana hal tersebut dapat diartikan bahwa efluen limbah yang diujikan tidak toksik walaupun masih dapat menyebabkan mortalitas bagi sebagian organisme uji *Daphnia magna*.

KESIMPULAN

Setelah dilakukan pengumpulan data dan informasi serta pembahasan hasil

penelitian, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

- Berdasarkan hasil analisa fisika dan kimia limbah cair, didapatkan bahwa efluen IPAL PT. X sudah memenuhi baku mutu sesuai SK. Gub. DKI No. 582/1995
- Berdasarkan hasil uji WET, diketahui bahwa influen IPAL PT. X bersifat daya racun rendah dan setelah pengolahan menjadi efluen akhir yang tidak toksik terhadap *Daphnia magna* dengan nilai LC50 182, 1735% untuk PS I dan 33,373% untuk PS II.
- Dengan membandingkan nilai CMC terhadap batas kelayakan, dapat diketahui bahwa nilai CMC untuk PS I

masih lebih rendah daripada nilai batas kelayakan. Hal tersebut dapat diartikan bahwa walaupun secara biologis efluen akhir IPAL PT. X (PS I) masih layak untuk dibuang ke badan air penerima, namun masih terdapat kondisi di mana efluen akhir IPAL PT. X didapatkan belum layak dibuang ke badan air penerima karena nilai CMC efluen ini lebih tinggi daripada batas kelayakan yang ada.

DAFTAR PUSTAKA

1. APHA (American Public Health Association). (1995), *Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition*, APHA, Washington, DC.
2. Ginting, Perdana. (2007), *Sistem Pengelolaan Lingkungan dan Limbah Industri*. Yrama Widya. Bandung.
3. Effendi, Hefni. (2006), *Telaah kualitas air bagi pengelolaan sumber daya dan lingkungan perairan*. Kanisius. Yogyakarta.
4. Kremens, Robert. (2000), *A semi-automated counting method for improved accuracy in invertebrate whole effluent toxicity testing*. Department of Environmental Medicine. School of Medicine and Dentistry. University of Rochester. New York.
6. Lu, Frank C. (1985), *basic Toxicology: fundamentals, target organs, and risk assessment*. Hemisphere Publishing co. New York.
7. Mahida, U.N. (1986), *Pencemaran air dan pemanfaatan limbah industri*, C.V. Rajawali, Jakarta.
8. Metcalf & Eddy, Inc. (2004), *Wastewater Engineering Treatment : Treatment, Disposal, and Reuse*, McGraw-Hill, Inc., New York.
9. Nemerow, N.L. (1971), *Liquid waste of industry. Theories, practices, and treatment*, Addison-Wesley Publishing Company, Ontario.
10. Roosmini, D. (2003), Penelitian toksikologi, dalam *Toksikologi Lingkungan*, Bab 8, Soemirat, J., Editor, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
11. The Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). (2004), *Whole Effluent Toxicity Testing*. Pentacola. <http://www.setac.org> diakses pada tanggal 25 September 2007.
12. Soemirat, J. (2003), *Toksikologi lingkungan*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
13. USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2002), *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organism, Fifth edition*, EPA-821-R-02-012, Office of Water (4303T), Washington, DC.

PENGOLAHAN LIMBAH CAIR INDUSTRI BATIK CAP KHAS PALEMBANG DENGAN PROSES FILTRASI DAN ADSORPSI

Tuty Emilia Agustina
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Unsri
Jl Raya Prabumulih Km 32 Inderalaya 30662

Herni Badewasta
Dinas Perindustrian dan Perdagangan Provinsi Sumatera Selatan
Jl Kapten A. Rivai Palembang 30137

Abstrak

Industri tekstil banyak menghasilkan limbah cair yang umumnya didominasi oleh pencemaran yang diakibatkan oleh penggunaan bahan pewarna di dalam proses produksinya. Limbah ini dikategorikan sebagai limbah B3 (bahan berbahaya dan beracun) karena kandungan bahan yang berbahaya seperti logam berat yang berasal dari zat warna sintesis yang dipakai. Sampel yang digunakan dalam studi ini diambil dari limbah cair industri batik cap khas Palembang. Dari hasil analisa sampel didapatkan kadar pH, COD (Chemical Oxygen Demand), dan TSS (Total Suspended Solid) yang melebihi standar baku mutu limbah cair industri tekstil, sehingga limbah cair ini harus diolah dengan baik. Dalam penelitian ini limbah cair diolah dengan cara proses filtrasi dan adsorpsi. Dari hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa dalam proses filtrasi, semakin tinggi lapisan pasir yang digunakan maka akan semakin banyak TSS yang terserap. Proses ini juga memberikan penurunan nilai COD yang signifikan. Adapun pengaruh perbedaan tinggi lapisan pasir terhadap penurunan COD cukup kecil. Dalam proses adsorpsi, semakin besar ketinggian zeolit dan semakin lama waktu kontak maka TSS dan COD yang diserap akan semakin banyak. Dari analisa hasil didapatkan bahwa sampel limbah cair yang diolah telah memenuhi standar baku mutu lingkungan yang disyaratkan bagi limbah cair industri tekstil.

Kata Kunci : limbah cair industri tekstil, proses filtrasi, proses adsorpsi

Abstract

Textile industries generate a large volume of wastewater which is generally dominated by the using of dye stuff in the production processes. The wastewater is categorized as B3 waste (Bahan Berbahaya dan Beracun) because of the dangerous material content such as a heavy metal come from the synthetic dye used. The sample applied in this study was taken from the Palembang specific stamp batik industrial wastewater. From the sample analyses, it was found that pH, COD (Chemical Oxygen Demand), and TSS (Total Suspended Solid) value was exceed the quality standard of industrial wastewater, thus the wastewater have to treat well. In this research, the wastewater is treated by the filtration and adsorption processes. As the results, it can be concluded that in the filtration process, the TSS adsorbed increase with the increasing of sand bed. This process also gives a significant COD removal. But the effect of the different height of sand bed on the COD removal is quite small. In the adsorption process, the TSS adsorbed and the COD removal increase with the increasing of zeolit height and contact time. It was found that the treated wastewater was met the environmental quality standard requirement need for the industrial wastewater.

Keyword : textile industrial wastewater, filtration process, adsorption process

1. Pendahuluan

Industri tekstil adalah industri yang memproduksi atau mengolah bahan mentah, bahan baku dan atau bahan setengah jadi menjadi produk tekstil yang bernilai tinggi. Industri tekstil di Indonesia menghasilkan berbagai macam produk, baik untuk pasar dalam negeri maupun ekspor. Proses pembuatannya dilakukan secara konvensional maupun secara modern. Industri tekstil konvensional banyak membutuhkan tenaga kerja, sehingga berdampak positif, sebagai upaya meminimalisasi angka pengangguran di Indonesia, dengan adanya lapangan pekerjaan di bidang tekstil. Di Indonesia, industri tekstil merupakan salah satu penghasil devisa bagi negara. Industri tekstil Indonesia, yang memproduksi bahan tekstil dan industri pakaian jadi, merupakan penyumbang devisa nomor satu di sektor non migas dan nomor tiga setelah minyak bumi dan gas alam.

Kegiatan industri selain menghasilkan produk yang berguna, juga menghasilkan limbah sebagai produk sampingnya. Demikian pula halnya dengan industri kecil batik cap khas Palembang yang banyak menghasilkan limbah cair yang berasal dari proses pencelupan dan pencucian. Limbah ini didominasi oleh pencemaran karena penggunaan zat warna sintetis dalam proses produksinya. Limbah ini dikategorikan sebagai limbah B3 (bahan berbahaya dan beracun). Meningkatnya kekeruhan air karena adanya polusi zat warna akan menghalangi masuknya cahaya matahari ke dasar perairan dan mengganggu keseimbangan proses fotosintesis, ditambah lagi adanya efek mutagenik dan karsinogen dari zat warna tersebut, membuatnya menjadi masalah yang serius. Selain itu air limbah pabrik tekstil di Indonesia rata-rata mengandung 750 mg/l padatan tersuspensi dan 500 mg/l BOD. Perbandingan COD : BOD adalah dalam kisaran 1,5 : 1 sampai 3 : 1 (<http://one.indoskripsi.com>). Nilai ini jauh melebihi standar baku mutu lingkungan. Oleh karena itu limbah ini harus diolah dengan baik.

Pengolahan limbah cair industri tekstil dapat dilakukan secara kimia, fisika, biologi ataupun gabungan dari ketiganya. Pengolahan secara kimia dilakukan dengan koagulasi, flokulasi, dan netralisasi. Pengolahan limbah cair secara fisika dapat dilakukan dengan cara adsorpsi, filtrasi, dan sedimentasi. Pengolahan limbah cair secara biologi adalah pemanfaatan aktivitas mikroorganisme menguraikan bahan-bahan organik yang terkandung dalam limbah. Dari ketiga cara pengolahan ini, masing-masing mempunyai kelebihan dan kekurangan. Pengolahan limbah cair secara kimia akan menghasilkan lumpur dalam jumlah yang besar, sehingga menimbulkan masalah baru untuk

penanganan lumpurnya. Penggunaan karbon aktif dalam pengolahan limbah yang mengandung zat warna menghasilkan persen penurunan zat warna yang tinggi (Sari et al., 2006; Soedarsono dan Syahputra, 2007; Sari et. Al, 2007) , tetapi harga karbon aktif relatif mahal dan juga akan menambah ongkos peralatan untuk regenerasi karbon aktif tersebut. Proses pengolahan limbah cair secara biologi adalah salah satu alternatif pengolahan yang sederhana dan ekonomis, karena tidak diperlukan bahan kimia sehingga biaya operasinya relatif lebih rendah. Namun sampai sekarang ini pengolahan dengan lumpur aktif tidak efisien untuk menghilangkan warna dari industri tekstil (Meyer, 1981). Selain itu proses biologi memakan waktu yang cukup lama.

Saat ini terdapat Unit Pengolahan Limbah (UPL) yang menggunakan teknik peresapan alami untuk mengatasi air limbah yang berasal dari industri tekstil yang dibangun oleh Pemerintah Kota Pekalongan dengan dana 1,7 miliar. Sistem ini menyediakan bak-bak penampungan dimana pada dasar tanah penampungan dipasang *geo membran* yang tidak dapat ditembus air dan dilapisi batu kerikil hingga lebih dari satu meter. Kemudian di atasnya ditanami tanaman pisang-pisangan yang akan menghisap beberapa unsur kimia yang terkandung dalam bak. Selanjutnya, air limbah masuk ke bak-bak tersebut, kemudian baru mengalir ke pembuangan. Air yang dibuang melalui UPL relatif bening. (Suara Merdeka, 30 Juni 2004).). Tetapi UPL seperti ini biaya konstruksi dan operasionalnya cukup mahal sehingga sulit untuk diterapkan di sentra industri kecil. Beberapa penelitian telah dilakukan dalam mengolah limbah industri tekstil dengan cara kimia, fisika, biologi atau kombinasi dari dua atau ketiganya. Pengolahan limbah cair industri batik dengan koagulan dan penyaringan telah dilakukan oleh Astuti (2004). Koagulan yang digunakan adalah aluminium sulfat sedangkan untuk penyaringan dipakai pasir arang. Setelah mengalami proses ini, kualitas limbah cair telah memenuhi baku mutu limbah cair. Soedarsono dan Syahputra (2007) telah melakukan studi mengenai pengolahan air limbah batik dengan proses kombinasi elektrokimia, filtrasi, dan adsorpsi. Pada proses filtrasi dan adsorpsi digunakan arang aktif dan pasir silika. Dari hasil analisa sampel limbah yang telah diolah didapatkan penurunan warna sebesar 99,25 % dengan menggunakan karbon aktif setebal 20 cm. Kemampuan karbon aktif dalam mengolah limbah zat warna juga telah teruji dalam penelitian yang dilakukan oleh Masriati (2006), Sari et al. (2007), dan Juniar (2008). Akan tetapi penelitian terhadap limbah industri tekstil dengan menggunakan zeolit masih sangat jarang

dilakukan. Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan dikaji pengolahan limbah industri pabrik dengan menggunakan filtrasi dan adsorpsi dimana akan dipakai pasir dan zeolit sebagai filter dan adsorben.

Sebagaimana umumnya industri kecil yang berskala rumah tangga, sentra industri kecil batik cap khas Palembang tidak mempunyai unit pengolahan limbah, sehingga mereka membuang limbah cairnya langsung ke selokan di sekitar rumah atau lokasi pembatikan. Karena lokasi industri kerajinan batik cap khas Palembang berada pada lingkungan permukiman maka perlu dilakukan usaha untuk melakukan pengolahan limbah cair yang murah, efisien dan sederhana agar tidak mencemari lingkungan.

Umumnya tujuan dari pengolahan limbah cair industri tekstil adalah mengurangi tingkat polutan organik, logam berat, padatan tersuspensi, dan warna sebelum dibuang ke badan air. Pada saat ini polutan di Indonesia tidak memasukkan warna sebagai parameter yang diatur. Walaupun demikian, limbah yang mengandung warna seringkali menimbulkan kesulitan dalam penggunaan selanjutnya dan dalam masalah estetika. Penelitian ini bertujuan untuk mengolah limbah cair industri batik dengan cara filtrasi menggunakan media pasir, ijuk, dan kerikil dilanjutkan adsorpsi dengan adsorben zeolit.

Ruang lingkup penelitian ini adalah pengolahan limbah cair batik cap yang sampelnya diambil dari daerah sentra industri kecil batik cap khas Palembang berlokasi di kawasan seberang ulu yang merupakan sentra batik cap khas Palembang. Pada penelitian ini proses filtrasi dilakukan dengan memvariasikan ketinggian pasir. Sedangkan pada proses adsorpsi digunakan zeolit dengan memvariasikan ketinggian zeolit dan waktu kontak. Parameter yang diukur meliputi pH, TSS, dan COD.

Dengan pengolahan limbah cair industri kecil batik cap khas Palembang menggunakan proses filtrasi dan adsorpsi, diharapkan akan dihasilkan suatu metode yang efisien, murah, dan sederhana sehingga metode ini dapat diterapkan sesuai dengan kondisi di lapangan.

2. Teori Dasar

Pencemaran air dari industri tekstil dapat berasal dari buangan air proses produksi, buangan sisa-sisa pelumas dan minyak, buangan bahan-bahan kimia sisa proses produksi, sampah potongan kain, dan lainnya. Pewarnaan dan pembilasan menghasilkan air limbah yang berwarna dengan COD tinggi dan bahan-bahan lain dari zat warna yang dipakai, seperti fenol dan logam. Jenis limbah yang dihasilkan industri

tekstil adalah, logam berat terutama arsenik, kadmium (Cd), krom (Cr), timbal (Pb), tembaga (Cu), zinc atau seng (Zn), hidrokarbon terhalogenasi (dari proses *dressing* dan *finishing*), zat warna dan pelarut organik (Kementerian Lingkungan Hidup, 2003).

Prinsip yang digunakan untuk mengolah limbah cair secara kimia adalah menambahkan bahan kimia (koagulan) yang dapat mengikat bahan pencemar yang dikandung air limbah, kemudian memisahkannya (mengendapkan atau mengapungkan). Pada umumnya bahan seperti aluminium sulfat (tawas), fero sulfat, poli amonium klorida atau poli elektrolit organik dapat digunakan sebagai koagulan dan flokulan. Terdapat tiga tahapan penting yang diperlukan dalam proses koagulasi yaitu, tahap pembentukan inti endapan, tahap flokulasi, dan tahap pemisahan flok dengan cairan. Koagulasi adalah proses penambahan koagulan ke dalam air limbah dengan maksud mengurangi daya tolak menolak antar partikel koloid, sehingga partikel-partikel tersebut dapat bergabung menjadi flok-flok kecil. Flokulasi adalah proses penggabungan flok-flok kecil hasil proses koagulasi menjadi flok-flok berukuran besar sehingga mudah mengendap (Mujiadi dan Nieke, 2001).

Pengolahan limbah cair secara fisika dapat dilakukan dengan cara adsorpsi, filtrasi, dan sedimentasi. Adsorpsi dilakukan dengan penambahan adsorben, karbon aktif atau sejenisnya. Filtrasi merupakan proses pemisahan padat-cair melalui suatu alat penyaring (filter). Sedimentasi merupakan proses pemisahan padat-cair dengan cara mengendapkan partikel tersuspensi dengan adanya gaya gravitasi. Proses filtrasi di dalam pengolahan air buangan, biasanya dilakukan untuk mendahului proses adsorpsi atau proses reverse osmosis-nya, akan dilaksanakan untuk menyisihkan sebanyak mungkin partikel tersuspensi dari dalam air agar tidak mengganggu proses adsorpsi atau menyumbat membran yang dipergunakan dalam proses osmosa. Proses adsorpsi, biasanya dengan karbon aktif, dilakukan untuk menyisihkan senyawa aromatik (misalnya fenol) dan senyawa organik terlarut lainnya, terutama jika diinginkan untuk menggunakan kembali air buangan tersebut.

3. Metodologi

Sampel air limbah yang dipergunakan dalam penelitian ini diambil dari sampel limbah industri kecil batik cap khas Palembang. Adapun bahan yang dipergunakan meliputi tawas, pasir silika, ijuk, kerikil, dan zeolit sebagai adsorben.

Sampel awal limbah dianalisa terlebih dahulu. Parameter yang diuji meliputi pH, COD,

dan TSS. pH diukur dengan menggunakan pH meter, COD diukur dengan alat HATCH, sedangkan TSS diukur berdasarkan metode SNI 06-2413.1991.

Alat yang digunakan berupa empat buah bak penampungan yang terdiri dari satu buah bak penampung limbah, satu bak penampung air proses sebagai control, satu bak penyaringan dan satu kolom adsorpsi. Masing-masing bak berdiameter 20 cm dengan tinggi 50 cm. Bak filtrasi berisi pasir, ijuk dan kerikil. Ketinggian unggun ijuk dan kerikil dibuat tetap.

Percobaan pengolahan limbah cair dilakukan dengan penyaringan dan adsorpsi. Penyaringan dilakukan dengan filtrasi saringan pasir dengan 3 (tiga) variasi ketinggian unggun pasir yaitu : 10 cm, 15 cm dan 20 cm. Sedangkan adsorpsi dilakukan dengan adsorben zeolit dengan variasi ketinggian unggun 10 cm, 20 cm, 30 cm, dan variasi waktu kontak 15, 30, dan 60 menit.

4. Hasil dan Pembahasan

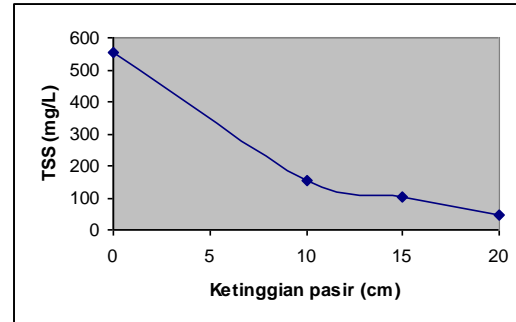
Penelitian ini bertujuan untuk mengolah limbah cair industri batik dengan cara filtrasi dan adsorpsi, sehingga dapat diketahui kemampuan proses filtrasi dan adsorpsi dalam menyerap zat pencemar yang terdapat pada limbah cair industri batik cap khas Palembang. Penurunan pencemar dari limbah cair ditunjukkan dengan penurunan intensitas warna limbah cair yang dapat diamati secara langsung, pH, COD, dan TSS. Analisa awal yang dilakukan terhadap sampel limbah cair dapat dilihat pada tabel berikut ini.

Tabel 1. Hasil analisa awal air limbah pabrik batik cap khas Palembang (mg/L)

Parameter	Standar	Sampel Limbah Cair Pencelupan Batik Cap
pH	6-9	6
COD	150	4.230,366
Amoniak total	8	5,47
Fenol total	0,5	0,008
TSS	50	535
Sulfida	0,3	0,040
Chrom total	1	0,1385
Besi (Fe)	-	2,0587
Tembaga (Cu)	-	0,2696
Seng (Zn)	-	54,7175
Cadmium (Cd)	-	0,0063
Timbal (Pb)	-	0,2349

Adapun standar yang dipergunakan berdasarkan Peraturan Gubernur Sumatera Selatan Nomor 18 tahun 2005 tentang Baku Mutu Limbah cair untuk Industri Tekstil.

Proses filtrasi dilakukan secara batch dengan memvariasikan ketinggian lapisan pasir. Dari hasil percobaan didapat bahwa filtrasi dengan lapisan pasir 20 cm menghasilkan sampel terbaik yang selanjutnya akan digunakan untuk proses selanjutnya. Pengaruh proses filtrasi terhadap penurunan nilai TSS terlihat pada gambar 1.



Gambar 1. Pengaruh proses filtrasi terhadap penurunan nilai TSS

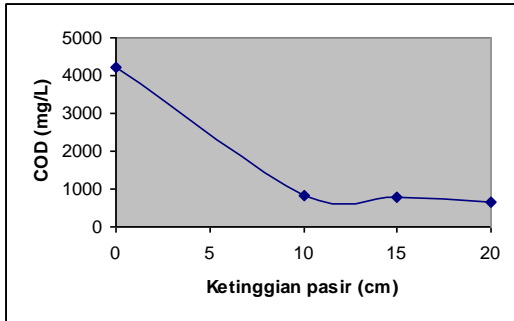
Dari gambar diatas dapat terlihat bahwa semakin tinggi lapisan pasir yang digunakan maka akan semakin banyak TSS yang terserap sehingga TSS yang keluar dari proses filtrasi dengan media pasir ini semakin menurun. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi lapisan pasir yang dilalui maka akan semakin banyak kotoran tersuspensi yang dapat tertahan pada lapisan pasir tersebut. Dimana kadar TSS yang terkandung didalam sampel awal yaitu 535 mg/l, setelah dilewatkan pada saringan pasir dengan ketebalan lapisan pasir 10, 15, dan 20 cm, berturut-turut terjadi penurunan kadar TSS menjadi 153, 105, dan 45 mg/l.

Intensitas warna dari sampel limbah yang telah melewati proses filtrasi terlihat sudah jauh berkurang. Semakin tinggi unggun pasir yang digunakan, maka terlihat semakin jernih pula sample air limbah yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan semakin banyaknya partikel yang tertahan pada unggun pasir.

Hasil serupa juga dikemukakan oleh Soedarsono dan Syahputra (2007) dalam penelitiannya mengenai pengolahan limbah batik dengan proses kombinasi elektrokimia, filtrasi, dan adsorpsi. Dimana dengan semakin tebalnya media karbon aktif yang digunakan, maka semakin kecil kandungan warna dalam sampel akhir. Ketebalan karbon aktif yang efisien dalam penurunan warna yaitu 20 cm yang dapat menurunkan konsentrasi warna dari 266 mg/L Pt-Co menjadi 2 mg/L Pt-Co dengan efisiensi penurunan yang tinggi yaitu lebih dari 99%.

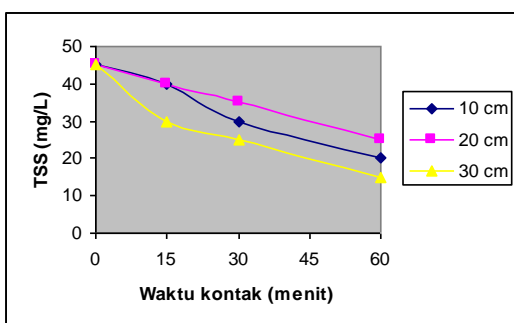
Pengaruh proses filtrasi terhadap penurunan nilai COD dapat dilihat pada gambar 2. Pada grafik dapat dilihat bahwa terjadi

penurunan nilai COD yang cukup signifikan, yaitu sebesar 80-84%. Adapun pengaruh perbedaan tinggi lapisan pasir terhadap penurunan COD cukup kecil.



Gambar 2. Pengaruh proses filtrasi terhadap penurunan nilai COD

Dalam gambar 3 terlihat pengaruh waktu kontak dan ketinggian zeolit terhadap penurunan nilai TSS. Dari hasil penelitian dapat terlihat bahwa semakin besar ketinggian zeolit dan semakin lama waktu kontak maka kadar TSS yang diserap akan semakin banyak. Hal ini dikarenakan dengan semakin lama waktu kontak dan semakin tinggi lapisan zeolit maka kesempatan untuk terjadinya proses adsorpsi semakin besar. Juniar (2008) melaporkan trend yang sama, dalam studi pengaruh ketinggian unggun adsorben dan debit terhadap penurunan kualitas limbah cair tenun songket tradisional menggunakan karbon aktif dan tempurung kelapa, dimana semakin besar waktu kontak dan semakin tinggi unggun karbon aktif maka proses adsorpsi semakin baik yang ditunjukkan dengan semakin menurunnya kadar TSS dalam sampel akhir limbah yang telah diolah.

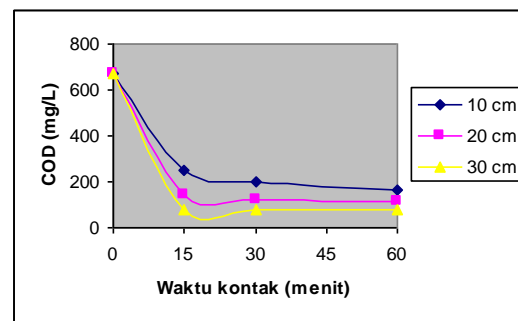


Gambar 3. Pengaruh proses adsorpsi terhadap penurunan nilai TSS

Hasil terbaik yang dihasilkan melalui proses adsorpsi ini didapatkan dengan menggunakan ketinggian zeolit 30 cm dan waktu kontak 60 menit, dimana kadar TSS akhir adalah 15 mg/l dengan nilai pH 6. Hasil ini telah

memenuhi baku mutu lingkungan yang disyaratkan bagi limbah cair pencelupan tekstil.

Pengaruh proses adsorpsi terhadap penurunan nilai COD dapat dilihat pada gambar 4. Sama halnya dengan pengaruh adsorpsi terhadap kadar TSS, maka semakin besar ketinggian zeolit dan semakin lama waktu kontak maka penurunan kadar COD akan semakin besar. Hasil terbaik yang dihasilkan melalui proses adsorpsi ini didapatkan dengan menggunakan ketinggian zeolit 30 cm dan waktu kontak 60 menit. Hasil yang didapat yaitu kadar COD turun menjadi 77,5 mg/liter dengan nilai pH 6. Hasil ini telah memenuhi baku mutu lingkungan yang disyaratkan bagi limbah cair pencelupan tekstil.



Gambar 4. Pengaruh proses adsorpsi terhadap penurunan nilai COD

5. Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa proses filtrasi dan adsorpsi dapat digunakan untuk pengolahan limbah cair yang berasal dari industri batik cap khas Palembang. Pada proses filtrasi hasil terbaik didapatkan pada penggunaan pasir dengan ketinggian 20 cm, dimana terjadi penurunan nilai TSS sebesar 91,6% dan pengurangan nilai COD sebesar 84,2%. Sedangkan pada proses adsorpsi hasil terbaik didapatkan pada penggunaan zeolit dengan ketinggian 30 cm dan waktu kontak 60 menit, dimana didapatkan penurunan nilai TSS sebesar 66,7% dan penurunan nilai COD sebesar 88,4%.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dinas Perindustrian dan Perdagangan Provinsi Sumatera Selatan yang telah memberikan bantuan finansial di dalam penelitian ini dan menyediakan fasilitas laboratorium sebagai tempat penelitian.

Daftar Pustaka

[1] Astuti, F. (2004), "Pengolahan Limbah Cair Industri Batik dengan Koagulan dan Penyaringan", Tesis Magister, Program

- Pascasarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- [2] Juniar H., (2008), “Studi Pengaruh Ketinggian Unggun Adsorben dan Debit terhadap Penurunan Kualitas Limbah Cair Tenun Songket Tradisional Menggunakan Karbon Aktif Tempurung Kelapa”, Tesis Program Magister Teknik Kimia Program Pasca Sarjana Universitas Sriwijaya, Palembang.
- [3] <http://one.indoskripsi.com>, diunduh pada tanggal 13 Juni 2009
- [4] Kementerian Lingkungan Hidup Republik Indonesia (2003), “Pengolahan dan Pemanfaatan Limbah” [<http://www.menlh.go.id>] diunduh pada tanggal 11 Maret 2005
- [5] Masriati, R., (2006), “Pengolahan Limbah Cair Industri Kerajinan Songket Tradisional dengan Adsorpsi Menggunakan Karbon Aktif”, Tesis Program magister Teknik Kimia Program Pasca Sarjana Universitas Sriwijaya, Palembang
- [6] Mujiadi, S. Dan Nieke, K., (2001), “Kemampuan Koagulan Poli Aluminium Kloride untuk Menurunkan Warna Effluent Pengolahan Limbah PT Sier, Jurnal Purifikasi vol.2 hal 271-276.
- [7] Sari, T.I., Ali, F., dan Rafsanjani, B. (2006), “Pembuatan Karbon Aktif dari Ampas Tebu dan Aplikasinya dalam Pengolahan Limbah Cair”, Jurnal Teknik Kimia, no. 4 Vol 10, hal 1-1-6, Univrstas Sriwijaya, Palembang.
- [8] Sari, T.I., Imron, A., dan Ulfa, M., (2007), “Pembuatan Karbon Aktif dari Tempurug Kelapa dan Pemanfaatannya dalam menurunkan Turbiditas Limbah Zat Warna”, Jurnal Teknik Kimia No. 3 Vol 11 hal 24-31, Universitas Sriwijaya, Palembang
- [9] Suara Merdeka, (2004), Juni
- [10] Soedarsono dan Syahputra, B., (2007), “Pengolahan Air Limbah Batik dengan Proses Kombinasi Elektrokimia, Filtrasi, dan Adsorpsi”, Laporan penelitian, Fakultas Teknik, Jurusan Teknik Lingkungan, Universitas Islam Sultan Agung,, Semarang

PEMROSESAN FOAM PLASTIK MIKROSELLULAR DARI PLASTIK AMORF POLISTIRENA DENGAN KARBONDIOKSIDA SUPERKRITIS

Faidliyah Nilna Minah*, ITN Malang

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Nasional Malang,
ITN Malang

Jl. Bendungan Sigura-gura No. 2 Malang 60145, Telp/Fax : (0341)551431/553015

e-mail : nilnaminah@yahoo.com

Firman Kurniawansyah, Sumarno, ITS Surabaya

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Keputih Sukolilo, Surabaya 60111, Telp.031-5961317 ; Fax 031-5999282

e-mail : sub_onramus@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Pada plastik mikroseluler digunakan fluida superkritis seperti CO_2 dan N_2 sebagai blowing agent yang ramah terhadap lingkungan. Sehingga proses pembuatan foam plastik mikroseluler dikenal sebagai eco-friendly teknologi. Penelitian ini menggunakan sampel polistirena yang dicampur dengan partikel kalsium karbonat atau sabut kelapa dengan konsentrasi 5% yang diproses pada kondisi tekanan 10 – 22 MPa ($T = 95$ dan $80^\circ C$). Setelah kondisi yang diinginkan tercapai dilakukan dekompresi secara mendadak menuju tekanan atmosfer, dan dilanjutkan dengan proses pemanasan. dan diakhiri dengan mengalirkan gas CO_2 sebagai pendingin. Selanjutnya sampel dianalisa (karakterisasi) untuk mengetahui rasio volume ekspansi foam, densitas sel, diameter rata-rata sel dan struktur foam yang dihasilkan dengan Scanning Electron Microscope.

Pada penelitian ini didapatkan pada sistem PS Murni menghasilkan diameter rata-rata sel antara $3,970-9,933 \mu m$ dan densitas sel $9,14 \times 10^4 - 6,24 \times 10^9$, sistem PS- $CaCO_3$ menghasilkan diameter rata-rata sel antara $3,501 - 8,050 \mu m$ dan densitas sel $3,31 \times 10^7 - 1,10 \times 10^{11}$ pada variasi tekanan. Sedangkan pada sistem PS-Sabut kelapa menghasilkan diameter rata-rata sel antara $2,520 - 8,414 \mu m$ dan densitas sel $1,50 \times 10^8 - 1,60 \times 10^{10}$ pada variasi tekanan

Kata kunci : polistirena, foam plastik mikroseluler, CO_2 Superkritis, aditif

Abstract

Technology processing of microcellular plastic represent development of foaming conventional plastic process. The processing of microcellular plastic has been acknowledged as eco-friendly technology because this plastic is produced by the use of benign supercritical carbon dioxide gas as blowing agent. In this work, the samples (polystyrene and an additive was saturated with supercritical CO_2 at various saturation pressures from 10 - 22 MPa (at around glass temperature of $95^\circ C$ and $80^\circ C$) When the saturation time was accomplished, the solution was decompressed rapidly into atmospheric. The samples were placed in the vessel heated and completed by flowing of carbon dioxide as cooler gas in to the vessel. The samples were characterized to observe volume expansion ratio, cell density, average cell diameter and surface fractured with Scanning Electron Microscopy analysis. The microcellular foam plastic product of PS system contain average cell diameter between $3,970 - 9,933 \mu m$, cell density between $9,14 \times 10^4 - 6,24 \times 10^9 \text{ cell/cm}^3$, In PS- $CaCO_3$ system contain average cell diameter between $3,501 - 8,050 \mu m$, cell density between $3,31 \times 10^7 - 1,10 \times 10^{11} \text{ cell/cm}^3$ While in PS-coconut fiber system contain average cell diameter between $2,520 - 8,414 \mu m$, cell density between $1,50 \times 10^8 - 1,60 \times 10^{10} \text{ cell/cm}^3$ at various pressure.

Keyword : polystyrene, microcellular foam plastic, supercritical CO_2 , additive

1. Pendahuluan

Latar Belakang

Pada saat ini plastik merupakan polimer yang banyak digunakan di semua aspek kehidupan. Hampir semua sisi kehidupan kita dikelilingi dengan plastik. Perkembangan

penggunaan plastik ini terbukti dari jumlah konsumsi plastik dunia yang mencapai 500 juta - 1 milyar ton setiap tahunnya. Namun plastik juga merupakan problema yang cukup besar bagi lingkungan hidup. Hal ini disebabkan plastik terbuat dari zat yang berbahaya dan sifat plastik yang sulit didegradasi sehingga teknologi pembuatan plastik ini terus dikembangkan menjadi teknologi yang ramah lingkungan.

Salah satu cara pemrosesan plastik yang memiliki jangkauan aplikasi yang sangat luas adalah *foaming*. Dimana pada pembuatan plastik mikroseluler digunakan fluida superkritis seperti CO₂ dan N₂ yang tidak berbahaya, tidak karsinogen dan tidak merusak ozon. Oleh karena itu pemrosesan plastik mikroseluler ini disebut teknologi yang ramah terhadap lingkungan.

Penelitian plastik mikroseluler pertama kali dikembangkan oleh Prof. Nam P. Suh pada tahun 1980 di *Massachusetts Institute of Technology* (MIT). Material ini diproses secara batch melalui tiga tahap yaitu penjuanan, dekompresi dan pemanasan. Martini dkk (1982) melakukan penelitian tentang pembuatan plastik mikroseluler dengan menggunakan proses batch pada sistem polistirena-N₂ (PS-N₂). Mereka menemukan ukuran sel antara 0,1 hingga 25 µm pada berbagai kondisi proses. Colton dan Suh (1987) melakukan penelitian menggunakan bahan plastik tak berkristal (amorf) yaitu polistirena dengan *blowing agent* CO₂. Dari penelitian yang dilakukan Ramesh dkk (1991) pada sistem yang sama, dapat disimpulkan bahwa kenaikan tekanan penjuanan menurunkan ukuran sel rata-rata dan menaikkan densitas sel. Hal ini disebabkan konsentrasi gas di dalam polimer yang digunakan untuk pertumbuhan jumlahnya terbatas. Kenaikan temperatur *foaming* menaikkan ukuran sel rata-rata/meningkatkan laju pertumbuhan sel. Hal ini disebabkan penurunan viskositas larutan dan peningkatan difusivitas gas dalam polimer.

Pemrosesan plastik mikroseluler berkembang dengan penambahan *filler* ke dalam matriks polimer yang digunakan sebagai agen penukleasi. Penggunaan *filler* dimaksudkan untuk memperbaiki struktur foam sehingga mempengaruhi sifat mekanik dan thermal dari foam yang ingin dibuat. Penambahan *filler* ke dalam matriks polimer untuk plastik mikroseluler, pertama kali dikembangkan oleh Colton dkk. Dimana dalam penelitiannya Colton menggunakan aditif Zinc stearat, stearat acid dan Carbon Black. Hasil penelitiannya menyebutkan bahwa penambahan zat aditif terlarut sangat baik dalam menghasilkan *microcellular foam*. Penggunaan talc pada sistem PP-CO₂ oleh Park (1996) menghasilkan kesimpulan bahwa semakin besar konsentrasi talc maka densitas sel

foam plastik polipropilen juga makin meningkat. Pada tahun yang sama Doroudiani dkk (1996) meneliti tentang Struktur dan sifat foam PE dengan penambahan aditif serat kayu. Menurutnya, serat kayu memiliki ikatan yang lemah dengan polimer sehingga dapat membentuk suatu kantong yang cukup besar untuk tempat pertumbuhan sel. Penggunaan serat kayu juga dilakukan oleh Matuana dkk (1997) pada sistem PVC-CO₂ dimana konsentrasi *wood fiber* dan konsentrasi gas mempengaruhi struktur foam yang dihasilkan.

Sato (1999) mencoba membandingkan kelarutan CO₂ dan N₂ terhadap PP dan PS. Sato menemukan bahwa kelarutan CO₂ lebih tinggi dibandingkan N₂. Selain itu juga ditemukan bahwa kelarutan kedua jenis gas dalam polipropilena lebih tinggi dibandingkan kelarutannya dalam polistirena. Kelarutan CO₂ dalam polipropilena 2 kali lebih besar dibandingkan dalam polistirena. Sumarno, dkk (2000) melakukan penelitian pada sistem polistirena-CO₂ dan N₂. Adapun metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah pemanasan cepat. Proses ini dilakukan pada berbagai temperatur penjuanan diatas T_g (temperatur glass) polistirena hingga mencapai 433 K pada tekanan konstan 25 MPa. Ditemukan bahwa sampel PS-N₂ yang diolah pada temperatur 433 K hancur menjadi bubuk (*shattering*) setelah didinginkan. Reverchon, dkk (2006) yang menyatakan *foaming* dari polistirena telah diteliti menggunakan teknik penjuanan polimer dengan CO₂ superkritis dan dekompresi secara cepat. Diameter dari struktur mikroseluler yang dihasilkan dikendalikan dengan mengatur kondisi proses. Percobaan dilakukan pada temperatur *foaming* yang berbeda, yaitu dari 55 sampai 125°C dan pada tekanan 230 bar. Ditunjukkan bahwa temperatur tertinggi menghasilkan sel lebih besar, yaitu diameter dari 5 sampai 65µm.

Rodrigue (2006) melaporkan bahwa partikel kayu pada foam campuran kayu/polimer dapat berperan sebagai tempat nukleasi. Dalam penelitian ini, LDPE secara kimia difoamkan dalam twin-screw extruder dan sejumlah kecil kayu dengan berbagai variasi ditambahkan untuk kemudian dilihat pengaruhnya. Ukuran partikel diteliti dengan menggunakan tiga ukuran : 45-61, 104-125, dan 180- 21µm. Sebagaimana diharapkan, partikel kayu bertugas sebagai *nucleating agent* yang mengurangi ukuran sel dan meningkatkan densitas sel. Sauceau, dkk (2007) melakukan penelitian extrusion dari polistirena dengan menggunakan karbondiosida superkritis (scCO₂) sebagai *foaming agent*. Polistirena dengan kecepatan pengembangan sekitar 15-25% dihasilkan.

Dari beberapa penelitian sebelumnya seperti yang disebut diatas telah diketahui bahwa nukleasi dipengaruhi oleh kehadiran aditif. Dimana dari penelitian yang telah dilakukan, penambahan berbagai aditif memberikan hasil yang bervariasi. Oleh karena itu penelitian mengenai penambahan zat aditif pada pemrosesan plastik polistirena penting untuk dikaji lebih lanjut.

Perumusan Masalah

Sifat dan produk plastik mikroseluler sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya kondisi operasi, seperti temperatur, tekanan, dan metode pemanasan. Plastik mikroseluler yang dihasilkan juga tergantung pada jenis *blowing agent* dan bahan aditif yang digunakan walaupun dioperasikan pada kondisi operasi yang sama.

Nukleasi merupakan tahapan utama dalam pemrosesan *foam* plastik mikroseluler. Proses ini dipengaruhi beberapa faktor, salah satunya adalah keberadaan aditif sebagai agen penukleasi. Dimana pada penelitian ini menggunakan aditif berpori (sabut kelapa) dan tidak berpori (CaCO_3). Untuk dapat dipakai sebagai aditif pada pemrosesan plastik mikroseluler, maka aditif tersebut harus mempunyai ikatan yang lemah dengan polimer sehingga *interface* antara bahan aditif dan polimer dapat dipatahkan yang mengakibatkan nukleasi heterogen mudah terbentuk. Dari pemahaman tersebut dapat dirumuskan bahwa nukleasi sangat dipengaruhi ikatan antara aditif dan matriknya sehingga perlu dilakukan penelitian mengenai jenis aditif yang mempermudah nukleasi dan memperbanyak jumlah sel.

Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan kalsium karbonat dan sabut kelapa sebagai aditif terhadap struktur *foam* mikroseluler plastik yang diproses pada berbagai tekanan dan suhu penjumlahan dengan menggunakan metode *quick-heating*.

2. Teori Dasar

Pemrosesan plastik dengan cara *foaming* adalah pemrosesan plastik dengan cara mendispersikan gas sebagai *blowing agent* ke dalam material plastik sehingga terbentuk plastik berpori (*foamed plastic*). Keunggulan pemrosesan plastik secara *foaming* adalah mampu menghemat penggunaan bahan baku dan memiliki sifat mekanis yang lebih baik dibandingkan dengan bahan baku aslinya. *Foam* plastik biasa

digunakan sebagai isolasi, bahan kemasan (*packaging*), mikro filter, peralatan biomedis, peralatan olah raga, *floating material* dan lain-lain. Proses *foaming* plastik dikembangkan dalam dua bentuk, yaitu plastik selular dan plastik mikroselular.

Foam plastik seluler

Foam plastik seluler memiliki sel terbuka, densitas sel $10^2 - 10^6$ sel/cm³ dengan diameter sel 30 – 300 μm dan terdistribusi secara lebar. Proses pembuatan *foamed plastic* ini menggunakan *blowing agent* yang berbahaya bagi lingkungan terutama kesehatan manusia. *Blowing agent* yang dipakai adalah *chlorofluorocarbon*(CFC), *hydrochlorofluoro carbon* (HCFC), atau senyawa organik yang mudah terbakar (*benzene*, *toluene*, *acetone*, dan *lain-lain*). Mengetahui dampak yang dihasilkan dari proses *foamed plastic* selular berbahaya maka dikembangkan teknologi pemrosesan *foamed plastic* mikroseluler yang menggunakan bahan *blowing agent* yang ramah lingkungan dan tidak membahayakan kesehatan manusia. Pemrosesan plastik selular ini dilakukan melalui beberapa tahap proses, yaitu nukleasi sel, pertumbuhan sel dan stabilisasi sel.

Foam plastik mikroseluler

Teknologi plastik mikroseluler ditemukan oleh Nam P. Suh pada awal tahun 1980. Penemuan proses ini dimaksudkan untuk mendapatkan proses yang lebih hemat biaya produksi, terutama dalam penghematan penggunaan bahan baku tanpa mengurangi sifat mekanik plastik. Plastik mikroseluler adalah plastik selnya tertutup, struktur sel rapat dan teratur (0,1 – 10 μm), densitas sel $10^9 - 10^{15}$ sel/cm³. *Blowing agent* yang digunakan pada proses *foamed plastic* ini adalah aman bagi lingkungan terutama kesehatan manusia. *Blowing agent* yang sering dipakai adalah N_2 dan CO_2 . Plastik ini memiliki keunggulan sifat mekanis, elektrik dan thermal yang lebih baik daripada plastik seluler. Keunggulan lain plastik ini adalah memiliki *impact strength* tinggi (hingga lima kali lipat plastik murni), kekerasan tinggi (hingga lima kali lipat plastik murni), jangka waktu penggunaan lama (*fatigue life*) (hingga empat belas kali plastik murni), stabilitas termal tinggi, konstanta dielektrik rendah dan konduktivitas termal rendah (Baldwin dkk,1994). Kelebihan tersebut memperlihatkan bahwa pemrosesan mikroseluler sangat tepat untuk lebih dikembangkan saat ini dan masa mendatang. Secara umum terdapat tiga tahapan proses utama yaitu tahap pembentukan larutan polimer-gas, tahap laju nukleasi gelembung gas dan pertumbuhan sel, dan pengontrolan pertumbuhan

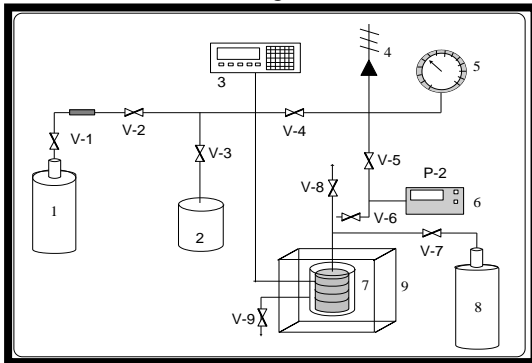
sel untuk mendapatkan struktur sel yang diinginkan.

3. Metodologi

Bahan yang digunakan

- Sampel polimer : Polistirena Commercial
- ❖ Blowing Agent : Gas CO₂ (PT. Tri Gases)
- ❖ Gas pendingin : Gas CO₂ (PT. Tri Gases)
- ❖ Zat aditif : Kalsium karbonat (PT. OMYA Indonesia)
Sabut kelapa

Peralatan untuk foaming



Gambar 1. Peralatan Pemrosesan Plastik Mikroseluler

Keterangan gambar :

- 1 Tabung gas CO₂ (blowing agent)
2. Thermal Pressure Vessel
3. Digital Termometer indikator
4. Safety valve
5. Pressure gauge
6. Digital pressure indikator
7. Tangki penjenuhan
8. Tabung gas CO₂(gas pendingin)
9. Air bath

Variabel Penelitian

1. Jenis polystyrene : Polistirena Comersial
2. Konsentrasi CaCO₃ : 5%
3. Konsentrasi sabut kelapa: 5 %
4. Tekanan penjenuhan : 10, 12, 14, 16, 18, 20 dan 22 MPa
5. Temperatur penjenuhan : 80 dan 95 °C

Prosedur Foaming

Bahan polistirene yang digunakan diblend dengan aditif (kalsium karbonat dan sabut kelapa) menggunakan internal mixer, kemudian sampel dibentuk menjadi lembaran dengan menggunakan hot press dan dipotong-potong dengan ukuran tertentu. Sampel polimer (*sheet* polistirena-aditif) dimasukkan kedalam tangki

penjenuhan, selanjutnya dimasukkan ke dalam *air bath*. Mengalirkan gas CO₂ superkritis dari TPV ke tangki penjenuhan untuk proses penjenuhan sampai tekanan dan temperatur tertentu. Setelah waktu penjenuhan tercapai dilakukan dekomposisi secara mendadak menuju tekanan atmosfer, dan dilanjutkan dengan pemanasan (*quick heating*). Waktu pemanasan mulai dihitung setelah proses dekomposisi. Pemanasan diakhiri dengan mengalirkan gas CO₂ sebagai pendingin. Selanjutnya sampel dikeluarkan dari tangki untuk dianalisa (karakterisasi) untuk mengetahui diameter, densitas, dan struktur foam yang dihasilkan dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*)

Karakterisasi Hasil

Karakterisasi hasil yang didapat dari hasil penelitian ini ditujukan untuk mengetahui rasio ekspansi volume, diameter sel dan densitas sel dari foam yang dihasilkan. Ukuran dan densitas sel ditentukan dengan menggunakan metode yang digunakan dalam plastik mikroseluler berdasarkan perhitungan pada Kumar dan Suh (1990). Setelah proses *foaming*, *photograph* potongan permukaan dilihat dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan kemudian disimpan dalam komputer. Densitas sel mikroseluler dihitung sebagai jumlah sel yang ternukleasi persatuan volume plastik awal. Perhitungan jumlah dan luas area sel yang ternukleasi diukur dengan program ImageJ[®]. Jika area *micrograph* adalah A, dan jumlah sel dalam *micrograph* adalah n_c, maka jumlah nukleasi sel per satuan volume *foam* N_f dapat diestimasi dengan memangkatkan tiga persamaan densitas :

$$N_f = \left[\frac{n_c}{A} \right]^{1/2} \quad (1)$$

Suatu unit volume material *foam* terdiri atas volume kantong (sel) dan volume bagian plastik yang tidak menggelembung (*unfoamed*) :

Fraksi volume *foam*

$$V_f = \pi \frac{d^3 N_f}{6} \quad (2)$$

Fraksi volume plastik = 1 - V_f

(3)

Dimana d adalah diameter rata-rata *foam*.

Jumlah nukleasi sel per cm³ volume plastik awal, N dapat diekspresikan sebagai:

$$N = \frac{N_f}{(1 - V_f)} \quad (4)$$

Sedangkan Persamaan Volume ekspansi :

$$VE = \frac{V_{fo} - V_i}{V_i} \quad (5)$$

Gas yang digunakan untuk mengembangkan sampel dihitung dengan membandingkan data Rasio Volume Ekspansi (VE) dengan Ratio Volume Ekspansi (VE) ideal yang dihitung dengan persamaan :

$$VE_{ideal} = \frac{R T}{P} \frac{S}{M_w} \rho_{pol} \quad (6)$$

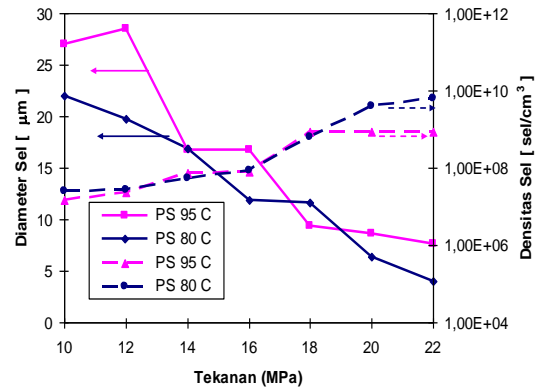
4. Hasil dan Pembahasan

Morfologi sel *foam* yang dihasilkan dipelajari pada berbagai kondisi proses, dimana pada penelitian ini tekanan penjuhan dibuat bervariasi mulai 10 sampai 22 MPa pada temperatur 80 dan 95°C yang akan dibahas pengaruhnya terhadap diameter sel, densitas sel dan volume ekspansi. Sedangkan penambahan aditif sebesar 5 % ke dalam polistirena dimaksudkan untuk memperbaiki struktur *foam* mikroseluler yang diharapkan *foam* yang dihasilkan memiliki sel yang berukuran lebih kecil dan densitas sel yang lebih tinggi dibandingkan sel yang dihasilkan oleh *foam* polistirena murni.

Pengaruh Tekanan Penjuhan

Pengaruh tekanan penjuhan terhadap perubahan struktur sel pada sistem polistirena murni dan polistirena - Aditif diamati pada berbagai tekanan penjuhan pada temperatur penjuhan 80 dan 95 °C. Seperti yang telah dijelaskan dalam penelitian Sato dkk, bahwa semakin tinggi tekanan penjuhan akan meningkatkan kelarutan CO₂ ke dalam polistirena. Hal tersebut sangat berpengaruh terhadap sifat fisik larutan polimer-gas, laju nukleasi, dan pertumbuhan sel. Semakin tinggi kelarutan CO₂ ke dalam polimer, maka viskositas sel akan semakin menurun sehingga jumlah sel yang ternukleasi akan semakin meningkat. Seiring dengan semakin banyaknya jumlah nuklei yang terbentuk, mengakibatkan jumlah gas yang tersisa untuk proses pertumbuhan sel akan semakin sedikit. Sehingga pertumbuhan sel menjadi terbatas dan diameter sel yang terbentuk menjadi semakin kecil. Sedangkan jumlah sel yang meningkat akan meningkatkan densitas sel juga seperti yang terlihat pada gambar 2. Dari gambar .2. tersebut secara umum diperoleh bahwa diameter sel pada temperatur 80 °C lebih kecil dibandingkan pada suhu 95 °C, sebaliknya densitas sel pada suhu 80 °C lebih besar dibandingkan pada suhu 95 °C. Hal ini karena Pada suhu 95 °C kelarutan blowing agent lebih

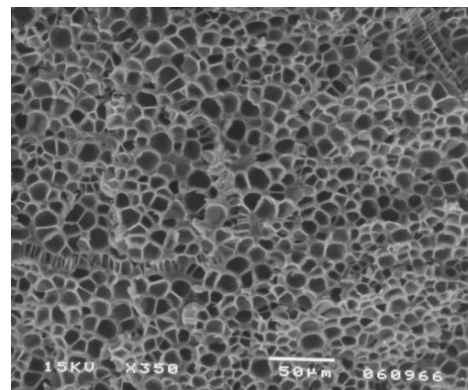
kecil dibandingkan pada suhu 80 °C. Karena jumlah gas terlarut lebih sedikit maka gas yang ada digunakan untuk pertumbuhan sehingga diameter rata-rata sel yang dihasilkan lebih besar. Lebih sedikitnya gas yang ada, merupakan indikasi bahwa jumlah sel yang terbentuk lebih sedikit sehingga hal ini mengakibatkan densitas sel lebih besar. Pada kasus ini jumlah gas terlarut lebih mengontrol terhadap struktur sel.



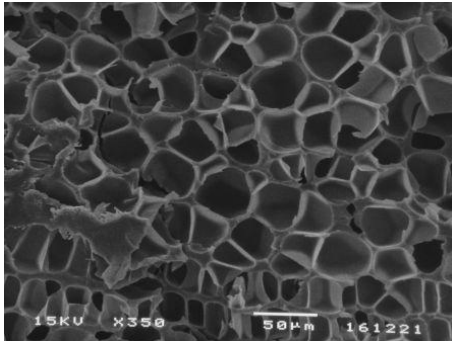
Gambar 2. Pengaruh tekanan penjuhan terhadap diameter rata – rata sel dan densitas sel untuk sistem PS Murni pada temperatur 95 dan 80 °C

Struktur sel sistem PS murni pada tekanan 16 MPa pada suhu 95°C dan 80 °C dapat dilihat pada foto sem gambar 3 dan 4

Gambar 3. Foto SEM struktur mikroseluler pada

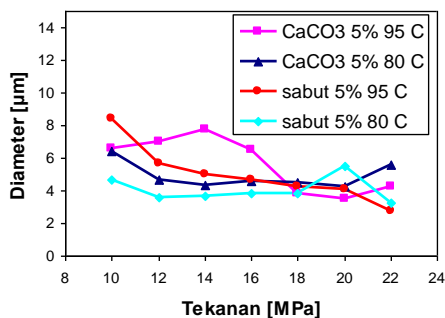


berbagai tekanan penjuhan untuk sistem PS Murni pada temperatur 80 °C



Gambar 4. Foto SEM struktur mikroseluler pada berbagai tekanan penjuhan untuk sistem PS Murni pada temperatur 95 °C

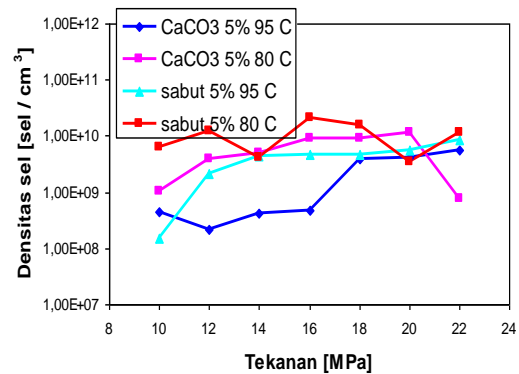
Turunnya diameter rata-rata sel akibat naiknya tekanan penjuhan juga ditunjukkan pada sistem PS-additive 5% pada suhu 95 dan 80 °C pada gambar 5. Adanya additive dengan naiknya tekanan mampu meningkatkan laju nukleasi sehingga gas yang ada digunakan untuk pembentukan nuklei dalam jumlah yang banyak. Sisa gas yang ada tidak mencukupi untuk pertumbuhan sel sehingga diameter rata-rata sel yang dihasilkan menurun



Gambar 5 Pengaruh tekanan penjuhan terhadap diameter rata – rata untuk sistem Additive 5 % pada temperatur 95 dan 80 °C

Fenomena lain ditunjukkan sistem PS - CaCO₃ 5% pada tekanan 22 MPa baik pada suhu 80 dan 95°C dimana diameter rata-rata sel mengalami kenaikan hal ini disebabkan karena adanya partikel aditif yang berjejal diantara rantai – rantai polimer, memungkinkan terjadi aglomerasi semakin besar dan memicu terjadinya unifikasi sel. Selain itu, partikel CaCO₃ merupakan partikel yang solid, yang tidak dapat ditembus oleh gas. Dengan semakin banyaknya partikel CaCO₃ dalam matriks polimer, menyebabkan gas yang hilang pada saat dekomresi dengan naiknya tekanan akan semakin besar, sehingga gas yang ada hanya

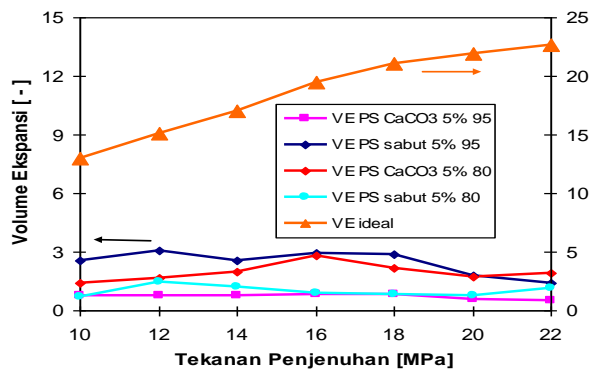
mampu digunakan untuk pertumbuhan dan meningkatkan diameter rata-rata sel . Dari gambar tersebut diameter rata-rata sel yang terkecil diperoleh pada sistem PS-Sabut kelapa 5 % pada temperatur 80 °C. Hal ini memungkinkan mengingat sabut kelapa selain mempunyai permukaan yang tidak teratur, juga mempunyai internal pori yang sangat berperan pada saat nukleasi sebagai kantong-kantong gas yang berpotensi untuk meningkatkan laju nukleasi. Kenaikan tekanan akan meningkatkan kelarutan blowing agent ke dalam polymer, sehingga viskositas sel akan semakin menurun dan jumlah sel yang ternukleasi akan semakin meningkat dengan meningkatnya laju nukleasi. Hal ini dibuktikan dengan meningkatnya densitas sel dengan semakin meningkatnya tekanan penjuhan seperti yang terlihat dalam gambar 6.



Gambar 6 Pengaruh tekanan penjuhan terhadap densitas sel untuk sistem Additive 5 % pada temperatur 95 dan 80 °C

Hasil yang fluktuatif pada tekanan rendah sampai 16 MPa dikarenakan terjadi kompetisi laju nukleasi dan pertumbuhan sel yang berakibat pada turunnya densitas sel. Disamping itu adanya aditif dapat memungkinkan terjadinya aglomerasi yang dapat memicu terjadinya unifikasi sel. Pada tekanan 22 MPa pada sistem PS–CaCO₃ 5% pada suhu 80°C terjadi fenomena yang berbeda dengan teori diatas. Peristiwa tersebut terjadi karena beberapa hal. Kecepatan nukleasi sel yang tinggi dan pertumbuhan sel yang cepat mengakibatkan dinding sel menjadi sangat tipis sehingga terjadi peristiwa unifikasi (penggabungan sel). Dengan bergabungnya sel-sel tersebut diameter sel yang terbentuk akan semakin besar dan sebaliknya densitas sel menurun. Densitas sel tertinggi rata-rata dicapai oleh sistem PS-sabut kelapa 5% pada temperatur 80°C

Perubahan struktur foam yang disebabkan oleh perubahan jumlah sel dan ukuran sel berpengaruh terhadap rasio ekspansi volume foam itu sendiri. Dalam gambar 7. terlihat bahwa rasio ekspansi volume foam semakin menurun dengan naiknya tekanan penjenuhan. Hal ini disebabkan karena tingginya konsentrasi karbon dioksida dalam polimer pada tekanan lebih tinggi, sehingga jumlah gas yang tersedia untuk mengekspansikan volume foam akan lebih banyak. Tetapi tingginya diffusivitas gas pada temperatur dan tekanan tinggi mengakibatkan gas akan cenderung keluar sel melalui dinding yang tipis, sehingga gas yang tersedia untuk pertumbuhan akan semakin sedikit sehingga ekspansi volumenya menurun.

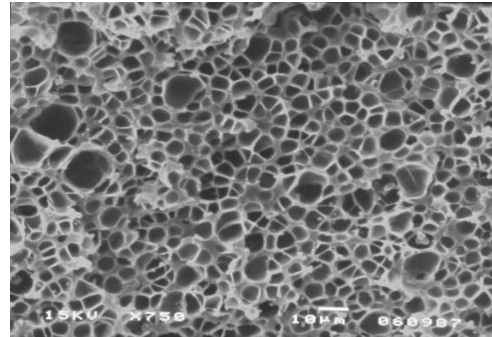


Gambar 7. Pengaruh tekanan penjenuhan terhadap volume ekspansi untuk sistem Additive 5% pada temperatur 95 dan 80 °C

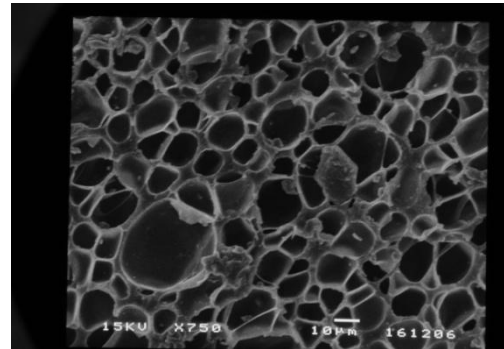
Keadaan demikian sangatlah jauh berbeda dengan kondisi volume ekspansi ideal dimana volume ekspansi ideal dihitung dengan mengasumsikan bahwa semua gas terlarut digunakan untuk ekspansi volume foam pada tekanan 1 atm (0.1 MPa). Terlihat bahwa rasio ekspansi volume ideal semakin meningkat dengan naiknya tekanan penjenuhan. Hal ini disebabkan karena semakin tingginya kelarutan karbon dioksida dengan naiknya tekanan, sehingga gas yang dapat digunakan untuk mengekspansikan volume foam semakin banyak. Namun dari hasil penelitian yang didapat, rasio ekspansi volume lebih rendah dibandingkan volume ekspansi ideal. Perbedaan tersebut disebabkan karena pada perhitungan volume ekspansi ideal tidak diperhitungkan adanya gas yang keluar dari sampel. Seperti yang ditunjukkan pada gambar di atas.

Pengaruh tekanan penjenuhan 16 MPa terhadap struktur sel PS aditif 5% pada temperatur 80 dan 95 °C dapat dilihat pada foto mikrograph Gambar 8-12. Foto mikrograph ini juga

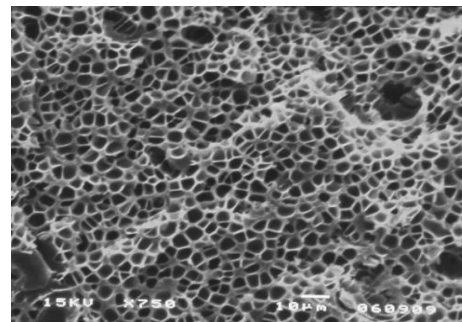
menunjukkan bahwa temperatur 95 °C menghasilkan diameter rata-rata sel yang lebih besar dibandingkan pada suhu 80°C.



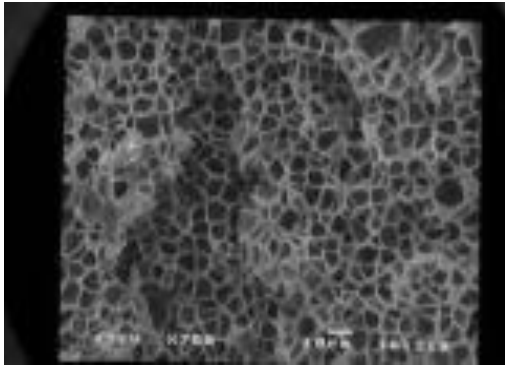
Gambar 8. Foto SEM struktur mikroseluler pada 16 MPa untuk sistem PS – CaCO₃ 5 % pada temperatur 80 °C



Gambar 9. Foto SEM struktur mikroseluler pada 16 MPa untuk sistem PS – CaCO₃ 5 % pada temperatur 95 °C



Gambar 10. Foto SEM struktur mikroseluler pada 16 MPa untuk sistem PS – sabut 5 % pada temperatur 80 °C



Gambar 11. Foto SEM struktur mikroseluler pada 16 MPa untuk sistem PS – sabut 5 % pada temperatur 95 °C

Dari ke empat gambar di atas maka dapat dilihat bahwa diameter rata-rata sel terkecil dicapai pada sistem PS- sabut kelapa 5% pada tekanan dan suhu yang sama. Hal ini membuktikan bahwa keberadaan sabut kelpa sebagai aditif berpori dapat menurunkan diameter rata-rata sel dan meningkatkan laju nukleasi sehingga menghasilkan densitas sel yang tinggi

Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, maka terlihat bahwa dari tabel dan grafik di atas secara umum dapat disimpulkan :

- Kenaikan tekanan penjenjahan pada temperatur 95 dan 80°C menunjukkan kecenderungan diameter rata-rata sel menurun dan densitas sel meningkat.
- Sistem PS Murni menghasilkan diameter rata-rata sel antara 3,970 - 9,933 μm dan densitas sel $9,14 \times 10^4$ - $6,24 \times 10^9$ pada variasi tekanan
- Pada sistem PS-CaCO₃ menghasilkan diameter rata-rata sel antara 3,501-8,050 μm dan densitas sel $3,31 \times 10^7$ - $1,10 \times 10^{11}$ pada variasi tekanan
- Pada sistem PS-Sabut kelapa menghasilkan diameter rata-rata sel antara 2,520 - 8,414 μm dan densitas sel $1,50 \times 10^8$ - $1,60 \times 10^{10}$ pada variasi tekanan
- Diameter rata-rata terkecil tercapai secara umum pada temperatur 80 °C pada setiap sistem.

Ucapan Terima kasih

Hibah Pasca Sarjana

Hibah Fakultas Teknologi Industri ITS Surabaya

Daftar Simbol

simbol	Keterangan	satuan
VE	Volume ekspansi	
V_{fo}	Volume foam sampel	μm^3
V_i	Volume sampel mula – mula	μm^3
N	Jumlah sel nukleasi	sel/ μm^3 per plastic
N_f	Volume foam	jumlah sel/ μm^3
A	Luas Mikrograf	μm^2
nc	Jumlah sel dalam mikrograph	
d	Diameter rata rata sel	μm
V_f	Fraksi volume foam	
Rg	konstanta gas	$\text{cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
S	kelarutan gas dalam plastik	g-gas/g-polymer
M_w	berat molekular gas	mol
ρ_{pol}	densitas sampel plastik	

Daftar Pustaka

- Colton J.S and N.P Suh (1987a), “The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additive : Part I : Theoretical Considerations”, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 27, No. 7, hal.485
- Colton J.S and N.P Suh (1987b), “The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additive : Part II : Experimental Result and Discussion”, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 27, No. 7, hal. 493
- Doroudiani S, Chul B. Park, and Mark T. Kortschot (1996), “Effect of The Crystallinity and Morphology on The Microcellular Foam Structure of Semicrystalline Polymer”, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 36, No. 21
- Rodrigue D, Slimane Souici, Eddy Twite-Kabamba (2006), “Effect of Wood Powder on Polymer Foam Nucleation”, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, DOI 10.1002/vnl, hal. 20-24.
- Jay S(2005), “ Study of Extrusion of Polystyrene Nanocomposite Foams with Supercritical Carbon Dioxide”, Senior Honors Thesis, hal. 1 – 40.
- Kumar V and Nam P. Suh (1990), “A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts”, *Polymer Eng.Sci.*, Vol.30, hal. 1323

- Martini.V (1982),” Microcelluler closed cells foam and their method of manufacture, US Patent 4473665
- Matuana L, Chul B. Park, and John J. Balatinez (1997), ”Processing and Cell Morphology Relationship for Microcelluler Foamed PVC/Wood Fiber Composites”, *Polymer Eng.Sci.*,Vol.37, No.7
- Park C.B and Lewis K.Chung (1996),”Effect of Talc on the Cell-Population Density of Extruded Polypropylene Foams”,*Celluler and Microcelluler Materials*, Vol.76
- Reverchon E, S. Cardea (2006) ,” Production of Controlled Polymeric Foams by Supercritical CO₂”, *J. of Supercritical Fluids* Vol 40 (2007) hal. 144-152.
- Rizvi G, Laurent M. Matuana, Chul B. Park (2000), “ Foaming of PS/Wood Fiber Composites Using Moisture as a Blowing Agent”, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 40, No. 10, hal..2124-2132.
- Ramesh N.S, Don H.Rasmussen, and Georgy A. Cambell (1991), “Numerical and Experimental Studies of Bubble Growth During the Microcelluler Foaming Process”, *Polymer Eng.Sci.*,Vol.31, No.23
- Sato Y, Koji Fujiwara, Tadao Takikawa, Sumarno, Shigeki Takishima, and Hirokatsu Masuoka (1999), “Solubilities and Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide and Nitrogen in Polypropylene, High-Density Polyethylene, and Polystyrene Under High Pressures and Temperatures”, *Fluida Phase Equilibria*,vol. 162, hal. 261-276
- Sauceau M, C. Nikitine, E. Rodier, J. Fages (2007) ,”Effect of Supercritical Carbon Dioxide on Polystyrene Extrusion”, *J. of Supercritical fluids* Vol 43 hal 367-373
- Sumarno, Tomoko Sunada, Yoshiyuki Sato, Shigeki Takishima and Hirokatsu Masuoka (2000),”Polystyrene Microcelluler Plastic Generation by Quick Heating Process at High Temperature”,*Polymer Eng.Sci.*,Vol.40, No.7, hal.1510
- Tsivintzelis I, Anastasia G. Angelopoulou, Costas Panayiotou (2007),”Foaming of Polymers with Supercritical CO₂ : An Experimental and Theoretical Study”, *Polymer*, Vol 48, hal 5928-5939

KUALITAS GAS EMISI PADA UJICOBA INSINERATOR BERGERAK SKALA 5 KG/JAM

Muryanto, Muchlis, Edi Iswanto Wiloso
PUSAT PENELITIAN KIMIA – LIPI
Kawasan PUSPITEK, Serpong, Tangerang
Telp: (021) 7560929 – Fax : (021) 7560549
e-mail : moer_yanto@yahoo.com,

Abstrak

Permasalahan penyalahgunaan dan peredaran gelap narkoba di Indonesia menunjukkan adanya kecenderungan yang terus meningkat dari tahun ke tahun. Barang bukti sitaan narkoba yang juga meningkat menimbulkan resiko penyalahgunaan oleh pihak tidak berwenang jika tidak segera dimusnahkan. Salah satu cara pemusnahan narkoba secara tepat dan cepat serta dapat mencapai lokasi-lokasi yang tersebar adalah dengan menggunakan mobile incinerator yang didesain khusus memusnahkan narkoba. Insinerator ini terdiri dari dua ruang bakar yaitu ruang bakar utama untuk pembakaran narkoba padat (serbuk, pil dan tablet) dan ruang bakar kedua untuk pembakaran gas hidrokarbon menjadi gas CO₂. Suplai panas berasal dari gas burner di masing-masing chamber berkapasitas 70.000 kcal/jam. Insinerator ini diletakkan pada platform beroda berukuran 2 m x 4 m untuk melayani pemusnahan di lokasi yang tersebar di banyak wilayah. Insinerator ini berkapasitas 5 kg dengan kapasitas alat pengumpan 1kg. Pada tahap ujicoba digunakan galek sebagai pengganti narkoba. Emisi gas yang keluar dari cerobong dianalisa untuk dibandingkan dengan baku mutu. Analisa gas baru terbatas pada gas-gas parameter pembakaran yaitu karbondioksida, karbon monoksida, SO_x dan NO_x. Dari hasil analisa diperoleh nilai emisi CO₂ sebesar 5.5 %, kadar CO sebesar 2 ppm, kadar SO_x < 14 ppm, dan kadar NO_x sebesar 71 ppm. Sehingga dapat disimpulkan nilai emisi tersebut memenuhi baku mutu emisi udara untuk insinerator, Keputusan Kepala Bapedal No. KEP-03/BAPEDAL/09/1995.

Kata kunci: insinerator, gas emisi, karbon monoksida, narkoba

Abstract

Abuse and illegal distribution of narcotic, psychotropic and other types of drugs in Indonesia rises. Increasing of evidence has some possibilities for authorized person to use the materials. This evidence must be destruction as soon as possible. The solution for this problem is using mobile incinerator for narcotic destruction that can be used in many locations. The paper presents a temperature profile in chamber that designed to destruction the confiscated narcotics. The mobile incinerator consist of two chambers, that primary chamber for burning solid narcotic and secondary chamber for burning hydrocarbon gases to be carbondioxide. Two 70.000 kcal/hr gas burners are used to ignite the narcotic and to maintain a constant combustion temperature. The mobile incinerator is placed on wheeled platform having size 2 m x 4 m. The mobile incinerator was completed with an exhaust gas treatment unit consisted of a quencher and a jet venturi scrubber. Thus the emitted gas trough the chimney is not harmful to the environment. Gas analysis in this paper only in gas that have influence to combustion, which are carbon dioxide carbon monoxide, SO₂ and NO_x. From analysis value of CO₂, CO, SO₂, and NO_x are 5.5 %, 2 ppm, < 14 ppm, and 71 ppm. The emitted gas from mobile incinerator achieved the emission gas standard, KEP-03/BAPEDAL/09/1995.

Keyword : chamber, incinerator, mobile, narcotics, temperature

1. Pendahuluan

Penyalahgunaan narkoba (narkotika, psikotropika dan bahan berbahaya lainnya) merupakan permasalahan nasional yang serius. Saat ini Indonesia bukan hanya sebagai tempat transit perdagangan gelap narkoba, tetapi juga telah menjadi tempat pemasaran dan bahkan tempat produksi gelap narkoba. Jumlah kasus narkoba yang dapat diungkap oleh pihak kepolisian selama tahun 2008 (Januari-September) sebanyak 29.359 kasus yang tersebar di berbagai daerah seperti Jakarta, Tangerang, Bogor, dan beberapa kota besar di Indonesia seperti Sumatera Utara, Riau, Lampung, Aceh dan Bali. Jumlah barang bukti yang berhasil disita sebanyak 700 ribu gram narkotika dan psikotropika, dan lebih dari satu juta tablet ekstasi menyebabkan pihak kepolisian sulit untuk melakukan pemusnahan secara terpusat dan dalam waktu cepat (BNN, 2009). Bila tidak dimusnahkan dengan segera, dapat timbul resiko penyalahgunaan barang bukti/sitaan narkoba oleh pihak yang tidak berwenang.

Menurut Undang-undang No 22 Tahun 1997 yang dimaksud dengan Narkotika adalah zat atau obat yang berasal dari tanaman atau bukan tanaman, baik sintesis maupun semi-sintesis yang dapat menyebabkan penurunan atau perubahan kesadaran, hilangnya rasa, mengurangi sampai menghilangkan rasa nyeri, dan menimbulkan ketergantungan, yang dibedakan ke dalam golongan sebagaimana terlampir dalam undang-undang ini atau yang kemudian ditetapkan dengan Keputusan Menteri Kesehatan. Secara garis besar narkotika menurut undang-undang ini dibagi menjadi tiga golongan. Sedangkan menurut Undang-undang No 5 tahun 1997, yang dimaksud dengan psikotropika adalah zat atau obat, baik alamiah maupun sintesis, bukan narkotika yang berkhasiat psikoaktif melalui pengaruh selektif pada susunan saraf pusat yang menyebabkan perubahan khas pada aktivitas mental dan perilaku. Psikotropika dibagi menjadi empat golongan utama.

Jenis narkotika yang sering disalahgunakan oleh pemakai antara lain; (1) Opioda terdiri atas opium, morfin dan heroin; (2) Kokain, (3) Ganja/Kanabis/Mariyuana, sedangkan jenis psikotropika yang sering disalah gunakan adalah: (1) Amfetamin, (2) Ekstasi, dan (3) Shabu-shabu (Fatchurahman dan Bulkani, 2006).

Keberhasilan aparat kepolisian dalam mengungkap penyalahgunaan narkoba membuat semakin banyak barang bukti narkoba yang tersita. Pemusnahan barang bukti narkoba merupakan hal yang amat penting, pemusnahan

ini dilakukan hingga barang-barang tersebut tidak dapat lagi disalahgunakan atau bahkan disebarluaskan dan menjadi permasalahan baru. Terkait dengan bahan narkotika, teknik pemusnahan yang mudah adalah dengan cara membakarnya hingga tuntas sehingga keseluruhan bahan tidak memiliki lagi sifat-sifat asalnya yang dapat disalahgunakan.

Pemusnahan barang bukti tindak kejahatan narkoba, khususnya yang berupa bahan narkotika, psikotropika maupun zat berbahaya lainnya, harus memenuhi unsur: (i) tidak dapat digunakan lagi; (ii) tidak menghasilkan bahan baru yang juga berbahaya; (iii) tidak berisiko terhadap lingkungan. Pemusnahan barang bukti narkoba dengan cara pembakaran pada suhu tinggi perlu juga memenuhi syarat-syarat keamanan, di mana pembakaran berlangsung sempurna, sehingga hasil pembakaran tidak menimbulkan pencemaran lingkungan.

Pemusnahan narkoba telah banyak diberitakan dalam surat kabar. Metode pemusnahan yang selama ini dilakukan adalah dengan membakarnya pada tempat terbuka atau yang lebih dikenal dengan pembakaran terbuka. Pemusnahan dengan menggunakan pembakaran terbuka berpotensi menimbulkan menyabarnya zat-zat yang masih bersifat adiktif. Pembakaan sistem terbuka juga memperbesar peluang terbentuknya pembakaran tidak sempurna yang dapat menghasilkan gas-gas beracun dan meninggalkan sisa-sisa bahan yang tidak terbakar. Pembakaran terbuka dari limbah rumah tangga yang dilakukan pada kondisi pembakaran dan suhu yang rendah dapat menimbulkan gas racun dioksin dan furan, demikian dikatakan oleh Paul Lemieux, Ph.D., salah seorang peneliti dari National Risk Management Research Laboratory, US-EPA.

Sedangkan menurut PP 18 tahun 1999 tentang Pengolahan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3) produk-produk kadaluarsa dan kemasan dari kegiatan farmasi dikategorikan sebagai limbah B3, dan dari segi komposisi kimia, narkotika dan zat psikotropika dapat dimasukkan kedalam kelas bahan farmasi. Menurut Basel Convention, teknik yang umum digunakan untuk memusnahkan limbah B3 adalah salah satunya dengan insinerasi pada suhu tinggi. Demikian juga menurut Office of Controlled Substances of Health Canada menyatakan bahwa metode untuk memusnahkan obat-obatan kadaluarsa termasuk narkotika adalah dengan insinerator (CVO, Canada, 2007). Teknik insinerasi atau pembakaran telah banyak digunakan di dunia dengan mengacu kepada konvensi Basel tahun 1997 (Basel Convention,

1997). Oleh karena itu, insinerator bergerak menjadi solusi yang tepat untuk mengatasi permasalahan tersebut.

Makalah ini membahas tentang analisa gas yang dihasilkan dari emisi insinerator bergerak yang telah dirancang khusus untuk memusnahkan barang bukti sitaan narkoba untuk membantu pihak kepolisian. Analisa gas yang dihasilkan baru terbatas pada tahap ujicoba saja dengan menggunakan bahan yang diasumsikan memiliki kandungan yang sama dengan narkoba.

2. Teori Dasar

Insinerator yang digunakan didesain khusus untuk memusnahkan narkoba. Umumnya bahan yang dapat dibakar adalah sampah tipe 0 sampai tipe 4 dengan nilai bakar dan komposisi tertentu, namun dapat juga didesain secara khusus. Narkoba dapat diasumsikan sebagai limbah farmasi dan obat-obatan yang umumnya mempunyai karakteristik berbeda-beda. Oleh karena itu karakteristik dan senyawa-senyawa berbahaya yang terkandung dalam narkoba harus diidentifikasi terlebih dahulu untuk menentukan secara tepat proses dan desain yang akan digunakan. Senyawa yang menjadi perhatian dalam mendesain insinerator diantaranya adalah kandungan senyawa organik, senyawa halogen, logam-logam, dan kandungan nitrogen (Basel Convention, 1997).

Insinerator bergerak ini terdiri dari dua ruang bakar, yaitu ruang bakar pertama yang berfungsi untuk melakukan pembakaran narkoba padat, dan ruang bakar kedua yang berfungsi untuk membakar kembali gas-gas yang dihasilkan dari pembakaran di ruang bakar utama. Suhu pada ruang bakar pertama dijaga pada suhu ≥ 700 °C yang diharapkan dapat mencegah terjadinya gas-gas berbahaya hasil pembakaran yang tidak diinginkan seperti dioxin. Sedangkan pada ruang bakar kedua suhu pembakaran adalah ≥ 1000 °C, berada diatas titik bakar gas karbonmonoksida, sehingga gas karbon monoksida akan terbakar di ruang bakar kedua ini menjadi gas karbondioksida. Masing-masing ruang bakar memiliki satu buah burner yang berguna sebagai sumber api untuk membakar narkoba dan gas-gas hasil pembakaran, dan juga berfungsi untuk menjaga suhu yang diinginkan di kedua ruang bakar.

Terdapat tiga parameter utama dalam operasi insinerator yang harus diperhatikan, yaitu 3-T (*Temperature, Time dan Turbulence*). Temperatur berkaitan dengan pasokan oksigen melalui udara. Udara yang dipasok akan menaikkan temperatur karena proses oksidasi materi organik bersifat eksotermis. Waktu berkaitan dengan lamanya fasa gas, sehingga

terjadi pembakaran sempurna. Turbulensi untuk membuat limbah kontak sempurna dengan oksigen. Insinerator besar diatur dengan kisi-kisi atau ruang bakar yang dapat bergerak, sedang insinerator kecil ruang bakarnya statis (Brunner, 1984).

Insinerator bergerak ini dilengkapi unit penanganan gas hasil pembakaran ini berfungsi untuk mereduksi polutan-polutan yang terdapat dalam gas buang sehingga memenuhi baku mutu emisi udara untuk insinerator, sesuai dengan Keputusan Kepala Bapedal No. KEP-03/BAPEDAL/09/1995 tentang Persyaratan Teknis Pengolahan Limbah Bahan Beracun Berbahaya. Pada Tabel 1 ditunjukkan baku mutu emisi udara sesuai dengan KEP-03/BAPEDAL/09/1995

Tabel 1. Baku Mutu Emisi Udara untuk Insinerator

Parameter	Kadar maksimum (mg/Nm ³)
Partikulat	50
Sulfur dioksida (SO ₂)	250
Nitrogen oksida (NO ₂)	300
Hidrogen Fluorida (HF)	10
Karbon monoksida (CO)	100
Hidrogen Klorida (HCl)	70
Total hidrokarbon (sebagai CH ₄)	35
Arsen (As)	1
Kadmium (Cd)	0,2
Kromium (Cr)	1
Timbal (Pb)	5
Merkuri (Hg)	0,2
Talium (TI)	0,2
Opasitas	10%

(KEP-03/BAPEDAL/09/1995)

Emisi gas buang yang dihasilkan insinerator sangat bergantung kepada karakteristik dan komposisi umpan serta desain dan kondisi pengoperasian insinerator beserta sistem pengendaliannya. Emisi yang dapat dikendalikan dengan teknologi pembakaran diantaranya karbon monoksida (CO), oksida-oksida nitrogen (sebagai NO₂), total hidrokarbon (sebagai CH₄), dan kelompok polutan hasil pembakaran tidak sempurna seperti dioksin (PCDDs/PCDFs), semi-volatile dan volatile organic compound. Senyawa-senyawa ini dapat dikendalikan keberadaannya dengan menjaga kesempurnaan pembakaran. Selain itu, insinerator juga menghasilkan polutan jenis logam berat (As, Cr, Cd, Pb, Hg dan TI), partikulat, serta gas-gas anorganik (SO₂, HF, dan HCl) yang berasal dari

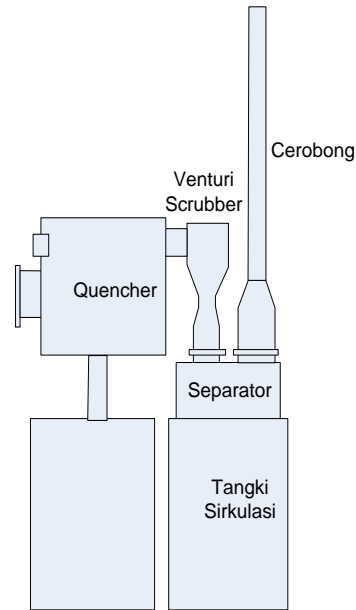
karakteristik umpan. Kelompok polutan ini dapat ditangani dengan *wet scrubber*.

Unit penanganan gas pada insinerator bergerak ini terdiri dari unit pendingin, unit scrubber, cerobong, dan tangki sirkulasi absorben. Unit pendingin (*quencher*) merupakan unit pendukung kinerja venturi yang berperan dalam menurunkan beban volume pengolahan gas oleh unit venturi melalui proses pendinginan gas secara kontak langsung dan cepat dengan memanfaatkan panas penguapan air yang diumpankan melalui nozzle berdesain khusus berjenis hidraulik dengan laju alir 4 LPM. Unit *Quencher* dibangun dengan material *Stainless Steel AISI 304L* yang tahan korosi terhadap suasana asam dan kuat terhadap temperatur tinggi hingga 1000 C. Posisi saluran inlet diletakkan tepat dibagian bawah saluran nozel, namun diletakkan pada ketinggian yang cukup aman terhadap kemungkinan bahaya aliran balik dari cairan nozzle yang terakumulasi pada bagian dasar *quencher* menuju insinerator. Sedangkan untuk saluran outlet diletakkan pada posisi diagonal terhadap saluran inlet yang memberikan jarak tempuh maksimum bagi aliran gas yang mengalami proses pendinginan.

Unit scrubber yang digunakan pada insinerator bergerak ini adalah jenis *jet venturi scrubber*, karena selain dapat mengabsorpsi partikulat yang dihasilkan dari pembakaran, juga dapat menimbulkan efek vakum yang berfungsi menarik gas hasil pembakaran menuju cerobong. Prinsip kerja unit ini memanfaatkan fenomena tumbukan inersia antara partikulat dalam aliran gas buang dengan aliran cairan penyerap berkecepatan tinggi dalam kondisi turbulen di dalam saluran yang menyempit. Tangki sirkulasi absorben digunakan untuk mensirkulasikan cairan penyerap ke unit *jet venturi scrubber*, cairan yang digunakan adalah air. Sedangkan nozzle yang digunakan juga menggunakan material *Stainless Steel AISI 304L* dan termasuk golongan jenis nozzle hidraulik berukuran $\frac{3}{4}$ inch yang dalam pengoperasiannya menggunakan tekanan pompa yang cukup tinggi hingga 3 bar untuk mengalirkan cairan penyerap dengan laju alir berkisar 50 LPM. Unit ini diharapkan dapat menyisihkan partikulat berukuran besar dari 1 μ m dengan efisiensi penyisihan hingga 92%. Disamping itu, unit ini juga diharapkan mampu menyisihkan gas-gas polutan anorganik yang dapat diserap dalam air (HF, HCl, HBr, HI, SOx) melalui peristiwa absorpsi.

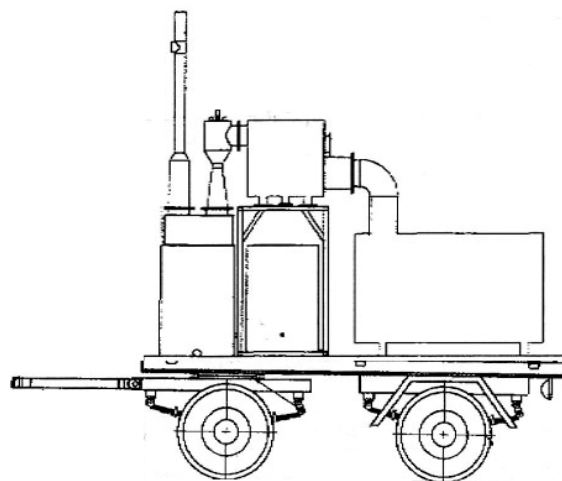
Selain itu juga dilengkapi dengan unit separator, yang merupakan unit pelengkap untuk menyempurnakan peristiwa absorpsi gas-gas polutan dan dilanjutkan dengan memisahkan antara aliran gas buang dan cairan

penyerap. Peralatan ini terbuat dari logam *stainless steel* yang tahan karat serta tahan terhadap suhu relatif tinggi. Pada unit penanganan gas emisi ini juga dilengkapi dengan tangki sirkulasi absorben yang berfungsi untuk menampung dan mensirkulasikan air sebagai cairan penyerap ke unit *Jet venturi scrubber* dengan bantuan pompa. Unit penanganan gas emisi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Unit penanganan gas keluaran ruang pembakaran

Insinerator bergerak ini diletakkan pada platform beroda berukuran 2 m x 4 m untuk melayani pemusnahan di lokasi yang tersebar di banyak wilayah, seperti yang terlihat pada Gambar 2.

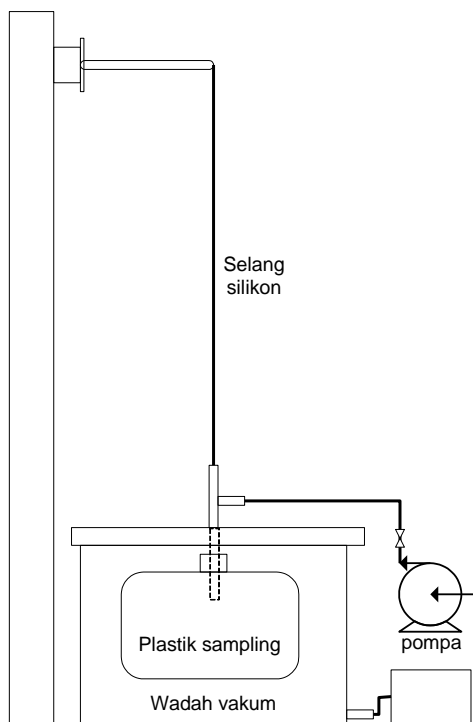


Gambar 2. Insinerator Bergerak

3. Bahan dan Metode

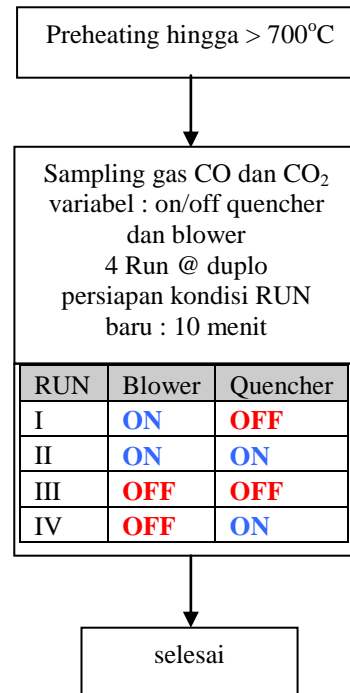
Penelitian yang dilakukan adalah melakukan ujicoba pada insinerator bergerak yang dibuat khusus untuk memusnahkan narkoba. Insinerator bergerak ini dirancang berdasarkan nilai kalori dari narkoba padat. Barang bukti narkoba sangat sulit didapatkan, sehingga sebagai pengganti digunakan gaplek singkong. Hal ini didasari bahwa seperti halnya obat-obatan, narkoba ini tidak murni 100 % zat aktif, namun terdiri dari campuran zat aktif dan sebagian besar zat pengisi yang pada umumnya adalah amilum dan kafein (Suharjono, 1997). Komposisi kadnungan singkong adalah 70% air, 24 % pati, dan 2% serat dan 4% kandungan lain (Tonukari, 2004). Sehingga pengeringan singkong menjadi gaplek dapat menurunkan kadar air dan meningkatkan kandungan pati pada singkong hingga 60% (www.cassavabiz.org). Gaplek yang digunakan bervariasi, disimulasikan seperti narkoba, yaitu dalam bentuk granular yang diasumsikan sebagai pil dan tablet, serta dalam bentuk serbuk.

Pengambilan sampling gas dilakukan pada lubang samping yang terdapat pada ujung cerobong, gas hasil pembakaran disampling dan disimpan didalam *gas sampling bag* untuk kemudian dianalisa. Rangkaian peralatan analisa dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Instalasi Sampling Gas

Khusus untuk pengambilan data karbondioksida dan karbonmonoksida dilakukan dengan melakukan variasi pada unit blower sebagai alat pensuplai udara sekunder ke dalam ruang pembakaran, dan pada unit quencher sebagai unit pendingin gas hasil pembakaran sebelum masuk ke dalam scrubber. Untuk variasi sampling gas CO dan CO₂ ini dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Variasi sampling gas CO dan CO₂

4. Hasil dan Pembahasan

Pada ujicoba insinerator bergerak ini gaplek digunakan sebagai umpan untuk menggantikan narkoba. Gaplek yang bentuknya bervariasi dari mulai serbuk hingga granular dimasukkan kedalam ruang bakar melalui unit pengumpan. Sebelum dilakukan pengumpanan, dilakukan terlebih dahulu proses preheating. Proses ini dimaksudkan untuk mencapai suhu yang diinginkan pada ruang bakar pertama, yaitu sekitar 700°C. Temperatur ini ditujukan untuk mencegah terbentuknya dioksin yang terbentuk pada temperatur dibawah 600°C. Selain itu preheating ini juga ditujukan agar dinding-dinding bata api pada permukaan ruang bakar telah mengalami pemanasan yang merata. Waktu yang dibutuhkan untuk proses preheating berdasarkan ujicoba-ujicoba sebelumnya diperoleh selama 60-70 menit.

Umpan gaplek dimasukkan setelah suhu ruang bakar pertama mencapai $\geq 700^\circ\text{C}$ yaitu pada menit ke 0-10 setelah proses

preheating. Umpam yang dimasukkan sebesar 1 kg secara bertahap melalui unit pengumpan. Pemasukkan umpam secara bertahap ini juga untuk menghindari terjadinya penumpukkan umpam didalam ruang bakar pertama. Sampling dilakukan setelah proses pengumpanan berjalan 5 menit, hal ini diperkirakan bahwa sudah terjadi kondisi steady state pada ruang bakar. Data hasil pengukuran emisi gas insinerator bergerak dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data Hasil Uji Emisi Gas

Parameter	Baku Mutu Emisi *)	Hasil Uji
	(mg/Nm ³)	
Partikulat	50	2,8
SO _x	250	< 14
NO _x	300	71
CO	100	17

*) Keputusan Kepala Bapedal No.KEP-03/BAPEDAL/09/1995

Analisa gas yang dilakukan pada ujicoba ini baru terbatas pada gas-gas yang terbentuk dari proses pembakaran secara umum. Hal ini dilakukan untuk memperlihatkan kinerja proses pembakaran yang terjadi di dalam ruang bakar hasil rancangan. Tabel 1 menunjukkan bahwa nilai emisi gas-gas tersebut masih berada di bawah baku mutu emisi untuk insinerator sehingga emisi gas insinerator ini masih memenuhi Kep. Bapedal No 03/09/1995. Selain gas-gas tersebut dalam baku mutu juga diharuskan mengukur nilai emisi dari logam-logam berat yang dihasilkan dari gas emisi. Namun parameter tersebut belum dilakukan karena diasumsikan pada umpam yang masuk yaitu gaplek singkong tidak terdapat logam-logam berat seperti As, Cd, Cr, Pb, Hg, dan Tl. Namun jika dilihat dari senyawa-senyawa penyusun narkoba, yang umumnya adalah senyawa-senyawa organik, maka dapat diasumsikan bahwa untuk emisi logam-logam berat ini juga memenuhi baku mutu emisi insinerator.

Kadar gas karbonmonoksida (CO) yang merupakan hasil dari proses pembakaran yang tidak sempurna juga masih jauh dibawah baku mutu, sehingga dapat disimpulkan proses pembakaran yang terjadi di dalam ruang bakar terjadi secara sempurna. Hal ini dapat terjadi karena pada saat pembakaran suhu operasi yang terjadi adalah > 800 untuk ruang bakar pertama dan > 1000 untuk ruang bakar kedua. Suhu ini relatif lebih tinggi dari temperatur gas hidrokarbon khususnya gas karbon monoksida, sehingga gas CO dapat terbakar di dalam ruang

bakar kedua dan berubah menjadi gas karbon dioksida (CO₂).

Pada ujicoba ini juga dilakukan perubahan kondisi pada saat operasi, hal ini ditujukan untuk mengetahui proses pembakaran dalam ruang bakar terjadi sempurna. Kondisi yang dilakukan adalah dengan mematikan memvariasikan suplai udara sekunder pada blower dan proses pendinginan yang juga berhubungan dengan waktu tinggal gas di ruang pembakaran sekunder. Kondisi I adalah kondisi dimana udara sekunder ditambahkan kedalam ruang bakar dan waktu tinggal gas didalam ruang bakar lebih lama karena quencher dimatikan dan dapat berfungsi sebagai ruang bakar, kondisi II quencher dinyalakan sehingga proses pendinginan gas berlangsung, kondisi III adalah kondisi dimana tidak diberikan udara sekunder ke dalam ruang pembakaran dan juga waktu tinggal gas lebih lama, dan kondisi IV adalah kondisi dimana tidak ada suplai udara sekunder namun quencher tetap dinyalakan. Data hasil pengukuran emisi gas CO dan CO₂ dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Uji Emisi Gas CO dan CO₂ pada berbagai kondisi

Kondisi	CO ppm		CO ₂ %	
	1	2	1	2
I	17	-	3.8	-
II	10	10	4.2	4.2
III	1	1	4.9	4.9
IV	2	2	5.5	5.5

Dari Tabel 2 dapat diperoleh bahwa walaupun dengan adanya variasi kondisi menunjukkan nilai emisi gas CO dan CO₂ masih memenuhi baku mutu. Sehingga dari hasil ujicoba ini dapat ditentukan kondisi operasi yang tepat dan lebih hemat energi. Pada kondisi I dimana merupakan kondisi ekstrim yaitu dengan adanya tambahan udara dari blower yang memberikan kondisi udara yang berlebih dan jalur gas panas lebih panjang sebelum mengalami pendinginan dan absorpsi di scrubber, menunjukkan bahwa kadar CO dan CO₂ lebih tinggi dibanding kondisi lain. Kondisi yang terbagus terlihat pada kondisi III yaitu pada saat tidak ada udara berlebih yang masuk, namun kondisi ini kurang baik dari segi proses keseluruhan karena tidak terjadi proses pendinginan gas sebelum masuk scrubber. Data tersebut juga menunjukkan bahwa pada proses pembakaran tersebut tidak lagi dibutuhkan tambahan udara dari unit blower, karena sudah tercukupi oleh blower yang terdapat pada unit burner. Sehingga kondisi operasi yang dipilih untuk insinerator bergerak ini adalah kondisi

IV, yaitu tidak diberikan udara sekunder (mematikan blower) namun tetap menyalakan unit quencher yang berfungsi sebagai pendingin gas sebelum memasuki scrubber sehingga kerja scrubber lebih optimal. Pada kondisi ini juga nilai emisi gas CO masih memenuhi baku mutu yaitu sebesar 2 ppm. Efisiensi pembakaran pada kondisi ini mencapai 99,99%.

Kadar abu untuk dari galek singkong yang digunakan dalam umpan adalah 14%. Sedangkan abu yang tersisa dari hasil pembakaran di dalam ruang bakar sebesar 1.65 %. Nilai destruction and removal efficiency dari ruang bakar ini belum bisa dilakukan, karena umpan yang dimasukkan belum mengandung principil organic hazardous compound (POHC). Namun pengukuran DRE dengan mendekati nilai perbandingan kadar abu dari umpan yang masuk mencapai 98,34%.

5. Kesimpulan

Hasil ujicoba menunjukkan, gas emisi keluaran insinerator untuk gas-gas parameter pembakaran masih memenuhi baku mutu, dengan nilai karbondioksida, karbon monoksida, SO_x dan NO_x. Dari hasil analisa diperoleh nilai emisi CO₂ sebesar 5.5 %, kadar CO sebesar 2 ppm, kadar SO_x < 14 ppm, dan kadar NO_x sebesar 71 ppm.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Ir. R. Binudi, Joko Waluyo, ST, Haznan Abimanyu, PhD, dan Dr. rer nat Hery Haerudin, atas diskusinya.

Daftar Pustaka

- [1] Anonim, (1998), Design and Construction of BMW insinerator, Central Pollution Control Board Ministry of Environment & Forest, Govt of India, Parivesh Bhawan, East Arjun Nagar, Delhi
- [2] Anonim, Cassava Starch Production, Juli 2009, <http://www.cassavabiz.org/postharvest/starch03.htm>
- [3] Basel Convention, (1997), Technical Guidelines on Incineration on Land. Geneva: Basel Convention International Environment House. ISBN : 92-1-158604-6
- [4] Brunner, Calvin R. (1984), "Incineration Systems Selection and Design", New York: Van Nostrand Reinhold Company
- [5] Cooper, David and F.C. Alley (Eds.), (2002), "Air Pollution Control : A Design Approach", edisi 3. Illinois: Waveland Press Inc.
- [6] Fatchurahman, M. dan Bulkani, 2006. Peran Guru Pembimbing dalam Upaya Pencegahan Penyalahgunaan Narkotika pada Siswa SMA Negeri dan Swasta Kota Palangkaraya. WARTA, Vol. 9, No. 1, Maret 2006 : 21-27
- [7] Pemerintah Republik Indonesia, (1997), Undang-Undang No. 22 Tahun 1997 tentang Narkotika. Jakarta: DPR RI
- [8] Pemerintah Republik Indonesia, (1997), Undang-Undang No. 5 Tahun 1997 tentang Psikotropika. Jakarta: DPR RI
- [9] Suharjono, (1997), Putau Bukan Sekedar Heroin. Majalah Intisari. Oktober 1997
- [10] Tim data puslitbang & Info BNN, (2009), Data Kasus Tindak Pidana Narkotika di Indonesia tahun 2001-2008. Jakarta: Badan Narkotika Nasional
- [11] Tonukari, Nyerhovwo John, (2004), Cassava and the future of starch, Electric Journal of Biotechnology, Vol. 7 No. 1.
- [12] WHO, (1999), Guidelines for Safe Disposal of Unwanted Pharmaceuticals in and after Emergencies. World Health Organization, Switzerland

TPM

Teknologi Pemrosesan Makanan

DISTRIBUSI MINYAK KEDELAI PADA PROSES EKSTRAKSI

M. Arief Karim, Robiah

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Palembang
Jl. Jend. A. Yani 13 Ulu Palembang
ariefkarim@yahoo.com
superrobiah@yahoo.com

ABSTRAK

Dalam proses difusi minyak kedele pada ekstraksi diantaranya dipengaruhi oleh waktu dan volume solvent. Proses yang terjadi pada ekstraksi adalah melalui tahapan difusi dari minyak dalam kedelai ke permukaan kedelai dilanjutkan dengan transfer massa dari permukaan kedelai ke cairan (pelarut). Dalam penelitian ini dipelajari distribusi minyak kedele dalam butir dengan perubahan waktu dan volume solvent. Peralatan yang digunakan labu leher tiga yang dilengkapi pengaduk, dan alat distilasi untuk pemurnian hasil. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini bahwa pada pelarut n-heksan koefisien transfer massa sebesar $0,00008 \text{ gr/mm}^2/\text{menit}$ dan diffusivitas efektif sebesar $0,08 \text{ mm}^2/\text{menit}$. Sedangkan pada pelarut benzene, koefisien transfer massa sebesar $0,000072 \text{ gr/mm}^2/\text{menit}$ dan diffusivitas efektif sebesar $0,075 \text{ mm}^2/\text{menit}$.

Kata kunci : Ekstraksi, minyak kedelai, transfer massa

The diffusion process in the extraction of soybean oil of which is influenced by time and volume of solvent. The process that occurs at the extraction stage is the diffusion of oil from inside to the surface of soybean and followed by mass transfer from the surface of soybean to solvent. This research studied the influence of time and volume of solvent on the oil distribution in the soybean grain. Three-neck flask equipped with stirrer and distillation apparatus for purification the results. The mass transfer coefficient of n-hexane as a solvent was $0.00008 \text{ gr/mm}^2/\text{menit}$ and effective diffusion is $0.08 \text{ mm}^2/\text{menit}$. Where as the mass transfer coefficient and effective diffusion in benzene of $0.000072 \text{ gr/mm}^2/\text{menit}$ and $0.075 \text{ mm}^2/\text{menit}$.

Keyword : Extraction, Soybean oil, mass transfer

1. PENDAHULUAN

Biji kedelai mempunyai nilai gizi tinggi, beberapa varietas mengandung protein 30, 35 sampai 44 persen, selain itu mengandung lemak 18 – 20 persen, yang dapat dimanfaatkan sebagai minyak goreng, minyak salad, bahan mentah untuk pengolahan margarin dan shortening, emulsifier, dll. Minyak kedelai mengandung asam lemak esensial yang dapat mencegah penyumbatan pembuluh darah. Penggunaan minyak kedelai lainnya misalnya pada pabrik lilin, sabun, varnish, cat, dll. Mempelajari distribusi dapat diketahui transfer massa-nya, dan dapat diperkirakan prosentase zat yang terekstraksi dan waktu optimum ekstraksi.

Kandungan minyak dan lemak dalam kedelai dipengaruhi oleh varietas dan keadaan iklim tempat tumbuh. Lemak kasar terdiri dari trigliserida sebesar

90-95 %, sedangkan sisanya fosfatid, asam lemak bebas, sterol dan tokoferol Iod 132,6.

Dari penelitian sebelumnya oleh Agus Saptoru (2003) telah diteliti mengenai pemodelan matematis dan simulasi proses ekstraksi padat-cair dengan pendekatan padatan berbentuk slab dan bola. Penelitian ini merupakan pengembangan penggunaan formula sebelumnya dengan pendekatan berbentuk bola.

Minyak kedele mempunyai nilai ekonomis yang tinggi jika diolah dengan serius, untuk mendapatkan hasil yang baik dan proses yang ekonomis maka perlu diteliti data distribusi minyak kedele sebagai fungsi waktu dan jari-jari butir serta dipelajari pengaruh volume solvent terhadap hasil.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan data yang dapat digunakan dalam aplikasi pada skala besar.

2. TEORI DASAR

Ekstraksi adalah proses yang bertujuan memisahkan suatu komponen dari suatu zat padat atau cair ke zat cair lain (pelarut). Pelarut yang biasa digunakan dalam mengekstraksi minyak dan lemak adalah pelarut yang mudah menguap, diantaranya petroleum ether, karbon tetraklorida, benzene dan normal heksan (Ketaren, 1986).

Pada peristiwa ekstraksi padat-cair terjadi proses perpindahan massa solute dari dalam padatan ke dalam cairan melalui dua tahapan yaitu :

1. Difusi solute dari dalam padatan menuju ke permukaan padatan.
2. Perpindahan massa solute dari permukaan padatan ke dalam cairan.

Kedua peristiwa ini terjadi sebagai suatu proses yang berjalan seri. Jika salah satu dari kedua proses di atas kecepatan prosesnya relatif lebih cepat, maka kecepatan ekstraksi akan dikontrol oleh proses yang berjalan lambat.

Pemodelan Matematis

Neraca Massa

Perhitungan suatu zat A yang terkandung dalam butir-butir berbentuk bola yang diambil dengan cara ekstraksi menggunakan solvent cair dapat dilakukan sebagai berikut : Misal kadar mula-mula C_{A0} . Butir-butir A berjari-jari R sebanyak N buah dimasukkan dalam tangki berpengaduk yang berisi solvent V yang melarutkan A. Untuk dapat sampai ke cairan, A dari dalam butir harus mendifusi ke permukaan butir, kemudian perpindahan dari permukaan butir ke cairan (perpindahan massa antar fasa). Kecepatan perpindahan massa dari permukaan butir ke cairan mengikuti persamaan :

$$N_A = k_c \cdot (C_f^* - C_f) \quad (1)$$

Dengan :

C_f = kadar A dalam cairan (gram A / gram solven bebas A)

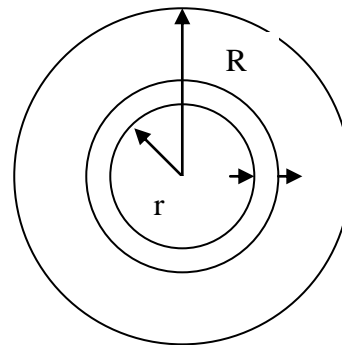
C_f^* = kadar A dalam cairan yang setimbang dengan konsentrasi A pada permukaan butir.

Hukum kesetimbangan didekati dengan mengikuti persamaan yang mirip hukum Hendry :

$$C_A = H \cdot C_f^* \quad (2)$$

Untuk mencari kadar A dalam butir sebagai fungsi posisi dan waktu ($C_A = f(r,t)$) dan kadar A dalam cairan sebagai fungsi waktu ($C_f = f(t)$).

Neraca Massa A dalam elemen volum dalam butir :



(kecepatan massa masuk) – (kecepatan massa keluar) = (kecepatan massa akumulasi)

$$\left[-De \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right]_r - \left[-De \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r + \Delta r)^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right]_{r+\Delta r} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta r \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{(r + \Delta r)^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{r+\Delta r} - r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_r}{\Delta r} = \frac{1}{D_e} r^2 \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (5)$$

lim $\Delta z \rightarrow 0$, maka persamaan (5) menjadi :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = \frac{1}{D_e} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} + 2 \cdot r \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{1}{D_e} r^2 \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{1}{D_e} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (8)$$

Persamaan (8) berlaku untuk keadaan dimana difusi solute dalam padatan mengontrol ekstraksi. Hubungan antara C_f dan C_A dapat dicari dengan membuat neraca massa A total :

Massa A dalam butir mula-mula = Massa A dalam butir + Massa A dalam cairan

$$N \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot C_{A0} = \frac{\varepsilon}{D_e} \int 4 \cdot \pi \cdot r^2 C_A \cdot dr + V \cdot C_f \quad (13)$$

Atau :

$$C_f = C_{A0} - \frac{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon}{D_e \cdot V} \int r^2 C_A \cdot dr \quad (14)$$

Bila konsentrasi solute dalam cairan diketahui maka prosentase solute terekstraksi dapat ditentukan berdasarkan persamaan :

at neraca massa A total :

$$P = \frac{C_f \cdot S}{C_{A0} \cdot V_p} \times 100\% \quad (15)$$

dimana :

P : Prosentase solute terekstraksi, %

S : Massa solvent, g

V_p : Volume padatan, cm^3

C_f : Konsentrasi solute dalam solvent, (g solute / g solvent)

C_{A0} : Konsentrasi solute dalam padatan, (g solute / cm^3 padatan)

Penyelesaian matematis dengan metode numerik :

Persamaan (8) diselesaikan dengan pendekatan beda hingga cara implisit menggunakan nilai rata antara waktu t dan $(t + \Delta t)$.

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i-1,j+1}}{2\Delta r} \quad (16)$$

$$\frac{d^2C_A}{dr^2} = \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{\Delta r^2} \quad (17)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} \quad (18)$$

Maka persamaan (8) menjadi :

$$\frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{\Delta r^2} + \frac{1}{i\Delta r} \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i-1,j+1}}{2\Delta r} = \quad (19)$$

$$\frac{1}{De} \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t}$$

Kedua ruas dikali dengan Δr^2 , maka persamaan (18) menjadi :

$$C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1} + \frac{1}{2i} (C_{i+1,j+1} - C_{i-1,j+1}) = \frac{(\Delta r)^2}{De\Delta t} (C_{i,j+1} - C_{i,j}) \quad (20)$$

Persamaan (19) berlaku untuk $i = 1, 2, 3, \dots, (n-1)$

$$(1 - \frac{1}{2i})C_{i-1,j+1} + (-2 - M)C_{i,j+1} + (1 + \frac{1}{2i})C_{i+1,j+1} = -M.C_{i,j} \quad (21)$$

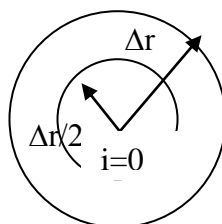
Dimana :

$$M = \frac{(\Delta r)^2}{De\Delta t}$$

De : Koefisien difusi efektif, cm^2/menit

Persamaan (21) berlaku untuk $i = 1, 2, 3, \dots, (N-1)$ (N =jumlah interval).

Persamaan untuk $i = 0$ diperoleh dengan membuat neraca massa minyak pada elemen volume pada sumbu bola berjari-jari $\Delta r/2$:



Neraca Massa pada $i = 0$:

(kecepatan massa masuk) - (kecepatan massa keluar) = (kecepatan massa akumulasi)

$$0 - (-De \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (\frac{\Delta r}{2})^3 \frac{C_{1,j+1} - C_{0,j+1}}{\Delta r}) = \frac{4}{3} \pi \cdot (\frac{\Delta r}{2})^3 \frac{C_{0,j+1} - C_{0,j}}{\Delta t} \quad (23)$$

$$(M + 6) \cdot C_{0,j+1} - 6 = M \cdot C_{0,j} \quad (24)$$

Persamaan untuk $i = N$ diperoleh dengan menyusun persamaan neraca massa minyak pada elemen volume setebal $\Delta r/2$ pada permukaan bola sebaga berikut :

(kecepatan massa masuk) - (kecepatan massa keluar) = (kecepatan massa akumulasi)

$$(-De \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (R - \frac{\Delta r}{2})^3 \frac{C_{N,j+1} - C_{N-1,j+1}}{\Delta r}) -$$

$$(kc \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 (C^* - C_f)) = \frac{4}{3} \pi \cdot (R - \frac{\Delta r}{2})^3 \frac{C_{N,j+1} - C_{N,j}}{\Delta t} \quad (25)$$

dengan $C^* = H \cdot C_{N,j+1}$

Penyederhanaan persamaan (25) menjadi :

$$2 \cdot (N - \frac{1}{2}) C_{N-1,j+1} + (-M(N - \frac{1}{4}) - 2 \cdot (N - \frac{1}{2})) - 2 \cdot \frac{kc \cdot R^3 \cdot H}{De} C_{N,j+1} = -M \cdot (N - \frac{1}{4}) C_{N,j} - 2 \cdot \frac{kc \cdot R^3}{De} C_f \quad (26)$$

Evaluasi harga kc dan De :

Harga kc dan De dievaluasi diselesaikan dengan program komputer dengan finite difference approximation cara implisit (Sediawan dan Prosetyo, 1997).

3. METODOLOGI

Bahan yang digunakan adalah kedelai dengan pelarut normal heksan dan benzene.

Alat Penelitian

Rangkaian alat yang digunakan dalam penelitian berupa labu leher tiga dilengkapi dengan pengaduk dan pemanas serta thermometer.

Perlakuan Penelitian

Penelitian dilakukan dengan :

1. memvariasi waktu ekstraksi dari 30 – 240 menit dengan volume pelarut 250 mL, ukuran butir kedelai (0,48 cm) pada suhu 60 °C.
2. memvariasi volume pelarut (150 – 350 mL) dalam berbagai waktu.

Prosedur Percobaan

Penelitian ini dilakukan dengan 2 tahap yaitu tahap ekstraksi dan tahap distilasi.

1. Kedelai digiling dan diayak dengan ukuran dan berat tertentu dimasukkan dalam labu leher tiga, kemudian ke dalam labu dimasukkan pelarut dengan jumlah tertentu. Selanjutnya pendingin dijalankan, pemanas air diaktifkan serta pengadukan digerakkan dengan kecepatan yang diatur tetap. Pemanasan diaktifkan sampai mencapai suhu tertentu, dan waktu nol ekstraksi

dihitung saat suhu yang diinginkan tercapai. Ekstraksi dihentikan setelah waktu tertentu. Hasil ekstraksi didinginkan, lalu disaring.

2. Cairan hasil penyaringan diuapkan dengan alat destilasi untuk memisahkan minyak dari pelarutnya. Setelah cairan agak pekat, penguapan dihentikan dan minyak yang tertinggal dipanaskan dalam oven sampai berat tetap untuk menghilangkan kandungan air.

Fraksi minyak yang terekstraksi dapat dihitung dengan membandingkan berat minyak yang diperoleh terhadap berat minyak yang terkandung dalam bahan dasar .

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

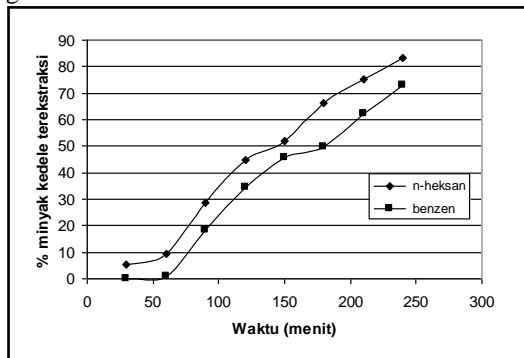
Dari hasil analisa dalam 50 gram kedelai mengandung minyak sebanyak 6,7 gram (13,4 %). Pelarut yang digunakan adalah n-heksan dengan kemurnian 98 % dan benzen 97 %.

Di bawah ini data hubungan antara waktu dan prosentase minyak kedele terekstraksi, yang diambil pada volume pelarut 250 mL, berat kedele 50 gram (ukuran butir 0,48 mm) dan suhu 60 °C.

Tabel 1. Hubungan antara waktu dan prosentase minyak kedele terekstraksi.

Waktu (menit)	Prosentase Terekstraksi (%) pelarut : n-heksan	Prosentase yg Terekstraksi (%) Pelarut : benzen
30	5,16	0,21
60	9,6	0,83
90	28,63	18,26
120	44,81	34,45
150	52,02	45,61
180	66,35	49,76
210	75,06	62,20
240	83,14	72,78

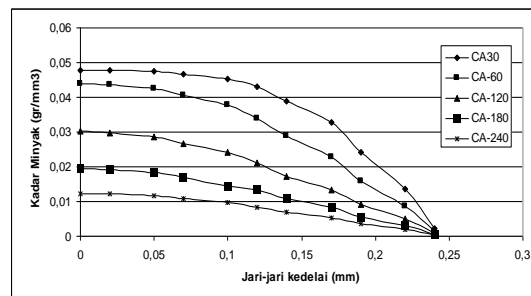
Data di atas dapat dibuat grafik seperti pada gambar 1.



Gambar 1. Hubungan antara waktu dan prosentase minyak kedele terekstraksi.

Pada pelarut n-heksan diperoleh koefisien transfer massa sebesar 0,00008 gr/mm²/menit dan diffusivitas efektif sebesar 0,08 mm²/menit. Sedangkan pada pelarut benzene, koefisien transfer massa sebesar 0,000072 gr/mm²/menit dan diffusivitas efektif sebesar 0,075 mm²/menit. hal ini menunjukkan bahwa pemakaian solvent n-heksan lebih baik dibandingkan dengan benzen.

Untuk memperoleh data kuantitatif distribusi konsentrasi solute dalam padatan menggunakan program komputer dalam bahasa Basic, diperoleh data sebagai berikut :

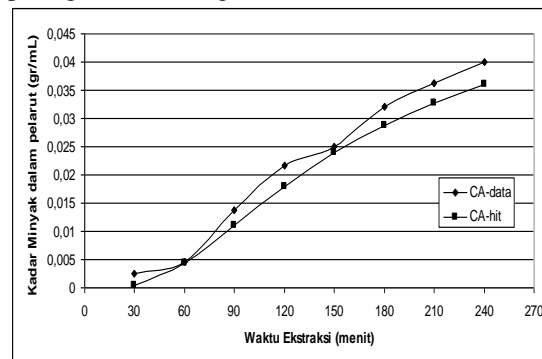


Gambar 3. Distribusi Minyak Kedelai dalam butiran kedelai dengan pelarut n-heksan

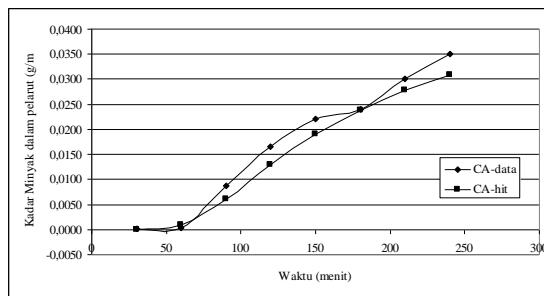
Keterangan gambar :

- CA-30 : Kadar minyak kedelai pada waktu 30 menit
- CA-60 : Kadar minyak kedelai pada waktu 60 menit:
- CA-120 : Kadar minyak kedelai pada waktu 120 menit
- CA-180 : Kadar minyak kedelai pada waktu 180 menit
- CA-240 : Kadar minyak kedelai pada waktu 240 menit

Untuk mendapatkan kebenaran pendekatan penggunaan persamaan dihitung dan dibuat grafik data hubungan antara Waktu dan Kadar Minyak kedele yang terekstraksi (membandingkan data hitung Vs data pengamatan) yang ditunjukkan pada gambar 4 dan gambar 5.



Gambar 4. Hubungan antara Waktu dan Kadar Minyak yang terekstraksi dengan pelarut n-heksan



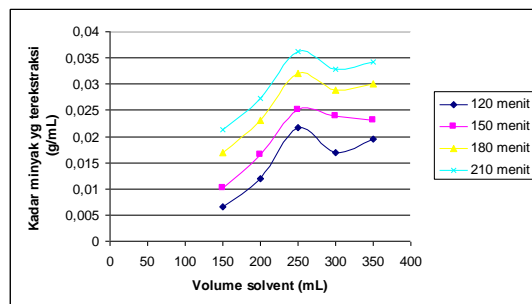
Gambar 5. Hubungan antara Waktu dan Kadar Minyak yang terekstraksi dengan pelarut benzene.

Gambar 4 dan gambar 5, menunjukkan pendekatan persamaan (8) diperoleh prosentase kesalahan sebesar 12,8% dan 18,4 %.

Pengaruh Volume Solvent :

Untuk mengetahui pengaruh volume solvent terhadap minyak yang dihasilkan dengan memvariasi volume solvent dari 150 – 350 mL, dengan variabel tetap sebagai berikut :

- Berat kedelai : 50 gram
- Ukuran butir kedelai : 0,48 mm
- Suhu ekstraksi : 60 °C



Gambar 6. Hubungan antara Volume solvent dan Kadar Minyak yang terekstraksi pada berbagai waktu ekstraksi.

Keterangan :

- CA-150 : kadar minyak pada volume pelarut 150 mL
- CA-200 : kadar minyak pada volume pelarut 200 mL
- CA-250 : kadar minyak pada volume pelarut 250 mL
- CA-300 : kadar minyak pada volume pelarut 300 mL
- CA-350 : kadar minyak pada volume pelarut 350 mL

Penambahan volume pelarut pada proses ekstraksi akan menaikkan jumlah minyak yang terekstraksi, hal ini disebabkan transfer massa minyak akan menuju pada konsentrasi minyak yang lebih rendah, dalam hal ini menuju dalam pelarut, demikian juga dengan pelarut yang banyak akan melarutkan minyak yang lebih banyak. Kadar minyak yang terekstraksi paling banyak pada

volume solvent 250 mL, tetapi setelah melewati 250 mL, minyak yang terlarut cenderung konstan, hal ini menunjukkan kejenuhan pelarut terhadap daya larutnya.

5. KESIMPULAN DAN SARAN

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

1. Model matematis yang dipakai berlaku pada penelitian ekstraksi minyak kedele, dengan prosentase kesalahan rata-rata 15,5 %.
2. Pada pelarut n-heksan diperoleh koefisien transfer massa sebesar 0,00008 gr/mm²/menit dan diffusivitas efektif sebesar 0,08 mm²/menit. Sedangkan pada pelarut benzene, koefisien transfer massa sebesar 0,000072 gr/mm²/menit dan diffusivitas efektif sebesar 0,075 mm²/menit. hal ini menunjukkan bahwa pemakaian solvent n-heksan lebih baik dibandingkan dengan benzen.
3. Distribusi minyak kedele dalam butiran dapat dihitung dengan simulasi program komputer.

PUSTAKA

- Saporo, A., 2003, "Pemodelan Matematis dan Simulasi Proses Ekstraksi Padat – Cair." Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses", Undip.
- Bailey, A.E., 1951, "Industrial Oil and Fat Product", 2 ed.,pp. 171-173, Interscience Publisher, Inc., New York.
- Ketaren, S., 1986, "Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan", hal. 247-250, UI Press, Jakarta.
- Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1949, "Encyclopedia of Chemical technology", vol.6, pp. 140-147, John Wiley and sons, Inc., new York.
- Koswara S., 1992, "Teknologi Pengolahan Kedelai", Pustaka Sinar Harapan, Jakarta.
- Meyer, L.H., 1960, "Food Chemistry", pp. 12-48, Van Nostrand reinhold Company, New York.
- Sediawan, W.B. dan Prasetyo, A., 1997, "Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia", Andi Offset, Yogyakarta.
- Sudarmaji, S., 1976, "Prosedur analisa untuk Bahan Makan dan Pertanian", hal. 61-78, Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Gadjah Mada.

ISOLASI DAN KARAKTERISASI PATI DARI BUAH PISANG KEPOK DAN SUKUN

**Aning Ayucitra, Laurentia EK Setiawan, Felycia E Soetaredjo, Philip Wibowo,
Julius Adi, Willy E Halim, dan Irwan Setiadi**

**Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya
Jl. Kalijudan 37, Surabaya 60114, Jawa Timur – Indonesia**

Tel. +62313891264, Fax. +62313891267

Corresponding author, e-mail: aayucitra@yahoo.com

Abstrak

Dalam proses isolasi pati, perolehan yield pati tergantung dari beberapa faktor, seperti: jenis tanaman yang hendak diambil patinya, jenis solven yang digunakan, konsentrasi solven yang digunakan, dan waktu perendaman. Dengan pemilihan kondisi proses isolasi yang tepat diharapkan dapat diperoleh pati dengan yield optimal, memiliki kandungan protein yang rendah, serta karakteristik yang baik dan cocok untuk aplikasinya nanti.

Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari proses isolasi pati dari buah pisang Kepok dan sukun dengan menggunakan metode perendaman dalam suatu larutan pada berbagai variasi waktu perendaman (3 hingga 12 jam). Tiga jenis larutan perendam dipergunakan dalam penelitian ini, yaitu larutan NaOH, larutan Ca(OH)₂, dan aquades. Diharapkan, dari penelitian ini dapat diketahui kondisi proses isolasi yang tepat yang dapat menghasilkan perolehan yield pati tertinggi. Karakteristik seperti solubility dan swelling power dari pati yang diperoleh juga dipelajari.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa untuk kedua jenis buah yaitu pisang Kepok dan sukun, yield pati tertinggi diperoleh dari proses isolasi pati dengan aquades sebagai larutan perendamnya untuk waktu perendaman 6 jam. Perolehan yield pati pisang Kepok lebih tinggi daripada pati sukun untuk semua variasi. Hasil analisa karakteristik pati juga menunjukkan bahwa pati pisang Kepok memiliki solubilitas dan swelling power yang lebih tinggi dibandingkan pati sukun.

Kata Kunci : Isolasi Pati, Pisang Kepok, Sukun

Abstract

The result of starch isolation process depends on several factors primarily plant source, steeping solvent, solvent concentration, and steeping time. By choosing the right condition for isolation, the optimum yield of starch will be obtained; the starch has low protein content and good characteristics which are suitable for the end use of the starch.

The objective of this research were to isolate Kepok banana and breadfruit starches using alkaline steeping method at various steeping time (3 to 12 hours) and to investigate some of the physicochemical properties of these isolated starches. Three different solutions were used as steeping solvent, i.e. sodium hydroxide solution, calcium hydroxide solution, and aquadest. From this research, the optimum condition of starch isolation process, based on the highest yield achieved, would be known. Properties of starch such as solubility and swelling power were characterised.

The results showed that for both starches, the highest yield of starch was achieved while using aquadest as steeping solvent for 6 h steeping time. However, the yield of Kepok banana starches were always higher than that of breadfruit starches for all variation. Properties characterisation also showed that Kepok banana starch has higher solubility and swelling power than that of breadfruit starch.

Keyword : starch isolation, Kepok banana, breadfruit

1. Pendahuluan

Buah pisang merupakan salah satu hasil buah-buahan yang penting di Indonesia. Pisang dapat dengan mudah tumbuh dimana saja, dan dapat dimanfaatkan untuk berbagai macam keperluan baik di bidang pangan maupun non pangan (Siriwong dkk, 2003). Ada berbagai macam varietas pisang, salah satunya adalah pisang Kepok. Jenis pisang ini mudah ditemukan dimana saja, khususnya di daerah Jawa Timur dan harganya murah. Sukun (*Artocarpus altilis*) merupakan tanaman tropis sejati, tumbuh paling baik di dataran rendah yang panas. Di musim kering, saat tanaman lain produktifitasnya menurun, sukun dapat tumbuh dan berbuah dengan lebat. Buah sukun yang telah dimasak cukup bagus untuk dikonsumsi sebagai sumber vitamin A dan B komplek tetapi miskin vitamin C (Rincon dan Padilla, 2004). Buah pisang Kepok dan sukun dapat dijadikan sebagai pangan alternatif karena keberadaannya tidak seiring dengan pangan konvensional seperti beras, artinya keberadaan pangan ini dapat menutupi kekosongan produksi pangan konvensional. Oleh karena itu, kedua jenis buah ini dapat dijadikan sebagai cadangan pangan nasional.

Buah pisang dan sukun kaya akan kandungan karbohidrat (Munadjim, 1988; Rincon dan Padilla, 2004; Siriwong dkk, 2003), dengan kandungan lain berupa air, lemak dan protein, sehingga keduanya dapat dijadikan sebagai sumber pati alternatif. Beberapa penelitian mengenai proses isolasi dan karakterisasi sifat fisika-kimia pati pisang telah dipublikasikan terutama untuk varietas pisang Amerika Selatan (Eggleston dkk, 1992; Bello-Perez dkk, 1999), dan beberapa varietas pisang Asia (Chiang dkk, 1987; Siriwong dkk, 2003). Akan tetapi, informasi mengenai proses isolasi dan karakterisasi pati pisang untuk varietas lokal Indonesia masih sangat terbatas, demikian pula halnya untuk pati sukun. Harapan untuk meningkatkan fungsi dan nilai jual dari buah pisang Kepok dan sukun lokal hasil bumi Indonesia, melatarbelakangi adanya penelitian ini.

Kondisi proses isolasi yang optimum dapat berbeda untuk sumber pati yang berbeda, demikian pula dengan karakteristik pati yang dihasilkan. Oleh karena itu, perlu diteliti lebih lanjut proses isolasi dan karakterisasi pati dari buah pisang Kepok dan sukun. Dengan adanya informasi mengenai karakteristik dasar kedua jenis pati ini, diharapkan mampu menjadi dasar pijakan untuk investigasi lebih lanjut khususnya dalam hal peningkatan fungsionalitas aplikasi akhir dari kedua jenis pati tersebut.

Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari kondisi optimum proses isolasi pati

dari buah pisang Kepok dan sukun, serta mempelajari karakteristik pati yang dihasilkan dari proses isolasi tersebut. Diharapkan, dari penelitian ini dapat diketahui kondisi proses isolasi yang tepat yang dapat menghasilkan perolehan yield pati tertinggi dan pati dengan karakteristik yang baik untuk aplikasinya kelak.

Proses isolasi konvensional *wet milling* digunakan dalam penelitian ini, yaitu dengan metode perendaman dalam larutan basa (*alkaline steeping*), dimana dipilih larutan basa natrium hidroksida dan kalsium hidroksida sebagai larutan perendamnya. Sebagai pembanding, juga digunakan aquades sebagai larutan perendam. Waktu perendaman juga divariasikan (3-12 jam) untuk menentukan waktu optimum proses isolasi. Kondisi optimum didasarkan pada kondisi proses isolasi yang menghasilkan yield pati tertinggi. Hasil analisa karakteristik pati hasil isolasi yang disajikan dalam makalah ini dibatasi pada analisa *swelling power* dan *solubility* pati.

2. Teori Dasar

Pati (*starch*) adalah karbohidrat kompleks dimana pada tumbuhan merupakan sumber cadangan energi. Dalam aplikasinya baik di bidang pangan maupun non pangan, pati banyak digunakan sebagai agen pengental, agen pengikat, stabilizer, penentu tekstur, bahkan sebagai bahan pembuatan plastik *biodegradable*. Pati komersial yang digunakan dalam aplikasi tersebut biasanya diperoleh dari biji-bijian tanaman sereal seperti jagung, gandum, dan beras; batang dan akar-akaran seperti kentang, tapioka, dan sagu (Swinkels, 1985).

Sebagai suatu polimer glukosa, amilosa dan amilopektin merupakan dua komponen terbesar pati. Amilosa memiliki struktur linier dengan ikatan 1,4- α -D-glukosida serta membentuk bagian amorph dari pati, sedangkan amilopektin mempunyai rantai cabang yang bertemu dengan rantai linier pada ikatan 1,6- α -D-glukosida dan membentuk bagian kristalin dari pati. Komposisi dari amilosa dan amilopektin berbeda-beda untuk tiap jenis pati dimana hal ini juga mempengaruhi sifat karakteristik dari pati (Belitz dan Grosch, 1999; McWilliams, 2001).

Pada prinsipnya, untuk mendapatkan pati dari suatu tanaman adalah dengan memisahkan pati yang diinginkan dari fraksi komponen lainnya seperti lipid dan protein. Dalam proses isolasi pati, perolehan yield pati tergantung dari beberapa faktor, seperti: jenis tanaman yang hendak diambil patinya, jenis solven/larutan perendam yang digunakan, konsentrasi solven yang digunakan, dan waktu perendaman (*steeping time*). Pemilihan jenis dan konsentrasi solven yang dipergunakan selain mempertimbangkan faktor ekonomis juga tidak

boleh berbahaya bagi lingkungan, terkait dengan proses *recovery* dari solven tersebut, dan kesehatan terutama jika pati ini nantinya hendak diaplikasikan dalam industri makanan. Dengan pemilihan kondisi proses isolasi yang tepat diharapkan dapat diperoleh pati dengan yield optimal, memiliki kandungan protein yang rendah, serta karakteristik yang baik dan cocok untuk aplikasinya nanti.

Metode isolasi pati yang paling umum digunakan adalah metode *alkaline steeping*. Pati beras umumnya diperoleh dengan metode isolasi ini karena fraksi-fraksi protein (glutelin) dari beras cenderung lebih mudah larut dalam larutan alkali dibandingkan dengan fraksi patinya (Wang dan Wang, 2001; 2004). Hasil *recovery* patinya baik dan mengandung sedikit sekali residu protein (Wang dan Wang, 2001). Ada pula metode perendaman yang lain yang serupa dengan metode *alkaline steeping* hanya saja dipergunakan larutan fermentasi asam laktat sebagai larutan perendamnya (Chang dkk, 2006). Metode isolasi pati yang lain, seperti metode *protease digestion* dan perlakuan dengan *high-intensity ultrasound* juga dapat dipergunakan. Hanya saja, untuk metode-metode yang lain selain *alkaline steeping* dibutuhkan reagen/enzim dan peralatan yang cukup mahal disamping yield dan kemurnian yang diperoleh relatif rendah (Wang dan Wang, 2001).

3. Metodologi

Buah pisang Kepok dan sukun yang dipergunakan dalam penelitian ini diperoleh dari pasar tradisional di Surabaya. Bahan-bahan kimia yang dipergunakan adalah *analytical grade* yang langsung dipergunakan tanpa mengalami pemrosesan terlebih dahulu.

Metode isolasi pati yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah *wet milling* dengan menggunakan larutan perendam basa. Tiga jenis larutan perendam yang digunakan adalah NaOH, Ca(OH)₂, dan aquades sebagai pembanding. Buah pisang Kepok dipotong tipis-tipis terlebih dahulu, lalu diblender bersamaan dengan larutan perendam selama 10 menit. Hasil pemblenderan dibiarkan terendam selama waktu tertentu (variasi waktu perendaman = 3, 6, 9, dan 12 jam) sambil diaduk. Slurry pisang selanjutnya difiltrasi dan disentrifugasi untuk memisahkan antara filtrat dengan padatannya. Padatan yang diperoleh dicuci berulang kali dengan aquades dan disaring, sementara filtratnya dibuang. Padatan hasil penyaringan kemudian dikeringkan dalam oven bersuhu 45°C hingga diperoleh kandungan air yang konstan. Pati pisang kering diseragamkan ukurannya dan disimpan dalam tempat tertutup hingga dipergunakan. Prosedur yang sama juga diterapkan pada isolasi pati dari

buah sukun. Pati pisang dan pati sukun yang diperoleh dari kondisi optimum selanjutnya dianalisa karakteristiknya, yaitu *swelling power* dan *solubility* pada kisaran suhu 50 hingga 90°C dengan mengikuti prosedur yang dipergunakan oleh Singh dkk (2004) dengan sedikit modifikasi. Analisa kandungan pati total untuk bahan baku dilakukan dengan mengikuti metode DNS.

4. Hasil dan Pembahasan

Sebelum proses isolasi pati dilakukan, dilakukan analisa kandungan pati total, protein, dan air terhadap bahan baku yang hendak digunakan. Hasil uji kandungan pati, protein, dan air untuk bahan baku pisang Kepok mentah dan sukun dapat dilihat pada Tabel 1 berikut. Pisang Kepok mentah memiliki kandungan pati total yang lebih banyak daripada sukun.

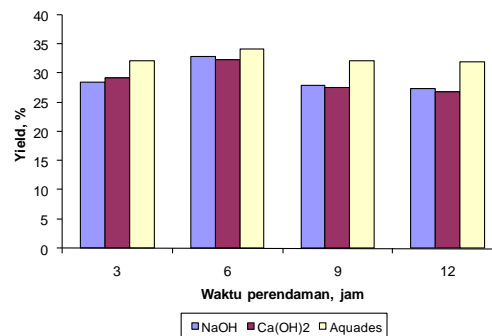
Tabel 1. Hasil analisa bahan baku

Analisa	Pisang Kepok Mentah	Sukun
Pati Total (%)	14,2	9,5
Protein (%)	1,1	1,3
Air (%)	72,3	87,1
Amilosa (%)*	19,2	27,7
Amilopektin (%)*	80,8	72,3

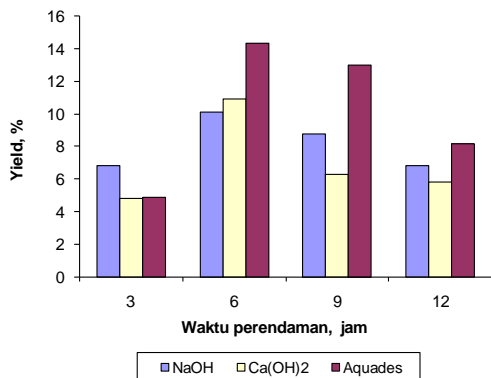
*dalam basis kering

Dari Tabel 1 di atas dapat dilihat kandungan amilosa dan amilopektin dari pati pisang Kepok dan pati sukun, dimana pati pisang Kepok memiliki kandungan amilosa yang lebih rendah daripada pati sukun. Perbedaan komposisi amilosa dan amilopektin dapat berpengaruh pada karakteristik pati hasil isolasi. Dari pengamatan, tidak ada perubahan komposisi amilosa dan amilopektin setelah proses isolasi.

Hasil dari proses isolasi buah pisang Kepok dengan menggunakan berbagai jenis pelarut pada berbagai variasi waktu perendaman dapat dilihat pada Gambar 1 berikut, sedangkan hasil proses isolasi untuk buah sukun dapat dilihat pada Gambar 2.



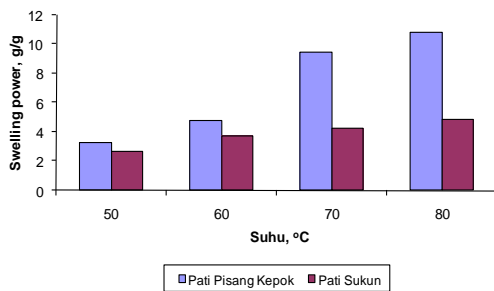
Gambar 1. Yield (%) pati pisang Kepok



Gambar 2. Yield (%) pati sukun

Dari Gambar 1 dan 2 terlihat bahwa untuk kedua jenis pati, pati pisang Kepok dan sukun, yield pati tertinggi diperoleh dari proses isolasi dengan larutan perendaman aquades untuk waktu perendaman selama 6 jam. Lain halnya dengan proses isolasi pati beras, beras membutuhkan larutan basa untuk memecah perikarp/lapisan kulit luar dari beras sehingga pati yang ada di dalamnya dapat terambil.

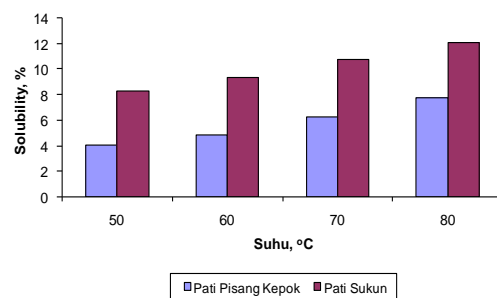
Analisa karakteristik pati, *swelling power* dan *solubility* granula pati, dilakukan hanya pada pati hasil proses isolasi terbaik yaitu yang menghasilkan yield tertinggi. Oleh karena itu, analisa *swelling power* dan *solubility* dilakukan untuk pati hasil perendaman dengan aquades selama 6 jam. Hasil analisa *swelling power* dan *solubility* pada berbagai variasi suhu pemanasan (50 hingga 90°C) untuk kedua jenis pati dapat dilihat pada Gambar 3 dan 4 berikut ini.



Gambar 3. Profil *swelling power* pati pisang Kepok dan sukun pada berbagai variasi suhu pemanasan

Gambar 3 di atas memperlihatkan bahwa nilai *swelling power* suatu pati meningkat seiring dengan meningkatnya suhu pemanasan. Ikatan intragranular dalam pati akan melemah seiring dengan meningkatnya suhu pemanasan, yang akan semakin memicu masuknya air ke dalam granula pati dan meningkatkan nilai *swelling power* pati.

Kenaikan yang terjadi tampak lebih signifikan pada pati pisang Kepok dibandingkan dengan pati sukun, disamping itu nilai *swelling power* pati pisang Kepok lebih tinggi dibandingkan pati sukun. Hal ini mungkin disebabkan oleh lebih tingginya kandungan amilopektin dalam pati pisang Kepok (80,8%). Komposisi pati yang sebagian besar terdiri dari amilopektin membuat struktur pati lebih terbuka sehingga air akan lebih mudah masuk, berpenetrasi ke dalam granula pati dan menyebabkan granula pati membengkak (*swollen*) yang ditunjukkan dengan semakin meningkatnya nilai *swelling power*.



Gambar 4. Profil *solubility* pati pisang Kepok dan sukun pada berbagai variasi suhu pemanasan

Hasil analisa *solubility* pada kedua jenis pati menunjukkan kecenderungan yang serupa dengan hasil uji *swelling power*, dimana keduanya dipengaruhi oleh komposisi amilosa dan amilopektin dalam pati. Dari Gambar 4 terlihat bahwa nilai solubilitas pati meningkat seiring dengan meningkatnya suhu pemanasan. Sama halnya dengan fenomena *swelling* pada granula pati, ikatan intragranular pada pati akan semakin melemah dengan meningkatnya suhu yang mendorong keluarnya amilosa dari granula pati (*leaching*) dan meningkatkan solubilitas pati.

Pati pisang Kepok memiliki nilai solubilitas yang lebih rendah dibandingkan pati sukun, untuk semua variasi suhu pemanasan. Kandungan amilosa pati pisang Kepok lebih rendah dibandingkan dengan pati sukun (19,2% dan 27,7%, secara berurutan). Lebih rendahnya kandungan amilosa dalam pati pisang Kepok menyebabkan jumlah amilosa yang ter-*leaching* keluar dari granula pati juga lebih sedikit.

Kecenderungan yang serupa juga dialami oleh Sodhi dan Singh (2003) dalam penelitian mereka terhadap pati beras dari berbagai varietas. Mereka menyatakan bahwa adanya perbedaan nilai *swelling power* dan *solubility* dari berbagai jenis pati, dapat dikaitkan dengan perbedaan kandungan amilosa dan amilopektin dalam pati yang mempengaruhi ikatan intragranular pati.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa aquades merupakan larutan perendam yang terbaik dan waktu perendaman 6 jam merupakan waktu perendaman terbaik dimana dihasilkan yield pati tertinggi untuk proses isolasi pati pisang Kepok dan sukun. Perolehan yield pati pisang Kepok lebih tinggi daripada pati sukun untuk semua variasi. Hasil analisa karakteristik pati juga menunjukkan bahwa pati pisang Kepok memiliki solubilitas dan *swelling power* yang lebih tinggi dibandingkan pati sukun.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada DIKTI atas bantuan dana untuk penelitian ini yang diperoleh melalui Program Hibah Penelitian Dosen Muda.

Daftar Pustaka

- [1] Belitz, H.-D. dan Grosch, W., (1999), "*Food Chemistry*", edisi 2, Springer, Berlin, hal. 296-308.
- [2] Bello-Perez, L.A., Agama-Acevedo, E., Sanchez-Hernandez, L., dan Parades-Lopez, O., (1999), "Isolation and partial characterisation of banana starches", *J. Agric. Food Chem.*, 47, hal. 854-857.
- [3] Chang, Y.H., Lin, C-L., dan Chen, J-C., (2006), "Characteristics of mung bean starch isolated by using lactic acid fermentation solution as the steeping liquor", *Food Chemistry*, 99, hal. 794-802.
- [4] Chiang, B.H., Chee, W.C., dan Chee, C.L., (1987), "A pilot scale study for banana starch production", *Starch*, 39(1), hal. 5-8.
- [5] Eggleston, G., Swennen, R., dan Akoni, S., (1992), "Physicochemical studies on starches isolated from plantain cultivars, plantain hybrids, and cooking bananas", *Starch*, 44(4), hal 121-128.
- [6] McWilliams, M., (2001), "*Foods: Experimental Perspectives*", edisi 4, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, hal. 161-162.
- [7] Munadjim, Teknologi Pengolahan Pisang.; Jakarta : Gramedia, 1988.
- [8] Rincon, A.M. dan Padilla, F.C., (2004), "Physicochemical properties of Venezuelan breadfruit (*Artocarpus altilis*)", *Starch*, 54, hal. 449-456.
- [9] Siritwong, W., Tulyathan, V., dan Waiprib, Y., (2003), "Isolation and physicochemical characterisation of starches from different banana varieties", *Journal of Food Biochemistry*, 27, hal. 471-484.
- [10] Sodhi, N.S. dan Singh, N., (2003), "Morphological, thermal and rheological properties of starches separated from rice cultivars grown in India", *Food Chemistry*, 80, hal. 99-108.
- [11] Swinkels, J.J.M., (1985), "Sources of starch, its chemistry and physics", in *Starch Conversion Technology*, Marcel Dekker, New York, hal. 15-46.
- [12] Wang, L., dan Wang, Y-J., (2004), "Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound", *Journal of Cereal Science*, 39, hal. 291-296.
- [13] Wang, L., dan Wang, Y-J., (2001), "Comparison of protease digestion at neutral pH with alkaline steeping method for rice starch isolation", *Cereal Chemistry*, 78(6), hal. 690-692.

KARAKTERISASI FISIOKIMIA DAN FUNGSIONAL KITOSAN YANG DIPEROLEH DARI LIMBAH CANGKANG UDANG WINDU (*Penaeus monodon*)

Irwan Sofia, Pirman, AP., Dzulfiana Haris

Program Studi Teknik Kimia, Politeknik Negeri Ujung Pandang
Jl. Perintis Kemerdekaan KM. 10 Tamalanrea, Makassar 90245

Abstrak

Tujuan penelitian adalah pengamatan pengaruh modifikasi perlakuan proses terhadap sifat-sifat fisiokimia dan fungsional produk kitosan asal udang Windu (*Penaeus monodon*). Kitosan asal cangkang kepiting (*crabshell*) produk Sigma Co. USA digunakan sebagai pembanding. Semua sampel dianalisa karakteristik fisiokimianya meliputi; perolehan hasil (*yield*), kadar air, nitrogen, abu, derajat deasetilasi (DD), viskositas, kelarutan dalam asam, dan densitas bulk. Analisa sifat fungsional yaitu; kemampuan mengikat air (*water binding capacity*), dan kemampuan mengikat lemak (*fat binding capacity*). Yield maksimum diperoleh dengan mode operasi DMPAK sebesar 19,3% (basis kering). Yield rata-rata dari mode proses (DKMPA, DMPAK, dan DPMKA) 17,56%. Yield paling rendah diperoleh untuk DAMPK. Kadar abu kitosan dari tiga proses (DKMPA, DMPAK, dan DPMKA) rata-rata dari lebih rendah dari 1%, kecuali pada proses DAMPK kadar abunya 1,6%. Kitosan dari udang windu mempunyai viskositas sedang (> 250 cP) yaitu antara 330,3 – 461,3 cP, sesuai dengan kitosan tipe *technical grade* (produk Sigma, Co). Density bulk kitosan berkisar antara 0,166 – 0,178 g/ml, lebih rendah dari density bulk kitosan komersial asal kepiting (*crab kitosan*) antara 0,18–0,33g/ml. Kemampuan mengikat air (WBC) sekitar 504-529% lebih rendah dari WBC untuk crab kitosan antara 581-1150%, dan kemampuan mengikat lemak (FBC) rata-rata 416,5% (minyak kedelai), 503% (minyak jagung), dan 400,8% (minyak wijen), adalah relatif lebih tinggi dari FBC kitosan komersial yang berkisar antara 399,9%-413,4%.

Kata Kunci : kitosan, udang windu, kemampuan mengikat lemak, derajat deasetilasi (DD)

Abstract

The research was aimed at ascertaining the influences of process modification on the physiochemical and functional characteristic of udang Windu (*Penaeus monodon*) shell. The products of Sigma Co. were taken as comparing variable. All the physiochemical of the samples, namely yields, water, nitrogen, ash content, *degree of deacetylation* (DD), viscosity, acid solubility, and bulk density were analyzed. The functional characteristic analysis included water binding capacity (WBC), and fat binding capacity (FBC). The optimum yield was obtained by DMPAC process 19.3% (dry basis). The average yield gained from the DMPA, DMPAC, and DPMCA was 17.56%. The smaller yield was made from the DAMPC process. The average ash content obtained from the three processes was smaller than 1%, but that of the DAMPC was 1.6%. The chitosan obtained from Windu shrimp had an average viscosity (>200cP), namely between 330.3%-461.3%, accorded to chitosan type of technical grade (the product of Sigma). The density bulk of chitosan ranged between 0.166 - 0.178 g/ml, smaller than that chitosan crab of Sigma Co., between 0.18 – 0,33 g/ml. The WBC was about 504 – 529%, lower than crab chitosan 581 – 1150%. Meanwhile, on average its FBC was 416% (soybean oil), 503% (corn oil), and 400.8% (sesame oil), which was relatively higher than the FBC of commercial chitosan (the product of Sigma Co.), which was between 399.9 – 413.4%.

Keywords : chitosan, *penaeus monodon*, fat binding capacity, degree of deacetylation (DD)

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan salah satu negara produsen udang Windu (*Penaeus Monodon*) terbesar di dunia. Data dari Direktorat Jendral Budidaya Departemen Kelautan dan Perikanan

menunjukkan bahwa areal tambak udang nasional pada tahun 2006 mencapai 480.850 ha, dengan kapasitas produksi 281.901 ton. Sebagian besar produksi udang tersebut menjadi

komoditas ekspor yang sebelumnya dikemas dalam bentuk udang beku olahan (*headless* atau *peeled*). Pada proses pembekuan (*cold storage*) untuk ekspor tersebut, sekitar 60-70% bagian dari berat udang jadi limbah, terutama bagian kulit dan kepala (Prasetyo, 2006).

Limbah kulit udang mengandung konstituen utama terdiri dari protein, kalsium karbonat, kitin, pigmen, mineral dan lain-lain. Kitin dari limbah cangkang udang dapat diubah menjadi khitosan melalui beberapa tahapan proses. Dari sisi ekonomi, pembuatan kitin menjadi kitosan dan turunannya seperti karboksilmetilkitosan (KMK) sangat prospektif karena kitosan dan derivatnya tersebut sangat luas aplikasinya, disamping bahan baku berupa limbah dan berasal dari sumber daya lokal (*local content*).

Kitosan hasil deasetilasi dari kitin yang telah luas digunakan di berbagai industri (makanan, pengolahan air, pertanian dan bioteknologi), serta untuk aplikasi medis dan kosmetika. Selama ini produk-produk turunan kitosan seperti karboksilmetilkitosan (KMK) dan kitosan oligomer, dibuat dari kitosan asal hewan laut seperti kepiting (*crab*) dan udang karang (*crawfish, lobster*).

Karakteristik dari produk kitosan sangat tergantung jenis sumber hewan laut dan metode produksinya. Telah ada beberapa peneliti dengan beberapa tinjauan.

1) Deproteinasi (DP)

Deproteinasi (DP) dilakukan melalui ekstraksi dengan larutan NaOH (1-10%) pada temperatur (65-100 °C), selama 1 hingga 6 jam (No H.K. et al., 1995). Shahidi dan Synowiecki (1991) telah melaporkan bahwa ekstraksi dengan perbandingan larutan alkali dengan solid (1:10) selama 2 jam dengan pengaduk, dapat menarik seluruh protein dalam cangkang kepiting. No H.K et al.(2000) telah mendapatkan hasil (*yield*) yang optimum proses DP pada 121°C/15 psi dengan larutan NaOH 3 % dan ratio padatan dengan pelarut (1:10). No HK. et al. (2002) juga telah mempelajari karakteristik khitosan yang diproses tanpa deproteinasi. Khitosan yang dibuat tanpa DP mempunyai derajat deasetilasi, kelarutan, kadar air, kapasitas mengikat lemak dan kemampuan menyerap warna yang rendah dibandingkan dengan khitosan yang dibuat dengan DP. Tetapi kitosan tanpa DP mempunyai berat molekul dan viskositas lebih tinggi.

2) Demineralisasi (DM)

Demineralisasi (DM) dilakukan melalui ekstraksi dengan larutan asam klorida (HCl) pada suhu ruang. Waktu proses demineralisasi yang lama (lebih dari 24 jam) dapat mengurangi kandungan abu cukup besar tetapi juga menyebabkan degradasi polimer. Penting

diperhatikan jumlah asam yang ditambahkan harus sesuai secara stoikiometri atau lebih besar dari jumlah mineral yang ada dalam cangkang untuk menyakinkan reaksi dekalsifikasi berjalan sempurna (Shahidi dan Synowiecki, 1991).

3) Dekolorisasi (DK)

Dekolorisasi dari kitin bertujuan menarik zat warna dengan pelarut. Pelarut yang dapat digunakan adalah: campuran etanol-eter, natrium hipoklorida, chloroform, H₂O₂, etil asetat, dan aseton. No HK. et al. (1995) telah melakukan dekolourisasi chitin dari udang lobster dengan aseton, yang diikuti proses bleaching menggunakan larutan NaOCl 0,315 %. Moorjani. menyatakan bahwa proses dekolourisasi dapat mengurangi viskositas dari produk kitosan.

4) Deasetilasi (DA)

Deasetilasi kitin dilakukan dengan melarutkan dalam larutan NaOH. Beberapa proses DA dilakukan dengan NaOH yang dilarutkan dalam air dengan menambahkan pelarut organik seperti 2-propanol, 2-metil 2-propanol atau aseton. Biasanya untuk mendapatkan derajat deasetilasi yang tinggi diperlukan dua atau tiga kali pengolahan dengan alkali. Akan tetapi dengan perlakuan ini akan menyebabkan degradasi rantai molekul, sehingga akan diperoleh khitosan dengan berat molekul lebih rendah. Proses deasetilasi khitin yang mudah dan murah telah disarankan oleh Alimuniar dan Zainuddin (1992), menggunakan NaOH pekat pada suhu ruang (30°C) tanpa pemanasan. Dengan NaOH 50%, diperoleh khitosan dengan derajat asetilasi 87 %. No HK. et al. (2000) telah melakukan proses DA khitin dalam autoclave pada kondisi (15 psi/121 °C) dengan konsentrasi dan waktu reaksi NaOH yang berbeda-beda. Peneliti menyatakan DA efektif pada kondisi tersebut dengan NaOH 45 % selama 30 menit, dengan ratio padatan dan solid (1:15). Proses ini akan diperoleh derajat deasetilasi dan berat molekul kitosan yang tinggi, dan viskositas yang sesuai dengan kitosan komersial.

Pada penelitian ini telah dilakukan 4 (empat) modifikasi mode proses, dengan memvariasikan mode-mode proses diatas. Pembuatan kitosan dilakukan di Laboratorium Teknologi Proses, Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang. Bahan baku limbah cangkang udang **Windu (Penacus Monodon)** di peroleh dari perusahaan pengolahan udang beku ekspor, **PT. Sittomas Mina Lestari** yang berlokasi di Kawasan Industri Makassar (PT. KIMA).

Tujuan dari penelitian adalah: a) mengamati karakteristik fisio kimia dan sifat-sifat fungsional khitosan dari limbah cangkang udang, yang diperoleh dengan beberapa

modifikasi proses, dan dibandingkan dengan karakteristik kitosan komersial. b) mengamati pengaruh perubahan posisi perlakuan demineralisasi (DM) dan deproteinisasi (DP) selama produksi kitosan, dan c) mengamati pengaruh perubahan penempatan proses deasetilasi (DA) pada perlakuan pembuatan kitosan.

2. Teori Dasar

Kitosan adalah senyawa biopolimer yang diturunkan dari kitin, yaitu senyawa dengan struktur homopolimer β -(1-4) N-acetyl-D-glucosamine. Khitin terdapat secara luas pada hewan-hewan invetebrata di laut, serangga, jamur, yeast/ragi. Umumnya cangkang dari hewan laut mengandung 30-40% protein, 30-50% kalsium karbonat dan kalsium fosfat, dan 20-30% khitin. Khitin terdapat pada hampir semua hewan laut berkulit keras seperti udang, kepiting dan lobster.

Kitin dan Kitosan mempunyai struktur kimia yang sama (gambar 1). Khitin terdiri dari rantai lurus asetilglukosamine, sedangkan kitosan diperoleh melalui pemutusan gugus asetil ($\text{CH}_3\text{-CO}$). Proses pemutusan ini disebut dengan deasetilasi. Perbedaan utama antara khitin dengan kitosan adalah kadungan asetil dari polimernya. Kitosan adalah turunan kitin yang paling banyak kegunaannya.

Kitosan yang diperoleh dari hasil deasetilasi kitin berbentuk serbuk putih yang tidak larut dalam air, tetapi dapat larut dan tidak terdegradasi dalam larutan asam asetat dan asam formiat yang encer dengan membentuk larutan viskos pada pH dibawah 6,5. Kitosan mempunyai bobot molekul yang relatif tinggi sekitar $1,2 \times 10^5$ Da tergantung pada degradasi selama proses deasetilasi, dan mempunyai titik lebur $134,5^\circ\text{C}$. Kitosan tidak beracun dan mudah terbiodegradasi.

Kitosan adalah produk deasetilasi dari kitin yang mudah larut dalam air, dan asam seperti asam asetat dan asam formiat. Kitosan sangat mudah berinteraksi dengan zat-zat organik seperti protein dan lemak. Karena itu, kitosan lebih banyak digunakan pada berbagai industri terapan, kesehatan dan industri pangan. Sifat fungsional kitosan yang tidak beracun dan mudah membentuk emulsi juga telah dimanfaatkan pada industri pangan sebagai senyawa pembentuk formula (*food formulation*) seperti pengikat air dan lemak, pembentuk gel, pengental, dan agent penstabil (*stabilizing agent*). (Shahidi, et al., 1999).

Derajat asetilasi (DD) dari khitosan bervariasi antara 56 - 99%, rata-rata 80 % tergantung dari sumber dan metoda pembuatan (No H.K. et al., 2000). Derajat deasetilasi adalah

karakter/sifat yang penting dari produk khitosan, yang sangat berpengaruh terhadap sifat-sifat kimia dan kegunaannya. Derajat deasetilasi juga berpengaruh terhadap kemampuan *biodegradability* dan *immunological* (Tolaimate et al., 2000). Beberapa metode pengujian derajat asetilasi khitosan telah dilakukan diantara metode titrasi potensiometri, ninhydrin test, NMR- spectroscopy, titrasi hidrogen bromide, infrared spectroscopy, UV-spectrophotometri.

3. Metodologi

Penelitian dilakukan di Laboratorium Teknologi Proses, Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang. Bahan baku limbah cangkang udang **Windu** (*Penaeus monodon*) diperoleh dari perusahaan pengolahan udang beku untuk ekspor, **PT. Sittomas Mina Lestari** yang berlokasi di Kawasan Industri Makassar (PT. KIMA).

Persiapan bahan dan alat

- **Persiapan bahan baku limbah cangkang udang**
Bahan baku cangkang udang basah dibersihkan dari kotoran-kotoran organik yang menempel dengan air hangat yang mengalir, selanjutnya di jemur hingga cukup kering dengan sinar matahari selama 2 – 3 hari.
- **Pretreatment bahan baku**
Cangkang udang kering dihaluskan dalam alat Crusher dan dilanjutkan dengan pengayakan (sieving) hingga diperoleh bahan baku cangkang udang halus (mesh 200).
- **Penyiapan dan Pembuatan pelarut kimia.**
Pelarut untuk ekstraksi (larutan NaOH 3,5% & 50%, HCl 1 N, NaOCl 0,32%) disiapkan untuk keperluan proses ekstraksi, deproteinasi, demineralisasi, dekolerasi, dan deasetilasi.

Prosedur Kerja Pembuatan Kitosan

- **DP (Deproteinasi)**
Cangkang udang (kepala dan ekor) yang telah halus atau cangkang udang yang telah didemineralisasi, akan dilakukan penghilangan protein dengan larutan NaOH 3,5 % (b/b) selama 2 jam pada suhu 65°C dan dilakukan pengadukan. Ratio padatan dan pelarut yang digunakan adalah 1:10 (b/v) (No et al., 2000). Kemudian sampel disaring dan dicuci dengan aquadest dan dikeringkan di oven.
- **DM (Demineralisasi)**
Cangkang udang halus atau cangkang udang yang telah dideproteinasi, akan didemineralisasi dengan larutan HCl 1 N selama 30 menit pada suhu kamar, dengan ratio padatan dan larutan 1:15 (b/v) (No et

al., 2000). Selanjutnya disaring, dicuci dengan aquadest sampai netral dan dikeringkan di oven.

- **DK (Dekolorisasi)**
Sampel (sebagai chitin jika sudah didemineralisasi dan deproteinisasi), dilakukan dekolorisasi dengan menambahkan aseton selama 10 menit dan dikeringkan selama 2 jam pada suhu ruang, dilanjutkan dengan pemucatan dengan menambahkan natriumhipoklorida (NaOCl) 0,32 % selama 5 menit pada suhu ruang. Rasio padatan dan solvent yang ditambahkan 1:10 (b/v) atas dasar berat kering padatan/cangkang (No, et al., 2000). Sampel selanjutnya dicuci dengan aquadest dan dikeringkan secara vakum selama 2-3 jam hingga terbentuk bubuk halus/tepung.
- **DA (deasetilasi)**
Proses deasetilasi dilakukan dalam autoclave pada tekanan 15 psi, suhu 121 °C selama 30 menit. Deasetilasi dilakukan dengan menambahkan larutan NaOH 50 %, dengan perbandingan padatan dan larutan 1:10 (b/v) menurut metode No HK., et al. (2000). Sampel (khitosan) dicuci untuk dinetralkan dengan air bersih mengalir. Kemudian air diuapkan dan dikeringkan pada suhu 60 °C selama 24 jam di oven.

Dilakukan 4 (empat) variasi modifikasi perlakuan proses dengan urutan proses masing-masing adalah: **DKMPA** (dekolorisasi, demineralisasi, deproteinisasi, deasetilasi); **DMPAK** (demineralisasi, deproteinisasi, deasetilasi, dekolourisasi); **DAMPK** (deasetilasi, demineralisasi, deproteinisasi, dekolourisasi); **DPMKA** (deproteinisasi, demineralisasi, dekolourisasi, deasetilasi).

Khitosan asal cangkang kepiting (*crab shell*), produk Sigma Chemical Co. USA digunakan sebagai pembanding (*control*) untuk sifat-sifat fisiokimia dan fungsional khitosan yang dihasilkan dari beberapa modifikasi pembuatan diatas.

4. Hasil dan Pembahasan

Hasil dari analisa terhadap sifat-sifat fisika dan kimia dari produk khitosan yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 1 s.d.6.

Yield

Yield dihitung berdasarkan berat kering khitosan yang diperoleh dari 200–300 gram cangkang udang kering halus. Peroleh Yield khitosan dari masing-masing modifikasi bervariasi dari 0,79 – 19,3 %. Yield tertinggi diperoleh dari urutan pembuatan DMPAK, diikuti berturut-turut DKMPA, DPMKA(kontrol), dan paling rendah DAMPK.

Tabel 1. Yield produksi khitosan dari cangkang udang windu (basis kering)

Jenis Sampel	Yield (%)
DKMPA	16,8
DMPAK	19,3
DAMPK	0,79
DPMKA	16,6

Hasil perhitungan pada tabel 1. menunjukkan dengan proses DKMPA diperoleh yield (16,8%), sedikit berbeda dari metode umum DMPAK (16,6%). Yield khitosan sekitar 14% diperoleh dari sumber *krill* dan yield 18,6% dari bahan limbah cangkang udang laut telah dilaporkan oleh Alimuniar dan Zainuddin (1992). Yield yang diperoleh antara 16,6 % – 19,3%, adalah lebih rendah dari yang diperoleh dari cangkang udang karang (*lobster*) ± 23% yang telah dilaporkan oleh No dan Meyers, 1989.

Hasil diatas juga menunjukkan bahwa urutan proses DAMPK diperoleh yield yang sangat sedikit, sehingga hanya tiga metode di atas (DKMPA, DMPAK, dan DPMKA) yang disarankan untuk pembuatan khitosan. Penempatan proses deasetilasi pada tahap awal proses secara drastis mengurangi yield produk khitosan.

Kadar Air

Hasil dari analisa kadar air, kadar abu, dan kandungan nitrogen dari sampel khitosan ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Analisa Kadar Air, Kadar Abu, Kadar Nitrogen dari Khitosan

Sampel	Kadar Air (%)	Kadar Abu (%)	Kadar Nitrogen (%)
DKMPA	0,35	0,51	8,22
DMPAK	0,60	0,46	8,02
DAMPK	0,66	1,60	6,81
DPMKA	0,70	0,37	8,09
Khitosan (Sigma Co)	3,50 ^{*)}	1,80 ^{*)}	8,50 ^{*)}

^{*)}Sampel Khitosan komersial

Sampel khitosan yang dihasilkan dari limbah cangkang udang windu mempunyai kandungan air bervariasi antara 0,35% hingga 0,70%. Hasil analisa khitosan komersial produk Sigma diperoleh kandungan airnya sekitar 3,5%. Nilai ini relatif tinggi dibandingkan dengan khitosan dari cangkang udang. Menurut literatur chitosan adalah senyawa yang higroskopis, sehingga sangat mungkin nilai diatas adalah harga relatif pada saat dilakukan analisa, kadar

air yang tinggi dari kitosan tersebut disebabkan karena penyerapan uap air selama penyimpanan. Dengan penyimpan yang lama kemungkinan terjadi perubahan kadar air, tergantung kondisi kelambaban lingkungannya.

Kadar Abu

Tingkat kandungan abu kitosan menunjukkan efektifitas dari proses deminerasilasi (DM) tahap dimana perlakuan untuk menghilangkan kalsium karbonat. Tanpa proses demineralisasi ini kandungan abu bahan akan sangat tinggi. Kadar abu bahan adalah parameter penting fungsional kitosan. Tingginya kadar abu dapat berpengaruh terhadap kelarutan, yang dapat berkontribusi terhadap rendahnya viskositas, atau juga dapat berpengaruh terhadap karakteristik fisiokimia lainnya. Syarat mutu kitosan kualitas tinggi harus mempunyai kadar abu lebih rendah dari 1% (No dan Meyers, 1995).

Kadar Nitrogen

Kadar nitrogen dari sampel kitosan asal cangkang udang windu bervariasi antara 8,02% hingga 8,22% atas dasar basis kering. Kecuali mode proses DAMPK (6,81%). Berturut-turut kandungan nitrogen sampel kitosan adalah untuk DKMPA (8,22%), DMPAK (8,02%), dan DPMKA(kontrol) 8,09%. Nilai kandungan nitrogen dari kitosan cangkang udang windu ini sedikit lebih besar dari yang dilaporkan oleh No dan Meyers (1995) yang berkisar antara 7,06% hingga 7,97% masing-masing untuk kitosan dari kepiting laut (*crab shell*) dan udang laut (*shrimp shell*). Jika dibandingkan dengan kandungan nitrogen kitosan komersial dari kepiting (produk Sigma) ternyata kandungan nitrogen dari kitosan dari kedua sumber tersebut tidak terlalu mempunyai perbedaan yang signifikan.

Derajat Deasetilasi (DD)

Derajat deasetilasi (DD) dari sampel kitosan udang windu yang diperoleh bervariasi antara 66,34% hingga 82,07% dengan rata-rata perolehan 74,13% (Tabel 3). Menurut No dan Meyers (1995), DD dari kitosan berkisar 56% hingga 99% dengan rata-rata berkisar 80%. Sampel dengan mode pembuatan DMPAK (82,07%) mempunyai DD paling tinggi, diikuti dengan DPMKA, DKMPA, dan DAMPK.

Tabel 3. Derajat deasetilasi (DA) dari kitosan sampel dan kitosan komersial

Jenis Sampel	DD (%)
DKMPA	71,63
DMPAK	82,07
DAMPK	66,34
DPMKA	76,48
Kitosan (<i>Crabshell</i>)	> 85,0*

*)Data menurut spesifikasi produk Sigma, Co USA.

Pada tabel 3, terlihat bahwa nilai %DD dari komersial kitosan (>85%) lebih tinggi dari hasil yang diperoleh dari ke empat variasi modifikasi metode pembuatan yang dilakukan. Nilai dari %DD tidak hanya sangat tergantung dari sumber kitosan dan metode pemurniannya (No et al., 1989), tetapi juga pada metode analisa yang digunakan, cara penyiapan sampel, dan tipe instrument yang digunakan, dan faktor-faktor lainnya juga mungkin mempengaruhi analisa dari %DD (Khan et al., 2002). Nilai %DD yang relatif rendah pada mode proses DAMPK kemungkinan metode yang tidak sesuai atau adanya impurities.

Viskositas

Viskositas kitosan banyak dilaporkan dalam beberapa literatur umumnya berkisar antara 60 hingga 780 cP (Alimuniar dan Zainuddin, 1992). Tabel 4. menunjukkan hasil analisa viskositas, kelarutan, density bulk kitosan dari udang windu.

Tabel 4. Hasil analisa viskositas, kelarutan, density bulk dari kitosan

Sampel	Viskositas ^{#)} (cP)	Kelarutan (%)	Density bulk (%)
DKMPA	461,3	91,0	0,166
DMPAK	424,9	92,4	0,172
DAMPK	130,8	89,3	0,175
DPMKA	330,3	91,1	0,178
Kitosan (<i>Crabshell</i>)	>250	96,8	0,142

^{#)} Kitosan yang dilarutkan dalam asam asetat 1%.

Ada banyak faktor yang berpengaruh terhadap viskositas produk selama produksi seperti proses deasetilasi, konsentrasi pelarut, pH dan temperature operasi. Morjani et al. (1975) melaporkan viskositas larutan kitosan dalam asam asetat cenderung bertambah dengan penurunan pH larutan, tetapi akan berkurang dengan pengurangan pH dalam HCl. Hasil analisa terlihat bahwa proses diawali dengan demineralisasi (DM), yaitu (DKMPA dan DMPAK) kecuali DAMPK mempunyai

viskositas lebih tinggi disbanding dengan DPMKA. Sementara dari literatur menyatakan bahwa perubahan penempatan posisi proses demineralisasi (DM) dan deproteinasi (DP) tidak berpengaruh terhadap karakteristik viskositas kitosan.

Kelarutan

Data kelarutan menunjukkan bahwa kelarutan kitosan dalam larutan asam asetat 1%, pada pengadukan selama 240 rpm, dan perendaman dalam water bath air mendidih selama 10 menit. Hasil pengamatan menunjukkan kelarutan kitosan yang cukup baik (rata-rata diatas 90%). Dari literatur menyatakan bahwa rendahnya kelarutan disebabkan karena tidak sempurnanya proses penghilangan protein (deproteinasi), karena adanya sisa-sisa protein dalam sampel dapat memparuhi kelarutan.

Density bulk

Penelitian dari No dan Meyers (1995) menyatakan bahwa *bulk density* dari beberapa *crab* kitosan komersial berkisar antara 0,18 hingga 0,33 g/ml, menunjukan lebih dari 1,8 kali perbedaan porositas antara beberapa kitosan tersebut. Hasil analisa density produk kitosan dari udang windu hasil penelitian berkisar antara 0,166 – 0,178 g/ml. Hal ini menunjukkan bahwa kitin dari cangkang udang mempunyai porositas yang relatif lebih besar dari kitin kepiting. Hasil perbandingan dengan kitosan komersial produk Sigma ternyata sedikit lebih tinggi. density bulk dari kitosan komersial yang rendah karena metode treatmen awalnya (penghalusan) lebih sempurna dibandingkan dengan metode yang dikerjakan di laboratorium. Cho dan No (1999) menyatakan bahwa rendahnya bulk density menunjukkan bahwa kitosan dihasilkan mempunyai tingkat porositas yang tinggi, hal ini disebabkan kemungkinan karena konsentrasi alkali yang digunakan pada proses deproteinasi rendah.

Kemampuan Mengikat Air (*Water Binding Capacity*)

Hasil analisa kemampuan mengikat air dari produk kitosan dari cangkang udang windu hasil percobaan ditunjukkan pada Tabel 5. Kemampuan mengikat air sampel berkisar 504% hingga 529%. Hasil ini lebih rendah jika dibandingkan dengan WBC untuk kitosan yang telah dilaporkan oleh Rout (2001), dimana peneliti tersebut melaporkan WBC dari kitosan yang dihasilkan berkisar antara 581% hingga 1150%, dengan rata-rata 702%.

Tabel 5. Hasil analisa kemampuan mengikat air (*water binding capacity*)

Jenis Sampel	WBC (%)
DKMPA	529
DMPAK	504
DAMPK	519
DPMKA	511
Kitosan (<i>Crabshell</i>)	549

Cho dan No (1998) juga telah melaporkan bahwa range WBC antara 458% - 805% dari lima kitosan komersial yang dianalisa, yang berasal dari cangkang udang dan kepiting. Modifikasi perlakuan proses antara demineralisasi (DM) dengan deproteinasi (DP) dan deasetilasi (DA) memberikan efek terhadap peningkatan WBC. deproteinasi (DP) dan deasetilasi (DA) sebelum dilakukan demineralisasi dapat meningkatkan WBC, demikian juga dengan proses perlakuan dekolorisasi (DK).

Kemampuan Mengikat Lemak (*Fat Binding Capacity*)

Kemampuan mengikat lemak (FBC) dari sampel kitosan ditentukan dengan mencoba pengikatan dari tiga jenis minyak yaitu minyak kedelai, minyak jagung dan minyak wijen. Dari ketiga jenis minyak/lemak yang dianalisa, terlihat bahwa kemampuan minyak jagung relative lebih baik dari kitosan yang dihasilkan dibandingkan dengan jenis minyak lainnya. Hasil analisa ditunjukkan pada Tabel 6.

Tabel 6. Hasil analisa kemampuan mengikat lemak (*Fat Binding Capacity*)

Jenis Sampel	FBC (%)		
	Kedelai	Jagung	Wijen
DKMPA	409	551	407
DMPAK	425	499	401
DAMPK	410	427	383
DPMKA	422	535	412
Kitosan (<i>Crabshell</i>)	393,9	413,4	399,6

Hasil analisa pengujian FBC terhadap ketiga jenis lemak di atas, menunjukkan bahwa penyerapan kitosan terhadap minyak jagung relatif tinggi, sedangkan terhadap minyak wijen lebih rendah. Studi sebelumnya yang dilakukan oleh Roulit (2001) menunjukkan bahwa rata-rata FBC kitosan dari asal kepiting laut dan udang karang (*lobster*) kemampuan penyerapan lemak untuk minyak kedelai (*soybean oil*) berturut-turut adalah 587% dan 706%.

Analisa FBC yang diperoleh rata-rata 416,5% (untuk minyak kedelai), 503% (untuk minyak jagung), dan 400,8% (untuk minyak

wijen) adalah sesuai dengan FBC beberapa sampel kitosan (antara 314% hingga 535%, dengan rata-rata 417%) seperti yang dilaporkan oleh No, et al. (1998).

5. Kesimpulan

Yield kitosan maksimum diperoleh dengan mode operasi DMPAK sebesar 19,3% (basis kering). Rata-rata yield dari tiga mode proses (DKMPA, DMPAK, dan DPMKA) 17,56%, kecuali mode proses DAMPK hanya 0,79%

Penempatan proses deasetilasi (DA) pada tahap awal tidak disarankan, karena kitosan yang diperoleh mempunyai yield dan derajat deasetilasi yang rendah.

Kadar abu kitosan dari tiga proses (DKMPA, DMPAK, dan DPMKA) rata-rata dari lebih rendah dari 1%, kecuali pada proses DAMPK kadar abunya 1,6%. Tingginya kadar abu bahan berkorelasi dengan rendahnya kelarutan dan viskositas kitosan.

Hasil pengujian viskositas larutan kitosan 1% (b/v) dalam pelarut asam asetat 1% menunjukkan bahwa kitosan dari cangkang udang windu mempunyai viskositas sedang (> 200 cP) yaitu antara 330,3 – 461,3 cP. Kitosan tipe *technical grade* (produk Sigma) mempunyai karakteristik viskositas sama.

Density bulk kitosan asal kitin udang windu berkisar antara 0,166 – 0,178 g/ml, lebih rendah dari density bulk kitosan komersial asal kepiting (*crab kitosan*) antara 0,18 – 0,33 g/ml. Kemampuan mengikat air (WBC) kitosan sekitar 504-529% lebih rendah dari WBC yang dilaporkan untuk crab kitosan antara 581-1150%.

Kemampuan mengikat lemak (FBC) rata 416,5% (minyak kedelai), 503% (minyak jagung), dan 400,8% (minyak wijen). Nilai FBC dari kitosan asal cangkang udang lebih tinggi dari FBC kitosan komersial asal cangkang kepiting (Sigma Co).

Daftar Pustaka

- [1] Alimuniar and Zainuddin., (1992), "An economical technique for producing chitosan". in C.J. Brine, P.A. Sanford, and J.P. Zikakis (Ed.) *Advances in Chitin and Chitosan*", Elsevier Applied Science, Essex UK, hal..627-632.
- [2] Cho, Y.I., and No, H.K. (1999), "Effective Deproteinization Under Autoclaving Conditions for Preparation of Chitin", *Journal of Korean Society for Chitin and Chitosan*, 4(3), hal.152-155.
- [3] Hardjito, L., (2006), "Kitosan Sebagai Bahan Pengawet Pengganti Formalin", *Majalah Pangan Media Komunikasi dan Informasi*. Edisi No.46/XV/Januari 2006.
- [4] Hein. S., How, N.C., Chandkrachang, S., Stevens, W.F., "A Systematic Approach to Quality Assessment System of Chitosan", <http://www.ptn.git.gc.lb/bit/research/chitin/chitin-research.PDF>
- [5] Khan, T., Peh, K., Ch'ng, H.S. (2002), "Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods", *J Pharm Pharmaceut Sci*. 5(3), hal.205-212.
- [6] No, H.K., Meyers, S.P. Lee, K. S., (1989), "Isolation and Characterization of Chitin from Crawfish Shell Waste", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol.37(3), hal.575-579.
- [7] No, H.K., Cho, Y.L., Meyers, S.P., (2000), "Effective Deacetylation of Chitin under Conditions of 15psi/121°C", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 48(6), hal.2625-2627.
- [8] No, H.K., Lee, S.H and Meyers, S.P., (2000), "Correlation Between Physicochemical Characteristics and Binding Capacities of Chitosan Products", *Journal of Food Science*, 65(7), hal. 1134-1137.
- [9] No, H.K., Lee, S.H, Park, N.Y., and Meyers, S.P., (2003), "Comparisation of Physicochemical, Binding, Antibacterial Properties of Chitosan Prepared without and with Deproteinization", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 51, hal.7659-7663
- [10] Prasetyo, W.K., (2006), "Pengolahan Limbah Cangkang Udang (online)", <http://www.kompas.com/htm>, diakses 18 September 2006.
- [11] Shahidi F., Arachchi J.K.V., Jeon Y.J., (1999), "Food Application of Chitin and Chitosan", *Food Science and Technology*, 10(20), hal. 37-51.
- [12] Tolaimate, A., Desbrieres, J. Rhazi, Alagui, A., (2000), "On the influence of deacetylation process on physicochemical characteristics of chitosan from squin chitin", *Polymer*. Vol. 41, hal. 2463-2469

KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM β -CARYOPHYLLENE + ETANOL + AIR PADA RENTANG TEMPERATUR 303 K – 323 K

Kuswandi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Winarsih

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Dany Prakoso

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Kiki Syarif

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Abstrak

Data kesetimbangan cair-cair untuk sistem β -Caryophyllene + Etanol + Air telah diperoleh secara eksperimen pada rentang temperatur 303 K – 323 K. Eksperimen dilakukan dengan menggunakan peralatan equilibrium cell yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik dan suhunya dijaga konstan. Pengadukan dilakukan selama ± 2 jam supaya campuran ketiga komponen tersebut terdistribusi dengan baik. Kemudian dibiarkan selama ± 20 jam agar terjadi pemisahan antara fase organik dan fase air. Sampel dari kedua fase dianalisa dengan gas chromatography untuk mengetahui komposisi komponen-komponen dari setiap fase. Hasil penelitian menunjukkan bahwa temperatur memberikan pengaruh sangat kecil terhadap distribusi etanol pada fase organik dan fase air. Data kesetimbangan cair-cair dapat dikorelasikan dengan baik oleh model-model UNIQUAC dan NRTL dimana model UNIQUAC dapat merepresentasikan data sedikit lebih baik dari pada model NRTL.

Kata Kunci : Kesetimbangan cair-cair, β -caryophyllene, etanol, air, UNIQUAC, NRTL

Abstract

Liquid-liquid equilibrium data for the ternary system β -Caryophyllene + ethanol + water were found experimentally at 303 K – 323 K. The experiment was conducted using an equilibrium cell equipped with a magnetic stirrer and the temperature was maintained constant. The stirring was carried out for two hours in order to the ternary system mixture was well distributed. Then the mixture was kept quiet for about 20 hours to permit the separation of mixture in two liquid phases (organic phase and aqueous phase). The samples of the two phases were analyzed by gas chromatography to find the composition of components for each phase. The results show that the temperature provides small effect to ethanol distribution in organic and aqueous phase. The experimental data were correlated well through the NRTL and UNIQUAC model.

Keyword : Liquid-liquid equilibria, β -caryophyllene, ethanol, water, UNIQUAC, NRTL

1. Pendahuluan

Dalam berbagai industri kimia banyak dijumpai proses yang memerlukan pemisahan

campuran fluida menjadi komponen-komponen nya seperti pada proses pemisahan dengan cara distilasi, absorpsi, stripping, dan ekstraksi.

Perancangan alat-alat tersebut memerlukan suatu data-data kesetimbangan yang akurat untuk dapat diterapkan.

β -Caryophyllene adalah komponen terbesar kedua dari minyak cengkeh (*clove oil*) setelah eugenol. β -Caryophyllene adalah hasil samping atau terpen yang harus dikurangi dari pengolahan minyak cengkeh dari bahan baku daun, batang dan bunga cengkeh, karena menjadikan komponen minyak cengkeh (eugenol) tidak murni.

Komponen penyusun dari minyak cengkeh terdiri dari 23 komponen yang berbeda namun didalam minyak cengkeh terdapat 3 komponen terbesar penyusun dari minyak cengkeh yaitu: Eugenol (>90%), β -caryophyllene (<10%), dan α -Humulene (<3%) (Ketaren, 1998). Maka diperlukan teknik pemisahan untuk memisahkan kandungan eugenol dengan terpen-terpennya agar didapatkan kandungan minyak cengkeh (eugenol) yang mendekati murni. Oleh karena itu, diperlukan data-data kesetimbangan untuk sistem β -Caryophyllene + etanol + air dengan komposisi tertentu untuk proses pemisahannya.

Penggunaan pelarut dalam ekstraksi dapat menggunakan n-Hexane dan Kloroform dalam industri namun dalam hal ini industri kedepan akan menggunakan produk etanol sebagai solvent khususnya industri makanan, flavour, dan parfum karena zat ini larut dalam satu larutan namun tidak larut dalam zat lainnya dan memiliki kelarutan yang besar terhadap suatu zat (Chaffer dkk, 2004).

Data-data kualitatif tentang sifat kesetimbangan fase dari campuran fluida merupakan masalah yang sangat penting dalam berbagai macam proses pemisahan dalam industri. Campuran fluida, baik biner maupun multi komponen, sering kali dipisahkan menjadi komponen parsialnya melalui proses *distilasi*, *absorpsi*, maupun *ekstraksi*. Penentuan data-data tersebut dapat saja didapatkan melalui eksperimen pada campuran fluida tertentu pada kondisi operasi yang dikehendaki. Namun hingga saat ini ketersediaan data-data tidak memadai, baik untuk jenis sistem fluidanya maupun rentang operasinya. Untuk mengatasi keterbatasan ini, dilakukan upaya-upaya mengkorelasikan antara data-data eksperimen yang dilakukan dengan metode umum selama ini.

Sistem kesetimbangan fase campuran fluida antara lain meliputi kesetimbangan cair-cair atau yang biasa disingkat dengan LLE. LLE sistem terner terbagi menjadi menjadi beberapa tipe yaitu : tipe 0, tipe 1, tipe 2, tipe 2a, tipe 3, dan tipe 3a, bergantung pada bentuk kurva binodal yang ada dalam diagram kesetimbangan (Maduro dan Aznar, 2007). Sistem tipe 1

merupakan sistem yang paling lazim dilakukan dan banyak diteliti. Dalam eksperimen ini akan diteliti sistem terner tipe 1, yaitu β -Caryophyllene(1) + etanol(2) + air(3). Korelasi yang akan digunakan adalah korelasi model persamaan NRTL dan UNIQUAC.

Prediksi kesetimbangan sistem cair-cair untuk sistem terner tipe satu sudah banyak dilakukan. Namun dalam hal ini belum ada satupun data yang menyediakan kesetimbangan cair-cair sistem β -Caryophyllene + etanol + air pada rentang temperature 303K-323K.

Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh data kesetimbangan cair-cair sistem β -Caryophyllene + etanol + air pada rentang temperatur 303K-323K dan mengkorelasikan data yang didapatkan dengan menggunakan model persamaan NRTL dan UNIQUAC.

Hasil yang diperlukan berupa grafik kesetimbangan cair-cair sistem β -Caryophyllene + etanol + air yang menunjukkan hubungan antara konsentrasi etanol dan kelarutan β -Caryophyllene, dimana data ini kemudian dikorelasikan dengan persamaan UNIQUAC dan NRTL untuk mempelajari efek temperatur terhadap parameter yang didapatkan, sehingga dapat diterapkan dalam proses ekstraksi.

2. Teori Dasar

Sejumlah proses pemisahan yang penting dalam industri seperti absorpsi, ekstraksi, dan distilasi merupakan operasi kontak dua fase. Bila fase-fase tersebut tidak berada dalam kesetimbangan maka akan terjadi transfer massa antarfase laju transfer pada masing-masing komponen tergantung pada driving force, dalam hal ini adalah besarnya penyimpangan sistem dari suatu kesetimbangan. Dengan demikian, penentuan laju transfer massa memerlukan data kesetimbangan dari sistem tersebut. Kesetimbangan merupakan kondisi statis dimana secara makroskopis tidak ada perubahan properti sistem terhadap waktu.

Kesetimbangan termodinamika merupakan terdistribusinya komponen dalam semua fase pada harga potensial kimia tertentu sehingga terjadi kesamaan potensial kimia masing-masing komponen dalam semua fase yang berada dalam kesetimbangan. Untuk sistem yang membentuk 2 fase, misalkan fase a dan fase b, maka harus memenuhi 3 kriteria kesetimbangan termodinamika. Akan tetapi tidak semua sistem memiliki kesamaan potensial kimia pada temperatur dan tekanan tertentu pada kondisi setimbang yang sebenarnya. Kriteria III atau yang disebut juga Kriteria isoaktivasi, hanya merupakan syarat perlu (*necessary condition*) dan bukan syarat cukup (*sufficient condition*) bagi kesetimbangan mengingat bahwa kesamaan

potensial kimia tidak selalu terjadi pada kondisi kesetimbangan. Kondisi kesetimbangan yang sebenarnya terjadi jika dan hanya jika energi gibbs pencampuran (*gibbs energy of mixing*), $\Delta_m G$ atau ΔG memiliki nilai minimum.

Kriteria potensial kimia dapat dituliskan dalam bentuk fugasitas maupun aktivitas, dimana aktivitas fase cair di fase a (disebut fase ekstrak) sama dengan aktivitas fase cair di fase b (disebut fase rafinat).

$$\hat{f}_i^a = \hat{f}_i^b \dots\dots\dots (1)$$

$$(\gamma_i x_i)^a = (\gamma_i x_i)^b \dots\dots\dots (2)$$

Perhitungan kesetimabngan fase pada dasarnya bertujuan untuk menentukan komposisi setiap komponen dalam fase-fase kesetimbangan. Seperti yang telah dinyatakan di atas, pada kondisi kesetimbangan harga ΔG sistem mencapai minimum. Dalam perhitungan, fungsi ΔG lebih mudah dinyatakan dalam bentuk tak berdimensi, $(\Delta G/RT)$ karena bisa dihubungkan langsung dengan besaran tak berdimensi energi gibbs ekkses, (G^E/RT) menurut hubungan :

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \left(\frac{G^E}{RT}\right) + \sum x_i \ln x_i \dots\dots\dots (3)$$

Suku $(\Delta G/RT)$ ini mempunyai hubungan langsung dengan temperatur, komposisi dan koefisien aktivitas. Ekspresi yang menghubungkan $(\Delta G/RT)$ dengan komposisi kesetimbangan khususnya LLE dapat dirumuskan dalam berbagai model persamaan antara lain NRTL dan UNIQUAC, yang masing-masing mempunyai parameter sendiri. Kedua model persamaan tersebut dapat diaplikasikan untuk sistem biner, terner, atau yang lebih tinggi.

Persamaan Wilson tidak dapat dipakai dalam penelitian ini karena untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair, persamaan Wilson disubstitusikan kedalam persamaan stabilitas termodinamika untuk sistem biner, tidak ada parameter Λ_{12} dan Λ_{21} yang dapat ditemukan yang mengindikasikan terbentuknya dua fase cair yang stabil. Maka, persamaan Wilson ini hanya dapat digunakan untuk sistem cair yang larut sempurna atau untuk daerah terbatas dari sistem yang larut sebagian ketika hanya satu fase yang ada.

Kesetimbangan cair-cair (LLE) jauh lebih peka terhadap perubahan kecil koefisien aktivitas daripada kesetimbangan uap-cair (VLE) karena pada kesetimbangan cair-cair, koefisien aktivitas dominan. Ketidak telitian kecil pada koefisien aktivitas akan menimbulkan kesalahan besar. Pengaruh perubahan temperatur dalam rentang yang kecil pada LLE dapat diabaikan. Sedangkan pada VLE, pengaruh temperatur sangat besar.

Faktor tekanan memiliki pengaruh yang sangat kecil pada LLE dalam kondisi moderat.

Diagram terner fase cair pada temperatur dan tekanan tertentu mempunyai daerah beragam tergantung dari jumlah daerah fase yang terbentuk pada saat terjadi kesetimbangan. Daerah fasa dapat menjadi tiga yaitu satu fase dua fase dan tiga fase. Cara mudah untuk mengklarifikasi diagram kesetimbangan terner fase cair adalah dengan mengamati banyaknya daerah fase yang terbentuk. Pada setiap sistem, masing-masing memiliki daerah fase yang berbeda. Pada sistem yang sama dengan temperatur yang berbeda dapat mempunyai daerah fase yang berbeda, karena temperatur dapat mengubah kelarutan masing-masing komponen pada sistem yang mengalami kesetimbangan.

Chafer dkk (2004) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner limonene+etanol+air pada rentang temperatur 293.15 K - 323.15 K dan tekanan atmosferik. Parameter kesetimbangan yang digunakan adalah model persamaan NRTL dan UNIQUAC. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa penggunaan model persamaan UNIQUAC lebih baik daripada penggunaan model persamaan NRTL.

Chafer dkk (2005) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner linalool+etanol+air pada rentang temperatur 293.15 K - 323.15 K dan tekanan atmosferik. Parameter kesetimbangan yang digunakan adalah model persamaan NRTL dan UNIQUAC. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa penggunaan model persamaan UNIQUAC lebih baik daripada penggunaan model persamaan NRTL.

Maduro dan Aznar (2007) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner nicotine+butanol+air pada rentang temperatur 293.15 K - 313.15 K dan tekanan atmosferik. Parameter kesetimbangan yang digunakan adalah model persamaan NRTL dan UNIQUAC. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa penggunaan model persamaan UNIQUAC lebih baik daripada penggunaan model persamaan NRTL.

Persamaan NRTL

Persamaan NRTL dikemukakan oleh Renon dan Prauznitz (1968). Persamaan ini diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan NRTL ini dapat digunakan untuk sistem yang larut sebagian maupun untuk sistem yang larut sempurna. Persamaan ini dapat dipakai secara luas dalam VLE, LLE, dan VLLE untuk berbagai jenis zat, misalnya campuran hidrokarbon jenuh dan spesies polar, campuran senyawa non-polar, campuran species non-polar dan polar, campuran

air dan spesies polar, dan campuran alkohol dengan campuran spesies non-polar. Untuk sistem non-ideal yang moderat (penyimpangannya sedang), persamaan ini tidak lebih baik dari persamaan van laar dan persamaan *three-suffix Margules*. Tetapi untuk campuran non-ideal atau untuk larutan yang larut sebagian, persamaan ini dapat diwakili dengan data eksperimen secara cukup baik. Persamaan NRTL adalah sebagai berikut:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \dots (4)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left[\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right]^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \dots (5)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{21} \left[\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]^2 + \frac{\tau_{12} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \dots (6)$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \dots (7)$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21} \dots (8)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \dots (9)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \dots (10)$$

Persamaan UNIQUAC

Persamaan UNIQUAC dikemukakan oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan ini pada dasarnya merupakan kelanjutan dari teori quasi-chemical dari Guggenheim untuk campuran nonrandom yang diaplikasikan untuk larutan yang mengandung molekul-molekul yang memiliki ukuran yang berbeda. Persamaan ini juga dapat digunakan untuk sistem cair yang larut sempurna maupun larut sebagian. Persamaan ini dapat diaplikasikan untuk campuran cair non-elektrolit, baik polar maupun non-polar, seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehyd, dan sebagainya. Dalam persamaan ini, besaran tak berdimensi, $g = G^E / (RT)$, dipisahkan menjadi dua suku penjumlahan yaitu g^c (combinatorial atau configurational) yang mencakup kontribusi perbedaan ukuran dan bentuk molekular, dan kontribusi entropi dominan; dan suku g^R (residual) yang mencakup kontribusi interaksi energik molekular dan kontribusi entalpi pencampuran. Persamaan ini dinyatakan sebagai berikut:

$$g = g^c + g^R \dots (11)$$

Untuk sistem multikomponen :

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \dots (12)$$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \dots (13)$$

dimana i, j, k, = 1,2,3,...,N (komponen)

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \dots (14)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \dots (15)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right) \dots (16)$$

dimana $u_{ii} = u_{ij} = u_{kk} = 0$

$$u_{ji} = u_{ij} \dots (17)$$

dan $z = 10$ (ditetapkan)

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \ln i^c + \ln \gamma_i^R \dots (18)$$

$$\ln \gamma_i^c = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \dots (19)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \dots (20)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \dots (21)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \dots (22)$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \dots (23)$$

3. Metodologi

Bahan yang digunakan dalam eksperimen ini antara lain adalah β -Caryophyllene dengan kemurnian 98%, etanol (merck) dengan kemurnian 99.9%, dan aquabidestilata.

Peralatan eksperimen ditunjukkan pada Gambar 1. Pengukuran dilakukan pada tiga temperatur yaitu 303 K, 313 K, dan 323 K. Data kesetimbangan didapatkan dengan menyiapkan campuran yang sudah diketahui komposisinya ke dalam *equilibrium cell*. Peralatan ini dilengkapi dengan magnetic stirrer dan jacket untuk menjaga suhu pada *equilibrium cell*. Pengadukan dilakukan selama 2 jam, kemudian campuran tersebut dibiarkan sampai keadaan setimbang, dimana pada eksperimen ini diperlukan 24 jam untuk setiap sampel. Kemudian sampel tersebut dianalisa komposisinya dengan menggunakan *Gas Chromatography* (seri HP 5890 yang dilengkapi dengan TCD). Selanjutnya mengkorelasikan data eksperimen dengan persamaan UNIQUAC dan NRTL.

Perhitungan komposisi dengan menggunakan persamaan UNIQUAC

Untuk menghitung komposisi dengan persamaan UNIQUAC yang pertama kali dilakukan adalah mengambil harga u_{ij} dan u_{ji} , kemudian memasukkan parameter UNIQUAC lainnya. Kemudian dilakukan perhitungan untuk mendapatkan harga komposisi yang baru, setelah itu dihitung harga *objective function*, setelah itu dengan meminimalkan harga OF (24) tersebut dengan cara trial dan error, didapatkan nilai parameter UNIQUAC pada sistem tersebut. Kemudian setelah itu dapat dihitung nilai RMSDnya (25).

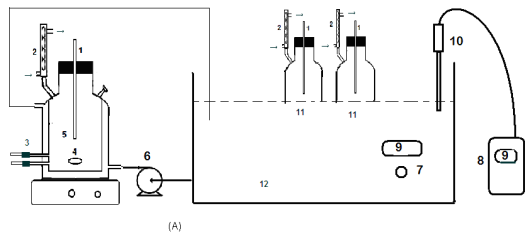
$$OF = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2 \dots\dots\dots(24)$$

$$rmsd = \left(\frac{\sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2}{6M} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(25)$$

Perhitungan komposisi dengan menggunakan persamaan NRTL

Untuk menghitung komposisi dengan persamaan NRTL yang pertama kali dilakukan adalah mengambil harga g_{ij} , g_{ji} dan α , kemudian memasukkan parameter NRTL lainnya. Kemudian dilakukan perhitungan untuk mendapatkan harga komposisi yang baru, setelah itu dihitung harga *objective function*, setelah itu dengan meminimalkan harga OF (24) tersebut dengan cara trial dan error, didapatkan nilai parameter NRTL pada sistem tersebut. Kemudian dapat dihitung nilai RMSDnya (25).

Rancangan percobaan dapat dilihat seperti gambar di bawah:



Gambar 1. Peralatan percobaan
Keterangan:

1. Termometer
2. Kondensator
3. Pipa Kran
4. Stirrer
5. Equilibrium Cell
6. Pompa
7. Fuse Waterbath
8. Termokopel
9. Display
10. Termokopel
11. Corong Pemisah
12. Waterbath

4. Hasil dan Pembahasan

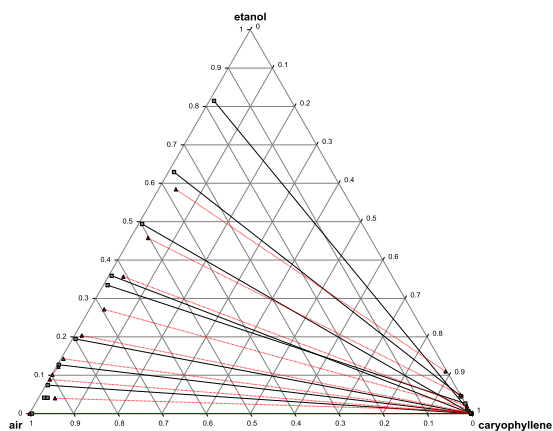
Data kesetimbangan cair-cair sistem terner β -Caryophyllene(1) - etanol(2) - air(3) dari hasil eksperimen ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data kesetimbangan β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3)

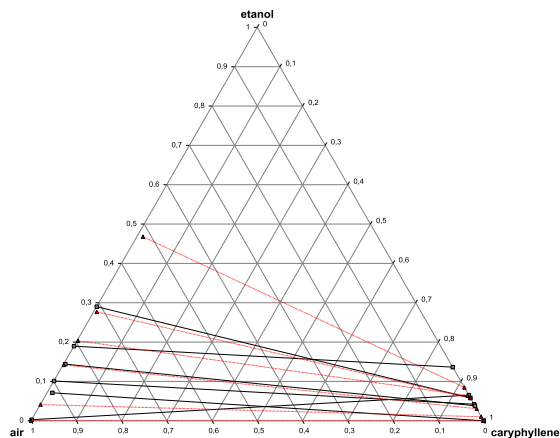
temperatur	fase organik		fase air		
	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	
303 K	0.9998	0.0001	0.0056	0.0001	
	0.9998	0.0001	0.0106	0.8145	
	0.9998	0.0001	0.0043	0.0741	
	0.9998	0.0001	0.0025	0.1274	
	0.9998	0.0001	0.0070	0.1945	
	0.9737	0.0262	0.0094	0.3346	
	0.0065	0.3591	0.9998	0.0001	
	0.0080	0.4940	0.9998	0.0001	
	0.0126	0.6292	0.9552	0.0447	
	0.0126	0.0415	0.0202	0.0412	
	313 K	0.9998	0.0001	0.0028	0.0001
		0.9998	0.0001	0.0110	0.0321
0.9998		0.0001	0.0048	0.0705	
0.9998		0.0001	0.0662	0.1193	
0.9998		0.0001	0.0075	0.1900	
0.9998		0.0001	0.0061	0.2295	
0.0150		0.3671	0.9836	0.0163	
0.0218		0.4872	0.9998	0.0001	
0.0099		0.4707	0.9998	0.0001	
0.0305		0.7536	0.0427	0.7441	
323 K		0.9348	0.0652	0.0000	0.0026
		0.9580	0.0420	0.0005	0.1010
	0.9619	0.0381	0.0043	0.1439	
	0.8638	0.1362	0.0002	0.1896	
	0.9421	0.0579	0.0004	0.2900	
	0.0010	0.3635	0.9502	0.0498	

Berdasarkan data pada tabel 1 terlihat bahwa fase organik banyak mengandung β -Caryophyllene, sedangkan fase air banyak mengandung air, sehingga dalam sistem ini komponen terdistribusinya adalah etanol. Pada sistem ini β -Caryophyllene sukar larut dalam air, sedangkan etanol dapat melarutkan β -Caryophyllene pada konsentrasi tinggi (>90%) dan etanol dapat larut sempurna dalam air. Fraksi mol etanol pada fase air cenderung lebih tinggi daripada fase organik karena etanol cenderung lebih larut dalam air daripada β -Caryophyllene. Dari data kesetimbangan tersebut dapat dibuat grafik kesetimbangan cair-cair sistem β -Caryophyllene

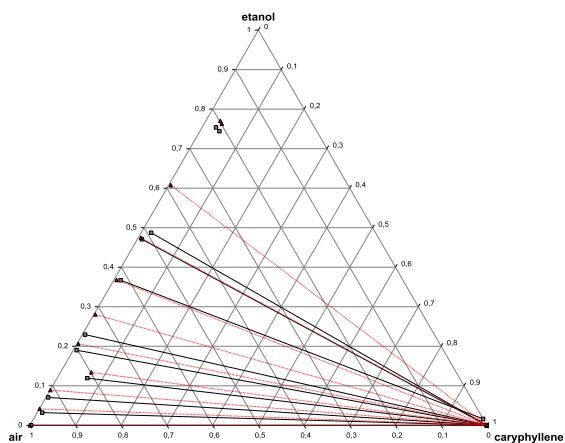
dan korelasinya, seperti ditunjukkan pada Gambar 2 samapi Gambar 7.



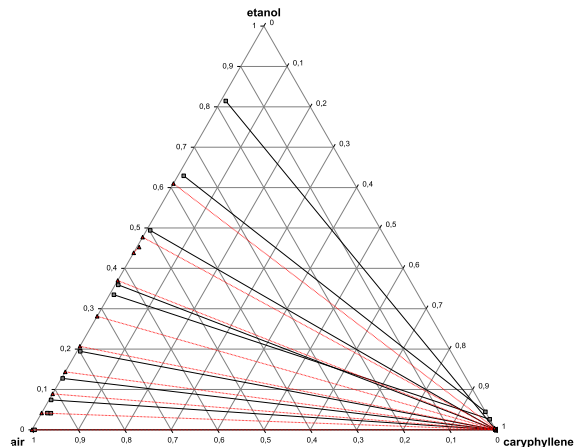
Gambar 2. Diagram LLE sistem β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3) pada suhu 303 K : (-) eksperimen, (-) Prediksi NRTL, (\square) eksperimen, (Δ) Prediksi NRTL



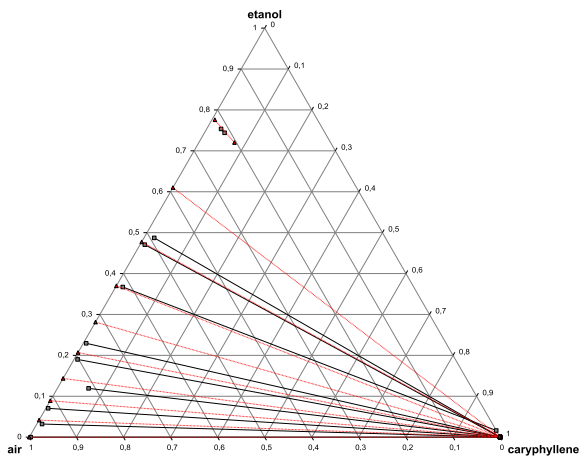
Gambar 4. Diagram LLE sistem β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3) pada suhu 323 K : (-) eksperimen, (-) Prediksi NRTL, (\square) eksperimen, (Δ) Prediksi NRTL



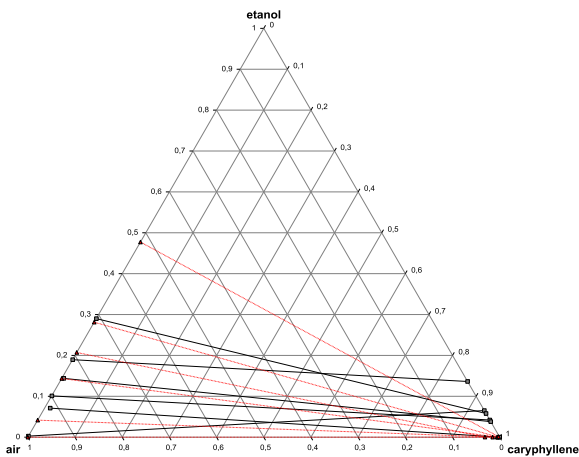
Gambar 3. Diagram LLE sistem β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3) pada suhu 313 K : (-) eksperimen, (-) Prediksi NRTL, (\square) eksperimen, (Δ) Prediksi NRTL



Gambar 5. Diagram LLE sistem β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3) pada suhu 303 K : (-) eksperimen, (-) Prediksi UNIQUAC, (\square) eksperimen, (Δ) Prediksi UNIQUAC



Gambar 6. Diagram LLE sistem β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3) pada suhu 313 K: (-) eksperimen, (-) Prediksi UNIQUAC, (\square) eksperimen, (Δ) Prediksi UNIQUAC



Gambar 7. Diagram LLE sistem β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3) pada suhu 323 K: (-) eksperimen, (-) Prediksi UNIQUAC, (\square) eksperimen, (Δ) Prediksi UNIQUAC

Gambar 2 sampai Gambar 7 menunjukkan diagram LLE sistem terner tipe a, yaitu terdapat satu komponen yang larut sebagian (β -Caryophyllene + air), dan dua komponen yang saling larut (β -Caryophyllene + etanol dan β -Caryophyllene + air), pada temperatur yang bervariasi. Hasil data eksperimen diatas juga menunjukkan hubungan temperatur dengan fraksi etanol yang terdistribusi pada fase organik dan fase air. Dimana semakin naiknya temperatur maka fraksi etanol yang terdistribusi pada fase organik semakin besar, dan fraksi

etanol yang terdistribusi dalam fase air cenderung menurun.

Metode prediksi kesetimbangan yang dilakukan pada penelitian ini adalah metode flash yang merupakan metode klasik yang menggunakan kesamaan aktivitas dan persamaan neraca massa sebagai kriteria untuk menentukan kesetimbangan fase.

Model persamaan NRTL dan UNIQUAC digunakan untuk mengkorelasikan data eksperimen untuk sistem terner yang dibahas pada penelitian ini. Pada fitting menggunakan persamaan UNIQUAC *structural parameter* (r_i dan q_i), diperoleh dari prediksi hasil pendekatan titik didih, berat molekul, dan densitas menggunakan program HYSYS 3.2. Sedangkan untuk NRTL parameter α ditetapkan 0.2 untuk semua suhu.

Tabel 2. Data parameter area dan volume untuk perhitungan UNIQUAC

komponen	r_i	q_i
caryophyllene	10.77943	8.88417
ethanol	2.1054	1.972
air	0.92	1.4

Untuk mengetahui penyimpangan antara hasil eksperimen dengan hasil prediksi, digunakan metode RMSD (*Root Mean Square Deviations*), dimana nilai ini dapat digunakan untuk menguji metode mana yang lebih baik untuk sistem terner β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3). Data RMSD dan parameter dapat dilihat pada Tabel 3 dan Tabel 4.

Tabel 3. Parameter UNIQUAC dan NRTL untuk sistem β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3)

suhu (K)	komp	NRTL parameter			UNIQUAC parameter		RMSD
		G_{ij}	τ_{ij}	RMSD	u_{ij}	u_{ji}	
303	1-2	4051,392	2095,003	0,1417	1133,877	2902,440	0,1760
	1-3	11416,46	12189,47		4725,4865	4217,038	
	2-3	-2048,269	-1520,37		-1047,2071	-496,772	
313	1-2	4051,392	2095,003	0,0276	1178,793	2903,457	0,0069
	1-3	11416,46	12189,47		4724,515	4217,507	
	2-3	-2048,269	-1520,37		-1047,678	-539,337	
323	1-2	-311,1254	922,5284	0,0393	1178,792	2903,457	0,0493
	1-3	5984,702	5497,09		4724,515	4217,507	
	2-3	-298,2991	187,4853		-1047,678	-539,337	

Tabel 4. parameter UNIQUAC dan NRTL untuk sistem β -Caryophyllene(1) - etanol(2) – air(3) dengan suhu diabaikan

komp	NRTL parameter		RMSD	UNIQUAC parameter		RMSD
	G_{ij}	τ_{ij}		u_{ij}	u_{ji}	
1-2	1014.039	1388.69	0.0838	1178.792	2903.4566	0.0774
1-3	10709.73	11136.03		4724.515	4217.5067	
2-3	2169.348	47.88291		-1047.68	-539.33715	

Dari hasil diatas dapat dilihat tie line yang baik yang dihasilkan dari kedua model persamaan untuk setiap temperatur, sedangkan

jika dilihat dari nilai RMSD, model UNIQUAC memberikan hasil yang sedikit lebih baik dari model persamaan NRTL.

5. Kesimpulan

Telah didapatkan data kesetimbangan cair-cair sistem β -Caryophyllene + etanol + air pada rentang temperatur 303 K - 323 K. Data kesetimbangan yang ada dikorelasikan dengan menggunakan persamaan UNIQUAC dan NRTL, berdasarkan nilai RMSD menunjukkan bahwa persamaan lebih dapat mempresentasikan data sedikit lebih baik dari persamaan NRTL.

Daftar Simbol

f	= fugasitas
G	= energi Gibbs
g	= parameter NRTL
j	= Parameter Persamaan UNIQUAC
l	= Parameter Persamaan UNIQUAC
u	= parameter UNIQUAC
R	= konstanta gas ideal
r_i	= parameter struktur UNIQUAC
q_i	= parameter struktur UNIQUAC
T	= temperatur
α	= parameter NRTL
RMSD	= Root Mean Square deviation
τ	= Konstanta empiris untuk model NRTL dan UNIQUAC
γ	= Koefisien aktivitas
ϕ	= Koefisien fugasitas
θ	= Area fraction

Daftar Pustaka

- [1] Chaffer, A., Munos, R., dan Burguet, M.C., (2004) "The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibria of the mixture limonene+ ethanol+H₂O", Chemical-Engineering, Spain, 224, 251-256
- [2] Chaffer, A., Torre, je de la, Munos, R., dan Burguet, M.C., (2005), "Liquid-liquid equilibria of the mixture linalool+ethanol+water at different temperatures", Chemical-Engineering, Spain, 238, 72-76
- [3] Ketaren, S., (1998) "Minyak Atsiri", Kimia Organik. Indonesia.
- [4] Maduro, R.M. dan M. Aznar.,(2007) "Liquid-liquid Equilibrium of Ternary system Containing nicotine", Chem.Eng. Brazil, 259, 83-88
- [5] Poling, B.E., J.M. Prausnitz dan R.C. Reid.,(1987) "The Property of Gases and Liquids", 4th, The McGraw-Hill Companies, inc.,Singapore.
- [6] Walas, S. M., (1985), "Phase Equilibrium in Chemical Engineering", Butterworth Publisher, Massachusetts-USA.

EKSTRAKSI MINYAK DEDAK PADI MENGUNAKAN ISOPROPIL ALKOHOL

I Dewa Gede Arsa Putrawan

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha 10, Bandung 40132

Rina Mariyana

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha 10, Bandung 40132

Irna Rosmayanti

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha 10, Bandung 40132

Abstrak

Dedak padi merupakan produk samping industri penggilingan padi dan merupakan sumber minyak dedak padi, sebuah minyak pangan sehat. Ekstraksi minyak dedak padi biasanya dilakukan dengan menggunakan heksan sebagai pelarut. Akan tetapi, heksan adalah senyawa yang sangat mudah terbakar sehingga penggunaannya menuntut teknologi keselamatan kerja yang tinggi. Isopropil alkohol merupakan sebuah alternatif pelarut yang diharapkan dapat menggantikan heksan untuk ekstraksi minyak pangan. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji ekstraksi minyak dedak padi menggunakan isopropil alkohol. Ekstraksi dilakukan dengan menggunakan ekstraktor soxhlet pada berbagai waktu ekstraksi dan konsentrasi isopropil alkohol dan dedak padi hasil pemasakan ekstrusif sebagai bahan baku. Konsentrasi isopropil alkohol divariasikan mulai konsentrasi azeotrop hingga yang lebih rendah. Percobaan dirancang dengan mengikuti rancangan factorial penuh 2^k . Hasil percobaan menunjukkan bahwa waktu ekstraksi dan konsentrasi isopropil alkohol memberikan efek yang berarti terhadap perolehan minyak. Perolehan maksimum, sebesar 82,17%-berat dicapai pada waktu ekstraksi tiga jam dan konsentrasi isopropil alkohol 82%-vol. Perolehan minyak menggunakan isopropil alkohol pada rentang konsentrasi isopropil alkohol 70%-vol hingga 82%-vol lebih kecil dibandingkan dengan perolehan minyak menggunakan heksan

Kata kunci: dedak padi, ekstraksi, isopropil alkohol

Abstract

Rice bran is a by product of rice milling industries and is the source of rice bran oil, a healthy edible oil. Extraction of rice bran oil is usually conducted by using hexane as solvent. However, hexane is a very flammable compound that its application requires sophisticated safety technology. Isopropyl alcohol is a solvent alternative which is expected to be able to replace hexane for edible oil extraction. This research is aimed to study the extraction of rice bran oil using aqueous isopropyl alcohol. Extraction was carried using soxhlet extraction at various time and concentration of isopropyl alcohol and using extruded rice bran as raw materials. The concentration of isopropyl alcohol was varied from azeotroph concentration and lowers. The experiments was designed to follow full 2^k factorial design. The experimental results showed that extraction time and concentration of isopropyl alcohol have significant effects on oil yields. The maximum yield of 82,17%-weight was obtained in three hours at concentration of isopropyl alcohol 82%-vol. Oil yields using isopropyl alcohol as solvent in the concentration range of 70%-vol to 82%-vol were found to be lower than that using hexane as solvent.

Key words: rice bran, extraction, isopropyl alcohol

1. Pendahuluan

Hingga saat ini padi masih merupakan produk utama pertanian di negara agraris, termasuk Indonesia. Penggilingan padi menjadi beras menghasilkan produk samping berupa sekam dan dedak. Dedak padi mengandung minyak sebanyak 17-23% (Salunkhe dkk., 1992). Indonesia menghasilkan dedak padi sekitar 6,03 juta ton/tahun (Departemen Pertanian, 2008). Oleh karena itu, dedak padi merupakan sumber potensial minyak pangan.

Minyak dedak padi dikenal sebagai *the world's healthiest oil* (California Rice Oil, 2000) karena mengandung sejumlah besar asam lemak tak jenuh (70-90%), khususnya asam oleat dan asam linoleat. Selain itu, minyak dedak padi mengandung antioksidan tokoferol, tokotrienol, dan orizanol yang dapat melawan radikal bebas dalam tubuh terutama sel kanker serta membantu menurunkan kadar kolesterol berbahaya dalam darah.

Minyak dedak padi diperoleh melalui ekstraksi dedak padi menggunakan pelarut mudah menguap. Ekstraksi merupakan cara terbaik karena kadar minyak pada dedak padi rendah, yaitu sekitar 17-23% (Salunkhe dkk., 1992). Seperti kebanyakan ekstraksi minyak nabati, pelarut yang umum digunakan untuk ekstraksi minyak dedak padi adalah heksan, karena sifat fisika-kimia heksan menjadikan heksan mampu mengekstraksi minyak dengan perolehan yang tinggi. Selain itu, heksan lebih murah dibandingkan pelarut lainnya. Akan tetapi, heksan mudah terbakar sehingga penggunaannya menuntut teknik keselamatan yang tinggi. Berbagai penelitian untuk mencari alternatif pengganti heksan sebagai pelarut dalam ekstraksi minyak nabati telah dilakukan, antara lain: ekstraksi minyak dedak padi menggunakan heksan dan isopropil alkohol (Bowen dkk., 2000); ekstraksi minyak kacang kedelai menggunakan isopropil alkohol (Seth dkk., 2000); ekstraksi minyak dedak padi berbantuan *microwave* menggunakan pelarut isopropil alkohol dan heksan (Zigoneanu dkk., 2007); dan ekstraksi *african breadfruit seed oil* menggunakan isopropanol, butanol, aseton, dan heksan (Nwabueze dkk., 2008).

Berdasarkan penelitian Bowen dkk. dan Zigoneanu dkk., isopropil alkohol (selanjutnya disebut IPA) merupakan pelarut alternatif yang layak dalam ekstraksi minyak dedak padi. Kedua kelompok peneliti tersebut menggunakan dedak padi segar (berupa serbuk). Produksi minyak dedak padi di tanah air menuntut stabilisasi dedak padi agar dedak padi dapat disimpan tanpa mengalami kerusakan minyak oleh enzim lipase. Metode stabilisasi yang efektif untuk mendeaktivasi enzim lipase adalah pemasakan ekstrusif dimana hasil pemasakan berupa pelet dedak padi yang lebih kompak

dibandingkan dengan dedak padi berupa serbuk. Oleh karena itu, kemampuan IPA dalam mengekstraksi minyak diduga berbeda jika dedak yang diekstraksi berupa pelet.

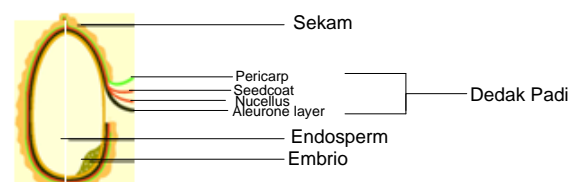
IPA yang biasa digunakan untuk ekstraksi adalah IPA azeotrop karena harganya murah, namun saat ekstraksi, IPA tersebut menyerap air dalam dedak, sehingga konsentrasi IPA berkurang setelah ekstraksi. Agar dapat digunakan kembali sebagai pelarut, maka IPA dengan konsentrasi lebih rendah dari IPA azeotrop harus ditingkatkan konsentrasinya hingga konsentrasi azeotrop, melalui dua cara, yaitu distilasi atau ditambahkan IPA murni. Kedua cara ini membutuhkan biaya tinggi. Alangkah lebih baik jika IPA dengan konsentrasi lebih rendah dari IPA azeotrop dapat digunakan langsung sebagai pelarut dalam ekstraksi. Penggunaan IPA dengan konsentrasi lebih rendah dari IPA azeotrop belum dikaji oleh peneliti sebelumnya (Bowen dan Zigoneanu), sehingga hal ini perlu dikaji dalam penelitian ini

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji ekstraksi minyak dari pelet dedak padi hasil pemasakan ekstrusif menggunakan IPA dengan konsentrasi lebih rendah dari IPA azeotrop. Kajian dilakukan melalui percobaan di laboratorium dengan variasi waktu ekstraksi dan konsentrasi IPA. Percobaan dilakukan dalam dua tahap, yaitu persiapan pelet dedak padi dan percobaan ekstraksi. Ekstraksi dilakukan menggunakan ekstraktor soxhlet. Variasi run didasarkan pada rancangan faktorial penuh, dimana waktu ekstraksi dan konsentrasi IPA digunakan sebagai faktor. Berdasarkan data percobaan, sebuah persamaan matematika diturunkan untuk menghubungkan perolehan dan kedua faktor tersebut. Kualitas minyak hasil ekstraksi menggunakan IPA juga dibandingkan dengan minyak hasil ekstraksi menggunakan heksan.

2. Teori Dasar

2.1. Dedak Padi

Dedak padi adalah lapisan yang menyelimuti beras pada biji padi. Gambar 1 menunjukkan struktur biji padi. Dedak padi tersusun oleh *pericarp*, *seedcoat*, *nucellus*, dan *aleurone*. Dedak padi terletak di antara beras (*endosperm*) dan sekam.



Gambar 1 Struktur biji padi

Dedak padi merupakan produk samping penggilingan gabah menjadi beras. Penggilingan gabah kering akan menghasilkan 10% dedak padi (Hadipernata, 2007). Indonesia sebagai salah satu negara produsen gabah yang besar di kawasan Asia Tenggara, tentunya akan menghasilkan dedak padi yang melimpah. Bila produksi gabah tahun 2008 menurut data Departemen Pertanian mencapai 60,3 juta ton, maka dedak padi yang dihasilkan sekitar 6,03 juta ton, suatu jumlah yang sangat berlimpah sehingga perlu usaha-usaha untuk memanfaatkannya. Dedak padi umumnya digunakan sebagai campuran pakan ternak. Di lain pihak, dedak padi kaya akan nutrisi. Untuk meningkatkan nilai tambah padi, perlu dikembangkan upaya pemanfaatan dedak padi sebagai sumber pangan.

Dedak padi mengandung 17-22,9% lemak, 13,7-17,3% protein, 39,8-48,1% pati, 19,3-23,8% serat, 2,8-4,1% abu, dan 2,4-20,7% gula. Dedak padi juga kaya akan vitamin B dan E, mineral, dan antioksidan. Kelompok vitamin B yang terkandung dalam dedak padi, antara lain tiamin, riboflavin, niasin, piridoksin, asam folat, dan biotin. Mineral-mineral dalam dedak padi, antara lain kalsium, mangan, magnesium, kalium, natrium, dan besi. Antioksidan yang terkandung dalam dedak padi meliputi α -tokoferol, tokotrienol, dan γ -orizanol.

2.2. Minyak Dedak Padi

Minyak dedak padi mengandung vitamin, antioksidan, serta nutrisi yang dapat meningkatkan kualitas kesehatan manusia. Minyak dedak padi mengandung sejumlah besar asam oleat dan asam linoleat. Minyak dedak padi juga mengandung antioksidan tokoferol, tokotrienol, dan orizanol. Kandungan antioksidan (terutama orizanol) minyak dedak padi jauh lebih besar dibandingkan dengan minyak pangan lainnya (lihat Tabel 1). Orizanol merupakan antioksidan yang sangat kuat dan hanya ditemukan pada dedak padi. Orizanol ($C_{40}H_{58}O_4$) dapat membantu mencegah serangan jantung dengan cara mengurangi penyerapan kolesterol dari makanan sehingga dapat menurunkan kadar kolesterol yang merugikan dalam darah.

Tabel 1 Perbandingan antioksidan pada minyak pangan

Minyak	Tokoferol (ppm)	Tokotrienol (ppm)	Orizanol (ppm)	Total antioksidan (ppm)
Dedak padi	81	336	2000	2417
Zaitun	51	0	0	51
Canola	650	0	0	650
Bunga matahari	487	0	0	487
Kedelai	1	0	0	1
Sawit	256	149	0	405

2.3. Stabilisasi Dedak Padi

Stabilisasi bertujuan untuk mendeaktivasi enzim lipase. Stabilisasi dapat dilakukan dengan pemanasan menggunakan oven, pengukusan, pemasakan ekstrusif,

pendinginan, irradiasi sinar gamma, dan penggunaan zat kimia (Salunkhe dkk., 1992). Stabilisasi melalui pemasakan ekstrusif merupakan metode stabilisasi yang paling efektif, karena dapat menghambat aktivitas enzim lipase (aktivitas enzim turun hingga 30%) melalui penurunan kelembaban dedak padi hingga 9,5-11% (Houston, 1972).

Pemasakan ekstrusif dilakukan dengan menggunakan ekstruder dimana panas dibangkitkan oleh putaran ulir. Pelet dedak padi hasil ekstrusi memiliki densitas dedak 1,5 kali lebih besar daripada produk stabilisasi lain. Dengan dibentuknya dedak menjadi pelet, kecepatan ekstraksi dapat meningkat dan rasio pelarut terhadap dedak padi menjadi menurun. Oleh karena itu, stabilisasi secara ekstrusi dipandang sebagai suatu metode stabilisasi yang paling efektif (Salunkhe dkk., 1992). Selain itu, dedak padi berbentuk pelet akan lebih mudah ditangani dalam proses pemisahan filtrat dari ekstrak.

2.4. Ekstraksi Minyak Dedak Padi

Ekstraksi minyak dedak padi merupakan ekstraksi padat cair. Ekstraksi padat cair dipengaruhi oleh sifat partikel padatan yang diekstraksi, jenis pelarut, dan kondisi berlangsungnya operasi ekstraksi. Ukuran partikel padatan yang akan diekstraksi berpengaruh pada luas area *interfacial* dan laju transfer massa. Selain itu, permeabilitas partikel juga berpengaruh pada kemampuan pelarut yang digunakan untuk menembus pori-pori dari partikel. Kondisi operasi yang berpengaruh pada proses ekstraksi adalah jenis ekstraktor, temperatur, perbandingan volume pelarut terhadap berat zat yang diekstraksi, dan waktu ekstraksi.

Tabel 2 Sifat fisik isopropil alkohol (IPA) dan heksan

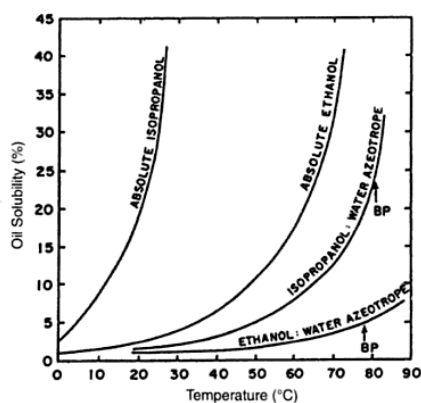
Jenis Pelarut	T_b ($^{\circ}C$)	ΔH_{vap} (J/g)	EL (%-vol)
n-Heksan	69,0	334	1,2 – 7,7
Isopropil alkohol (IPA)	82,5	667	2,5 – 12,0

Sumber: Prakoso, 2008

Pelarut yang sering digunakan dalam ekstraksi minyak dedak padi adalah heksan, tetapi heksan mudah terbakar. Pelarut mudah menguap lain yang lebih aman dan berpotensi untuk ekstraksi minyak dedak padi adalah IPA. Toksisitas IPA lebih rendah dibandingkan heksan, sehingga IPA lebih aman dalam penggunaannya sebagai pelarut dalam ekstraksi minyak dedak padi. Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa IPA memiliki batas eksplosif dalam udara yang lebih tinggi dibandingkan heksan, sehingga IPA lebih aman dalam penggunaan dan penyimpanannya. Untuk mengurangi potensi bahaya yang ditimbulkan, konsentrasi IPA dikurangi melalui penambahan air, namun IPA dengan konsentrasi $\leq 75\%$ -berat tidak efektif untuk digunakan sebagai pelarut dalam ekstraksi minyak (Lusas dkk., 2000).

Berdasarkan penelitian Bowen dkk., ekstraksi minyak dari serbuk dedak padi pada kondisi *ambient* menggunakan pelarut IPA dan heksan memiliki keefektifan yang sama dalam menghasilkan minyak. IPA mampu mengekstraksi antioksidan dalam jumlah yang lebih banyak, sehingga minyak yang dihasilkan lebih stabil terhadap *heat-induced oxidation*. Berdasarkan penelitian Zigoneanu dkk., pada temperatur ekstraksi yang tinggi, pelarut IPA menghasilkan perolehan yang lebih tinggi dibandingkan heksan dan IPA merupakan pelarut terbaik dalam mengekstraksi γ -tokoferol dan γ -tokotrienol.

Ekstraksi minyak dedak padi menggunakan IPA lebih baik dilaksanakan pada temperatur tinggi (minimal pada 0,9 kali titik didih normal IPA $\approx 74^\circ\text{C}$), karena kelarutan minyak dalam pelarut berbanding lurus dengan temperatur operasi (lihat Gambar 2). Pada temperatur operasi yang semakin tinggi, kelarutan minyak dalam IPA meningkat dan memungkinkan semakin banyaknya senyawa polar yang terekstraksi (*water soluble matter*), seperti protein dan karbohidrat (Zigoneanu dkk., 2007). Tambahan pula, senyawa alkohol merupakan pelarut yang biasa digunakan untuk ekstraksi karbohidrat, hal ini didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Mc. Donald dkk., 2000. Mc. Donald dkk. melakukan penelitian untuk membandingkan efisiensi penggunaan senyawa alkohol (dalam hal ini etanol 75%) dan piridin untuk mengekstraksi karbohidrat berberat molekul rendah dari biji kacang kedelai. Sehingga, ekstraksi minyak menggunakan IPA sebagai pelarut, diduga akan menghasilkan *water soluble matter* sebagai produk samping



Gambar 2 Pengaruh jenis pelarut dan temperatur terhadap kelarutan minyak
Sumber: Lusas dkk., 2000

Kendala dalam ekstraksi minyak dedak padi menggunakan IPA adalah terekstraknya senyawa lain (*water soluble matter*), seperti karbohidrat. Sehingga dibutuhkan proses pemurnian untuk menyingkirkan senyawa tersebut. Penyingkiran *water soluble matter* dilakukan melalui pencucian dengan pelarut polar. Pelarut polar akan melarutkan solut yang polar dan pelarut non polar akan melarutkan solut yang non polar

atau disebut dengan “*like dissolve like*”. Proses pencucian ini diharapkan mampu menyingkirkan *water soluble matter* secara efektif.

3. Percobaan

3.1. Bahan

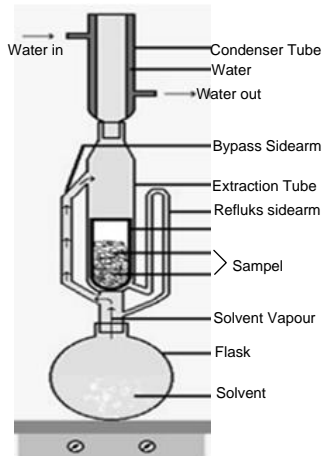
Bahan yang digunakan terdiri dari bahan utama dan bahan pendukung. Bahan utama meliputi dedak padi, heksan, IPA, dan aqua dm. Dedak padi diperoleh dari penggilingan padi yang berlokasi di Kecamatan Cigadung, Bandung. IPA dan heksan yang digunakan merupakan *grade* teknis. Bahan-bahan pendukung yang diperlukan untuk analisis meliputi air, KOH, HCl standar (37%-berat), etanol 95%-vol, asam oksalat, dan indikator fenolftalein. Bahan-bahan kimia yang digunakan untuk analisis merupakan *grade pro analysis*.

3.2. Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini terbagi menjadi tiga kelompok, yaitu peralatan persiapan bahan, peralatan percobaan utama, dan peralatan analisis. Persiapan bahan melibatkan unit ekstruder (kapasitas 50 kg/jam, temperatur ruang *dye* 110-130 °C) dan oven (JEIO TECH tipe ON-16, temperatur 15-250 °C, kapasitas 158 L). Percobaan utama melibatkan ekstraktor Soxhlet (kapasitas 250 mL, dilengkapi dengan *heater*), unit distilasi vakum (kapasitas *boiler* 500 mL, tekanan vakum mencapai 0 milibar), *hot plate and stirrer* (Cimarec, temperatur maksimum 540 °C), dan sentrifuga (Hettich EBA 3S, putaran maksimum 6000 rpm). Peralatan untuk analisis disesuaikan dengan standar prosedur yang digunakan.

3.3. Cara Kerja

Dedak padi segar dari penggilingan padi distabilisasi melalui pemasakan ekstrusif. Pemasakan ekstrusif dilakukan dengan menggunakan satu unit ekstruder. Proses ini bertujuan untuk mendeaktivasi enzim lipase dalam dedak padi sekaligus mengubah bentuk dedak padi dari serbuk (*powder*) menjadi pelet (*granule*). Pelet dedak padi yang diperoleh berupa silinder dengan diameter 8 mm dan panjang 5–10 mm. Prosedur lengkap pemasakan ekstrusif dan cara kerja ekstruder dapat diperoleh dari Busro dan Hariman (2006).



Gambar 3 Skema alat ekstraktor

Ekstraksi minyak dedak padi dilakukan dengan menggunakan ekstraktor Soxhlet. Skema ekstraktor disajikan pada Gambar 3. Ekstraksi diawali dengan menempatkan dedak pada kolom Soxhlet dan pelarut dalam labu. Pemanas selanjutnya dinyalakan untuk menguapkan pelarut. Uap pelarut menuju kondensor, dimana uap mengalami kondensasi menjadi kondensat yang jatuh melalui unggun pelet. Setelah unggun penuh dengan kondensat pelarut, pelarut akan mengalir kembali menuju labu karena efek siphon. Sirkulasi pelarut dihentikan setelah mencapai waktu tertentu. Selanjutnya, ekstrak didistilasi pada tekanan vakum menggunakan unit distilasi vakum untuk memisahkan pelarut dari minyak. Minyak hasil distilasi vakum ini kemudian ditimbang dan diukur sebagai perolehan kotor. Minyak selanjutnya dicuci dengan air kemudian disentrifugasi untuk memperoleh minyak yang bebas dari *water soluble matter*, lalu diuapkan untuk menghilangkan sisa air dan ditimbang sebagai perolehan bersih.

Minyak hasil ekstraksi menggunakan IPA dibandingkan dengan minyak hasil ekstraksi menggunakan heksan. Parameter yang diukur untuk keperluan analisis tersebut, yaitu angka asam dan angka penyabunan. Kedua parameter ini berturut-turut diukur dengan mengikuti standar ASTM D 5555-95 dan ASTM D 5558-95.

3.4. Rancangan Percobaan

Percobaan dirancang dengan mengikuti rancangan faktorial penuh 2^k (*full factorial design* 2^k) dengan k merupakan banyaknya faktor yang dikaji. Faktor yang dikaji berjumlah dua, yaitu waktu ekstraksi (t) dan konsentrasi IPA (C_{IPA}). Tabel 3 menampilkan nilai aktual dan nilai kode kedua faktor, baik pada level rendah (-1) maupun pada level tinggi (+1). Hubungan antara nilai faktor aktual dan nilai faktor terkode dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$y_r = \frac{y_c(y^+ - y^-) + y^+ + y^-}{2} \quad (1)$$

dimana:

- y_c = nilai faktor terkode
- y_r = nilai aktual faktor
- y^+ = nilai aktual faktor pada level tinggi
- y^- = nilai aktual faktor pada level rendah

Karena melibatkan 2 faktor, maka satu set rancangan penuh terdiri dari 4 run. Dalam penelitian ini, satu run dilaksanakan sebanyak 2 kali (duplo) sehingga melibatkan 8 run. Tabel 4 menampilkan kombinasi level masing-masing run. Urutan pelaksanaan run dilakukan secara acak. Respon dalam penelitian ini adalah perolehan. Ada dua perolehan yang digunakan sebagai respon, yaitu perolehan bersih dan perolehan kotor. Definisi perolehan kotor (Y_k) dan perolehan bersih (Y_b) diinterpretasikan pada Persamaan 2 dan 3.

$$Y_k = \frac{M_b}{M_o} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_b = \frac{M_n}{M_o} \times 100\% \quad (3)$$

M_b merupakan jumlah minyak (gram) yang diperoleh sebelum proses penyingkiran *water soluble matter*, M_n merupakan jumlah minyak (gram) yang diperoleh setelah proses penyingkiran *water soluble matter*, dan M_o merupakan jumlah minyak (gram) yang terkandung dalam dedak padi. M_o diidentifikasi melalui ekstraksi menggunakan pelarut heksan.

Tabel 3 Level masing-masing faktor

Nilai kode (y_c)	Nilai aktual (y_r)	
	Waktu ekstraksi (t) (jam)	Konsentrasi IPA (C_{IPA}) (%-volume)
-1	1	70
+1	3	82

Tabel 4 Kombinasi level

Run	C_{IPA}	T
1	1	-1
2	1	1
3	-1	-1
4	-1	1

4. Hasil dan Pembahasan

4.1. Penentuan Kondisi Operasi Ekstraksi

Kondisi operasi ekstraksi ditentukan berdasarkan studi pustaka dan percobaan pendahuluan. Kondisi operasi yang ditentukan meliputi perbandingan volume pelarut terhadap berat dedak, waktu ekstraksi, konsentrasi IPA, dan metode penyingkiran *water soluble matter*.

Tabel 5 Hasil percobaan ekstraksi menggunakan IPA 82% pada waktu ekstraksi 1,2, dan 3 jam

Waktu ekstraksi (jam)	Jumlah bersih minyak (gram)	Jumlah <i>water soluble matter</i> (gram)
1	4,36	0,90
2	5,92	5,42
3	6,81	5,78

Perbandingan volume pelarut terhadap berat dedak (S/F) ditentukan berdasarkan jumlah pelarut minimum yang dibutuhkan untuk melarutkan minyak dan jumlah pelarut yang diserap oleh dedak. Berdasarkan studi pustaka, pada temperatur didih IPA, kelarutan minyak pada IPA adalah 20% (lihat Gambar 2). Sedangkan jumlah pelarut yang diserap oleh dedak ditentukan dengan cara merendam dedak pada rasio berat dedak terhadap volume IPA sebesar 1:3, 1:5, 1:7, dan 1:10. Volume maksimum IPA yang diserap dedak adalah 40%. Berdasarkan jumlah pelarut minimum yang dibutuhkan untuk melarutkan minyak dan jumlah pelarut yang diserap oleh dedak, maka diperoleh $(S/F)_{\text{minimum}} = 2,5$. Untuk menjamin proses ekstraksi berjalan dengan baik, maka S/F yang digunakan untuk semua tempuhan adalah 4.

Level tinggi dan rendah waktu ekstraksi ditentukan melalui percobaan ekstraksi minyak dedak padi menggunakan IPA 82% pada waktu ekstraksi 1,2, dan 3 jam. Hasil percobaan disajikan pada Tabel 5.

Pada Tabel 5 dapat dilihat bahwa waktu ekstraksi yang semakin tinggi menghasilkan jumlah bersih minyak dan jumlah *water soluble matter* yang semakin tinggi, artinya ekstraksi minyak selalu diiringi oleh ekstraksi *water soluble matter*. Kenaikan jumlah bersih minyak dari waktu 2 jam ke 3 jam (sebesar 15%) tidak setinggi kenaikan dari 1 jam ke 2 jam (sebesar 36%).

Hal ini disebabkan karena seiring berjalannya ekstraksi, jumlah minyak dalam dedak semakin sedikit, sehingga *driving force* perpindahan massa (beda konsentrasi minyak) semakin kecil dan mengakibatkan laju perpindahan massa menurun. Jika ekstraksi dilakukan pada waktu lebih dari 3 jam, proses ekstraksi menjadi

tidak efisien, karena semakin meningkatnya kebutuhan energi yang tidak diimbangi dengan kenaikan jumlah minyak yang cukup berarti. Sehingga, level tinggi waktu ekstraksi yang dipilih adalah 3 jam. Pada waktu ekstraksi 1 jam, ekstraksi didominasi oleh ekstraksi minyak, sehingga jumlah produk utama (minyak) jauh lebih tinggi dibandingkan produk samping (*water soluble matter*). Sehingga, level rendah waktu ekstraksi yang dipilih adalah 1 jam.

Level rendah konsentrasi IPA ditentukan berdasarkan kemampuan IPA untuk melarutkan minyak. Semakin kecil konsentrasi IPA, kemampuannya untuk melarutkan minyak semakin rendah. Keberadaan air mengurangi daya saling larut (*miscibility*) antara minyak dedak dan IPA, sehingga level rendah konsentrasi IPA yang digunakan dalam penelitian ini adalah IPA 72%.

Ide penyingkiran produk samping (*water soluble matter*) muncul ketika dihasilkan perolehan (dalam hal ini perolehan kotor) sebesar 136,59% dan 151,7%. Saat ekstrak didistilasi vakum, dihasilkan kerak berwarna coklat dan beraroma gula. Berdasarkan pengamatan ini, dapat dipastikan bahwa produk samping didominasi oleh karbohidrat. Terdapat dua alasan yang mendasari hal ini, yaitu kandungan karbohidrat pada dedak cukup tinggi (39,8% pati dan 20,7-24% gula) dan senyawa alkohol merupakan pelarut yang biasa digunakan untuk ekstraksi karbohidrat (Mc Donald dkk., 2000). Karena produk samping bersifat polar, maka digunakan pelarut polar, dalam hal ini air, untuk menyingkirkan produk samping tersebut. Air yang ditambahkan berupa air hangat (65 ± 5 °C) dengan jumlah dua kali volume minyak. Berdasarkan prinsip ekstraksi cair-cair, perbandingan pelarut minimal yang digunakan sebesar 1, namun untuk menjamin kesempurnaan proses penyingkiran maka digunakan perbandingan 2. Temperatur 65 ± 5 °C dipilih karena ekstraksi akan semakin baik pada temperatur tinggi. Pada temperatur tinggi, difusivitas meningkat sehingga laju perpindahan massa meningkat.

Tabel 6 Hasil percobaan

Run	Perolehan kotor, Y_1 (%-b)				Perolehan bersih, Y_2 (%-b)			
	Ulangan 1	Ulangan 2	Rata-rata	Simpangan	Ulangan 1	Ulangan 2	Rata-rata	Simpangan
1	62,99	64,00	63,49	0,72	52,51	52,65	52,58	0,09
2	149,10	154,29	151,70	3,67	82,23	82,11	82,17	0,09
3	24,97	28,38	26,68	2,41	9,89	9,43	9,66	0,32
4	51,32	52,56	51,94	0,87	21,58	21,82	21,70	0,17
	Rata-rata		73,45	1,92	Rata-rata		41,53	0,17

4.2. Efek Faktor

Nilai perolehan kotor dan perolehan bersih untuk setiap tempuhan disajikan pada Tabel 6, dimana variabel

proses ditampilkan dalam bentuk level kode. Perolehan bersih ada pada rentang 9,7 sampai dengan 82, 2%-b. Hal ini membuktikan bahwa kemampuan IPA dalam ekstraksi minyak dedak padi tidak sebesar heksan, tambahan pula perolehan sebesar 100% yang

disampaikan oleh Bowen tidak dapat dicapai dalam penelitian ini. Berdasarkan hipotesis, terdapat dua hal yang mengakibatkan hal ini, yaitu konsentrasi IPA yang rendah mengakibatkan kemampuan IPA melarutkan minyak menjadi semakin kecil dan penggunaan dedak berbentuk pelet mengakibatkan IPA lebih sulit menembus kantong minyak dalam pelet.

Tabel 7 dan 8 menampilkan efek faktor utama dan efek interaksi terhadap masing-masing respon. Nilai efek menunjukkan besarnya perubahan nilai respon akibat perubahan level faktor dari -1 menjadi +1 (dua satuan). Nilai koefisien persamaan model merupakan perubahan nilai respon setiap perubahan faktor sebesar satu satuan. Secara matematik, nilai koefisien merupakan setengah dari nilai efek.

Tabel 7 Efek faktor terhadap perolehan kotor (Y_1) sebagai respon

Run	$Y_{1,r}$	t	C_{IPA}	$t. C_{IPA}$
1	63,49	-1	1	-1
2	151,70	1	1	1
3	26,68	-1	-1	1
4	51,94	1	-1	-1
Efek		56,73	68,29	31,48
Koefisien (Efek/2)		28,37	34,14	15,74

Tabel 8 Efek faktor terhadap perolehan bersih (Y_2) sebagai respon

Run	$Y_{2,r}$	t	C_{IPA}	$t. C_{IPA}$
1	52,58	-1	1	-1
2	82,17	1	1	1
3	9,66	-1	-1	1
4	21,7	1	-1	-1
Efek		20,82	51,69	8,77
Koefisien (Efek/2)		10,41	25,85	4,39

Efek waktu ekstraksi terhadap perolehan kotor dan perolehan bersih masing-masing bernilai 56,73 dan 20,82. Hal ini menunjukkan bahwa perubahan waktu ekstraksi dari 1 jam menjadi 3 jam mengakibatkan peningkatan perolehan kotor dan perolehan bersih masing-masing sebesar 56,73%-b dan 20,82%-b. Fenomena ini terjadi karena waktu kontak dedak padi-pearut semakin besar sehingga jumlah minyak yang terekstraksi semakin banyak.

Efek konsentrasi IPA terhadap perolehan kotor dan perolehan bersih masing-masing bernilai 68,29 dan 51,69. Hal ini menunjukkan bahwa perubahan konsentrasi IPA dari 70% menjadi 82% mengakibatkan peningkatan perolehan kotor dan perolehan bersih masing-masing sebesar 68,29%-b dan 51,69%-b. Semakin besar konsentrasi IPA, kemampuan pelarut tersebut untuk melarutkan minyak semakin tinggi, sehingga semakin banyak jumlah minyak yang terekstraksi. Keberadaan air meningkatkan kepolaran pelarut sehingga mengurangi daya saling larut (*miscibility*) antara minyak dan IPA karena minyak bersifat non polar.

Efek konsentrasi IPA lebih besar dibandingkan efek waktu ekstraksi, karena efek waktu ekstraksi dibatasi

oleh laju perpindahan massa. Seiring berjalannya ekstraksi, jumlah minyak dalam dedak semakin sedikit, sehingga *driving force* perpindahan massa (beda konsentrasi minyak) semakin kecil dan mengakibatkan laju perpindahan massa menurun.

4.3. Keberartian Efek

Keberartian efek dapat dianalisis secara grafis dengan membangun kurva distribusi efek yang ditampilkan pada Gambar 4 dan Gambar 5. Kurva distribusi efek mengambarkan efek terstandarisasi (*standardized effect*) terhadap persentase kumulatif. Efek terstandarisasi merupakan nilai efek dibagi dengan simpangan baku efek (s_e) yang diperoleh dari persamaan berikut:

$$s_e^2 = \frac{4}{N} s^2 \quad (4)$$

dimana N merupakan jumlah run dalam satu set percobaan ($N=4$) dan s^2 adalah rata-rata dari varian setiap run (s_i^2).

Keberartian efek untuk respon perolehan kotor dan perolehan bersih berturut-turut disajikan pada Gambar 4 dan Gambar 5. Garis lurus pada kurva distribusi efek menandakan hipotesis nol (faktor tidak memiliki efek terhadap respon) sehingga efek-efek yang dilalui garis lurus atau relatif dekat dengan garis lurus dapat dianggap tidak berarti. Gambar 4 dan Gambar 5 menunjukkan bahwa kedua efek utama dan efek interaksi dua faktor memiliki pengaruh yang berarti terhadap perolehan kotor dan perolehan bersih.

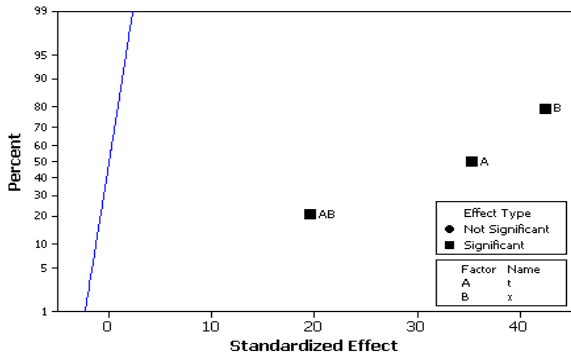
Analisis keberartian efek menggunakan kurva distribusi efek hanya merupakan tinjauan kualitatif. Untuk lebih meyakinkan, keberartian efek juga ditentukan secara kuantitatif dengan melakukan uji-t (*t-test*) terhadap nilai koefisien masing-masing faktor dan interaksi faktor.

Melalui uji-t, selang kepercayaan (*confidence interval*) dari koefisien dapat dinyatakan sebagai $\beta \pm t_{v,\alpha/2} \times s_\beta$, dimana β adalah koefisien, v adalah derajat kebebasan, dan s_β adalah simpangan baku koefisien. Simpangan baku koefisien (s_β) diperoleh melalui persamaan:

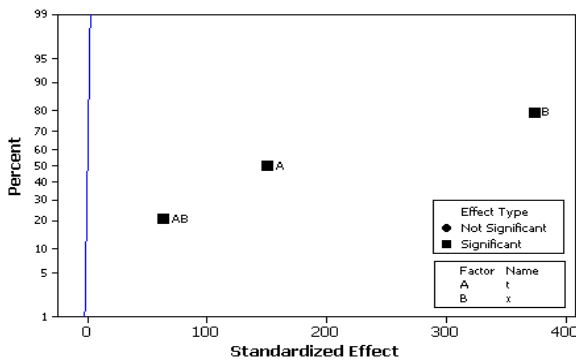
$$s_a = \frac{s_p}{\sqrt{2^k}} \quad (5)$$

dimana k merupakan jumlah faktor dan s_p merupakan simpangan baku gabungan yang diperoleh dengan persamaan berikut:

$$s_p^2 = \frac{1}{8} \sum s_i^2 \quad (6)$$



Gambar 4 Fungsi distribusi *standardized effect*: perolehan kotor sebagai respon



Gambar 5 Fungsi distribusi *standardized effect*: perolehan bersih sebagai respon

Berdasarkan hasil perhitungan, simpangan baku koefisien untuk respon perolehan kotor adalah 1,133 dan untuk respon perolehan bersih adalah 0,097. Berdasarkan tabel distribusi t, untuk derajat kebebasan sebesar 4 dan tingkat keberartian 0,05 (selang kepercayaan 95%), diperoleh $t_{4,0,025} = 2,78$. Sehingga, selang kepercayaan koefisien untuk perolehan kotor, yaitu:

koefisien waktu (t) : $28,37 \pm 3,152$
 koefisien konsentrasi IPA (C_{IPA}) : $34,14 \pm 3,152$
 koefisien interaksi ($t. C_{IPA}$) : $15,74 \pm 3,152$

Sedangkan selang kepercayaan koefisien untuk perolehan bersih, yaitu:

koefisien waktu (t) : $10,41 \pm 0,270$
 koefisien konsentrasi IPA (C_{IPA}) : $25,85 \pm 0,270$
 koefisien interaksi ($t. C_{IPA}$) : $4,39 \pm 0,270$

Jika selang kepercayaan suatu koefisien melintasi nilai nol maka faktor yang terkait dengan koefisien tersebut dinyatakan tidak berpengaruh. Berdasarkan selang kepercayaan di atas, dapat dipastikan bahwa semua faktor maupun interaksinya memiliki efek berarti terhadap perolehan kotor maupun perolehan bersih.

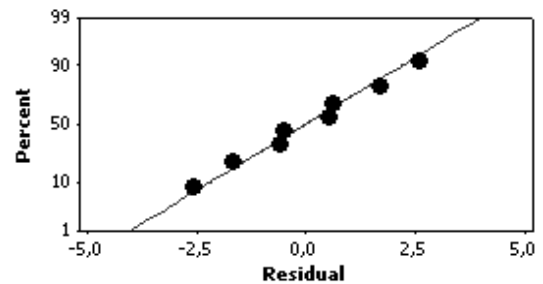
Dengan demikian, model untuk kedua respon dalam bentuk variabel berkode dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$Y_1 = 73,45 + 28,37t + 34,14C_{IPA} + 15,74C_{IPA}.t \quad (7)$$

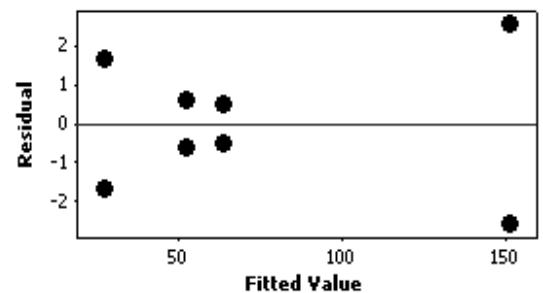
$$Y_2 = 41,53 + 10,41t + 25,85C_{IPA} + 4,39C_{IPA}.t \quad (8)$$

Analisis keberartian efek yang dilakukan di atas, memerlukan asumsi bahwa data terdistribusi secara normal. Untuk menguji keabsahan asumsi ini, perlu dilakukan uji normalitas data. Normalitas data biasanya diuji dengan mengalurkan nilai residual (selisih nilai percobaan dengan nilai model) terhadap persen kumulatif serta nilai residual terhadap *fitted value* (nilai variabel respon yang dihitung menggunakan persamaan model). Gambar 6 dan 7 masing-masing menampilkan distribusi normal residual dan plot residual terhadap data percobaan untuk respon kadar perolehan kotor. Gambar 8 dan 9 menampilkan informasi yang sama untuk respon perolehan bersih. Distribusi data pada Gambar 6 dan 8 mengikuti garis lurus, sementara nilai residual pada Gambar 7 dan 9 memiliki distribusi secara acak. Hal ini berarti bahwa data yang diperoleh terbukti mengikuti distribusi normal.

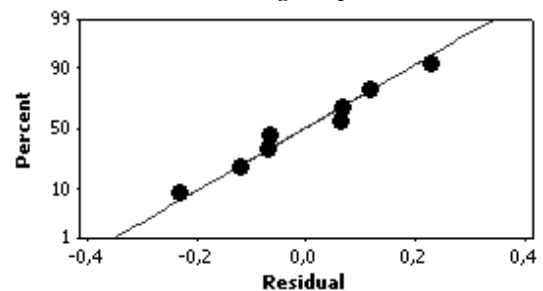
Dari respon perolehan bersih (Persamaan 8) dapat dicari kombinasi nilai-nilai faktor yang menghasilkan nilai respon maksimum.



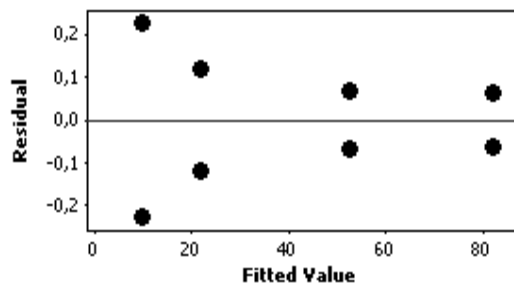
Gambar 6 Grafik distribusi normal residual: perolehan kotor sebagai respon



Gambar 7 Grafik residual terhadap data percobaan: perolehan kotor sebagai respon



Gambar 8 Grafik distribusi normal residual: perolehan bersih sebagai respon



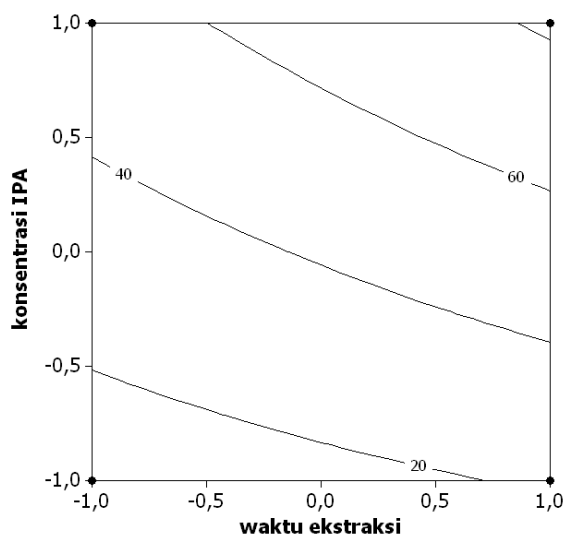
Gambar 9 Grafik residual terhadap data percobaan: perolehan bersih sebagai respon

4.4. Kontur Perolehan

Gambar 10 menampilkan kontur perolehan bersih. Dari gambar tersebut, dapat dilihat bahwa nilai respon maksimum terjadi pada kombinasi level faktor $t = 1$ dan $C_{IPA} = 1$. Berdasarkan nilai aktualnya, kondisi maksimum tersebut diperoleh pada waktu ekstraksi 3 jam dan konsentrasi isopropil alkohol 82%, dengan nilai respon sebesar 82,17%-b.

Waktu ekstraksi yang menghasilkan perolehan bersih maksimum berada pada nilai 3 jam yang merupakan batas maksimum rentang yang berlaku pada persamaan empirik. Hal ini sesuai dengan efek waktu ekstraksi yang menunjukkan bahwa semakin lama waktu ekstraksi, waktu kontak dedak padi-pelarut semakin besar sehingga jumlah minyak yang terekstraksi semakin besar.

Begitu juga dengan konsentrasi IPA, kondisi maksimum untuk konsentrasi IPA juga berada pada level maksimumnya, yaitu 82%. Hal ini terjadi karena efek faktor konsentrasi IPA bernilai positif yang menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi IPA yang digunakan akan meningkatkan perolehan bersih.



Gambar 10 Grafik kontur untuk persamaan model perolehan bersih

4.5. Kaji Banding Minyak

Minyak hasil ekstraksi menggunakan IPA sebagai pelarut dibandingkan dengan minyak hasil ekstraksi menggunakan heksan sebagai pelarut. Karakter yang dibandingkan meliputi angka asam dan angka penyabunan. Analisis angka asam dan angka penyabunan dari minyak hasil ekstraksi IPA hanya dilakukan terhadap run tipikal, yaitu minyak dari perolehan bersih yang diekstraksi menggunakan IPA 82% dengan waktu ekstraksi 3 jam. Hasil pengukuran angka asam dan angka penyabunan disajikan pada Tabel 9.

Tabel 9 menunjukkan bahwa minyak yang diekstraksi dengan IPA memiliki angka penyabunan yang hampir sama dengan minyak yang diekstraksi dengan heksan. Sedangkan angka asam minyak yang diekstraksi dengan IPA lebih tinggi dibandingkan dengan minyak yang diekstraksi dengan heksan, hal ini disebabkan karena IPA merupakan pelarut yang biasa digunakan untuk ekstraksi FFA dari minyak, sehingga lebih banyak FFA yang terekstraksi dan bercampur dengan minyak. Karena pada penelitian ini tidak ada tahap pemurnian untuk menyingkirkan FFA dari minyak, maka kandungan FFA pada minyak yang diekstraksi dengan IPA menjadi lebih tinggi.

Tabel 9 Angka asam dan angka penyabunan minyak hasil ekstraksi menggunakan pelarut IPA dan heksan

Pelarut	Angka Asam	Angka Penyabunan
Heksan	15,05±0,08	177,78±0,19
IPA	19,21±0,11	177,33±0,06

5. Kesimpulan

IPA dengan konsentrasi lebih rendah dari IPA azeotrop merupakan pelarut yang potensial dalam ekstraksi minyak dari dedak padi hasil pemasakan ekstrusif. Waktu ekstraksi dan konsentrasi IPA memiliki efek berarti terhadap perolehan. Perolehan bersih maksimum, sebesar 82,17%, dicapai pada waktu ekstraksi sebesar 3 jam dan konsentrasi IPA sebesar 82%. Perolehan minyak menggunakan IPA (70 dan 82%-vol) lebih kecil dibandingkan dengan perolehan minyak menggunakan heksan

Daftar Pustaka

- [1] Bowen D.J. dan Proctor A. 2000. *Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexane and isopropanol*, J. Am. Oil Chem.
- [2] Busro, R dan Hariman. 2006. *Stabilisasi Dedak Padi melalui Pemasakan Ekstrusif*, Laporan penelitian S1, program studi teknik kimia, FTI ITB.
- [3] Hadipernata, M. 2007. *Mengolah Dedak Menjadi Minyak (Rice Bran Oil)*. Warta penelitian dan pengembangan pertanian Vol.29, No.4.

- [4] Houston, D.F.1972. *Rice bran and polish*. In *Rice Chemistry and Technology*. MN: Am. Assoc. Cereal Chemists.
- [5] Larson, R. dan B. Farber. 2000. *Elementary Statistics*. USA: Prentice-Hall.
- [6] Lusas, E. W., dkk. 2000. *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Non Petroleum Oils*.
- [7] Mc Donald, M.B., Streeter, J.G., dan Modi, A.T. 2000. *Relative efficiency of ethanol and pyridine as extractants of low molecular weight carbohydrates from soybean seed axes*, Journal of Science and Technology 0251-0952.
- [8] Nwabueze, T. U. dan Okocha, K. S. 2008. *Extraction performances of polar and non-polar solvents on the physical and chemical indices of African breadfruit (Treculia africana) seed oil*, African Journal of Food Science Vol (2) pp. 119-125
- [9] Prakoso, Tirto. 2008. *Teknologi Pengolahan Minyak dan Lemak*. Instiitut Teknologi Bandung.
- [10] Salunkhe, D. K., Chavan, J. K., Adsule, R. N., dan Kadam, S. S. 1991. *World Oilseeds: Chemistry, Technology, and Utilization*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- [11] SBP Handbook of Oil Seeds, Oil, Fats and Derivates. 1998. *Oil Bearing Materials Derivated as by-product of Cultivated Crops*. SBP Board of Consultants and Engineers.
- [12] Seth, S., Agrawal, Y.C., Ghosh, P.K., Jayas, D.K., dan Singh, B.P.N. 2006. *Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent*, Biosystems Engineering 97 (2007) 209– 217.
- [13] Siahaan, Hanna dan Devi Arnita.2009. *Keseimbangan Cair-Cair Sistem Minyak Dedak-Asam Lemak Bebas-Isopropanol Akuatik*.Laporan Penelitian S1, Program Studi Teknik Kimia, FTI ITB.
- [14] Zigoneanu, I. G., Williams, L., Xu, Z., dan Sabliov, C.M. 2007. *Determination of antioxidant components in rice bran oil extracted by microwave-assisted method*, Bioresource Technology 99 (2008) 4910–4918
- [15] BB Pascapanen. 2007. *Dedak pun Dapat Menghasilkan Minyak Goreng*, www.litbang.deptan.go.id
- [16] California Rice Oil. 2000. *Rice Bran Oil-The World's Healthiest Oil*, www.whatscooking America.net
- [17] Simon, B.W. 2008. *Ekstraksi Pigmen Bahan Nabati*, simonbwidjanarko.wordpress.com
- S/F : perbandingan volume pelarut terhadap berat dedak
- s_e : simpangan baku efek
- s_β : simpangan baku koefisien
- s_p^2 : simpangan baku gabungan
- s^2 : rata-rata dari varian setiap run
- s_i^2 : varians setiap run
- t : waktu ekstraksi
- T_b : titik didih normal
- Y_1 : perolehan kotor
- Y_2 : perolehan bersih
- $Y_{1,r}$: perolehan kotor rata-rata
- $Y_{2,r}$: perolehan bersih rata-rata
- y_c : nilai faktor terkode
- y_r : nilai aktual faktor
- y^+ : nilai aktual faktor pada level tinggi
- y^- : nilai aktual faktor pada level rendah
- θ : selang kepercayaan koefisien

Simbol

- C_{IPA} : konsentrasi IPA
- EL : explosive limit
- ΔH_{vap} : entalpi penguapan
- M_b : berat kotor minyak
- M_n : berat bersih minyak
- M_0 : kandungan minyak dalam dedak

KOMPOS GENERATOR SIKLUS RUANG BIOREAKTOR TANAMAN

Mubiar Purwasasmita

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha No. 10 Bandung 40132
E-mail : mubiar@che.itb.ac.id

Okky Indra Putra dan E. Hafez Hossen

Abstrak

Sesungguhnya hipotesa keterbatasan sumberdaya karena pertambahan penduduk tidak sepenuhnya benar. Kehidupan manusia justru memerlukan kehidupan lain yaitu tanaman dan binatang, sehingga hipotesa yang harus diambil adalah menjamin terjadinya keseimbangan pertambahan penduduk dengan pertambahan kehidupan lainnya. Pertambahan kehidupan tidak semata-mata memerlukan luas bidang lahan sebagai pijakan, namun memerlukan ruang untuk mengalirnya air dan udara sebagai sumber kehidupan. Sehingga dapat diidentifikasi adanya dua siklus utama yang berinteraksi kuat dalam ekosistem yaitu siklus kehidupan dan siklus ruang.

Contoh alam adanya keterkaitan siklus ruang dan siklus kehidupan ini adalah penggunaan kompos sebagai generator siklus ruang pada olahlahan pertanian. Penggunaan kompos pada tanah merupakan input ruang, terutama ruang berskala mikro dalam jumlah yang banyak dengan bentuk dan ukuran yang beraneka, dan bisa berubah dari waktu ke waktu secara berkelanjutan, yang disebut sebagai siklus ruang. Struktur ruang intensif ini memungkinkan sekaligus fasilitasi air, udara, perkembangan perakaran dan kehidupan biota tanah yang akan berada dalam ruang tersebut secara bersamaan dan berketerkaitan, menyelenggarakan intensifikasi proses dan mekanisme production on demand.

Rekayasa ruang dalam tanah ini hanya bisa dilakukan oleh kompos yang mengandung unsur keanekaragaman dan merupakan bahan organik, tidak oleh butiran tanah yang homogen. Ruang antar-pori, antar-akar, dan antar-agregat dalam tanah akan lebih diperkaya lagi oleh rekayasa ruang yang dilakukan, merupakan ruang pabrik mikro dengan segala fungsi peralatan dan prosesnya. Sehingga penyediaan kompos untuk kebutuhan pertanian harus mengembangkan parameter dan kriteria untuk pembentukan siklus ruang yang diharapkan. Penelitian awal untuk pengukuran siklus ruang dan fungsinya sebagai bioreaktor tanaman dikemukakan dalam makalah ini.

Penelitian dilakukan untuk mempelajari keefektifan kompos dalam memperbaiki siklus ruang tanah sebagai bentuk daya dukung media yang juga berfungsi sebagai bioreaktor bagi tanaman. Untuk mencapai tujuan tersebut dilakukan pengukuran terhadap kandungan air, porositas, permeabilitas, daya ikat air, dan pressure drop aliran udara, dari kompos dan campurannya dengan tanah. Untuk mengetahui karakteristik fisik kompos dan pengaruhnya terhadap sistem media tanah, dilakukan variasi jenis kompos (kompos ganesha dan kompos pupuk kandang), jenis tanah (tanah merah dan tanah hitam), kepadatan sampel, serta persentase kompos dalam campuran kompos+tanah (0%,20%,40%,60%,80%,100%). Dari penelitian ini diperoleh hasil bahwa kompos efektif memperbaiki kondisi struktur ruang tanah melalui peningkatan kandungan air, porositas, daya ikat air, permeabilitas serta kemudahan penetrasi udara.

Kata Kunci : Siklus Kehidupan, Siklus Ruang, Kompos, Intensifikasi Proses (PI), *Production on demand* (POD), dan Bioreaktor Tanaman

1. PENDAHULUAN

System of Rice Intensification

System of Rice Intensification (SRI) yang diterapkan di Jawa Barat dan berbagai tempat lainnya di Indonesia mengacu pada teknologi yang sudah lebih maju dari pada SRI yang semula diperkenalkan di Madagaskar atau negara-negara lain sebelumnya. Atas inisiatif Ir.Alik Sutaryat, Solihin GP dan Dr.Mubiar Purwasasmita dari Dewan Pemerhati Kehutanan dan Lingkungan Tatar Sunda (DPKLTS) penerapan SRI selama lebih dari 18 musim berturut-turut sama sekali tidak menggunakan tambahan pupuk buatan apapun namun memberikan tingkat produktivitas dan kualitas yang tetap tinggi, sebesar 8-12 ton/ha. Saat ini produknya sudah disertifikasi sebagai produk organik dan berhasil diekspor menembus pasar berbagai negara di Amerika, Eropa dan Asia.

Secara keseluruhan SRI memberikan hasil lebih baik, dalam arti lebih produktif (tanaman lebih tinggi, anakan lebih banyak, malai lebih panjang, dan bulir lebih berat), lebih sehat (tanaman lebih tahan hama dan penyakit), lebih kuat (tanaman lebih tegar, lebih tahan kekeringan, dan tekanan abiotik), lebih menguntungkan (biaya produksi lebih rendah), dan memberikan risiko ekonomi yang lebih rendah. Landasan baru yang dirujuk untuk aplikasi SRI diatas adalah menerapkan *prinsip-prinsip ekosistem* antara tanaman dengan bioreaktornya, serta melakukan rekayasa ruang bioreaktornya dengan *prinsip intensifikasi ruang* dengan menggunakan Kompos.

Siklus Ruang dan Siklus Kehidupan

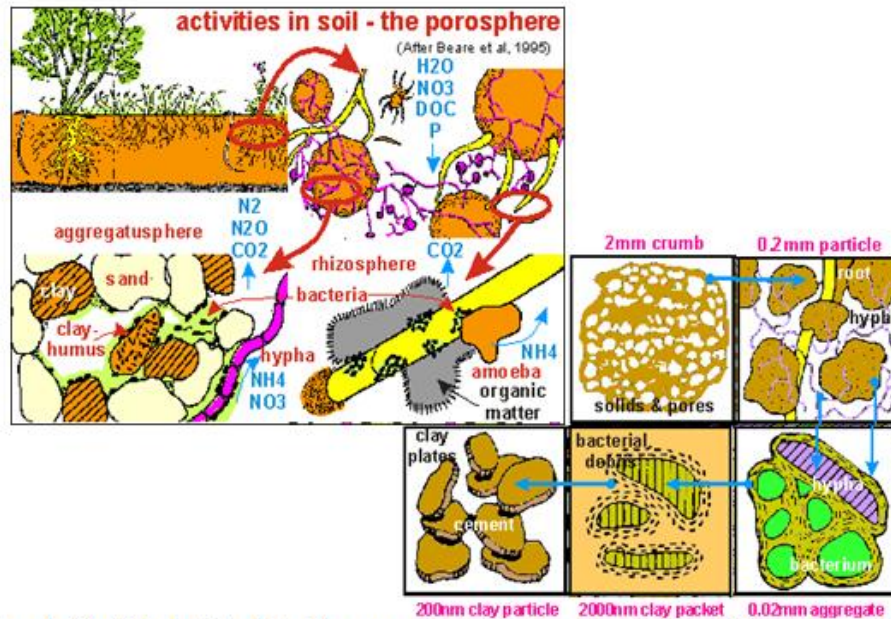
Penulis mengidentifikasi dua siklus utama yang saling berinteraksi dalam ekosistem tanaman dan bioreaktornya yaitu *siklus kehidupan* dan *siklus ruang*. Sesungguhnya kehidupan memerlukan ruang, karena selain bidang untuk berpijak kehidupan juga memerlukan ruang untuk menjamin keberadaan air dan udara sebagai sumber kehidupannya, ruang untuk hidup. Contoh alam keterkaitan siklus ruang dan siklus kehidupan ini adalah penggunaan *kompos* sebagai *generator siklus ruang* pada olahlahan pertanian. Penggunaan kompos pada tanah merupakan input ruang, terutama ruang berskala mikro dalam jumlah yang banyak dengan bentuk dan ukuran yang beraneka, bahkan bisa berubah dari waktu ke waktu secara berkelanjutan, yang penulis sebut sebagai *siklus ruang*. Struktur ruang intensif ini memungkinkan sekaligus fasilitasi air, udara, perkembangan perakaran dan *kehidupan biota tanah* yang akan berada dalam ruang tersebut secara

bersamaan dan berketerkaitan, menyelenggarakan *intensifikasi proses* dan *mekanisme production on demand*. Rekayasa ruang dalam tanah ini hanya bisa dilakukan oleh kompos yang mengandung unsur keanekaragaman dan merupakan bahan organik, tidak oleh butiran tanah yang homogen.

Ruang antar-pori, antar-akar, dan antar-agregat dalam tanah akan lebih diperkaya lagi oleh rekayasa ruang yang dilakukan, bagaikan ruang pabrik dengan segala fungsi peralatannya. Jumlah dan keanekaragaman hayati yang hidup dalam ruang ini berfungsi sebagai para pekerja pabrik nutrisi bagi tanaman atau makhluk lainnya. Pertumbuhan dan perkembangan biota tanah ini dipicu oleh semaian mikroorganisme lokal yang diaplikasikan pada ruang tanah yang telah tersedia. Sementara struktur ruang tanah itu sendiri merupakan bagian dari *siklus ruang* yang dipicu oleh penggunaan kompos. Sistem kehidupan dalam ruang dalam tanah tersebut kemudian berkembang menjadi suatu *siklus kehidupan* yang pada gilirannya merupakan suatu *siklus nutrisi* yang sangat handal dimana tanaman itu sendiri berada di dalamnya.

Sistem Semi-Tertutup Tanaman dan Bioreaktornya

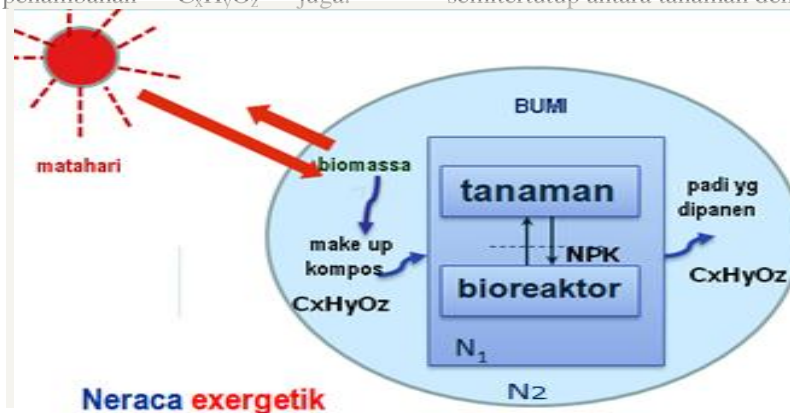
Pengendalian *sistem semi-tertutup* antara tanaman dengan bioreaktornya dalam tanah dengan siklus ruangnya dilakukan oleh tanaman itu sendiri dengan menggunakan mekanisme eksudasi. Eksudat yang secara fisik berupa bahan kimia padat atau cairan adalah komunikator antara tanaman dengan sistem biota dalam tanah (siklus kehidupan), sehingga terjadi kesesuaian antara bahan yang diperlukan oleh tanaman dan bahan yang diproduksi oleh biota tanah. Siklus kehidupan dalam tanah cenderung menghasilkan jenis nutrisi tertentu sesuai dengan interpretasinya atas informasi yang dibawa oleh komunikator yang berasal dari tanaman secara berkesesuaian dan berkesepadanan. Oleh karena itu penggunaan bahan kimia (buatan) terhadap tanaman baik sebagai pupuk atau pestisida harus dihindarkan, terutama untuk menjaga agar tidak terjadi persenyawaan kimia yang akan mengikat dan menghilangkan fungsi bahan komunikator sehingga informasi dari tanaman tidak dapat sampai kepada kehidupan di dalam tanah, yang akhirnya baik tanaman maupun kehidupan dalam tanah hidup sendiri-sendiri tanpa sinergi dan memutus siklus kehidupan yang seharusnya berfungsi sebagai siklus nutrisi yang dapat diandalkan.



Gambar 1. Multiskala Struktur Ruang dalam tanah sebagai Model Bioreaktor Alami

Dalam sistem semitertutup kriteria yang diukur bukan lagi *nilai tambah*, melainkan *nilai manfaat* yang didasarkan pada pertukaran aliran di dalam sistem, yang secara termodinamika merujuk neraca *exergetik*. Terlihat pada ekosistem skala yang pertama (N_1) yang mencakup interaksi antara tanaman dengan bioreaktornya, maksimasi keluarannya berupa produk panen buah didasarkan pada maksimasi masukan berupa *make-up* kompos yang ditambahkan. Hal ini sesuai dengan pemahaman di lapangan, karena kegiatan pertanian tidak pernah menghasilkan panen NPK tetapi memanen $C_xH_yO_z$ berupa pati atau gula atau selulosa dan sebangsanya. Berarti walaupun ada input yang diperlukan maka seharusnya adalah penambahan $C_xH_yO_z$ juga.

Berupa penambahan C sebagai kompos yang selain berfungsi sebagai generator siklus ruang juga berfungsi sebagai sumber C yang memberikan pasokan energi dan gas CO_2 secara setempat pada jumlah dan kecepatan yang bersesuaian dengan kebutuhan tanaman. Penambahan H diberikan berupa ketersediaan air yang tersimpan dalam ruang mikro dalam kompos, dan penambahan O berasal dari udara yang bisa masuk ke dalam ruang mikro di dalam kompos juga. Sementara kebutuhan NPK dan nutrisi mikro dipenuhi sepenuhnya oleh siklus kehidupan yang beranekaragam yang tumbuh dan berkembang dalam siklus ruang yang diciptakan oleh penggunaan kompos, yang merupakan siklus semitertutup antara tanaman dengan bioreaktornya.



Gambar 2. Keterkaitan Ekosistem Multiskala Tanaman-bioreaktor dan Bumi-matahari

Pada ekosistem skala yang kedua (N2) mencakup bumi dan cahaya matahari yang masuk ke dalam atmosfer bumi yang juga merupakan sebuah sistem semiterutup. Dengan masukan cahaya matahari inilah biomassa berupa hutan dan semak-belukar dapat tumbuh dan berkembang sebagai sumber bahan kompos untuk menciptakan siklus ruang di dalam tanah, yang pada gilirannya memfasilitasi tumbuh dan kembangnya siklus kehidupan yang dapat mengimbangi kebutuhan nutrisi atau energi yang diperlukan manusia dan pertumbuhannya. Terbukanya peluang penyeimbangan kebutuhan karena penambahan penduduk adalah akibat dimungkinkannya penambahan siklus kehidupan yang dipicu oleh kemampuan penambahan siklus ruang dalam tanah dengan menggunakan kompos yang bersumber dari penambahan produksi biomassa di muka bumi ini, yang juga dibangun oleh generator siklus ruang pada skala makro berupa tanaman, pepohonan dan semak belukar yang beragam ukuran, bentuk dan ketinggian dalam biosfir di atas permukaan bumi.

Hutan dan Semak Belukar sebagai Infrastruktur Ruang

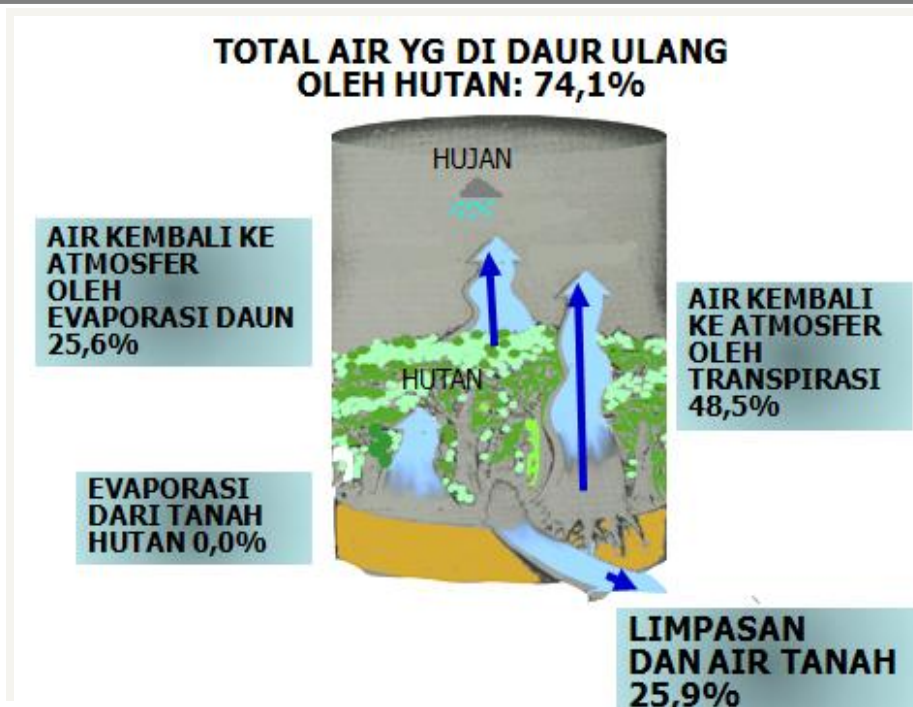
Terdapat dua jenis infrastruktur yaitu infrastruktur buatan seperti jalan, jembatan, bangunan, bendungan, dst, dan infrastruktur alam seperti hutan dan semakbelukar, danau, sungai, lembah, puncak-puncak bukit, dst. Hal pertama dan utama yang harus direalisasikan adalah infrastruktur alam, karena infrastruktur buatan tidak akan pernah bisa menggantikannya melainkan hanya untuk memperkuat dan menambah manfaat dari peran infrastruktur alam itu. Dalam kegiatan pertanian untuk pencapaian semua sasarannya peran infrastruktur alam sangat menentukan. Semua masukan primer sistem semiterutup pertanian baik pada skala tanaman, skala kebun, maupun skala global sumbernya hanya dari infrastruktur alam hutan dan semakbelukar.

Terdapat tiga peran hutan dan semakbelukar yang tidak dapat tergantikan, yaitu pertama sebagai generator siklus oksigen, yang kedua sebagai generator siklus air, dan yang ketiga sebagai generator siklus karbon atau biomassa yang akan menjadi sumber bahan kompos dalam jumlah yang senantiasa tersedia dalam ketersebaran yang diperlukan, sebagai pembangkit siklus ruang dan siklus kehidupan untuk kegiatan pertanian. Sketsa berikut ini menggambarkan betapa hutan, terutama di puncak-puncak bukit dan gunung merupakan generator siklus air yang sangat handal. Tiga

perempat dari hujan yang jatuh di hutan dan semakbelukar akan kembali diuapkan sebagai awan yang menggantung di atasnya, sementara 25% nya secara berkesinambungan akan diatur sebagai pasokan air yang keluar sepanjang tahun dari mata air. Jadi gudang air yang sebenarnya adalah di awan di puncak bukit dan gunung itu, yang hanya bisa dikendalikan dengan menurunkan temperatur muka bumi dan memanfaatkan pengaruh topografi bumi terhadap aliran awan rendah tersebut. Satu-satunya upaya untuk dapat melakukan itu adalah dengan menjaga hutan dan semak belukar dalam ruang yang memadai di puncak bukit dan gunung, lembah dan daerah-daerah antarmuka dimana awan dapat ditimbulkan.

2. KRITERIA RUANG PEMBUATAN KOMPOS

Rancangan pertanaman sumber biomassa dan percepatannya, serta pengelolaannya menjadi generator siklus ruang merupakan langkah awal paling penting untuk meningkatkan kegiatan pertanian dan produktivitasnya. Teknik pengomposan, saung kompos dan pembudayaan pembuatan dan penggunaan kompos secara mandiri (pada lokasi yang terdistribusi) adalah langkah strategis yang harus digarap dengan baik. Demikian juga upaya memperkaya jenis dan ukuran tanaman di hutan dan kebun yang juga merupakan generator siklus ruang pada skala makro harus dijadikan rujukan utama pengelolaannya. Dengan ketiga fungsinya sebagai generator siklus oksigen, siklus air dan siklus biomassa, ruang hutan dan semak belukar benar-benar merupakan infrastruktur alam yang sangat menentukan dan harus menjadi prioritas penataan sistem pertanian dan pembudayaannya. Demikianlah dalam kerangka fikir kesinambungan, teknologi intensifikasi proses yang digagas penulis untuk rujukan prosedur kerja, menyangkut masalah teknis dan tampilan fisik semata. Akan tetapi aplikasi secara lebih menyeluruh akan memerlukan rujukan lebih rinci menyangkut rincian sektor aktivitas yang harus digarap, yang tentunya harus sejalan dengan upaya pengembangan kelembagaan pertanian yang seharusnya dan rujukan inisiatif pengembangan pembudayaan aktivitas pertanian yang seharusnya juga.



Gambar 3. Hutan dan Semak Belukar sebagai Infrastruktur Alam

Pori-pori dalam tanah dapat dipandang sebagai bioreaktor karena menyediakan ruang bagi terjadinya reaksi kimia maupun biokimia oleh mikroba di dalamnya. Ada beberapa parameter yang bisa menunjukkan unjuk kerja pori-pori tanah sebagai bioreaktor, diantaranya aerasi, ruang kosong (sebagai volume kerja bioreaktor), serta kemampuannya menahan dan mengikat air. Aerasi penting untuk pertukaran gas antara mikroba, tanaman dan udara. Ruang kosong berguna sebagai tempat tumbuh dan berkembangnya berbagai mikroba dalam pori-pori tanah. Sedangkan kemampuan menahan dan mengikat air berkaitan dengan kebutuhan mikroba dan tanaman untuk mendapatkan cukup air. Penambahan kompos diyakini akan memperkaya dimensi ruang dalam tanah karena kompos memiliki jumlah pori-pori yang lebih banyak dari tanah biasa. Ruang-ruang ini diharapkan akan menjadi “reaktor-reaktor” baru bagi terselenggaranya reaksi kimia dan biokimia dalam tanah.

Porositas tanah

Porositas tanah yaitu suatu indeks volume pori relatif:

$$\phi = \frac{V_a + V_w}{V_p + V_a + V_w} = \frac{V_f}{V_s}$$

V_f = volume pori , V_s = volume tanah

Nilai porositas tanah berkisar antara 30-60% (Mulyani dkk, 1991). Tanah bertekstur halus akan mempunyai persentase ruang pori total lebih tinggi daripada tanah bertekstur kasar, walaupun ukuran pori dari tanah bertekstur halus kebanyakan sangat kecil-kecil. Perlu ditegaskan di sini, bahwa porositas total sama sekali tidak menunjukkan distribusi ukuran pori dalam tanah yang merupakan suatu sifat yang penting.

Air dalam Tanah

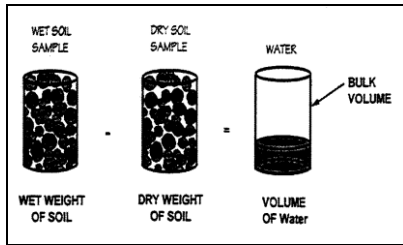
Kandungan air tanah

$$\theta_w = \frac{M_w}{M_s}$$

M_w = massa air yang teruapkan (105°C, 24 jam)
 M_s = massa tanah

Kandungan air volumetrik (θ_v)

$$\theta_v = \frac{V_w}{V_b}$$



Gambar 4. Pengukuran volume air dari tanah

Infiltrasi Air

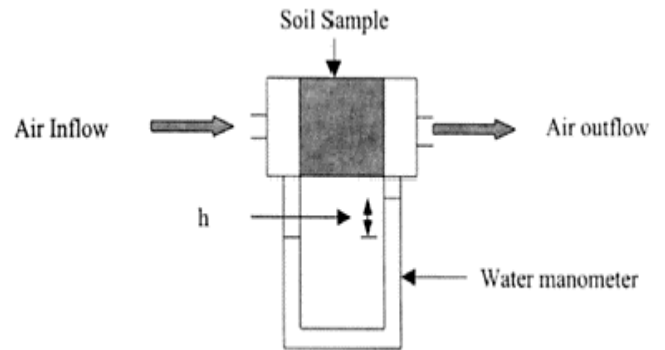
Faktor-faktor yang mempengaruhi laju infiltrasi air dalam tanah antara lain: Tekstur tanah, Kandungan air mula, Struktur permukaan, Soil cracking, *Tillage practices*, Temperatur air

Aliran Udara dalam Tanah

Pertukaran gas antara tanah dan udara terjadi melalui dua proses: konveksi dan difusi. Peristiwa konveksi aliran udara dalam tanah terjadi sebagai akibat dari perbedaan tekanan total antara udara dalam tanah dan atmosfer di atasnya. Perbedaan tekanan ini disebabkan oleh konsumsi O_2 oleh akar tanaman, produksi CO_2 dalam tanah, perubahan pada tekanan barometrik pada atmosfer, suhu tanah, kelembaban tanah dan udara, atau kedalaman air tanah akibat penguapan, *drainase*, atau oleh air hujan atau irigasi, dll. Berbagai penelitian telah menyatakan bahwa konveksi udara terjadi terutama untuk kedalaman dangkal dan dalam tanah dengan pori besar (Rolston, 1986). Aliran konveksi udara di

dalam tanah yang mirip dengan aliran air dan proporsional terhadap gradien tekanan di seluruh domain. Namun, karena udara kompresibel, kerapatan dan viskositas juga merupakan fungsi dari tekanan dan suhu. Tidak seperti air mengalir, gravitasi tidak terlalu berpengaruh untuk aliran udara.

Permeabilitas Udara (k_a)



Gambar 5. Skema Peralatan Pengukuran Permeabilitas Udara

3. PERCOBAAN

Jenis dan komposisi sampel kompos dan tanah yang dipergunakan dalam penelitian ini antara lain ditunjukkan oleh Gambar 6.



Gambar 6. Kiri atas = kompos ganesha, kanan atas = kompos pupuk kandang, kiri bawah = tanah merah, kanan bawah = tanah hitam



Gambar 7. Alat Pengukur Pressure Drop

Untuk mengetahui karakteristik fisik kompos dan pengaruhnya terhadap sistem media tanah, pada percobaan ini dilakukan variasi dengan rincian sebagai berikut:

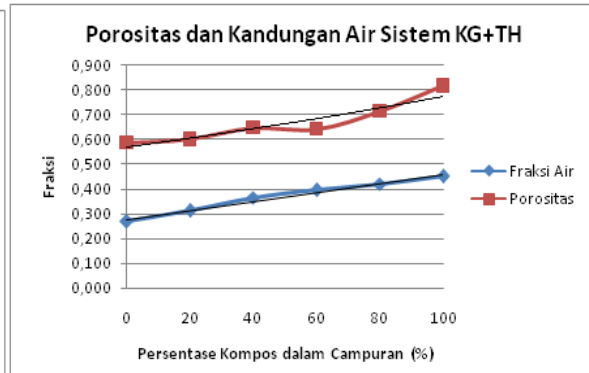
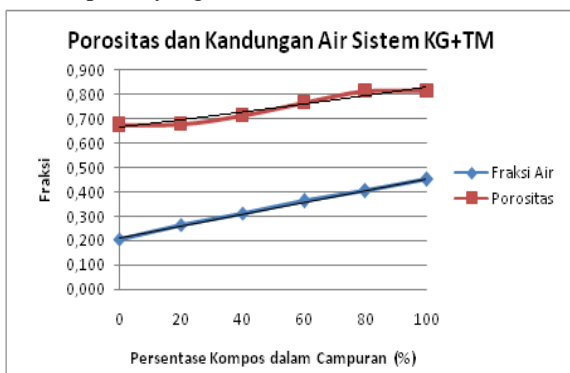
- Untuk pengukuran porositas dan kandungan air, variasi berupa sistem KG+TM, KG+TH, KPK+TM, KPK+TH dengan persentase kompos dalam campuran yang berbeda-beda (0%-100%)
- Untuk pengukuran permeabilitas dan daya ikat air, variasi utama berupa kepadatan sampel yang berbeda (tanpa pemadatan, dipadatkan dengan penambahan 2,5 gram, dipadatkan dengan penambahan 5 gr), untuk sistem KG+TM, KG+TH, KPK+TM, KPK+TH dengan persentase kompos dalam campuran yang berbeda-beda (0%-100%)

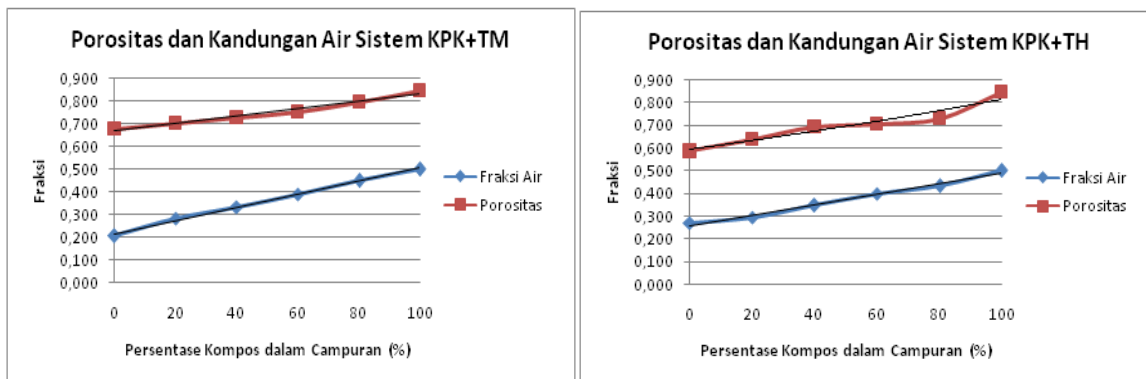
- Untuk pengukuran pressure drop, variasi utama berupa keseragaman pada tinggi sampel serta keseragaman pada massa sampel, yang diberlakukan pada sistem KG+TM, KG+TH, KPK+TM, KPK+TH dengan persentase kompos dalam campuran yang berbeda-beda (0%-100%)

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran Porositas dan Kandungan Air

Dari percobaan yang dilakukan untuk menganalisis porositas dan kandungan air, berikut disajikan hasil-hasil yang mendukung sesuai dengan jenis sistem (4 jenis) yang diteliti:





Gambar 8. Porositas dan kandungan air sampel terhadap persentase kompos untuk berbagai sistem Kompos + Tanah

Analisis Uji Porositas

Data percobaan menunjukkan, untuk semua sistem, bahwa peningkatan komposisi kompos dalam campuran secara umum akan meningkatkan porositas. Baik kompos ganesha maupun kompos pupuk kandang mampu memberikan penambahan ruang kosong dalam sistem untuk volume yang sama. Hal ini bermakna bahwa kompos dapat memperkaya ruang tanah. Struktur ruang yang baik diperlukan untuk menopang aktivitas biologis mikroorganisme yang terdapat dalam media tanam serta berguna dalam penyimpanan air ataupun udara untuk kebutuhan mikroba itu sendiri.

Kompos ganesha dan kompos pupuk kandang merupakan dua jenis kompos yang berbeda menurut komposisinya. Kompos ganesha merupakan jenis kompos dari limbah domestik (*Municipal Solid Waste*), sementara kompos pupuk kandang merupakan jenis kompos dari limbah pertanian dengan penambahan pupuk kandang sebanyak 30%. Oleh karena itu, sesuai dengan hasil pengukuran porositas, penambahan komposisi kompos ganesha akan memberikan peningkatan porositas yang berbeda jika dibandingkan dengan penambahan kompos pupuk kandang. Porositas kompos pupuk kandang murni adalah 0,847, lebih tinggi dibandingkan dengan kompos ganesha (0,817). Nilai yang lebih tinggi ini disebabkan keanekaragaman bentuk dari bahan-bahan kompos pupuk kandang. Selain ranting-ranting, kompos ini juga mengandung pupuk kandang (dengan struktur granulasi yang bervariasi), sehingga pembentukan ruang dalam kompos lebih beraneka ragam dan bervolume lebih besar.

Dari faktor jenis tanah yang dicampurkan, diketahui bahwa porositas tanah merah lebih besar dibandingkan tanah hitam (tanah umum untuk bercocok tanam). Tanah bertekstur halus akan mempunyai persentase ruang pori total lebih tinggi

daripada tanah bertekstur kasar, karena ukuran pori dari tanah bertekstur halus yang lebih kecil. Dari gambar 1 dapat dilihat bahwa tekstur tanah merah lebih halus dibandingkan tekstur tanah hitam, sehingga dipastikan bahwa porositas tanah merah akan lebih tinggi dibandingkan porositas tanah hitam.

Analisis Uji Kandungan Air

Secara umum, semakin besar persentase kompos (dan persentase tanah semakin kecil) dalam campuran, maka kandungan air sistem akan semakin besar. Hal ini dapat diasumsikan bahwa kompos merupakan reservoir air yang lebih baik dibandingkan tanah. Sehingga pertambahan persentase kompos dalam komposisi akan sebanding dengan kandungan air sistem.

Di antara dua jenis kompos yang digunakan, diketahui dari hasil pengukuran bahwa kompos pupuk kandang mengandung air yang relatif lebih besar dibandingkan kompos ganesha, meskipun tidak terlalu besar. Hal ini lebih disebabkan karena faktor eksternal (misalnya proses pengomposan yang berbeda) antara kedua jenis kompos ini.

Analisis Uji Permeabilitas

Permeabilitas merupakan sifat fisik suatu bahan menyebabkan fluida dapat mengalir melalui bahan tersebut. Porositas erat kaitannya dengan ukuran pori dari bahan yang dilewati fluida. Air dapat mengalir dengan mudah melalui bahan dengan pori-pori besar dan saling terhubung. Porositas yang kecil dapat menyebabkan permeabilitas semakin rendah karena fluida sulit atau lambat mengalir. Dalam percobaan ini permeabilitas menunjukkan kemampuan dari sampel (kompos+tanah) yang menyebabkan air dapat mengalir melewati sampel dalam waktu tertentu, dinyatakan dengan satuan cm/s.

Percobaan untuk mengukur permeabilitas ini dilakukan dengan tiga variasi utama berupa

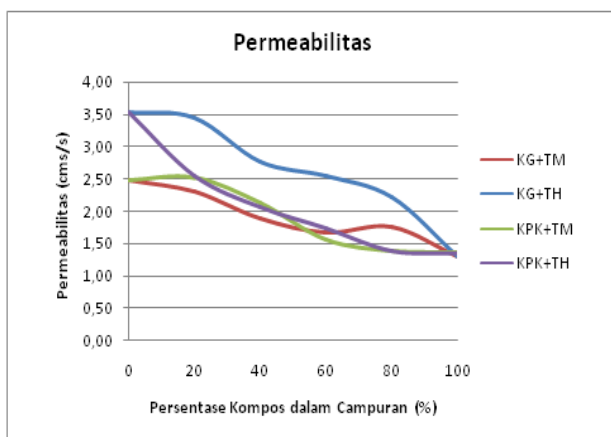
kepadatan yang berbeda-beda, yang diberlakukan pada empat sistem campuran kompos dan tanah dengan variasi jenis yang berbeda-beda, yaitu sistem kompos ganesha + tanah merah, kompos ganesha + tanah hitam, kompos pupuk kandang + tanah merah, kompos pupuk kandang + tanah hitam.

Dari penelitian yang dilakukan, secara umum diketahui bahwa permeabilitas kompos lebih rendah dibandingkan dengan permeabilitas tanah, ditandai dengan lebih lamanya waktu yang dibutuhkan oleh air untuk melewati sistem dengan kandungan kompos yang banyak. Oleh karena itu persentase kompos akan menurunkan permeabilitas sistem.

Permeabilitas untuk sistem murni kompos ganesha maupun kompos pupuk kandang tidak berbeda jauh satu sama lain, berkisar antara 1,31-1,36 cm/s. Sementara itu sistem murni tanah merah memiliki permeabilitas yang lebih rendah dibandingkan sistem murni tanah hitam. Hal ini disebabkan oleh faktor ukuran pori tanah merah yang lebih kecil, sehingga menurunkan permeabilitas bahan. Ukuran pori yang lebih kecil bermakna volume ruang yang lebih besar, oleh karena itu semakin lama waktu yang dibutuhkan

oleh fluida untuk melewati bahan tersebut. Permeabilitas yang rendah memberikan keuntungan dalam hal yang berkaitan dengan waktu kontak antara fluida (misalnya air) dan bahan yang lebih lama, kemampuan menyerap air yang lebih baik (air tidak terlalu gampang terlepas), serta penetrasi yang lebih sempurna, karena untuk beberapa kasus permeabilitas yang tinggi bermakna air melewati bahan terlalu cepat sementara belum semua bagian dari bahan terbasahi (berkaitan dengan interkoneksi antara pori-pori dalam bahan itu sendiri)

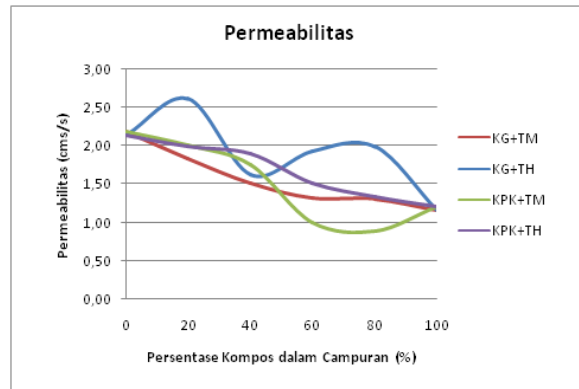
Permeabilitas juga dipengaruhi oleh kepadatan bahan. Semakin padat suatu bahan maka semakin sulit fluida mengalir. Bahan yang sangat padat akan menyisakan pori-pori yang sedikit, sehingga mempersulit fluida melakukan penetrasi. Oleh karena itu, dari data grafik permeabilitas untuk sistem dengan kepadatan yang cukup tinggi (terutama dengan komposisi utama berupa tanah), dapat diketahui bahwa terdapat data permeabilitas yang tidak dipengaruhi oleh jumlah kompos dalam campuran melainkan dipengaruhi oleh kepadatan sistem itu sendiri.



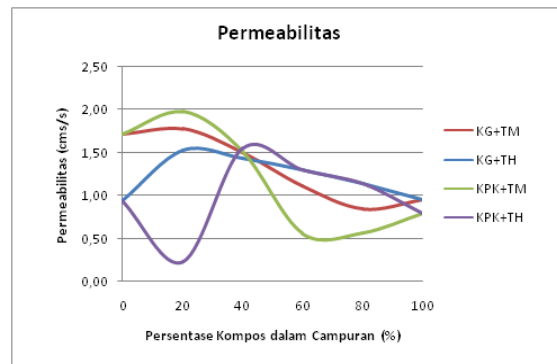
Gambar 9. Grafik permeabilitas sampel terhadap persentase kompos semua sistem untuk densitas tanpa pematatan

Dari gambar 9, diketahui bahwa permeabilitas untuk sistem KG+TH paling besar di antara sistem yang lain. Hal ini dipengaruhi oleh faktor tanah hitam dalam campurannya. Sementara sistem dengan permeabilitas relatif kecil adalah KG+TM, meskipun pada persentase kompos ganesha 80% permeabilitas cenderung keluar dari trend (permeabilitas meningkat). Hal ini diasumsikan

akibat pengaruh struktur atau faktor partikel sampel yang lebih kurang padat dibandingkan sistem KG+TM dengan persentase kompos 60%. Gambar 10 menunjukkan bahwa permeabilitas cenderung fluktuatif untuk sistem KG+TH dan KPK+TM, namun tetap dengan trend permeabilitas yang semakin menurun seiring dengan penambahan komposisi kompos.



Gambar 10. Grafik permeabilitas sampel terhadap persentase kompos semua sistem dengan pemadatan (penambahan 2,5 gram sampel)



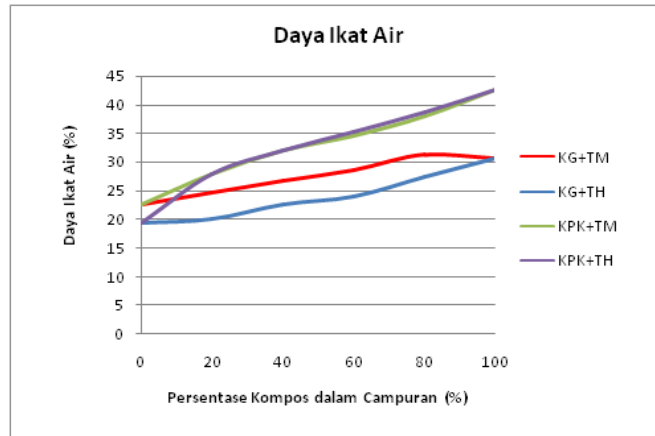
Gambar 11. Grafik permeabilitas sampel terhadap persentase kompos semua sistem dengan pemadatan (penambahan 5 gram sampel)

Gambar 11 menunjukkan bahwa faktor kompos sebagai pembentuk struktur baru bagi tanah sudah tidak memberikan pengaruh yang signifikan. Faktor yang paling berpengaruh untuk kasus ini adalah kepadatan sampel yang tinggi. Data permeabilitas yang didapat lebih mencerminkan kecepatan mengalir air melalui sampel yang ditentukan oleh kepadatan sampel. Fluktuasi permeabilitas yang diperoleh disebabkan karena ketidakseragaman distribusi massa (densitas) pada sampel itu sendiri. Namun, grafik di atas tetap menunjukkan bagaimana trend permeabilitas yang menurun seiring dengan peningkatan persentase kompos dalam campuran.

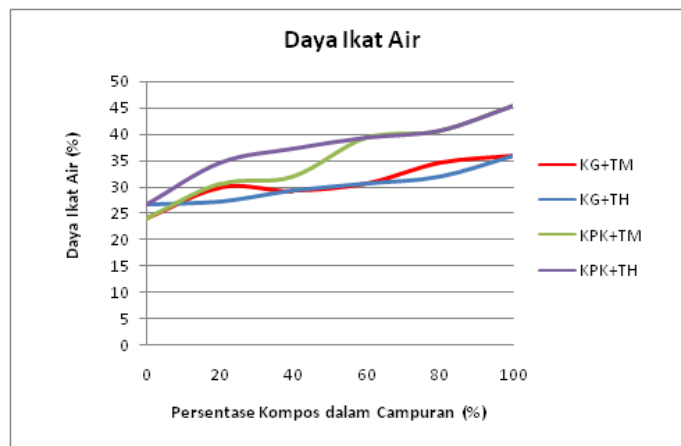
Analisis Uji Daya Ikat Air

Daya ikat air merupakan kemampuan untuk mengikat sejumlah air yang mengalir melewati bahan. Kemampuan ini erat kaitannya dengan permeabilitas bahan serta sifat fisik lainnya. Daya ikat air ditentukan oleh kuat atau lemahnya ikatan antara partikel bahan dengan molekul air (bahan bersifat hidrofob atau hidrofil), serta kondisi bahan yang sudah jenuh air atau belum. Struktur ruang bahan juga berpengaruh besar dalam menentukan daya ikat air oleh bahan.

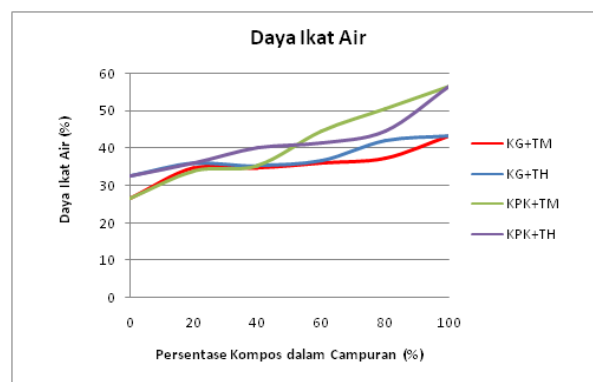
Gambar 9-11 menunjukkan bahwa sistem dengan kompos pupuk kandang memiliki kemampuan mengikat air yang lebih baik.



Gambar 12. Grafik daya ikat sampel terhadap persentase kompos semua sistem untuk densitas tanpa pemadatan



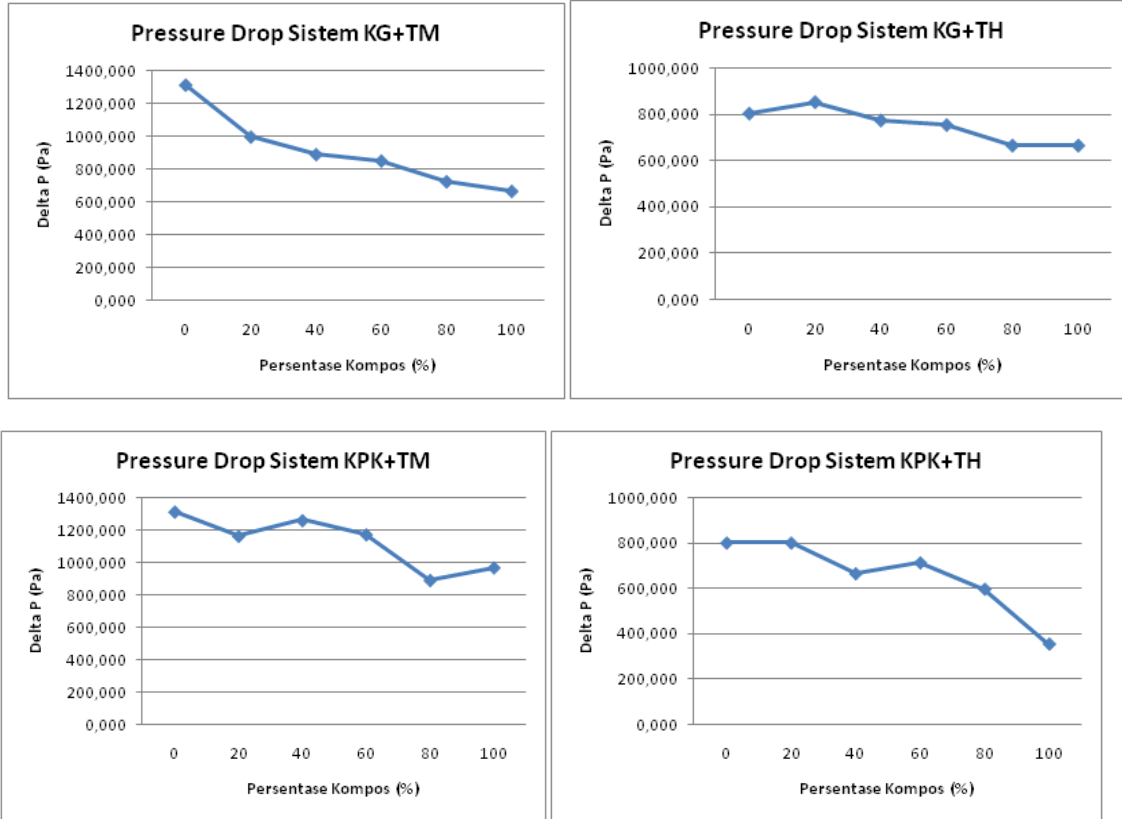
Gambar 13. Grafik daya ikat air sampel terhadap persentase kompos semua sistem dengan pemadatan (penambahan 2,5 gram sampel)



Gambar 14. Grafik daya ikat sampel terhadap persentase kompos semua sistem dengan pemadatan (penambahan 5 gram sampel)

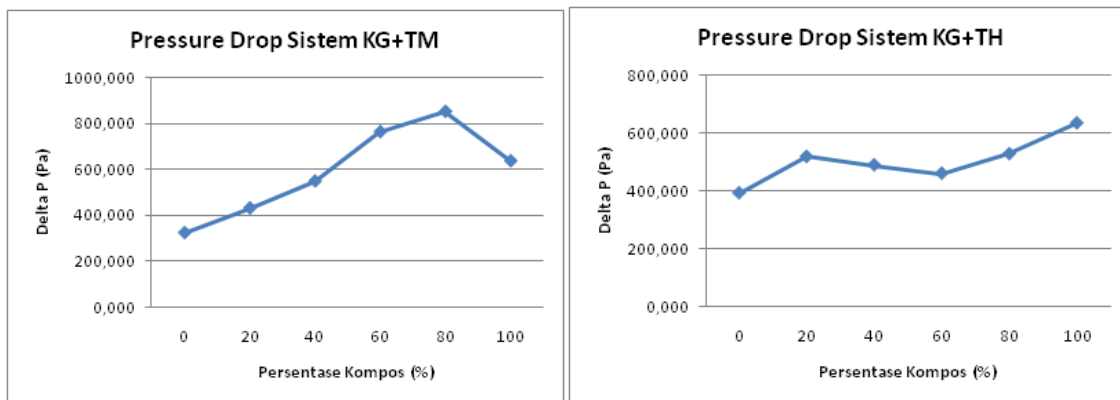
Pressure Drop

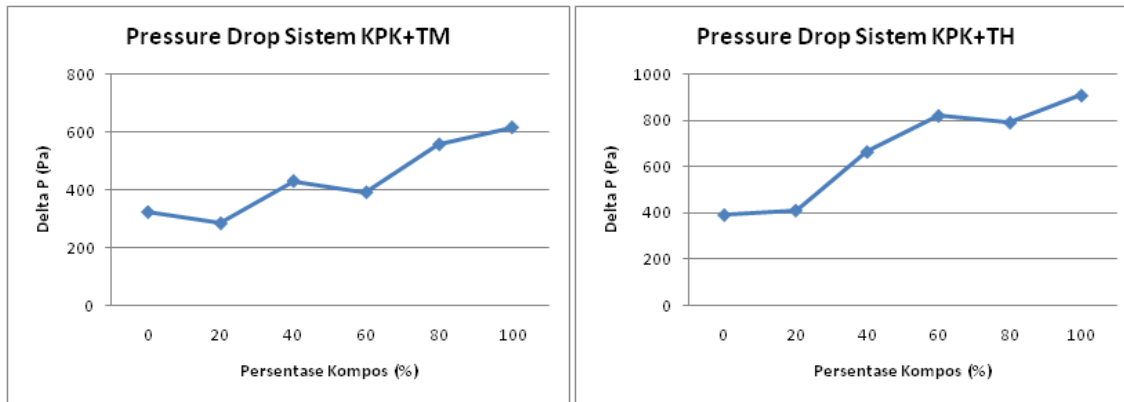
Kasus 1 : Tinggi Sampel Seragam (8 cm)



Gambar 15. Grafik nilai pressure drop terhadap persentase kompos untuk berbagai sistem (h=8cm)

Kasus 2 : Massa Sampel Sama (10 gr)





Gambar 16. Grafik nilai pressure drop terhadap persentase kompos untuk berbagai sistem ($m=10\text{gr}$)

Analisis Pengukuran *Pressure Drop*

Untuk menopang kehidupan mikroorganisme di dalam tanah ataupun penyerapan oleh akar tanaman, kondisi media tanam harus dapat mendukung terjadinya penetrasi udara ke dalam secara maksimal. Defisiensi udara (oksigen) yang terjadi apabila penetrasi udara terhambat akan menurunkan pertumbuhan tanaman, mikroorganisme pendukung, serta aktivitas yang memerlukan peranan udara lainnya. Penetrasi udara ke dalam tanah erat kaitannya dengan ukuran pori dari bahan.

Percobaan untuk mengukur *pressure drop* ini dilakukan pada sampel yang ditempatkan pada tube vertikal, dengan dua variasi utama yaitu keseragaman dalam tinggi sampel dan keseragaman massa sampel, yang diberlakukan pada empat sistem campuran kompos dan tanah dengan variasi jenis yang berbeda. Kondisi struktur matriks yang tidak baik akan menyebabkan aliran udara masuk di ujung awal tube berisi sampel terhambat dan menyebabkan kecilnya aliran udara keluar dari ujung akhir tube, sehingga *pressure drop* bernilai tinggi.

Dari data percobaan, diketahui bahwa untuk variasi sistem dengan tinggi sampel yang sama, penetrasi udara terhadap sampel dengan komposisi kompos yang besar, lebih baik dibandingkan sampel tanah. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar komposisi kompos dalam campuran, maka *pressure drop* akan semakin kecil. Untuk volume yang sama, kepadatan kompos jauh lebih kecil dibandingkan kepadatan tanah, sehingga udara dapat mengalir lebih baik. Untuk variasi sistem dengan massa sampel yang sama, penetrasi udara terhadap sampel dengan komposisi kompos yang besar justru sebaliknya. Hal ini ditunjukkan dengan semakin meningkatnya *pressure drop* dari aliran udara yang melewati sampel dengan komposisi kompos yang semakin besar. Untuk massa sampel yang sama, tebal/tinggi sampel dengan komposisi tanah yang lebih besar akan menjadi jauh lebih kecil dibandingkan sampel

kompos. Untuk kasus ini, *Pressure drop* lebih dipengaruhi oleh tebal dibandingkan oleh kepadatan sampel.

5. KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

- Kompos mampu memperbaiki dan mengubah struktur ruang tanah (generator siklus ruang) menjadi lebih baik, menjadikan kompos sebagai cara yang menjanjikan untuk keperluan intensifikasi proses terutama dalam bidang pertanian.
 - Karakteristik fisik kompos cenderung lebih baik dibandingkan tanah biasa, ditandai dengan permeabilitas, kandungan air, daya ikat air, porositas, serta penetrasi udara yang meningkat dalam hal efektivitas dengan penambahan kompos pada sistem tanah.
 - Faktor yang mendefinisikan bioreaktor adalah keberadaan ruang tempat untuk reaksi dan perpindahan massa terjadi, dan kompos mampu mendukung peran ini dengan karakteristiknya yang sesuai.
- Sebagai kesimpulan bahasan peran tanaman dan kompos sebagai generator siklus ruang di biosfir dan di dalam tanah, penulis dapat mengemukakan perlunya:
- Memulihkan infrastruktur alam untuk menjamin kesinambungan, ketersediaan dan kemanfaatan daur alami air, udara dan biomassa agar siklus ruang dan siklus kehidupan berlangsung menunjang kehandalan kinerja pertanian.
 - Menggunakan secara maksimal bahan lokal setempat yang strategis seperti kompos dan mikroorganisme lokal serta penguasaan ilmunya untuk membangun kembali kemandirian petani.
 - Menggunakan potensi keanekaragaman hayati untuk keandalan ketersediaan, manfaat dan kesinambungan.

PUSTAKA

1. Mubiar Purwasasmita, “Konsep Teknologi”, ITB, 1990.
2. Mubiar Purwasasmita, ”Menerapkan Intensifikasi Proses (PI) dan Produksi yang Berkesepadanan (POD) dalam bidang Pertanian”, Teknik Kimia ITB, 2009.
3. Mubiar Purwasasmita, “*System of Rice of Rice Intensification (SRI) : Olahlahan sebagai Bioreaktor-Menerapkan Process Intensification dan Production on Demand* dalam Bidang pertanian”, Bahan Seminar yang disampaikan di BALITPA Bogor, Kamis,24 Mei 2007.
4. Mubiar Purwasasmita, ”Membangun Kemandirian Pangan Berbasis Sumberdaya Lokal”, Seminar Teknik Kimia Suhadi Reksowardoyo, Bandung, Desember 2007.
5. Mubiar Purwasasmita, ”Wanatani - Upaya Konservasi DAS Hulu Melalui Pemberdayaan Kelompok Tani”, Lokakarya PLA - Departemen Pertanian, SOLO 15 April 2008.
6. Mubiar Purwasasmita, Hutan dan Semakbelukar Infrastruktur Alam, Ciomas-Ciamis 2009.
7. Settle,W., “Living Soil, Training exercise for integrated soils management”, 2000.
8. Christian V.Stevens and Roland Verhe, “Renewable Bioresources, Scope and Modification for non-food application”, Wiley, 2004.
9. P Morrisey, JM Dow, GL Mark, FO Gary, “Are microbe at the root of a solution to world food production : Rational exploitation of interactions between microbes and plants can help to transform agriculture”, European Molecular Biology Organization Reports vol.5, No. 10, 2004.
10. N. Kockmann, “Transport Phenomena in Micro Process Engineering”, Springer-Verlag, Berlin Haidelberg, 2008.
11. Stankievics, Moulijn, “Re-engineering the Chemical Processing Plant : Process Intensification” , Marcel Dekker Inc, New York, 2004.
12. Diaz, L.F. *et al. Compost Science and Technology*. UK: Elsevier Ltd. 2007.
13. Harjadi, Sri Setyati Harjadi *Pengantar Agronomi*. Jakarta: PT Gramedia Pustaka Utama. 1979.
14. Lal, Rattan dan Manoj K. Shukla. *Principle of Soil Physics*. New York: Marcel Dekker Inc. 2004.
15. Nasution, Andi Hakim. *Pengantar ke Ilmu-ilmu Pertanian*. Jakarta: PT. Pustaka Litera Antarnusa. 1990.
16. Pradesh, Andra. *System of Rice Intensification: An Emerging Alternative*. India, 2005.
17. Syarief, Saifuddin.. *Ilmu Tanah Pertanian*. Bandung: Pustaka Buana. 1984
18. Standard Nasional Indonesia. *Spesifikasi Kompos dari Sampah Organik Domestik*, SNI 19-7030-2040.
19. Sutedjo, Mul Mulyani dan A.G. Kartasapoetra. *Pengantar Ilmu Tanah: Terbentuknya Tanah dan Tanah Pertanian*. Jakarta: PT. Rineka Cipta. 1991.

MIE BASAH BERBAHAN DASAR TEPUNG SINGKONG: PENGEMBANGAN FORMULASI, PROSES PRODUKSI DAN KARAKTERISASI PRODUK

A. Zainal Abidin

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITB
Jln Ganesa 10 Bandung 40132

Cinantya Devi dan Adeline

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITB
Jln Ganesa 10 Bandung 40132

Abstrak

Penelitian ini bertujuan mengembangkan produk mie basah berbahan dasar tepung singkong yang mampu bersaing dengan produk serupa dari tepung terigu. Apabila tepung singkong terbukti dapat diolah menjadi mie basah berkualitas, maka selain mengurangi konsumsi tepung terigu, hal ini juga memberikan angin segar terhadap industri pangan Indonesia. Penelitian dilakukan dengan melakukan variasi komposisi dan metode pembuatan mie basah untuk memperoleh hasil semaksimal mungkin. Terhadap produk akhir ini kemudian dilakukan uji nutrisi dan uji organoleptik. Penilaian dilakukan berdasarkan karakteristik rasa, tekstur, kekenyalan, aroma, dan penampilan mie. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh mie basah yang memenuhi standar fisik, nutrisi, dan keekonomian. Mie tersebut memiliki komposisi bahan baku yang terdiri atas campuran tepung singkong dan tepung terigu dengan perbandingan 5:1, telur, gluten, garam, air abu, air, dan minyak goreng serta diproses secara bertahap. Respon masyarakat menunjukkan mie basah berbahan dasar tepung singkong ini memiliki kemiripan sebesar 80% terhadap mie tepung terigu.

Kata-kata kunci: mie basah, tepung singkong, pengganti terigu

Abstract

The purpose of this research is to develop a cassava flour based wet noodle which can compete with wheat flour based noodle. When this cassava flour based wet noodle is proven to be qualified, it will result not only in a decreasing demand of wheat flour, but also give a better improvement in Indonesian food industry. This research consist of experiments with several variations of composition and production methods. The best result was then examined for it's nutritional value and market response. The analysis was based on five characteristics which are taste, texture, gumminess, sense, and physical appearance. Based on the research, the obtained wet noodle has passed the physical and nutritional standard. Raw materials of the noodle were cassava flour and wheat flour composite with 5:1 ratio, egg, gluten, soda-ash, water, and vegetable oil, while the process were completed in multiple stages. Market response showed that the cassava flour based wet noodle is 80% similar to wheat flour noodle.

Key words : wet noodle, cassava flour, wheat flour substitute.

1. Pendahuluan

Indonesia adalah salah satu pengimpor terigu terbesar di dunia. Banyaknya makanan yang mengandalkan tepung terigu sebagai bahan baku telah menyebabkan ketergantungan

terhadap terigu impor. Untuk mengurangi ketergantungan ini, industri pangan Indonesia sudah seharusnya mulai mencari bahan baku lokal pengganti tepung terigu yang dapat diolah

menjadi produk pangan komersial. Produktivitas yang tinggi, budidaya yang mudah, serta harga yang murah menjadikan singkong sebagai komoditi pangan lokal yang berpotensi untuk mensubstitusi tepung terigu. Tepung dari singkong saat ini sudah banyak diproduksi, namun penggunaannya dalam industri masih belum maksimal. Tepung singkong kebanyakan hanya digunakan sebagai pengental makanan jadi atau bahan tambahan dalam pembuatan kue. Mie adalah produk pangan berbahan dasar tepung terigu yang paling banyak diminati masyarakat Indonesia. Di provinsi Jawa Barat saja, lebih dari 200 ton mie basah terjual setiap harinya (..). Sampai saat ini, penelitian-penelitian mengenai formulasi mie dari tepung singkong sudah banyak dilakukan. Namun sebagian besar penelitian itu masih menggunakan campuran tepung terigu dalam jumlah yang cukup besar. Selain itu, penelitian-penelitian tersebut juga kurang memperhatikan respon masyarakat terhadap produknya. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk menentukan komposisi bahan baku dan metode pembuatan mie basah dari tepung singkong dengan kualitas yang mampu bersaing dengan produk serupa dari tepung terigu. Apabila tepung singkong terbukti dapat diolah menjadi mie basah berkualitas baik, maka selain mengurangi konsumsi tepung terigu impor, hal ini juga memberikan angin segar terhadap industri pangan Indonesia dan konsumennya.

2. Teori Dasar

Perbedaan tepung singkong dari tepung terigu

Terdapat 3 perbedaan mendasar yang membedakan tepung singkong dari tepung terigu. Pertama, tepung singkong tidak mengandung gluten. Gluten adalah senyawa protein pada terigu yang memberikan elastisitas dan ekstensibilitas pada mie. Hal ini mengakibatkan mie yang dibuat dari tepung singkong kurang kuat dan kurang elastis. Kedua, menurut Kearsley dan Dziedzic (1995), dibandingkan pati lainnya, pati singkong mengandung amilopektin yang tinggi (87%). Dibandingkan amilosa, amilopektin memiliki kekentalan yang lebih tinggi, sehingga adonan pati singkong secara umum bersifat lengket dan memiliki tingkat kekentalan yang tinggi. Terakhir, dalam singkong terkandung senyawa *cyanogen* yang harus dihilangkan terlebih dahulu sebelum digunakan sebagai bahan baku industri pangan.

Penggolongan mie

Secara umum mie dapat digolongkan menjadi dua, mie kering dan mie basah. Mie basah adalah mie yang dipasarkan dalam keadaan mentah, biasanya jenis mie ini memiliki daya tahan 1 sampai 2 hari. Mie kering adalah mie basah yang melewati tahap penggorengan sehingga memiliki daya tahan yang lebih lama.

Komponen penyusun mie dan fungsinya

Beberapa komponen dasar penyusun mie adalah tepung, air, telur, garam, dan alkali. Tepung adalah sumber karbohidrat dalam mie. Tepung dan air akan membentuk matriks sehingga membentuk adonan. Garam selain memberikan rasa pada mie, juga memperkuat struktur mie, meningkatkan elastisitas dan fleksibilitas, dan mengikat air. Telur secara keseluruhan meningkatkan nilai gizi mie dan juga membuat mie menjadi tidak mudah putus. Putih telur memberi lapisan yang tipis dan kuat pada permukaan mie dan mencegah kekeruhan saus mie. Sedangkan pada kuning telur terdapat lesitin yang merupakan pengemulsi yang baik. Alkali pada pembuatan mie biasanya dikenal sebagai air abu atau air ki. Fungsinya adalah untuk meningkatkan elastisitas, ekstensibilitas, dan untuk menghaluskan tekstur mie. Selain itu alkali juga dapat mengembangkan adonan karena dalam air melepaskan CO₂. Alkali yang biasa digunakan adalah natrium karbonat, kalium karbonat dan garam fosfat. Penggunaan garam alkali dalam pembuatan mie basah dapat mencapai 0.5-0.6% dari berat tepung.

Proses dasar pembuatan mie basah

Proses dasar pembuatan mie terdiri dari proses pencampuran, pengistirahatan, pembentukan lembaran, dan pemotongan. Proses pencampuran memerlukan waktu selama 15 – 25 menit. Fungsinya adalah untuk pembentukan matriks dan pendistribusian bahan agar merata. Pengistirahatan bertujuan untuk memberi kesempatan penyebaran air dan memberi kesempatan pembentukan gluten. Semakin lama proses pengistirahatan dilakukan, semakin lunak mie yang dihasilkan proses ini biasa memakan waktu selama 30 – 60 menit. Pembentukan lembaran dilakukan dengan alat mekanik hingga tebal akhir lembaran 1,2 – 2 mm. Dalam tahap ini, terjadi pembentukan serat-serat gluten yang halus dan ekstensibel. Sebaiknya proses ini dilakukan pada suhu adonan tidak kurang dari 25°C agar adonan tidak pecah-pecah dan kasar. Pemotongan dilakukan pada ketebalan 1 sampai 2 mm dengan panjang mie rata-rata sepanjang 50 cm sampai 1 meter.

3. Metodologi

Bahan

Tepung singkong yang digunakan adalah tepung yang sudah melalui proses fermentasi untuk penghilangan asam dan pemutihan warna. Tepung singkong dan tepung ubi jalar yang digunakan diproduksi oleh PT. DKSH. Material lain, berupa tepung terigu, tepung beras, tepung ketan, air abu, air, garam, gluten, telur, baking powder, dan minyak goreng, merupakan material dengan standar umum seperti yang terdapat di pasaran.

Alat

Peralatan yang dipergunakan terdiri dari alat pengayak tepung, *mixer*, alat penggiling dan pemotong mie, tampah, dandang, dan panci. Semua alat yang digunakan adalah alat-alat yang umum digunakan dalam pembuatan makanan secara manual. Bahan-bahan untuk peralatan dibuat dari bahan yang memenuhi standar *food grade*.

Variasi

Penelitian dilakukan dengan membuat mie basah berbahan baku tepung singkong dengan terlebih dahulu mengikuti formulasi standar mie basah yang kemudian diikuti dengan berbagai variasi. Variasi yang dilakukan mencakup variasi formulasi bahan dan juga variasi metoda pembuatan yang dilakukan. Variasi formulasi bahan yang dilakukan terdiri dari: variasi tepung bahan baku (tepung ubi jalar, tepung singkong, tepung terigu); variasi tepung tambahan (tepung terigu, tepung beras, tepung ketan); variasi kadar alkali; variasi kadar telur; variasi kadar gluten; variasi kadar minyak goreng. Variasi metode yang dilakukan terdiri dari: variasi ukuran tepung (tanpa pengayakan, dengan pengayakan); variasi urutan pencampuran tepung dan air (tepung terigu lebih dahulu, tepung ubi/singkong terlebih dahulu); variasi penambahan bahan (sekaligus, bertahap); variasi pematangan (perebusan, pengukusan)

Hasil setiap variasi yang dilakukan kemudian diujikan kepada beberapa responden untuk memperoleh data sebagai dasar pemilihan produk optimum. Data yang diperoleh adalah berdasarkan 5 kriteria yang telah ditetapkan, yaitu: rasa, tekstur, kekenyalan, aroma, dan penampilan. Produk optimum yang terpilih kemudian akan diujikan kepada 100 responden untuk memperoleh respon masyarakat terhadap produk tersebut secara lebih akurat. Selain itu, terhadap produk tersebut juga dilakukan pengujian nutrisi. Pengujian respon masyarakat dilakukan dengan cara pembagian sampel produk disertai kuesioner yang setelah diolah datanya

akan memberikan gambaran tanggapan masyarakat terhadap produk. Sedangkan pengujian nutrisi dilakukan di Pusat Penelitian Pasca Panen IPB, Bogor.

4. Hasil dan Pembahasan

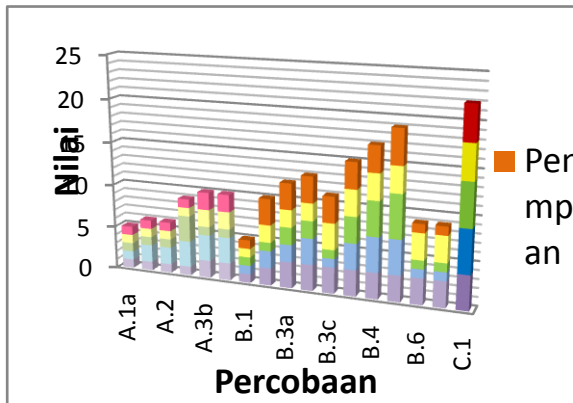
Hasil Penelitian

Percobaan yang dilakukan dapat dilihat pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Deskripsi variasi percobaan

No.	Deskripsi
A : pembuatan mie dari tepung ubi jalar	
A.1 a	penambahan baking powder
A.1 b	A.1a dengan penambahan telur dan garam
A.2	penggunaan air abu
A.3 a	penggunaan air abu dan penambahan terigu
A.3 b	A.3a dengan penambahan bumbu kari
A.3 c	A.3a dengan penambahan bumbu rendang
B : Pembuatan mie dari tepung singkong	
B.1	tepung diayak ayakan biasa
B.2	A.3a menggunakan tepung singkong yang sudah diayak
B.3a	B.2 dengan penambahan 22% gluten
B.3 b	B.2 dengan penambahan 12% gluten
B.3c	B.2 dengan penambahan 12% gluten dan pengurangan telur
B.3 d	B.2 dengan penambahan 5% gluten dan penambahan tepung
B.4	penggunaan 4% gluten dan minyak goreng
B.5a	penggunaan 3% gluten, tepung terigu, minyak goreng dan pengadukan dengan mixer
B.6	substitusi terigu dengan tepung beras
B.7	substitusi terigu dengan tepung ketan
C : Pembuatan mie dari tepung terigu	
C.1	tepung terigu

Dari perobaan-percobaan yang dilakukan, diperoleh hasil akhir seperti terlihat pada Gambar 1 berikut.



Gambar 1 Hasil akhir penilaian masing-masing uji coba pembuatan mie

Dari hasil akhir penilaian tersebut, diperoleh komposisi mie singkong dengan kualitas paling baik adalah komposisi B.5, yaitu: 250 gr tepung singkong, 50 gr tepung terigu, 1 btr telur ayam, 80 ml air abu, 80 ml air, 15 gr gluten, 1 sdt garam, dan 50 ml minyak goreng. Komposisi ini menghasilkan produk mie basah sebanyak 520 gr. Komposisi tersebut dibuat secara bertahap dengan metode sebagai berikut: pencampuran tepung singkong, telur, garam, gluten, dan sebagian air abu menggunakan mixer; penambahan tepung terigu, sisa air abu, dan sebagian air kedalam mixer; penambahan sebagian minyak goreng; pengadukan dengan tangan disertai penambahan air dan minyak goreng; pengadukan dengan mixer kembali, pengistirahatan selama 30 menit, pembentukan lembaran; pemotongan; pengukusan selama 6 menit; dan perebusan selama 2 menit.

Komposisi ini dianggap paling baik berdasarkan 5 kriteria yang akan diuraikan dalam penjelasan berikutnya.

Rasa

Faktor yang berpengaruh pada rasa mie yaitu kualitas dan ukuran partikel tepung. Hal ini sesuai dengan komposisi mie itu sendiri, dimana tepung adalah komponen utama dengan persentase rata-rata sebesar 54% dari keseluruhan adonan. Tepung singkong yang digunakan telah melalui proses fermentasi yang menghilangkan rasa asli dari singkong itu sendiri, sehingga pada aplikasinya mie yang dihasilkan dapat lebih menyerupai terigu. Ukuran partikel tepung yang masih relatif besar akan memberikan rasa berpasir pada mie. Oleh karenanya perlu dilakukan pengayakan sampai ukuran tepung lebih kecil dari 120 mesh.

Tekstur

Komponen yang sangat berpengaruh pada tekstur mie adalah jumlah telur yang digunakan, penggunaan minyak goreng, gluten dan air abu.

Putih telur memberi lapisan yang tipis dan kuat pada permukaan mie, sehingga mie menjadi tidak mudah putus. Lesitin pada kuning telur juga merupakan pengemulsi yang baik. Lesitin merupakan surfaktan atau pengemulsi yang terdapat di dalam kuning telur. Lesitin atau fosfatidilkolin terdiri dari asam fosfat, kolin, asam-asam lemak, gliserol, glikolipid, trigliserida, dan fosfolipid. Lesitin dapat menurunkan tegangan permukaan air sehingga lemak dapat teremulsi di dalamnya dengan lebih mudah. Lesitin juga menurunkan tegangan antar kedua cairan ini dengan mengadsorbsi di pertemuan keduanya. Emulsi minyak dan air dalam adonan ini menjadi sangat baik karena adanya lesitin.

Minyak goreng ini dapat membuat adonan menjadi lebih halus, dan pada akhirnya menjadi mie yang tidak mudah putus. Tekstur yang terbentuk ini sehubungan dengan minyak yang diemulsikan oleh kuning telur dengan air sehingga terbentuk tekstur yang stabil dan tidak mudah patah.

Pada percobaan B.6 dan B.7, tepung singkong dicampur dengan tepung beras dan tepung ketan, tanpa penambahan tepung terigu maupun gluten. Hal ini terbukti mempengaruhi tekstur mie secara signifikan. Pada tepung ketan dan tepung beras, tidak terdapat gluten yang diperlukan untuk memberikan sifat elastis pada adonan mie.

Selain hal-hal di atas, air abu dalam pembuatan mie amat berpengaruh pada tekstur. Air abu adalah campuran dari natrium karbonat (Na_2CO_3) dan kalium karbonat (K_2CO_3). Fungsinya adalah untuk meningkatkan elastisitas, ekstensibilitas, menghaluskan tekstur mie dan mengembangkan adonan karena dalam air, senyawa ini akan melepaskan CO_2 .

Natrium karbonat dan kalium karbonat merupakan *leavening agent*, atau substansi yang digunakan dalam suatu adonan untuk menyebabkan terjadinya *foaming* yang akan menghaluskan dan mengembangkan adonan. Senyawa-senyawa ini bereaksi pada kadar air, panas, keasaman, atau keadaan tertentu untuk memproduksi gas CO_2 yang akan terjebak sebagai gelembung di dalam adonan. Pada pengadukan atau pembentukan adonan, pati singkong yang bercampur dengan air akan membentuk matriks yang didukung oleh gluten, kemudian tergelatinisasi dan membentuk lubang-lubang yang ditinggalkan oleh CO_2 tersebut. Penambahan air abu terbukti sangat mempengaruhi tekstur mie.

Pada percobaan B.1, tepung singkong yang tidak diayak terbukti memberikan tekstur yang tidak dapat dibentuk. Bila ukuran serbuk

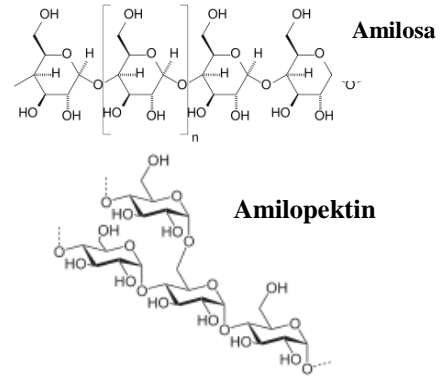
tepung terlalu besar, penyebaran air dan pendistribusian bahan-bahan tidak akan merata.

Urutan pencampuran bahan-bahan adonan juga terbukti mempengaruhi tekstur adonan atau mie. Pada percobaan B.5, dilakukan berbagai variasi urutan pencampuran bahan-bahan. Apabila seluruh bahan-bahan dimasukkan pada saat yang bersamaan ke dalam *mixer* dan dicampurkan, sebagian adonan menggumpal dan sebagian lagi tidak membentuk adonan sama sekali. Pada percobaan berikutnya, dilakukan penambahan tepung secara bertahap, awalnya dimasukkan tepung singkong kemudian setelah terjadi pencampuran selama 5 menit, baru ditambahkan tepung terigu. Hal ini terbukti memberikan efek yang sangat signifikan. Adonan menjadi dapat dibentuk, walaupun masih sedikit keras dan kurang menyatu. Pada percobaan berikutnya, penambahan air dan air abu dilakukan secara bertahap, setengah di awal, dan setengah pada tengah waktu pencampuran. Ternyata, hasil yang didapatkan sangat baik dan adonan dapat dibentuk menjadi lembaran-lembaran mie.

Percobaan di atas membuktikan bahwa tepung terigu yang memiliki tingkat protein lebih tinggi dari pada tepung singkong lebih mudah membentuk emulsi, sehingga pada percobaan pertama, seluruh air sudah teremulsi oleh tepung terigu tanpa memberi kesempatan pada tepung singkong. Pada percobaan kedua, tepung singkong diberi kesempatan lebih dulu untuk membentuk emulsi. Pada percobaan yang ketiga, air ditambahkan secara bertahap agar penyebarannya lebih merata dan hidrasi yang terjadi pun lebih baik. Namun, metode ini masih memerlukan penelitian lebih lanjut untuk memastikan efek dari setiap komponen yang ada.

Kekenyalan

Karakteristik kekenyalan mie berkaitan erat dengan rasio amilosa-amilopektin tepung singkong. Berbeda dengan tepung lainnya, tepung singkong memiliki kandungan amilopektin sebesar 87% (Kearsley and Dzieddzic, 1995). Dibandingkan amilosa, amilopektin memiliki viskositas dan kekentalan yang tinggi, sehingga adonan berbahan baku pati singkong umumnya bersifat lengket. Amilosa memberi efek "keras" atau "pera", sedangkan amilopektin memberikan efek lunak bagi adonan. Perbedaan ini berdasarkan pada susunan molekul yang berbeda dari kedua senyawa tersebut.



Gambar 2 Struktur molekul amilosa dan amilopektin

Kekenyalan mie juga amat bergantung pada gluten. Gluten memberikan visko-elastisitas pada adonan, dan menjadikan produk akhir lebih kenyal. Gluten adalah protein yang terdiri dari Glutenin dan Gliadin. Protein-protein ini sangat menentukan kekuatan adonan mie,. Glutenin merupakan senyawa yang dapat memberikan *firmness* atau kekuatan pada adonan, karena dapat menaikkan stabilitas melalui jaringan tiga dimensi yang terbentuk saat berkembangnya *sulfur cross-linkage* antara molekul-molekul protein selama proses pembuatan adonan. Gliadin adalah senyawa glikoprotein. Protein ini sangat diperlukan untuk memberikan pengembangan dan kekuatan adonan. Di dalam air, molekul-molekul pati singkong akan membentuk matriks dengan gluten sebagai penyangganya. Oleh karena itu, gluten sangat dibutuhkan untuk memberikan elastisitas pada mie.

Struktur gliadin di dalam suspensi berubah bersamaan dengan sedikit perubahan pada rentang konsentrasi, sehingga gliadin adalah senyawa yang penting dalam menambah atau mengendalikan viskoelastisitas dari adonan. (Xu dan Bietz,2006).



Gambar 3 Pengaruh kadar gluten terhadap kekenyalan

Berdasarkan grafik yang menunjukkan nilai kekenyalan terhadap variasi jumlah gluten, dapat dilihat bahwa gluten yang menghasilkan

kekenyalan yang pas adalah sebesar 3%-berat adonan

Aroma

Pada penggunaan tepung singkong, masalah utama pada aroma adalah adanya bau setelah tepung dicampur dengan air abu. Hal ini diperkirakan karena tepung yang dipergunakan masih mengandung senyawa asam yang kemudian bereaksi dengan air abu yang bersifat basa (garam alkali). Fermentasi pada proses pembuatan tepung singkong ini menggunakan bakteri asam laktat untuk menghilangkan sianida. Akibat dari fermentasi tersebut adalah adanya asam laktat di dalam tepung singkong. Pada penambahan air abu, terjadi reaksi antara asam laktat dengan garam alkali pada air abu. Meskipun demikian, bau yang ditimbulkan tidak terlalu kuat, dan hilang setelah mie direbus.

Selain itu, aroma pada mie juga dipengaruhi oleh jumlah telur yang digunakan. Semakin banyak telur yang digunakan mie akan semakin berbau amis. Namun, penggunaan telur tidak dapat dihilangkan karena fungsinya sebagai pendukung tekstur mie yang baik. Dari percobaan, diperoleh kadar telur yang cukup optimal bagi tekstur maupun aroma adalah sebesar 10%.

Penampilan

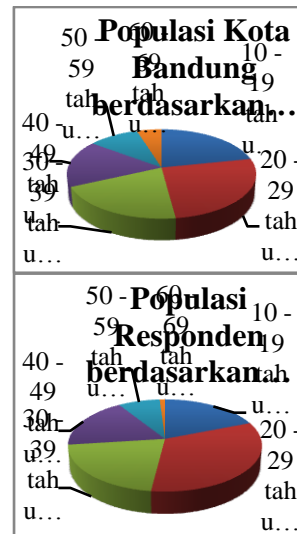
Pada mie, penampilan terutama dilihat dari warna dan bentuk mie. Dari hasil percobaan, tepung singkong (Percobaan B) memberikan hasil mie yang berpenampilan lebih menarik dibandingkan tepung ubi jalar (Percobaan A). Hal ini disebabkan tepung singkong yang digunakan sudah melalui proses fermentasi yang menghilangkan warna gelap tepung. Selain jenis tepung, garam alkali yang terdapat dalam air abu juga membuat pigmen yang terdapat di dalam tepung memberikan warna kuning pada mie yang dibuat. Dari semua percobaan yang telah dilakukan, mie yang memiliki penampilan paling menarik adalah hasil percobaan B.5 karena selain memiliki warna yang menarik, penampilan mie didukung dengan tekstur yang baik sehingga sudah menyerupai mie dari tepung terigu.

Pada percobaan akhir (B.5) di mana penampilan mie dianggap sudah cukup baik, dilakukan pengukusan dan perebusan pada mie tersebut. Pengukusan dilakukan selama 6 menit pada temperatur 96°C, hasilnya adalah mie menjadi lebih keras (*firm*) dan warnanya menjadi lebih gelap. Sebelum dapat dimakan, mie ini harus direbus terlebih dahulu. Perebusan dilakukan selama 2 menit, dan ternyata warna gelap, yang tadinya membuat penampilan mie menjadi kurang menarik, hilang. Proses

perebusan telah melarutkan pigmen yang muncul pada saat pengukusan, sehingga warna mie kembali cerah dan menarik.

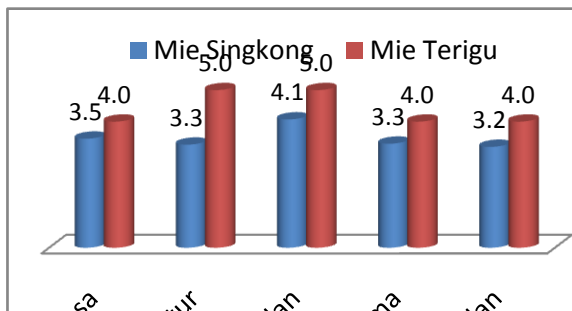
Respon Masyarakat

Mie singkong dari hasil optimalisasi komposisi dan metode yang terpilih kemudian diujikan kepada masyarakat. Sampel mie dibuat dalam beberapa *batch*, namun dengan tetap mempertahankan konsistensi kualitasnya. Sampel mie kemudian dimatangkan dan dibumbui dengan beberapa aditif standar yang dinilai tidak akan mengubah penilaian responden terhadap mie secara drastis. Beberapa aditif yang di tambahkan yaitu : minyak bawang, minyak wijen, kecap asin, dan merica bubuk. Dengan demikian warna dan penampilan mie tidak banyak berubah, demikian pula rasa mie. Sampel mie basah yang disertai kuesioner (dengan grade penilaian 0-5) dibagikan kepada 100 responden dari berbagai rentang umur. Keseluruhan responden berdomisili di Bandung. Komposisi rentang umur responden cukup representatif terhadap komposisi penduduk Bandung



Gambar 4 Perbandingan rentang umur responden terhadap rentang umur populasi kota Bandung

Responden menyatakan bahwa mie singkong yang diujikan tersebut sudah cukup memenuhi kriteria sebagai mie. Penilaian rata-rata mereka dapat dilihat pada Gambar 5 berikut.

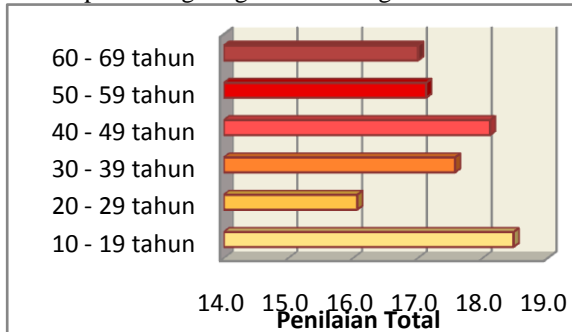


Gambar 5 Penilaian rata-rata responden

Secara keseluruhan, nilai total rata-rata responden terhadap mie dari tepung singkong adalah 17,3. Apabila dibandingkan dengan mie terigu yang memiliki nilai 22, maka mie dari tepung singkong tersebut memiliki kemiripan sebesar 80%.

Dari gambar, nampak bahwa kriteria yang memiliki rentang terjauh dibandingkan dengan mie terigu adalah kriteria tekstur. Mie dari tepung singkong ini masih cenderung mudah patah apabila dibandingkan dengan mie terigu yang sangat elastic. Dari segi rasa dan aroma, sebagian besar responden mengakui bahwa rasa dan aroma mie pada dasarnya tidak banyak berbeda dari mie terigu pada umumnya. Demikian pula halnya dengan kenyalan mie, Sedangkan kekurangan dari segi penampilan dikarenakan warna mie yang cenderung lebih gelap dan kusam dibanding mie pada umumnya. Hal ini dapat diperbaiki terutama dari kualitas warna tepung singkong yang digunakan. Selain itu penambahan pewarna kuning (*tartazine*) juga umum digunakan pada industri mie basah untuk mencerahkan warna produk. Alternatif lain yang dapat digunakan adalah penyajian mie dengan penambahan kecap manis atau sambal yang dapat menutupi kekurangan warna pada mie polos.

Apabila ditinjau dari masing-masing rentang umur responden, respon keseluruhan terhadap mie singkong adalah sebagai berikut.



Gambar 6 Respon masyarakat berdasarkan rentang usia

Dari grafik terlihat bahwa responden yang memberikan respon paling baik terhadap mie ini

berada pada rentang umur 10 sampai 19 tahun. Hal ini diperkirakan karena kelompok umur tersebut masih cenderung kurang kritis dalam menilai produk. Selain itu, respon dari kelompok usia 30 sampai 59 tahun pun cukup baik. Kelompok usia yang sudah lebih dewasa ini cenderung lebih memperhatikan harga dan segi kesehatan produk. Sedangkan respon paling rendah diperoleh dari kelompok usia 20 sampai 29 tahun. Hal ini dikarenakan sebagian besar responden pada rentang ini adalah mahasiswa Teknik Kimia ITB khususnya sub-jurusan Teknologi Pangan sehingga tentunya lebih kritis dalam menilai produk mie tersebut.

Kompatibilitas Nutrisi

Uji nutrisi yang dilakukan terhadap mie singkong variasi B.5 adalah sebagai berikut:

Tabel 2 Nutrisi pada mie singkong

Nutrisi	Nilai	Satuan
Lemak	0,27	%
Protein	5,01	
Kadar air	41,92	mg/100g
Karbohidrat	52,68	
Natrium	708,29	

Nilai lemak mie singkong ini relatif kecil (0,27%) apabila dibandingkan dengan mie basah pada umumnya (1-2,5%). Hal ini dapat membuat nilai jual yang lebih tinggi, karena masyarakat sekarang pada umumnya menyukai pangan yang rendah lemak. Keberadaan natrium sebesar 0,7% juga memenuhi ambang batas dari IPB sebesar 2,5%. Berdasarkan uji nutrisi, mie basah ini memiliki nutrisi yang baik dan aman untuk dikonsumsi.

5. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh mie basah yang memenuhi standar fisik dan nutrisi. Mie tersebut memiliki komposisi bahan baku yang terdiri atas campuran tepung singkong dan tepung terigu dengan perbandingan 5:1, telur, gluten, garam, air abu, air, dan minyak goreng serta diproses secara bertahap. Respon masyarakat menunjukkan mie basah berbahan dasar tepung singkong ini memiliki kemiripan sebesar 80% terhadap mie tepung terigu.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kami ucapkan kepada PT. DKSH yang menyediakan tepung singkong sebagai bahan dasar penelitian ini, Dr. Yazid Bindar yang telah memberikan saran dan fasilitas untuk penelitian kami, juga kepada Balai

Pusat Penelitian Pasca Panen, Bogor yang melaksanakan uji nutrisi bagi penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Adams, Scott, “*Noodles-Gluten Free*”, www.celiac.com, 1996.
- [2] Badan Pusat Statistik, “*Food Crops Statistics*”, www.bps.go.id, 2008.
- [3] Boedihardjo, Sri Durjati, “*Bahan Pengawet*”, www.kimia.upi.edu, 2007.
- [4] Bogasari, “*Informasi Produk*”, www.bogasariflour.com
- [5] Ebookpangan, “*Teknologi Mie Instan*”, www.ebookpangan.com.
- [6] Indochemical, “*Laporan No. 403 1 Juni 2005*”, www.cic.co.id, 2005.
- [7] Jurusan Teknologi Pangan dan Gizi IPB, “*Mie Basah*”, Tekno Pangan dan Agroindustri vol.1 no.4
- [8] Ong, Caryn. “*Effects of Gluten Composition and Molecular Weight Distribution on the Noodle Making Potential of Hard White Wheats*”, Food Science and Technology, OSU, 2003.
- [9] Potter, Norman N., “*Food Science*”, 5th ed, Chapman & Hall, USA, 1995.
- [10] Riana, Apit, “*Nutrisi Tepung Terigu Halus*”, www.asiamaya.com, 2000.
- [11] Rustandi, Dedi, “*Tips Penggunaan Garam dalam Pembuatan Mie*”, www.wacanamitra.com, 2002.
- [12] Sutomo, Budi, “*Sejarah dan Aneka Jenis Mie*”, www.budiboga.blogspot.com, 2006.
- [13] Yanaka, Mikiko, “*Effect of High Molecular Glutenin Allele, Glu-D1d, on Noodle Quality of Common Wheat*”, National Agricultural Research Center, Hiroshima, Japan, 2007.

IMMOBILISASI LIPASE PADA KITIN DAN PENGUNAANNYA DALAM PRODUKSI METIL ESTER DARI MINYAK SAWIT

Renny Septiani Mokodongan dan Muktiningsih Nurjayadi
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, UNJ

Achmadin Luthfi dan Siswa Setyahadi
Pusat Teknologi Bioindustri – BPPT, Gedung 610 Puspiptek, Serpong, Indonesia

Abstrak

Biodiesel merupakan bahan bakar pengganti minyak solar yang dapat diproduksi dari minyak nabati. Umumnya biodiesel diperoleh dari proses esterifikasi dan transesterifikasi antara minyak nabati dan alkohol menghasilkan campuran alkil ester. Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan katalis lipase amobil menggunakan kitin sebagai support dan mempelajari efektifitasnya dalam mengkatalisis reaksi transesterifikasi. Lipase PS yang berasal dari Pseudomonas cepacia diimmobilisasi pada kitin dengan tiga metode yang berbeda yaitu metode adsorpsi, metode ikatan kovalen dan metode ikatan kovalen dengan kitin teraminasi. Immobilisasi dengan ikatan kovalen pada kitin teraminasi menghasilkan enzyme loading dan derajat immobilisasi yang paling tinggi. Konsentrasi larutan lipase mula-mula yang paling optimal untuk metode ini adalah 0,075 g/mL. Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan mengamati pengaruh variasi perbandingan mol minyak dan metanol terhadap konversi trigliserida. Pada perbandingan 1:3, menghasilkan konversi trigliserida yang paling tinggi yaitu 87,5%. Uji stabilitas lipase amobil dilakukan dengan lima kali pengulangan yang menghasilkan konversi trigliserida sebanyak 62,5%. Dari data yang dihasilkan dapat diambil kesimpulan bahwa lipase amobil pada kitin dapat digunakan untuk memproduksi metil ester dari minyak sawit.

Kata Kunci : metil ester, lipase, immobilisasi

Abstract

Biodiesel is an alternative fuel derived from vegetable oil. Commonly, biodiesel can be produced from alkil ester that was obtained through esterification and transesterification of vegetable oil and alcohol. The aim of this research was to get immobilized lipase catalyst using chitin as a support and studied its catalytic efectivity in transesterification process. Free enzyme PS lipase from Pseudomonas cepacia was immobilized to chitin by three different ways. There were adsorption, covalent binding and covalent binding in aminated chitin methods. Immobilization with covalent binding in aminated chitin reached the highest enzyme loading and immobilization degree. The optimal concentration of lipase solution for this method was 0.075 g/mL. Transesterification process was applied by monitoring the mole ratio of oil : methanol to the triglycerida conversion. The most optimal triglycerid conversion, 87.5%, was achieved in 1:3 ratio. Stability assay of immobilized lipase was performed by repeating the reaction five times which obtained 62.5% triglycerid conversion.

Keyword : methyl ester, lipase, immobilization

Alamat korespondensi : achmadin@webmail.bppt.go.id

1. Pendahuluan

Kurangnya ketersediaan bahan bakar minyak bumi dan konsekuensinya terhadap lingkungan menyebabkan keberadaan bahan bakar alternatif saat ini menjadi penting. Studi belakangan ini banyak menunjukkan bahwa trigliserida memegang peranan sebagai bahan bakar alternatif untuk mesin diesel. Usaha yang dilakukan adalah dengan mengembangkan derivat minyak nabati agar dapat mendekati sifat-sifat dan wujud bahan bakar diesel dari minyak bumi (viskositas dan titik uap yang rendah serta karakter ikatan polijenuh) (Fukuda *et al.*, 2001). Proses transesterifikasi banyak digunakan untuk mengurangi kekentalan trigliserida. Sehingga, alkil ester (disebut juga biodiesel) yang dicapai dengan reaksi transesterifikasi dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif untuk mesin diesel.

Senyawa asam (misalnya asam sulfat, fosfat, klorida dan organik sulfonat) dan senyawa basa (misalnya NaOH, KOH, karbonat dan alkoksida seperti natrium metoksida, natrium etoksida, natrium propoksida dan natrium butoksida) dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi. Namun, penggunaan katalis asam memakan waktu lebih lama daripada katalis basa. Sedangkan untuk transesterifikasi berkatalis basa, gliserida dan alkohol yang digunakan harus anhidrat karena air menyebabkan reaksi berubah menjadi saponifikasi yang menghasilkan sabun (Wright *et al.*, 1944). Selain itu, menurut Ma *et al.* (1998) kandungan asam lemak bebas pada minyak suling harus di bawah 0,5 %

Alternatif yang sekarang banyak dikembangkan sebagai katalis biologis dalam proses transesterifikasi adalah lipase. Gliserol sebagai produk samping juga dapat dengan mudah diperoleh tanpa proses yang kompleks. Di samping itu dengan menggunakan lipase kandungan asam lemak bebas dalam minyak goreng bekas dan lemak dapat dikonversi menjadi metil ester secara sempurna. Agar pemanfaatan enzim menjadi lebih efisien, maka mulai dikembangkan proses immobilisasi enzim, karena enzim bisa didapatkan dan digunakan kembali. Enzim amobil didefinisikan sebagai enzim yang dilokasikan secara fisik ke dalam suatu ruang dengan simpanan aktifitas katalitiknya yang dapat digunakan berulang-ulang dan terus menerus (Aehle, 2004).

Terdapat banyak metode immobilisasi lipase pada *support*. Pada penelitian ini immobilisasi lipase mikrobial dilakukan pada polimer alam yaitu kitin. Kitin merupakan homopolimer dari N-asetilglukosamina, terdapat dalam berbagai sumber dan secara komersial

diproduksi dari industri perikanan. Jika ditinjau dari segi struktur molekul, terdapat 5 dari 6 gugus amino pada molekul kitin merupakan bentuk yang terasetilasi. Adanya gugus amino pada molekul kitin menyediakan tempat ikatan untuk protein, yang berguna sebagai matriks untuk immobilisasi beberapa enzim (Gomes, 2004). Ikatan hidrogen yang kuat terdapat di dalam matriks kitin, memungkinkan adanya gaya van der Waals atau interaksi hidrofobik. Gugus amino pada kitin sangat diperlukan untuk metode ikatan kovalen, karena reaksi kovalen umumnya dilakukan dengan adanya ikatan amida, eter, tioeter atau karbamat (Brena, 2006). Sedangkan adanya ikatan hidrogen sesuai untuk metode adsorpsi fisik. Enzim akan menempel dengan kekuatan ikatan van der waals pada matriks yang terbentuk antara ikatan-ikatan hidrogen.

Terdapat banyak studi yang menunjukkan bahwa kitin merupakan *support* yang baik untuk immobilisasi enzim, tetapi potensinya untuk mengikat lipase belum sepenuhnya dipelajari. Oleh karenanya, pada penelitian ini lipase dari *Pseudomonas cepacia* diimmobilisasikan pada kitin dan dipelajari kondisi serta karakterisasinya dalam mengkatalisis reaksi transesterifikasi.

2. Teori Dasar

Derajat Immobilisasi dan *Enzyme loading*

Parameter Derajat Immobilisasi dan *Enzyme Loading* digunakan untuk menentukan banyaknya enzim yang menempel pada *support*. Konsentrasi enzim analog dengan konsentrasi protein, sehingga dapat ditentukan menggunakan metode Lowry.

Larutan yang dianalisa adalah larutan lipase mula-mula, filtrat A (hasil penyaringan), filtrat B (pembilasan pertama) dan filtrat C (pembilasan kedua). Derajat immobilisasi merupakan nilai persentase lipase yang menempel pada kitin, dengan persamaan sebagai berikut:

$$\%DI = \frac{X_o - (XA - XB - XC)}{X_o} \times 100\% \quad (1)$$

Sedangkan *enzyme loading* merupakan banyaknya massa lipase pada kitin per gram kitin:

$$EL = \frac{[X_o - (XA + XB + XC)] \times m \times V \times 1000}{M_{kitin}} \quad (2)$$

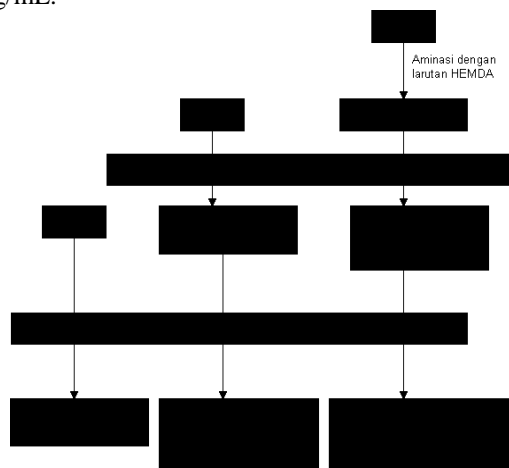
3. Metodologi

Bahan

Lipase *Rhizopus oryzae* (Valley Research, USA), *Candida rugosa* AY (Sigma Aldrich, Jerman), *Pseudomonas fluorescens* AK (Amano Enzyme Inc., Jepang) dan *Pseudomonas cepacia* PS (Amano Enzyme Inc., Jepang). Minyak goreng merk Madina, kitin, glutaraldehida 50%, heksametilendiamina (Sigma Aldrich, Jerman) 70%, $\text{CuSO}_4(s)$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4(s)$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$, Bovin Serum Albumin, reagen Follin-Ciocalteu (KgaA, Jerman), Metanol, n-Heksana, $\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$, $\text{NaOH}(s)$, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6(s)$, $\text{KCl}(s)$, $\text{KH}_2\text{PO}_4(s)$, air miliQ, air *reverse osmosis*, kertas saring Whatman No. 41, larutan standar untuk analisa HPLC yaitu triolein (Supelco) dan piridin sebagai pelarut.

Pemilihan metode immobilisasi

Terdapat tiga metode yang dibandingkan yaitu metode adsorpsi, ikatan kovalen dan ikatan kovalen dengan kitin teraminasi heksametilendiamina (HEMDA). Larutan lipase yang digunakan mempunyai konsentrasi 0,05 g/mL.



Gambar 1. Skema umum pemilihan metode immobilisasi.

Aminasi kitin oleh larutan Heksametildiamina dilakukan dengan menimbang 1 gram kitin kemudian ditambahkan 10 mL larutan HEMDA 2% dan diaduk selama tiga puluh menit dengan *magnetic stirrer* kecepatan 200 rpm. Optimasi proses ini dilakukan dengan menginkubasi campuran kitin dan HEMDA pada suhu 40°C selama dua jam. Penyaringan kitin teraminasi menggunakan corong Buchner dan dibantu dengan pompa vakum, kemudian dibilas dengan air *reverse osmosis* (RO) dan buffer fosfat 0,05 M, pH 7.

Senyawa glutaraldehida dalam hal ini bertindak sebagai agen *crosslink* yang menghubungkan kitin dengan enzim melalui

ikatan kovalen. Sebanyak 1 gram kitin atau kitin teraminasi ditambahkan 10 mL larutan glutaraldehida 3% kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit, kecepatan 200 rpm. Setelah 30 menit, campuran tersebut disaring dengan corong Buchner dan pompa vakum. Pembilasan dilakukan dengan menggunakan air RO lalu buffer fosfat 0,05 M, pH 7 (Gomes *et al.*, 2003). Hasilnya merupakan kitin teraktivasi yang kemudian dikeringkan dalam *cold room* pada suhu 4°C.

Sebanyak 1 gram kitin asli, teraktivasi dan aktif-teraminasi masing-masing ditambahkan 10 mL larutan lipase 0,05 g/mL kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama tiga jam pada suhu ruang dan dilanjutkan dengan inkubasi pada suhu 4°C di dalam *cold room* selama delapan belas jam. Inkubasi dalam *cold room* ini disebut juga proses immobilisasi pada kondisi statis. Campuran kemudian disaring dengan kertas saring Whatman No. 41, menghasilkan residu lipase amobil dan filtrat A. Residu dibilas dengan 10 mL n-heksana sebanyak dua kali sehingga menghasilkan filtrat B dan C. Lipase amobil dikeringkan di dalam *cold room* sebelum digunakan untuk produksi biodiesel. Sedangkan filtrat A, B dan C dianalisa kandungan proteinnya dengan menggunakan metode Lowry sehingga menghasilkan nilai derajat immobilisasi dan *enzyme loading*.

Analisa derajat immobilisasi dan *enzyme loading*

Sebanyak 20 µL larutan analit dengan air miliQ sebagai blangko, ditambahkan 180 µL PBS dan 2000 µL larutan Lowry *fresh* kemudian diaduk dengan vorteks dan diinkubasi selama 10 menit. Setelah itu, larutan ditambahkan 200 µL pereaksi Follin Ciocalteu dan diaduk dengan *vorteks* kemudian diinkubasi selama 30 menit. Analisis kuantitatif dilakukan dengan menggunakan instrumen spektrofotometer *visible* dengan panjang gelombang 750 nm.

Sintesis metil ester

Sintesis metil ester dilakukan dengan mereaksikan minyak dengan metanol. Pengamatan dilakukan berdasarkan banyaknya persen konversi triolein yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi triolein oleh metanol. Penambahan metanol dilakukan sebanyak tiga tahap agar enzim tidak mudah rusak. Reaksi berlangsung selama 24 jam dalam *shaker incubator* dengan kecepatan 220 rpm dan suhu inkubasi 40 °C. Penambahan metanol dilakukan tiap 8 jam.

Pengamatan perubahan perbandingan mol minyak dan metanol terhadap persen konversi trigliserida

Perbandingan mol minyak dan mol metanol divariasikan dari 1:3, 1:4, 1:5 dan 1:6 dengan penambahan metanol yang dilakukan sebanyak tiga tahap. Metanol dengan massa tertentu ditambahkan ke dalam 10 gram minyak sawit, dilanjutkan dengan penambahan 3 gram lipase amobil ke dalam masing-masing erlenmeyer. Proses reaksi berlangsung di dalam *shaker incubator* pada suhu 40 °C dan kecepatan 220 rpm selama 32 jam. Penambahan metanol tahap kedua dan ketiga dilakukan pada jam ke-8 dan jam ke-16.

Setelah 32 jam, campuran didekantasi sehingga menghasilkan residu lipase amobil dan filtrat produk. Residu kemudian dibilas dengan n-heksana sedangkan filtrat dipanaskan dalam penangas untuk menginaktivasi enzim yang mungkin terlepas dari kitin. Filtrat dianalisa dengan HPLC untuk mengetahui kandungan trigliserida.

Reaksi diulang dengan prosedur yang sama, menggunakan perbandingan mol minyak : metanol yang optimum. Reaksi pengulangan dilakukan hingga lima kali. Persen konversi trigliserida pada tiap pengulangan dibandingkan untuk mengamati stabilitas lipase amobil.

Analisa konversi trigliserida dengan HPLC (Chen dan Wu, 2003)

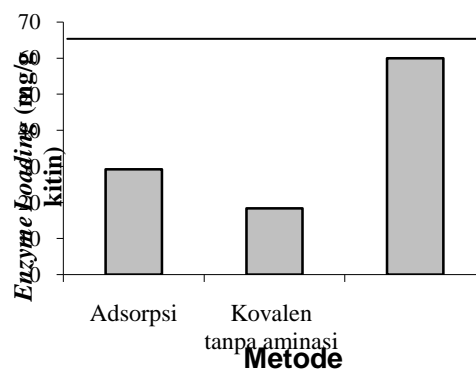
Kadar trigliserida dalam campuran produk ditentukan menggunakan HPLC dengan detektor UV pada panjang gelombang 205 nm. Fasa gerakanya terdiri dari heksana, isopropanol dan metanol. *Reservoir A* mengandung metanol dan *reservoir B* mengandung campuran isopropanol dan heksana (5 : 4, v/v). Proses elusi dilakukan secara gradien dari 100% A hingga 50% A + 50% B selama 30 menit. Laju rata-rata fasa gerak 1 mL/menit dan volume sampel yang diinjeksi adalah 10 µL.

Kandungan trigliserida dalam produk dapat diketahui dengan membandingkan tinggi *peak* kromatogram sampel dan larutan standar triolein. Setelah mengetahui massa trigliserida sebelum dan sesudah reaksi maka persen konversi dapat dihitung.

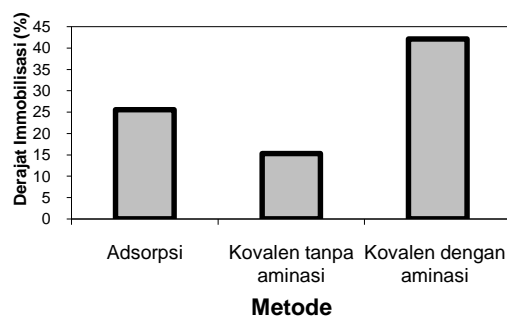
4. Hasil dan Pembahasan

Pemilihan metode immobilisasi

Perbandingan *enzyme loading* dan derajat immobilisasi antara metode adsorpsi, metode ikatan kovalen dengan kitin tak teraminasi dan metode ikatan kovalen dengan kitin teraminasi ditunjukkan oleh Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Grafik pengaruh jenis metode yang digunakan terhadap *enzyme loading*

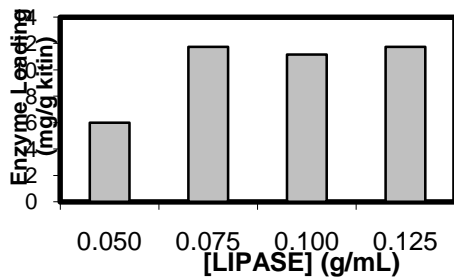


Gambar 3. Grafik pengaruh jenis metode yang digunakan terhadap derajat immobilisasi

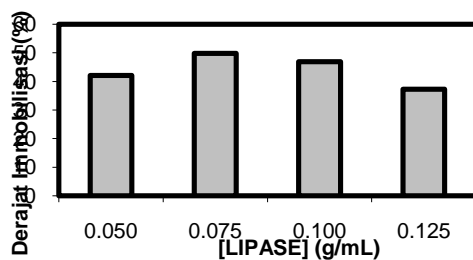
Berdasarkan Gambar 2 dan 3, metode ikatan kovalen dengan kitin teraminasi menghasilkan *enzyme loading* dan derajat immobilisasi yang paling tinggi. Pada metode ikatan kovalen, sifat ikatan antara lipase dan matriks kitin cenderung stabil sehingga lipase tidak dapat lepas ke dalam larutan ketika digunakan sebagai biokatalis (Brena dan Batista-Viera, 2006). Sedangkan untuk metode adsorpsi, lipase cenderung mudah lepas dari *support*, karena interaksi yang sangat lemah antara enzim dan *support* yang dapat dirusak oleh gaya-gaya lingkungan seperti kekuatan ionik yang sangat tinggi, pH dan lain-lain (Cao, 2005).

Pengaruh konsentrasi lipase terhadap *enzyme loading* dan derajat immobilisasi

Parameter *enzyme loading* dan derajat immobilisasi digunakan dalam pengamatan pengaruh konsentrasi lipase mula-mula terhadap banyaknya enzim yang terimmobilisasi pada *support*. Variasi konsentrasi lipase yang digunakan adalah 0,050; 0,075; 0,100 dan 0,125 g/mL.



Gambar 4. Grafik pengaruh konsentrasi lipase terhadap *enzyme loading*



Gambar 5. Grafik pengaruh konsentrasi lipase terhadap derajat immobilisasi

Berdasarkan Gambar 4, konsentrasi lipase 0,075 dan 0,125 g/mL menghasilkan *enzyme loading* yang sama, yaitu 11,75 mg/g kitin. Sedangkan pada konsentrasi 0,100 g/mL, *enzyme loading* menurun tetapi tidak signifikan. Pada Gambar 5, derajat immobilisasi tertinggi diperoleh pada konsentrasi lipase 0,075 g/mL, yaitu sebesar 49,82%. Hal tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi lipase optimum adalah 0,075 g/mL dan pada kondisi itu kemampuan kitin untuk mengikat lipase berada dalam keadaan maksimum.

Pengaruh Perbandingan Mol Minyak : Metanol terhadap Konversi Triolein

Reaksi transesterifikasi berlangsung secara *reversible*. Umumnya menggunakan alkohol dalam jumlah berlebih supaya kesetimbangan bergeser ke arah sisi metil ester dan mendapatkan produk dengan rendemen tinggi (Fessenden, 1986). Adanya metanol berlebih juga dapat bereaksi dengan asam-asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak melalui reaksi esterifikasi.

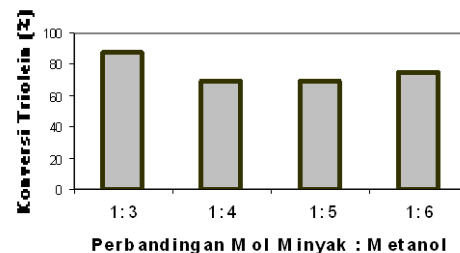
Berdasarkan Gambar 6 perbandingan mol minyak : metanol yang paling optimum adalah 1:3, menghasilkan konversi triolein sebesar 87,5%. Sedangkan untuk jumlah mol metanol yang lebih tinggi menghasilkan persen konversi triolein di bawah 87,5%. Hal tersebut menunjukkan bahwa metanol dalam jumlah

banyak akan menyebabkan larutan menjadi jenuh sehingga dapat menghambat aktifitas enzim. Suatu alkohol rantai pendek terutama metanol, memiliki kelarutan yang sangat rendah di dalam minyak. Akibatnya, pada sistem akan terbentuk fasa liquid baru yang akan menyebabkan inaktivasi enzim (Royon *et al.*, 2006).

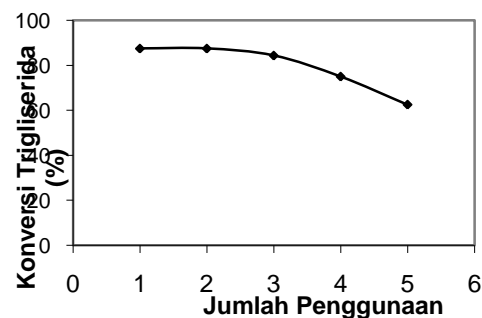
Uji stabilitas

Keuntungan katalis enzim amobil dibandingkan dengan katalis lain adalah kemampuannya yang dapat digunakan secara berulang. Sehingga tahap ini merupakan tahap yang paling penting dalam menentukan efektifitas suatu enzim amobil. Pada penelitian ini, pengamatan dilakukan dengan membandingkan konversi trigliserida yang

Gambar 6. Grafik pengaruh perbandingan mol minyak : metanol terhadap konversi triolein



dihasilkan tiap penggunaan dengan perbandingan mol minyak : metanol yang optimum, yaitu 1:3.



Gambar 7. Grafik pengaruh jumlah penggunaan lipase amobil terhadap konversi trigliserida

Pada Gambar 7, terlihat bahwa konversi trigliserida produksi pertama hingga ketiga tidak mengalami penurunan yang signifikan dibandingkan dengan produksi keempat dan kelima. Menurunnya konversi trigliserida disebabkan oleh lipase amobil yang dapat dideaktivasi oleh alkohol rantai pendek, yaitu metanol atau etanol (Chen dan Wu, 2003). Ketika metanol teradsorpsi oleh lipase amobil, jalan masuk trigliserida menjadi terhalangi dan mengakibatkan reaksi berhenti. Pengaruh

deaktivasi tersebut dapat diamati pada perubahan warna partikel lipase amobil dari warna emas transparan berubah menjadi buram dan kelabu, lengket serta mengembang.

Menurut Brady *et al.* (1990), sisi aktif lipase tersembunyi di balik suatu tutup yaitu rantai polipeptida yang disebut dengan *lid* enzim. *Lid* ini bersifat fleksibel dan pada waktu membuka menyebabkan substrat dapat mencapai sisi aktif enzim. *Lid* mengandung residu triptofan (Trp) yang bersifat nonpolar. Pada saat inaktif, sisi aktif lipase masih dalam keadaan tertutup karena *lid* berinteraksi dengan residu hidrofobik di sekitar inti katalitik. Keadaan lingkungan hidrofobik di sekitar enzim akan membuka bagi *lid*, karena adanya interaksi yang lebih kuat antara area nonpolar pada *lid* dengan lingkungan hidrofobik tersebut.

Hal tersebut menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah metanol yang ditambahkan, maka lingkungan sekitar lipase menjadi semakin jenuh oleh metanol yang merupakan senyawa polar. Kondisi tersebut menyebabkan *lid* cenderung menutup sehingga enzim tidak dapat berasosiasi dengan substrat membentuk kompleks enzim-substrat.

5. Kesimpulan

Immobilisasi lipase *Pseudomonas cepacia* dengan metode ikatan kovalen merupakan metode yang paling efektif dalam penelitian ini. *Support* yang digunakan adalah kitin yang sebelumnya diaminiasi dengan menggunakan larutan heksametilendiamina (HEMDA) 2% untuk memberikan gugus amina primer. Gugus amina primer ini dapat bereaksi sempurna dengan glutaraldehid sebagai agen *crosslink*. Hal tersebut dibuktikan oleh nilai *enzyme loading* pada kitin teraminasi lebih tinggi, yaitu 60,00 mg/g kitin dibandingkan dengan kitin tak teraminasi yaitu 18,33 mg/g kitin. Konsentrasi lipase mula-mula yang optimum adalah 0,075 g/mL pada kondisi pH 7,00.

Penggunaan lipase amobil ini diaplikasikan untuk produksi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi antara metanol dengan trigliserida dari minyak sawit. Konversi trigliserida paling tinggi yaitu 87,5% dihasilkan oleh reaksi dengan perbandingan minyak : metanol 1:3. Kestabilan lipase amobil diuji dengan mereaksikannya kembali pada substrat yang baru. Setelah lima kali penggunaan, konversi trigliserida yang dihasilkan 62,5%.

Daftar Simbol

Xo =Absorbansi larutan lipase mula-mula
XA =Absorbansi filtrat A (hasil penyaringan)

XB =Absorbansi filtrat B (pembilasan pertama)
XC = Absorbansi filtrat C (pembilasan kedua)
m = Gradien yang didapatkan dari kurva standar protein
V = Volume larutan lipase (mL)
Mkitin = Massa kitin (gram)
DI = Derajat immobilisasi (%)
EL = *Enzyme Loading* (mg/g kitin)

Daftar Pustaka

- [1] Aehle, W., (2004), "*Enzymes in Industry, Production and Application*", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [2] Brady, L., Brzozowski, A.M., Derewenda, Z.S., Dodson, E., Dodson, G., Tolley, S., Turkenburg, J.P., Christiansen, L., Huges-Jensen, B., Norskov, L., Thim, L. dan Menge, U, (1990), "A Serine Protease Triad Forms the Catalytic Center of a Triacylglycerol Lipase", *Nature*, 343, hal. 767-770.
- [3] Brena, B.M. dan Batista-Viera F., (2006), "Immobilization of Enzymes". *Immobilization of Enzymes and Cells*, hal 15-26.
- [4] Cao, L., (2005), "*Carrier-Bound Immobilization Enzymes*", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [5] Chen, J.W. dan Wu W.T., (2003), "Regeneration of Immobilized *Candida Antarctica* Lipase for Transesterification". *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95(5), hal. 466-469.
- [6] Fessenden, R.J. dan Fessenden J.S., (1986), "*Kimia Organik, jilid 2*", edisi 3, Erlangga, Jakarta.
- [7] Fukuda, H., Kondo A. dan Noda, H., (2001), "Review, Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), hal. 405-416.
- [8] Gomes, F.M., Pereira, E.B. dan de Castro, H.F., (2004), "Immobilization of Lipase on Chitin and Its Use in Nonconventional Biocatalysis", *Biomacromolecules*, 5, hal 17-23.
- [9] Ma, F. dan Hanna, M.A., (1990), "Biodiesel Production: a Review", *Bioreour, Technol*, 70, hal. 1-15.
- [10] Royon, D., Daz, M., Ellenrieder, G. dan Locatelli, S., (2006), "Enzymatic Production of Biodiesel from Cotton Seed Oil Using *t*-Butanol as a Solvent", *Bioresource Technology*, 98, hal. 648-653.

- [11] Wright, H.J., Segur J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E. dan DuOuis, R.N., (1944), “A Report on Ester Interchange”, *Oil Soap*, 21, hal. 145-148.

MODEL PENENTUAN VISKOSITAS INTRINSIK KARAGENAN DARI RUMPUT LAUT EUCHEUMA COTTONII

Sperisa Distantina¹, Fadilah¹, YC. Danarto¹, Wiratni², Moh. Fahrurrozi²

¹Program Studi Teknik Kimia FT Universitas Sebelas Maret, Surakarta.

Jl. Ir. Sutami 36 a Surakarta 57126.

distantina@uns.ac.id

²Jurusan Teknik Kimia FT Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Jl. Grafika UGM Yogyakarta 55281.

Tanggal diterima....., dinilai....., disetujui.....

ABSTRAK

Penelitian ini mempelajari sifat reologi larutan karagenan yang dihasilkan dari rumput laut Eucheuma cottonii. Viskositas larutan karagenan encer dengan konsentrasi 0 sampai 0,5% (berat/volum) ditentukan dengan alat pengukur viskositas kapiler pada berbagai suhu, yaitu 30, 40, dan 50°C. Pada penentuan viskositas instrinsik, beberapa model diverifikasi dengan data percobaan. Berdasarkan data percobaan diperoleh bahwa nilai viskositas instrinsik yang diperoleh dari setiap model berbeda-beda dan model yang paling sesuai adalah model Tanglertpaibul dan Rao.

ABSTRACT

Rheological properties of aqueous carrageenan from Eucheuma cottonii seaweed were investigated as a function of polymer concentration. Viscosity of carrageenan solution in dilute range of concentration up to 0.5% w/v were studied by means of capillary viscometry at 30, 40 and 50°C. We used various equations to assess the best model for determination intrinsic viscosity. The results showed that the values obtained for intrinsic viscosity were different by the equation. We found that Tanglertpaibul and Rao equation is the best model.

Key word: carrageenan, intrinsic viscosity, capillary viscometry.

1. Pendahuluan

Hidrokoloid adalah polimer yang larut dalam air, karbohidrat makromolekuler yang banyak digunakan untuk meningkatkan sifat-sifat tekstur dan kestabilan suatu cairan atau semi cairan produk pangan. Di samping itu, fungsi hidrokoloid sebagai pembentuk gel, stabilisator, bahan pengental, pengemulsi banyak dimanfaatkan di bidang farmasi, biomedis, industri kosmetik dan industri kimia (Chenlo et al., 2009; Samavati, et al., 2007). Hidrokoloid yang digunakan industri polimer meliputi alginat, karagenan, agar-agar, *guar gum*, gum arab, *carboxymethylcellulose* (Gomez-Diaz & Navada, 2003).

Kemampuan fungsional polimer ini dipengaruhi banyak faktor, seperti jenis dan konsentrasi hidrokoloid, suhu, kondisi proses, serta komposisi kimia (Hegedušić, 2000; Samavati et al, 2007). Data-data sifat polimer (reologi) seperti sifat fluida non newtonian adalah sangat penting. Sifat ini memberikan pengetahuan tentang pengaturan struktur produk,

yang dapat diaplikasikan untuk pembuatan produk baru, pengontrolan kualitas selama proses dan untuk merancang alat proses, seperti sistem transportasi fluida, operasi pencampuran dan operasi pengeringan (Hwang et al., 2000; Koocheki et al., 2009).

Indonesia memiliki potensi sumber hidrokoloid berupa rumput laut yang cukup melimpah, salah satunya rumput laut *eucheuma cottonii* penghasil karagenan. Pemungutan karagenan dari rumput laut membutuhkan beberapa tahap, yaitu proses perendaman, ekstraksi, pemisahan karagenan dengan pelarutnya (tahap presipitasi), kemudian pengeringan karagenan. Kondisi di setiap tahap dalam pengolahan ini akan mempengaruhi rendemen dan kualitas karagenan.

Distantina dkk. (2007) mempelajari beberapa variabel ekstraksi rumput laut *eucheuma cottonii* yang telah dipucatkan, yaitu rasio rumput-pelarut dan konsentrasi pelarut NaOH terhadap parameter dalam

peristiwa perpindahan massa proses ekstraksi. Dijelaskan bahwa konsentrasi pelarut NaOH dan rasio V/M tidak mempengaruhi kecepatan ekstraksi, tetapi mempengaruhi rendemen karagenan. Waktu ekstraksi yang diperlukan untuk mencapai kondisi seimbang rata-rata 30 menit.

Menurut Distantina dkk. (2008a), pelarut KOH dapat menghasilkan karagenan dengan sifat yang lebih unggul dibandingkan NaOH. Rumput laut yang telah dipucatkan memberikan sifat gel yang lebih rendah dibandingkan rumput laut *eucheuma cottonii* segar. Kondisi optimum presipitasi pada penelitian ini dicapai jika digunakan koagulan etanol 90%, rasio koagulan-filtrat = 2,5, waktu presipitasi sekitar 30 menit.

Distantina dkk. (2008b) mempelajari pengaruh jenis koagulan pada tahap presipitasi, dikatakan bahwa menggunakan koagulan KCl menghasilkan rendemen dan sifat gel karagenan dari rumput laut *eucheuma cottonii* lebih besar dibandingkan dengan etanol.

Namun demikian, studi reologi karagenan dari rumput laut *eucheuma cottonii* belum banyak dilakukan.

Reologi produk karagenan dipelajari dengan mengevaluasi viskositas intrinsik. Penentuan viskositas intrinsik (η) ditentukan berdasarkan viskositas kinematik viskositas relatif (η_R) dan viskositas spesifik (η_{sp}) pada variasi konsentrasi polimer. Pada penelitian ini akan dipelajari model yang sesuai untuk memprediksi nilai viskositas intrinsik karagenan.

2. Teori Dasar

Karakterisasi polimer dapat dilakukan pada konsentrasi rendah. Pada kondisi ini, interaksi molekuler diabaikan, sehingga karakteristik struktur makromolekuler dapat ditentukan, seperti viskositas intrinsik dan parameter interaksi termodinamik dengan pelarut. Alat ukur sederhana yang digunakan adalah viskometer kapiler, seperti viskometer jenis Ubbelohde. Metode ini telah diakui untuk menentukan berat molekul rerata (Gupta, 2000).

Viskositas intrinsik (η) merupakan parameter dasar yang diterapkan pada kajian larutan encer makromolekuler. Viskositas intrinsik didefinisikan sebagai ukuran volum hidrodinamik yang ditempati oleh molekul polimer. Pada larutan encer, rantai-rantai polimer hanya dipengaruhi dimensi dan berat molekul rantai polimer tersebut, dan hal ini menunjukkan karakteristik molekuler polimer secara detil.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{rel} - 1}{C} = 2,5v \frac{N_A}{M} \quad (1)$$

dengan,

N_A = bilangan Avogadro,

C = konsentrasi,

M = berat molekul,

V = volume yang ditempati sebuah molekul polimer.

Dari persamaan di atas, terlihat bahwa viskositas intrinsik berhubungan langsung dengan ukuran molekul polimer dan berat molekul. Oleh karena itu, dalam mempelajari reologi polimer, viskositas intrinsik perlu dievaluasi. Beberapa cara penentuan viskositas intrinsik telah banyak dipelajari.

Menurut Whistler dan Bemiller (1959) berat molekul rerata karagenan >100.000, sedangkan berat molekul karagenan komersial lebih dari 250.000 dan derajat polimerisasi berkisar 1100-1300 (Bi et al., 2007). Persamaan Mark-Houwink yang digunakan untuk memprediksi berat molekul karagenan dalam air pada suhu 323 K :

$$[\eta] = 1,60 \times 10^{-2} M^{0,748} \quad (2)$$

dengan,

η = viskositas intrinsik, g/mL,

M = berat molekul.

3. Metodologi

Isolasi Karagenan

Rumput laut *Eucheuma cottonii* segar diperoleh dari PT IFC-Seaplant Sulawesi. Rumput laut bersih yang telah dipotong-potong (± 1 cm) dengan berat 20 g direndam dalam larutan KOH 1N pada suhu kamar selama kurang lebih 23 jam. Perubahan konsentrasi alkali sebelum dan setelah perendaman diukur. Setelah dicuci sampai pH netral, rumput laut diekstraksi menggunakan akuades pada suhu 80 - 90°C selama 30 menit. Volum pelarut dijaga konstan dengan menambahkan aquades panas setiap saat. Setelah proses ekstraksi selesai, dilakukan proses penyaringan dengan kain saring dalam keadaan panas. Filtrat yang dihasilkan dipisahkan, selanjutnya dikeringkan menggunakan oven sampai beratnya konstan.

Sedangkan ampas ekstraksi pertama selanjutnya diekstraksi dengan cara yang sama. Ekstraksi pertama disebut batch 1 dan ekstraksi kedua disebut batch 2.

Pengukuran Sifat Gel

Karagenan yang diperoleh batch 1 dianalisis rendemen dan sifat fisisnya (*gel strength*, *melting* dan *gelling temperature*). Rendemen merupakan rasio berat karagenan kering yang diperoleh terhadap berat rumput laut kering. Daya gelasi (*gel strength*), *gelling temperature* atau *setting point*, dan

melting point dianalisis menggunakan metode Montano et al. (1999) dan Falshaw et al. (1998).

Gel strength ditentukan dengan membuat larutan karagenan 2% (0,25 gram dalam 20 mL akuades). Larutan ini dibiarkan membeku (membentuk gel) semalam pada suhu kamar dalam gelas beker. Kemudian meletakkan gelas beker di atas timbangan. Batang stainless stel (luas penampang = 0,95 cm²) ditekan dengan tangan di permukaan atas gel sampai pecah dan berat maksimum dicatat. Selisih berat awal dan berat maksimum merupakan kekuatan gel untuk pecah. Mengulangi 3 kali untuk sampel yang sama. Gel strength merupakan perbandingan kekuatan gel dengan luas penampang batang itu.

Gelling dan *melting temperature* ditentukan dengan membuat larutan karagenan 2 % berat. Karagenan kering 1 gram dimasukkan dalam gelas beker dan menambahkan aquades 100 ml, kemudian memanaskan karagenan sampai karagenan larut. Larutan dibuat menjadi 50 ml. Memasukkan larutan dalam tabung reaksi. Mendinginkan semalam dengan posisi tabung vertikal. Meletakkan kelereng (diameter 5 mm) di permukaan gel beku. Memanaskan tabung reaksi dalam aquades (atau *waterbath*) di atas *hot plate* dengan kecepatan pemanasan 2°C/menit. Memasang termometer di *waterbath*. *Melting temperature* adalah kisaran dari kelereng mulai tenggelem sampai mencapai bagian dasar tabung. Mencatat kisaran suhu itu. Pemanasan dihentikan dan dibiarkan mendingin. Setiap menit tabung diambil dengan cepat dari *waterbath* dan diposisikan horizontal. *Gel setting temperature* adalah kisaran dimana larutan mulai membentuk gel sampai larutan tidak mengalir lagi. Mengulangi 2 kali untuk sampel yang sama.

Pengukuran Viskositas

Viskositas kinematik larutan karagenan pada konsentrasi 0,1% sampai dengan 0,5% (massa/volum) dan viskositas pelarut (air) ditentukan menggunakan viskometer kapiler yang telah dikalibrasi. Sampel yang digunakan adalah karagenan yang dihasilkan batch 1. Variasi suhu berkisar 30-50°C. Data yang terukur adalah waktu alir polimer (t) dan waktu alir akuades sebagai larutan standar (t_s). Sedangkan densitas sampel (ρ) dan larutan standar (ρ_s) ditentukan menggunakan metode piknometer. Hubungan viskositas kinematik dengan data terukur adalah:

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \frac{t \cdot \rho}{t_s \cdot \rho_s} \quad (3)$$

Berdasarkan data viskositas kinematik ini, viskositas relatif (η_{Rel}) dan viskositas spesifik (η_{sp}) larutan polimer ditentukan dengan korelasi sebagai berikut :

$$\eta_{Rel} = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (4)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{Rel} - 1 \quad (5)$$

Penentuan Viskositas Intrinsik

Viskositas intrinsik ditentukan dengan menggunakan hubungan viskositas dengan konsentrasi polimer (C). Pada penelitian ini diajukan 5 model yang menghubungkan viskositas dengan konsentrasi polimer. Viskositas intrinsik dan parameter lainnya dalam model itu dievaluasi dengan mencocokkan data percobaan dan data hasil perhitungan model. Pada penelitian ini diajukan 5 model :

1. Persamaan Huggins (Samavati et al., 2007) atau model 1:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \eta + k' \eta^2 C \quad (6)$$

Nilai viskositas intrinsik dievaluasi dari slop garis linier hubungan (η_{sp}/C) vs C.

2. Persamaan Kraemer (Samavati et al., 2007) atau model 2:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = \eta + k'' \eta^2 C \quad (7)$$

Nilai viskositas intrinsik dievaluasi dari slop garis linier hubungan ($\ln \eta_{rel}/C$) vs C.

3. Persamaan Tanglerpaibul and Rao (Samavati et al., 2007) atau model 3:

$$\eta_{rel} = 1 + \eta C \quad (8)$$

Nilai viskositas intrinsik dievaluasi dari slop garis linier hubungan (η_{rel}) vs C.

4. Persamaan Higiroy (Samavati et al., 2007) atau model 4:

$$\eta_{rel} = \exp(\eta C) \quad (9)$$

Nilai viskositas intrinsik dievaluasi dari slop garis linier hubungan ($\ln \eta_{rel}$) vs C.

5. Persamaan Higiroy (Samavati et al., 2007) atau model 5:

$$\eta_{rel} = \frac{1}{1 - \eta C} \quad (10)$$

Nilai viskositas intrinsik dievaluasi dari slop garis linier hubungan $(1-(1/\eta_{rel}))$ vs C.

Dengan k', k'' adalah parameter-parameter molekuler dan C adalah konsentrasi polimer.

Berat molekul diprediksi menggunakan persamaan 2.

4. Hasil dan Pembahasan

Berdasarkan hasil percobaan, konsentrasi KOH selama perendaman berkurang, yaitu 1N saat awal dan 0,74N di akhir perendaman.

Sifat Gel

Kondisi proses penelitian ini dan perbandingan sifat gel antara karagenan hasil penelitian dengan karagenan produk sigma disajikan di tabel 1.

Tampak bahwa hasil karagenan batch 1 dan batch 2 memberikan sifat yang berbeda. Hal ini menunjukkan bahwa komponen yang terekstrak pada batch 1 berbeda dengan batch 2. Penampakan karagenan hasil batch 1 lebih gelap dari batch 2. Rendemen karagenan batch 1 adalah 0,315 g karagenan/g rumput laut kering, sedangkan rendemen batch 2 adalah 0,25 g karagenan/g rumput laut kering.

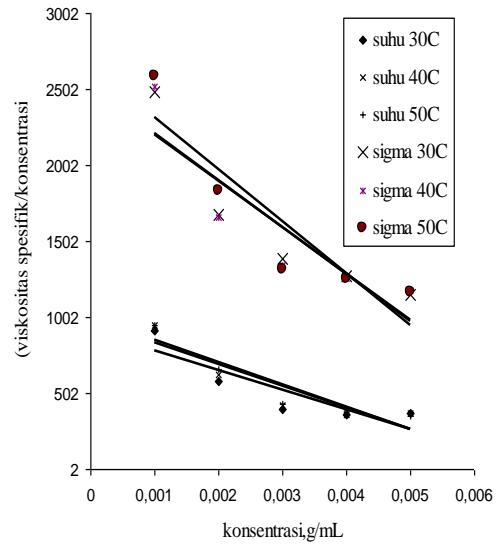
Tabel 1. Hasil percobaan

Proses:	Eucheuma cottonii		SIGMA
ekstraksi:	batch 1	batch 2	
jenis pelarut	air	air	
volum pelarut	600 mL	600 mL	
suhu	95 C	95 C	
waktu ekstraksi	30 menit	30 menit	
Penyaringan:			
volum filtrat	310 mL	510 mL	
Pemekatan:			
Volum sisa	100 mL	260 mL	
waktu	1 jam	45 menit	
suhu	94 C	95 C	
Pengeringan:			
berat kering,g	6,3	5	
karakteristik:			
gel strenght, g/cm ²	648,97	776,73	613,6
gelling T, °C	40 - 45	44 - 57	37 - 43
melting T, °C	52 - 62	60 - 61	52 - 61

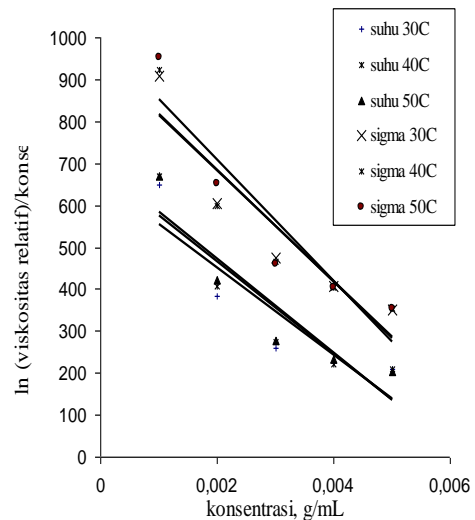
Viskositas Intrinsik

Berdasarkan data percobaan, tampak bahwa secara umum konsentrasi larutan semakin

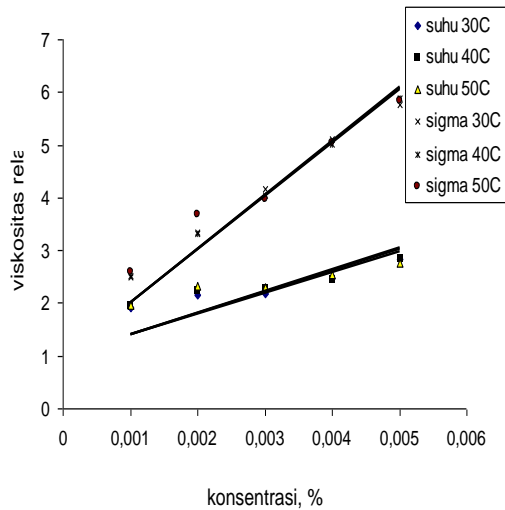
besar maka viskositas relatif semakin besar pula. Samavati et al. (2007) menentukan viskositas intrinsik campuran *High Methoxyled Pectin* dengan berbagai *sweetener*. Penelitian Samavati menunjukkan kecenderungan yang sama. Demikian pula, suhu pengukuran semakin besar maka viskositas relatif semakin besar pula. Verifikasi model dengan data percobaan disajikan dalam gambar 1 sampai dengan 5.



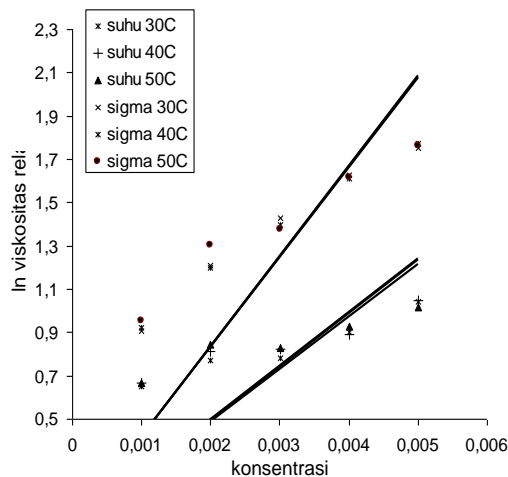
Gambar 1. Hubungan (viskositas spesifik/konsentrasi) vs (konsentrasi) model 1.



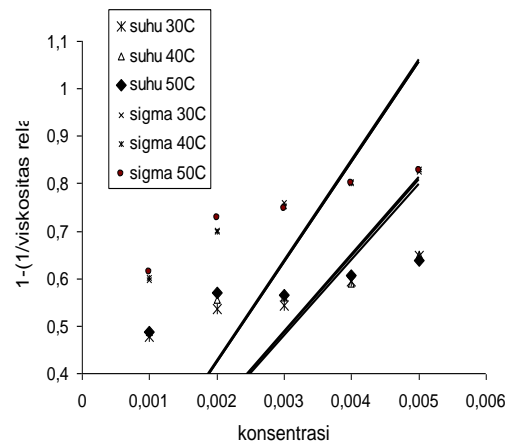
Gambar 2. Hubungan ln(viskositas relatif/konsentrasi) vs (konsentrasi) model 2.



Gambar 3. Hubungan (viskositas relatif) vs (konsentrasi) model 3.



Gambar 4. Hubungan ln(viskositas relatif) vs (konsentrasi) model 4.



Gambar 5. Hubungan (1-(1/viskositas relatif)) vs (konsentrasi) model 5.

Tampak bahwa, sampel hasil percobaan mempunyai kecenderungan yang sama dengan karagenan produk SIGMA. Produk SIGMA mempunyai nilai viskositas intrinsik lebih tinggi dibanding produk penelitian ini.

Nilai viskositas intrinsik yang dihasilkan dari perhitungan kelima model tersebut dapat dilihat di tabel 2 dan 3. Terlihat nilai viskositas intrinsik yang diperoleh dari setiap model berbeda-beda.

Model yang paling cocok untuk karagenan pada penelitian ini adalah model Tanglerpaipul dan Rao atau model 3. Model 3 sesuai dengan data percobaan baik karagenan produk SIGMA maupun produk penelitian ini. Hal ini ditunjukkan dari gambar 3 dan ralat relatif model terhadap data percobaan yang paling kecil, yaitu 0,13 dan 0,09.

Jika digunakan model 3 untuk menentukan nilai viskositas intrinsik, maka berat molekul bernilai >250.000, nilai ini sesuai dengan nilai berat molekul karagenan komersial menurut Whistler dan Bemiller, 1959 (Bi et al., 2007).

Tabel 2. Nilai viskositas intrinsik dan berat molekul karagenan hasil penelitian.

T, C	viskositas intrinsik, g/mL				
	model 1	model 2	model 3	model 4	model 5
30	917,36	658,44	397,08	242,88	159,89
40	975,60	686,73	405,40	246,64	161,60
50	998,11	696,10	408,23	248,26	162,43
Ralat pada suhu 50C	0,16	0,18	0,13	0,29	0,32
BM pada suhu 50C	2.573.392	1.589.543	778.796	400.549	227.167

Tabel 3. Nilai viskositas intrinsik dan berat molekul karagenan produk SIGMA.

T, C	viskositas intrinsik, g/mL				
	model 1	model 2	model 3	model 4	model 5
30	2514,40	944,46	1016,00	416,01	211,42
40	2528,30	949,78	1012,60	414,76	211,07
50	2664,70	997,70	1020,10	417,55	211,01
Ralat pada suhu 50C	0,13	0,14	0,09	0,25	0,31
BM pada suhu 50C	9.564.293	2.571.979	2.649.469	802.657	322.304

5. Kesimpulan

Berdasarkan data percobaan diperoleh bahwa nilai viskositas intrinsik yang diperoleh dari setiap model berbeda-beda dan model yang paling sesuai adalah model Tanglertpaibul dan Rao.

Ucapan Terima Kasih

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada DIKTI yang telah membiayai penelitian ini melalui Hibah Penelitian Kerjasama antar Perguruan Tinggi (PEKERTI).

Daftar Pustaka

- [1] Bi, F., Arman, M., Mahmood-ul-Hassan, and Iqbal, S., 2007, "Chemical and Thermodynamic Studies of K-carrageenan Isolated from *Hypnea musciformis* (Red Algae) of Karachi Coast", *Trends in Applied Sci. Res.*, 2 (5), 395-403.
- [2] Distantina, S., Dyartanti, E.R., 2007, "Ekstraksi Karagenan dari Rumput Laut *Euchemma cottonii* Menggunakan Pelarut NaOH", Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2008, UNDIP, Semarang, E-17.1 - 5.
- [3] Distantina, S., Fadilah, Danarto, Y.C., Wiratni, dan Fahrurrozi, M., 2008a, "Efek Bahan Kimia Pada Proses Pengolahan *Euchemma cottonii* terhadap Rendemen dan Sifat Gel Karagenan", Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2008, UNDIP, Semarang, IO88-1 – IO88-5.
- [4] Distantina, S., Fadilah, Danarto, Y.C., Wiratni, dan Fahrurrozi, M., 2008b, "Efek Bahan Kimia pada Tahap Presipitasi terhadap Rendemen dan Sifat Karagenan dari Rumput Laut *Euchemma cottonii*", Prosiding Simposium Nasional RAPI VII, Universitas Muhammadiyah Surakarta, Desember 2008, K1-7.
- [5] Chenlo, F., Moreira, R., Pereira, G., and Silva, C., 2009, "Rheological modelling of binary and ternary systems of tragacanth, guar gum and methylcellulose in dilute range of concentration at different temperatures", *Food Science and Technology*, 42, 519–524.
- [6] Falshaw, R., Furneaux, R.H., & Stevenson, D.E., 1998, "Agars from nine species of red seaweed in the genus *Codium* (Codiumaceae, Rhodophyta)", *Carbohydrate Research*, 308, 107-115.
- [7] Gómez-Díaz, D. and Navaza, J.M., 2003, "Comments about Rheological Effects of Food Hydrocolloids Addition", *Food, Agriculture & Environment* Vol.1(2) : 98-102. 2003
- [8] Gupta R.K., 2000, "Polymer and Composite Rheology", Marcel Dekker Inc., Switzerland
- [9] Hegedušić, V., Herceg, Z., and Rimac, S., 2000, "Rheological Properties of Carboxymethylcellulose and Whey Model Solutions before and after Freezing", *Food Technol. Biotechnol.*, 38 (1) 19–26.
- [10] Hwang K.J. and Shin H.H., 2000, "Rheological Properties of Chitosan Solution", *Korea-Australia Rheology Journal*, 12, 175-179.
- [11] Montaña, N.E., Villanueva, R.D., and Romero, J.B., 1999, "Chemical characteristics and gelling properties of agar from two Philippine *Gracilaria* spp. Gracilariaceae, Rhodophyta", *Journal of Applied Phycology* 11: 27–34, 1999.
- [12] Samavati, V., Razavi, S.H., D-jomea, Z.E., Rezaei, K.A., and Aminifar, M., 2007, "Various Models to Evaluate the Rheological Property of Hydrocolloid and Sweeteners Mixtures", *Trends in Applied Sci. Res.*, 2, 6, 522-528.

Pemurnian Asam Laktat Menggunakan Resin Penukar Anion Basa Kuat Diaion SA-10A

Azis Trianto

Kelompok Keahlian Energi & Sistem Pemroses Teknik Kimia,
Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Bandung
Gd. Labtek X, Jl. Ganesha 10 Bandung 40132
Email:trianto@che.itb.ac.id

Rahmat Hidayat

Kelompok Keahlian Energi & Sistem Pemroses Teknik Kimia,
Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Bandung
Gd. Labtek X, Jl. Ganesha 10 Bandung 40132

Abstrak

Proses pemurnian asam laktat berguna untuk memisahkan asam laktat dari kontaminan-kontaminan yang terlarut di dalamnya, seperti glukosa dan asam-asam organik lainnya. Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi kelakuan proses adsorpsi asam laktat pada resin penukar ion Diaion SA-10A, dan mengkaji faktor-faktor yang dapat mempengaruhi proses pemisahan asam laktat dari larutannya yang terkontaminasi oleh glukosa. Selama studi yang menggunakan volume resin sebesar 43,8 cm³ terhadap proses adsorpsi asam laktat, ditemukan bahwa kondisi optimum proses adsorpsi asam laktat berada pada temperatur 50°C dan laju alir 5 mL/s dengan fraksi glukosa 0,1% b/b. Dari kurva regresi isoterm, proses adsorpsi cenderung mendekati model isoterm Langmuir, dengan nilai kapasitas penjuanan resin sebesar 0,87 eq/L, ΔH° bernilai positif sehingga menunjukkan jenis reaksi pertukaran ion yang terjadi adalah reaksi endoterm. Resin Diaion SA-10A terbukti cukup selektif untuk mengadsorpsi asam laktat dari larutannya yang terkontaminasi glukosa pada rasio asam laktat/glukosa > 1. Hasil uji terhadap glukosa menunjukkan mekanisme adsorpsi yang terjadi pada glukosa adalah adsorpsi fisik yang dipengaruhi oleh ikatan van der Waals. Dengan menggunakan kurva breakthrough pada kondisi operasi optimum, dapat ditentukan waktu adsorpsi asam laktat sekitar 7 menit dengan kapasitas operasi 50% kapasitas total.

Kata Kunci : adsorpsi, pertukaran ion, asam laktat, resin penukar ion

Abstract

Purification process of lactic acid is an important step in Polylactic acid (PLA) synthesis. The process is used to separate contaminants contained in lactic acid, such as glucose and other organic acids. The objective of this study is to identify the adsorption process behaviour of lactic acid by Diaion SA-10A resin, and examine the factors affecting the separation process of lactic acid from its solution contaminated by glucose. During this study which used 43.8 cm³ resin volume, it was obtained that the optimum condition of lactic acid adsorption for this study was at temperature 50°C, flow rate 5 mL/s, and 0.1% w/w of glucose. Analysis using isotherm regression curve shows that this process tends to approach the Langmuir isotherm equation with resin saturation capacity 0.87 eq/L. Diaion SA-10A resin is quite selective to adsorb lactic acid from its solution that is contaminated by glucose at ratio of lactic acid:glucose >1. Test result on glucose indicates that adsorption mechanism of glucose to resin is a physical adsorption caused by van der Waals bond. Breakthrough curve at optimum condition show that adsorption cycle time is 7 minute with operation capacity 50% of total capacity.

Keyword : adsorption, ion exchange, lactic acid, ion exchange resin

1. Pendahuluan

Asam laktat merupakan asam organik alami yang memiliki sejarah cukup panjang dalam bidang pangan, farmasi, kimia, dan industri rumah tangga (Benninga, 1990). Polimerisasi asam laktat akan menghasilkan poli asam laktat (PAL). PAL merupakan polimer yang kerap digunakan sebagai bahan baku dalam memproduksi plastik *biodegradable* dan *disposable*, yang utamanya digunakan sebagai implan medis, sistem pengantaran obat, dan material perancah buatan dalam aplikasi biomedis (Kulkarni, 1971). Lebih dari itu, saat ini telah tumbuh perhatian dunia yang cukup besar terhadap penggunaan PAL untuk menggantikan plastik konvensional yang sangat resisten terhadap penguasaan (Daata, 1997).

Namun demikian, PAL masih merupakan senyawa yang jauh lebih mahal dibandingkan plastik konvensional. Tingginya harga plastik *biodegradable* ini merupakan salah satu penyebab dari mahalnya harga bahan baku berupa asam laktat. Porsi terbesar dari tingginya ongkos produksi asam laktat ini terletak pada biaya pemurniannya yang relatif mahal.

Proses pemurnian asam laktat melalui metode penukar ion merupakan salah satu metode adsorpsi. Metode ini banyak diaplikasikan karena kesederhanaan proses dan keekonomisannya yang cukup tinggi dibandingkan metode pemurnian lainnya. Untuk itu menjadi penting untuk mengidentifikasi kelakuan proses adsorpsi asam laktat pada resin penukar ion, dan mengkaji faktor-faktor yang dapat dioptimalkan untuk menunjang proses pemisahan asam laktat dari larutannya yang terkontaminasi oleh pengotor.

2. Teori Dasar

Asam laktat dikenal juga dengan sebutan asam susu, merupakan senyawa kimia yang banyak digunakan dalam berbagai proses biokimia. Asam laktat bisa dikonversi menjadi berbagai macam produk yang berharga seperti *polylactic acid*, *acetaldehyde*, *propylen glicol*, dan bahan-bahan kimia khusus lainnya dengan melangsungkan reaksi kimia yang sederhana. Asam ini terkandung dalam susu asam (sebagai komponen utama), darah, dan jaringan otot. Pemanfaatan asam laktat banyak terdapat di dalam produk makanan dan minuman, bidang farmasi, dan industri kimia lainnya.

Asam laktat (*2-hydroxypropanoic acid*, *α-hydroxypropanoic acid*), $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, berat molekul 90,08 g/mol merupakan asam hidroksi paling sederhana yang mengandung tiga buah atom karbon yang salah satu atom karbonnya asimetrik. Satu atom karbon ujung adalah bagian dari asam atau gugus karboksilat;

atom karbon ujung lainnya adalah bagian gugus metil atau hidrokarbon; dan atom karbon pusatnya memiliki gugus alkohol. Dalam larutan, senyawa ini dapat kehilangan proton dari gugus karboksilatnya menghasilkan ion laktat $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$.

Secara umum asam laktat dibuat dengan fermentasi dan sintesis kimia. Fermentasi meliputi:

1. Fermentasi dan netralisasi membentuk kalsium laktat
2. Hidrolisis oleh asam sulfat
3. Esterifikasi membentuk metil laktat
4. Hidrolisis dengan air membentuk asam laktat

sedangkan proses sintesis kimia meliputi:

1. Penambahan hidrogen sianida pada asam etanoat membentuk laktonitril
2. Hidrolisis dengan penambahan asam sulfat
3. Esterifikasi membentuk metil laktat
4. Hidrolisis dengan air membentuk asam laktat

Pemurnian asam laktat dapat dilakukan dengan proses-proses sebagai berikut:

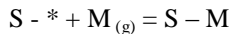
1. Adsorpsi (kimia dan fisik)
2. Ekstraksi
3. Pemisahan dengan penguapan (distilasi)
4. Pemisahan dengan menggunakan membrane

Pertukaran ion adalah sebuah proses fisika-kimia. Pada proses tersebut senyawa yang tidak larut, dalam hal ini resin, menerima ion positif atau negatif tertentu dari larutan dan melepaskan ion lain ke dalam larutan tersebut dalam jumlah ekuivalen yang setara secara kimiawi (*chemically equivalent*). Jika ion yang dipertukarkan itu adalah kation, maka resin tersebut dinamakan resin penukar kation, dan jika ion yang dipertukarkan itu adalah anion, maka dinamakan resin penukar anion.

Material penukar ion adalah padatan terlarut yang diperlakukan secara kimia sehingga bersifat ionik, baik bermuatan negatif maupun positif. Material ini dapat dipertukarkan secara stokiometrik dengan material bermuatan sama di sekeliling lingkungan cairan. Resin yang digunakan bisa berupa resin asam kuat, resin asam lemah, resin basa kuat dan resin basa lemah.

Ketika butiran resin yang mengandung ion bergerak diletakkan dalam air yang mengandung ion dengan tanda muatan yang sama, keadaan kesetimbangan akan tercapai ketika potensial kimia masing-masing ion tersebut sama, baik di dalam maupun di luar resin.

Isoterm Langmuir yang dikembangkan oleh Irving Langmuir pada tahun 1916 merupakan salah satu persamaan yang paling sederhana yang masih memandang tekanan bergantung pada tingkat adsorpsi permukaan. Isoterm Langmuir merupakan proses kesetimbangan. Dalam kasus ini, kesetimbangan adalah antara molekul fasa gas (M), dengan sisi permukaan, dan zat yang teradsorpsi pada permukaan. Proses adsorpsi dapat diwakili oleh persamaan kimia berikut:



Sedangkan untuk mendefinisikan konstanta kesetimbangan dalam lingkup konsentrasi reaktan dan konsentrasi produk dapat dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$K = \frac{[S - M]}{[S - *][M]} \quad (1)$$

Sehingga dimungkinkan untuk mendefinisikan konstanta kesetimbangan lain, b sebagai berikut:

$$b = \frac{\theta}{(1 - \theta)P} \quad (2)$$

Penyusunan ulang persamaan tersebut memberikan hasil berikut:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3)$$

Persamaan inilah yang seringkali disebut dengan isoterm Langmuir. Dalam semua reaksi kimia, konstanta b bergantung pada temperatur, dan berhubungan dengan energi bebas Gibbs serta perubahan entalpi proses.

Analog dengan pernyataan yang menyatakan keseimbangan antara molekul fasa gas (M), dengan sisi permukaan, dan zat yang teradsorpsi pada permukaan, dapat diturunkan persamaan yang menyatakan keseimbangan antara molekul larutan dengan sisi permukaan dan zat yang teradsorpsi pada permukaan sebagai berikut:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC}{1 + bC} \quad (4)$$

, atau dapat disusun ulang menjadi

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (5)$$

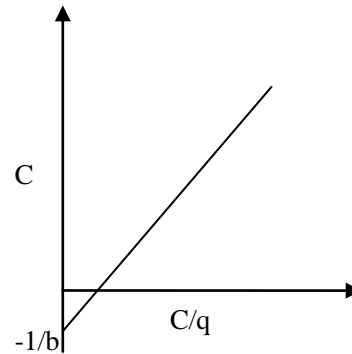
Konsentrasi larutan dalam fasa padat dihitung melalui persamaan berikut:

$$q = \frac{(C_0 - C)S}{W} \quad (6)$$

Melalui proses linearisasi didapat:

$$C = q_m \frac{C}{q} - \frac{1}{b} \quad (7)$$

dengan q_m adalah kapasitas jenuh resin (g/L) dan b sebagai konstanta kesetimbangan.



Gambar 1 Aluran Konsentrasi Larutan terhadap Rasio Konsentrasi Larutan terhadap Konsentrasi Padatan dalam Fasa Padat

Selain isoterm Langmuir, model isoterm lain yang sering digunakan adalah isoterm Freundlich. Isoterm ini berdasarkan asumsi bahwa adsorben mempunyai permukaan yang heterogen dan tiap molekul mempunyai potensi penyerapan yang berbeda-beda.

Persamaan adsorpsi isoterm Freundlich diekspresikan oleh persamaan berikut ini:

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad (8)$$

Melalui proses linearisasi didapat:

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln k \quad (9)$$

dimana

q_e = kapasitas adsorben (mg adsorbat/mg adsorben) pada kesetimbangan

C_e = konsentrasi padatan sisa pada kesetimbangan (mg/L)

k = tetapan Freundlich yang menyatakan indikator kapasitas adsorpsi

n = tetapan Freundlich yang menyatakan afinitas adsorpsi

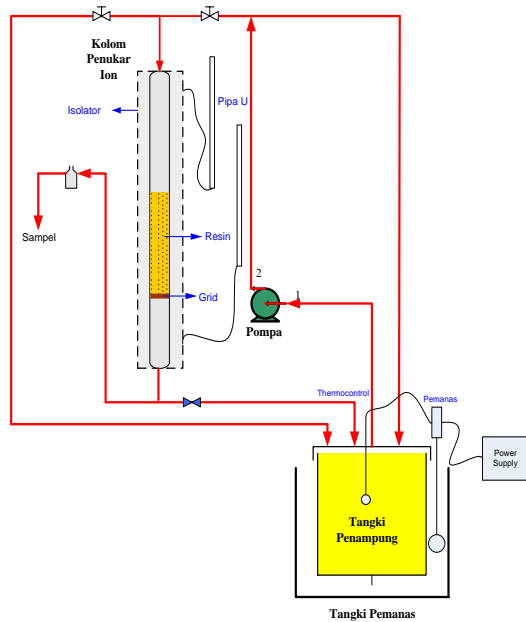
Nilai n dan k pada sistem adsorpsi ini bergantung pada karakteristik adsorben dan adsorbat, serta kondisi operasi proses adsorpsi (Benfield dkk., 1982).

3. Metodologi

Bahan yang diperlukan dalam penelitian ini antara lain: asam laktat teknis (60% b/b), serbuk glukosa teknis, resin penukar ion basa kuat (Diaion SA-10A), aquades, NaOH, phenoltalein, larutan Somogy I dan Somogy II dan larutan Nelson..

Peralatan utama yang digunakan selama berlangsungnya proses hingga pengambilan sampel yang digunakan adalah: kolom penukar ion (*ion exchanger*), beserta pompa dan perpipaannya, batang pengaduk, gelas ukur, botol sampel dan *stopwatch*.

Peralatan pendukung (preparasi dan analisis sampel) yang digunakan adalah: neraca digital, pipet ukur, gelas kimia, tabung reaksi, kompor listrik, timer (*stopwatch*). Selama analisis sampel, digunakan peralatan berikut: satu set peralatan titrasi, yang terdiri dari: buret, corong gelas, pipet tetes, labu erlenmeyer, labu gelas, Genesis 10 UV-Visible Spectrophotometer, yang diset pada panjang gelombang 520 A (panjang gelombang untuk identifikasi glukosa).



Gambar 2. Skema peralatan utama

Pada penelitian ini dilakukan serangkaian percobaan yang terdiri dari percobaan pendahuluan berupa kalibrasi spektrofotometer dan percobaan utama berupa adsorpsi asam laktat pada resin penukar ion.

Larutan glukosa dengan berbagai konsentrasi diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer yang sebelumnya telah diatur ke besaran nol untuk pengukuran larutan blanko (larutan glukosa 0% b/b). Kurva kalibrasi spektrofotometer dibuat dengan mengalurkan absorbansi yang diperoleh melalui spektrofotometer terhadap konsentrasi glukosa dalam larutan. Aluran ini kemudian diregresi secara linear untuk mendapatkan persamaan kalibrasi spektrofotometer untuk glukosa.

Pada percobaan utama yang meliputi penentuan parameter isoterm adsorpsi asam laktat, studi pengaruh konsentrasi awal asam laktat, konsentrasi glukosa, laju alir, temperatur operasi dan uji selektivitas resin terhadap glukosa, resin dimasukkan ke dalam kolom setinggi 20-25 cm. Larutan simulasi (larutan asam laktat pada konsentrasi 0,05-0,5% b/b yang

masih bercampur dengan pengotor berupa glukosa), dipanaskan dengan temperatur tertentu lalu dialirkan menuju kolom secara gravitasi dengan laju alir yang konstan dalam rentang waktu 1-24 jam (asumsi resin sudah mengalami kejenuhan). Sampel yang dikumpulkan pada aliran keluaran dianalisis konsentrasi asam laktatnya dengan metode titrasi asam basa. Sementara itu, analisis konsentrasi glukosa dilakukan melalui metode spektrofotometer.

Pada percobaan utama yang meliputi penentuan konsentrasi asam laktat untuk keperluan kurva *breakthrough*, resin dimasukkan ke dalam kolom setinggi 20-25 cm. Larutan asam laktat pada konsentrasi 0,1% b/b yang masih bercampur dengan pengotor berupa glukosa (asumsi: yang tidak terkonversi dalam proses fermentasi) dialirkan menuju kolom secara gravitasi dengan laju alir yang konstan dan umpan yang masuk ke dalam kolom hanya sekali melewati resin. Sampel yang dikumpulkan pada aliran keluaran dianalisis dengan metode titrasi asam basa.

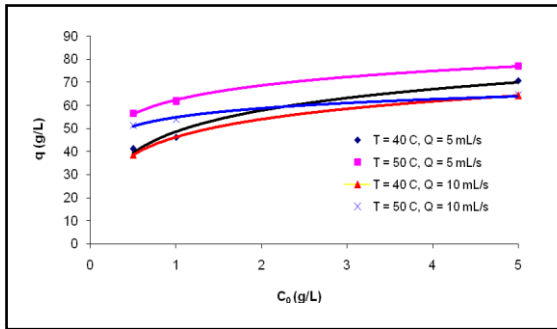
Konsentrasi asam laktat yang digunakan berada dalam kisaran 0,05-0,5 %b/b, mengacu pada produk asam laktat yang dihasilkan melalui proses fermentasi glukosa. Sedangkan konsentrasi glukosa yang digunakan 0,1-0,6 %b/b sebagai simulasi adanya glukosa yang belum terkonversi dalam proses fermentasi tersebut. Kondisi operasi divariasikan meliputi temperatur (40 dan 50°C) dan laju alir (5 dan 10 mL/s).

4. Hasil dan Pembahasan

Hubungan antara konsentrasi asam laktat awal (C_0) dengan konsentrasi asam laktat kesetimbangan dalam fasa padat (q) selama percobaan ini direkapitulasikan pada tabel 1 dan alurannya dideskripsikan pada gambar 3.

Tabel 1. Hubungan konsentrasi asam laktat awal (C_0) dengan konsentrasi asam laktat kesetimbangan dalam fasa padat (q)

C_0 (g/L)	q (g/L resin)			
	$Q = 5$ mL/s		$Q = 10$ mL/s	
	$T = 40^\circ\text{C}$	$T = 50^\circ\text{C}$	$T = 40^\circ\text{C}$	$T = 50^\circ\text{C}$
0,5	41,10	56,51	38,53	51,38
1	46,24	61,65	33,39	53,94
5	70,64	77,06	64,22	64,22



Gambar 3. Hubungan konsentrasi asam laktat awal dengan konsentrasi asam laktat kesetimbangan dalam fasa padat pada berbagai kondisi operasi

Isoterm Adsorpsi Asam Laktat

Isoterm adsorpsi merupakan hubungan matematik yang menunjukkan jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada suatu padatan adsorben (q) dengan jumlah adsorbat yang berada dalam suatu larutan (C) pada kondisi kesetimbangan dan temperatur tetap. Ada dua jenis hubungan matematik yang umumnya digunakan untuk menjelaskan isoterm adsorpsi, yaitu isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich. Untuk itu kedua isoterm tersebut dibandingkan sehingga bisa dilihat persamaan isoterm mana yang lebih sesuai dengan percobaan ini. Hasil percobaan pada tabel 2 dan 3 untuk mendapatkan nilai-nilai parameter isoterm Freundlich dan Langmuir.

Tabel 2. Nilai parameter isoterm Freundlich

T (°C)	Q = 5 mL/s		Q = 10 mL/s	
	1/n	k	1/n	k
40	0,170	52,5	0,160	46,4
50	0,095	67,1	0,062	58,0

Tabel 3. Nilai parameter isoterm Langmuir

T (°C)	Q = 5 mL/s		Q = 10 mL/s	
	qm (g/L)	b	qm (g/L)	b
40	74,53	3,46	67,27	3,76
50	78,53	11,90	65,01	16,78

Tabel 4. Rekapitulasi nilai R² persamaan isoterm

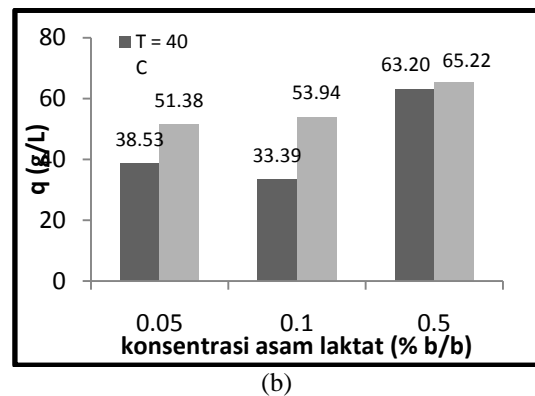
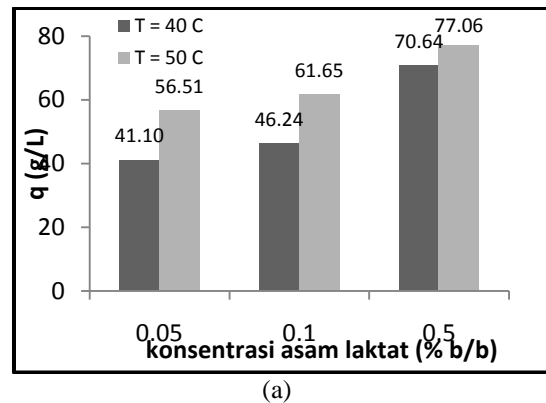
Isoterm	Q = 5 mL/s		Q = 10 mL/s	
	T = 40 °C	T = 50 °C	T = 40 °C	T = 50 °C
Freundlich	0,937	0,995	0,734	0,971
Langmuir	0,995	1,000	0,996	0,999

Jika dilihat dan dibandingkan antara kedua hasil persamaan isoterm Freundlich dan Langmuir (tabel 4), berdasarkan parameter nilai

R² dari kurva linearisasi masing-masing persamaan, ternyata isoterm Langmuir lebih mendekati linear (R² ~ 1). Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi asam laktat ini lebih cenderung mengikuti persamaan isoterm Langmuir, yang merupakan karakteristik adsorpsi kimia yaitu proses adsorpsi hanya terjadi pada lapisan tunggal (*monolayer*). Pada lapisan tunggal inilah gugus fungsi resin tersebar merata yang kemudian dipertukarkan dengan ion laktat dan membentuk suatu lapisan tunggal.

Pengaruh Temperatur

Hubungan temperatur operasi (T) dengan konsentrasi asam laktat kesetimbangan dalam fasa padat (q) pada percobaan ini dapat dideskripsikan seperti gambar 4.



Gambar 4. Hubungan temperatur operasi dengan konsentrasi asam laktat yang teradsorpsi pada resin; (a) pada laju alir 5 mL/s, (b) pada laju alir 10 mL/s

Dari gambar 4 dapat diamati bahwa pada kondisi laju alir dan konsentrasi asam laktat awal yang sama, semakin tinggi temperatur operasi, jumlah asam laktat yang dapat teradsorpsi pada resin akan meningkat. Fenomena ini sesuai dengan percobaan yang dilakukan oleh Arivoli et al. dengan mengamati parameter termodinamika, yaitu nilai ΔH^o untuk reaksi pertukaran ion (lihat tabel 6).

Nilai ΔH° diperoleh dari persamaan termodinamika berikut (Arivoli, 2007) dengan mengalurkan nilai $\log K$ terhadap $1/T$

$$\log K = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (10)$$

Tabel 5. Nilai parameter termodinamika hasil percobaan

Q (mL/s)	C ₀ (g/L)	Temperatur (°C)	K	ΔH° (kJ/mol)
5	0,5	40	228,33	26,77
		50	313,96	
	1	40	60,44	87,55
		50	171,25	
	5	40	15,32	11,52
		50	17,56	
10	0,5	40	285,42	39,51
		50	456,67	
	1	40	74,21	40,32
		50	119,88	
	5	40	12,69	7,83
		50	13,92	

Tabel 6. Data parameter termodinamika percobaan Arivoli

[Cr ion] (mg/L)	Temperatur (°C)	K	ΔH° (kJ/mol)
5	30	1,90	28,49
	40	2,51	
	50	3,89	
	60	5,16	
10	30	1,97	13,25
	40	2,27	
	50	2,77	
	60	3,13	
15	30	1,10	8,49
	40	1,21	
	50	1,34	
	60	1,49	

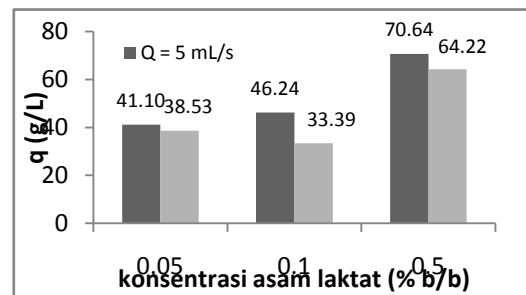
(Arivoli et al., 2007)

Dari tabel 5 dan 6, dapat diamati bahwa nilai $\Delta H^\circ > 0$ menunjukkan bahwa reaksi pertukaran ion yang terjadi adalah reaksi endotermik. Menurut azas *Le Chatelier* yang menyatakan bahwa untuk reaksi reversible endotermik apabila temperatur operasi dinaikkan, maka reaksi akan bergeser ke arah produk (dalam hal ini adsorpsi). Dengan kata

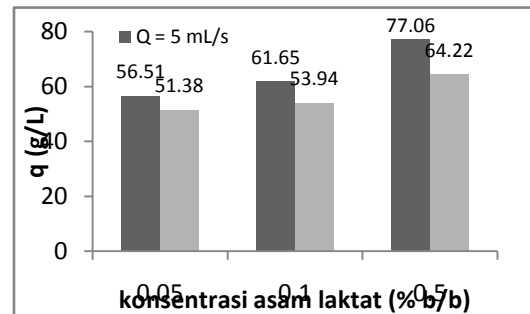
lain, dengan peningkatan temperatur operasi, maka semakin banyak jumlah asam laktat yang teradsorpsi pada resin.

Pengaruh Laju Alir

Laju alir larutan yang disirkulasikan pada kolom adsorpsi sangat mempengaruhi jumlah asam laktat yang dapat diserap oleh resin. Pada hasil percobaan terlihat bahwa jumlah asam laktat lebih banyak yang dapat diadsorpsi oleh resin pada saat laju alir operasi kecil. Hal ini berkaitan dengan waktu kontak yang dibutuhkan oleh larutan dengan resin agar terjadi pertukaran ion. Untuk laju alir yang kecil mengakibatkan waktu kontak yang lebih lama sehingga pertukaran ion lebih sering terjadi dibandingkan dengan laju alir yang lebih besar. Hal ini seperti yang dideskripsikan pada gambar 5 berikut



(a)

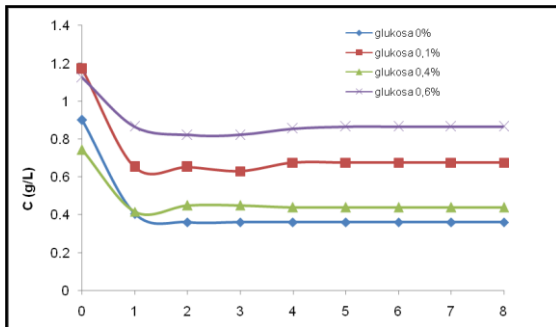


(b)

Gambar 5. Hubungan laju alir dengan konsentrasi asam laktat pada fasa padat; (a) pada T = 40°C, (b) pada T = 50°C

Pengaruh Glukosa terhadap Selektivitas Resin

Pada percobaan ini selektivitas resin ditentukan berdasarkan kondisi terbaik dari hasil percobaan sebelumnya, yaitu saat temperatur 50°C dan laju alir 5 mL/s. Oleh karena itu uji selektivitas resin akan ditinjau pada kondisi tersebut.



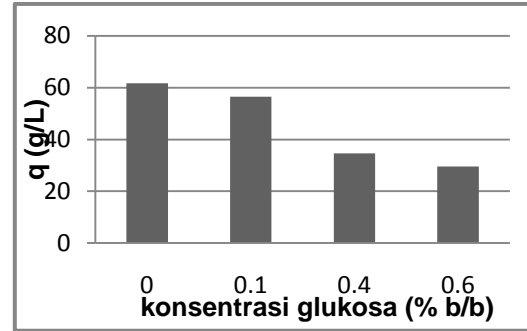
Gambar 6. Profil konsentrasi asam laktat dalam larutan pada berbagai komposisi glukosa selama proses adsorpsi asam laktat pada resin penukar anion basa kuat Diaion SA-10A

Dari pengamatan gambar 6 bisa diketahui bahwa setelah 1 jam konsentrasi asam laktat cenderung konstan. Hal ini mengindikasikan bahwa proses pertukaran ion laktat dengan ion resin tidak terjadi lagi. Gambaran tersebut juga menunjukkan bahwa adanya pengaruh glukosa terhadap adsorpsi asam laktat yang terjadi pada resin.

Dari tabel 7 dapat diamati bahwa semakin besar konsentrasi glukosa dalam larutan simulasi, semakin banyak pula glukosa yang terambil dari larutan (glukosa hilang). Sejalan dengan fenomena ini, asam laktat yang teradsorpsi pada resin penukar anion basa kuat pun menurun jumlahnya (gambar 7). Hal ini disebabkan karena terdapat daya tarik antar molekul glukosa dan molekul adsorben yang menghasilkan ikatan intermolekular yang lemah atau disebut sebagai ikatan *van der Waals* (McCabe, 1985) sehingga menutupi sebagian permukaan adsorben (resin) oleh glukosa.

Tabel 7. Persentase glukosa hilang dan asam laktat terserap pada resin Diaion SA-10A

C ₀ glukosa (g/L)	C glukosa (g/L)	Glukosa hilang (%)	C ₀ (g/L)	C (g/L)	As. Laktat terserap (%)
1,12	1,06	5,44	1,17	0,675	42,31
3,61	3,08	14,60	0,74	0,439	40,9
5,78	4,74	17,98	1,13	0,866	23



Gambar 7. Pengaruh konsentrasi glukosa pada proses adsorpsi asam laktat pada resin penukar anion basa kuat Diaion SA-10A

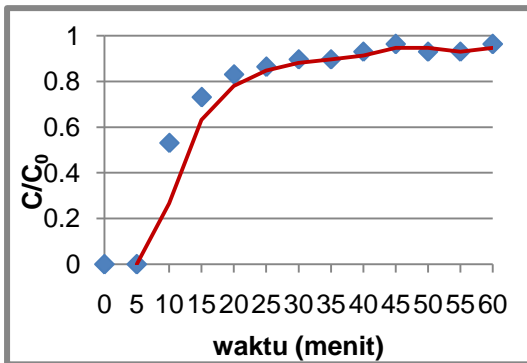
Dari gambar 7, pengaruh glukosa terhadap proses asam laktat signifikan pada rasio $\frac{\text{asam laktat}}{\text{glukosa}} < 1$, yaitu pada fraksi glukosa 0,4% dan 0,6%.

Hal ini menunjukkan bahwa resin Diaion SA-10A kurang selektif untuk mengadsorpsi asam laktat dari larutannya dengan fraksi pengotor (glukosa) yang cukup besar. Namun untuk fraksi pengotor (glukosa) yang rendah ($\frac{\text{asam laktat}}{\text{glukosa}} > 1$), resin Diaion SA-10A

mempunyai tingkat selektivitas yang tinggi untuk mengadsorpsi asam laktat dari larutannya yang terkontaminasi dengan glukosa. Pada aplikasinya, produk fermentor (mengacu pada bioreaktor membran fermentor) mempunyai rasio $\frac{\text{asam laktat}}{\text{glukosa}} > 1$. Maka dikatakan pada rasio ini, resin Diaion SA-10A cukup selektif untuk mengadsorpsi asam laktat dari larutannya yang terkontaminasi glukosa.

Kurva Breakthrough Adsorpsi Asam Laktat

Penentuan waktu siklus operasi adsorpsi asam laktat dilakukan untuk mendapatkan waktu optimal operasi yang menunjukkan operasi adsorpsi asam laktat dihentikan untuk dilakukan proses regenerasi resin, dan mengembalikan fraksi glukosa yang sudah terpisah dari asam laktat ke fermentor. Waktu siklus operasi dapat ditentukan dengan kurva *breakthrough* yang dideskripsikan pada gambar 8 berikut.



Gambar 8. Kurva *breakthrough* adsorpsi asam laktat

Dari gambar kurva *breakthrough* dapat diamati bahwa pada rentang waktu 0-5 menit, rasio C/C_0 bernilai 0 yang menunjukkan bahwa semua asam laktat pada waktu sampai 5 menit dapat teradsorpsi oleh resin. Jika proses adsorpsi asam laktat diteruskan, maka rasio C/C_0 bernilai > 0 hingga batas maksimumnya, yaitu 1. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat sejumlah asam laktat yang lolos atau dengan kata lain tidak teradsorpsi oleh resin. Untuk itulah ditentukan titik tembus (*break point*) untuk menentukan batas maksimum sejumlah asam laktat yang lolos agar jumlah asam laktat yang terbuang tidak terlalu besar. Sebagai titik tembus dipilih $C/C_0 = 0,1$ agar jumlah asam laktat tidak banyak yang terbuang dan dapat dikembalikan ke fermentor karena konsentrasi asam laktat yang kecil. Dari kurva *breakthrough* dengan nilai $C/C_0 = 0,1$ dapat ditentukan waktu siklus operasi adsorpsi asam laktat, yaitu 7 menit dengan kapasitas operasi resin 50% kapasitas jenuhnya.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan beberapa hal, antara lain:

1. Konsentrasi glukosa yang semakin besar mengakibatkan berkurangnya jumlah asam laktat yang dapat diadsorpsi oleh resin.
2. Peningkatan temperatur operasi mengakibatkan semakin besar jumlah asam laktat yang dapat diadsorpsi oleh resin.
3. Peningkatan laju lair operasi mengakibatkan berkurangnya jumlah asam laktat yang dapat diadsorpsi oleh resin.
4. Kondisi optimum proses pemurnian asam laktat dengan metode pertukaran ion berada pada temperatur 50 °C dan laju alir 5 mL/s dengan fraksi glukosa 0,1% b/b.
5. Kapasitas jenuh resin Diaion SA-10A pada kondisi optimum sebesar 0,87 eq/L.
6. Proses adsorpsi asam laktat ini cenderung mendekati model isoterm Langmuir.
7. Jenis reaksi pertukaran ion laktat dengan *counterion* pada resin adalah endoterm.

8. Ikatan glukosa yang terbentuk adalah ikatan *van der Waals*.
9. Resin Diaion SA-10A kurang selektif untuk memisahkan asam laktat dari larutannya dengan glukosa pada ratio $\frac{\text{asamlaktat}}{\text{glukosa}} < 1$.
10. Waktu siklus adsorpsi asam laktat selama 7 menit dengan kapasitas operasi 50% dari kapasitas total.

Ucapan Terima Kasih

Penulis berterima kasih kepada Asahi Glass Foundation atas dana penelitian yang diberikannya.

Daftar Simbol

- C_0 = konsentrasi asam laktat awal, g/L
 C = konsentrasi asam laktat kesetimbangan dalam larutan, g/L
 q = konsentrasi asam laktat kesetimbangan dalam resin, g/L
 W = volume resin, mL
 S = volume larutan, mL
 ΔH° = entalpi reaksi pertukaran ion, kJ/mol
 T = temperatur, °C
 K = rasio q terhadap C

Daftar Pustaka

- [1] Arivoli, S., Prasath P., Thenkuzhali M., (2007), "Adsorption Of Chromium Ion by Acid Activated Low Cost Carbon", *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, vol. 9, p.2323-2340.
- [2] Benninga, H., (1990), "A History of Lactic Acid Making", Kluwer Academic, Dordrecht.
- [3] Daata, R., and Tsai, S. P., (1997), *Lactic Acid Production and Potential Uses: A Technology and Economics Assessment*, in: Saha BC, Woodward B, Eds.: Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, DC: ACS, pp 224-236.
- [4] Hikmati, I. dan Sipayung, F., (2006), "Pemurnian Asam Laktat Melalui Metode Penukar Ion", *Penelitian*, Institut Teknologi Bandung, Bandung, Indonesia.
- [5] Kirk-Othmer, (1995), "Encyclopedia of Chemical Technology", 4th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [6] Kulkarni, R.K., Moore, A.F., Hegyell and Leonard, F., (1971), *Biodegradable poly(lactic acid) polymers.*, *J.Biomed.Mater.Res.*, 5, 169-181.
- [7] McCabe, W.L., J.C. Smith, Harriot, (1985), "Unit Operations of Chemical Engineering", 5th edition, Mc. Graw Hill Pubs., New York.

PEMURNIAN MINYAK NILAM HASIL PENYULINGAN INDUSTRI RAKYAT

Nahar

Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Lhokseumawe
Jl. B.Aceh – Medan, km. 280 Buketrata – Lhokseumawe 24301
Email : nahar@pnl.ac.id

Abstrak

Industri pengolahan minyak atsiri di Indonesia sangat cerah prospeknya di masa yang akan datang, karena dari sekitar 70 jenis minyak atsiri yang sudah dihasilkan di dunia, Indonesia mampu membuat sekitar 40 jenis diantaranya. Dari sejumlah besar jenis minyak atsiri yang telah berhasil disuling di Indonesia, maka Nilam adalah salah satu diantaranya. Survei pada bulan Mei tahun 2009 ke salah satu daerah pengolahan minyak nilam di daerah Aceh, tepatnya di Kabupaten Aceh Utara, diperoleh keterangan dari petani pembuat minyak nilam, bahwa produksi mereka hanya dihargai Rp. 250.000 – 300.000/Kg oleh petani pengumpul. Hal ini tidak menutupi ongkos produksi yang juga mencapai harga tersebut. Permasalahan harga yang rendah tersebut diakibatkan oleh mutu produk yang dihasilkan yang tidak memenuhi Standar Nasional Indonesia (SNI 06-2385-2006). Untuk meningkatkan kualitas minyak dan nilai jualnya, bisa dilakukan dengan teknologi pemurnian dengan menggunakan alat penyuling minyak nilam yang memenuhi standar kualitas. Dari penelitian pendahuluan menunjukkan bahwa proses pemurnian dengan menggunakan alat penyuling minyak nilam yang memenuhi standar kualitas akan meningkatkan kualitas minyak tersebut, terutama dalam hal warna, sifat fisikokimia dan kadar komponen utamanya. Proses pemurnian yang akan dibahas adalah untuk pemurnian minyak nilam hasil produksi industri rakyat. Dari proses pemurnian bisa dihasilkan minyak yang lebih cerah dan karakteriknya memenuhi persyaratan mutu Standar Nasional Indonesia (SNI 06-2385-2006).

Kata Kunci : minyak nilam, patchouli alcohol, distilasi

Abstract

Essential oil processing industry in Indonesia is very bright prospects in the future, because of the approximately 70 types of essential oils that have been produced in the world, Indonesia is able to make approximately 40 species. From a large number of types of essential oils that have been successfully refined in Indonesia, the Nilam is one of them. Survey in May 2009 to one of the patchouli oil processing areas in the Aceh region, precisely in the North Aceh district, the farmers obtained information from patchouli oil manufacturers, that their production only appreciated Rp. 250,000 - 300.000/Kg by farmers collectors. This does not cover the production costs are also reaching that price. Problems such a low price due to the quality of the products that do not meet the Indonesian National Standard (SNI 06-2385-2006). To improve the oil quality and resale value, can be done with the purification technology with use of equipment that meets quality standards. From the preliminary investigation indicates that the purification process by using that equipment can improve the oil quality, especially in terms of color, nature and levels fisikokimia main components. Purification process will be discussed is for patchouli oil refining home industry products. Of the purification process can produce a brighter oil and the characterisation fulfill the quality requirements of the Indonesian National Standard (SNI 06-2385-2006)

Keyword : Patchouly oil, patchouli alcohol, distillation

Pendahuluan

Komoditi pertanian di Indonesia sangat beragam, salah satu diantaranya adalah minyak atsiri. Dari sejumlah besar jenis minyak atsiri

yang telah berhasil disuling di Indonesia, maka Nilam adalah salah satu diantaranya. Nilam yang sering juga disebut *Pogostemon Patchouli* Pellet atau dilem wangi (Jawa), merupakan tanaman

yang belum begitu dikenal secara meluas oleh masyarakat. Nilam di tanam oleh masyarakat untuk diambil minyaknya. Minyak ini banyak digunakan dalam industri parfum, sabun, deterjen dan kosmetika. Sebagian besar produksi yang dihasilkan oleh Indonesia di ekspor ke luar negeri, terutama ke Amerika Serikat, Jepang dan negara-negara Eropa (BPS, 1995).

Minyak Nilam diketahui terdiri atas senyawa hidrokarbon dan hidrokarbon yang teroksidasi. Unsur penting dari hidrokarbon yang teroksidasi adalah *patchouli alcohol*, *nortetrapatchoulol* dan *norpatchoulenol* (Teissire, 2002). Beberapa pengamatan yang dilakukan oleh peneliti terhadap rendemen minyak nilam yang dihasilkan petani, diperoleh hasil yang kurang memuaskan karena kandungan *patchouli alcohol* masih dibawah 30%, sedangkan kebutuhan pasar kandungan *patchouli alcohol* minimal 30% (PT. Djasula Wangi, salah satu eksportir terbesar minyak atsiri di Jakarta).

Tuntutan pasar saat ini tentang kualitas cenderung meningkat, dan industri minyak nilam di Indonesia harus mampu mengikuti keinginan pasar tersebut. Jadi penyulingan yang dilakukan tidak hanya terbatas untuk menghasilkan minyak nilam semata, tetapi juga membuat minyak seperti yang diinginkan oleh pasar.

Nanggroe Aceh Darussalam adalah salah satu sentra produksi minyak nilam di Indonesia, permasalahan yang sering dihadapi oleh petani minyak nilam adalah rendahnya daya jual karena produksi yang tidak memenuhi standar kualitas. Oleh sebab itu meningkatkan mutu minyak nilam akan sangat membantu memecahkan masalah diatas dengan cara melakukan penelitian seleksi material untuk menghasilkan alat penyuling minyak nilam yang memenuhi standar kualitas dan menghasilkan minyak nilam sesuai dengan Standar Nasional Indonesia (SNI 06-2385-2006).

Teori Dasar

a. Minyak Nilam

Tanaman nilam (*patchouly*) pertama kali diperkenalkan pada tahun 1845 oleh *Pelletier-Sautelet* dan di beri nama *Pogostemon patchouli*. Kata *patchouly* diambil dari bahasa Hindustan "pacholi", yaitu sejenis tanaman yang banyak dipakai di India sebagai bahan pewangi kain dan selendang karena baunya yang wangi dan khas.

Minyak nilam bersifat sangat kental (*viscous*), memiliki warna kekuning-kuningan, orange hingga coklat tua. Aroma yang dimiliki sangat khas dan unik seperti aroma rempah-rempah (*herbal*), tajam dan sejuk (*balsam*). Wanginya akan meningkat seiring dengan

peningkatan usia minyak. Peningkatan ini disebabkan oleh salah satu komponen penyusun minyak nilam, yaitu golongan hidrokarbon yang teroksidasi. Hidrokarbon yang teroksidasi akan membentuk suatu proses yang disebut proses oksidasi yang mengubah terpen menjadi terpen – O. (Saifuddin, 1993 ; A. Akhila dan R. Tewari, 1994).

b. Manfaat Minyak Nilam

Minyak nilam merupakan salah satu jenis minyak atsiri yang fungsinya dalam industri sabun, kosmetika, dan industri parfum tidak dapat digantikan oleh zat sintetik karena sangat berperan dalam menentukan kekuatan, sifat dan ketahanan wangi. Hal ini disebabkan oleh sifatnya yang dapat mengikat bau wangi bahan pewangi lain dan sekaligus membentuk bau yang harmonis dalam suatu campuran. Minyak nilam sendiri sebenarnya telah dapat disebut sebagai parfum (Benyamin, B, 1995; Kirk-othmer, 1996; Lawrence M.B, 1994).

c. Penyulingan

Secara umum minyak atsiri yang berasal dari tumbuh-tumbuhan dapat diperoleh melalui empat cara, yaitu : pengempaan (*expression*) , ekstraksi menggunakan pelarut penguap (*solvent extraction*), penyulingan (*distillation*) dan absorpsi oleh lemak padat (*macerasi*). Dari keempat cara tersebut diatas, teknologi yang sesuai diterapkan untuk memperoleh minyak nilam adalah dengan cara penyulingan (Kirk-othmer, 1997).

Secara garis besar, destilasi minyak atsiri adalah proses penguapan minyak yang terdapat dalam bagian tanaman bersama dengan uap air dan kemudian diembunkan kembali. Minyak dengan destilat akan terpisah di dalam labu florentine akibat perbedaan berat jenis. Proses destilasi dilakukan terhadap minyak atsiri yang tidak larut di dalam air. Pada awal penyulingan, hasil sulungan sebagian besar terdiri dari komponen minyak yang bertitik didih rendah dan kemudian disusul dengan komponen minyak yang bertitik didih lebih tinggi.

Metodologi

Pada penelitian ini akan dilaksanakan pendekatan eksperimental di laboratorium Rekayasa Proses Teknik Kimia yang terdapat di Politeknik Negeri Lhokseumawe, yang meliputi :

Memperbaiki sistim penyulingan minyak nilam

Perbaikan yang dilakukan adalah dengan cara mengganti material penyulingan dari drum bekas dengan stainless steel, pengantian ini dimaksudkan untuk mencegah terjadinya oksidasi akibat adanya pemanasan, sehingga produk yang dihasilkan menjadi terjamin kualitasnya.

Ketel Uap

Spesifikasi Peralatan

Fungsi : untuk memproduksi steam
Kapasitas : 10 kg/cm²
Jenis : silinder tegak

Ukuran

Tinggi Silinder : 137 cm
Diameter : 85 cm

Kondisi Operasi

Tekanan : 10 bar
Suhu : 180 °C
Bahan Kontruksi : Stainless Stell
Jumlah : 1 buah

Menurut Ir. Sudaryani dan Ir. Endang Sugiharti, Budidaya dan Penyulingan Nilam, hal 37, 1999, mengatakan bahwa ketel penyulingan yang berkapasitas 40 kg bahan dapat menghasilkan minyak nilam sebanyak 3.00 – 3.50 kg. Disini diasumsikan bahwa dengan kapasitas 6 kg akan menghasilkan minyak 0.5% dari kapasitas bahan.

Maka minyak nilam yang dihasilkan adalah : 6 kg
Bahan x 0.5% = 0.03 kg

Data Ketel Uap

Total steam = 6 kg/cm²
Diameter pipa = 5.08 cm
Luas pipa (A) = $\pi \cdot R^2$
= 20.26 cm²
Panas Laten (λ_s) = 538,9 kcal/kg
(1023,7 kJ/jam)

Ketel Suling

Spesifikasi Peralatan

Fungsi : Untuk menyuling minyak nilam
Kapasitas : 6 kg
Jenis : Silinder tegak dengan tutup atas dan tutup bawah berbentuk flat

Ukuran :

- Bagian ketel Suling : 80 cm
- Diameter Ketel : 40 cm
- Tebal : 2 mm
- Bagian Saringan : 68 cm
- Tinggi Saringan : 68 cm
- Diameter saringan : 37 cm

Kondisi operasi :

Tekanan : 1 atm

Suhu : 100°C
Bahan Kontruksi : Stainless Steel
Jumlah : 1 buah

Alat Pendingin

Spesifikasi peralatan

Fungsi : mengubah fase uap menjadi fase cair
Jenis : berbentuk silinder yang didalamnya di lengkapi dengan pipa-pipa berpilin.

Ukuran :

- Ukuran silinder
Tinggi : 90 cm ;
Diameter : 58 cm
- Ukuran coil
Panjang coil : 30m
Diameter : 1,27 cm

Kondisi Operasi

- Suhu minyak yang masuk (T1) = 100°C
- Suhu minyak yang keluar (T2) = 35°C
- Suhu air yang masuk (t1) = 28°C
- Suhu air yang keluar (t2) = 60°C

Bahan kontruksi : Stainless steel

Jumlah : 1 buah

Keterangan lengkap spesifikasi alat ditampilkan pada table 1,2 dan 3 dibawah ini:

Tabel 1. Penentuan kondisi Ketel

No.	Ketel Uap	Keterangan
1.	Uap	20.26 Kg/jam
2.	Faktor evaporasi	0.0022
3.	Kebuthan Air	9209 liter
4.	Bahan bakar	0.032 Gal/m ²

Tabel 2. Penentuan kondisi Suling

No	Ketel Suling	Ket.
1.	Volume ketel	100 liter
2.	Tinggi jaringan	70 liter
3.	Ketebalan silinder	0.137 in
4.	Diameter luar silinder	40.4 cm
5.	Jarak saringan ke dasar ketel suling	9 cm
6.	Jarak saringan ke dinding ketel	1.5 cm

Tabel 3. Penentuan Kondisi Pendingin

No	Alat Pendingin	Ket
1.	Volume	240 liter
2.	ΔT minyak	67.5 ° C
3.	Air pendingin	214 kg
4.	Panas ditransfer	277493.8 kJ/jam
5.	ΔT LMTD	23.15°C

Metode analisa yang dilakukan dalam penelitian adalah dengan menguji sifat-sifat fisik dari minyak nilam yang meliputi penentuan bobot jenis, indeks bias, tes kelarutan dalam etanol 90 %, bilangan asam dan bilangan ester.

Hasil dan Pembahasan

Ketel suling pada penyulingan ini berbentuk silinder dengan tinggi 80 cm dan

diameter 40 cm. Alat ini berfungsi untuk penyulingan minyak nilam dan berbagai tanaman aromatik lainnya, seperti : jahe, pala dan lain sebagainya. Bahan konstruksinya dari stainless steel yang tersusun dari berbagai jenis logam campuran diantaranya Cromium, Nikel dan Silikon.

Pada penelitian ini dilakukan tiga perbandingan sumber minyak nilam yang ditampilkan dalam tabel 4, 5, dan 6 dibawah ini:

Tabel 4. Minyak nilam Aceh Utara

Pengujian	Standar SNI	Pengamatan
Warna	Kuning muda sampai Coklat tua	Kuning muda kemerah-merahan
Bobot jenis 25°C/25°C	0,943 - 0,983	0,9584
Indeks bias 20°C	1,506 - 1,516	1,5088
Kelarutan dalam etanol 90 % pada suhu 25 ± 30°C	Jernih pada vol. 10 ml	Jernih pada vol. 10 ml (terpisah)
Bilangan asam	Maks. 5,0	5,61
Bilangan ester	Maks. 10,0	14,02

Tabel 5. Minyak nilam Aceh Selatan

Pengujian	Standar SNI	Pengamatan
Warna	Kuning muda sampai Coklat tua	Coklat tua kemerah-merahan
Bobot jenis 25°C/25°C	0,943 - 0,983	0,9744
Indeks bias 20°C	1,506 - 1,516	1,513
Kelarutan dalam etanol 90 % pada suhu 25 ± 30°C	Jernih pada vol. 10 ml	Jernih pada vol. 10 ml
Bilangan asam	Maks. 5,0	4,62
Bilangan ester	Maks. 10,0	8,415

Tabel 6. Minyak nilam hasil penyulingan di Laboratorium Kimia Pilot Plant

Pengujian	Standar SNI	Pengamatan
Warna	Kuning muda sampai Coklat tua	Coklat tua kemerah-merahan
Bobot jenis 25°C/25°C	0,943 - 0,983	0,927
Indeks bias 20°C	1,506 - 1,516	1,5044
Kelarutan dalam etanol 90 % pada suhu 25 ± 30°C	Jernih pada vol. 10 ml	Jernih pada vol. 10 ml (terpisah)
Bilangan asam	Maks. 5,0	3,51
Bilangan ester	Maks. 10,0	9,12

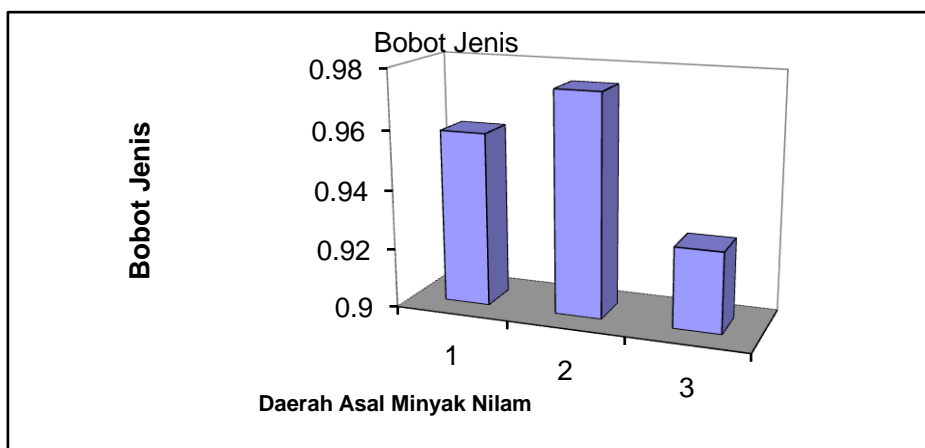
PEMBAHASAN

Pada penelitian ini penulis melakukan analisa kualitas minyak nilam sesuai standar SNI dengan sampel yang diambil dari tiga sumber yaitu hasil penyulingan di Laboratorium Kimia (Pilot Plant), penyulingan rakyat (yang dibeli di pasaran) dari Aceh Utara (Nisam) dan Aceh Selatan (Tapaktuan).

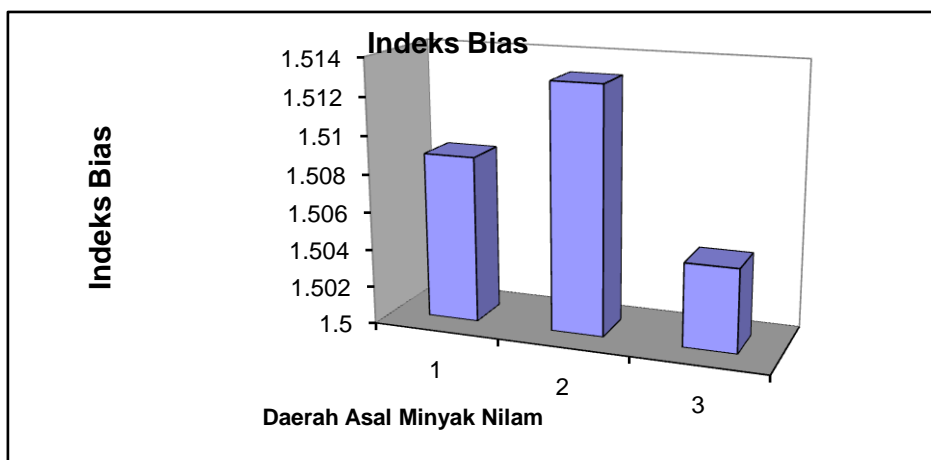
Dari hasil analisa untuk ke tiga sampel pada analisa warna sudah memenuhi standar, akan tetapi warna minyak nilam akan nampak lebih bagus lagi apabila di lakukan penyimpanan yang lebih lama waktunya dan di simpan dengan cara yang terbaik (Gambar 1).

Untuk analisa bobot jenis pada ketiga sampel, bobot jenis yang paling berat adalah minyak dari Aceh Selatan. Jadi semakin berat bobot jenisnya maka kerapatannya semakin besar. Juga semakin rendah suhunya maka bobot jenisnya semakin kecil (Gambar 2).

Untuk analisa indeks bias pada ketiga sampel sudah memenuhi standar. akan tetapi yang paling rendah nilai indeks biasnya adalah sampel minyak nilam dari hasil penyulingan di Laboratorium. Sebab jika minyak masih banyak mengandung air, maka nilai indeks biasnya akan menjadi rendah (kecil).



Gambar. 1. Analisa bobot jenis (Ket: 1 = Minyak nilam Aceh Utara, 2 = Minyak nilam Aceh Selatan, 3 = Minyak nilam di Laboratorium)



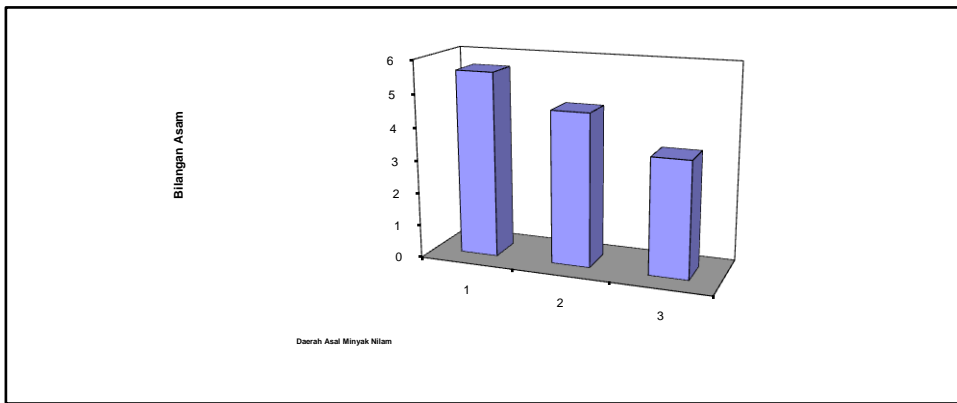
Gambar. 2. Analisa Indeks Bias (Ket: 1 = Minyak nilam Aceh Utara, 2 = Minyak nilam Aceh Selatan, 3 = Minyak nilam di Laboratorium)

Selanjutnya analisa uji kelarutan dalam etanol 90 %, terlihat bahwa yang larut (jernih) dengan etanol 90% adalah juga minyak dari Aceh Selatan sedangkan yang dari Aceh Utara dan hasil di Laboratorium untuk kelarutan etanol nya minyak tersebut masih agak terpisah dengan etanol, hal ini disebabkan karena minyak nilam tersebut masih ada air yang belum secara keseluruhan terpisah dari minyak.

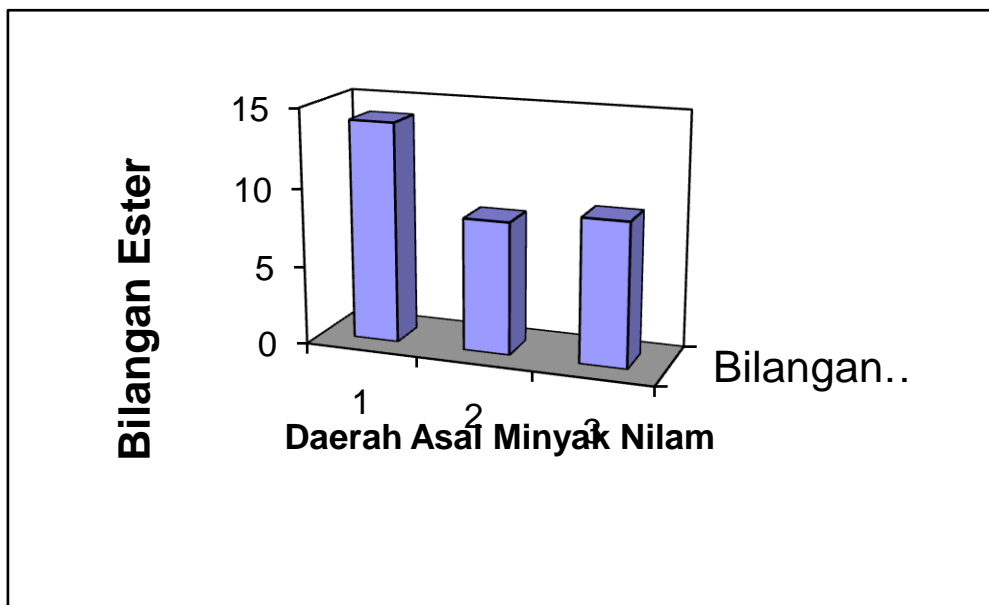
Untuk analisa bilangan asam yang tidak memenuhi standar hanya minyak dari Aceh Utara, hal ini disebabkan mungkin pada saat pemisahan

antara minyak dan air tidak segera dilakukan sehingga minyak akan mudah menguap (Gambar 3).

Untuk analisa bilangan ester yang memenuhi standar adalah minyak Aceh Selatan dan hasil di laboratorium sedangkan minyak dari Aceh Utara juga belum memenuhi standar. Bilangan ester juga dipengaruhi oleh umur penyimpanan.



Gambar. 3. Analisa Bilangan Asam (Ket: 1 = Minyak nilam Aceh Utara, 2 = Minyak nilam Aceh Selatan, 3 = Minyak nilam di Laboratorium)



Gambar. 4. Analisa bilangan Ester (Ket: 1 = Minyak nilam Aceh Utara, 2 = Minyak nilam Aceh Selatan, 3 = Minyak nilam di Laboratorium)

KESIMPULAN

Setelah melakukan perhitungan dan analisa minyak nilam dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Pemakaian bahan konstruksi stainless steel, dapat menghasilkan minyak nilam yang sesuai standar kualitas.
2. Warna, kelarutan, bilangan asam, bilangan ester, dan bobot jenis minyak akan lebih bagus apabila disimpan lebih lama dalam wadah yang baik.
3. Nilai indeks bias akan menjadi rendah (kecil) jika minyak masih banyak mengandung air.

DAFTAR PUSTAKA

A. Akhila and R. Tewari, 1994, *Chemistry of Patchouli : A Review*, Current Rest. Aromat. Plants, 6 (1), 38-54.

Benjamin B, 1995, *Indonesian Oil of Patchouli*, Perfumer & Flavorist, vol.5. Data Export Import Indonesia, BPS, 1995.

Kirk-Othmer, 1996, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol.17, John Wiley & Son, Inc. USA.

Kirk-Othmer, 1997, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol.18, John Wiley & Son, Inc. USA.

Laporan Tahunan PT. Djasula Wangi, 1998.

Lawrence M.B., R.J, 1994, *Progress in Essential Oils*, Perfumer & Flavorist. Vol.15.

Teissire et al., 2002, *Nor-dehydropatchoulol* (Patent no. 4.229.323)

Sudaryani T., Sugiharti E., 1999, *Budidaya dan Penyulingan Nilam* (edisi revisi), Penebar Swadaya, Jakarta.

PENGARUH EDIBLE COATING TERHADAP KECEPATAN PENYUSUTAN BERAT APEL POTONGAN

Lie Hwa; Natalia S; Happy C; Nur Isnaini

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya
Jl. Raya Kalirungkut Surabaya, Indonesia. Email : liehwa@ubaya.ac.id

Abstrak

Buah Apel merah varietas Red Delicious (*Malus sylvestris* L.) termasuk dalam kelompok buah klimakterik. Setelah dipetik dari pohon, apel tetap mengalami proses metabolisme selama periode penyimpanan. Proses metabolisme ini dipengaruhi oleh: suhu, kontak dengan udara, ada atau tidaknya etilen, relative humidity, dan tempat penyimpanan. Proses metabolisme tersebut mempengaruhi tingkat kematangan buah. Salah satu upaya untuk menghambat proses metabolisme tersebut adalah dengan menambah bahan pelapis.

Dalam percobaan ini dilakukan pencelupan potongan buah apel ke dalam larutan edible coating Carboxymethyl Cellulose (CMC) dengan konsentrasi 1%, 2% dan 3% pada kondisi penyimpanan pada suhu ruang (28°C dengan RH=65%) dan suhu rendah (1-2°C dengan RH=52-53%). Dari hasil percobaan ini, CMC dapat mengurangi terjadinya penyusutan berat potongan buah apel dan dapat mempertahankan tampilan warna dan karakteristik teksturnya. Selain itu, pada percobaan ini juga digunakan larutan garam, yang berfungsi sebagai pengawet yang dapat mencegah terjadinya browning (pencoklatan).

Model matematis yang dapat menginterpretasikan hubungan berat potongan buah apel terhadap waktu untuk CMC adalah persamaan orde satu dan untuk larutan garam adalah persamaan polinomial orde dua. Sedangkan hubungan kecepatan penyusutan berat terhadap waktu mengikuti orde nol untuk apel yang dilapisi dengan CMC dan orde satu untuk apel yang dicelupkan dalam larutan garam.

Kata kunci : edible coating, potongan buah apel, kecepatan penyusutan berat, suhu, relatif humidity

ABSTRACT

Apple (*Malus sylvestris* L.) is a kind of climacteric fruit. When it took from the tree, apples still have metabolic processes during the storage period. The process of metabolism is influenced by: temperature, contact with air, ethylene, relative humidity, and storage. The process of metabolism is influence the level of fruit ripeness. One of the efforts to obstruct the process of metabolism is by adding coating.

In this experiment conducted immersion fresh cut apple to the edible coating solution, Carboxymethyl cellulose (CMC) with a concentration of 1%, 2% and 3% in the storage conditions at room temperature (28°C with RH = 65%) and low temperature (1-2°C with RH = 52-53%). The results of experiments is the use of CMC can reduce the weight loss of fresh cut apple so that it can maintain the look and color texture characteristics. In addition, in this experiment also used salt solution, where the salt solution functions as a preservative that can prevent the occurrence of browning.

Mathematical model for CMC that can interpret the relationship of a weight of the fresh cut apple to self life time is first order and for salt solution is second order. While the relationship of weight loss rate for fresh cut apple with edible coating (CMC) is zero order and for fresh cut apple immersed to the salt solution is first order.

Keywords : edible coating, fresh cut apple, weight loss rate, temperature, relative humidity

1. Pendahuluan

Buah Apel (*Malus sylvestris* L.) merupakan salah satu produk hortikultura yang

mempunyai prospek cukup baik dan buah ini tersedia sepanjang waktu. Buah apel dikonsumsi

dalam bentuk segar dan hanya sedikit dikonsumsi dalam bentuk olahan.

Kerusakan pada penanganan pasca panen selama proses pengangkutan dan penyimpanannya sering terjadi. Hal ini disebabkan buah apel setelah dipanen masih melakukan proses metabolisme menggunakan cadangan makanan yang terdapat dalam buah. Tingkat kerusakan buah yang lain dipengaruhi oleh difusi gas ke dalam dan luar buah yang terjadi melalui lentisel yang tersebar di permukaan buah dan secara alami dihambat dengan lapisan lilin yang terdapat dipermukaan buah (Kays, 1991; Debeaufort dan Voilley, 1994; Baldwin *et al*, 1999). Lapisan lilin tersebut dapat berkurang atau hilang akibat pencucian yang dilakukan pada saat penanganan pasca panen.

Saat ini penyajian apel sering dilakukan dalam bentuk potongan agar dapat langsung dikonsumsi. Berbagai masalah akan timbul akibat penyajian ini. Daging buah akan menjadi coklat dengan cepat sehingga dari segi tampilan warna potongan apel kurang menarik. Selain itu, tekstur buah akan menjadi lebih lunak. Hal ini menyebabkan terjadinya penurunan mutu buah apel yang disajikan dan tidak disukai oleh konsumen. Berbagai cara dicari untuk menyelesaikan masalah di atas. Salah satu cara adalah menggunakan *edible coating*.

Edible coating adalah suatu metode pemberian lapisan tipis pada permukaan buah untuk menghambat keluarnya gas, uap air dan kontak dengan oksigen, sehingga proses pemasakan dan reaksi pencoklatan buah dapat diperlambat. Lapisan yang ditambahkan di permukaan buah ini tidak berbahaya bila ikut dikonsumsi bersama buah.

Carboxymethyl cellulose (CMC) dapat digunakan untuk bahan baku pembuatan *edible coating* salah satunya pada buah alpukat yang disimpan pada *refrigerator* (N. Maftoonazad, H. S Ramaswamy, 2004). *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) sebagai *edible coating* biasa digunakan untuk buah yang dipotong. Manfaat *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) pada apel yang dipotong adalah untuk memperpanjang masa simpan.

Selain menggunakan *edible coating*, metode yang paling sering dilakukan di masyarakat adalah mencelupkan potongan buah apel ke dalam larutan garam. Larutan garam biasa digunakan sebagai pengawet (Desrosier, 1988). Manfaat larutan garam pada apel yang dipotong adalah dapat mencegah terjadinya *browning* (pencoklatan) pada buah untuk beberapa waktu sehingga penampilan dari buah apel dapat dipertahankan

Kecepatan penguapan air pada buah dapat dilihat dari berkurangnya masa buah tiap interval

waktu. Penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa larutan *Carboxymethyl cellulose* (CMC) dapat bertindak sebagai penghalang secara fisika pada pertukaran gas antara buah dan lingkungan. Bahan pelapis (*coating*) dapat menurunkan laju respirasi, mereduksi perubahan warna dan dapat meningkatkan masa simpan. (N. Maftoonazad, H. S Ramaswamy, 2004, Albert dkk, 2008).

Berdasarkan uraian di atas maka dilakukan penelitian tentang penggunaan *Carboxymethyl cellulose* (CMC) sebagai pelapis dan larutan garam sebagai pengawet.

Perumusan Masalah

Masalah yang diteliti adalah bagaimana pengaruh penggunaan bahan pelapis (*coating*) *Carboxymethyl cellulose* (CMC) dan larutan garam dapat menurunkan kecepatan penyusutan masa, mempertahankan karakteristik potongan buah apel pada kondisi penyimpanan suhu ruang dan suhu rendah, kemudian membuat model persamaan matematis dari hubungan tersebut

Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan model persamaan matematis yang dapat menginterpretasikan hubungan berat apel terhadap waktu (dalam variasi suhu dan *relative humidity* penyimpanan).

Batasan Masalah

Pada penelitian ini, dipilih jenis buah apel varietas *Red Delicious* yang dipotong. Sedangkan jenis *edible coating* yang digunakan adalah larutan *Carboxymethyl cellulose* (CMC) dan larutan garam sebagai bahan pengawet dengan konsentrasi tertentu.

Metode yang digunakan adalah dengan cara pencelupan potongan buah apel kedalam larutan *Carboxymethyl cellulose* (CMC) dan larutan garam.

Penyimpanan potongan buah apel dilakukan pada berbagai variasi suhu yaitu suhu rendah (tombol lemari pendingin pada bagian *cold* memiliki rentang suhu 1-2°C dengan RH=52-53%; bagian *warm* untuk suhu 5-7°C dengan RH=60-61%, serta penyimpanan pada suhu ruang 28°C dengan RH=65%

2. Teori Dasar

Buah apel adalah salah satu jenis buah klimaterik, dimana setelah dipetik tetap mengalami pernafasan dan penguapan, sehingga akan mengalami proses pemasakan. Buah apel termasuk buah dengan laju respirasi yang rendah. Hal ini menyebabkan buah apel memerlukan waktu lebih lama untuk proses pematangannya dalam keadaan utuh. Selain itu, buah apel

memiliki laju produksi gas etilen yang sangat tinggi, sehingga apabila buah apel disajikan dalam bentuk potongan akan mempercepat proses pematangan dan pembusukan buah.

Sebagian besar buah yang dimakan adalah buah yang telah mencapai tingkat kematangannya. Pada buah yang mengalami proses pemotongan (*cutting*) saat awal pengolahan akan mempunyai laju respirasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan buah utuh atau tidak dipotong. Respirasi adalah proses pemecahan komponen organik (karbohidrat, lemak, dan protein) menjadi produk yang lebih sederhana dan energi. Aktivitas ini ditujukan untuk memenuhi kebutuhan energi sel agar tetap hidup. Laju respirasi yang tinggi menunjukkan buah memiliki kecenderungan lebih cepat rusak.

Salah satu cara meningkatkan hasil buah yang masak baik secara kualitas maupun kuantitasnya dapat diusahakan dengan substansi tertentu antara lain dengan zat pengatur pertumbuhan gas etilen. Dengan mengetahui peranan gas etilen dalam proses pematangan buah kita dapat menentukan penggunaannya dalam industri pematangan buah atau bahkan mencegah produksi dan aktivitas gas etilen usaha penyimpanan buah-buahan.

Proses pemasakan buah sering dihubungkan dengan rangkaian perubahan yang dapat dilihat meliputi warna, aroma, dan flavour (rasa dan bau). Perpaduan sifat-sifat tersebut akan menyokong kemungkinan buah-buahan enak dimakan. Perubahan warna dapat terjadi baik oleh proses-proses perombakan maupun proses sintetik, atau keduanya. Lunaknya buah disebabkan oleh perombakan propektin yang tidak larut menjadi pektin yang larut, atau hidrolisis zat pati atau lemak. Perubahan komponen-komponen buah ini diatur oleh enzim-enzim antara lain enzim hidrolitik, poligalakturokinase, metil asetat, selulosa. Melunaknya daging buah akan mempengaruhi flavour dari buah tersebut. Pematangan biasanya meningkatkan jumlah gula-gula sederhana yang memberi rasa manis, penurunan asam-asam organik dan senyawa-senyawa fenolik yang mengurangi rasa sepet dan masam, dan kenaikan zat-zat atsiri yang memberi flavour khas pada buah.

Proses pematangan buah juga diatur oleh hormon antara lain auxin, sithokinine, gibberellin, asam-asam absisat dan gas etilen. Auxin berperan dalam pembentukan gas etilen. Aplikasi gas etilen (C_2H_2) pada buah-buahan klimakterik adalah makin besar konsentrasi gas etilen sampai tingkat kritis makin cepat stimulasi respirasinya. Pembentukan gas etilen dalam jaringan-jaringan tanaman dapat dirangsang oleh adanya kerusakan-kerusakan mekanis dan

infeksi. Produksi gas etilen juga dipengaruhi oleh faktor suhu dan oksigen. Suhu rendah maupun suhu tinggi dapat menekan produksi gas etilen. Pada kadar oksigen dibawah 2% tidak terbentuk gas etilen, karena oksigen sangat diperlukan. Oleh karena itu suhu rendah dan kondisi rendah oksigen digunakan dalam praktek penyimpanan buah-buahan, karena akan dapat memperpanjang daya simpan dari buah-buahan tersebut.

Proses Pencoklatan (*Browning*) pada Buah

Pencoklatan (*Browning*) adalah terbentuknya warna coklat pada bahan pangan secara alami atau karena proses tertentu. Pada kelompok buah-buahan seperti apel dan pir, proses pencoklatan ini tidak dikehendaki.

Proses pencoklatan pada buah apel tergolong pada reaksi enzimatis. Hal ini dikarenakan buah apel banyak mengandung substrat senyawa fenolik. Penyebab dari pencoklatan enzimatis yang terjadi sesaat setelah buah dipotong adalah reaksi oksidasi. Enzim Polyphenol Oxidase (PPO) yang terkandung dalam buah akan keluar dan berkontak dengan oksigen dari udara sehingga reaksi pencoklatan terjadi. Enzim Polyphenol Oxidase dengan bantuan oksigen akan mengubah gugus monophenol menjadi O-hidroksi phenol, yang selanjutnya diubah lagi menjadi O-kuinon. Gugus O-kuinon inilah yang membentuk warna coklat. (Winarno, 1983).

Reaksi pencoklatan yang terjadi :



Gambar 1. Proses pencoklatan enzimatis

Dalam memperpanjang masa simpan pada buah segar, dapat digunakan beberapa metode antara lain penyimpanan dengan temperatur rendah (pendinginan), penambahan zat kimia tambahan, menggunakan pengemasan, teknik pelapisan (*Edible coating*)

Edible coating merupakan suatu lapisan tipis dimana lapisan ini berfungsi sebagai penghambat masaknya buah. Bahan yang dapat digunakan sebagai *edible coating* harus dapat membentuk suatu lapisan penghalang kandungan air dalam buah dan dapat memperlambat mutu dan tidak mencemari lingkungan. *Edible coating* mengontrol perpindahan dari *air-soluble solid* sehingga dapat mempertahankan warna asli dan nutrisi semula. Oleh sebab itu, *edible coating* dapat memperpanjang waktu simpan potongan buah. Aplikasi penggunaan *edible coating* yaitu

sebagai pelapis produk daging beku, makanan semi basah (*intermediate moisture foods*), produk konveksionari, ayam beku, produk hasil laut, sosis, pembungkus permen yang dapat langsung dimakan bersama dengan permennya, buah-buahan dan obat-obatan terutama untuk pelapis kapsul.

Penggunaan polisakarida dalam berbagai bentuk sangat membantu proses pembuatan film *edible coating* yang dapat dikonsumsi serta ramah lingkungan. Salah satu bahan turunan selulosa yang banyak digunakan sebagai edible coating adalah *Carboxymethyl Cellulose* (CMC). Senyawa ini memiliki daya tahan terhadap minyak dan lemak serta dapat bertindak sebagai penghalang yang baik untuk masuknya oksigen dan menghalangi keluarnya kandungan uap air. (Hagenmaier dan Shaw, 1990)

Penggunaan CMC sebagai *edible coating* disebabkan sifatnya yang kuat dan mempunyai permeabilitas yang kecil terhadap oksigen. CMC merupakan bahan yang tidak berbahaya bila ikut termakan bersama buah, tidak beracun, tidak mengurangi kandungan rasa dari produk yang dilapisi dan mudah dibuat.. (*World Health Organization*, 1974).

Selain menggunakan larutan *edible coating*, untuk memperpanjang masa simpan juga dapat digunakan larutan garam. Penggunaan larutan garam umumnya pada potongan buah. Proses penggunaan garam ini biasa disebut dengan proses pengawetan.

Garam juga dapat mempengaruhi A_w dari bahan makanan sehingga dapat menghambat pertumbuhan bakteri-bakteri yang tidak kita kehendaki. (Winarno dan Laksmi, 1983). Garam dan larutan suatu substrat bahan pangan dapat menekan kegiatan pertumbuhan mikroba tertentu, yang berperan dalam membatasi air yang tersedia, dapat mengeringkan protoplasma dan menyebabkan plasmolisis. (Desrosier, 1988).

Penurunan model matematis kecepatan penyusutan berat apel

Model persamaan matematis kecepatan penyusutan berat buah apel potongan terhadap waktu diturunkan dari persamaan neraca massa pada buah. Asumsi yang digunakan dalam penurunan model matematis adalah: kecepatan transpirasi sangat besar dibandingkan kecepatan respirasi, kecepatan produksi gas karbon dioksida kecepatan hilangnya flavor dan etilen.

Apel dengan berat awal M_0 , disimpan pada kondisi tertentu selama t hari. Berat apel (M) akan berubah terhadap waktu t diukur dengan persamaan berikut:

$$-R \cdot A = \frac{dM}{dt} \quad (1)$$

Dimana R adalah fluks hilangnya semua komponen volatile (uap air, karbon dioksida, etilen, flavor dan sebagainya). A adalah luas permukaan buah. M merupakan massa buah dan t adalah waktu.

Jika R adalah konstan, persamaan (1) diselesaikan menjadi $M_t = M_0 - R \cdot A \cdot t$, dengan M_0 merupakan massa buah mula-mula dan M_t adalah massa buah saat t .

Jika kecepatan hilangnya komponen volatile, $R \cdot A$, mengikuti hubungan $R \cdot A = a \cdot t + b$, penyelesaian persamaan (1) menjadi:

$$M_t = M_0 - (\frac{1}{2} \cdot a \cdot t^2 + b \cdot t) \quad (2)$$

3. Metodologi

Bahan Yang Digunakan:

Buah apel merah (*Red Delicious*); Garam dapur. *Carboxy Methyl Cellulose*. Etanol

Cara Kerja

Tahap persiapan sampel.

Melakukan seleksi buah apel untuk mendapatkan keseragam kondisi awal berdasarkan ukuran, cacat tidaknya, hingga kematangannya. Buah apel dipotong menjadi empat bagian yang sama. Masing-masing bagian itu sebagai bagian kontrol, bagian yang dilapisi larutan *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) konsentrasi masing-masing 1%, 2% dan 3%. Proses yang sama dilakukan untuk percobaan dengan menggunakan variasi konsentrasi larutan garam.

Tahap proses pelapisan

Proses pelapisan dilakukan dengan mencelupkan potongan buah apel kedalam larutan *Carboxymethyl Cellulose* (CMC). Dilakukan pencatatan berat awal setelah potongan buah apel dilapisi dengan larutan *edible coating*. Meletakkan segera sebagian sampel dalam suhu ruang dan suhu rendah (lemari pendingin dengan tombol *warm* dan *cold*). Prosedur yang sama dilakukan dengan menggunakan larutan garam

Tahap pengukuran atau pengujian

Pengukuran hasil percobaan meliputi *weight loss* dan pengamatan perubahan warna (pencoklatan) dan teksturnya. Pengukuran *weight loss* merupakan selisih dari berat awal sebelum dan sesudah dicelupkan dalam larutan *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) atau larutan garam. Sedangkan perubahan warna dan kerutan ditinjau dari kondisi awal dibandingkan terhadap lama waktu penyimpanan tertentu.

4. Hasil dan Pembahasan

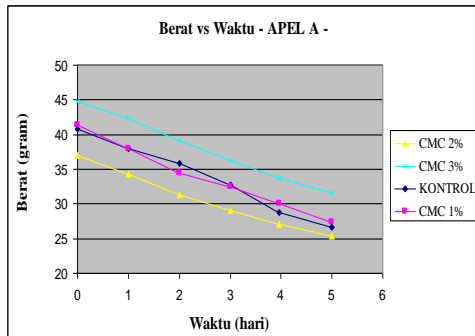
Dari hasil pengamatan potongan buah apel selama percobaan, apel yang dilapisi CMC akan lebih cepat berubah warna kecoklatan

dibandingkan apel yang dicelupkan dalam larutan garam. Namun kecepatan penyusutan berat apel yang dilapisi CMC akan lebih kecil dibandingkan apel yang dicelupkan dalam larutan garam. Hal ini disebabkan karena fungsi CMC adalah untuk melapisi permukaan buah apel sehingga dapat menurunkan kecepatan hilangnya uap air dari permukaan buah. Sedangkan larutan garam berfungsi untuk mengurangi proses pencoklatan pada buah apel potongan.

Apel yang telah dilapisi dengan CMC.

Model matematis penurunan penyusutan buah apel potongan yang dilapisi CMC merupakan persamaan linier terhadap waktu sedangkan kecepatan penyusutannya cenderung konstan (order nol terhadap waktu). Koefisien determinasinya sebesar 99%. Hal ini berlaku untuk apel yang disimpan pada suhu ruang maupun suhu rendah. Hasilnya ditunjukkan pada gambar dan tabel di bawah ini.

Perubahan berat apel potongan selama 5 hari pada suhu ruang (28°C, RH=65%) beserta kecepatan penyusutannya.

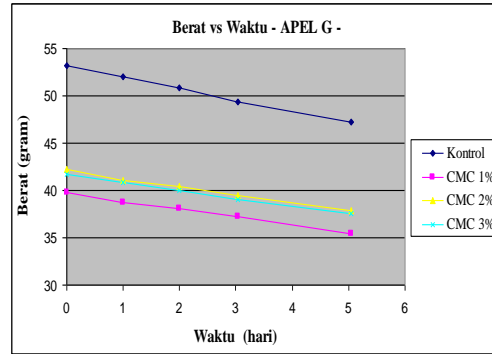


Gambar 2. Perubahan berat apel dengan CMC pada suhu ruang.

Tabel 1. Model matematis perubahan berat dan kecepatan penyusutan pada suhu ruang.

Apel A	Persamaan regresi	r ²	R.A
Kontrol	M = -2,9047t+41,038	0,99	2,905
CMC 1%	M = -2,7553t+40,817	0,99	2,755
CMC 2%	M = -2,3511t+36,552	0,99	2,351
CMC 3%	y = -2,7058t+44,729	0,99	2,706

Penyimpanan apel pada suhu rendah (1-2°C, RH=52-53%)



Gambar 3. Perubahan berat apel dengan CMC pada suhu rendah.

Tabel 2. Model matematis perubahan berat dan kecepatan penyusutan pada suhu rendah.

Apel G	Persamaan regresi	r ²	R.A
Kontrol	M = -1,1983t+53,177	0,99	1,198
CMC 1%	M = -0,8537t+39,738	0,99	0,854
CMC 2%	M = -0,8366t+42,074	0,99	0,837
CMC 3%	M = -0,8144t+41,639	0,99	0,814

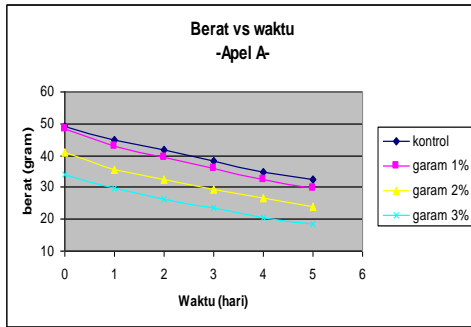
Kecepatan penyusutan apel yang disimpan pada suhu ruang dua kali lebih besar dibandingkan yang disimpan pada suhu rendah. Kecepatan penyusutan apel yang telah dilapisi dengan CMC akan lebih rendah dibandingkan dengan apel yang tidak dilapisi CMC (kontrol).

Apel yang disimpan pada suhu 5-7°C dengan RH =60-61% memiliki kecenderungan data yang sama dengan apel yang disimpan pada suhu 1-2°C dengan RH= 52-53%.

Perubahan berat apel yang dicelupkan dalam larutan garam.

Model matematis penurunan berat buah apel potongan yang dicelupkan dalam larutan garam mengikuti persamaan regresi order dua dengan koefisien determinasi 99%. Hal ini ditunjukkan pada tabel (3). Kecepatan penyusutannya mengikuti persamaan order satu terhadap waktu. Gambar perubahan berat apel terhadap waktu ditampilkan pada gambar (4) di bawah ini.

Tabel (3) menunjukkan bahwa kecepatan penyusutan berat apel potongan yang tidak dicelupkan dalam larutan garam akan memberikan harga yang hampir sama dengan apel yang dicelupkan dalam larutan garam. Nampaknya garam tidak mempengaruhi kecepatan penyusutan buah apel secara keseluruhan hanya mengurangi efek browning pada potongan buah apel.



Gambar 4. Perubahan berat apel pada suhu ruang

Tabel 3. Model matematis perubahan berat apel yang dicelupkan dalam larutan garam dan kecepatan penyusutan pada suhu ruang.

Apel A	Persamaan	R ²	R.A
Kontrol	$M = 0,17t^2 - 4,18t + 49,22$	0,99	-0,34t + 4,18
Garam 1%	$M = 0,28t^2 - 5,07t + 48,40$	0,99	-0,33t + 3,56
Garam 2%	$M = 0,28t^2 - 4,73t + 40,72$	0,99	-0,57t + 4,73
Garam 3%	$M = 0,22t^2 - 4,17t + 33,79$	0,99	-0,44t + 4,17

5. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari percobaan ini adalah:

- ❖ CMC dapat mengurangi kecepatan penyusutan berat apel yang telah dipotong.
- ❖ Larutan garam hanya berfungsi sebagai anti browning pada potongan buah apel.
- ❖ Potongan buah apel yang dilapisi CMC akan memiliki kecepatan penyusutan yang lebih kecil dibandingkan dengan apel yang tidak dilapisi CMC.
- ❖ Pada suhu ruang, apel yang dicelupkan dalam larutan garam akan mempunyai kecepatan penyusutan yang lebih besar dibandingkan apel yang dilapisi CMC.
- ❖ Model matematis berat apel terhadap waktu mengikuti persamaan orde satu untuk potongan buah apel yang dilapisi dengan CMC sedangkan potongan buah apel yang dicelupkan dalam larutan garam mengikuti persamaan polinomial orde dua.

Daftar Simbol

- M_t = berat apel saat t (gram)
- t = waktu (hari)
- R.A = kecepatan penyusutan buah apel
- a, b = konstanta dalam persamaan order satu
- M₀ = berat apel mula-mula

Daftar Pustaka

- [1] Afrianti, Dr. Ir. Leni Herliani. (2008). "Teknologi Pengawetan Pangan", , Alfabeta, Bandung, ed. 1, pp. 65-68.
- [2] Albert Y, Marcel Bogar (2008). Memperpanjang Waktu Simpan Potongan Buah Apel Dengan Edible Coating, Skripsi Jurusan Teknik Kimia Universitas Surabaya.
- [3] Ayranci, E, dan Tune, S. (2003). "The Effect of Fatty Acid Content on Water Vapor and Carbon dioxide Transmission of Cellulose-based Edible Films". *Food Chemistry*, 72, 231-236
- [4] Baldwin EA. (1994). "Edible Coatings for Fresh Fruits and Vegetables: Past, Present and Future. In: Krochta JM, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo MO (Eds). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*". Lancaster.Technomic Pub. Co.Inc.
- [5] Bastian, F., A.B. Tawali, A. Laga. (2004). "Mempelajari Pengaruh Suhu Penyimpanan Terhadap Mutu Buah Apel Varietas *Red Delicious (Malus sylvestris L)*". Teknologi Pertanian Universitas Hasanuddin.
- [6] Debeaufort F. Volley A. (1994). "Aroma Compound and Water Vapor Permeability of Edible Films and Polymeric Packagings". *J. Agric. Food. Chem*, 42:2871-2875
- [7] Desrosier, Norman W. Ph.D. (1988). "Teknologi Pengawetan Pangan Edisi 3", Penerjemah Muchji Muljohardjo. UI Press. Jakarta. Halaman 2 dan 327-329.
- [8] Fennema, O., (1996), "Food Chemistry", ed.3, Marcel-Dekker,Inc.,New York
- [9] Geankoplis, Christie. J. (1983). "Transport Process and Unit Operation". ed. 4. Allyn and Bacon, Inc, Boston.
- [10] Greener, I.K., dan Fennema, O. (1989). "Evaluation of Edible, Bilayer Films for Use as Moisture Barrier for Food". *Journal of Food Science*, 54 (6), 1400-1406
- [11] Maftoonazad, N dan Ramaswamy, H.S. (1994). "Postharvest Self-life Extension of Avocados Using Methyl Cellulose-based Coating". *Journal of Food Science and Technology*,38, 617-624
- [12] Rojas-Grau, Maria. A, Maria S. Tapia, and Olga Martin-Belloso, (2007), "Using Polysaccharide-based Edible Coating to Maintain Quality of Fresh-cut Fuji Apples", *Journal of Food Science and Technology*,1016.

PENGARUH KONSENTRASI HCl DAN TEMPERATUR HIDROLISIS PADA BERAT MOLEKUL DAN DERAJAT DEASETILASI KITOSAN

Emma Savitri

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya
Raya Kalirungkt, Tenggilis, Surabaya 60290

Tokok Adiarto

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Airlangga, Surabaya
Kampus C Mulyorejo, Surabaya 60115

Maria Yunita Anggen

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya
Raya Kalirungkt, Tenggilis, Surabaya 60290

Abstrak

Kitosan merupakan salah satu biopolimer yang banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti industri makanan, kedokteran, farmasi dan kosmetika. Beberapa parameter kualitas kitosan yang penting dan berpengaruh pada aplikasinya adalah berat molekul dan derajat deasetilasi. Banyak aplikasi, khususnya di bidang medis, membutuhkan kitosan dengan berat molekul rendah tetapi derajat deasetilasi tinggi. Penelitian ini mempelajari proses depolimerisasi kimia dari kitosan yang dilakukan dengan hidrolisis menggunakan larutan asam. Proses hidrolisis menyebabkan terjadinya pemutusan ikatan glikosidik dan dapat menurunkan berat molekul serta memberikan perubahan pada derajat deasetilasi dari kitosan. Depolimerisasi dilakukan pada berbagai konsentrasi asam, 0,2 – 3 molar dan temperatur hidrolisis, 50 – 90 ° C selama 30 menit dalam suatu reaktor gelas yang dilengkapi dengan pengaduk dan pendingin. Hasil kitosan yang telah diproses kemudian difilter, dicuci dan dikeringkan dalam oven. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan FTIR untuk mengetahui derajat deasetilasi dan perubahan struktur yang terjadi serta viskometer Ubbelohde untuk mengetahui berat molekul rata-rata berdasarkan viskositas dari kitosan. Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa baik konsentrasi asam dan temperatur hidrolisis memberikan pengaruh yang signifikan terhadap berat molekul tetapi tidak terlalu signifikan terhadap derajat deasetilasi kitosan. Peningkatan konsentrasi asam dan temperatur hidrolisis pada range percobaan menyebabkan penurunan berat molekul kitosan tetapi derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh bersifat acak.

Kata kunci : hidrolisis, kitosan, berat molekul, derajat deasetilasi, depolimerisasi

Abstract

Chitosan is a functional biopolymer for many diverse application in food, medicine, pharmaceuticals and cosmetics. Several quality parameters of Chitosan that important and very influential in its application are the molecular weight and the degree of deacetylation. Many applications, especially in the medical field, need low molecular weight Chitosan but high degree of deacetylation. The research studied the depolymerisation of Chitosan by hydrolysis process using acid catalyst. The process of hydrolysis cleaves some glycosidic bonds and gives lower molecular weight as well as makes the change in the degree of deacetylation of Chitosan. Depolymerisation was carried out in various concentration of acid, 0.2 – 3 molar and the temperature of hydrolysis, 50 – 90 °C for 30 minutes in a glass reactor that equipped with the stirrer and cooler. Chitosan product was processed afterwards by filtering, washing and drying in the oven. The characterisation of Chitosan was carried out by using FTIR to determine the degree of deacetylation and the change in the structure as well as using the Ubbelohde viscometer to determine the viscosity-average molecular weight of Chitosan. The results of the research showed

that both of concentration of acid and temperature of hydrolysis gave significant influence on chitosan molecular weight but slightly significant towards the degree of deacetylation. The increase in the concentration of acid and the temperature of hydrolysis in range of research gave decreasing in molecular weight of chitosan but the degree of deacetylation was random.

Keywords : hydrolysis, chitosan, molecular weight, degree of deacetylation, depolymerisation

1. Pendahuluan

Wilayah perairan Indonesia yang sangat luas merupakan sumber daya alam yang tidak ada habisnya. Belum semua potensi kelautan yang ada telah dimanfaatkan secara maksimal. Pemanfaatan udang untuk keperluan konsumsi menghasilkan limbah dalam jumlah besar yang belum dimanfaatkan secara komersial. Cangkang hewan invertebrata laut, terutama *Crustacea* mengandung kitin dalam kadar tinggi, berkisar antara 20-60% tergantung spesies sedangkan cangkang kepiting dapat mengandung kitin sampai 70% (Muzzarelli, 1997). Lebih dari 80.000 metrik ton kitin diperoleh dari limbah laut dunia per tahun (Patil, 2000), sedangkan di Indonesia limbah kitin yang belum dimanfaatkan sebesar 56.200 metrik ton per tahun (Departemen Kelautan dan Perikanan, 2003).

Dari kitin udang dapat dihasilkan sekitar 80% kitosan (No dan Meyer, 1989). Harga kitosan di pasaran dunia sekitar US\$ 7.5/10g untuk kitosan dengan standar baik. Saat ini, 90% pasaran kitosan dunia dikuasai oleh Jepang dengan produksi lebih dari 100 juta ton setiap tahunnya (Tsigos *et al.*, 2000). Indonesia dengan potensi laut lebih luas daripada Jepang mempunyai peluang untuk mengambil bagian dari pasaran kitosan dunia.

Kitosan merupakan kopolimer alam berbentuk lembaran tipis, tidak berbau, berwarna putih dan terdiri dari 2 jenis polimer, yaitu poli (2-Deoksi-2-Asetilamin-2-Glukosa) dan poli (2-Deoksi-2-Aminoglukosa) yang berkaitan β -D (1-4). Kitosan yang dapat larut dalam asam lemah serta bermuatan positif, diperoleh dari deasetilasi kitin menjadi polimer D-glukosamin. Kitosan dan turunannya telah banyak dimanfaatkan secara komersial dalam industri pangan, kosmetik, pertanian, farmasi, pengolahan limbah, dan penjernihan air. Dalam bidang pangan, kitosan dapat dimanfaatkan dalam pengawetan pangan, bahan pengemas, penstabil dan pengental, antioksidan serta penjernih pada produk minuman. Selain itu, kitosan banyak diaplikasikan sebagai pangan fungsional karena dapat berfungsi sebagai serat makanan, penurun kadar kolesterol, antitumor serta prebiotik (Dunn *et al.* 1997; Shahidi *et al.* 1999)

Laboratorium Polimer dan Membran Universitas Surabaya, telah berhasil mengolah

limbah kulit udang menjadi kitosan, baik dalam skala laboratorium maupun skala pilot project. Dari kitosan yang dihasilkan (Roestina, N. dan Yunita, E., 2006) diperoleh derajat deasetilasi kitosan sebesar 67,10% dan berat molekulnya sebesar 3.554.633.

Derajat deasetilasi dan berat molekul dari kitosan sangat berperan dalam aplikasinya. Berat molekul yang tinggi dan viskositas yang besar sangat membatasi penggunaan kitosan untuk beberapa aplikasi khususnya dalam industri obat dan makanan, karena banyak usus makhluk hidup, khususnya saluran pencernaan manusia, tidak memiliki enzim seperti kitinase dan kitosanase, yang dapat secara langsung memutuskan ikatan β -glikosidik pada kitin dan kitosan (Li, J. 2005). Selain itu berat molekul yang kecil mempunyai sifat bakterial dan aktifitas biologis yang lebih kuat dibandingkan kitosan dengan berat molekul tinggi. Kitosan dengan berat molekul yang rendah (Low Molecular Weight Chitosan (LMWC)) menunjukkan perbedaan aktifitas biologi yang signifikan. LMWC dengan berat molekul yang sedang pada range 5000- 10.000 Da mempunyai bakterisidal yang kuat dan aktifitas biologi yang superior dibandingkan kitosan dengan berat molekul lebih tinggi (FS Kittur, 2003). LMWC dengan 20 kDa dapat mencegah diabetes melitus dan memiliki aktifitas yang lebih tinggi untuk liposakarida, daripada kitosan dengan 140 kDa (Y Kondo, 2000). LMWC dengan range 5.000–10.000 Da memiliki potensi sebagai sistem pengantar DNA. LMWC dan citoooligomer juga menunjukkan aktifitas anti mikrobial dan anti tumor. Kitosan dengan berat molekul besar tidak dapat dilarutkan dalam air dan hanya larut dalam beberapa asam organik dan anorganik, sehingga membatasi pemakaiannya. Kitosan dengan berat molekul rendah dapat larut dalam air sehingga dapat meningkatkan performa pelarutan kitosan dan tetap mampu menjaga performa sebagai makromolekul.

Kitosan dari kulit udang mempunyai berat molekul yang cukup tinggi dan tergantung dari sumber bahan baku. Oleh karena itu, untuk memperluas aplikasi dari kitosan perlu dilakukan usaha untuk memperkecil berat molekul dari kitosan dengan melakukan proses hidrolisis dengan katalis asam untuk memecahkan ikatan

β -glikosidik dari kitosan. Selain itu hasil dari penelitiannya Li, J. menemukan bahwa nilai berat molekul kitosan yang semakin rendah karena proses hidrolisis enzimatis akan menurunkan nilai dari derajat deasetilasi juga karena enzim selektif dalam memutus ikatan glikosidiknya. (Li, J., 2005)

2. Teori Dasar

Hidrolisis adalah proses dekomposisi kimia dengan menggunakan air untuk memisahkan ikatan kimia dari substansinya. Hidrolisis kitosan merupakan proses pemecahan molekul menjadi bagian-bagian penyusunnya yang lebih sederhana / monosakaridanya.

Proses hidrolisis ini bisa dibagi menjadi 2 kategori yaitu kimiawi dan enzimatis. (K. Akiyama, 1995). Hidrolisis secara Kimia dapat dilakukan dengan air murni, dalam suasana asam, dan basa. Hidrolisis kimia memiliki beberapa kekurangan antara lain kondisi hidrolisis yang kuat, dan yield produk yang rendah. Tetapi proses secara kimiawi ini memiliki waktu proses yang lebih cepat dan pengaturan kondisi proses yang lebih mudah. Sebaliknya, metode secara enzimatis lebih menguntungkan dibandingkan metode secara kimia karena enzim beroperasi dalam kondisi yang lebih rendah dan spesifik. Metode enzimatis dapat digunakan untuk produksi kitosan dengan berat molekul yang rendah (LMWC) berskala besar dimana hasilnya masih memiliki sifat- sifat biologis yang asli. (Li. Jin, 2005) Enzim yang digunakan untuk LMWC adalah kitinase dan kitonase. Tetapi kelemahannya adalah untuk penghematan secara komersial penggunaannya terbatas karena biaya dan ketersediaan yang terbatas.

Faktor- faktor yang mempengaruhi proses hidrolisis kimia antara lain konsentrasi katalis, ukuran partikel, temperatur hidrolisis, lama hidrolisis, dan pengadukan. Peningkatan konsentrasi katalis akan meningkatkan laju hidrolisis sesuai dengan persamaan laju reaksi untuk hidrolisis sebagai berikut :

$$k_h = \frac{k_B k_w}{[H^+]} + k_A [H^+] + k_n \dots\dots\dots(1)$$

Dari persamaan 1 di atas terlihat bahwa konstanta kecepatan reaksi hidrolisis akan berbanding lurus dengan konsentrasi H^+ pada suasana asam. Faktor lain yang berpengaruh adalah ukuran partikel dimana ukuran partikel yang kecil akan meningkatkan luas permukaan serta meningkatkan kelarutannya dalam air. Temperatur hidrolisis akan mempengaruhi laju reaksi hidrolisis. Semakin tinggi temperatur hidrolisis, maka hidrolisis akan berlangsung lebih cepat. Hal ini disebabkan konstanta laju

reaksi meningkat dengan meningkatnya temperatur operasi, sedangkan semakin lama reaksi akan meningkatkan yield dan konversi yang dicapai. Pengadukan larutan sangat penting dalam proses hidrolisis karena akan meningkatkan transfer massa reaksi yang berakibat adanya peningkatan laju reaksi hidrolisis.

3. Metodologi

Bahan percobaan

Bahan kitosan berasal dari kulit udang. Proses ekstraksi, pemurnian dan deasetilasi dilakukan pada kondisi heterogen. Bahan-bahan lain berupa asam asetat, asam klorida, dan natrium hidroksida merupakan bahan Kimia dengan grade pure analysis.

Sistem penggunaan alat ukur

Karakterisasi kitosan dilakukan dengan menentukan derajat deasetilasi dengan FTIR Tensor 27 metode KBr pellet. Sampel dicampur dengan KBr dengan konsentrasi 5 % berat. Pelet sampel dibuat dengan tekanan 10 ton. Spektra IR dibuat pada range frekuensi 4000 – 500 cm^{-1} . Untuk menghitung derajat deasetilasi digunakan persamaan matematis yang dikemukakan oleh Baxter, et.al. (1992), Khan, T.A., et.al (2002) dan Sabnis, S., et.al. (1997)

$$DD = 100 - \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times 15 \dots\dots\dots(2)$$

Dimana:

$$A_{1655} = \log \frac{P_o}{P} = \log \frac{DF_1}{DE} \dots\dots\dots(3)$$

Absorbansi pada bilangan gelombang 3450 dari persamaan 2 adalah :

$$A_{3450} = \log \frac{P_o}{P} = \log \frac{AC}{AB} \dots\dots\dots(4)$$

Dimana , A_{1655} dan A_{3450} merupakan absorbansi pada 1655 cm^{-1} dari pita amide-I yang menunjukkan kandungan gugus N-asetil dan 3450 cm^{-1} dari gugus hidroksil sebagai internal standart untuk mengoreksi ketebalan film atau perbedaan konsentrasi kitosan dalam pellet. Ikatan hidrogen dipakai sebagai acuan karena gugus ini memiliki bentuk spesifik dan mudah terbaca, dan tidak terpengaruh oleh proses deasetilasi.

Penentuan berat molekul dilakukan dengan menggunakan viskosimeter Ubbelohde. Viskositas dari sampel kitosan diukur dalam pelarut asam asetat 1 % v/v. Data waktu alir digunakan untuk menghitung viskositas relatif, viskositas reduksi dan kemudian digunakan untuk menghitung viskositas instrinsik, $[\eta]$ (dengan membuat regresi linear dari viskositas

reduksi versus konsentrasi) (Knaul, J.Z., et.al, 1998). Berat molekul dihitung dari persamaan Mark-Houwink :

$$[\eta] = K_m M_v^a \dots\dots\dots(4)$$

Dengan $[\eta]$, K_m , dan a adalah viskositas intrinsik, dan konstanta viskosimetrik. Digunakan harga $K_m = 0.0474$ (mL/g) dan $a = 0,723$

Teknik percobaan

Proses hidrolisis kitosan dilakukan dengan cara: serbuk kitosan dimasukkan dalam reaktor yang berisi aquadest kemudian dipanaskan sampai temperatur tertentu. Setelah temperature sistem tercapai ditambahkan katalis asam klorida dengan konsentrasi tertentu. Proses hidrolisis dilakukan selama 30 menit dengan pengadukan dan pengontrolan temperatur. Pada akhir hidrolisis, dilakukan penyaringan, pencucian dan pengeringan untuk memperoleh padatan kitosan. Filtrat yang dihasilkan juga dilakukan perlakuan dengan menambahkan larutan sodium hidroksida sampai pH 9, kemudian padatan yang diperoleh disaring dan dicuci dengan aquadest dan etanol, kemudian dikeringkan.

Rancangan percobaan

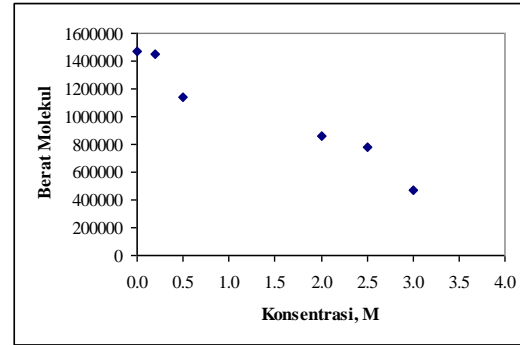
Percobaan dilakukan dengan beberapa variasi kondisi operasi. Variabel operasi yang dipelajari pada percobaan adalah konsentrasi katalis dan temperature hidrolisis. Analisa berat molekul dan derajat deasetilasi dilakukan terutama terhadap hasil kitosan dengan berat molekul di atas 400.000 (padatan hasil hidrolisis), sedangkan kitosan di bawah berat molekul tersebut (padatan yang diperoleh dari filtrat) hanya dianalisa pada kondisi operasi optimum.

4. Hasil dan Pembahasan

Data Percobaan

Kitosan yang digunakan pada penelitian ini adalah kitosan dengan derajat deasetilasi 76,23% dan berat molekul sebesar 1.465.538.

Pada bagian awal penelitian dilakukan proses hidrolisis kitosan dengan variabel operasi adalah konsentrasi HCl dalam rentang 0,2 M - 3 M. Penambahan HCl dapat menyebabkan terjadinya proses hidrolisis pada kitosan melalui pemutusan rantai pada ikatan glikosidiknya menjadi molekul kitosan dengan ukuran berat molekul yang lebih kecil.



Gambar 1. Pengaruh konsentrasi HCL terhadap berat molekul kitosan

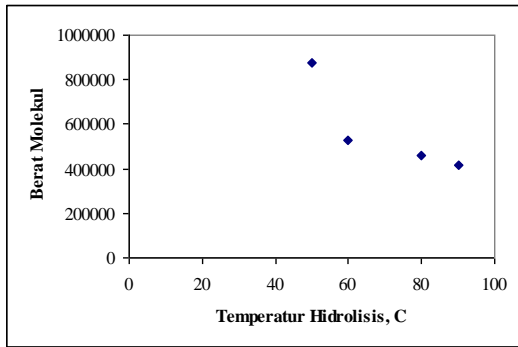
Dari gambar 1 dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi HCl dalam sistem menyebabkan berat molekul kitosan yang diperoleh semakin kecil. Pada konsentrasi yang rendah perubahan berat molekul tidak terlalu signifikan, tetapi pada konsentrasi yang lebih tinggi penurunan berat molekul kitosan cukup tinggi.

Selain berpengaruh terhadap berat molekul kitosan, konsentrasi HCl juga mempengaruhi yield produk (padatan kitosan) yang dihasilkan. Peningkatan konsentrasi HCl akan menurunkan nilai yield yang diperoleh. Sebagaimana yang terjadi pada berat molekul kitosan, perubahan yield signifikan terjadi pada konsentrasi HCl yang tinggi.

Tabel 1. Pengaruh konsentrasi HCl terhadap yield kitosan

Konsentrasi HCl, M	Yield kitosan padatan, %
0.2	70.3
0.5	68.8
2	56.98
2.5	51.2
3	37.3

Pada percobaan dengan variabel temperatur hidrolisis, proses hidrolisis dilakukan pada rentang temperatur antara 50 °C - 90 °C. Dari gambar 2 terlihat bahwa peningkatan temperatur operasi akan mengakibatkan nilai berat molekul semakin kecil. Berkebalikan dengan konsentrasi HCl, penurunan berat molekul signifikan terjadi pada temperatur antara 50 – 60 °C dibandingkan dengan temperatur antara 80 – 90 °C.



Gambar 2. Pengaruh variabel temperatur hidrolisis terhadap berat molekul kitosan

Peningkatan temperatur hidrolisis juga menurunkan nilai yield yang diperoleh sebagaimana yang terlihat pada tabel 2 berikut.

Tabel 2. Pengaruh temperatur hidrolisis terhadap yield kitosan

Temperatur hidrolisis, °C	Yield padatan kitosan, %
50	55
60	51.2
80	33.6
90	25

Pengaruh konsentrasi HCl dan temperatur hidrolisis terhadap derajat deasetilasi kitosan terlihat dari tabel 3 dan 4 berikut.

Tabel 3. Pengaruh konsentrasi HCl terhadap derajat deasetilasi kitosan

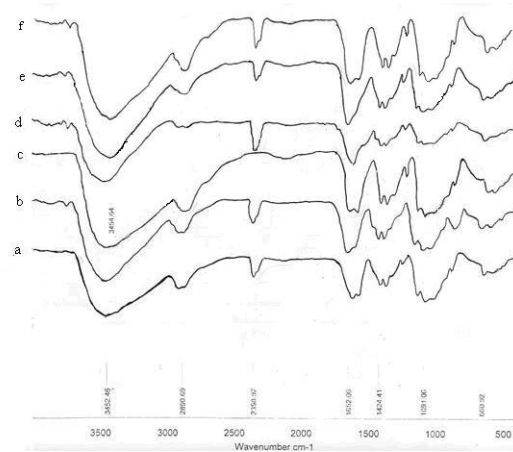
Konsentrasi HCl, M	Derajat deasetilasi kitosan
0	76.29
0.2	77.88
0.5	80.79
2	52.97
2.5	66.61
3	74.65

Dari kedua tabel tersebut terlihat bahwa derajat deasetilasi kitosan mengalami perubahan dengan proses hidrolisis yang dilakukan. Konsentrasi HCl dan temperatur hidrolisis memberikan perubahan derajat deasetilasi kitosan dibandingkan dengan derajat deasetilasi mula-mula, tetapi perubahannya berlangsung secara acak.

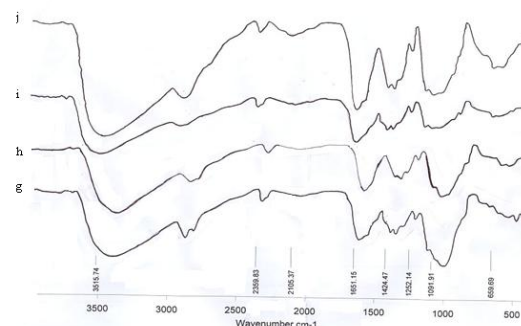
Tabel 4. Pengaruh temperatur hidrolisis terhadap derajat deasetilasi kitosan

Temperatur hidrolisis, °C	Derajat deasetilasi kitosan
50°C	69.95
60°C	72.14
80°C	76.12
90°C	72.04

Perubahan fisik kimia dari kitosan dapat teramati dari hasil analisa spektra IR kitosan. Gambar 3 menunjukkan perubahan puncak-puncak serapan dari kitosan yang mengalami proses hidrolisis dengan beberapa konsentrasi asam. Spektra a, b, c, d, e, dan f merupakan hasil spektra dari kitosan dengan konsentrasi HCl berturut-turut 0; 0,2; 0,5; 2; 2,5; dan 3 Molar. Perubahan terlihat pada puncak serapan di sekitar 1655 dan 1380 – 1430 cm⁻¹.



Gambar 3. Spektra FTIR dari kitosan hasil proses hidrolisis dengan variasi konsentrasi HCl

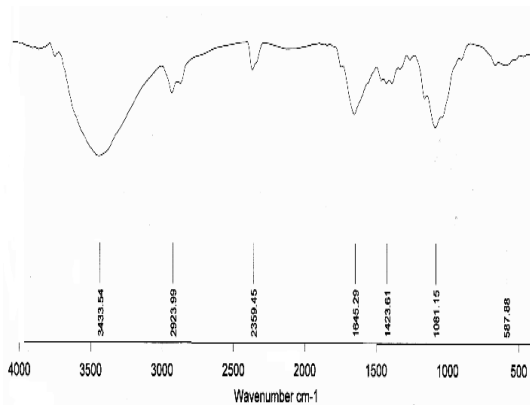


Gambar 4. Spektra FTIR dari kitosan hasil proses hidrolisis dengan variasi temperature hidrolisis

Gambar 4 menunjukkan perubahan puncak-puncak serapan dari kitosan yang

mengalami proses hidrolisis dengan beberapa temperature hidrolisis. Spektra g, h, i, dan j merupakan hasil spektra dari kitosan dengan temperature hidrolisis berturut-turut 50, 60, 80, dan 90 °C. Perubahan juga terlihat pada puncak serapan di sekitar 1655 dan 1380 – 1430 cm⁻¹.

Hasil kitosan terlarut menunjukkan berat molekul rata – rata yang jaug lebih kecil dari kitosan tak terlarut yaitu sekitar 39.000. Perubahan strukturpun cukup jelas terlihat dibandingkan dengan kitosan mula-mula ataupun kitosan tidak terlarut. Perubahan struktur ini terlihat jelas dari gambar 5 berikut



Gambar 5. Spektra FTIR dari kitosan terlarut hasil proses hidrolisis dengan konsentrasi HCl 3 M dan suhu 90 °C

Analisa Data

Dengan peningkatan konsentrasi HCl, kecepatan depolimerisasi kitosan terlihat sebanding dengan jumlah HCl dalam sistem. Pada suasana asam, harga konstanta laju reaksi hidrolisis berbanding lurus dengan ion [H⁺] sehingga konstanta laju reaksi makin tinggi. Konsentrasi HCl yang meningkat akan mempercepat proses depolimerisasi rantai utama kitosan sehingga berat molekul kitosan yang dihasilkan menurun. Hal ini disebabkan karena reaksi hidrolisis semakin sempurna sehingga rantai kitosan yang terpotong akan semakin banyak dan nilai berat molekul yang diperoleh akan semakin rendah. Penurunan berat molekul signifikan terjadi pada konsentrasi HCl tinggi. Konsentrasi HCl yang terlalu rendah tidak cukup kuat untuk melarutkan kitosan, sehingga reaksi hidrolisis yang terjadi tidak terlalu efektif untuk menurunkan berat molekul kitosan. Hal yang sama juga diperoleh C.Q.Qin, et.al. (2002) ketika menghidrolisis kitosan dengan menambahkan katalis H₂O₂. Hal ini diperkuat dari hasil penghitungan yield padatan kitosan yang diperoleh, dimana dengan konsentrasi HCl yang tinggi padatan kitosan yang diperoleh akan semakin rendah karena kitosan dengan berat molekul yang kecil (di bawah 400.000 Da)

sebagai hasil depolimerisasi cenderung larut dalam cairannya. Dari range percobaan diperoleh kondisi optimum dari proses hidrolisis kitosan adalah pada saat proses hidrolisis dengan konsentrasi terbesar yaitu konsentrasi HCl 3 M. Dari kondisi tersebut berat molekul yang diperoleh sebesar 473.754.

Pengaruh temperatur hidrolisis ini dipelajari dengan menjaga kondisi sistem pada temperatur tertentu melalui pendinginan. Dari data terlihat dengan jelas bahwa kenaikan temperatur akan menurunkan berat molekul. Dari data terlihat bahwa penurunan berat molekul yang sangat signifikan dicapai pada temperatur sampai dengan 60 °C, sedangkan untuk suhu yang lebih tinggi (lebih dari 60°C) penurunan berat molekul tidak terlalu signifikan tetapi penurunan yield kitosan cukup signifikan . Hal ini dimungkinkan pada temperatur tinggi terjadi peningkatan deprotonisasi dari –NH₃⁺ yang membantu mempercepat pemutusan rantai utama kitosan secara oksidatif. Karena pada proses hidrolisis ini bersifat acak maka pada suhu tinggi (80 dan 90°C) dan adanya proton –NH₃⁺, energi yang diberikan kepada sistem cenderung dapat memutuskan ikatan glikosidik dari rantai-rantai pendek kitosan (lebih agresif) dibandingkan rantai-rantai utama yang panjang membentuk kitosan dengan berat molekul kecil yang terlarut dalam cairan. Hal ini diperkuat dengan data yield padatan yang turun sangat signifikan pada temperatur 90 °C disertai penurunan berat molekul yang kecil.

Konsentrasi HCl dan temperature hidrolisis juga mempengaruhi besarnya derajat deasetilasi kitosan, meskipun pengaruhnya terjadi secara acak. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh 2 hal yaitu karena kitosan mula-mula merupakan hasil proses N-deasetilasi kitin yang heterogen dan proses hidrolisis dengan suasana asam sendiri merupakan proses yang tidak bersifat selektif sehingga degradasi dari rantai utama kitosan terjadi secara acak.

Dari gambar 3 dan 4 terlihat puncak pada 3450 cm⁻¹ dari kurva c mempunyai puncak yang terbesar dan lebar yang menunjukkan nilai derajat deasetilasi kitosan terbesar karena puncak tersebut mewakili gugus NH₂ stretch yang overlap dengan gugus hidroksil kitosan pada bilangan 3210- 3550cm⁻¹. Pada 1652.14 juga menunjukkan adanya NH₂ bending dan memiliki gugus CN stretch (amida I) pada range sekitar 1430-1390 cm⁻¹ dan ketika intensitas CN stretch (amida II) meningkat maka jumlah kitin semakin besar dan nilai derajat deasetilasi menurun. Pada kurva f pada 1381.14 cm⁻¹ bagian kanan atasnya muncul puncak baru yang lebih tajam yang berarti terjadi peningkatan CN stretch (amidaII)

dimana intensitas kitinnya besar sehingga nilai derajat deasetilasinya kecil.

Hasil analisa kitosan terlarut menunjukkan perubahan yang jelas terutama pada intensitas dari -NH_3^+ pada bilangan gelombang sekitar 1520 cm^{-1} , tetapi juga puncak baru pada 1735 cm^{-1} yang mewakili gugus karboksilat. Hasil tersebut juga memberikan gambaran informasi yang penting bahwa reaksi yang terjadi terutama disebabkan oleh pemutusan karena oksidasi dari ikatan β -glikosidik karena hilangnya gugus NH_2 dan terbentuknya gugus -COOH .

5. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dalam range percobaan dapat disimpulkan beberapa hal antara lain peningkatan konsentrasi asam akan memperbesar laju reaksi hidrolisis sehingga rantai utama kitosan yang dapat terpotong semakin banyak dan berat molekul kitosan menurun, sedangkan temperature hidrolisis juga memberikan pengaruh terhadap penurunan berat molekul pada kitosan. Pengaruh variable operasi juga terlihat terhadap struktur kitosan dan derajat deasetilasi dari kitosan meskipun pengaruhnya terjadi secara acak. Dari hasil spektra yang diperoleh disimpulkan bahwa reaksi yang terjadi terutama disebabkan oleh pemutusan karena oksidasi dari ikatan β -glikosidik.

Daftar Simbol

k_h	: konstanta laju reaksi hidrolisis
k_B	: konstanta laju reaksi hidrolisis pada suasana basa
k_A	: konstanta laju reaksi hidrolisis pada suasana basa
k_n	: konstanta laju reaksi hidrolisis pada suasana netral
$[\text{H}^+]$: konsentrasi ion H^+
DD	: Derajat deasetilasi
A_{1650}	: Absorbansi pada bilangan gelombang 1650
A_{3450}	: Absorbansi pada bilangan gelombang 3450
P	: Absorbansi
P_o	: Absorbansi mula-mula
$[\eta]$: viskositas intrinsik
$K_{m,a}$: konstanta viskosimetri yang tergantung dari polimer dan pelarutnya

Daftar Pustaka

[1] Baxter, A., Dillon, M., Taylor, K.D.A. dan Roberts, G.A.F., (1992), "Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan", *International Journal of Biological Macromolecules*, 14, hal 166-169

- [2] C.Q. Qin, Y.M. Du, dan L. Xiao (2002), "Effect of Hydrogen Peroxide Treatment on The Molecular Weight and Structure of Chitosan", *Polymer Degradation and Stability*, 76, hal 211-218
- [3] Departemen Kelautan dan perikanan Republik Indonesia, (2003), "Perkembangan Ekspor Komoditi hasil perikanan Indonesia 1998-2002, <http://www.dkp.go.id> diakses pada 20 Agustus 2009
- [4] Dunn, E.T., E.W. Grandmaison dan M.F.A. Goosen, (1997), "Applications of Chitin and Chitosan", *Technomic Publication*, hal 3-30
- [5] F.S. Kittur, A.B. Vishu Kumar, dan R.N. Tharanathan, (2003), "Low Molecular Weight Chitosans-Preparation by Depolymerization with Aspergillus Niger pectinase, and Characterization", *carbohydrate Research*, 338, hal 1283-1290
- [6] K. Akiyama, K. Kawazu, A. Kobayashi, (1995), "A Novel Method for Chemo-enzymatic Synthesis of elicitor-Active Chitosan Oligomer and Partially N-deacetylated Chitin Oligomers using N-Acylated Chitotrioscs as Substrates in a Lysozyme-catalyzed Transglycosylation Reaction System", *Carbohydrate Researches*, 279, hal 151-160
- [7] Khan, T.A., Peh, K.K., dan Cheng, H.S., (2002), "Reporting degree of deacetylation values of chitosan : the influence of analytical methods", *J Pharm Pharmaceut Sci*, hal 205-212
- [8] Knaul, J.Z., Kasaai, M.R., dan Bui, V.T., (1998), "Characterization of Deacetylated Chitosan and Chitosan Molecular Weight Review", *Canadian Journal of Chemistry*, 76, hal 1699 - 1706
- [9] Li, J., Du, Y., Yang, J., Feng, T., Li, A., dan Cheng, P., (2005), "Preparation and Characterization of Low Molecular weight Chitosan and Chito-oligomers by a Commercial Enzyme", *Polymer Degradation and stability*, 87, hal 441-448
- [10] Muzzarelli, R.A.A., (1997), "Depolymerization of Chitins and Chitosans with Hemicellulose, Lysozyme, Papain, and Lipases", di dalam R.A.A. Muzzarelli dan M.G. Peter (ed), *Chitin Handbook*, European Chitin Society, Grottamare
- [11] No, H., Meyers, S.P., dan Lee, K.S., (1989), Isolation and Characterization of Chitin From Crawfish Shell Waste, *J. Agric. Food. Chem.*, 27, hal 575-579
- [12] Patil, R.S., V. Chormade, dan M.V. Dhespan, (2000), "Chitinolytic Enzymes an Exploration", *Enz Microb Technol*, 26, hal 473-483
- [13] Roestina, N. dan Yunita, E., (2006), "

- Pengaruh Suhu Deasetilasi dalam Sintesis Chitosan dari Limbah Kulit Udang pada Skala Pilot Plant”, *Laporan Penelitian Jurusan Teknik Kimia Universitas Surabaya*
- [14] Sabnis, S. and Block, L. H., (1997), “Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of *N*-deacetylation of chitosan”, *Polym Bull.*, 39, hal 67-71
- [15] Shahidi F., Arachi, J.K.V., dan Jeon, Y.J., (1999), “Food Application of Chitin and Chitosan”, *Trends in Food Science and Technology*”, edisi 10, hal 37-51
- [16] Tsigos, I., A. Martinou, Kafetzopoulos dan V. Bouriotis, (2000), “Chitin Deacetylases : New Versatile Tools in Biotechnology” , *TIBTECH Rev*, 18, hal 305-312
- [17] Y.Kondo, A. Nakatani, K. Hayashi, M. Ito, (2000), ” Low Molecular Weight Prevents The Progression of Low Dese Streptozotocin-Induced Slowly Progressive Diabetes Mellitus in Mice, *Biology Pharmacy Bulletin*, 12, hal 1458-1464

PENGARUH MASSA ADSORBEN CHITIN PADA PENURUNAN KADAR ASAM LEMAK BEBAS (FFA), BILANGAN PEROKSIDA, DAN WARNA GELAP MINYAK GORENG BEKAS

YUSTINAH

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Muhammadiyah Jakarta
Jalan Cempaka Putih Tengah 27 Jakarta Pusat 10510

Abstrak

Penggunaan minyak goreng secara kontinyu dan berulang-ulang pada suhu tinggi dalam proses penggorengan akan mengakibatkan terjadinya reaksi degradasi yang kompleks dalam minyak dan menghasilkan berbagai senyawa hasil reaksi. Minyak goreng akan mengalami perubahan warna dari kuning menjadi warna gelap. Reaksi degradasi ini menurunkan kualitas minyak. Produk reaksi degradasi yang terdapat dalam minyak ini juga akan menurunkan kualitas bahan pangan yang digoreng dan menimbulkan pengaruh buruk bagi kesehatan. Penelitian ini mempelajari kemampuan chitin sebagai adsorben untuk menurunkan kadar asam lemak bebas (FFA), bilangan peroksida (PV) dan warna gelap minyak goreng bekas (jelantah). Pengolahan dengan adsorben chitin diharapkan dapat meningkatkan kualitas minyak goreng bekas, sehingga umur pemakaian minyak goreng dapat diperpanjang. Chitin diperoleh dari limbah udang dengan melalui proses demineralisasi menggunakan HCl dan proses deproteinasi menggunakan NaOH. Pada proses adsorpsi dilakukan dengan variabel massa adsorben chitin. Minyak goreng bekas dan adsorben chitin diaduk pada temperatur konstan 110°C selama satu jam. Setelah itu minyak goreng disaring dengan vakum, dan minyak goreng yang sudah bersih dianalisa kadar FFA, bilangan peroksida, dan warnanya. Chitin dapat berfungsi sebagai adsorben untuk mengurangi kadar FFA, bilangan peroksida, dan warna gelap minyak goreng bekas. Penggunaan adsorben chitin sejumlah 15 gram, dapat menurunkan kadar FFA dari 1,0257 % menjadi 0,5523 % , dan bilangan peroksida berkurang dari 16,4 meq H₂O₂ / kg minyak menjadi 6,4 meq H₂O₂ / kg minyak. Absorbansi warna terjadi penurunan dari 1,81 Abs menjadi 0,653 Abs setelah diadsorpsi dengan 12,5 gram adsorben chitin.

Kata kunci: adsorben, chitin, minyak goreng bekas, FFA

The use of cooking oil continuously and repeatedly in high cooking temperature will trigger a complex degradation reaction. The color of the oil will turn into dark resulting in reduced quality of the oil. The product of the degradation will also diminish the quality of fried food bringing bad impact to health. The research studies the ability of chitin as an adsorbent in decreasing the concentration of free fatty acid (FFA), peroxide value (PV), and to purify the color of reused oil. The treatment with chitin adsorbent is expected to improve the quality of reused oil in order to extend the using time of the oil. Chitin is obtained from shrimp waste by demineralization process using HCl and deproteination process using NaOH. The variable of the adsorption process is chitin mass. The reused oil is mixed together with the adsorbent at constant temperature 110°C for 1 hour and after that it is filtrated vacuumly. The treated oil is then analyzed to find out the concentration of FFA, PV and the color. It is confirmed that chitin can be used as an adsorbent to reduce the concentration of FFA contain, PV, and the darkness color of reused cooking oil. 15 gram of chitin adsorbent is able to decrease the concentration of FFA from 1.0257 % to 0.5523 %, and PV from 16.4 meq H₂O₂/ kg oil to 6.4 meq H₂O₂/kg oil. The color absorbance also decreases from 1.81 Abs to 0.653 Abs after being adsorbed with 12.5 gram of chitin adsorbent.

Key word : adsorbent, chitin, use of cooking oil, FFA

1. Pendahuluan

Minyak goreng memang sulit dipisahkan dari kehidupan masyarakat. Makanan yang digoreng biasanya lebih lezat dan gurih, tanpa membutuhkan tambahan bumbu bermacam-macam. Dengan demikian, menggoreng adalah cara yang paling praktis untuk memasak (Arini, 1999). Dalam proses penggorengan, minyak goreng berperan sebagai media untuk perpindahan panas yang cepat dan merata pada permukaan bahan yang digoreng (Maskan, 2003)

Penggunaan minyak goreng secara kontinyu dan berulang-ulang pada suhu tinggi (160-180 °C) disertai adanya kontak dengan udara dan air pada proses penggorengan akan mengakibatkan terjadinya reaksi degradasi yang kompleks dalam minyak dan menghasilkan berbagai senyawa hasil reaksi. Minyak goreng juga mengalami perubahan warna dari kuning menjadi warna gelap. Reaksi degradasi ini menurunkan kualitas minyak dan akhirnya minyak tidak dapat dipakai lagi dan harus dibuang (Maskan, 2003). Produk reaksi degradasi yang terdapat dalam minyak ini juga akan menurunkan kualitas bahan pangan yang digoreng dan menimbulkan pengaruh buruk bagi kesehatan (Lee, 2002).

Walaupun menimbulkan dampak yang negatif, penggunaan jelantah, atau minyak goreng yang telah digunakan lebih dari sekali untuk menggoreng (minyak goreng bekas), adalah hal yang biasa di masyarakat. Sebagian orang berpendapat makanan yang dicampur jelantah lebih sedap. Sebagian lagi karena keterdesakan ekonomi, apalagi masa-masa krisis seperti sekarang ini.

Upaya untuk menghasilkan bahan pangan yang berkualitas serta pertimbangan dari segi ekonomi, memacu minat penelitian untuk pemurnian minyak goreng bekas agar minyak dapat dipakai kembali tanpa mengurangi kualitas bahan yang digoreng. Pemurnian minyak goreng bekas merupakan pemisahan produk reaksi degradasi dari minyak. Beberapa cara dapat dilakukan untuk pemurnian minyak goreng bekas, yaitu proses pemisahan dengan membran (Miyagi, 2001), ekstraksi menggunakan fluida superkritis, dan pemurnian dengan menggunakan berbagai jenis adsorben (Maskan, 2003; Lin, 1998; Lin, 2001). Proses pemurnian dengan membran atau ekstraksi menggunakan fluida superkritis membutuhkan investasi dan biaya operasional yang relative lebih tinggi daripada proses adsorpsi menggunakan adsorben. Pemurnian minyak goreng bekas dengan adsorben merupakan proses yang sederhana dan efisien (Maskan, 2003).

Udang adalah komoditas andalan sektor perikanan yang umumnya diekspor dalam bentuk beku. Dari proses pembekuan udang (*cold storage*) dalam bentuk *headless* atau *peeled* untuk ekspor, 60-70 persen dari berat udang jadi limbah (bagian kulit dan kepala). Diperkirakan dari proses pengolahan udang beku akan dihasilkan limbah sebesar 325.000 ton pertahun. Limbah sebanyak itu, jika tidak ditangani secara tepat akan menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan, sebab limbah tersebut dapat meningkatkan BOD dan COD. Saat ini di Indonesia baru sebagian kecil dari limbah udang dimanfaatkan dalam hal pembuatan kerupuk udang, petis, terasi dan bahan pencampur pakan ternak. Sedangkan di negara maju seperti, Amerika Serikat dan Jepang, limbah udang telah dimanfaatkan di dalam industri, sebagai bahan dasar pembuatan chitin dan chitosan. Chitin sebagai polimer alami sangat potensial digunakan sebagai adsorben.

Untuk meningkatkan nilai ekonomi limbah udang, dilakukan pengolahan limbah udang menjadi chitin, dengan cara demineralisasi dan deproteinasi (Prasetyo, 2006). *Chitin* merupakan polimer golongan polisakarida yang tersusun atas monomer β -1(1-4)-2-asetamida-2-deoksi-D-glukosa (Margano, 2003) Selanjutnya chitin hasil pengolahan limbah udang, digunakan sebagai adsorben pada pemurnian minyak goreng bekas.

Pengolahan minyak goreng bekas dengan adsorben chitin diharapkan dapat menurunkan kadar asam lemak bebas atau *Free Fatty Acid* (FFA), *Peroxide Value* (PV), dan warna minyak goreng bekas dari minyak kelapa sawit. Sehingga akan memperpanjang *frying life* minyak goreng tanpa membahayakan kesehatan dan merusak kualitas makanan yang digoreng.

2. Teori Dasar

Minyak goreng bekas

Minyak goreng telah akrab dalam keseharian. Sebab makanan yang digoreng kerap merupakan makanan kesukaan keluarga. Di pasaran, banyak beredar minyak goreng yang terbuat dari beragam bahan dasar. Seperti dari minyak kelapa, minyak kedelai, minyak jagung, dan minyak biji bunga matahari. Selain itu ada pula minyak goreng sawit yang berbeda dalam proses pembuatannya. Produk pertama sebagai produk fraksinasi tunggal. Produk kedua adalah produk fraksinasi ganda. Jika dibandingkan dengan minyak sawit, minyak kelapa diduga mengandung lemak jenuh dalam jumlah tinggi. Rendahnya lemak jenuh dalam minyak sawit

karena produksi minyak sawit melalui proses pemanasan dan pengepresan.

Selama proses penggorengan minyak mengalami reaksi degradasi yang disebabkan oleh panas, udara dan air, sehingga mengakibatkan terjadinya oksidasi, hidrolisis, dan polimerisasi. Reaksi oksidasi juga dapat terjadi selama masa penyimpanan (Lee, 2002).

Reaksi oksidasi merupakan penyebab utama perubahan citarasa dan bau yang disebut *oxidative rancidity*. Oksidasi dapat terjadi melalui dua jenis mekanisme, yaitu auto-oksidasi dan foto-oksidasi. Reaksi auto-oksidasi melibatkan pembentukan radikal bebas yang sangat tidak stabil, yang merupakan inisiator terjadinya reaksi rantai (Azeredo, 2004). Pada reaksi foto-oksidasi, terjadi interaksi antara ikatan rangkap minyak dan radikal oksigen bebas yang sangat reaktif. Kedua jenis reaksi oksidasi ini menghasilkan produk reaksi primer, yaitu hidroperoksida, yang sangat tidak stabil. Senyawa ini bukan penyebab terjadinya perubahan rasa dan bau yang berkaitan dengan *oxidative rancidity*. Namun karena sifatnya yang tidak stabil, hidroperoksida akan segera terdekomposisi dan menghasilkan produk reaksi sekunder, misalnya senyawa aldehid, yang merupakan penyebab adanya *oxidative rancidity* (Hamm, 2000; Azeredo, 2004). Besarnya tingkat oksidasi minyak dapat dinyatakan dengan perubahan *peroxide value/ PV* (Lawson, 1985).

Pembentukan peroksida mempunyai peranan penting ditinjau dari segi *rancidity*. Produk reaksi oksidasi minyak, seperti peroksida, radikal bebas, aldehid, keton, hidroperoksida, polimer dan *oxidized monomer* dan berbagai produk oksidasi minyak yang lain dilaporkan memberikan pengaruh buruk bagi kesehatan (Paul dan Mittal, 1997).

Oksidasi juga menyebabkan warna minyak menjadi gelap, tetapi mekanisme terjadinya komponen yang menyebabkan warna gelap ini masih belum sepenuhnya diketahui (Moreira, 1999; Maskan, 2003). Diprediksikan bahwa senyawa berwarna pada bahan yang digoreng terlarut dalam minyak dan menyebabkan terbentuknya warna gelap. Komponen bahan yang digoreng juga berinteraksi dengan minyak atau senyawa – senyawa produk reaksi degradasi dalam minyak membentuk senyawa berwarna, seperti misalnya produk reaksi *Maillard browning*. Oleh karena itu warna dapat dipakai sebagai salah satu kriteria kualitas minyak goreng (maskan, 2003).

Selama proses penggorengan, senyawa nitrogen (protein) dan fosfatida yang terekstrak dari bahan pangan yang digoreng (telur, daging, ikan, dll) membentuk senyawa berwarna dalam minyak, yaitu senyawa melanoidin (Miyagi,

2001). Lin dkk (2001) juga menyebutkan bahwa reaksi Maillard yang merupakan interaksi antara komponen – komponen dalam bahan pangan, seperti gula dan asam amino, memberikan kontribusi terbentuknya warna gelap pada minyak. Kadar melanoidin dapat ditentukan dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 450 – 550 nm, dan absorbansi pada 460 nm dipakai sebagai indeks warna minyak (Miyagi, 2001).

Selama dipanaskan minyak juga mengalami reaksi polimerisasi sehingga menjadi semakin kental serta berbuih (Moreira, 1999). Hal ini juga dapat disebabkan oleh reaksi oksidasi, hidrolisis, dan isomerasi. Dalam minyak yang kental, laju perpindahan panas akan berkurang, sehingga dibutuhkan waktu yang lebih lama untuk mengoreng dan absorpsi minyak meningkat (Maskan, 2003).

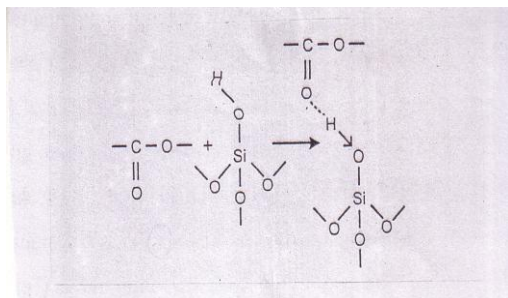
Reaksi hidrolisis terjadi akibat interaksi antara air dengan lemak yang menyebabkan putusnya beberapa asam lemak dari minyak, menghasilkan *Free Fatty Acid* (FFA) dan gliserol (Lawson, 1985). FFA mudah mengalami oksidasi dan mengalami dekomposisi lebih lanjut melalui reaksi radikal bebas (Lin dkk, 2001).

Lin dkk, (1998) melakukan penelitian dengan campuran adsorben yang terdiri atas 4,5% *clay*, 0,5% *charcoal*, 2,5% MgO dan 2,5% celite dapat menurunkan FFA sebesar 74%. Maskan (2003) melaporkan bahwa campuran yang terdiri dari 2% *pekmez earth*, 3% bentonit, dan 3% magnesium silikat dapat mengurangi FFA minyak goreng bekas dari 0,29% menjadi 0,175%.

Kemampuan senyawa silikat untuk menurunkan kadar FFA dapat disebabkan adanya gugus silanol (Si–O–H) pada permukaan adsorben silika. Yang (2003) menyebutkan bahwa *surface chemistry* silika didominasi oleh gugus hidroksil atau silanol Si–O–H. Gugus silanol juga berperan dalam modifikasi kimia pada permukaan silika. Gugus oksigen - karbonil pada FFA bereaksi dengan hidrogen – silanol, sehingga molekul FFA teradsorpsi pada permukaan dengan membentuk ikatan hidrogen dengan silanol hidrogen, seperti terlihat pada gambar 1. Kemampuan adsorpsi senyawa silika dipengaruhi oleh bilangan silanol, yaitu kerapatan gugus OH pada permukaan yang dinyatakan sebagai jumlah gugus OH/ (nanometer)².

Kurangnya kemampuan karbon aktif untuk mengadsorpsi FFA dapat disebabkan oleh karbon aktif yang bersifat non polar, sedangkan FFA merupakan senyawa polar. Sedangkan bentonit yang merupakan *actived clay*, diaktivasi dengan asam H₂SO₄ atau HCL. Hal ini dapat menyebabkan bentonit memiliki sifat asam

sehingga kemampuan bentonit untuk menyerap FFA kurang baik.



Gambar 1. Adsorpsi Carbonyl Oxygen dari FFA pada Silanol Hydrogen

Yuliana dkk, (2005) melaporkan dengan adsorben Magnesium silikat 10% berat, PV minyak goreng bekas dapat direduksi dari 16,4930 meq H_2O_2/kg minyak menjadi 0,8918 meq H_2O_2/kg minyak. Sedangkan kalsium silikat 10% berat dapat mereduksi PV menjadi 0,7463 meq H_2O_2/kg minyak. Harga PV yang dapat dicapai dengan perlakuan adsorben tersebut lebih kecil daripada PV minyak goreng yang sama dalam keadaan baru dan belum dipakai untuk menggoreng, yaitu sebesar 7,5280 meq H_2O_2/kg minyak.

Magnesium silikat dan kalsium silikat lebih efektif untuk menurunkan PV daripada karbon aktif dan bentonit. Hal ini kemungkinan disebabkan adanya gugus silanol pada permukaan kalsium silikat dan magnesium silikat. Gugus silanol tersebut mengadsorpsi senyawa organik (Yang, 2003) seperti senyawa – senyawa peroksida.

Kemampuan magnesium silikat dan karbon aktif dalam mengadsorpsi senyawa berwarna hampir sama. Kedua adsorben tersebut memiliki kemampuan mengadsorpsi senyawa berwarna lebih besar daripada kalsium silikat dan bentonit. Dengan konsentrasi magnesium silikat 10% dan karbon aktif 10%, indeks warna minyak dapat diturunkan dari 0,796 menjadi berturut-turut 0,398 dan 0,404. Warna minyak goreng bekas yang telah diproses dengan keempat jenis adsorben masih menunjukkan warna yang lebih gelap dibandingkan dengan minyak goreng dalam keadaan baru, yaitu dengan indeks warna 0,043. (Yuliana dkk, 2005).

Walaupun karbon aktif mempunyai kemampuan mengadsorpsi senyawa berwarna yang baik, namun karbon aktif juga menyerap komponen-komponen lain yang bermanfaat bagi kesehatan, seperti *tocopherol*. Selain itu karbon aktif sulit dipisahkan dari minyak dengan cara filtrasi biasa (Maskan, 2003). Lin (2001) menyarankan agar filtrasi untuk memisahkan minyak goreng dan karbon aktif dilakukan

dengan menggunakan *filteraid*. Selain memisahkan partikel-partikel solid dalam minyak, *filter aid* juga dapat mengadsorpsi produk reaksi terlarut yang tidak dikehendaki, termasuk FFA, berbagai senyawa polar dan senyawa berwarna.

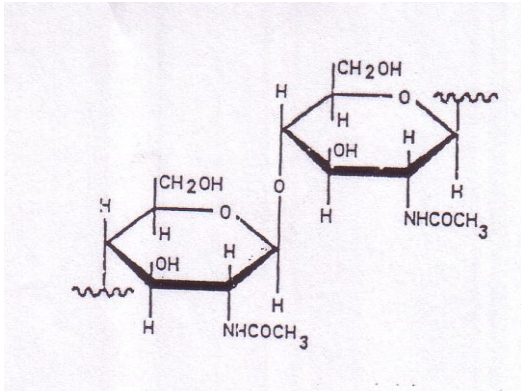
Chitin

Udang adalah komoditas andalan sektor perikanan yang umumnya diekspor dalam bentuk beku. Indonesia merupakan salah satu negara pengekspor udang terbesar di dunia. Dari proses pembekuan udang (*cold storage*) dalam bentuk *headless* atau *peeled* untuk ekspor, 60-70 persen dari berat udang jadi limbah (bagian kulit dan kepala). Diperkirakan dari proses pengolahan udang beku akan dihasilkan limbah sebesar 325.000 ton pertahun (Prasetyo, 2006).

Udang merupakan hewan golongan avertebrata, termasuk dalam filum *arthropoda*, kelas *crustacean*. Badan udang terdiri dari ruas-ruas yang diliputi oleh kulit keras, masing-masing ruas badan tertutup oleh kelopak chitin. Kulit udang mengandung protein 38,07%; lemak 4,07%; karbohidrat 3,74% dan abu 54,13% (Suhardi, 1993).

Cangkang udang jenis udang windu mengandung chitin sekitar 99,1% (paling besar dari jenis udang lainnya). Dengan teknologi sederhana dan bahan-bahan yang cukup murah, serta mudah didapatkan di dalam negeri, dalam proses pengolahan cangkang udang tersebut akan dihasilkan chitin yang cukup berkualitas. Adapun teknologi pengolahan tersebut dilakukan melalui beberapa tahap, yaitu : demineralisasi dan deproteinasi (Prasetyo, 2006).

Chitin adalah golongan polisakarida yang mempunyai berat molekul tinggi dan merupakan molekul polimer berantai lurus dengan nama lain β -1(1-4)-2-asetamida-2-deoksi-D-glukosa (*N-asetil-D-Glukosamin*). Chitin mempunyai rumus molekul $(C_8H_{13}NO_5)_n$ merupakan zat padat yang tak berbentuk (*amorphous*), tak larut dalam air, asam anorganik encer, alkali encer dan pekat, alkohol dan pelarut organik lainnya tetapi larut dalam asam-asam mineral yang pekat (Margano, 2003).



Gambar 2. Struktur Chitin

Struktur kimia chitin mirip dengan struktur selulosa, dengan perbedaan terletak pada adanya gugus 2-asetil amino pada unit glukosa. Dengan demikian chitin dapat dipertimbangkan sebagai suatu turunan selulosa yang mana gugus hidroksil pada atom C-2 digantikan oleh gugus acetamido.

Chitin merupakan biopolimer terbanyak di alam sesudah selulosa. Chitin terdapat pada berbagai jenis *fungi*, *algae*, *protozoa*, *moluska*, serangga dan biota lainnya. Sumber utama chitin yang praktis adalah cangkang binatang laut yang secara ekonomis potensial, seperti udang, kepiting, dan lobster. Cangkang udang mengandung chitin sebesar 20-50 % dari berat keringnya. (Suhardi, 1993).

Tabel 1. Spesifikasi Chitin

Spesifikasi	Diskripsi
Kadar air	2 – 10 %
Nitrogen	6 – 7 %
Derajat deasetilasi	10 %
Abu pada 900 °C	Kurang dari 1,0 %
Berat molekul	1-510 (chitin komersial)
Konstanta Disosiasi	6 – 7
Asam amino	Glisin, serin, dan aspartat boleh ada
Keratenoid	Boleh ada

Sumber : Suhardi, 1993

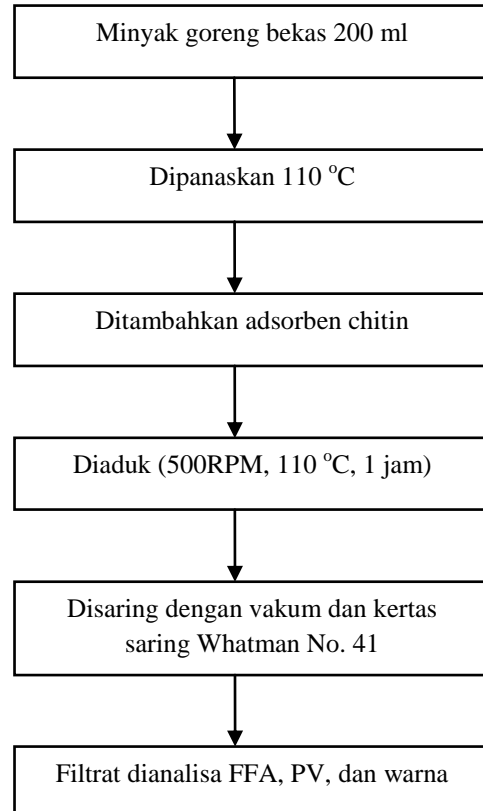
3. Metodologi

Bahan

Minyak goreng bekas diperoleh dari pedagang gorengan yang banyak terdapat dipinggir jalan. Limbah udang diperoleh dari penjual udang di pasar. Sebagai penyaring, kertas saring Whatman No. 41 diperoleh dari toko bahan kimia. Sedangkan bahan-bahan kimia untuk analisa diperoleh dari toko bahan kimia dan laboratorium Teknik Kimia UMJ.

Prosedur percobaan

Limbah udang diolah menjadi chitin melalui proses demineralisasi menggunakan HCL dan deproteinasi menggunakan NaOH. Sedangkan proses adsorpsi sesuai dengan gambar 3. Massa chitin sebagai adsorben bervariasi : 5 ; 7,5 ; 10 ; 12,5 ; dan 15 gr.

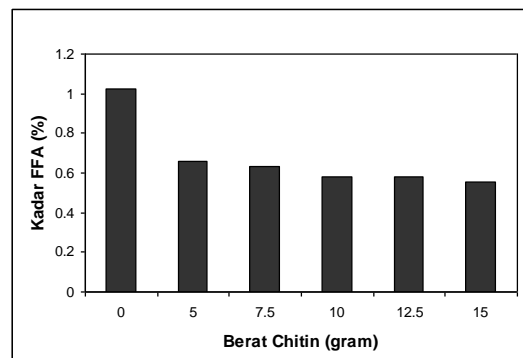


Gambar 3. Skema proses adsorpsi

Analisa *FFA* menggunakan KOH, sedangkan analisa bilangan peroksida menggunakan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Warna minyak goreng dianalisa menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 460 nm.

4. Hasil dan pembahasan

Pengaruh berat adsorben chitin terhadap kadar asam lemak bebas (FFA) minyak



Gambar 4. Pengaruh berat adsorben chitin terhadap kadar FFA dalam minyak

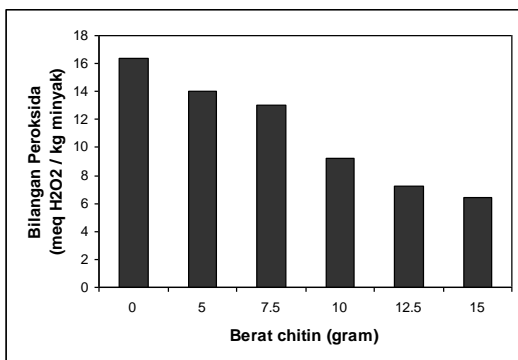
Asam lemak bebas (FFA) merupakan produk dari reaksi hidrolisis trigliserida dan reaksi dekomposisi hidroperoksida. Reaksi ini akan mengakibatkan ketengikan hidrolisa yang menghasilkan flavor dan bau tengik pada minyak. Sehingga kadar FFA dalam minyak sering digunakan sebagai salah satu indikator kerusakan minyak goreng bekas.

Penambahan berat adsorben chitin dalam proses adsorpsi mengakibatkan penurunan kadar FFA dalam minyak, seperti terlihat pada Gambar 4. Kadar FFA turun dari 1,0257 % menjadi 0,5523 % setelah diberi adsorben chitin 15 gram. Sedangkan hasil analisa pada minyak segar mengandung FFA 0,1%.

Chitin dapat digolongkan sebagai turunan selulosa, karena struktur chitin mirip dengan selulosa dengan gugus hidroksil digantikan dengan gugus acetamido. Kemampuan adsorpsi chitin menyerap asam lemak bebas kemungkinan dipengaruhi adanya gugus acetamido dalam chitin. Gugus acetamido akan berikatan dengan asam lemak bebas dalam minyak.

Penambahan jumlah adsorben chitin lebih dari 15 gram, akan mengakibatkan campuran menjadi sangat kental, sehingga akan memperlambat pengadukan dan penyaringan. Sehingga untuk mendapatkan minyak bekas dengan kadar FFA rendah dapat dilakukan proses adsorpsi lebih dari satu tahap.

Pengaruh berat adsorben chitin terhadap bilangan peroksida minyak



Gambar 5. Pengaruh berat adsorben chitin terhadap bilangan peroksida minyak

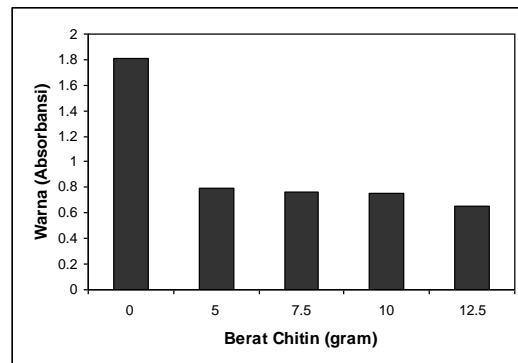
Reaksi oksidasi pada minyak mula-mula akan membentuk peroksida dan hidroperoksida, yang selanjutnya akan terkonversi menjadi aldehida, keton dan asam-asam lemak bebas. *Rancidity* (ketengikan) terbentuk oleh adanya aldehida, bukan oleh peroksida. Jadi kenaikan

bilangan peroksida (PV) hanya indikator dan peringatan bahwa minyak sebentar lagi akan berbau tengik. Senyawa hasil reaksi oksidasi juga dapat memberikan pengaruh buruk bagi kesehatan. Sehingga kenaikan bilangan peroksida dapat digunakan sebagai indikator kerusakan minyak.

Perubahan PV (meq H₂O₂ / kg minyak) yang terjadi karena perlakuan adsorpsi dengan chitin pada minyak goreng bekas ditunjukkan pada Gambar 5. Semakin besar jumlah adsorben chitin yang ditambahkan, maka penurunan PV juga semakin besar. Pada penambahan jumlah adsorben chitin 15 gram terjadi penurunan PV dari 16,4 meq H₂O₂ / kg minyak menjadi 6,4 meq H₂O₂ / kg minyak. Hasil analisa minyak segar mengandung PV 5 meq H₂O₂ / kg minyak.

Penurunan bilangan peroksida setelah proses adsorpsi dengan chitin disebabkan adanya gugus acetamido pada chitin. Gugus acetamido dapat menyerap senyawa-senyawa organik, termasuk senyawa – senyawa peroksida.

Pengaruh berat adsorben chitin terhadap warna minyak



Gambar 6. Pengaruh berat adsorben chitin terhadap warna minyak

Warna minyak secara luas sudah dipakai sebagai salah satu indikator untuk menentukan kualitas minyak goreng. Selama proses menggoreng, nitrogen / protein dan fosfatida yang terekstrak dari bahan pangan yang digoreng membentuk senyawa berwarna dalam minyak, yaitu senyawa melanoidin. Kadar melanoidin dapat ditentukan dengan spektrofotometer, harga absorbansi warna diperoleh pada panjang gelombang 460 nm. Semakin besar harga absorbansi, maka warna minyak semakin gelap.

Pada Gambar 6. menunjukkan semakin besar jumlah adsorben chitin, semakin kecil harga absorbansi pada minyak. Hal ini menunjukkan semakin besar jumlah adsorben chitin, akan menghasilkan minyak yang lebih terang warnanya. Penurunan absorbansi terjadi dari 1,81 menjadi absorbansi 0,653 setelah

proses adsorpsi dengan menggunakan chitin 12,5 gram. Pada minyak segar harga absorpsi adalah 0,1.

Denga adanya penurunan harga absorpsi, menunjukkan gugus acetamido pada chitin juga dapat mengadsorpsi warna pada minyak yang disebabkan oleh senyawa melanoidin.

5. Kesimpulan

Perlakuan dengan adsorben chitin pada proses adsorpsi, dapat meningkatkan kualitas minyak goreng bekas, ditinjau dari kadar FFA, bilangan peroksida, dan warna minyak.

Semakin besar jumlah adsorben chitin, maka penurunan kadar FFA, bilangan peroksida dan absorpsi warna minyak juga semakin besar. Hasil yang diperoleh masih lebih besar dari kadar FFA, bilangan peroksida dan warna absorpsi minyak segar. Agar mendapatkan minyak goreng bekas dengan kadar FFA, bilangan peroksida dan warna absorpsi minyak mendekati kadar pada minyak segar dapat dilakukan proses adsorpsi lebih dari satu tahap.

Untuk mendapatkan minyak goreng bekas yang lebih baik, perlu dilakukan penelitian menggunakan adsorben chitin yang dikombinasikan dengan adsorben lainnya.

Daftar Pustaka

- [1] Arini, (1999), "Minyak Jelantah, Amankah?", *Jurnal LP POM MUI*, No. 25
- [2] Azeredo, H.M.C., Faria, J.A.F., dan M.A.A.P. da Silva, (2004), "Minimization of Proxide Formation Rate in Soybean Oil by Antioxidant Combinations", *Food Research International*, 37, hal. 689-694
- [3] Lawson, Harry W., (1985), "Standards for Fats and Oil", The AVI Publishing company, Inc., Weat Port, Connecticut, hal 12-18.
- [4] Lee, J., Lee, S., Lee, H., Park, K. dan E. Choe, (2002), "Spinach (spinacia oleracea) as a Natural Food Grade Antioxidant in Deep Fat Fried Products", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, hal. 5664-5669
- [5] Lin, S., Akoh, C.C dan A.E. Reynold, (1998), "The Recovery of used frying oils with various adsorbents", *Journal of Food Lipids*, 5, hal. 1-16
- [6] Lin, S., dan C. Casimir, (2001), "Recovery of used Frying Oil with Adsorbent Combination : Refrying and Frequent Oil Replenishment", *Journal of Food Research International*, 34, hal. 159-166
- [7] Margano, (2003), "Potensi Limbah Udang sebagai penjerap logam berat (timbal, kadmium, dan tembaga) di perairan", *Makalah Pengantar ke Falsafah Sains Program Pasca Sarjana*, IPB, Bogor
- [8] Maskan, M. dan H.I. Bagci., (2003), "Effect of Different Adsorbents On Purification of Used Sunflower Seed Oil Utilized For Frying", *Journal of Food Research Technology*, 217, hal. 215-218
- [9] Maskan, M. dan H.I. Bagci., (2003), "The Recovery of Used Sunflower Seed Oil Utilized in Repeated Deep Fat Frying Process", *European Food Research and Technology*, 218, hal. 26-31
- [10] Miyagi, A., et al., (2001), "Feasibility Recycling Used Frying Oil Using Membrane Process", *Journal Lipid Science Tecnology*, 103, hal. 208-215
- [11] Moreira, R.G., (1999), "Deep-Fat Frying Fundamentals and Application", Aspen Publishers Inc., Weat Port, Connecticut, hal. 37-41, 46.
- [12] Prasetyo, K.W., (2006), "Pengolahan Limbah Cangkang Udang", Kompas, Senin 15 Mei 2006
- [13] Sudarmadji, S., dkk., (1989), "Analisa Bahan Makanan dan Pertanian", Liberty, Bandung, hal.111, 115-117,
- [14] Suhardi, (1993), "Khitin dan Khitosan", Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi, PAU UGM, Yogyakarta
- [15] Yang, R.T., (2003), "Adsorbents : Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, hal. 134
- [16] Yuliana, dkk., (2005), "Penggunaan Adsorben Untuk Mengurangi Kadar Free Fatty Acid, Peroxide Value dan Warna Minyak Goreng Bekas", *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, Vol. 4., No. 2., hal.212-218

PENGARUH MODIFIKASI SECARA ASETILASI TERHADAP KARAKTERISTIK PATI SAGU DAN PATI JAGUNG

Aning Ayucitra, Laurentia EK Setiawan, dan Nani Indraswati
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya
Jl. Kalijudan 37, Surabaya 60114, Jawa Timur – Indonesia
Tel. +62313891264, Fax. +62313891267
Corresponding author, e-mail: aayucitra@yahoo.com

Abstrak

Modifikasi pati secara asetilasi selain merubah struktur pati juga membuat pati menjadi semakin tahan terhadap enzim pencernaan seperti α -amilase. Sebagai konsekuensinya, pati terasetilasi tersebut akan berfungsi sebagai pati tahan cerna, yang mempunyai potensi mereduksi faktor resiko terkait dengan kanker usus besar. Penggunaan pati terasetilasi sebagai sumber pati tahan cerna dalam produk pangan mendorong adanya kebutuhan akan pengertian yang mendalam tentang karakteristik dari pati terasetilasi tersebut.

Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari karakteristik dari pati terasetilasi terutama karakteristik yang berperan penting dalam proses produksi dan menentukan performa akhir produk pangan yang dihasilkan, seperti: swelling power, solubility, paste clarity, dan stabilitas terhadap freeze-thawing proses. Mula-mula pati sagu dan jagung diasetilasi dengan larutan asam asetat dalam suasana basa; hasil yang diperoleh selanjutnya dianalisa karakteristiknya. Karakteristik pati sagu dan pati jagung yang tidak mengalami modifikasi juga dipelajari sebagai pembanding.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa %asetil dan derajat asetilasi meningkat seiring dengan semakin tingginya konsentrasi larutan asam asetat yang dipergunakan. Perubahan karakteristik tampak dialami oleh kedua jenis pati setelah diasetilasi, baik pati sagu maupun pati jagung. Karakteristik pati seperti solubility, swelling power, dan paste clarity mengalami peningkatan dibandingkan sebelum dimodifikasi. Pati sagu dan pati jagung terasetilasi juga menunjukkan tendensi lebih tahan terhadap sineresis dibandingkan sebelum dimodifikasi.

Kata Kunci : asetilasi pati, sagu, jagung, karakteristik

Abstract

Modification of starch through acetylation alters the structure of starch and improves the improves the resistance of a starch to human digestive enzymes such as α -amylases. As a consequence, the acetylated starch acts as a resistant starch which has potential roles in reducing risk factors associated with colorectal cancer. The increased efforts of applying acetylated starch as a source of resistant starch in food products is resulting in growing interest in better understanding the characteristics of acetylated starch.

The objective of this research was to investigate the characteristics of acetylated sago and corn starches that influence processing and product behaviour and performance such as swelling power, solubility, paste clarity, and freeze-thaw stability. Sago and corn starches were initially acetylated with acetic acid in alkaline solution; the results obtained were then subjected to several analyses to characterise its properties. Native starch was also analysed as comparison.

The results showed that acetyl content (%) and DS increased with higher concentration of acetic acid. Significant changes in characteristics were observed for both starches following acetylation. The values of solubility, swelling power, and paste clarity of acetylated starches were higher than those of native. Both starches also demonstrated better freeze-thaw stability after being acetylated.

Keyword : starch acetylation, sago, corn, characteristic

1. Pendahuluan

Modifikasi pati seringkali dilakukan untuk mengatasi kelemahan sifat pati asalnya (tanpa modifikasi) yang disesuaikan dengan aplikasinya kelak. Sebagai contoh, beberapa jenis pati memiliki daya tahan rendah terhadap *shear-stress* dan dekomposisi suhu serta memiliki kecenderungan yang besar untuk beretrogradasi dimana hal ini dapat membatasi pemakaian di industri pangan (Singh dkk, 2004). Dengan pemilihan metode modifikasi yang tepat kelemahan-kelemahan seperti itu dapat diatasi. Modifikasi pati secara asetilasi merupakan salah satu metode modifikasi yang mulai banyak digunakan saat ini karena struktur pati dapat diubah dan karakteristik pati yang diinginkan menjadi lebih baik tanpa mengubah penampilan fisik dari pati yang dimodifikasi.

Berbagai penelitian tentang modifikasi pati secara asetilasi telah dipublikasikan, dengan fokus kebanyakan pada pati beras dan kentang, dan masih sangat sedikit yang berfokus pada pati sagu dan pati jagung khususnya dari hasil bumi Indonesia sendiri. Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan dikaji pengaruh modifikasi secara asetilasi terhadap berbagai karakteristik pati terutama yang berperan penting dalam aplikasinya nanti di industri pangan. Sebagian besar penelitian yang telah dipublikasikan menunjukkan bahwa pati hasil asetilasi memiliki kecenderungan untuk lebih tahan terhadap suhu rendah dan retrogradasi (Betancur-Ancona dkk, 1997; Singh dkk, 2004). Akan tetapi hasil dari proses asetilasi dapat berbeda-beda tergantung dari jenis pati yang dimodifikasi.

Dalam proses asetilasi, konsentrasi reaktan, waktu reaksi, suhu dan pH reaksi, serta kehadiran katalis dapat mempengaruhi produk akhir dalam hal ini karakteristik dari pati hasil modifikasi (Betancur-Ancona dkk, 1997). Pati terasetilasi dengan derajat substitusi yang rendah dapat dihasilkan dengan cara mereaksikan pati dengan larutan asam asetat dalam kondisi basa, biasanya digunakan larutan sodium hidroksida untuk mencapai kondisi tersebut (Kruger dan Rutenberg, 1967). Penelitian lebih lanjut mengenai pengaruh dari berbagai faktor penentu sebagaimana tersebut di atas, seperti: konsentrasi reagen, perlu dilakukan terutama untuk pati hasil bumi Indonesia).

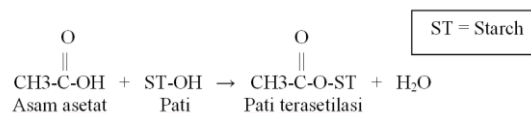
Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari karakteristik dari pati terasetilasi terutama karakteristik yang berperan penting dalam proses produksi dan menentukan performa akhir produk pangan yang dihasilkan, seperti: *swelling power*, *solubility*, *paste clarity*, dan stabilitas terhadap *freeze-thawing* proses. Sagu yang merupakan salah satu sumber karbohidrat penting bagi masyarakat Indonesia khususnya di

wilayah Indonesia Timur dan jagung yang juga merupakan tanaman lokal Indonesia sumber karbohidrat dan banyak dikonsumsi di pedesaan dipilih sebagai subyek penelitian ini. Pati sagu dan pati jagung diperoleh dengan terlebih dahulu dilakukan proses isolasi pati. Diharapkan, dari penelitian ini dapat diperoleh sumber pati alternatif selain pati kentang dan pati beras disamping diperolehnya pati terasetilasi dengan karakteristik yang lebih baik dan memiliki manfaat kesehatan.

2. Teori Dasar

Modifikasi pati dapat dilakukan secara fisika maupun kimia. Modifikasi secara fisika dapat dilakukan dengan berbagai cara seperti perlakuan pemanasan, dengan gesekan pada suatu lembaran, pembekuan dalam liquid nitrogen, radiasi, dan lain-lain (Gonzalez dkk, 2007; Sagar dkk, 1998; Ska dkk, 2000). Modifikasi pati secara kimia dapat dilakukan dengan berbagai cara pula seperti eterifikasi, esterifikasi, *cross-linking*, dekomposisi asam, hidrolisa dengan menggunakan enzim, dan oksidasi (Dziedzic dan Kearsley, 1995; Fleche, 1985; Kruger dan Rutenberg, 1967; Rutenberg dan Solarek, 1984). Ciri modifikasi kimia adalah dengan menambahkan gugus fungsional baru pada molekul pati sehingga mempengaruhi sifat fisika-kimia dari pati tersebut (Hermansson dan Svegmarm, 1996), penambahan reagen atau bahan kimia tertentu tersebut bertujuan mengganti gugus hidroksil (OH-) pada pati (Adebowale, 2002; Singh, 2004).

Modifikasi kimia pati secara asetilasi pada prinsipnya adalah menyisipkan gugus asetil menggantikan gugus (OH-) pada pati melalui reaksi asetilasi (**Gambar 1**), dimana hal ini akan mengurangi kekuatan ikatan hidrogen di antara pati dan menyebabkan granula pati menjadi lebih mengembang (*swelling*), mudah larut dalam air, serta meningkatkan *freeze-thaw stability* pati (Adebowale, 2002; Adebowale, 2005; Singh, 2004).



Gambar 1. Reaksi asetilasi pati

Metode modifikasi pati secara asetilasi dengan derajat substitusi (DS = *degree of substitution*) yang rendah telah digunakan secara luas oleh industri makanan selama bertahun-tahun. Hal ini disebabkan oleh keunggulan sifat fisika-kimia yang dimiliki oleh pati terasetilasi seperti suhu gelatinisasi, *swelling power*, *solubility*, dan tingkat kejernihan pasta (*paste*

clarity) yang tinggi, serta memiliki stabilitas penyimpanan dan pemasakan yang lebih baik jika dibandingkan dengan pati asalnya (Raina dkk, 2006). Selain itu, kualitas produk yang dihasilkan dari pati terasetilasi lebih stabil dan tahan terhadap retrogradasi. Karakteristik fisika-kimia pada pati yang terasetilasi ini dipengaruhi oleh jumlah distribusi gugus asetil yang menggantikan gugus hidroksil (OH-) pada pati. Reagen kimia yang biasa digunakan pada metode asetilasi adalah vinil asetat, asam asetat, dan asetat anhidrat (Kruger dan Rutenberg, 1967).

3. Metodologi

Jagung yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari pasar tradisional di Surabaya, dikeringkan, dipipil bijinya, dan disimpan dalam tempat tertutup hingga dipergunakan. Sagu diperoleh dari Maluku, dikeringkan dan disimpan dalam tempat tertutup hingga digunakan. Bahan-bahan kimia yang dipergunakan adalah analytical grade yang langsung dipergunakan tanpa mengalami tahap pemrosesan terlebih dahulu.

Jagung dan sagu mula-mula diisolasi terlebih dahulu untuk diambil patinya dengan menggunakan metode *alkaline steeping*, dikeringkan, diayak, dan disimpan hingga dipergunakan. Pati-pati yang diperoleh selanjutnya dimodifikasi secara asetilasi. Pada dasarnya, prosedur asetilasi untuk kedua jenis pati adalah sebagai berikut : pati terlebih dahulu direndam dalam aquades dengan ratio 1:3 sambil diaduk untuk memudahkan proses pencampuran pati dengan asam asetat. Larutan asam asetat dengan jumlah tertentu ditambahkan sedikit demi sedikit sambil diaduk ke dalam larutan pati dimana secara bersamaan juga ditambahkan larutan sodium hidroksida untuk menjaga pH reaksi pada kondisi tetap 8-8,4. Setelah dibiarkan untuk bereaksi selama 30 menit, larutan asam klorida (HCl 0,5N) ditambahkan untuk menurunkan pH larutan menjadi 6 sekaligus menghentikan reaksi. Larutan pati tersebut selanjutnya difiltrasi dan endapannya dicuci berulang kali dengan aquades hingga pHnya ± 7. Endapan pati yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven bersuhu 45°C hingga diperoleh kandungan air yang konstan.

Pati hasil asetilasi selanjutnya dianalisa karakteristiknya seperti *swelling power* dan *solubility*, *paste clarity*, dan ketahanan terhadap *freeze-thawing* proses. Metode analisa yang digunakan mengikuti Singh dkk (2004) dengan sedikit modifikasi. Pati sagu dan pati jagung yang tidak mengalami modifikasi juga dianalisa karakteristiknya untuk mengetahui pengaruh modifikasi secara asetilasi terhadap karakteristik pati.

4. Hasil dan Pembahasan

Hasil dari proses modifikasi pati secara asetilasi dengan menggunakan larutan asam asetat untuk pati sagu dan pati jagung dapat dilihat pada **Tabel 1** dan **2**, secara berurutan. Hasil asetilasi dinyatakan dalam %asetil dan DS (derajat substitusi) yang menunjukkan banyaknya gugus hidroksil (OH-) yang tersubstitusi oleh gugus asetil. Maksimum

Tabel 1. Persen asetil dan DS untuk pati sagu

Konsentrasi Asam Asetat	% Asetil	DS
0%	TD*	TD*
10 %	0,34	0,013
20 %	0,57	0,022
30 %	0,78	0,031

*TD = Tidak terdeteksi

Tabel 2. Persen asetil dan DS untuk pati jagung

Konsentrasi Asam Asetat	% Asetil	DS
0%	TD*	TD*
10 %	0,41	0,016
20 %	0,59	0,022
30 %	0,81	0,031

* TD = Tidak terdeteksi

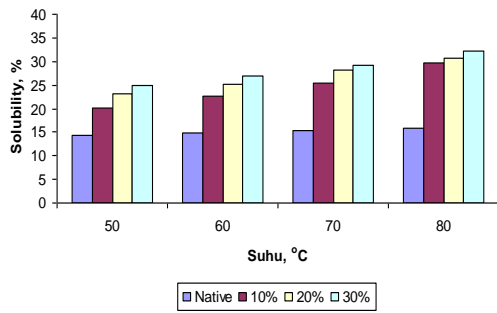
Hasil % asetil dan DS untuk kedua jenis pati tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan, hanya saja hasil modifikasi pada pati jagung menunjukkan nilai % asetil dan DS yang lebih tinggi dibandingkan dengan pati sagu. Hal ini berlaku untuk semua variasi konsentrasi larutan asam asetat. Dari **Tabel 1** dan **2** juga dapat dilihat bahwa %asetil dan DS semakin meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi asam asetat. Semakin tinggi konsentrasi larutan asam asetat maka semakin banyak jumlah asam asetat yang tersedia untuk bereaksi dan mensubstitusi gugus hidroksil (OH-) pada pati.

Hasil uji amilosa dan amilopektin pada pati sagu dan pati jagung sebelum dan sesudah asetilasi tidak menunjukkan adanya penurunan yang signifikan pada kandungan amilosa dan amilopektin setelah asetilasi (data tidak ditampilkan). Hasil ini serupa dengan hasil penelitian Gonzales dan Perez (2002) untuk asetilasi pada pati jagung hibrida dan beras.

Pengaruh modifikasi terhadap karakteristik pati sagu dan pati jagung

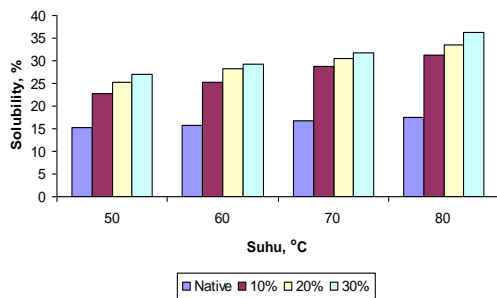
Solubility

Gambar 2 menunjukkan hasil uji *solubility* untuk pati sagu sebelum dan sesudah modifikasi. Seiring dengan kenaikan suhu, *solubility* semakin meningkat untuk semua variasi.



Gambar 2. Profil solubility pati sagu sebelum dan sesudah modifikasi pada berbagai variasi suhu pemanasan

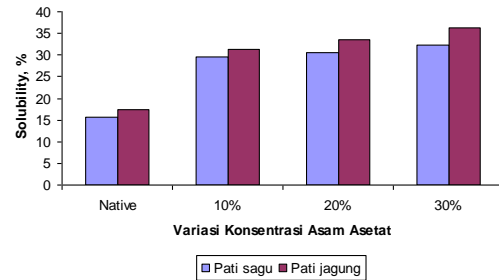
Gambar 3 hasil uji solubility untuk pati jagung sebelum dan sesudah modifikasi pada berbagai variasi suhu pemanasan. Sama halnya dengan pati sagu, seiring dengan meningkatnya suhu pemanasan, nilai solubility pati semakin meningkat untuk semua variasi modifikasi. Ketika pati dipanaskan dalam air yang berlebih, ikatan hidrogen, yang menstabilkan struktur pati, putus dan digantikan dengan ikatan hidrogen antara pati dan air. Hal inilah yang menyebabkan granula pati mengembang dan memudahkannya untuk larut di dalam air.



Gambar 3. Profil solubility pati jagung sebelum dan sesudah modifikasi pada berbagai variasi suhu pemanasan

Pada suhu yang sama, pati hasil modifikasi memiliki solubility yang lebih tinggi dibandingkan dengan pati tanpa modifikasi, baik untuk pati sagu maupun pati jagung (Gambar 4). Hal ini disebabkan oleh melemahnya ikatan hidrogen di dalam pati yang dimodifikasi. Melemahnya ikatan hidrogen di dalam pati memudahkan air untuk berpenetrasi ke dalam granula pati. Dari Gambar 4 juga terlihat bahwa solubility pati terasetilasi semakin meningkat seiring dengan semakin tingginya konsentrasi asam asetat yang ditambahkan, dimana nilainya lebih besar untuk pati jagung pada semua variasi. Hal ini dipengaruhi oleh semakin besarnya %asetil dan derajat substitusi (DS). Substitusi gugus asetil pada pati akan melemahkan ikatan

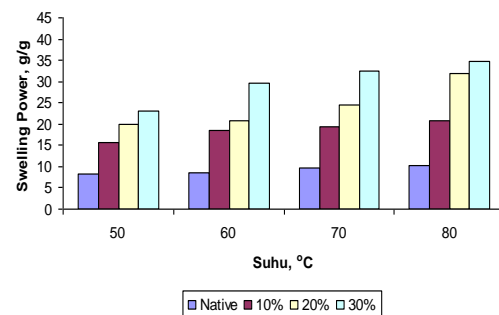
hidrogen sehingga air menjadi lebih mudah berpenetrasi ke dalam granula pati dan menyebabkan ter-leaching-nya amilosa dari granula. Inilah yang menyebabkan solubility pati sagu semakin meningkat. Kecenderungan ini juga teramati oleh peneliti lain seperti Singh dkk (2004) pada modifikasi pati kentang.



Gambar 4. Profil solubility pati sagu dan pati jagung pada suhu pemanasan 80 °C untuk berbagai variasi konsentrasi asam asetat

Swelling power

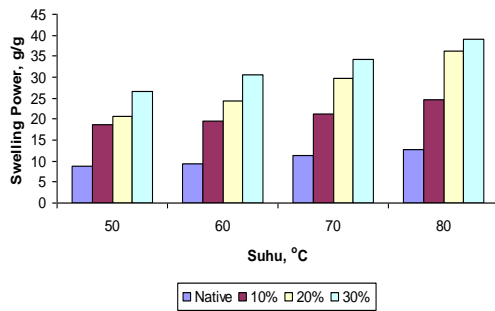
Gambar 5 dan 6 menunjukkan hasil uji swelling power untuk pati sagu dan pati jagung, secara berurutan, sebelum dan sesudah modifikasi. Seiring dengan kenaikan suhu, swelling power semakin meningkat untuk semua jenis pati. Hal ini disebabkan ketika pati dipanaskan dalam air yang berlebih, granula pati akan menyerap air sehingga lama-kelamaan pati tersebut menjadi mengembang (swelling power-nya meningkat).



Gambar 5. Profil swelling power pati sagu sebelum dan sesudah modifikasi pada berbagai variasi suhu pemanasan

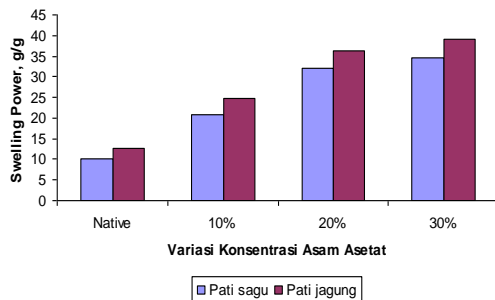
Pati sagu maupun pati jagung hasil modifikasi secara asetilasi memiliki swelling power yang lebih tinggi dibandingkan pati asalnya (sebelum dimodifikasi). Karena adanya substitusi gugus asetil, pati terasetilasi memiliki ikatan hidrogen yang lebih lemah dibandingkan pati asalnya. Hal ini menyebabkan air dapat masuk pada granula pati termodifikasi lebih

banyak daripada pati yang tidak mengalami modifikasi.



Gambar 6. Profil swelling power pati jagung sebelum dan sesudah modifikasi pada berbagai variasi suhu pemanasan

Pada suhu yang sama, swelling power pati-pati terasetilasi semakin meningkat seiring dengan semakin tingginya konsentrasi larutan asam asetat yang ditambahkan (Gambar 7).



Gambar 7. Profil swelling power pati sagu dan pati jagung pada suhu pemanasan 80°C untuk berbagai variasi konsentrasi asam asetat

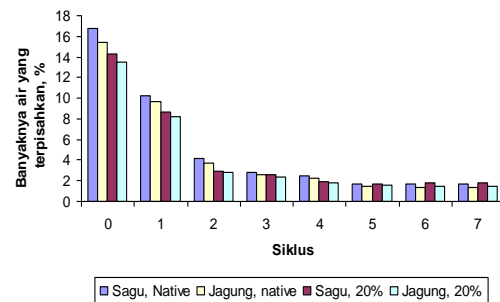
Hal ini dipengaruhi oleh semakin besarnya %asetil dan DS yang menunjukkan semakin banyaknya gugus asetil yang menggantikan gugus hidroksil (OH-) pada pati. Dari Gambar 7 juga dapat dilihat bahwa pati jagung memiliki nilai swelling power yang lebih tinggi dibandingkan pati sagu baik sebelum maupun sesudah modifikasi.

Ketahanan terhadap retrogradasi

Gel pati yang disimpan pada suhu rendah dan menjadi subjek perubahan suhu selama proses penyimpanan akan cenderung mengalami retrogradasi. Kecenderungan untuk beretrogradasi dari gel pati sebelum dan sesudah modifikasi dapat dipelajari dengan mengamati tingkat kejernihan pasta (paste clarity) dan mengukur besarnya nilai sineresis selama penyimpanan pada suhu rendah dengan menerapkan frozen-thawing cycle. Satu cycle (siklus) berarti pati tersebut mengalami satu kali

proses pembekuan dan satu kali proses pencairan. Lamanya waktu untuk tiap cycle adalah dua hari. Sineresis dapat didefinisikan sebagai banyaknya air yang keluar dari granula pati. Semakin sedikit air yang keluar berarti semakin tahan pati tersebut terhadap terjadinya retrogradasi.

Hasil uji ketahanan pati terhadap retrogradasi menunjukkan bahwa pati terasetilasi, untuk semua variasi, memiliki ketahanan terhadap retrogradasi yang lebih baik dibandingkan pati asalnya (tanpa modifikasi). Hal ini ditunjukkan dengan semakin tingginya harga paste clarity pati (data tidak ditampilkan) dan semakin sedikitnya jumlah air yang terpisahkan dari granula pati seiring dengan semakin lamanya siklus (Gambar 8).



Gambar 8. Profil freeze-thaw stability pati sagu dan pati jagung sebelum dan sesudah modifikasi (konsentrasi asam asetat 20%)

Kecenderungan pati terasetilasi untuk tahan terhadap terjadinya retrogradasi pada umumnya dan sineresis pada khususnya disebabkan oleh adanya gugus asetil dalam pati. Hal ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Singh dkk (2004).

5. Kesimpulan

Dalam proses modifikasi secara asetilasi, nilai dari persen asetil dan derajat asetilasi meningkat seiring dengan semakin tingginya konsentrasi larutan asam asetat, sebagai reagen, yang dipergunakan. Perubahan karakteristik tampak dialami oleh kedua jenis pati setelah diasetilasi, baik pati sagu maupun pati jagung. Karakteristik pati seperti solubility, swelling power, dan paste clarity mengalami peningkatan dibandingkan sebelum dimodifikasi. Pati sagu dan pati jagung terasetilasi juga menunjukkan tendensi lebih tahan terhadap sineresis dibandingkan sebelum dimodifikasi.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada DIKTI atas bantuan dana untuk penelitian ini yang diperoleh melalui kegiatan penelitian Hibah Bersaing.

Daftar Pustaka

- [1] Adebowale, K.O., Afolabi, T.A., and Lawal, O.S., (2002), "Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour", *Food Chemistry*, 78, hal. 305-311.
- [2] Adebowale, K.O. Olawumi, E.K., dan Lawal, O.S., (2005), "Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*artocarpus artilis*) starch", *Industrial Crops and Products*, 21, hal. 343-351.
- [3] Betancur-Ancona, D., Chel-Guerrero, L., dan Canizares-Hernandez, E., (1997), "Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, hal. 378-382.
- [4] Dzedzic, S.Z. dan Kearsley, M.W., (1995), "The Technology of Starch Production", in *Handbook of Starch Hydrolysis Products and Their Derivatives*, Chapman and Hall, London, hal. 1-25.
- [5] Fleche, G., (1985), "Chemical Modification and Degradation of Starch", in *Starch Conversion Technology*, Marcel Dekker, New York, hal. 73-99.
- [6] Gonzalez, R. T., E., Re, E., Anon, M.C., Pilosof A.M.R., dan Martinez, K., (2007), "Amaranth starch-rich fraction properties modified by high-temperature heating", *Food Chemistry*, 103, hal. 927-934.
- [7] Gonzales, Z. dan Perez, E., (2002), "Effect of acetylation on some properties of rice starch", *Starch*, 54, hal. 148-154.
- [8] Hermansson, A.-M., dan Svegmarm, K., (1996), "Developments in the understanding of starch functionality", *Trends in Food Science & Technology*, 7, hal. 345-353.
- [9] Kruger, L.H. dan Rutenberg, M.W., (1967), "Production and Uses of Starch Acetates", in *Starch: Chemistry and Technology*, Vol II, Academic Press, New York, hal. 369-401.
- [10] Raina, C., Singh, S., Bawa, A., dan Saxena, D., (2006), "Some characteristics of acetylated, cross-linked and dual modified Indian rice starches", *European Food Research and Technology*, 223, hal. 561-570.
- [11] Rutenberg, M.W. dan Solarek, D., (1984), "Starch Derivatives: Production and Uses", in *Starch: Chemistry and Technology I*, Academic Press, London, hal. 312-388.
- [12] Sagar, A. D. V., M.A., Thomas, E.L., Armstrong, R.C., dan Merrill, E.W., (1998), "Irradiation-modification of starch-containing thermoplastic blends. I. Modification of properties and microstructure", *Journal of Applied Polymer Science*, 61, hal. 139-155.
- [13] Singh, J., Kaur, L., dan Singh, N., (2004), "Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches", *Starch*, 56, hal. 586-601.
- [14] Ska, J. S. K., F., dan Tomasik, P., (2000), "Deep-freezing of potato starch", *International Journal of Biological Macromolecules*, 27, hal. 307-314.

PENGENDALIAN FOULING DENGAN MODIFIKASI PERMUKAAN MEMBRAN UNTUK PEMROSESAN BAHAN PANGAN

Heru Susanto, Luqman Buchori, Titik Istirokhatun, Budiyono
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Sudarto, Tembalang-Semarang, 50275
Tel.: 024 7460058; fax.: 024 7480675; e-mail: heru.susanto@undip.ac.id

Abstrak

Membran ultrafiltrasi (UF) telah terbukti sebagai proses yang menjanjikan untuk aplikasi di bidang pemrosesan bahan pangan. Namun, peristiwa fouling dapat menurunkan kinerja membran secara signifikan. Meskipun banyak metode pengendalian fouling telah diusulkan, dalam banyak kasus kinerja proses sangat dipengaruhi oleh membran sebagai jantung dari proses. Dalam makalah ini pengendalian fouling dilakukan dengan memodifikasi permukaan membran dengan teknik kopolimerisasi photo-grafting. Acrylic acid (AA), acrylamido methylpropane sulfonic acid (AMPS), poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA), dan N,N-dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl-N-(3sulfopropyl)ammonium betaine sebagai senyawa zwitterion (ZI) digunakan sebagai monomer fungsional. Pengaruh konsentrasi monomer dan waktu irradiasi terhadap efektifitas modifikasi telah diamati. Kinerja membran hasil modifikasi kemudian diuji dengan menggunakan berbagai model larutan foulant yang meliputi larutan protein, larutan polisakarida dan larutan polifenol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sifat non fouling membran sangat jelas dapat ditingkatkan baik dengan PEGMA maupun dengan ZI. Secara umum, modifikasi menggunakan PEGMA menunjukkan kinerja yang lebih baik. Larutan polifenol menunjukkan karakter foulant yang paling kuat diantara model foulant.

Kata Kunci : fouling, photo-grafting, ultrafiltrasi.

Abstract

Ultrafiltration has become the main focus as promising separation tool in food processing field. However, fouling significantly reduces the process performance. Many methods have been proposed to control the fouling phenomenon, but in most of the cases, the permeate fluxes are determined by the UF membrane itself. In this paper, surface modification to obtain low fouling membrane has been done via heterogeneous photo-graft copolymerization. Acrylic acid (AA), acrylamido methylpropane sulfonic acid (AMPS), poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA), and N,N-dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl-N-(3sulfopropyl)ammonium betaine as zwitter ion (ZI) compound were used. The effects of monomer concentration and irradiation time on degree of grafting were investigated. The membrane performance was examined by using three models of foulant solution, which were protein, polysaccharide and polyphenol solutions. The results suggest that the non fouling character could significantly be improved by modification using both functional monomers PEGMA and ZI. In general, modification using PEGMA showed better performances than modification using ZI. Further, polyphenol solution was the strongest foulant among the models.

Keyword : fouling, photo-grafting, ultrafiltration

1. Pendahuluan

Belakangan ini, ketahanan pangan merupakan salah satu sektor yang menjadi perhatian utama pemerintah dan dunia industri di Indonesia. Sebagai bukti, pada tahun 2007 terjadi kenaikan realisasi investasi di sektor pangan

sebesar 1,4 T dari tahun sebelumnya (Hidayat, 2008). Satu dari sekian banyak sektor pangan yang mendapat dukungan pemerintah adalah industri pertanian berbasis buah-buahan. Pada akhir tahun 2005, pemerintah melalui departemen pertanian mengenalkan varietas

unggul “apel anna” untuk peningkatan produksi buah apel yang dituangkan dalam Keputusan Mentan RI No: 513/Kepts/SR.120/12/2005. Hal ini berarti keberadaan teknologi penyokong budidaya buah apel seperti teknologi pengolahan produk turunan sangat diperlukan. Jika tidak, masalah yang sering terjadi yaitu, rendahnya harga jual akibat melimpahnya produk yang tidak disertai teknologi pengolahan akan kembali terjadi.

Penggunaan teknologi membran ultrafiltrasi (UF) dewasa ini telah menyentuh industri pemrosesan bahan pangan termasuk pembuatan sari buah apel. Hasil-hasil penelitian dan patent menunjukkan bahwa teknologi UF dapat meningkatkan kualitas dan produktifitas sekaligus mengurangi biaya produksi pembuatan sari buah (Charcosset, 2006; Cheryan, 1998; Girard dan Fukumoto, 2000; Grassin dan Louis, 2002; van Reis dan Zydney, 2001). Namun demikian, polarisasi konsentrasi dan fouling yang menyebabkan penurunan fluks merupakan kelemahan dari teknologi ini. Polarisasi konsentrasi dapat memfasilitasi terjadinya fouling melalui interaksi-interaksi antara membran, solut/*foulant* dan pelarut. Pada akhirnya, fouling tidak hanya menurunkan kinerja proses tetapi juga memperpendek umur membran.

Upaya-upaya untuk memecahkan permasalahan fouling dilakukan secara terus menerus. Secara umum, hasil-hasil penelitian terdahulu dapat dirangkum sebagai berikut: kondisi proses dan metode pengendalian berbasis hidrodinamika fluida telah dikembangkan secara intensif dan dapat mengurangi terjadinya peristiwa fouling (Alper, 2002; Belfort et al., 1994; Hilal et al., 2005; Huisman et al., 2000; Koh et al., 2006; Psoch dan Schiewer, 2006; Shon et al., 2004); namun, dalam banyak kasus fluks permeat sangat jelas dipengaruhi oleh karakteristik membran itu sendiri. Oleh karena itu, ketersediaan membran non-fouling merupakan kebutuhan yang sangat vital. Merespon kondisi tersebut, usulan penelitian ini dimaksudkan untuk pembuatan membran ultrafiltrasi yang resistan terhadap fouling untuk aplikasi klarifikasi sari buah apel. Hal ini akan dicapai dengan memodifikasi membran UF komersial dengan monomer fungsional pada permukaan membran. Dengan demikian, kinerja membran UF dapat ditingkatkan dan umur membran dapat diperpanjang.

Secara umum, dua pendekatan modifikasi membran komersial telah diusulkan yaitu, peningkatan muatan membran untuk meningkatkan gaya tolak-menolak antara membran dengan komponen umpan dan hidrofilisasi untuk meningkatkan sifat

pembasahan (*wetting character*) sehingga interaksi air dengan membran dapat ditingkatkan (Ulbricht, 2006). Modifikasi dengan meningkatkan muatan membran telah terbukti dapat menurunkan tingkat fouling dan meningkatkan kinerja membrane (Mehta dan Zydney, 2006; van Reis, 2006; Ochoa et al., 2006). Pada makalah ini, kedua pendekatan tersebut dievaluasi dengan menggunakan model foulant yang sering dijumpai dalam pemrosesan bahan pangan yang meliputi protein, polisakarida dan senyawa polifenol.

2. Metodologi

Bahan

Pada penelitian ini membran PES 100 kDa dari Sartorius, Jerman digunakan sebagai bahan yang dimodifikasi. Selain itu, membran PES yang dibuat sendiri dengan metode *phase separation* (Susanto dan Ulbricht (2009)). Acrylic acid (AA), acrylamido methylpropane sulfonic acid (AMPS), poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA), and N,N-dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl-N-(3sulfopropyl) ammonium betaine (ZI). Tiga komponen/senyawa yang sering dijumpai dalam bahan pangan, tannic acid (senyawa polifenol), bovine serum albumin (protein) dan arabinogalactam (polisakarida) digunakan sebagai model foulant.

Modifikasi membran

Modifikasi membran dilakukan dengan metode coating dan photo-grafting. Untuk pemilihan monomer fungsional, modifikasi dilakukan dengan metode coating. Membran PES diusapkan ke dalam larutan monomer fungsional yang diikuti dengan pengeringan dalam temperatur ruang. Kemudian membran dioven pada temperatur 40°C selama kurang lebih 12 jam. Monomer fungsional yang menunjukkan kinerja terbaik kemudian digunakan untuk modifikasi secara photo-grafting. Kedalam cawan Petri dimasukkan larutan monomer fungsional dengan konsentrasi tertentu. Kemudian, sampel membran PES (100 kDa) dimasukkan ke dalam larutan tersebut dengan permukaan aktif membran di bagian bawah. Membran kemudian dibalik dan ditekan dengan cawan Petri lain yang mempunyai ukuran lebih kecil. Sampel kemudian di tempatkan ke dalam ruang penyinaran UV untuk reaksi photo-grafting dengan waktu tertentu. Setelah modifikasi, membran kemudian diambil dan dibilas dengan air dan dicuci dengan air berlebih untuk menghilangkan monomer fungsional yang tidak bereaksi. Urutan pencucian dilakukan dengan air dingin, air panas (~50 oC) dan air dingin.

Derajat grafting (degree of grafting)

Efisiensi *grafting* diukur dengan parameter derajat grafting (*degree of grafting*) yang dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$DG = \frac{m_m - m_o}{A} \quad (1)$$

dengan, m_m adalah berat membran setelah dimodifikasi, m_o berat membran mula-mula (sebelum dimodifikasi) dan A adalah luas permukaan membran.

Karakterisasi kimia permukaan membran

Karakterisasi permukaan kimia membran bertujuan untuk mengkonfirmasi apakah modifikasi membran telah terjadi. Pada percobaan ini, spektroskopi *fourier transform infrared* (FTIR) digunakan. Spektrum IR membran sebelum dan sesudah modifikasi dibandingkan.

Karakterisasi morfologi membran

Karakterisasi morfologi membran dilakukan untuk mengetahui pengaruh modifikasi terhadap struktur pori membran. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *scanning electron microscope* (SEM).

Uji kinerja membran

Kinerja membran diuji dengan percobaan fouling adsorptif dan ultrafiltrasi dengan menggunakan model larutan foulant. Eksperimen dilakukan dengan menggunakan sistem dead-end stirred cell filtration (Amicon model 8010, Millipore). Pada eksperimen fouling adsorptif, pertama-tama membran dikompaksi pada tekanan 4 bar selama minimal 0,5 jam. Setelah itu tekanan diturunkan dan permeabilitas air membran diukur. Setelah itu larutan model foulant dimasukkan ke dalam sel filtrasi dan permukaan membran dikontakkan selama 2 jam tanpa ada fluks pada kecepatan pengadukan 300 rpm. Kemudian, larutan foulant diambil dan membran dibilas dengan menggunakan air. Permeabilitas air membran sebelum dan setelah adsorpsi dibandingkan untuk mengukur penurunan permeabilitas akibat fouling adsorptif. Penurunan permeabilitas dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$PR (\%) = \frac{Lp_o - Lp_{ads}}{Lp_o} \times 100 \quad (2)$$

dengan PR adalah penurunan permeabilitas, Lp_o dan Lp_{ads} berturut-turut adalah permeabilitas sebelum dan setelah adsorpsi.

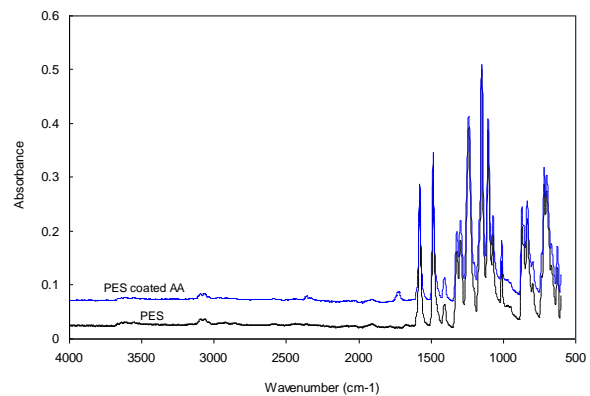
Percobaan ultrafiltrasi dilakukan dengan mode tekanan konstan pada 1 bar. Fluks diukur pada interval waktu tertentu dan profil flux terhadap waktu diamati untuk mengetahui perilaku

fouling dan efek modifikasi terhadap fouling yang dihasilkan.

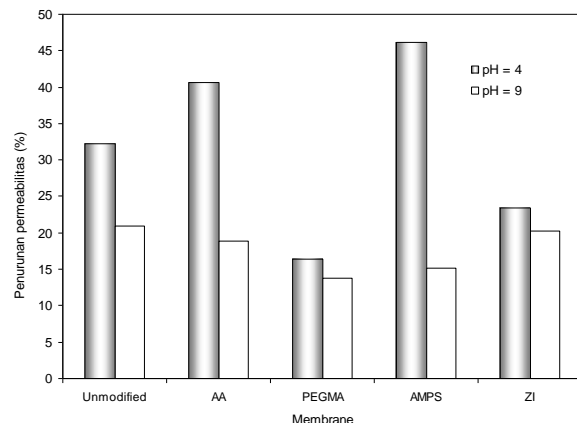
3. Hasil dan Pembahasan

Pemilihan monomer fungsional

Empat monomer fungsional, AA, AMPS, PEGMA dan ZI dievaluasi untuk mendapatkan gambaran karakter anti fouling. Dalam tahap awal, metode modifikasi dilakukan dengan teknik *coating*. Karena membran komersial polietehersulfon (PES) sering telah dimodifikasi selama proses pembuatannya, maka pada tahap ini membran PES yang digunakan merupakan membran buatan sendiri. Kinerja membran dievaluasi dengan melihat ketahanannya terhadap fouling adsorptif. Evaluasi dilakukan dengan menggunakan larutan tannic acid (10g/L). Gambar 1 dan 2 berturut-turut menunjukkan contoh spektra IR dari membran sebelum dan setelah modifikasi dengan AA dan hasil uji fouling adsorptif membran termodifikasi dengan berbagai monomer fungsional.



Gambar 1. Perbandingan spektra ATR-IR dari membran sebelum dan setelah coating dengan menggunakan AA.



Gambar 2. Penurunan permeabilitas setelah fouling adsorptif dengan menggunakan larutan TA (10 g/L) untuk berbagai jenis membran.

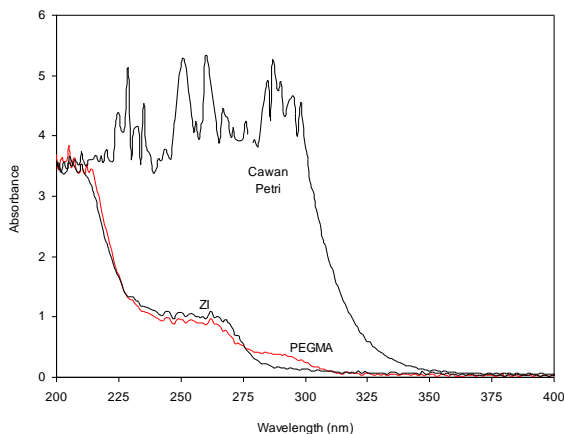
Gambar 1 menunjukkan adanya peak baru pada panjang gelombang ~1735 cm-1 yang mengindikasikan keberadaan AA pada

permukaan membran. Hal ini menunjukkan bahwa membran telah termodifikasi setelah *coating*.

Hasil eksperimen yang dipresentasikan pada Gambar 2 menunjukkan bahwa pengaruh fouling pada kondisi asam lebih kuat dibandingkan dengan pada kondisi basa. Kinerja membran yang telah dimodifikasi dengan AA dan AMPS sangat dipengaruhi oleh pH. Pada kondisi asam penurunan permeabilitas lebih besar dari pada membran yang tidak dimodifikasi. Efek positif modifikasi dengan AA dan AMPS terlihat pada kondisi basa. Hal ini bisa dijelaskan dari muatan membran dan karakteristik larutan TA pada kondisi asam dan basa. Membran yang dimodifikasi dengan PEGMA dan ZI relatif tidak terpengaruh dengan perubahan pH. Kondisi ini mengindikasikan membran hasil modifikasi menggunakan PEGMA dan ZI tidak berinteraksi berdasarkan muatan dengan larutan foulant. Oleh karena itu, monomer fungsional PEGMA dan ZI akan digunakan untuk modifikasi berikutnya dengan teknik photografting.

Derajat grafting

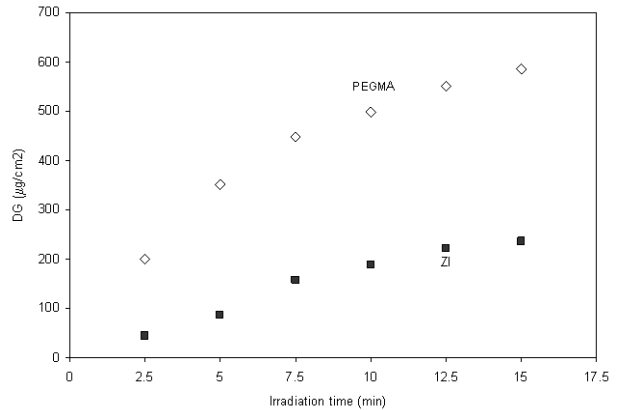
Panjang gelombang merupakan parameter yang penting dalam modifikasi menggunakan teknik photo-grafting. Oleh karena itu, kemampuan monomer fungsional dan cawan Petri sebagai penutup dalam mengabsorpsi sinar UV merupakan hal yang penting untuk diketahui. Gambar 3 menunjukkan absorbansi sinar UV dari monomer fungsional dan cawan Petri. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi terjadi pada panjang gelombang di atas 300 nm.



Gambar 3. Absorbansi sinar UV dari monomer fungsional dan cawan Petri sebagai penutup.

Untuk mengamati derajat grafting, percobaan dilakukan dengan menggunakan konsentrasi monomer 40 g/L dan memvariasikan waktu irradiasi. Gambar 4 menunjukkan pengaruh waktu irradiasi terhadap derajat

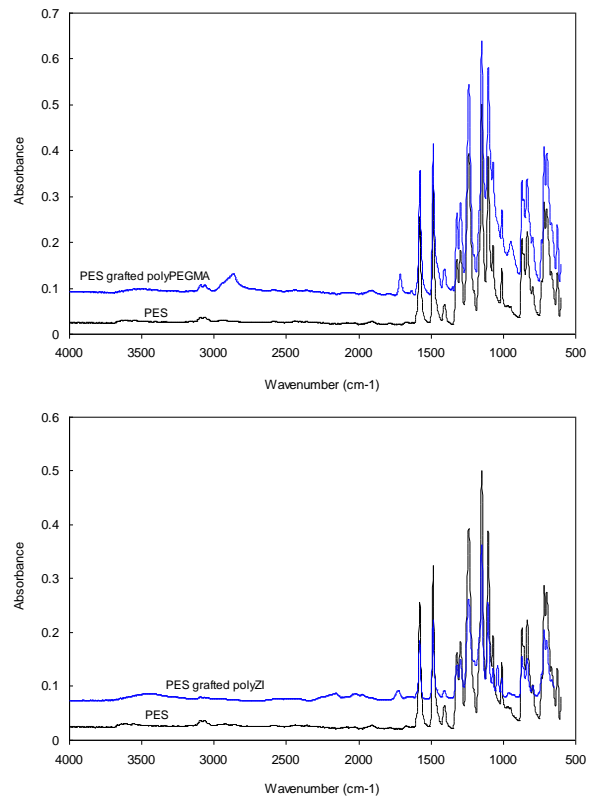
grafting. Hasil ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu irradiasi derajat grafting semakin besar. Namun setelah 10 menit, tingkat kenaikan derajat grafting menurun jika dibandingkan pada tahap-tahap awal irradiasi. Lebih lanjut, Gambar 4 menunjukkan bahwa monomer fungsional PEGMA lebih reaktif dibandingkan dengan ZI yang diindikasikan oleh lebih tingginya derajat grafting untuk waktu irradiasi yang sama.



Gambar 4. Pengaruh waktu irradiasi terhadap degree of grafting.

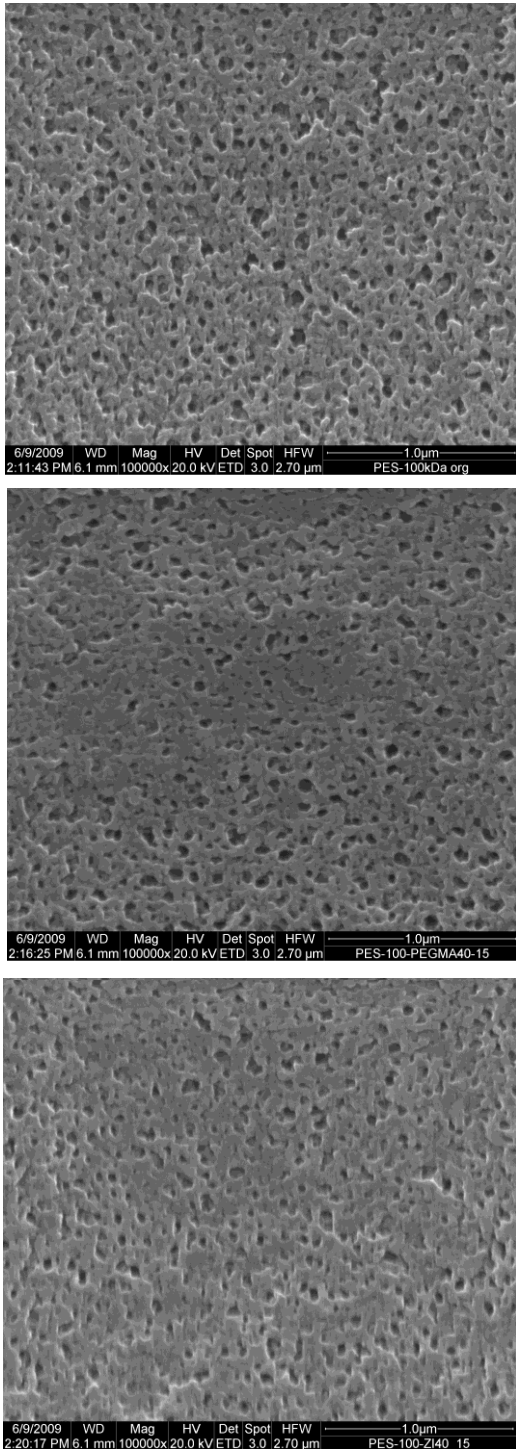
Karakterisasi membran hasil modifikasi

Gambar 5 menunjukkan terdapat peak baru setelah modifikasi yang mengindikasikan telah terjadinya modifikasi.



Gambar 5. Perbandingan spektra ATR-IR dari membran sebelum dan setelah modifikasi: dengan PEGMA (atas) dan ZI (bawah).

Gambar 6 menunjukkan adanya efek modifikasi terhadap morfologi membran. Pori-pori membran setelah modifikasi menjadi lebih kecil dan terdapat bagian-bagian yang tertutup. Namun demikian, struktur pori yang terbuka masih terlihat dengan jelas.

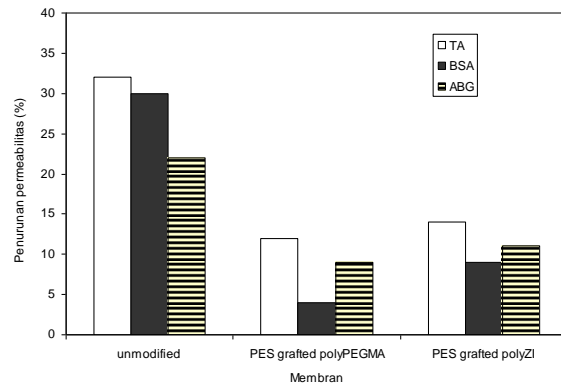


Gambar 6. Morfologi permukaan membran sebelum dan setelah modifikasi: unmodified

(atas), modifikasi dengan PEGMA (tengah), modifikasi dengan ZI (bawah).

Uji kinerja membran

Ketahanan membran terhadap fouling diuji dengan menggunakan tiga model larutan foulant TA, BSA dan ABG. Gambar 7 menunjukkan penurunan permeabilitas air setelah dilakukan percobaan fouling adsorptif. Dari hasil ini nampak jelas bahwa, modifikasi membran dengan PEGMA dan ZI meningkatkan resistensi terhadap fouling. Modifikasi menggunakan PEGMA menunjukkan kinerja yang lebih baik dibandingkan modifikasi dengan ZI. Hasil serupa juga ditunjukkan oleh hasil ultrafiltrasi dimana fluks membran yang telah dimodifikasi dengan PEGMA menunjukkan nilai yang terbesar selama ultrafiltrasi (data tidak ditampilkan).



Gambar 7. Penurunan permeabilitas air berbagai membran setelah fouling adsorptif dengan berbagai model larutan foulant.

4. Kesimpulan

Pengendalian fouling dengan memodifikasi sifat kimia permukaan membran telah dilakukan. Modifikasi membran dengan teknik coating dan eksperimen fouling adsorptif menunjukkan bahwa modifikasi dengan menggunakan monomer fungsional hidrofilik (PEGMA dan ZI) dan bermuatan netral lebih “fleksibel” dibandingkan dengan modifikasi yang memanfaatkan interaksi muatan (AA dan AMPS). Teknik modifikasi dengan photo-grafting telah digunakan untuk modifikasi yang lebih permanen. Modifikasi membran untuk mendapatkan karakter low fouling telah dilakukan dengan teknik photo-grafting. PEGMA menunjukkan karakter yang lebih reaktif dibandingkan ZI dan mempunyai karakter low fouling yang lebih tinggi. Selain merubah sifat kimia membran, modifikasi juga merubah morfologi permukaan membran.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini dibiayai oleh DP2M Ditjen DIKTI melalui proyek Hibah Bersaing dengan No. 124.A.6/H7.2/PG/2009.

Daftar Pustaka

- [1] Alper, H. Protection of crossflow membranes from organic fouling, US Patent 6491822, 2002.
- [2] Belfort, G.; Davis, R.H.; Zydney, A.L. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 1.
- [3] Charcosset C, Membrane processes in biotechnology: An overview. *Biotechnol. Adv.* 24 (2006) 482.
- [4] Cheryan, M. Ultrafiltration and microfiltration handbook, Technomic Publishing Company Inc., Pennsylvania, 1998.
- [5] Girard, B.; Fukumoto L.R. Membrane processing of fruit juices and beverages: A review, *Crit. Rev. Biotechnol.* 20 (2000) 109.
- [6] Grassin, C.M.T.; Louis P.C. Fruit juice clarification, US Patent 6355284 (2002).
- [7] Hidayat, S., Perkembangan Investasi Sektor Industri Pangan, <http://www.panganplus.com/artikel.php?aid=29> diakses pada 6 januari 2008
- [8] Hilal, H.; Ogunbiyi, O.O.; Miles, N.J.; Nigmatullin, R. Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: A comprehensive review, *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 1957.
- [9] Huisman I H, Prádanos P, Hernández A, The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 79.
- [10] Koh, C.K.; Ahn, W.Y.; Clark, M.M. Selective adsorption of natural organic foulants by polysulfone colloids: Effect on ultrafiltration fouling, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 472.
- [11] Mehta, A.; Zydney, A.L. Effect of membrane charge on flow and protein transport during ultrafiltration, *Biotechnol. Prog.* 22 (2006) 484.
- [12] Ochoa, N.A.; Masuelli, M.; Marchese, J. Development of charged ion exchange resin-polymer ultrafiltration membranes to reduce organic fouling, *J. Membr. Sci.* 278 (2006) 457.
- [13] Psoch, C.S.; Schiewer, S. Anti-fouling application of air sparging and backflushing for MBR, *J. Membr. Sci.* 283 (2006) 273.
- [14] Shon, H.K.; Vigneswaran, S.; Kim, I.S.; Cho, J.; Ngo, H.H. Effect of pretreatment on the fouling of membranes: application in biologically treated sewage effluent, *J. Membr. Sci.* 234 (2004) 111.
- [15] Susanto, H.; Ulbricht, M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *J. Membr. Sci.* 327 (2009) 125.
- [16] Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes, *Polymer* 47 (2006) 2217.
- [17] van Reis, R.D. Charged filtration membranes and uses therefore, US Patent 7001550, 2006.
- [18] van Reis R.; Zydney A.L. Membrane separations in biotechnology, *Curr. Opin. Biotechnol.* 12 (2001) 208.

PENKAYAAN PROTEIN KULIT UMBI UBI KAYU MELALUI PROSES FERMENTASI : OPTIMASI NUTRIEN SUBSTRAT MENGUNAKAN *RESPONSE SURFACE METHODOLOGY*

Abdullah Moch Busairi

Program Studi Teknik Kimia, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Soedarto SH. Kampus Tembalang
Semarang, 50239

Wikanastri Hersoelistyorini

Program Studi Teknologi Pangan, Universitas Muhammadiyah Semarang
Jl. Wonodri Sendang Raya No. 2A
Semarang

Abstrak

Limbah kulit umbi ubi kayu dapat digunakan sebagai bahan dasar potensial untuk proses biokonversi oleh mikroba, yaitu dengan memanfaatkannya sebagai substrat pertumbuhan mikroba untuk memproduksi protein sel tunggal melalui proses fermentasi. Proses fermentasi menggunakan substrat kulit umbi ubi kayu merupakan proses fermentasi padat (Solid State Fermentation / SSF). Pertumbuhan mikroba memegang peranan penting dalam keberhasilan proses SSF ini. Pertumbuhan mikroba dipengaruhi oleh kandungan nutrisi substrat, antara lain sumber karbon dan nitrogen, unsur makro dan mikro, rasio C/N, serta kadar air. Mikroba yang digunakan dalam proses fermentasi padat dapat menghasilkan enzim yang akan mendegradasi senyawa-senyawa kompleks menjadi lebih sederhana dan mensintesis protein yang merupakan proses pengkayaan protein bahan. Tujuan penelitian ini adalah menentukan komposisi optimum nutrisi substrat fermentasi kulit umbi ubi kayu menggunakan Response Surface Methodology (RSM) dan mengkaji pengaruh proses fermentasi terhadap kadar asam sianida kulit umbi ubi kayu. Hasil penelitian menunjukkan bahwa yield persentase kadar protein maksimal (36,78%) diperoleh pada komposisi nutrisi substrat berikut : 0,0103%; 66,9%; dan 15,3 berturut-turut untuk berat vitamin B₁, kadar air, dan rasio C/N; dimana model empiris yang diperoleh sesuai dengan hasil percobaan. Hasil analisa asam sianida menunjukkan bahwa kandungan asam sianida kulit umbi ubi kayu mengalami penurunan dari 0,024% menjadi 0,009% setelah proses fermentasi selama 5 hari.

Kata kunci : Kulit umbi ubi kayu, Solid State Fermentation, Response Surface Methodology

Abstract

The waste of cassava peel can be used as a potential raw material (as substrate for microbial growth) for microbial bio conversion. Fermentation process using cassava peel substrate also called Solid State Fermentation (SSF). The microbial growth become a key factor for determining the process of SSF. The microbial growth were influenced by substrate nutrient composition (source of carbon and nitrogen, macro and micro nutrient, C/N ratio, and moisture content). The microbe which were used in the SSF can produce enzyme. This enzyme can catalyze the process of complex compound degradation and protein synthesis. The objective of this research are determine the optimum value of

substrate nutrient using Response Surface Methodology (RSM) and studying the influence of fermentation process in cyanide acid value contained in cassava peel. Data from research shown that maximum yield of protein that reached 36.78 %, which resulted from composition of weight of vitamin B₁ 0.0103 %, moisture content 66,9 %, and C/N ratio 15.3. This research data also shown that empirical model was same as experimental data. The value of cyanide acid also decreased from 0.024 % to 0,009 % after 5 days fermentation process.

Key words : Cassava Peel, Solid State Fermentation, Response Surface Methodology

1. Pendahuluan

Kulit ubi kayu yang diperoleh dari tanaman ubi kayu (*Manihot esculenta* Crantz atau *Manihot esculenta* Pohl) merupakan limbah agroindustri seperti industri tepung tapioka, industri fermentasi, dan industri produk makanan. Industri-industri pengolahan ubi kayu tersebut menghasilkan kulit ubi kayu yang pada umumnya dibuang sebagai limbah. Produksi ubi kayu di Indonesia pada tahun 1995 adalah 15,44 juta ton dan mencapai 19,98 juta ton pada tahun 2007 (BPS, 2008), dengan perkiraan kulit ubi yang akan dihasilkan kurang lebih 16% dari produksi ubi kayu (Darmawan, 2006). Jumlah limbah kulit ubi kayu yang cukup besar ini bila tidak ditangani dengan baik dan benar dikhawatirkan akan menimbulkan masalah pencemaran lingkungan.

Saat ini pemanfaatan kulit ubi kayu segar sebagai pakan ternak hanya dilakukan dalam jumlah yang terbatas, karena bila diberikan dalam jumlah yang besar dapat menimbulkan keracunan akibat adanya sianida yang dapat menyebabkan kematian (Gushairiyanto, 2006). Untuk itu perlu upaya mengurangi kandungan sianida kulit ubi kayu agar dapat dimanfaatkan sebagai pakan ternak yang potensial.

Ofuya dan Obilor (1993) meneliti tentang proses pengkayaan protein bahan dan detoksifikasi racun sianida dalam kulit ubi kayu melalui proses fermentasi. Penelitian lain dilakukan oleh Darmawan (2006), penelitian ini melaporkan bahwa proses fermentasi dengan kapang *Aspergillus niger* dapat mendetoksifikasi racun sianida dan meningkatkan nilai nutrisi kulit ubi kayu sehingga dapat digunakan sebagai bahan pakan ternak kambing.

Penelitian tentang optimasi kandungan nutrisi substrat dilakukan oleh Muhiddin dkk., (2001), dalam penelitian mereka kulit ubi kayu difermentasi menggunakan ragi tape sebagai inokulum dengan empat macam perlakuan substrat yaitu substrat segar, dikukus, ditambah urea dan dedak, dan ditambah NPK dan vitamin B₁, dimana metode optimasi yang

digunakan adalah metode optimasi konvensional. Hal yang dikaji dalam penelitian ini adalah optimasi nutrisi substrat kulit ubi kayu menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM).

Response Surface Methodology (RSM) merupakan kumpulan teknik matematik dan statistik yang digunakan untuk modeling dan analisis permasalahan pada respon yang dipengaruhi oleh beberapa variabel dan bertujuan untuk memperoleh optimasi respon. Metode RSM dapat digunakan untuk meninjau pengaruh interaksi antar variabel yang digunakan (Montgomery, 2001). Penelitian – penelitian tentang optimasi nutrisi substrat dan kondisi operasi proses bioteknologi menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM), antara lain dilakukan oleh Hakkarainen *et al.*, (1984); Monteagudo *et al.* (1993); Karthikeyan *et al.*, (1996); Sen, (1997); Lee dan Chen, (1997); serta Liu dan Tzeng, (1998). Penelitian – penelitian tersebut menyimpulkan bahwa RSM sangat tepat digunakan untuk mengoptimasi nutrisi substrat dan kondisi operasi proses bioteknologi.

Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan komposisi optimum nutrisi substrat pada proses fermentasi kulit ubi kayu untuk mendapatkan *yield* kadar protein yang maksimal menggunakan RSM. Penelitian yang dilakukan diharapkan dapat digunakan untuk memproduksi pakan ternak berprotein tinggi melalui pemanfaatan limbah kulit ubi kayu sebagai substrat fermentasi menggunakan inokulum ragi tape.

Rancangan percobaan yang digunakan dalam penelitian ini adalah 2^3 *Full Factorial Central Composite Design* (CCD). Tiga variabel bebas yang digunakan adalah berat vitamin B₁, kadar air, dan rasio C/N; sebagai variabel terikat adalah *yield* kadar protein kulit ubi kayu yang difermentasi. Penelitian dilakukan dalam dua tahap, dimana tahap pertama (penelitian pendahuluan) adalah karakterisasi kulit ubi kayu dan tahap kedua adalah optimasi nutrisi substrat dalam proses fermentasi kulit ubi kayu menggunakan RSM.

2. Fundamental

Kulit umbi ubi kayu masih mengandung bahan-bahan organik seperti karbohidrat, protein, lemak, dan mineral (Rukmana, 1997). Bahan-bahan organik ini dapat digunakan sebagai bahan dasar potensial untuk proses biokonversi oleh mikroba, antara lain dengan memanfaatkan kulit umbi ubi kayu sebagai substrat pertumbuhan mikroba untuk memproduksi protein sel tunggal melalui proses fermentasi (Judoamidjojo dkk., 1989). Proses fermentasi dapat meningkatkan kandungan energi dan protein, menurunkan kandungan sianida dan kandungan serat kasar, serta meningkatkan daya cerna bahan makanan berkualitas rendah. Mikroba yang digunakan dalam proses fermentasi dapat menghasilkan enzim yang akan mendegradasi senyawa-senyawa kompleks menjadi lebih sederhana dan mensintesis protein yang merupakan proses pengkayaan protein bahan (Darmawan, 2006).

Fermentasi menggunakan substrat kulit umbi ubi kayu merupakan proses fermentasi padat (*Solid State Fermentation* / SSF). Fermentasi padat termasuk proses fermentasi sederhana karena tidak memerlukan peralatan modern, catu daya, ataupun kondisi yang sangat steril, sehingga biaya investasinya rendah dan dapat dilakukan secara manual (Thao dan Huong, 1992). Ciri utama sistem SSF yaitu menggunakan fungi, beberapa jenis bakteri, dan ragi sebagai biokatalis; dapat menggunakan kultur murni atau inokulum tradisional; umumnya bersifat aerob; substrat yang digunakan adalah produk pertanian, limbah pertanian, dan limbah pengolahan makanan. Proses SSF dapat digunakan untuk memproduksi enzim, pigmen, flavor, makanan ternak, antibiotik, bioinsektisida dan bioherbisida, serta pengkayaan protein pada limbah pertanian (Mitchell *et al.*, 2006).

Pertumbuhan mikroba memegang peranan penting dalam keberhasilan proses SSF ini. Pertumbuhan mikroba dipengaruhi oleh kandungan nutrisi substrat antara lain sumber karbon dan nitrogen; unsur makro seperti fosfat, kalium, magnesium, sulfur; unsur mikro seperti besi, seng, tembaga, mangan, dan vitamin; kadar air; serta rasio C/N (Rachman, 1989).

Karbohidrat merupakan sumber karbon yang paling banyak digunakan dalam proses fermentasi. Komponen karbohidrat yang paling sederhana yang digunakan untuk sintesa sel adalah glukosa. Sumber nitrogen dapat berupa senyawa anorganik maupun organik. Sumber nitrogen anorganik adalah amonia, garam amonium, dan nitrat. Asam amino, protein, dan urea merupakan sumber nitrogen organik

(Rachman, 1989). Sumber nitrogen yang lain dapat diperoleh dari dedak padi. Dedak padi berfungsi sebagai faktor pertumbuhan dan sumber makro dan mikro nutrisi (Syamsuriputra dkk., 2006). Kisaran kadar air optimal pada proses fermentasi padat adalah 50-75% (www.wordpress.com). Rasio C/N pada pertumbuhan *yeast* agar dihasilkan kadar protein yang tinggi adalah 7 sampai 10 dan pada pertumbuhan *mold* dan *fungi* adalah 20 (Pepler dan Perlman, 1979).

3. Metodologi

Bahan

Bahan baku utama yang digunakan sebagai substrat fermentasi pada penelitian ini adalah kulit umbi ubi kayu yang diperoleh dari PT. Indofood Fritolay Semarang. Kulit umbi ubi kayu dipotong kecil – kecil dan dikeringkan pada temperatur 50°C kemudian digiling menjadi tepung. Inokulum yang digunakan pada penelitian ini adalah ragi tape yang diproduksi oleh NKL Solo, sebelum digunakan ragi tape digerus sampai halus. Media kultur yang digunakan untuk analisa jumlah mikroba adalah Sabarout Glukosa Agar (SGA) yang terdiri dari campuran pepton P.A. (Oxoid Ltd.), glukosa P.A. (Merck) dan agar-agar ditambah dengan antibiotik tetrasiklin (Kimia Farma). Dedak padi berfungsi sebagai faktor pertumbuhan dan sumber makro dan mikro nutrisi (Syamsuriputra dkk., 2006). Bahan lain yang digunakan dalam penelitian ini adalah Vitamin B₁ (IPI) dan (NH₄)₂HPO₄ Teknis.

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah labu erlenmeyer 250 ml, lampu spiritus, neraca analitis (Ohaus), gelas ukur, dan pengaduk kaca.

Rancangan Percobaan

Penelitian dilakukan dalam dua tahapan yaitu karakterisasi dan optimasi nutrisi substrat fermentasi kulit umbi ubi kayu. Karakterisasi kulit umbi ubi kayu, meliputi analisa kadar air (metode Toluen), analisa kadar abu (metode Gravimetri), analisa kadar lemak (metode Sochlet), analisa kadar protein (metode Kjeldhal), dan analisa kadar HCN (metode Argentometri Volhard).

Optimasi nutrisi substrat digunakan untuk menentukan komposisi optimum nutrisi substrat fermentasi kulit umbi ubi kayu, dengan rancangan percobaan *2³ Full Factorial Central Composite Design* (CCD). Variabel tetap yang digunakan adalah berat tepung kulit umbi ubi kayu 17,1 g dan berat dedak padi 10 g. Variabel bebas yang dipilih dalam penelitian ini adalah

berat vitamin B, kadar air, dan rasio C/N. Batasan dan level untuk tiap variabel bebas

serta rancangan percobaan yang digunakan tertera pada Tabel 3.1 dan Tabel 3.2.

Tabel 3.1 Batasan dan level variabel bebas

X, Variabel	Batasan dan Level				
	-α (-1,68)	-1	0	+1	+α (+1,68)
X ₁ , Vit B (%)	0,0079	0,0087	0,0100	0,0112	0,0121
X ₂ , Kadar air (%)	56,6	60	65	70	73,4
X ₃ , Rasio C/N	6,6	10	15	20	23,4

Tabel 3.2 Tempuhan berdasarkan 2³full factorial central composite design.

Run	Variabel Bebas		
	Vitamin B (%)	Kadar air (%)	Rasio C/N
1	0,0087	60	10
2	0,0087	60	20
3	0,0087	70	10
4	0,0087	70	20
5	0,0112	60	10
6	0,0112	60	20
7	0,0112	70	10
8	0,0112	70	20
9	0,0079	65	15
10	0,0121	65	15
11	0,0100	56,6	15
12	0,0100	73,4	15
13	0,0100	65	6,6
14	0,0100	65	23,4
15(C)	0,0100(C)	65	15
16(C)	0,0100(C)	65	15
17(C)	0,0100(C)	65	15
18(C)	0,0100(C)	65	15

Formulasi media fermentasi dilakukan dengan cara sebagai berikut : 18 buah labu erlenmeyer 250 ml disiapkan. Masing-masing labu erlenmeyer diisi 17,1 g tepung kulit ubi kayu dan 10 g dedak padi. Kadar air dan rasio C/N masing-masing labu erlenmeyer diatur sesuai dengan tempuhan rancangan percobaan pada Tabel 3.2. Isi labu erlenmeyer dicampur merata dan disterilkan pada temperatur 121°C selama 15 menit, kemudian didinginkan sampai temperatur kamar dan siap diinokulasi untuk proses fermentasi. Proses fermentasi dilaksanakan pada reaktor batch berupa labu erlenmeyer 250 ml. 18 Buah substrat fermentasi yang telah disiapkan

masing-masing dicampur merata dengan 0,3 g ragi tape dan vitamin B₁ (berat vitamin B₁ disesuaikan dengan tempuhan rancangan percobaan pada Tabel 3.2); kemudian difermentasi pada temperatur kamar dengan lama fermentasi selama 5 hari. Analisa kadar protein substrat (metode Kjeldahl) dilakukan setelah proses fermentasi selesai. Data hasil percobaan dan variabel bebas diplotkan dalam sebuah model matematis dan selanjutnya dioptimasi menggunakan software STATISTICA 6 dengan metode Response Surface Methodology (RSM), sehingga diperoleh persamaan kuadrat yang dapat digunakan untuk memperkirakan hasil yang merupakan fungsi variabel berubah serta interaksinya. Secara umum hasil yang diperoleh dapat diperkirakan menurut persamaan (3.1).

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^3 \beta_j X_j + \sum_{j=1}^3 \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \dots\dots\dots(3.1)$$

Dimana Y adalah hasil yang diperkirakan, β₀ adalah koefisien intercept, β_j adalah koefisien linier X_j, β_{jj} adalah koefisien kuadrat X_j, β_{ij} adalah koefisien interaksi, dan X_i, X_j adalah variabel bebas.

Keakuratan model matematis terhadap data hasil percobaan diperiksa dengan analysis of variance (ANOVA) menggunakan Fisher F-test. Ketepatan parameter persamaan untuk masing-masing suku dilihat dari nilai-p dan nilai-t. Respons permukaan tiga dimensi dan grafik kontur digunakan untuk mengetahui pengaruh variabel percobaan terhadap hasil yang diperoleh. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini adalah yield persentase kadar protein kulit ubi kayu setelah difermentasi. Hasil optimasi variabel bebas

yang diperoleh dari analisa data menggunakan *software STATISTICA 6*.

4. Hasil dan Pembahasan Karakterisasi kulit umbi ubi kayu

Karakterisasi bertujuan untuk mengetahui kandungan materi dalam kulit umbi ubi kayu yang digunakan untuk penelitian. Hasil karakterisasi kulit umbi ubi kayu berdasarkan penelitian dan menurut Rukmana (1997), ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Karakteristik kulit umbi ubi kayu

Parameter	Karakterisasi tepung kulit umbi ubi kayu menurut Percobaan	Karakterisasi kulit umbi ubi kayu menurut Rukmana
Kadar protein (%)	10,030	8,110
Kadar lemak (%)	1,737	1,290
Kadar air (%)	4,830	-
Kadar abu	5,200	-
Ca (%)	-	0,630
P (%)	-	0,220
Kadar karbohidrat (%)	78,203	-
Total Digestible Nutrient (TDN)	-	74,730

Tabel 4.1 menunjukkan ada perbedaan cukup signifikan pada parameter kadar air, kadar lemak, dan kadar protein dalam kulit umbi ubi kayu. Hasil pengeringan 100 gram kulit umbi ubi kayu segar pada penelitian diperoleh 19,874 gram kulit umbi ubi kayu kering. Jadi total kadar air kulit umbi ubi kayu segar yang digunakan dalam penelitian adalah 84,95%. Karakterisasi menurut Rukmana kulit umbi ubi kayu mengandung bahan kering sebesar 17,45 gram, sehingga kadar air kulit umbi ubi kayu menurut Rukmana adalah 82,55%. Perbedaan nilai kadar air, kadar lemak, dan kadar protein ini dikarenakan ada perbedaan jenis umbi, area penanaman maupun musim saat tanaman ubi kayu tersebut ditanam.

Hasil analisa menunjukkan bahwa kulit umbi ubi kayu yang digunakan dalam penelitian mempunyai kadar karbohidrat dan kadar abu sebesar 78,203% dan 5,200%; sehingga dapat digunakan sebagai sumber karbon dan mineral

yang cukup untuk pertumbuhan mikroba. Kadar asam sianida kulit umbi ubi kayu yang digunakan dalam penelitian adalah 0,024% , menunjukkan bahwa kulit umbi ubi kayu yang digunakan berasal dari jenis ubi kayu yang tidak beracun. Rukmana (1997) menyatakan bahwa jenis ubi kayu yang tidak berbahaya memiliki kadar asam sianida kurang dari 0,025% .

Optimasi nutrien substrat fermentasi

Tahap percobaan ini dimaksudkan untuk mengetahui nilai optimum dari tiga variabel yang digunakan, yaitu : berat vitamin B₁, kadar air substrat, dan rasio C/N substrat yang memberikan *yield* persentase kadar protein tertinggi. Proses optimasi variabel dilakukan berdasarkan rancangan percobaan *2³ full factorial central composite design*, ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Rancangan percobaan 2^3 full factorial central composite design dan hasil percobaan

Run	Variabel Bebas			Variabel Bergantung
	Berat Vitamin B ₁ (%)	Kadar Air (%)	Rasio C/N	Yield Kadar Protein (%)
1	0,0087	60,0	10,0	24,73
2	0,0087	60,0	20,0	26,12
3	0,0087	70,0	10,0	28,56
4	0,0087	70,0	20,0	33,22
5	0,0112	60,0	10,0	25,93
6	0,0112	60,0	20,0	26,50
7	0,0112	70,0	10,0	32,23
8	0,0112	70,0	20,0	32,23
9	0,0079	65,0	15,0	28,01
10	0,0121	65,0	15,0	32,99
11	0,0100	56,6	15,0	25,72
12	0,0100	73,4	15,0	29,12
13	0,0100	65,0	6,6	28,28
14	0,0100	65,0	23,4	27,43
15	0,0100(C)	65,0	15,0	36,40
16	0,0100(C)	65,0	15,0	35,96
17	0,0100(C)	65,0	15,0	35,41
18	0,0100(C)	65,0	15,0	35,00

Keterangan :

Variabel tetap yang digunakan adalah berat tepung kulit umbi ubi kayu 17,1 g; berat dedak padi 10 g; berat ragi tape 0,3 g; dan suhu fermentasi adalah suhu ruang.

Model matematika *second order (quadratic) polynomial* untuk tiga faktor dari persentase *yield* kadar protein pada percobaan ini diperoleh melalui analisa regresi menggunakan program Statistika 6 seperti ditunjukkan pada persamaan (4.1) :

$$Y = -598,360 + 2,871 X_1 + 14,621 X_2 + 3,476 X_3 - 0,017 X_1^2 - 0,113 X_2^2 - 0,106 X_3^2 - 0,003 X_1X_2 - 0,014 X_1X_3 + 0,014 X_2X_3 \quad (4.1)$$

Dimana :

- Y : *yield* kadar protein (%)
- X₁ : berat vitamin B₁ (%)

- X₂ : kadar air (%)
- X₃ : rasio C/N

Keakuratan model ini dapat diketahui dari harga koefisien determinasi, R², yang mencapai 0,91634. Dari harga R² ini dapat disimpulkan bahwa nilai yang diperkirakan dengan model mendekati nilai yang diperoleh dari hasil percobaan. Ini menandakan bahwa 91,634% dari total variasi pada hasil yang diperoleh terwakili dalam model. Keakuratan model ini juga dapat diketahui dari hasil ANOVA seperti ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3. Tabel ANOVA untuk fermentasi kulit umbi ubi kayu

Sumber variasi	SS	Df	MS	F-value
SS regresi	304,8009	9	304,8009	12,2042
SS error	22,2002	8	2,7750	
SS total	265,3746	17		
R ²	0,91634			

$$F_{\text{value}} = \frac{\text{MS/df regresi}}{\text{Error}} = \frac{304,8009/9}{2,7750} = 12,2042$$

Tabel 4.3 menunjukkan bahwa nilai F hasil perhitungan sebesar 12,2042 lebih besar dibandingkan nilai F tabel ($F_{0,05; 9,8} = 3,39$). Nilai F ini secara statistik menunjukkan regresi yang signifikan pada level 5%. Signifikansi koefisien regresi terhadap model disajikan dalam Tabel 4.4, dimana suku yang terdiri dari satu faktor menunjukkan efek linier, sedangkan suku yang terdiri dari dua faktor menunjukkan

efek interaksi antara dua faktor (variabel). Suku yang berpangkat dua menunjukkan efek kuadratik terhadap hasil. Nilai p dan t digunakan untuk mengetahui signifikan atau tidaknya masing-masing suku. Semakin kecil nilai p, semakin signifikan harga koefisiennya, dan semakin berperan terhadap hasil yang diperoleh

Tabel 4.4 Efek koefisien regresi terhadap model

Faktor	Koefisien	t-value	p-value
X ₁	2,871	2,64005	0,029711
X ₁ ²	-0,017	-3,66865	0,006322
X ₂	14,621	5,53789	0,000549
X ₂ ²	-0,113	-5,99601	0,000325
X ₃	3,476	1,84306	0,102564
X ₃ ²	-0,106	-5,66457	0,000473
X ₁ x X ₂	0,003	0,23459	0,820423
X ₁ x X ₃	-0,014	-1,16007	0,279469
X ₂ x X ₃	0,014	0,57548	0,580787

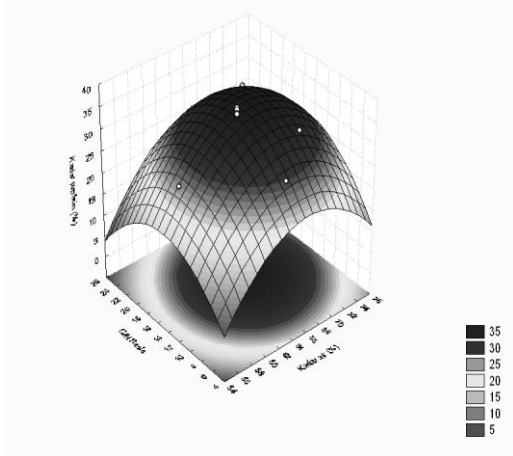
Tabel 4.4 menunjukkan bahwa suku kuadratik % kadar air (X₂²) memberikan efek terbesar pada proses fermentasi, dengan tingkat kepercayaan 99% yang ditandai dengan nilai p yang terkecil (0,000325) < 0,01 dan nilai absolut t terbesar (5,99601). Suku rasio C/N kuadratik (X₃²) menunjukkan efek yang lebih kecil, yang diketahui dari nilai p yang lebih besar dan nilai absolut t yang lebih kecil dari suku kuadratik % kadar air dengan tingkat kepercayaan 99%. Berikutnya yaitu suku % kadar air linier (X₂) kemudian diikuti suku berat vitamin B₁ kuadratik (X₁²) dengan tingkat kepercayaan 99% dimana nilai p < 0,01, dan suku berat vitamin B₁ dengan nilai p < 0,05 dengan tingkat kepercayaan 95%.

Secara umum pengaruh variabel bebas terhadap persentase *yield* (% kadar protein) dari tinggi ke rendah berdasarkan nilai t dan p adalah % kadar air kemudian rasio C/N dan % berat vitamin B₁.

Perhitungan berdasarkan model matematika pada persamaan (4.1), diperoleh hasil persentase *yield* (% kadar protein) sebesar 36,78%; yang merupakan persentase maksimal yang dapat dicapai dengan variabel proses yang optimum yaitu berat vitamin B₁ (X₁) 0,0103% ; kadar air (X₂) 66,9%; dan C/N rasio (X₃) 15,3.

Pengaruh Kadar Air dan Rasio C/N terhadap *Yield*

Pengaruh kadar air dan rasio C/N terhadap *yield* (% kadar protein) pada proses fermentasi kulit umbi ubi kayu ditampilkan pada grafik optimasi tiga dimensi yang ditunjukkan pada Gambar 4.1.



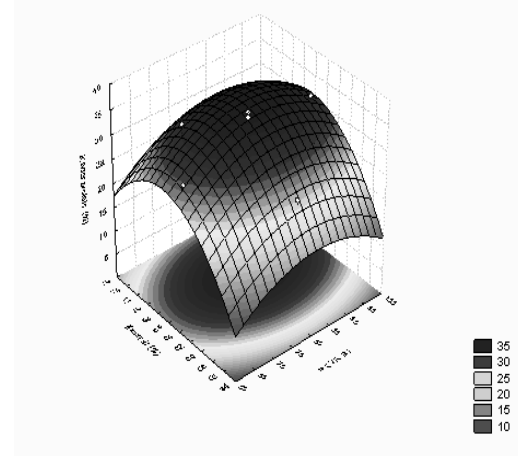
Gambar 4.1 Grafik optimasi tiga dimensi pengaruh kadar air dan rasio C/N terhadap yield.

Gambar 4.1 menunjukkan % yield dengan variasi % kadar air dan rasio C/N. Kedua gambar tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi kadar air maka % yield kadar protein semakin besar. Hal ini dikarenakan air merupakan komponen yang sangat penting bagi pertumbuhan mikroba, namun pada kadar air di atas 66,9 % persentase yield menurun. Hal ini dikarenakan pada sistem fermentasi padat, kadar air yang tinggi akan menurunkan porositas substrat yang mengakibatkan penurunan pertukaran, difusi, dan volume oksigen dalam substrat; serta dapat meningkatkan resiko kontaminasi dengan bakteri. Kisaran kadar air optimal sistem fermentasi padat adalah 50 – 75 % (www.wordpress.com).

Peppler dan Perlman (1979) menyatakan bahwa agar dihasilkan kadar protein yang tinggi, rasio C/N pada pertumbuhan yeast adalah 7 sampai 10 dan pada pertumbuhan mold dan fungi adalah 20. Hasil percobaan menunjukkan bahwa yield % kadar protein optimum dicapai pada nilai rasio C/N 15,3. Hal ini disebabkan karena ragi tape yang digunakan mengandung multi kultur mikroba yaitu *Saccharomyces cereviceae*, *Rhizopus*, *Aspergillus Terreus*, dan *Aspergillus fumigatus*. Peppler dan Perlman (1979) juga menyatakan bahwa rasio C/N substrat antara 5 – 15 lebih banyak digunakan.

Pengaruh Kadar Air dan Berat Vitamin B₁ terhadap Yield

Pengaruh kadar air dan berat vitamin B₁ terhadap yield (% kadar protein) pada proses fermentasi kulit umbi ubi kayu ditampilkan pada grafik optimasi tiga dimensi yang ditunjukkan pada Gambar 4.2.

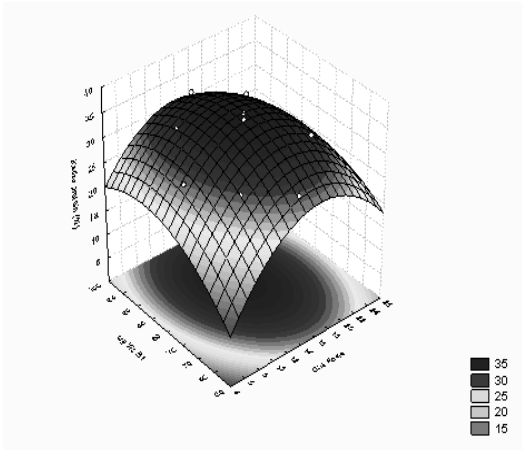


Gambar 4.2 Grafik pengaruh kadar air dan berat vitamin B₁ terhadap Yield

Penambahan vitamin B₁ dalam substrat fermentasi dapat mendorong pertumbuhan mikroba, sehingga berpengaruh terhadap % kadar protein substrat. Hal ini sesuai dengan pernyataan dari Stanbury dan Whitaker (1984), bahwa vitamin B₁ (thiamin) sangat diperlukan dalam memproduksi strain. Gambar 8 dan 9 menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah vitamin B₁ maka yield yang dihasilkan juga semakin besar, namun pada jumlah vitamin B₁ lebih dari 0,0103 %, persentase yield menurun. Hal ini dikarenakan vitamin B₁ (thiamin) merupakan koenzim yang diperlukan dalam metabolisme energi, namun pemakaian vitamin B₁ yang berlebihan dapat mengganggu proses metabolisme pada makhluk hidup (www.food-info.net).

Pengaruh Rasio C/N dan Berat Vitamin B₁ terhadap Yield

Pengaruh rasio C/N dan berat vitamin B₁ terhadap yield (% kadar protein) pada proses fermentasi kulit umbi ubi kayu ditampilkan pada grafik optimasi tiga dimensi yang ditunjukkan pada Gambar 4.3. Yield persentase kadar protein maksimal dicapai pada harga C/N rasio 15,3 dan berat vitamin B₁ 0,0103 %.



Gambar 4.3 Grafik pengaruh rasio C/N dan berat vitamin B₁ terhadap yield

Pengaruh proses fermentasi terhadap kadar asam sianida kulit umbi ubi kayu

Pengaruh proses fermentasi terhadap kadar asam sianida kulit umbi ubi kayu ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Analisa kadar asam sianida pada produk fermentasi tahap verifikasi

No	Bahan	Kadar HCN (%)
1	Tepung kulit umbi ubi kayu	0,024
2	Hasil fermentasi tepung kulit umbi ubi kayu	0,009

Hasil analisa asam sianida pada Tabel 4.5 menunjukkan bahwa proses fermentasi dapat menurunkan kadar asam sianida bahan (substrat). Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Ofuya dan Obilor (1993) dan Darmawan (2006) yang menyatakan bahwa proses fermentasi dapat mendetoksifikasi racun sianida.

5. Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa komposisi optimum nutrien substrat fermentasi kulit umbi ubi kayu adalah sebagai berikut : berat vitamin B₁ (X₁) 0,0103 % ; kadar air (X₂) 66,9 % ; dan rasio C/N (X₃) 15,3. Berdasarkan model empiris yang diperoleh, yield persentase kadar protein maksimal adalah 36,78%. Kandungan asam sianida kulit umbi ubi kayu mengalami penurunan dari 0,024 % menjadi 0,009% setelah fermentasi selama 5 hari.

Daftar Pustaka

Anonim, (2008), “Produksi Ubi Kayu Menurut Propinsi 2004-2007”, Badan Pusat Statistik dan Direktur Jenderal Tanaman Pangan.

Anonim, (2008), “Fermentasi”, www.wordpress.com, 1 Desember 2008 : 10.00 WIB.

Anomin, (2009), “Vitamin yang Larut dalam Air”, www.food-info.net, 25 April 2009 : 11.00 WIB.

Darmawan, (2006), “Pengaruh Kulit Umbi Ketela Pohon Fermentasi terhadap Tampilan Kambing Kacang Jantan”, *Jurnal Ilmiah Ilmu-Ilmu Peternakan*, 9 (2) : 115-122.

Gushairiyanto, (2006), “Penurunan Kandungan Sianida Kulit Umbi Ketela Pohon Melalui Perendaman” , *Jurnal Ilmiah Ilmu-Ilmu Peternakan*, 9 (2) : 106-114.

Hakkarainen, L., Linko, Y.Y. and Linco, P., (1984), “Response Surface Methodology in Optimisation of Lactic Acid Production by Immobilized Cells”, in *Thirds European Congress on Biochemistry, Germany* : VHC Verlag Weinheim, 2 : 145-150.

Judoamidjojo, R.M., Sa'id, E.G. dan Hartoto, L, (1989), “Biokonversi”, Pusat Antar Universitas Bioteknologi Institut Pertanian Bogor : 11-109.

Lee, S.L. and Chen, W.C., (1997), “Optimisation of Medium Composition for the Production of Spore from *Bacillus thuringiensis* using Response Surface Methodology”, *Bioprocess Engineering*, (21) : 436-440.

Liu, L.B. and Tzeng, M.Y., (1998), “Optimisation of Growth Medium for the Production of Spore from *Bacillus thuringiensis* using Response Surface Methodology”, *Bioprocess Engineering*, (18) : 413-418.

Mitchell, D.A., Kieger, N. and Berovic, M. (2006), “Solid-State Fermentation Bioreactors Fundamentals of Design and Operation”, Springer, Germany, 1-6.

Montgomery, D.C. (2001), “Design and Analysis of Experiments”, John Wiley and Sons, Inc. New York : 427 – 510.

- Moo-Young, M., Moreira, A.R., Tengerdy, R.P., (1983), “Principles of Solid-Substrate Fermentation”, in Smith, J.E., Berry, D.R., Kristiansen, B., “The Filamentous Fungi, Edward Arnold, London, 4 : 117-144.
- Muhiddin, N.H., Juli, N. dan Aryantha I.N.P., (2001), “Peningkatan Kandungan Protein Kulit Ubi Kayu melalui Proses Fermentasi”, *Jurnal Matematika dan Sain*, 6 (1): 1-12.
- Ofuya, C.O. and Obilor, S.N., (1993), “The Suitability of Fermented Cassava Peel as A Poultry Feedstuff”, *Bioresource Technology*, 44 : 101-104.
- Peppler, H.J. and Perlman, D., (1979), “Microbial Technology”, 2nd ed. Vol. 1, Academic Press, New York, 93-146.
- Rachman A., (1989), “Pengantar Teknologi Fermentasi”, Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi Institut Pertanian Bogor : 88-92.
- Rukmana R., (1997), “Ubi Kayu Budi Daya dan Pascapanen”, Kanisius, Yogyakarta, 11-35.
- Sen, R., (1997), “Response Surface Optimisation of the Critical Media Components for the Production of Surfactin”, *Enzyme Microb. Technology*, 68 : 263 – 270.
- Sung, S.L. and Huang, Y.S., (2000), “Medium Optimisation of Transformed Root Cultures of *Stizolobium hassjoo* Producing L-DOPA with Response Surface Methodology”, *Biotechnology Progress*, 16 : 1135-1140.
- Syamsuriputra, A. A., Setiadi, T, Kushandayani, R. dan Yunus, R.F., (2006), “Pengaruh Kadar Air Substrat dan Konsentrasi Dedak Padi pada Produksi sam Sitrat dari Ampas Tapioka Menggunakan *aspergillus Niger ITBCCL74*”, Juli 19-20, Palembang ; 1-18.
- Thao, N.N. and Huong, N. H., (1992), “Solid-State Fermentation of Manioc to Increase Protein Content”, Washington, D.C., National Academy Press : 100-104.

PENINGKATAN KADAR PROTEIN AMPAS TAPIOKA DENGAN TEKNIK FERMENTASI MEDIA PADAT

A.Zainal Abidin

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITB, Jln Ganesa 10 Bandung 40132.

A.A. Syamsuriputra, E. Riyanto dan S. Andi

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITB, Jln Ganesa 10 Bandung 40132.

Abstrak

*Ampas tapioka adalah salah satu hasil samping pabrik tapioka yang sering dimanfaatkan sebagai pakan ternak yang memiliki kandungan protein rendah. Penelitian ini bertujuan untuk memperkaya kandungan protein ampas tapioka tersebut, karena bahan baku pakan ternak kaya protein seperti tepung ikan, soybean meal atau corn meal memiliki harga yang mahal. Penelitian dilakukan dengan fermentasi atau membudidayakan protein sel tunggal (PST) pada ampas tapioka seperti Jamur *Rhizopus Oligosporus*, lalu mencari kondisi optimum produksi melalui pengamatan secara visual dan analisis kandungan protein dari usia fermentasi satu hari sampai lima hari pada labu erlenmeyer 250 ml dengan variabel kadar air, pH dan kadar dedak padi. Dari hasil percobaan ini, kondisi produksi maksimum yang diperoleh adalah pada kadar air 65%, pH 6 dan kadar pemberian dedak padi 2%. Kadar protein ampas tapioka meningkat dari 1,06% menjadi 19,63% berat kering ampas tapioka. Setelah itu dilanjutkan dengan upaya penanaman di dalam Tray Fermentor dengan kondisi optimum yang diperoleh pada skala labu Erlenmeyer dan hasilnya menunjukkan perolehan kadar protein yang lebih kecil karena kurangnya kadar air dalam media ampas tapioka.*

Kata-kata kunci : ampas tapioka, pakan ternak, protein sel tunggal, *rhizopus oligosporus*.

Abstract

*Tapioca bagasse is one of tapioca industry's byproducts which is often used as animal feeds with high carbohydrate content but low in protein content. The purpose of this research is to increase the protein content of tapioca bagasse as one of the solution for Indonesian farmers not having to purchase expensive organic protein sources such as fish flour, soybean meal or corn meal. This was achieved by solid state fermentation of tapioca bagasse using microorganism selected i.e. *Rhizopus Oligosporus*, or widely-known as tempeh fungus. An optimum condition of the fermentation had been determined by visual observation of miselium density and measurements of protein content for five day fermentation using variations of moisture content, pH and rice hask content in a 250 mL Erlenmeyer flask. The experiment result shows that the optimum fermentation is to be at moisture content 65%w/w, pH 6 and rice hask content 2% w/w with a maximum protein content of 19.63% w/w. Scaling up the fermentation experiment was conducted using a tray fermentor under the optimum condition. However the present result shows that protein content of the later fermentation is an half of the previous one. This is possibly due to lack of moisture content as result of evaporation occurring in the fermentation process.*

Key words: tapioca bagasse, animal feed, single cell protein, *rhizopus oligosporus*.

1. Pendahuluan

Ampas tapioka merupakan limbah yang cepat membusuk jika tidak diolah lebih lanjut. Sebaliknya pengolahan ampas tapioka akan memberikan manfaat bagi manusia, misalnya untuk industri obat nyamuk, industri asam sitrat, atau untuk bahan baku pakan ternak. Penggunaan ampas tapioka sebagai bahan baku pakan ternak didasarkan pada kandungan serat kasar dan pati yang masih cukup tinggi. Namun, ampas tapioka memiliki kandungan protein yang rendah, sehingga tidak cukup sebagai sumber protein pakan ternak potong. Salah satu jalan yang dapat ditempuh untuk memperkaya kandungan protein adalah dengan membudidayakan protein sel tunggal (PST) pada ampas tapioka sebelum diberikan pada ternak.

PST merupakan sumber protein yang berasal dari mikroorganisme seperti bakteri, ragi, jamur, dan algae. Jamur adalah alternatif yang menarik, karena jamur dapat tumbuh pada media padat melalui proses yang disebut fermentasi media padat.

Beberapa faktor yang dapat menentukan keberhasilan produksi PST dengan fermentasi media padat antara lain adalah temperatur, konsentrasi jamur, kelembaban (kadar air), pH, aerasi, agitasi, dan konsentrasi nutrisi. Pada penelitian ini dilakukan beberapa variasi untuk menentukan kondisi optimum produksi PST, yaitu kadar air, pH, kadar makro dan mikro nutrient melalui penambahan dedak padi dan kadar protein. Penelitian dilakukan dalam skala laboratorium, yaitu dalam labu Erlenmeyer 250 mL dan Tray Fermentor dengan menggunakan teknik fermentasi media padat (FMP).

2. Teori Dasar

Secara umum, protein sel tunggal (PST) dapat didefinisikan sebagai sumber protein yang berasal dari mikroba seperti yeast, bakteri, fungi, dan alga. Sampai saat ini penggunaan PST sebagai sumber protein utama manusia masih sulit karena beberapa hal seperti rasa, aroma, sampai pada kandungan *ribo nucleic acid* (RNA) pada PST yang terlalu tinggi. Tetapi PST lebih berkembang dalam usaha pencapaian kebutuhan nutrisi untuk ternak (biasanya butuh 10%-30%-berat protein).

Jika dibandingkan dengan sumber protein lainnya, PST memiliki beberapa kelebihan, yaitu mikroorganisme relative mampu tumbuh lebih cepat, kandungan protein yang tinggi (30%-80%-berat kering mikroba), mampu untuk menggunakan substrat yang beragam (bahkan banyak yang berupa limbah), bibit yang unggul dapat dengan mudah diproduksi, tidak membutuhkan tempat produksi yang besar dan tidak tergantung pada musim dan variasi iklim, kecuali PST yang berasal dari alga.

Beberapa syarat yang harus dimiliki oleh mikroorganisme yang akan digunakan sebagai basis produksi PST adalah: tidak bersifat patogen, memiliki kandungan nutrisi yang memadai, tidak mengandung bahan-bahan berbahaya, dan harus memiliki proses produksi yang ekonomis.

Mikroorganisme yang dipilih pada penelitian ini adalah fungi karena beberapa alasan. Pertama, kebanyakan fungi dapat tumbuh pada pH dengan rentang 3-8, sehingga fermentasi dapat dilakukan pada pH dibawah 5 untuk mencegah terjadinya kontaminasi oleh bakteri. Walaupun begitu kemungkinan terjadinya kontaminasi oleh yeast tetap ada kecuali kondisi operasi dapat dijaga steril betul. Kedua, kandungan protein dari fungi cukup tinggi, walaupun mengandung asam nukleat yang terlalu tinggi.

Pada umumnya substrat padat memerlukan perlakuan awal pada kandungan nutrisi dan struktur fisiknya untuk memudahkan terjadinya penetrasi miselium. Meskipun sebagian besar fermentasi makanan tradisional tidak memerlukan nutrisi tambahan. Pada fermentasi makanan nontradisional, suplemen nutrisi disediakan sebelum memulai produksi biomassa, guna mendorong sintesis enzim, menyediakan kondisi pertumbuhan yang seimbang, dan memperpanjang masa produksi metabolit sekunder.

Pertumbuhan mikroba dipengaruhi oleh kandungan air dalam substrat padat. Pengaruh air ini didefinisikan sebagai aktivitas air (a_w) dan memiliki hubungan

$$a_w = P_w / P_0$$

di mana P_w dan P_0 masing-masing adalah tekanan kesetimbangan parsial uap di atas substrat dan air murni pada suhu tertentu.

Pertumbuhan mikroba akan sangat kecil pada medium yang memiliki a_w rendah. Bakteri biasanya lebih tidak tahan keadaan a_w rendah dibandingkan jamur atau ragi. Karena itu, untuk keberhasilan FMP diperlukan kondisi kelembaban yang cukup bagi pertumbuhan ragi atau jamur, tetapi tidak terlalu basah karena akan mendorong pertumbuhan bakteri. Untuk itu, kandungan air optimum bagi setiap sistem mikroba-substrat harus ditentukan berdasarkan produk yang diinginkan dan kondisi pembiakan.

Disamping itu, kondisi selektif bagi pertumbuhan fungi juga dapat diperoleh melalui pelembaban padatan dengan medium buffer atau medium non-buffer pada pH rendah dan dengan menggunakan inokulum berdensitas tinggi.

Temperatur dan pH substrat adalah faktor yang juga cukup penting pada proses FMP dan biasanya memiliki spesifikasi tertentu untuk tiap-tiap mikroba maupun substrat, seperti halnya pada submerged fermentation. Namun pada kondisi

padat aspek itu sulit dikontrol karena metode pengukuran langsung pada submerged fermentation tidak dapat diaplikasikan pada FMP yang mengandung kadar air rendah.

Di sini, *Rhizopus oligosporus* dipilih karena jamur ini dapat memecah pati menjadi sumber karbon dan sumber energinya. Ragi seperti *Candida utilis* tidak dapat memanfaatkan pati secara langsung, sehingga pati harus dipecah terlebih dahulu menjadi glukosa melalui hidrolisis (misalnya simbiosis dengan mikroorganisme lain seperti *Endomycopsis fibuligera*). Selain itu, jamur tempe adalah jamur yang populer di Indonesia sehingga bahan bakunya mudah untuk didapatkan.

3. Metodologi

Bahan

a. Mikroorganisme

Mikroorganisme yang digunakan adalah jamur *Rhizopus oligosporus*.

b. Medium

Pada penelitian ini digunakan 3 macam medium yaitu: medium *potato dextrose* agar, medium starter dan medium ampas tapioka.

c. Nutrien

Untuk menjamin pertumbuhan optimal mikroorganisme dan mengoptimalkan perolehan protein sel tunggal, diperlukan tambahan nutrien di dalam ampas tapioka yang digunakan. Makronutrien yang diperlukan oleh fungi dan tidak tersedia dalam jumlah yang cukup dalam ampas tapioka diantaranya adalah nitrogen, fosfor, sulfur, kalium dan magnesium. Kebutuhan ini dipenuhi dengan penambahan dedak padi, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 , dan $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ke dalam ampas tapioka.

Peralatan

Peralatan yang dipakai selama percobaan yaitu labu erlenmeyer 250 mL, labu erlenmeyer 100 mL, tray fermentor, *autoclave* untuk proses sterilisasi, oven, lemari incubator dan ruang inkubator, gelas kimia 250 mL, gelas ukur 50 mL dan 100 mL, pipet ukur 5 mL dan 10 mL dan filler, pipet tetes, batang pengaduk, dan corong buchner.

4. Hasil dan Pembahasan

Fermentasi ampas tapioka dalam penelitian ini dilakukan dengan menggunakan jamur *Rhizopus oligosporus* pada Erlenmeyer 250 mL dan tray fermentor. Sebelum proses fermentasi, mula-mula ampas tapioka dianalisis kandungan nutrient awalnya dan hasilnya dapat dilihat pada Tabel 4.1 berikut.

Tabel 4.1. Kandungan nutrien ampas tapioka

Parameter	Nilai(%)
Kadar air	9,04
Serat	21,00
Pati	37,70
Gula pereduksi	31,30
Protein	0,96

Fermentasi dilakukan dengan terlebih dahulu menentukan kondisi optimum pertumbuhan *Rhizopus Oligosporus* melalui variasi kadar air (40, 55, 65, 70 dan 75 % w/w), pH (3, 4, 5, 6 dan 7), dan penambahan dedak padi (0,0; 0,5; 1,0; 1,5 dan 2,0). Hal ini dilakukan dengan mengamati secara visual densitas miselium udara hasil fermentasi di labu erlenmeyer 250 mL setiap hari. Fermentasi dilakukan sampai selama 5 hari. Setelah 5 hari terlihat bahwa tidak ada indikasi pertumbuhan *Rhizopus Oligosporus* yang signifikan. Hasil pengamatan tersebut dapat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Pengamatan densitas miselium udara

	Variasi	Hari kedua	Hari kelima	
Kadar air	40%	-	-	
	55%	+	++++	
	65%	+	+++++	
	70%	++	+++	
	75%	++	+++	
pH	3	-	-	
	4	+	++++	
	5	+	++++	
	6	++	+++++	
	7	+	+++	
	Penambahan	0,0%	+	+
		Dedak Padi		
	0,5%	++	++++	
	1,0%	++	++++	
	1,5%	++	++++	
	2,0%	+++	+++++	

Dari Tabel 4.2 diperoleh bahwa kondisi yang terbaik untuk produksi PST dengan *Rhizopus Oligosporus* dari ampas tapioka adalah pada kadar air 65% w/w, pH 6 dan penambahan dedak padi 2,0% w/w.

Sebenarnya untuk penambahan dedak padi tidak ditemukan titik optimum. Data di atas menunjukkan bahwa densitas miselium selalu naik dengan kenaikan penambahan dedak padi.

Mungkin kecenderungan ini akan berlangsung terus sampai tahap inhibisi substrat terjadi, karena dedak padi memiliki nilai gizi yang lebih baik dibanding dengan ampas tapioka. Karena itu titik optimum yang harus diperhitungkan dalam proses produksi ini adalah pertimbangan ekonomi. Harga dedak padi lebih tinggi dari pada harga ampas tapioka.

Hasil analisis kandungan protein dari produk fermentasi labu erlenmeyer pada kondisi optimum tersebut dapat dilihat pada Tabel 4.3 berikut.

Tabel 4.3. Kandungan protein produk fermentasi

Hari ke	Kandungan Protein(%)
Nol	1,06
Tiga	13,07
Lima	19,63

Peningkatan kandungan protein dari ampas tapioka yang telah mengalami proses FMP ini tampak sangat signifikan dari sebesar 1,06% sebelum fermentasi menjadi 19,63% pada hari ke lima fermentasi. Peningkatan ini disertai dengan penurunan kadar pati menjadi sekitar ...% dan kadar gula pereduksi menjadi sekitar ... % pada fermentasi hari ke lima.

Tentunya hasil ini mungkin akan membuka prospek baru bagi penyediaan kebutuhan protein, untuk pakan ternak misalnya, yang berasal dari bahan baku ampas tapioka, karena sumber protein yang lain relative mahal dan jumlahnya terbatas. Penyediaan protein dari bahan baku yang merupakan limbah dari pabrik tapioka (dan mungkin juga pabrik bioalcohol) akan sangat menguntungkan, karena saat ini jumlahnya banyak dan belum dimanfaatkan secara baik. Disamping itu, singkong yang merupakan asal dari bahan baku ini juga mudah ditanam di Indonesia dan produktivitasnya sangat tinggi, bisa lebih dari 80 ton/Ha.

Setelah berhasil dengan FMP skala Erlenmeyer, *scale-up* proses telah dicoba untuk dilakukan dengan menggunakan tray fermentor. Kadar air awal yang digunakan dalam percobaan ini adalah 61,5% w/w, lebih rendah sedikit dibandingkan dengan percobaan Erlenmeyer. Harapannya adalah setelah proses sterilisasi ampas tapioca masih berupa butiran, sehingga memiliki luas permukaan yang lebih besar dan terjadi transfer oksigen yang lebih baik selama proses fermentasi.

Hasil sementara uji protein terhadap produk fermentasi ampas tapioka dalam tray fermentor pada hari ke tiga adalah 6,07%w/w, suatu nilai yang separuh lebih rendah dari pada

produk FMP dalam Erlenmeyer. Hal ini mungkin karena factor kadar air yang kurang memadai.

Fermentasi tray fermentor dilakukan di dalam incubator. Pada saat fermentasi berlangsung, terjadi pengurangan kadar air di dalam medium akibat perbedaan kadar air antara medium (61,5%) dengan kadar air udara dalam incubator. Sehingga terjadi perpindahan air dari medium ke udara. Luas permukaan medium yang besar menyebabkan air yang berpindah semakin banyak. Hal ini tampak dari ampas terfermentasi yang berwujud kering setelah tiga hari. Dengan demikian, fermentasi tidak dapat selalu berlangsung pada kadar air optimumnya sehingga pertumbuhan *Rhizopus Oligosporus* kurang optimum dan kadar protein yang dihasilkan lebih sedikit.

5. Kesimpulan

Peningkatan kadar protein ampas tapioka telah dapat dilakukan dengan penumbuhan mikroba seperti jamur *Rhizopus Oligosporus* sebagai protein sel tunggal (PST) pada media tersebut. Kondisi optimum penumbuhan pada skala Erlenmeyer 250 mL adalah pada kadar air 65%w/w, pH 6 dan kadar dedak padi 2% dengan pencapaian kandungan protein pada ampas tapioka kering sebesar 19,63%. Hal ini telah membuka peluang bagi penyediaan sumber protein alternatif yang murah untuk pakan ternak dan pemanfaatan limbah pabrik tapioca dan bioetanol yang lebih baik.

Daftar Pustaka

- [1] Ariaty Y., "Pembuatan Etanol dari Ongkok Melalui Proses Sakarifikasi Fermentasi Simultan dengan Koji *Rhizopus oligosporus* L 36 DAN *Saccharomyces cerevisiae* A3", Laporan Penelitian S1 Teknologi Makanan Universitas Pasundan, 1985.
- [2] Asisten Deputi Urusan Pengendalian Pencemaran Limbah Domestik dan Usaha Kecil, "Pemanfaatan Limbah", www.menlh.go.id.html, 2003.
- [3] Batt, C.A.; Sinskey A.J., "Single-Cell Protein: Production Modification and Utilization", Food Biotechnology, 13:347-358, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
- [4] Birch, G.G.; Parker, K.J.; Worgan J.T., "Food from Taste", Applied Science Publishers LTD, London, 1976.
- [5] Borzani, W.; Salomao, G.L., "A Simple Method to Control The Moisture Content

- of The Fermenting Medium During Laboratory Scale Solid State Fermentation Experiments*”, Volume 16, Braz. J. chem. Eng., Sao Paulo, 1999.
- [6] Daroeso, S.S.; Rahadi, H.,”*Produksi Protein Sel Tunggal Candida utilis dari Ampas Tapioka dengan Sakarifikasi dan Produksi Biomassa Simultan*”, Laporan Penelitian S1 Teknik Kimia, ITB, 1998.
- [7] LI, P.J.; Shen, P.J.,”*Method for Propagating Fungi Using Solid State Fermentation*”, US Patent 6 558 943, 2000.
- [8] Litchfield, J.H.,”*Bacterial Biomass*”, Volume 4, Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications & Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine, 21: 463-478, Pergamon Press LTD, UK.
- [9] Olsen, J.; Allerman, K.,”*Microbial Biomass as a Protein Source*”, Basic Technology, 10 285-307, Academic Press Inc. LTD, London. 1987.
- [10] Sato, K.; Sudo S.,”*Small-Scale Solid-State Fermentations*”, Manual of Microbiology and Biotechnology, 2nd Ed., ASM Press, Washington D.C., 1999.
- [11] Solomons, G.L.,”*Production of Biomass by Filamentous Fungi*”, Volume 4, Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications & Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine, 22:483502, Pergamon Press LTD, UK.
- [12] Sopianti, H.,”*Peningkatan Kadar Protein Ampas Tapioka untuk Pakan Ternak*”, Laporan Penelitian S1 Teknologi Pangan, Universitas Pasundan, 1999.
- [13] Stringer, D.A.,”*Acceptance of Single-Cell Protein for Animals Feeds*”, Volume 4, The Practice of Biotechnology: current Commodity Products., 37:685-694.
- [14] 14.Wood, B.J.B.,”*Microbiology of Fermented Foods*”, Volume 2, Elsevier Applied Science Publishers,, UK. 1985.

PRODUKSI ANTIOKSIDAN DARI DAUN SIMPUR (*Dillenia indica*) MENGGUNAKAN METODE EKSTRAKSI TEKANAN TINGGI DENGAN SIRKULASI PELARUT

Rita A, Tania S.U, Heri H, Albana A.M
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus Baru UI Depok 16424, Indonesia
E-mail: nana@che.ui.edu; arbianti@che.ui.edu

Rini R
Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus Baru UI Depok 16424, Indonesia

Abstrak

Penggunaan antioksidan alami sebagai pengawet makanan merupakan salah satu cara sehat agar makanan menjadi lebih tahan lama. Hal ini sebagai alternatif guna mencegah penggunaan pengawet sintetik pada makanan yang berbahaya bagi kesehatan. Senyawa antioksidan alami didapatkan dari ekstrak daun simpur (*Dillenia indica*) menggunakan metode ekstraksi tekanan tinggi dengan perlakuan sirkulasi pelarut. Pada penelitian ini dikaji pengaruh variasi waktu ekstraksi, 30 - 90 menit, dan variasi laju alir pelarut, 0,8-2,3 mL/menit, pada tekanan 12 bar dan suhu 50°C, terhadap aktivitas senyawa antioksidan yang dihasilkan. Ekstrak akan ditampung pada bejana pelarut sekaligus bejana ekstrak pada sistem sirkulasi. Pada ekstrak yang didapatkan akan dilakukan pengujian aktivitas antioksidan menggunakan spektrofotometer UV dengan metode carotene bleaching. Hasil penelitian menunjukkan bahwa besarnya aktivitas antioksidan sebanding dengan kenaikan waktu ekstraksi dan laju alir pelarut. Aktivitas antioksidan optimum yaitu pada tekanan 12 bar, suhu 50°C, waktu ekstraksi 90 menit dan laju alir pelarut 1,5 mL/menit adalah sebesar 94,853 %.

Kata Kunci : Antioksidan, *Dillenia indica*, Ekstraksi Tekanan Tinggi

Abstract

The use of natural antioxidant as food preservatives is one of the healthy approaches to maintain food durability. This is one of the alternatives to prevent (reduce) the use of synthetic preservatives which is harmful for health. The natural antioxidant was obtained from leaf extract of Simpur (*Dillenia indica*) using high pressurized extraction with solvent circulation treatment. In this research we study the effect of extraction time, 30 to 90 minute, and variation in solvent flow rate, 0,8 to 2,3 mL/minute at 12 bar and 50°C to the activity of extracted antioxidant. Extracted compound was collected in solvent flask in the circulation system. Antioxidant activity of the extract was conducted using carotene bleaching methods measured by UV spectrophotometer. Antioxidant activity was measured as the reduction of absorbance value in beta carotene and oil emulsion system. The result indicated that the value of antioxidant activity correlate with the increase in extraction time and solvent flow rate. Optimum antioxidant activity of 94,853% was observed at pressure of 12 bar, temperature of 50°C, extraction time of 90 minute and flow rate of 1,5 mL/minute.

Keyword : Antioxidant, *Dillenia indica*, High Pressure Extraction

1. Pendahuluan

Antioksidan didefinisikan sebagai inhibitor yang bekerja menghambat oksidasi dengan cara

bereaksi dengan radikal bebas reaktif membentuk radikal bebas tak reaktif yang relatif stabil. Tetapi mengenai radikal bebas yang berkaitan dengan

penyakit, akan lebih sesuai jika antioksidan didefinisikan sebagai senyawa-senyawa yang melindungi sel dari efek berbahaya radikal bebas oksigen reaktif (chem-is-try.org, 2008). Antioksidan, zat yang dalam kadar rendah mampu menghambat laju oksidasi molekuler target, sering disebut sebagai senyawa ajaib karena dapat menangkal penuaan dini dan beragam penyakit yang menyertainya. Senyawa yang terkandung dalam buah, sayur, ikan, rempah-rempah dan biji-bijian ini dapat menghentikan reaksi berantai pembentukan radikal bebas dalam tubuh yang diyakini sebagai dalang penuaan dini (sinarharapan.com, 2008). Pada makanan, reaksi oksidasi dapat menurunkan mutu dari makanan yang menyebabkan ketengikan dan perubahan rasa.

Tumbuhan *Dillenia indica* yang biasa disebut simpur air merupakan tumbuhan yang banyak ditemukan di Indonesia, yaitu di Sumatera, Jawa dan Kalimantan. *Dillenia indica* termasuk famili *Dilleniaceae* dan memiliki wilayah distribusi terluas dengan enam puluh genus *Dillenia* (Aji kurmana, 2007).

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya dan dibuktikan juga oleh penelitian mahasiswa Teknik Kimia Universitas Indonesia bahwa telah ditemukan senyawa antioksidan alami pada tanaman simpur ini yang kinerjanya seperti BHT (*Butylated hydroxytoluena*) pada bagian daging buah dan daun dan ditemukan pula senyawa antibakteri golongan terpenoid pada daging buah mengkal *Dillenia indica* (Prosea, 1995).

Salah satu contoh antioksidan jenis sintetik adalah senyawa BHT yang berperan sebagai senyawa yang mudah bereaksi dengan oksigen. Namun, penggunaan BHT dalam produk makanan dapat menyebabkan kanker dan mutasi gen yang penggunaannya mulai dilarang di Jepang dan negara-negara Eropa seperti Rumania, Swedia dan Australia. Sehingga sebagai alternatif, telah banyak digunakan antioksidan alami yang berasal dari bahan alam yang kinerjanya sama seperti BHT. Dalam hal ini antioksidan yang berasal dari tanaman simpur dapat dijadikan solusi.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan senyawa antioksidan yang terkandung dari daun simpur dengan metode ekstraksi tekanan tinggi dengan perlakuan sirkulasi pelarut dan Mengkaji pengaruh waktu ekstraksi dan laju alir pelarut terhadap aktivitas antioksidan dari ekstrak yang dihasilkan dengan menggunakan metode ekstraksi tekanan tinggi dengan sirkulasi pelarut.

Untuk mendapatkan senyawa antioksidan dari daun simpur dapat dilakukan dengan proses ekstraksi. Ekstraksi senyawa antioksidan alami

yang telah dilakukan pada tanaman *Dillenia indica* salah satunya menggunakan metode ekstraksi tekanan tinggi (*High Pressure Extraction*). Metode ekstraksi tekanan tinggi merupakan proses ekstraksi yang dilakukan pada tekanan tinggi dengan menggunakan pelarut dalam hal ini menggunakan etanol. Pada metode ekstraksi ini merupakan penyederhanaan dari metode *Supercritical Fluid Extration* dimana pelarut yang digunakan biasanya berada dalam kondisi superkritis. Namun, pada metode ekstraksi ini menggunakan tekanan yang relatif tinggi yaitu optimum pada tekanan 12 bar, dibandingkan dengan metode SFE yang hingga tekanan 450 bar (Celeghini, et al, 2006).

Kelebihan dalam penggunaan metode ekstraksi tekanan tinggi adalah pelarut yang digunakan mudah dalam pemisahannya dari hasil ekstraksi, proses pengekstraksian berlangsung cepat dan juga variabel yang digunakan yaitu tekanan, temperatur dan pelarut yang digunakan dapat disesuaikan dengan senyawa yang akan diekstraksi.

2. Teori Dasar

Dalam kehidupan sehari-hari, antioksidan biasa ditambahkan pada lemak atau minyak atau makanan yang mengandung lemak atau minyak. Penambahan ini untuk mencegah terjadinya ketengikan pada makanan. Telah diketahui bahwa penyebab ketengikan tersebut adalah senyawa-senyawa yang merupakan produk akhir dari reaksi autooksidasi. Reaksi autooksidasi itu sendiri merupakan suatu reaksi berantai dimana inisiator dan propagatornya adalah radikal bebas. Oleh karena itu, penghilangan atau deaktivasi dari radikal bebas asam lemak maupun radikal bebas peroksida akan menghentikan atau memutuskan reaksi oksidasi yang terjadi pada tahap awal. Hal ini diharapkan akan memperlambat pembentukan senyawa-senyawa yang dapat menimbulkan ketengikan.

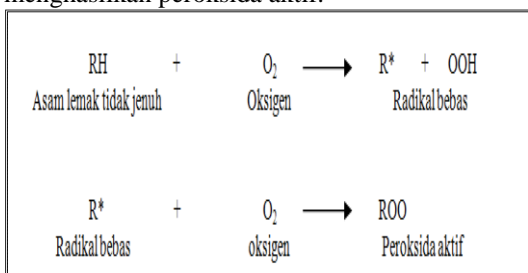
Definisi antioksidan merupakan suatu zat atau senyawa yang dapat menghilangkan atau mendeaktifkan radikal-radikal bebas sehingga dapat menghentikan proses oksidasi melalui beberapa mekanisme, yaitu: reaksi dengan radikal bebas (*radical scavenger*), mengikat ion logam, menangkap singlet oksigen (*singlet oxygen quencher*), atau sebagai filter radiasi ultraviolet (G. Scott, 1998). Mekanisme antioksidan dalam menghambat oksidasi atau menghentikan reaksi berantai pada radikal bebas dari lemak yang teroksidasi, dapat disebabkan oleh 4 (empat) macam mekanisme reaksi yaitu :

1. pelepasan hidrogen dari antioksidan.
2. pelepasan elektron dari antioksidan.

3. adisi asam lemak ke cicin aromatik pada antioksidan.
4. pembentukan senyawa kompleks antara lemak dan cicin aromatik dari antioksidan.

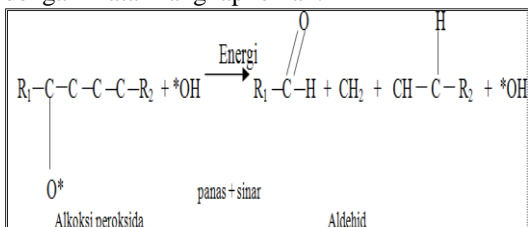
Prinsip kerja dari pada antioksidan dalam menghambat autooksidasi pada lemak dapat dilihat sebagai berikut :

“ oksigen bebas di udara akan mengoksidasi ikatan rangkap pada asam lemak yang tidak jenuh. Kemudian radikal bebas yang terbentuk akan bereaksi dengan oksigen sehingga akan menghasilkan peroksida aktif.”



Gambar 1. Mekanisme Kerja Autooksidasi pada Asam Lemak Tak Jenuh (Ketaren, 1991)

Apabila dalam suatu asam lemak yang terdapat dalam minyak tidak mengandung antioksidan, maka peroksida aktif akan bereaksi dengan ikatan rangkap lemak.



Gambar 2. Mekanisme Lanjutan (Ketaren, 1991)

Apabila ditambah suatu antioksidan, maka peroksida aktif akan bereaksi dengan antioksidan tersebut. Sehingga pembentukan radikal bebas dapat dihentikan dengan penambahan suatu antioksidan.

Suatu senyawa dapat dikatakan berkhasiat sebagai antioksidan jika senyawa tersebut menunjukkan kemampuan menghambat reaksi oksidasi dengan mekanisme-mekanisme yang telah dipaparkan di atas. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengevaluasi kemampuan suatu senyawa sebagai antioksidan adalah uji aktivitas antioksidan dengan metode *carotene bleaching*. Metode ini menggunakan senyawa karotenoid sebagai bahan utamanya.

Metode ekstraksi tekanan tinggi (*high pressure extraction*) merupakan proses ekstraksi yang menggunakan pelarut dalam kondisi tekanan tinggi. Biasanya, pelarut yang digunakan berada dalam kondisi superkritis sehingga proses

ini sering disebut sebagai ekstraksi fluida superkritis (*supercritical fluid extraction*). Pelarut yang umum digunakan dalam proses ini adalah CO₂. Namun, dapat pula digunakan pelarut lainnya seperti etanol, propana, atau butana/isobutana.

Ekstraksi tekanan tinggi merupakan metode turunan dan penyederhanaan dari metode *SFE*. Metode ekstraksi tekanan tinggi hanya menggunakan tekanan dengan rentang 1 hingga 15 bar. Metode ekstraksi tekanan tinggi merupakan cara yang paling efektif dan efisien dalam mengekstraksi senyawa yang mempunyai nilai tinggi yang terkandung di dalam bahan alam (tumbuh-tumbuhan). Penjelasan secara mudah dari proses ini adalah sebagai berikut. Bahan alam yang akan diekstrak dimasukkan ke dalam tangki bertekanan (*pressure vessel*) dan ke dalamnya dialirkan pelarut baik pelarut berupa gas yang telah dicairkan (*liquified gas*) atau pelarut cair dengan kondisi tekanan dan temperatur tertentu. Tekanan ini akan memaksamasuk ke dalam dinding sel tumbuhan dan memisahkan senyawa yang ingin diekstrak secara cepat. Proses pemisahan ekstrak dari pelarut bergantung dari jenis pelarut yang digunakan (Kurmana, 2007).

Metode *carotene bleaching* merupakan metode spektrofotometri yang didasarkan pada kemampuan antioksidan untuk mencegah peluruhan warna oranye karoten akibat oksidasi dalam sistem emulsi minyak dan karoten. Minyak yang teroksidasi selama pemanasan menghasilkan radikal bebas berupa hidroperoksida. Radikal bebas ini dapat menyerang senyawa karoten yang memiliki banyak ikatan rangkap. Senyawa karoten akan kehilangan ikatan rangkapnya serta gugus kromofornya sehingga kehilangan warna karakteristiknya. Pengukuran penurunan intensitas warna karoten dilakukan dengan pembacaan absorbansi pada panjang gelombang sinar tampak. Dengan penambahan antioksidan ke dalam sistem emulsi tersebut, radikal bebas hidroperoksida akan dinetralkan oleh antioksidan (Othman, 2007).

Aktivitas antioksidan dapat dihitung dalam persentase yang merupakan fungsi dari laju degradasi. Adapun persamaan aktivitas antioksidan berdasarkan dari nilai absorbansi dapat dilihat sebagai berikut:

$$AA = \left(1 - \frac{(A_0 - A_t)}{(A_0 - A_0^0)} \right) \times 100 \quad (1)$$

dengan :

A₀ = nilai absorbansi sampel pada waktu inkubasi 0 menit

- A_t = nilai absorbansi sampel pada waktu inkubasi 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 dan 120 menit
- A_0^o = nilai absorbansi kontrol negatif pada waktu inkubasi 0 menit
- A_0^o = nilai absorbansi kontrol negatif pada waktu inkubasi 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 dan 120 menit

3. Metodologi

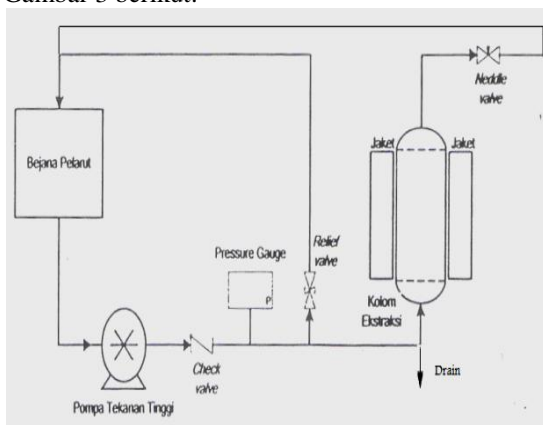
Pada penelitian ini bahan yang digunakan yaitu daun simpur yang dipetik dari pohon di Halaman Departemen Teknik Kimia, etanol sebagai pelarut, minyak goreng curah, beta karoten dan kloroform sebagai indikator pada pengujian aktivitas antioksidan. Sedangkan alat yang dipakai adalah alat ekstraksi tekanan tinggi, blender untuk menghancurkan daun simpur, siever untuk menyeragamkan ukuran serbuk daun, oven untuk menginkubasi sampel, spektrofotometer UV untuk mengukur absorbansi sampel pada uji aktivitas antioksidan, *water bath circulation* untuk mengalirkan pemanas ke dalam kolom ekstraktor dan timbangan digital.

Preparasi Sampel

Daun simpur (*Dillenia indica*) yang sudah tua dicuci dan dikeringkan dengan suhu ruang selama 14 hari. Lalu dihancurkan dengan blender sampai berbentuk serbuk. Setelah itu, sampel disaring dengan siever untuk mendapatkan ukuran yang seragam sekitar 0,25 – 0,315 mm. Sebelum diekstrak, sampel disimpan dalam wadah tertutup pada suhu ruang. Serbuk daun yang akan diekstrak sebanyak 2 gram.

Proses ekstraksi

Adapun skema alat ekstraksi tekanan tinggi dengan sirkulasi pelarut dapat dilihat pada Gambar 3 berikut:



Gambar 3. Skema Alat Ekstraksi Tekanan Tinggi dengan Sirkulasi Pelarut

Pelarut etanol dialirkan dari bejana pelarut dengan menggunakan pompa tekanan tinggi berjenis pompa diafragma. Pelarut akan mengalir melewati *check valve*. Kemudian, pelarut akan memasuki kolom ekstraksi yang dilengkapi jaket pemanas. Pada bagian dalam kolom, diletakkan saringan berukuran 120 mesh yang berguna untuk menahan simplisia (serbuk daun) agar tidak terbawa oleh pelarut. Kemudian pelarut akan bersirkulasi ke dalam bejana pelarut dan akan memasuki kolom ekstraktor dan kegiatan ini dilakukan berulang-ulang. Hasil ekstraksi akan ditampung pada bejana pelarut yang sekaligus sebagai bejana ekstrak. Pada penelitian ini dilakukan sirkulasi pelarut yang diharapkan mendapatkan ekstrak yang lebih banyak. Hal ini disebabkan kontak yang terjadi pada simplisia daun dilakukan berulang-ulang sehingga ekstrak yang didapatkan akan lebih banyak. Pada penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh terhadap berat ekstrak yang dihasilkan dan terhadap aktivitas antioksidan pada waktu ekstraksi dan laju alir pelarut yang optimum.

Uji Aktivitas Antioksidan

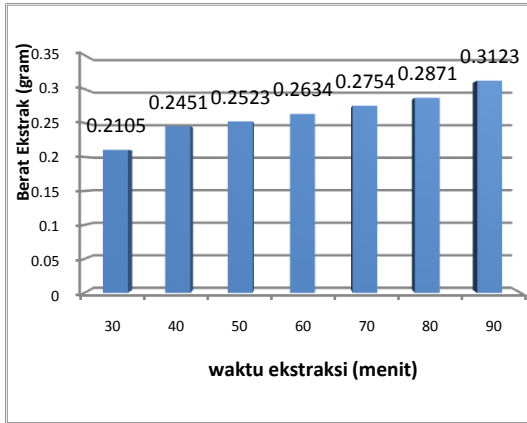
Larutan ekstrak yang didapat, diuapkan dari pelarutnya sehingga didapat ekstrak kering yang berbentuk pasta. Aktivitas antioksidan dari ekstrak yang didapatkan tersebut diuji dengan menggunakan metode carotene bleaching.

Metode *carotene bleaching* ini menggunakan campuran antara 0,2 mg beta karoten dan 0,2 gram minyak goreng. Campuran tersebut diencerkan sampai 100 mL dengan campuran etanol:kloroform (3:2). Sampel dilarutkan dalam campuran ini sebanyak 5% dari jumlah minyak yang ditambahkan dan menginkubasinya pada suhu 80°C. Absorbansi sampel, *blank* (kontrol negatif, yaitu sistem emulsi minyak goreng curah dan karotenoid yang tidak mengandung senyawa antioksidan/ sampel uji) diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang $\lambda = 453$ nm pada waktu 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 dan 120 menit secara triplo.

4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh Variasi Waktu Ekstraksi

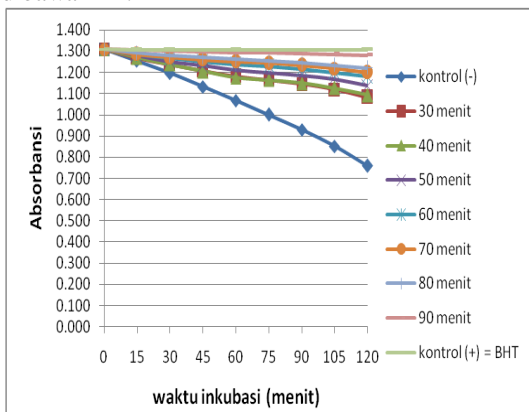
Proses ekstraksi dilakukan dengan melakukan variasi waktu ekstraksi pada 30 menit, 40 menit, 50 menit, 60 menit, 70 menit, 80 menit, dan 90 menit. Perbandingan berat pada tiap-tiap variasi waktu ekstraksi dapat dilihat pada Gambar 4 berikut:



Gambar 4. Data berat ekstrak antioksidan untuk variasi waktu ekstraksi pada laju alir pelarut = 1,5 mL/menit, suhu = 50°C dan rentang waktu = 30 - 90 menit

Berdasarkan gambar tersebut dapat diketahui bahwa berat ekstrak maksimum untuk kondisi operasi 30 hingga 90 menit adalah pada waktu 90 menit sebesar **0.3123 gram**. Hal ini menyatakan bahwa semakin lama waktu ekstraksi, maka berat ekstrak yang dihasilkan akan semakin besar. Hal ini disebabkan semakin lama waktu pengekstraksian, maka jumlah pelarut yang mengalami kontak dengan sampel akan semakin banyak sehingga ekstrak yang dihasilkan semakin besar.

Pada uji aktivitas antioksidan dengan menggunakan metode *carotene bleaching*, parameter uji adalah penurunan nilai absorbansi dari kontrol negatif (tanpa ekstrak antioksidan) dan nilai absorbansi pada tiap sampel ekstrak yang disebabkan oleh adanya reaksi oksidasi. Reaksi oksidasi ini akan menyebabkan peluruhan warna oranye pada beta karoten yang disebabkan oleh adanya radikal bebas yang menyerang ikatan rangkap pada beta karoten sehingga ikatan rangkap tersebut akan putus. Peluruhan warna selain dapat dilihat pada perubahan warna menjadi lebih bening, juga dapat dilihat dari penurunan nilai absorbansi. Adapun penurunan nilai absorbansi dapat dilihat pada Gambar 5 dibawah ini:



Ket: Kurva pada variasi waktu ekstraksi

Gambar 5. Grafik penurunan nilai absorbansi pada beta karoten variasi waktu ekstraksi

Berdasarkan Gambar 5 dapat diketahui bahwa penurunan nilai absorbansi pada kontrol negatif (tanpa antioksidan) akan lebih besar daripada sampel yang telah ditambahkan antioksidan. Penurunan nilai absorbansi terendah pada ekstrak antioksidan yang dihasilkan pada waktu ekstraksi 90 menit yang nilainya mendekati BHT (kontrol positif). Kemudian dari nilai absorbansi tersebut dapat diketahui nilai laju degradasi beta karoten. Laju degradasi (*degradation rate*) dapat diketahui dari laju penurunan absorbansi yang dapat dihitung berdasarkan persamaan berikut [7]:

$$\text{Laju Degradasi} = -\frac{\ln\left(\frac{a}{b}\right)}{t} \quad (2)$$

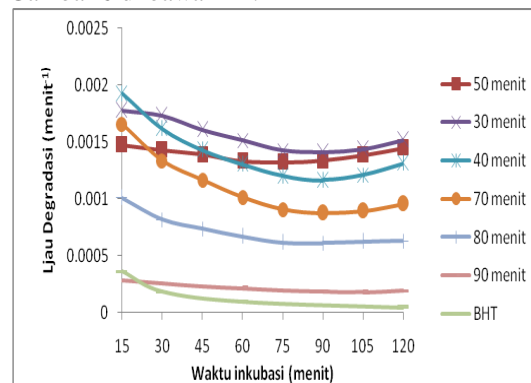
dengan:

a = absorbansi awal (pada t = 0)

b = absorbansi pada 15, 30, 60, 75, dan 120 menit

t = waktu (menit)

Laju degradasi dari beta karoten tiap sampel variasi waktu ekstraksi dapat dilihat pada Gambar 6 di bawah ini:



Ket: Kurva pada variasi waktu ekstraksi

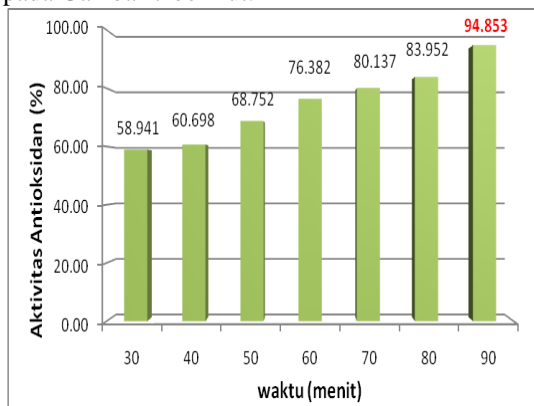
Gambar 6. Grafik laju degradasi beta karoten terhadap penambahan 5% ekstrak antioksidan pada sistem emulsi minyak-beta karoten

Pada Gambar 6 dapat dilihat bahwa laju penurunan absorbansi pada setiap sampel cenderung tinggi pada awal waktu inkubasi. Hal ini dapat disebabkan pada awal inkubasi masih terlalu banyak ikatan tak jenuh yang terkandung dalam minyak dan ikatan rangkap pada karotenoid yang harus dilindungi oleh zat antioksidan. Pada pertengahan waktu inkubasi laju penurunan absorbansi untuk setiap sampel mulai turun dan cenderung stabil yang menunjukkan bahwa aktivitas antioksidan dari sampel yang sudah mulai bekerja hingga mencapai optimum. Pada akhir waktu inkubasi

laju penurunan absorbansi untuk setiap sampel cenderung naik karena aktivitas antioksidan dari sampel sudah mulai menurun dan jumlah senyawa antioksidan sudah mulai habis. Laju degradasi ekstrak paling rendah terlihat pada waktu ekstraksi 90 menit. Hal ini dapat menunjukkan bahwa ekstrak pada 90 menit menghasilkan aktivitas tertinggi yang hampir sebanding dengan BHT. Hal ini membuktikan bahwa sampel yang ditambahkan pada campuran minyak dan karotenoid mempunyai aktivitas antioksidan yang dapat memperlambat terjadinya reaksi oksidasi. Zat antioksidan yang berasal dari sampel tersebut mengikat radikal peroksida yang terbentuk dari reaksi oksidasi minyak goreng curah sehingga mencegah pemutusan ikatan rangkap terkonjugasi yang terdapat pada karotenoid.

Untuk mengukur secara kuantitatif kemampuan senyawa antioksidan dari masing-masing sampel, maka dilakukan perhitungan aktivitas antioksidan (AA) yang merupakan persentase dan inhibisi relatif terhadap kontrol berdasarkan persamaan 1.

Nilai aktivitas antioksidan masing-masing sampel ekstrak pada variasi waktu dapat dilihat pada Gambar 7 berikut:

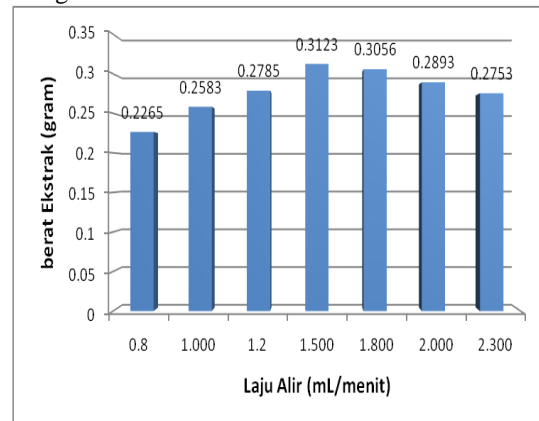


Gambar 7. Nilai aktivitas antioksidan masing-masing ekstrak pada variasi waktu ekstraksi pada laju alir = 1,5 mL/menit, suhu = 50°C dan rentang waktu ekstraksi = 30-90 menit

Berdasarkan Gambar 7 tersebut dapat diketahui bahwa nilai aktivitas antioksidan meningkat seiring dengan bertambahnya waktu ekstraksi. Nilai Aktivitas Antioksidan terendah pada waktu 20 menit dan tertinggi pada waktu 90 menit. Hal ini menunjukkan bahwa waktu optimum dalam mengekstrak daun *Dillenia indica* untuk mendapatkan senyawa antioksidan dengan aktivitas tertinggi adalah 90 menit yaitu **94,853 %**. Hal ini sesuai dengan berat ekstrak terbesar pada waktu 90 menit. Waktu optimum ini selanjutnya digunakan untuk variasi laju alir dalam mendapatkan ekstrak antioksidan.

Pengaruh Laju Alir Pelarut

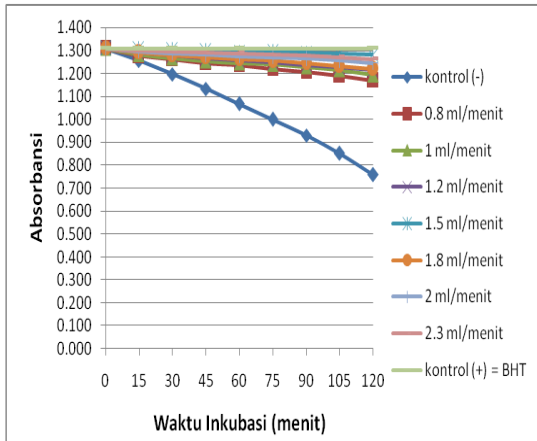
Proses ekstraksi yang dilakukan dengan pemvariasian laju alir pelarut pada 0,8 mL/menit, 1 mL/menit, 1,2 mL/menit, 1,5 mL/menit, 1,8 mL/menit, 2 mL/menit, dan 2,3 mL/menit. Waktu optimum yang didapatkan pada variasi sebelumnya adalah 90 menit. Laju alir pelarut mempengaruhi kecepatan kontak pelarut dengan simplisia dalam kolom ekstraktor. Pada variasi laju alir pelarut ini didapatkan berat ekstrak sebagai berikut:



Gambar 8. Data berat ekstrak antioksidan pada variasi laju alir pelarut pada waktu = 90 menit, suhu = 50°C dan rentang laju alir pelarut = 0,8 – 2,3 mL/menit

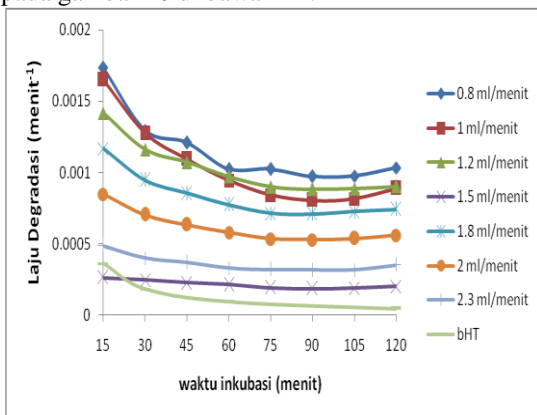
Dari grafik pada Gambar 8 tersebut terlihat bahwa berat ekstrak yang dihasilkan akan semakin meningkat seiring dengan meningkatnya laju alir pelarut. Untuk waktu ekstraksi yang sama, semakin besar laju alir pelarut yang dialirkan, maka akan semakin banyak pula jumlah volume pelarut yang mengalami kontak dengan simplisia daun. Hal ini akan menyebabkan *solute* mengalami perpindahan massa yang lebih besar pula dari sel daun ke dalam pelarut sehingga senyawa yang terkandung dalam daun akan lebih cepat berpindah dari dalam sel daun ke pelarut. Berat ekstrak maksimum terdapat pada laju alir 1,5 ml/menit yaitu sebesar **0.3123 gram**.

Adapun penurunan nilai absorbansi pada variasi laju alir dapat dilihat pada Gambar 9 Dibawah ini:



Ket: Kurva pada variasi laju alir pelarut
Gambar 9. Grafik penurunan nilai absorbansi pada beta karoten pada variasi laju alir pelarut

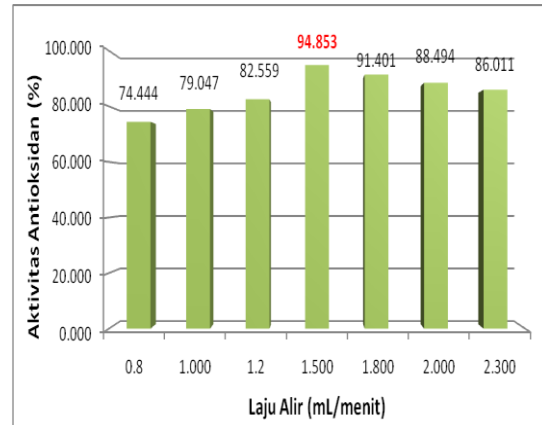
Sama seperti variasi waktu ekstraksi, nilai penurunan absorbansi tertinggi pada kontrol negatif. Sedangkan penurunan nilai absorbansi terendah pada variasi laju alir pelarut adalah pada ekstrak antioksidan pada laju alir pelarut 1,5 mL/menit yang nilainya mendekati BHT (kontrol positif). Adapun nilai laju degradasi dapat dilihat pada gambar 10 di bawah ini:



Ket: Kurva pada variasi laju alir pelarut
Gambar 10. Grafik laju degradasi beta karoten terhadap penambahan 5% ekstrak antioksidan pada sistem emulsi minyak-beta karoten pada variasi laju alir pelarut

Sama halnya dengan laju degradasi pada variasi waktu ekstraksi, pada Gambar 10 diatas dapat dilihat bahwa laju penurunan absorbansi pada setiap sampel cenderung tinggi pada awal waktu inkubasi. Dapat diketahui bahwa laju degradasi minimum pada variasi laju alir 1,5 mL/menit.

Berikut merupakan nilai aktivitas antioksidan pada variasi laju alir pelarut:

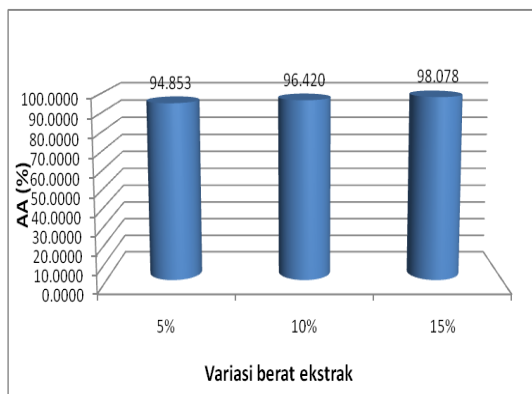


Gambar 11. Nilai aktivitas antioksidan masing-masing ekstrak pada variasi laju alir pelarut pada waktu ekstraksi 90 menit, suhu = 50°C dan rentang laju alir = 1,5 mL/menit

Berdasarkan Gambar 11 tersebut dapat diketahui bahwa nilai aktivitas antioksidan meningkat seiring dengan bertambahnya laju alir hingga laju alir 1,5 mL/menit. Nilai Aktivitas Antioksidan terendah pada laju alir 0,8 mL/menit (74,444 %) dan tertinggi pada laju alir 1,5 mL/menit (94,853 %). Hal ini menunjukkan bahwa laju alir maksimum dalam mengekstrak daun *Dillenia indica* untuk mendapatkan senyawa antioksidan dengan aktivitas tertinggi adalah pada laju alir 1,5 mL/menit. Hal ini sesuai dengan banyaknya berat ekstrak terbesar pada laju alir tersebut. Hal ini dapat disebabkan oleh banyaknya senyawa antioksidan yang terekstrak dalam proses ekstraksi ini sehingga aktivitas antioksidannya semakin baik seiring peningkatan laju alir pelarut.

Pengaruh Penambahan Persentase Berat Ekstrak dengan Aktivitas Antioksidan

Selain melihat pengaruh variasi waktu ekstraksi dan laju alir pelarut terhadap berat ekstrak dan nilai aktivitas antioksidan, juga dilakukan pengujian untuk penambahan persentase berat ekstrak. Pada penelitian sebelumnya, hanya digunakan sebanyak 5% dari berat minyak goreng yang ditambahkan. Selanjutnya, dilakukan penambahan berat ekstrak yaitu sejumlah 10 % dan 15 % dari berat minyak goreng yang ditambahkan. Adapun data yang didapatkan adalah sebagai berikut:



Gambar 12. Nilai Aktivitas antioksidan berdasarkan penambahan persentase berat ekstrak pada sistem emulsi minyak-beta karoten pada waktu ekstraksi = 90 menit, laju alir pelarut = 1,5 mL/menit, dan suhu = 50°C

Berdasarkan gambar 12 diatas dapat diketahui bahwa penambahan jumlah ekstrak pada sistem emulsi minyak goreng dan beta karoten akan meningkatkan nilai aktivitas antioksidan. Pada saat berat ekstrak 5% dari minyak goreng yang ditambahkan (0,2 gram), nilai aktivitas antioksidan sebesar **94,853 %** yang kemudian meningkat pada berat ekstrak 10% dan 15% dari minyak goreng yang ditambahkan masing-masing menjadi **96,420 %** dan **98,078 %**. Peningkatan aktivitas antioksidan ini berkaitan dengan semakin banyaknya antioksidan dalam sistem emulsi minyak goreng dan beta karoten sehingga proses penghambatan oksidasi beta karoten oleh radikal peroksida semakin baik. Oleh karena itu aktivitas antioksidan ekstrak akan meningkat setiap penambahan jumlah ekstrak.

5. Kesimpulan

Pada penelitian ini, kondisi operasi optimum pada ekstraksi tekanan tinggi dengan sirkulasi pelarut adalah pada tekanan (P) = 12 bar, suhu (T) = 50°C, waktu ekstraksi (t) = 90 menit, dan laju alir pelarut (Q) = 1,5 mL/menit. Berat ekstrak maksimum untuk kondisi operasi 30 hingga 90 menit adalah pada waktu terlama yaitu 90 menit sebesar **0.3123 gram** sedangkan senyawa antioksidan dengan aktivitas tertinggi pada waktu 90 menit yaitu **94,853 %**. Aktivitas antioksidan semakin besar seiring dengan bertambahnya waktu ekstraksi.

Berat ekstrak maksimum terdapat pada laju alir 1,5 ml/menit yaitu sebesar **0.3123 gram**. Sedangkan nilai Aktivitas Antioksidan tertinggi pada laju alir 1,5 mL/menit adalah **94,853 %**. Aktivitas antioksidan semakin besar seiring dengan besarnya laju alir pelarut. Namun, setelah laju alir di atas 1,5 mL/menit, aktivitas antioksidan mengalami penurunan.

Ucapan Terima Kasih

Dalam kesempatan ini juga saya ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Orang tua yang mendorong dan memberi semangat baik moril dan materil. Serta segenap pihak yang membantu yang diantaranya adalah sebagai berikut:

1. Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI.
2. Ir. Rita Arbianti, M.Si, Tania Surya Utami ST, MT, dan Dr. Heri Hermansyah, M.Eng selaku pembimbing yang senantiasa membantu dari segala aspek.
3. Ahmad Reza sebagai rekan kerja yang sudah membantu dalam pencarian sumber-sumber informasi, proses pencarian data, dan saling menukar informasi.
4. Fika Andriani selaku pembangkit semangat, perhatian, rela berkorban membangunkan saya dan setia menemani baik senang maupun susah.
5. Mang Ijal dan Mang Jajat yang telah membantu penulis dalam hal apa pun yang berhubungan dengan penelitian;

Akhirnya, saya berharap penelitian ini dapat bermanfaat baik dalam memecah permasalahan bangsa sebagai solusi mengenai maraknya penggunaan pengawet buatan maupun memberikan manfaat bagi para pembaca.

Daftar Pustaka

- [1] Kurmana, Aji., (2007), *Pembuatan Ekstraktor Tekanan Tinggi dan Analisis Pengaruh Tekanan dan Laju Alir Pelarut Terhadap Aktivitas Antioksidan Ekstrak Daun Simpup Air*, Skripsi, Depok : Departemen Gas dan Petrokimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- [2] Prosea, (1995), *Plant Resources of Shout East Asia vol 5*. Bogor : Prosea Foundation.
- [3] Celeghini, et al, (2006), *Extraction and Quantitative HPLC Analysis of Coumarin in Hydroalcoholic Extracts of Mikania glomerata Spreng. ("guaco") Leaves*, 13560-970.
- [4] G., Scott., (1998), *Antioxidant*, Japan:Bull. Chem. Soc.
- [5] Ketaren, S., (1991), *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak*, Penerbit Universitas Indonesia : Jakarta.
- [6] Othman, Azizah et. Al, (2007), *Antioxidant Activity and Phenolic Content of Cocoa Beans*, Journal of Food Chemistry, 100:1523-1530
- [7] Al Saikhan, et. Al, (1995), *Antioxidant Activity and Phenolic Content in Different Genotypes of Potato (Solnum tuberosum, L)*, Journal of Food Science, 60:341-343

PROSES BLEACHING CPO: PENGARUH UKURAN PARTIKEL BENTONIT DN SUHU AKTIVASI TERHADAP DAYA JERAP BENTONIT

Yusnimar¹, Is Sulistyati Purwaningsih², Rochmadi³

^{1&2}Jurusan Teknik kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau, Pekanbaru

³Jurusan Teknik kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta

Abstrak

Di Industri refinery minyak goreng sawit, proses *bleaching* Crude Palm Oil (CPO) dilakukan dengan menggunakan *bleaching agent*. Proses ini bertujuan untuk merubah warna CPO dari coklat tua kemerah-merahan menjadi kuning muda dan jernih. Peranan warna minyak goreng sawit dalam pemasarannya sangat penting, karena pada umumnya konsumen sering menggunakan warna sebagai indikasi mutunya, sebelum mempertimbangkan nilai gizi dan lain-lain. *Bleaching agent* dapat dibuat dari bahan galian bentonit. Bentonit adalah jenis mineral lempung, dengan komposisi kimianya $\pm 80\%$ terdiri dari mineral *monmorillonite* $(\text{Na.Ca})_{0,33}(\text{Al.Mg})_{12}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2,n}\text{H}_2\text{O}$. Kebutuhan industri akan bentonit semakin meningkat, untuk memenuhi kebutuhan tersebut, Indonesia mengimpor bahan galian ini dari Negara lain. Sementara Cadangan bentonit baik di Propinsi Riau maupun di Indonesia banyak, ± 380 juta ton, namun belum dimanfaatkan. Pada penelitian ini, bentonit alam diolah menjadi *bleaching agent* yang bertujuan untuk meningkatkan daya jerapnya, sehingga *bleach power*nya akan meningkat pula. Fokus penelitian ini khususnya mempelajari pengaruh variabel proses dan optimasinya menggunakan pendekatan secara eksperimental. Dari hasil eksperimen diketahui bahwa ukuran partikel bentonit dan suhu aktivasi berpengaruh cukup signifikan terhadap daya jerap bentonit terhadap warna methylen blue. Peningkatannya adalah sebesar $\pm 35\%$ dari daya jerap bentonit alam. Semakin halus ukuran partikel bentonit (80 – 200 mesh) dan semakin tinggi suhu aktivasi (150 – 350 °C), daya jerap bentonit semakin meningkat, dan CPO yang diolah dengan bentonit tersebut berwarna kuning muda dan jernih, dengan nilainya 80 pada skala Lovibond Tintometer. Minyak goreng sawit yang ada dipasaran mempunyai nilai antara 80 - 90 pada skala Lovibond Tintometer.

Kata kunci; proses bleaching, CPO, bentonit, daya jerap.

Abstrack

In cooking's Palm oil refinery industry, the bleaching process of Crude Palm Oil (CPO) has been done by using the bleaching agent. The goal of this process is to changing the colour of CPO from dark brown red to light yellow and becoming clear. The colour's role of cooking oil in the marketing is very important, because consumers generally always using the colour of cooking oil as indicating its qualities, before considering the nutrient and etc. The bleaching agent can be made from natural bentonite. Bentonite is a clay mineral, its chemical composition based on $\pm 80\%$ monmorillonite $(\text{Na.Ca})_{0,33}(\text{Al.Mg})_{12}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2,n}\text{H}_2\text{O}$. The demand of bentonite for industries is increasing, so Indonesia was imported bentonite from other countries. Meanwhile, bentonite resources in Indonesia quite a lot ± 380 million tons, such as in Riau province, but it is not applied maximally. Natural bentonite has been treated for making bleaching agent in this research, beside for increasing adsorption power and its bleach power. The influence of variable process and optimization has been study with experiment approach Based on the results that particle size of bentonite and activation temperature are affected for adsorption power of bentonite at methylen blue solutions. The adsorption power is increasing around $\pm 35\%$ compare to natural bentonie. The adsorption power is increasing as small as particle size of bentonite (80 – 200 mesh) and the rising of activation temperature (150 – 350 °C), the adsorption power of bentonite is increasing, and the color of CPO after treated with bentonite is light yellow and clear, with value 80 of Lovibond Tintometer scale. The color of cooking oil in the market around 80 - 90 of Lovibond Tintometer scale.

Key words; bleaching process (proses bleaching), CPO, bentonite, the adsorption power (daya jerap).

Pendahuluan

Peranan warna minyak goreng dalam pemasarannya sangat penting, karena pada umumnya konsumen sering menggunakan warna dari minyak goreng sebagai indikasi mutunya, sebelum mempertimbangkan gizi dan lain-lain. Di Industri minyak pangan, biasanya proses *bleaching* CPO dilakukan dengan menggunakan *bleaching agent* yang dapat dibuat dari bahan galian bentonit (Djumarman, 1977, dan Sukandarumidi, 2001). Proses *bleaching* selain bisa mencegah kerusakan minyak goreng, juga dapat mengadsorpsi pengotor-pengotor lain yang terdapat dalam CPO seperti sisa tandan, sejumlah pengotor hasil oksidasi minyak yang biasanya berwarna gelap.

Crude Palm Oil (CPO) mengandung senyawa trigliserida yang terbentuk dari gliserin dan asam lemak, senyawa non gliserida (phospatida, raffinase, pentosan, karoten, gossypol), dan hidrokarbon (sterol, keton, asam butirat, tokoferol). Senyawa karoten yang terdapat dalam minyak goreng berbentuk pigmen (karotenoid) yang menyebabkan minyak goreng berwarna kuning atau merah. Bau dan rasa CPO disebabkan oleh adanya senyawa hidrokarbon, sterol, keton, asam butirat, tokoferol. Senyawa gossypol berupa zat anti oksidan, vitamin antara lain A, D, dan E (Ketaren, 1986). Zat warna yang terdapat dalam minyak kelapa sawit terdiri dari zat warna alamiah dan zat warna dari hasil degradasi zat warna alamiah. Zat warna alamiah seperti α dan β -karoten, xanthofil, khlorofil, gossyfil, dan anthocyanin yang menyebabkan minyak berwarna kuning, kuning coklat, kehijau-hijauan dan kemerah-merahan. Sedangkan zat warna dari hasil degradasi zat warna alamiah tersebut biasanya menyebabkan minyak berwarna gelap (Ketaren, 1986).

Bentonit adalah jenis mineral lempung, dengan komposisi kimianya $\pm 80\%$ terdiri dari mineral *monmorillonite* $(\text{Na.Ca})_{0,33}(\text{Al.Mg})_{12}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2,n}\text{H}_2\text{O}$ (Rouquerol, 1999). Bahan galian ini bersifat lunak, dengan tingkat kekerasan satu pada skala Mohs, berat jenisnya berkisar antara 1,7 – 2,7, mudah pecah, terasa berlemak bila dipegang, mempunyai sifat mengembang apabila kena air (Szostak, 1992).

Bentonit mempunyai sifat mengadsorpsi, karena ukuran partikel koloidnya sangat kecil dan memiliki kapasitas permukaan yang tinggi. Bentonit bersifat mudah mengembang di dalam air, karena adanya penggantian isomernya pada lapisan oktahedral (ion Mg oleh ion Al) dalam mengimbangi adanya kelebihan muatan diujung kisi-kisinya. Adanya gaya elektrolisis yang mengikat kristal pada jarak 4,5 Å dari

permukaan unit-unitnya, dan akan tetap menjaga unit itu untuk tidak saling rapat. Pada pencampuran bentonit dengan air, adanya proses pengembangan membuat jarak antara setiap unit makin melebar dan lapisannya menjadi bentuk serpihan, serta mempunyai permukaan luas jika dalam zat penguspensi. Oleh karena sifatnya ini, bentonit dapat dijadikan *bleaching agent* atau adsorben.

Bentonit alam memiliki kemampuan adsorpsi yang rendah, akan tetapi jika di olah, seperti diaktivasi dengan asam seperti H_2SO_4 (5%) pada suhu tertentu selama 2-4 jam, maka daya jerapnya akan meningkat (Riyanto A, 1992). Cara ini telah diterapkan oleh industri *bleaching earth* yang ada di luar negeri. Adapun tujuan dari proses aktivasi ini antara lain meningkatkan daya jerap dan tingkat kekerasan adsorben tersebut. Disamping hal tersebut, diketahui bahwa, bentonit banyak mengandung unsur-unsur pengganggu, seperti : Ca, Mg, Fe, Na, K (Riyanto A, 1992). Dari cara proses seperti diuraikan tersebut akan dihasilkan adsorben dari bentonit yang berdaya jerap tinggi dan dapat dimanfaatkan oleh industri minyak goreng sawit sebagai *bleaching agent*.

Metode

Bentonit alam yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dari Desa Gema, Kec. Kampar Kiri Hulu, Kab. Kampar, Riau. Jenis bentonit ditentukan berdasarkan komposisi kimianya yang dianalisa dengan AAS dan metode titrasi. Nilai ρ juga ditentukan, serta kenampakan fisiknya ditentukan dengan metode organoleptik, kadar air secara gravimetri dan pH dengan kertas pH indikator Universal.

Sebelum digunakan, bentonit dibersihkan, dikeringkan, dan di-*screening* ukuran partikelnya menjadi 80, 100 dan 200 mesh. Kemudian bentonit di aktivasi dengan menggunakan tangki berbaffle dengan variasi suhu aktivasi (150, 250 dan 350 °C). Larutan NaOCl 98% digunakan pada proses aktivasi bentonit. Daya jerap bentonit terhadap zat warna methylen blue ditentukan dengan cara sebagai berikut; mula-mula ditimbang masing-masing 5 gram bentonit, kemudian bentonit tersebut dimasukkan kedalam 500 ml larutan methylen blue 100 ppm. Setelah itu didiamkan campuran tersebut selama waktu tertentu (0; 1; 2; 3; 4; 5 dan 6 jam), kemudian bentonit dipisahkan dari larutan methylen blue, dan kadarnya pada filtrate dianalisa dengan spektrofotometer UV-VIS. Berdasarkan data yang diperoleh daya jerap bentonit tersebut dihitung dengan menggunakan persamaan;

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} v$$

Dimana, C_o = Konsentrasi awal, C_e = konsentrasi sisa, m = berat bentonit mula-mula dan v = volume larutan methylen blue yang digunakan. Penentuan daya jerap dilakukan pada bentonit sebelum dan setelah diaktivasi.

Pada penelitian ini CPO yang diperoleh dari PTPN. Sungai Galuh Propinsi Riau. Sebelum proses *bleaching* CPO, maka terlebih dahulu dilakukan proses penyabunan (*saponification process*) pada CPO. Prinsip dari proses ini adalah CPO direaksikan dengan larutan NaOH 10%, agar F.F.A yang terdapat dalam CPO membentuk sabun, dan dilakukan pemisahan antara sabun (pada bagian bawah) dengan minyak (pada bagian atas). Asam lemak bebas atau F.F.A yang terkandung dalam CPO tersebut dalam hal ini dianggap sebagai Asam Laurat.

Pada proses *bleaching* CPO, bentonit yang telah diaktivasi dicampur dengan CPO dengan perbandingan tertentu di dalam tangki berbaffle. Warna CPO sebelum dan setelah *bleaching* ditentukan dengan alat Lovibond Tintometer menurut metode SNI SPU 14 (Badan Standarisasi Nasional, 2000). Rasio bentonit dan CPO massa/volume adalah 1: 100.

Hasil dan Pembahasan

Bentonit alam diperoleh dari Desa Gema, Kec. Kampar Kiri Hulu, Kab. Kampar, Riau, mempunyai komposisi kimianya, kadar air dan pH dapat dilihat pada Tabel 1 sebagai berikut:
Tabel 1. Komposisi Kimia bentonit asal Desa Gema

No	Unsur	Kadar
1	SiO ₂	48,02 %
2	Al ₂ O ₃	10,10 %
3	Fe ₂ O ₃	2, 10 %
4	CaO	2,34 %
5	MgO	1,26 %
6	K ₂ O	0,40 %
7	Na ₂ O ₃	0,16 %
8	H ₂ O	2,4 %
9	pH	7

Bentonit Desa Gema termasuk jenis Ca-bentonit, karena kadar CaO lebih besar dari kadar Na₂O₃ (Tabel 1). Nilai ρ 1,3889 g/mL, dan kenampakan berupa bongkahan berwarna putih, kuning keabuan. Proses pembentukan bentonit ini berasal dari proses pelapukan secara alamiah yang ditandai oleh komposisi kandungan magnesiumnya relatif kecil yaitu 1,26 %.

Tabel 2. Korelasi komposisi kimia bentonit di Desa Gema dengan spesifikasi bentonit untuk Industri minyak nabati dan mesin.

Unsur	Industri Minyak Nabati	Industri Mesin	Bentonit Desa Gema
SiO ₂	37,88-64,43%	54,50-68,10%	48,02 %
Al ₂ O ₃	13,24-19,68%	4,60-18,83%	10,10 %
Fe ₂ O ₃	3,23-7,03%	1,09-3,20%	2, 10 %
CaO	2,14-15,40%	0,40-2,24%	2,34 %
MgO	1,68-2,21%	2,64-5,40%	1,26 %
Na ₂ O ₃	0,12-0,53%	0,04-1,81%	0,16 %
K ₂ O	0,48-1,58%	0,02-0,61%	0,40 %
H ₂ O	-	4,99-8,00%	2,4 %
Hilang dibakar	12,46-21,76%	12,46-21,76%	-
Blea. Power	25,38-38,11%	-	23, 1 %

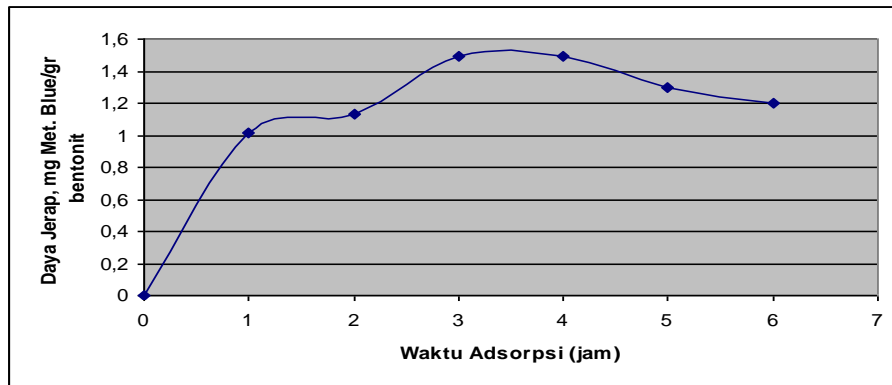
Sumber; Laporan penyelidikan potensi bahan galian, Dinas Pertambangan dan Energi Propinsi Riau, 2004.

Komposisi kimia bentonit asal Desa Gema hampir memenuhi persyaratan bentonit yang dibutuhkan pada industri minyak nabati, kecuali *Blea. Power*nya belum memenuhi

standar industri tersebut. (Tabel 2). Hasil penentuan daya jerap bentonit alam terhadap larutan methylen blue dapat dilihat pada Tabel 3 - 5 dan Gambar 1 - 3.

Tabel 3. Hasil penentuan daya jerap bentonit 80 mesh teraktivasi terhadap larutan methylen blue

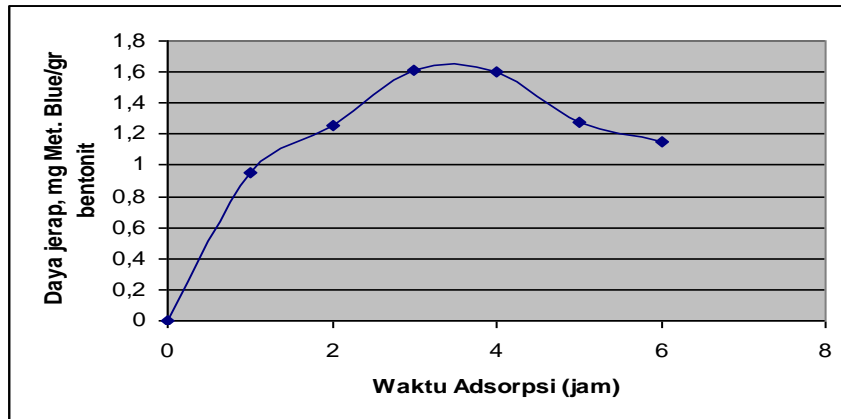
No	Waktu Adsorpsi (jam)	Absorbansi	Konsentrasi Met. Blue Sebelum adsorpsi (ppm)	Konsentrasi Met. Blue Setelah adsorpsi (ppm)	Daya Jerap, mg Met. blue/gr bentonit
1	0	0	0	0	0
2	1	0,6632	100	89,8472	1,0153
3	2	0,6547	100	88,6667	1,1333
4	3	0,6290	100	85,0972	1,4903
5	4	0,6288	100	85,0694	1,4931
6	5	0,6428	100	87,0139	1,2986
7	6	0,6500	100	88,0139	1,1986



Gambar 1. Lamanya waktu adsorpsi Vs daya jerap bentonit 80 mesh yang diaktivasi terhadap methylen blue

Tabel 4. Hasil penentuan daya jerap bentonit 100 mesh teraktivasi terhadap larutan methylen blue

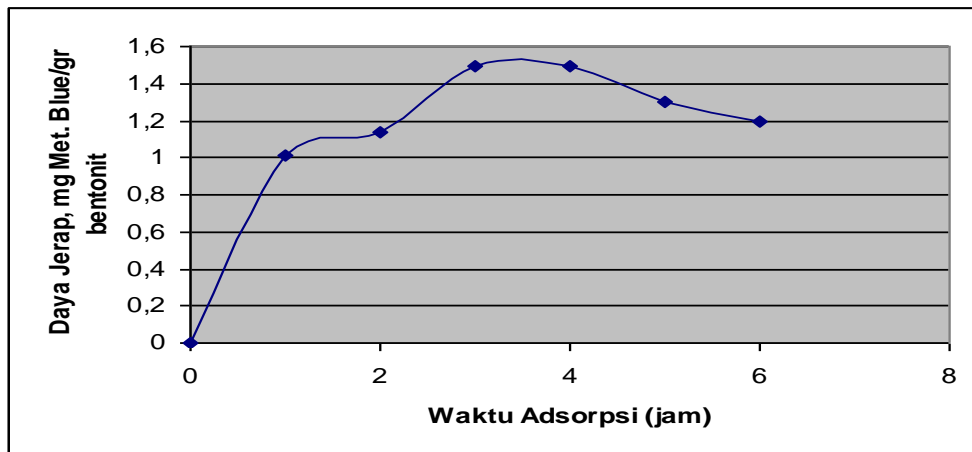
No	Waktu Adsorpsi (jam)	Absorbansi	Konsentrasi Met. Blue Sebelum adsorpsi (ppm)	Konsentrasi Met. Blue Setelah adsorpsi (ppm)	Daya Jerap, mg Met. blue/gr bentonit
1	0	0	0	0	0
2	1	0,6677	100	90,4722	0,9528
3	2	0,6456	100	87,4028	1,2597
4	3	0,6206	100	83,9306	1,6069
5	4	0,6210	100	83,9861	1,6014
6	5	0,6443	100	87,2222	1,2778
7	6	0,6532	100	88,4583	1,1542



Gambar 2. Lamanya waktu adsorpsi Vs daya jerap bentonit 100 mesh yang diaktivasi terhadap methylen blue

Tabel 5. Hasil penentuan daya jerap bentonit 200 mesh teraktivasi terhadap larutan methylen blue

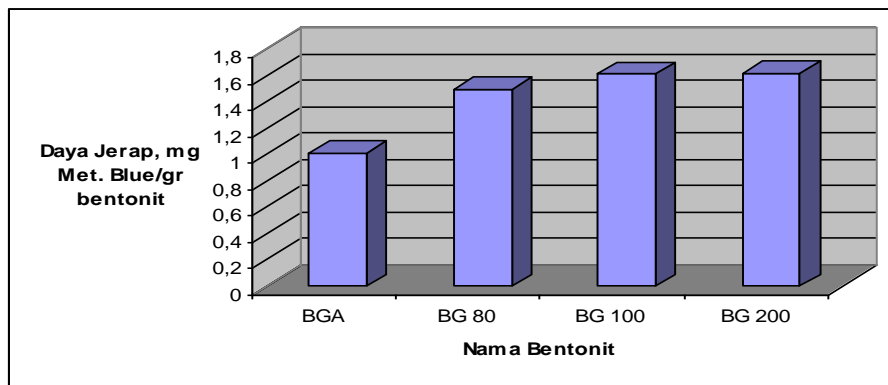
No	Waktu Adsorpsi (jam)	Absorbansi	Konsentrasi Met. Blue Sebelum adsorpsi (ppm)	Konsentrasi Met. Blue Setelah adsorpsi (ppm)	Daya Jerap, mg Met. blue/gr bentonit
1	0	0	0	0	0
2	1	0,6602	100	89,4306	1,0569
3	2	0,6516	100	88,2361	1,1764
4	3	0,6199	100	83,8333	1,6167
5	4	0,6201	100	83,8611	1,6139
6	5	0,6398	100	86,5972	1,3403
7	6	0,6511	100	88,1667	1,1833



Gambar 3. Lamanya waktu adsorpsi Vs daya jerap bentonit 200 mesh yang diaktivasi terhadap methylen blue.

Pada Tabel 3 - 5, dan Gambar 1 - 3 dapat dilihat bahwa daya jerap bentonit baik dengan ukuran partikelnya 80, 100 dan 200 mesh terhadap larutan methylen blue mempunyai kecenderungan sama, yaitu cenderung semakin meningkat dengan meningkatnya waktu adsorpsi (dari 0 - 4 jam). Akan tetapi pada waktu adsorpsi 5 dan 6 jam daya jerap bentonit terhadap methylen blue menurun. Hal ini menunjukkan kapasitas jerap dari bentonit pada waktu 0 sampai dengan 4 jam naik, karena

adsorben permukaan bentonit aktif. Akan tetapi setelah waktu adsorpsi 4 jam daya jerap bentonit yang diaktivasi menurun, hal ini menunjukkan bahwa permukaan bentonit menjadi kurang aktif, karena mungkin terjadi proses desorpsi. Pada waktu adsorpsi 3 dan 4 jam terjadi kesetimbangan adsorpsi, dimana jumlah zat yang teradsorpsi hampir sebanding dengan jumlah zat yang terdesorpsi (Quinabait, 2005 dan Yusnimar, 2006 & 2008).

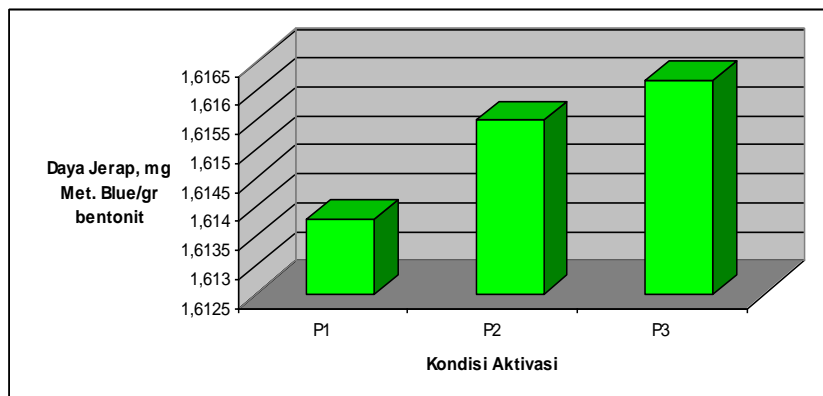


Gambar 4. Nama Bentonit dan Daya Jerapnya

Pada Gambar 4 diatas BGA= Bentonit Gema Alam belum diaktivasi, BG 80 = Bentonit Gema 80 mesh yang telah diaktivasi, BG 100 = Bentonit Gema 100 mesh yang telah diaktivasi dan BG 200 = Bentonit Gema 200 mesh yang telah diaktivasi. Bentonit alam yang belum diaktivasi mempunyai kemampuan daya jerap yang paling rendah dibandingkan dengan bentonit yang telah diaktivasi. Hal ini disebabkan bentonit alam belum aktif, karena sebagian besar pori-pori dan permukaannya masih tertutup oleh air dan senyawa pengotor lainnya sehingga permukaan tidak aktif. Sedangkan bentonit dengan ukuran partikel 200 mesh mempunyai daya jerap yang paling tinggi dibandingkan dengan bentonit lainnya, karena luas permukaan pori-porinya lebih besar daripada ukuran partikel bentonit lainnya. Ukuran partikel bentonit berpengaruh terhadap daya jerapnya, semakin halus ukurannya maka daya jerapnya semakin tinggi.

Pada Gambar 5 dapat diketahui bahwa suhu aktivasi bentonit berpengaruh terhadap

daya jerapnya. Bentonit yang diaktivasi pada suhu 350 °C mempunyai daya jerap yang paling tinggi dibandingkan dengan bentonit yang diaktivasi pada suhu 150 dan 250 °C. Hal ini disebabkan pada permukaan dan pori-pori bentonit yang diaktivasi pada suhu 350 °C tidak tertutup oleh air dan senyawa pengotor lainnya, sehingga luas permukaan aktifnya yang lebih besar daripada bentonit yang diaktivasi pada suhu 150 dan 250 °C. Pada bentonit yang diaktivasi pada suhu 150 dan 250 °C, mungkin masih ada sebagian dai pori-pori dan celah pada permukaannya yang masih tertutup oleh air yang terikat dan senyawa pengotor lainnya, sehingga hal ini mengurangi luas permukaan aktifnya. Warna CPO yang diolah dengan bentonit tersebut berwarna kuning muda dan jernih, dengan nilainya 80 pada skala Lovibond Tintometer. Minyak goreng sawit yang ada dipasaran mempunyai nilai antara 80 - 90 pada skala Lovibond Tintometer.



Gambar 5. Pengaruh suhu aktivasi terhadap daya jerap bentonit

P1 = perlakuan dengan menggunakan kondisi Bentonit Gema 200 mesh yang diaktivasi pada suhu 150 °C.

P2 = perlakuan dengan menggunakan kondisi Bentonit Gema 200 mesh yang diaktivasi pada suhu 250 °C.

P3 = perlakuan dengan menggunakan kondisi Bentonit Gema 200 mesh yang diaktivasi pada suhu 350 °C.

Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa, bentonit alam yang diperoleh dari Desa Gema Kecamatan Kampar Kiri Hulu Kabupaten Kampar Propinsi Riau Daratan dapat digunakan sebagai *bleaching agent* pada proses *bleaching* atau pemucatan warna minyak sawit mentah atau CPO. Awalnya warna CPO sebelum diolah berwarna merah coklat dan keruh, dan setelah di *bleaching* dengan bahan mineral ini berwarna kuning muda dan jernih. Variasi ukuran partikel bentonit dan suhu aktivasi memberi

pengaruh yang berbeda terhadap daya jerap bentonit terhadap larutan *methylen blue*.

Daftar Pustaka

Al Quinabait, M.H., (2005), “ The adsorpstion of Cu ion on bentonite ; kinetic Study ”, *J. Coloidal and interface Science*, 283, hal. 316 – 321.

Badan Standarisasi Nasional, (2000), “*Pengujian kemampuan Ca-bentonit untuk menjernihkan minyak sawit mentah*” (CPO), SNI SPU 14.

Penelitian Universitas Riau 2008 ISBN; 978-979-792-139-2

Dinas Pertambangan dan Energi Propinsi Riau, (2004), "*Laporan Akhir penyelidikan bahan galian bentonit, batu gamping dan timah di kabupaten Singingi dan Kampar Propinsi Rau*". PT. Riodila Bumi Persada Konsultan Teknik, Pekanbaru.

Djumarman, (1977), Bentonit clay berbagai bahan untuk bleaching agent, "*Bulletin Penelitian B.P. Industri*" No.7 Tahun II.

Ketaren S., (1986), "*Minyak dan lemak pangan*", UI- Press, Jakarta.

Riyanto A, (1992), "*Bahan Galian Industri Bentonit*", Direktorat Jendral Pertambangan Umum Pusat Pengembangan Teknologi Mineral.

Rouquerol F , (1999). Rouquerol J and Sing K (1999), "*Adsorption by powders and porous solids*", Academic Press, London,

Sulistia D.K., Haerudin H, Komalasari I, Ermawan, (2005), "Standar ayakan butiran", Prosiding Simposium & kongres Teknologi Katalis Indonesia.

Szostak R., (1992) , Handbook of molecular sieves, Van Nostrand Reinhold Press, New York.

Tim Bidang Geologi dan Sumberdaya Mineral, (1998), "*Laporan penyelidikan bentonit di daerah Lipat kain Kabupaten Kampar Propinsi Riau*", Dinas Pertambangan dan Energi Propinsi Riau.

Yusnimar, (2006), " Pemanfaatan bentonit sebagai *bleaching agent* pada proses *bleaching* minyak sawit", Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Teknologi Oleo dan Petrokimia Industri ISSN: 1907-0500, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Riau.

Yusnimar dan Silvia R.Y, (1990), "Penggunaan tanah Liat Sebagai Alternatif Untuk Adsorben pada *Bleaching* Minyak Goreng". Laporan penelitian dana operasi dan perawatan Universitas Riau tahun Anggaran 1990/1991.

Yusnimar, dkk, (2008), "Pemanfaatan Bentonit Asal Muara Lembu pada Proses *bleaching* Minyak Sawit", Prosiding Membangun Masyarakat Riau Melalui Pemberdayaan hasil

Studi Dekafeinasi Kopi dengan CO₂ Superkritik dan Perolehan Kafein

J.P. Sitompul¹, T. H. Soerawidjaja¹, Andrias WSP, D. Armuninggar,
J.P. Sianipar, T. Basoeki, dan R. Ufie²

¹Kelompok Keahlian Perancangan Proses, PS Teknik Kimia,
Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Bandung, 40132

²Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Pattimura, Ambon, Maluku
E-mail: sitompul@che.itb.ac.id

Abstrak

Teknologi fluida superkritik diharapkan dapat memberikan kontribusi bagi pengembangan teknologi pengolahan bahan makanan dan minuman yang memiliki nilai tambah yang tinggi. Potensi aplikasi teknologi fluida superkritik sebagai teknologi alternatif dalam proses pemisahan dan pemurnian kafein dari kopi merupakan fokus dari penelitian ini. Pada penelitian ini dilakukan studi dekafeinasi kopi menggunakan pelarut CO₂ superkritik dan studi perolehan/ recovery kafein dari fasa ekstraknya. Variasi temperatur dan tekanan terhadap kondisi operasi dilakukan untuk memperoleh kondisi optimum ekstraksi superkritik. Lebih jauh, beberapa metoda perolehan (recovery) kafein kasar (crude caffeine) dilakukan dengan mempertimbangkan kondisi operasi recovery yang mungkin. Dari eksperimen diperoleh kondisi optimum kondisi operasi dengan yield sebesar 80%. Perolehan kafein kasar dari fasa ekstrak secara in-situ dengan karbon aktif sedikit lebih tinggi, 75%, dibandingkan perolehan kafein dengan karbon aktif secara ex-situ, 70% dari total kafein dalam kopi.

Kata kunci: kopi, kafein, teknologi superkritik, CO₂ superkritik, karbon aktif

1. PENDAHULUAN

Tanaman kopi komersial tumbuh baik di daerah dengan iklim tropis-semi tropis. Tanaman kopi berasal dari Afrika, yang terdiri dari tiga jenis spesies, yaitu Arabica, Robusta, dan Liberica. Dalam perkembangannya, tanaman kopi menjadi tanaman budidaya, menyebar ke seluruh dunia dan menghasilkan berbagai jenis kopi yang dikenal sekarang ini. Berbagai jenis kopi ini memiliki karakteristik masing-masing, baik dari segi rasa, aroma, maupun kandungannya.

Kopi merupakan minuman yang sangat populer dan diminati banyak orang termasuk bisnisnya, seperti cafe di saat ini. Kafein adalah unsur alami yang terdapat dalam buah kopi dan tidak mengalami kerusakan selama pemrosesan kopi sehingga tetap ada dalam minuman kopi yang siap diminum. Karena bersifat merangsang kerja syaraf pusat, sebagian orang yang sensitif terhadap kafein akan merasa gelisah, gemetar dan meningkat intensitas pernafasannya setelah minum kopi, terlebih lagi kelompok penderita penyakit jantung, darah tinggi, dan penyakit lambung. Maka diperlukan suatu cara untuk memisahkan kafein dari kopi tanpa merusak aroma, cita rasa kopi dan aman bagi kesehatan serta diperoleh kafein sebagai by

product yang dapat digunakan oleh industri farmasi dan softdrink.

Keberhasilan utama teknologi SCF untuk tujuan komersial adalah dalam industri proses makanan, dan akhir-akhir ini pembangkit listrik dengan SCF dan Ultra SCF. Dalam penelitian ini, dilakukan percobaan dengan mengekstraksi kafein dari kopi asal Sumatera dan kopi asal Jawa menggunakan pelarut CO₂ superkritik dan recovery kafein dari fasa ekstrak.

Permasalahan yang dihadapi adalah bagaimana mendapatkan kondisi optimum dalam proses ekstraksi kopi, berdasarkan variasi percobaan yang dilakukan. Kondisi optimum adalah kondisi operasi yang memberikan yield kafein optimum. Walaupun sudah ada beberapa pabrik komersial dekafeinasi dengan CO₂, namun demikian data-data yang tersedia sangat tersebar dan tertutup dan sangat jarang dipublikasikan, disamping bersifat alasan komersial.

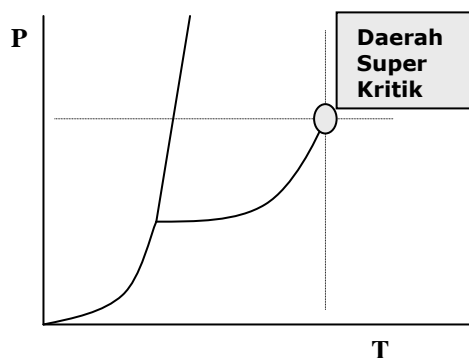
Pada penelitian ini dilakukan studi dekafeinasi kopi menggunakan pelarut CO₂ superkritik dan studi perolehan/ recovery kafein dari fasa ekstraknya. Variasi temperatur dan tekanan terhadap kondisi operasi dilakukan untuk memperoleh kondisi optimum ekstraksi superkritik. Lebih jauh, beberapa metoda perolehan (recovery) kafein kasar

(crude caffein) dilakukan dengan mempertimbangkan kondisi operasi recovery yang mungkin. Perolehan kafein kasar dari fasa ekstrak dilakukan dengan dua metoda, secara in-situ dengan ekstraksi dan pemisahan kafein sekaligus dalam ekstraktor, dibandingkan perolehan kafein dengan karbon aktif secara ex-situ, di luar ekstraktor.

2. STUDI LITERATUR DAN TEORI

2.1. Fluida Superkritik

Fluida Superkritik adalah fluida pada suhu dan tekanan di atas harga kritiknya. Pada gambar 1 menunjukkan diagram fasa suhu-tekanan untuk fluida murni. Titik tripel adalah titik kesetimbangan antara fasa padat, cair, dan gas. Titik kritis adalah titik suhu-tekanan di mana fasa cair dan gas membentuk suatu fasa homogen, memiliki sifat identik yang berbeda dari sifat gas maupun cairnya. Fluida superkritik berada suhu dan tekanan di atas titik kritiknya dan sifat fisik merupakan kombinasi fluida gas dan cair.



Gambar 1. Diagram Fasa P-T Komponen Murni

Pada rentang suhu $1 < T < 1.1$ dan rentang tekanan $1 < P < 3$, fluida superkritik akan membentuk satu fasa dengan sifat fisik kombinasi dari fasa gas dan cairnya. Sifat-sifat fisik dari fluida gas, cair, dan superkritik ditunjukkan pada Tabel 2.1. Dari sifat-sifat tersebut, maka dapat dilihat bahwa fluida superkritik sangat baik untuk digunakan sebagai pelarut. Kelebihan yang dimiliki oleh fluida superkritik apabila digunakan sebagai pelarut adalah Densitas yang tinggi sehingga SCF sebagai fluida pelarut semakin baik dengan kebutuhan volume yang kecil. Difusivitas tinggi SCF memiliki kemampuan untuk berinteraksi antara solvent-solut semakin baik, atau dengan kata lain kelarutan yang dihasilkan akan lebih baik. Viskositas rendah (mendekati fasa gas), maka akan memberikan keuntungan terhadap perpindahan massa secara konveksi.

2.2. Teknologi Fluida Superkritik

Metoda pemisahan dengan fluida superkritik (SCF) pada prinsipnya memanfaatkan sifat suatu fluida pada kondisi superkritik (Sitompul *et al.*, 1999). Teknologi SCF pertama kali ditemukan oleh Hannay dan Hogarth pada abad yang lalu tahun 1879 untuk proses pemisahan, khususnya ekstraksi. Perkembangan teknologi superkritik pada tahun-tahun berikutnya dapat dikatakan terhenti karena kurang dapat bersaing dengan teknologi-teknologi

lainnya. Namun, pada tiga dekade terakhir, teknologi ini mendapat banyak perhatian untuk, *natural product processing*, reaksi kimia mengatasi masalah lingkungan, bioteknologi, *materials and chemical processing*, *petroleum processing*, kromatografi, serta akhir-akhir ini pembangkit listrik. Dua persoalan global yaitu krisis energi dan penurunan kualitas lingkungan mendorong perkembangan teknologi ini. Sebagai perbandingan dengan teknologi konvensional, Wilson memberikan gambaran secara umum kelebihan dan kekurangan (Sitompul *et al.*, 1999).

Tabel 1 Kondisi dan Sifat Fisik Fluida

Fluida	Densitas (Kg/m ³)	Difusitas (m ² /sec)	Viskositas (Pa.s)
Gas P=1 atm, T=5-30 °C	0,6 - 2	(0,1 - 0,4) × 10 ⁻⁵	(1 - 3) × 10 ⁻³
Cair P=1 atm, T=15-30 °C	(0,6-1,6) × 10 ³	(0,2-2) × 10 ⁻⁹	(0,2-3) × 10 ⁻³
Superkritik P=P _c , T=T _c P=4P _c , T=T _c	(0,2-0,5) × 10 ³ (0,4-0,9) × 10 ³	0,7 × 10 ⁻⁸ 0,2 × 10 ⁻⁸	(1-3) × 10 ⁻⁵ (3-9) × 10 ⁻⁵

Keberhasilan utama teknologi SCF untuk tujuan komersial adalah dalam industri proses makanan. Pabrik dekafeinasi kopi telah didirikan di Eropa dan Amerika Serikat. Sebagai contoh, TKW/Trosberg memiliki pabrik dekafeinasi di Meunchmeunster, Jerman dan General Foods memiliki pabrik dekafeinasi kopi di Houston, Texas. Aplikasi teknologi superkritik lainnya adalah ekstraksi *hops*, *spices*, *flavours*, dan sebagainya. Beberapa paten yang berkaitan dengan teknologi fluida superkritik telah banyak diterbitkan. Sejumlah *pilot plant* dan skala komersialnya telah beroperasi memanfaatkan keunggulan teknologi SCF, seperti Spray Painting (UNICARB), *hydrothermal inceneration* (Ecowaste, Model Dev. Co.), pewarnaan tekstil (Ciba-Geigy), pembangkit listrik yang efisien dengan supercritical fluid dan ultra SCF yang efisien (Siemens, IEA CCC, 2007).

2.3. Jenis Kopi Kafein dan Habitatnya

Tanaman Kopi berasal dari famili *Rubiaceae* yang terdiri dari sekitar 500 genus dan lebih dari 6000 spesies. Sebagian besar tumbuhan famili ini berwujud semak dan tumbuh baik pada iklim tropis. Kopi merupakan anggota famili yang memiliki nilai ekonomis paling tinggi.

Spesies kopi yang penting secara ekonomi adalah *Coffea arabica* (kopi arabika) –yang merupakan lebih dari 70% produk dunia- dan *Coffea canephora* (kopi robusta). Dua spesies lain yang tumbuh dalam skala lebih kecil adalah *Coffea liberica* (kopi liberika) and *Coffea dewevrei* (kopi excelsa). Tanaman kopi komersial tumbuh baik di daerah dengan iklim tropis-semiotropis. Pada awalnya, tanaman kopi berasal dari Afrika. Dalam perkembangannya, tanaman kopi menjadi tanaman budidaya, menyebar ke seluruh dunia dan menghasilkan

berbagai jenis kopi yang dikenal sekarang ini. Berbagai jenis kopi ini memiliki karakteristiknya masing-masing, baik dari segi rasa, aroma, maupun kandungannya.

Komponen dalam kopi sangat bervariasi, banyak dan tergantung dari : jenis kopi, habitat asal tanaman kopi, ketinggian budidaya tanaman kopi, jenis tanah, dan metode pengolahan tanaman kopi. Kandungan komponen dalam kopi rata-rata terdapat pada Tabel 1.1.

Tabel 1.1 Komposisi komponen penyusun biji kopi

Komponen	Kopi arabika (% berat)	Kopi robusta (% berat)
Protein	11,0-13,0	11,0-13,0
Asam Amino	2	2
Karbohidrat	50,0-55,0	37,0-47,0
Gula	6,0-8,0	6,0-7,0
Lipid	12,0-18,0	9,0-13,0
Kafein	0,9-1,2	1,6-2,4
Mineral	3,4-4,2	4,0-4,5
Trigonelline	1,0-1,2	0,6-0,75
Asam klorogenik	5,5-8,0	7,0-10,0
Asam alifatik	1,5-2,0	1,5-2,0

Sumber : Kirk-Kirk-Othmer [1966]

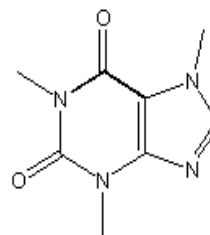
Berdasarkan Tabel 1.1, kandungan kafein dalam kopi berkisar antara 0.99%-w sampai 2.4%-w, tergantung dari jenisnya. Pada awalnya, kafein diperoleh dari biji kopi sebagai hasil samping proses dekafeinasi kopi, karena sejak pertama kali orang mengkonsumsi kopi telah banyak kritik terhadap efek samping kafein dalam kopi terhadap kesehatan manusia. Kafein memiliki efek samping terhadap fungsi jantung, syaraf, dan ginjal manusia. Tetapi dalam perkembangannya, kafein dalam industri memiliki peran yang cukup penting, terutama dalam proses minuman ringan (*soft drinks*) dan bahkan dalam industri farmasi, sebagai stimulan fungsi syaraf dan jantung manusia. Sehingga banyak industri kopi yang melakukan proses dekafeinasi kopi untuk mendapatkan kafein murni selain untuk memproduksi kopi itu sendiri (*decaffeinated coffee*).

2.4. Kafein dan Penggunaannya

Kafein adalah senyawa kimia yang terdapat didalam kopi, cocoa, dan juga teh, dengan rumus kimia $C_8H_{10}O_2N_4$ (terlihat pada gambar 2) yang terkandung sejumlah 10 gr dari tiap kg kopi (rata-rata). Kelarutan kafein dalam air semakin meningkat dengan naiknya temperatur. Secara umum kafein telah digunakan secara luas dalam bidang industri pangan dan farmasi, seperti dalam pembuatan minuman kaleng soft drink, dan juga obat untuk terapi / stimulan perbaikan syaraf dan diuretik.

Rumus molekul kafein adalah 1,3,7-trimethylxanthine; 1,3,7-trimetil-2,6-hidroxy-purine atau lebih singkatnya $C_8H_{10}O_2N_4$. Struktur kafein memiliki dua ikatan rangkap, antara karbon-oksigen dan antara karbon-nitrogen. Karena struktur tersebut, kafein disebut memiliki dua *fused heterocyclic rings*, yaitu cincin-cincin yang terdiri atas lebih dari satu atom. Kafein termasuk dalam alkaloid kelompok *purine*. disebut teobromin jika berada dalam coklat dan teamin jika berada dalam teh. Di dalam pelarut

organik kafein berwujud kristal anhidrat. Pada kondisi ruang kafein berwujud padatan. Kafein meleleh pada temperatur 237,5 °C dan menyublim pada temperatur 176 °C tanpa terdekomposisi. Larutan jenuh kafein dalam air bersifat netral.



Gambar 2. Struktur kimia kafein

Kafein merupakan bubuk putih (padatan) yang terdapat pada kopi dengan sifat halus dan sedikit licin. Memiliki tingkat solubilitas yang tinggi di dalam air, terutama pada air panas. Di dalam pelarut organik, kafein berbentuk sebagai kristal anhidrat. Pada kondisi ruang akan berupa padatan, meleleh pada suhu 237,5°C, dan menyublim pada suhu 176°C tanpa terdekomposisi. Tidak berbau dan memiliki rasa yang khas (getir).

Kafein memiliki struktur yang sangat mirip dengan adenosine, senyawa kimia yang dihasilkan oleh otak manusia. Keberadaan kafein dalam tubuh manusia menyebabkan meningkatnya aktifitas sel dan berkontraksinya pembuluh darah di otak. Tubuh merespon meningkatnya aktifitas sel sebagai suatu bahaya, dan memicu kelenjar adrenalin untuk menghasilkan adrenalin yang menyebabkan peningkatan kerja jantung. Selain itu, adrenalin juga menyebabkan hati melepaskan lebih banyak gula ke aliran darah, sehingga dihasilkan lebih banyak energi.

Selain memberikan efek peningkatan energi, kafein juga berfungsi untuk meningkatkan konsentrasi dan berperan sebagai diuretik. Selama konsumsi kafein tidak berlebihan, efek positif yang ditimbulkan dapat meng-cover efek negatif yang muncul. Berdasarkan pengalaman, konsumsi ideal kafein untuk mendapatkan manfaat yang diharapkan adalah 50 – 300 mg. Pada dosis ini diharapkan akan timbul efek kewaspadaan, energi, dan peningkatan konsentrasi. Kafein yang dikonsumsi secara berlebihan mengakibatkan gejala kegelisahan yang berlebihan, gugup, dan insomnia.

Kafein digunakan dalam bidang farmasi, sebagai stimulan saraf pusat, diuretik yang mengakibatkan sering buang air kecil, peringan sakit kepala, dan penghilang rasa lelah. Kafein digunakan pula dalam industri minuman kebugaran dan minuman ringan.

2.5. Dekafeinasi Kopi dengan Fluida CO₂ Superkritik

Proses dekafeinasi kopi dengan pelarut konvensional untuk proses ekstraksi dilakukan dengan pengkontakannya dengan biji kopi dengan pelarut organik konvensional, seperti methylene chloride (CH₂Cl₂), benzena (C₆H₆), alkohol, ethyl acetate, dan sebagainya.

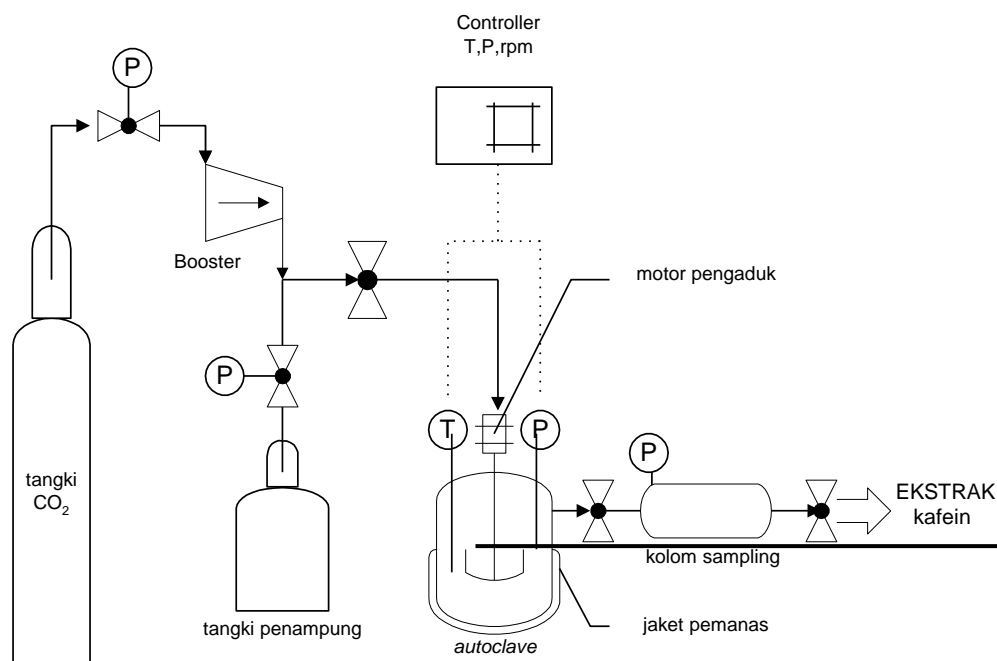
Sedangkan ekstraksi dengan pelarut superkritik dilakukan dengan pengkontakkan bijih kopi dengan fluida superkritik seperti CO₂. Pada keadaan ini, difusitas dan viskositas fluida superkritik yang seperti gas akan memudahkan pelarut superkritik untuk penetrasi ke dalam bijih kopi dan densitas fluida superkritik yang mendekati cairan akan melarutkan kafein dalam jumlah yang lebih besar.

Teknologi CO₂ superkritik untuk pemisahan

3.1. Persiapan Penelitian Ekstraksi Superkritik

Peralatan yang digunakan dalam penelitian dapat dilihat pada gambar 1. Sejumlah tahap dilakukan sebelum melakukan studi ekstraksi dekafeinasi dengan fluida superkritik, seperti Pengujian Kebocoran dan Tekanan Maksimum Ekstraktor.

Persiapan awal juga dilakukan untuk Penentuan



Gambar 1 Skema Ekstraksi Superkritik Kopi dan recovery Kafein

dekafeinasi dipilih CO₂ sebagai pelarut karena tidak mudah terbakar, tidak korosif, tersedia dalam jumlah besar dan mudah diperoleh, serta mempunyai tingkat kemurnian tinggi. CO₂ juga memiliki beberapa kemudahan dalam proses, di mana setelah proses ekstraksi selesai, pada kondisi atmosfer / kondisi ruangan, CO₂ akan menguap dan terbebas dari sistem.

3. METODOLOGI PENELITIAN

Pada penelitian ini sebagai *carier* dari kafein digunakan bijih kopi jenis robusta yang berasal dari Sumatera dan Jawa. Proses ekstraksi berlangsung secara batch di dalam bejana tekanan tinggi pada keadaan superkritik untuk gas CO₂. Kondisi operasi yang divariasikan adalah tekanan (180, 200, dan 220 bar), temperatur (60°C, 70°C, 80°C, dan 90°C), dan cara *recovery* kafein menggunakan karbon aktif (metoda insitu dan eksitu). Sampel yang akan dianalisa diambil dari air panas dalam kolom packing dan air panas yang digunakan untuk mencuci karbon aktif. Analisa hasil dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri UV. Penelitian ini juga membandingkan yield kafein pada jenis kopi yang berbeda, yaitu kopi Sumatera dan kopi Jawa.

Kandungan Awal Kafein dalam Bijih Kopi. Penentuan kandungan awal kafein dalam bijih kopi dilakukan dengan menggiling bijih kopi hingga halus. Bijih kopi kemudian direndam dalam air panas selama 4 jam dengan asumsi seluruh kafein telah terekstrak semua dalam air panas. Setelah itu, air rendaman kopi disaring dan dianalisa menggunakan Spektrofotometer UV hingga dapat diketahui kandungan awal kafein dalam kopi.

Dalam penelitian ini bijih kopi yang akan diekstraksi perlu dibersihkan dahulu dari kotoran dan dari bijih kopi yang rusak dengan cara diayak. Setelah dibersihkan dan ditimbang beratnya langsung dimasukkan ke dalam ekstraktor. Karbon aktif digiling hingga berbentuk butiran-butiran halus. Kemudian dipanaskan terlebih dahulu sebelum digunakan.

3.2. Persiapan Perangkat Ekstraksi

Setelah bijih kopi dimasukkan ke dalam ekstraktor, maka ekstraktor dan seluruh saluran yang akan dialiri gas CO₂ divakumkan dengan menggunakan pompa vakum. Prosedur ini dilakukan untuk meminimalisasi keberadaan gas lain dalam sistem alat ekstraksi. Setelah pemvakuman selesai, Gas CO₂ dari tangki penyimpanan dikompresi ke dalam ekstraktor sampai mencapai keadaan di mana gas CO₂ dianggap memiliki sifat-sifat fluida superkritik baik

secara fisik maupun kimiawi. Keadaan ini ditunjukkan oleh setting kondisi operasi pada indikator tekanan dan temperatur yang berada di atas kondisi kritis gas CO₂. Tekanan kritis dan temperatur gas CO₂ masing-masing adalah 74 bar dan 31^oC.

3.3. Prosedur Ekstraksi, Sampling, dan Recovery

Ekstraksi dilakukan dalam sebuah ekstraktor yang beroperasi secara batch dan temperturnya dikendalikan oleh alat pengendali temperatur sehingga kondisi ekstraksi dapat dijaga pada temperatur yang dikehendaki. Pengambilan sampel atau sampling dilakukan setelah ekstraksi mencapai kesetimbangan atau setelah empat jam operasi lewat kolom sampling.

3.3.1. Ekstraksi dan Recovery Kafein Eksitu

Dalam penelitian ini, prosedur eksperimental yang merupakan proses ekstraksi kafein dari kopi dengan pelarut CO₂ superkritik dan proses *recovery* kafein dengan menggunakan adsorban karbon aktif. Proses *recovery* dilakukan dengan dua cara, pertama dengan cara eksitu yaitu *recovery* dilakukan setelah ekstraksi dan berlangsung di luar ekstraktor, kedua dengan cara insitu yaitu ekstraksi dan *recovery* dilakukan secara bersamaan di dalam ekstraktor. Prosedur analitis dibutuhkan untuk menganalisa sampel hasil dari prosedur eksperimental. Sistem yang digunakan *batch* yaitu pengumpanan dilakukan pada awal operasi.

Pada penelitian ini, ekstraktor hanya diisi bijih kopi yang akan diekstraksi. Ekstraksi dan pemisahan kafein dilakukan bersama-sama untuk proses pemisahan kafein dengan karbon aktif (*in situ*). Untuk karbon aktif *ex situ*, setelah selesai ekstraksi, maka fasa ekstrak dilewatkan unggun karbon aktif (*ex situ*) dan dilakukan sampling yang bertujuan untuk mengetahui perolehan kafein.

3.3.2. Ekstraksi dan Recovery Kafein in situ

Dalam penelitian ini, ekstraksi dan *recovery* kafein akan dilangsungkan secara simultan dalam ekstraktor sehingga karbon aktif ikut dimasukkan ke dalam ekstraktor. Sampling dilakukan setelah ekstraksi mencapai keadaan kesetimbangan.

3.3.2. Prosedur Analisa

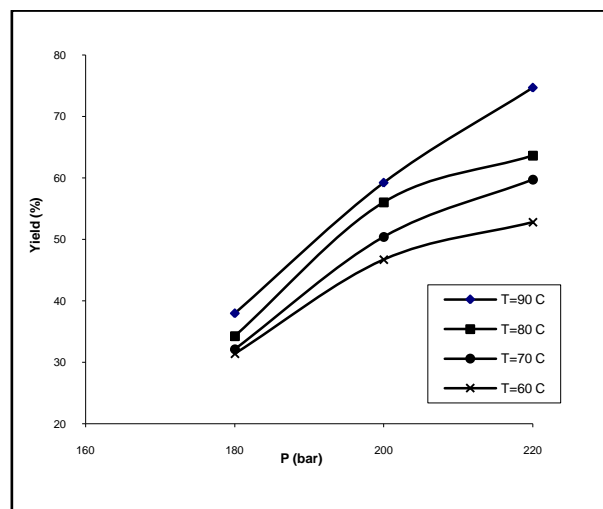
Analisa sampel air panas dilakukan dengan menggunakan alat spektrofotometer UV. Untuk analisa ini diperlukan larutan standar kafein murni dalam pelarut air (aqua dm). Langkah-langkah prosedur penelitian dan analisa sampel adalah dapat dilihat dalam pustaka terlampir (Sianipar and Trisbasuki, 2002).

3. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

4.1 Pengaruh Tekanan dan Temperatur terhadap Yield Kafein

Gambar 2 menunjukkan peningkatan yield kafein terhadap tekanan operasi pada temperatur yang sama. Tekanan operasi sangat mempengaruhi densitas dari CO₂ superkritik. Apabila tekanan operasi ditingkatkan, maka

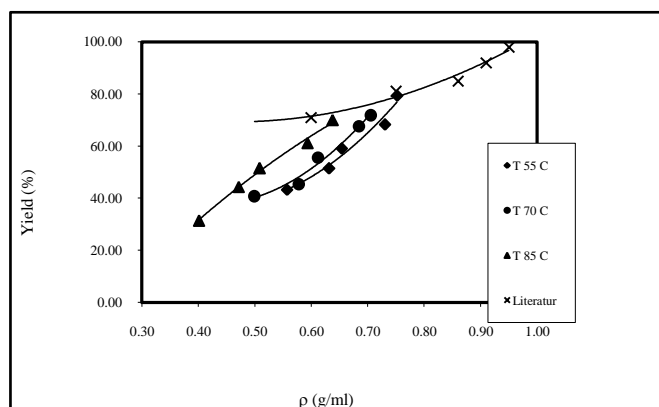
densitas CO₂ superkritik akan meningkat. Sifat CO₂ superkritik yang memiliki densitas besar sangat baik apabila digunakan sebagai pelarut. Peningkatan densitas pelarut akan meningkatkan kelarutan kafein dalam CO₂ superkritik per satuan massa CO₂. Untuk massa CO₂ superkritik yang sama maka akan terjadi kenaikan tekanan operasi yang akan meningkatkan densitas CO₂ superkritik, sehingga akan terjadi peningkatan pula terhadap yield kafein yang terlarut dalam CO₂ superkritik.



Gambar 2: Kurva Pengaruh Tekanan dan Temperatur terhadap Yield Kafein

4.2 Pengaruh Densitas CO₂ Superkritik terhadap Yield Kafein

Gambar 3 menunjukkan bahwa kenaikan tekanan pada temperatur yang sama akan meningkatkan densitas CO₂ superkritik. Meningkatnya densitas CO₂ superkritik akan meningkatkan yield kafein. Apabila dibandingkan dengan data literatur (kurva literatur), yield kafein pada penelitian ini hampir sama dengan yield kafein literatur. Berdasarkan hasil yang diperoleh, untuk variasi Temperatur operasi dan Tekanan operasi yang telah ditetapkan diperoleh yield terbesar mencapai 80 % pada 230 bar, 55^oC, dan yield terkecil adalah 31% pada 150 bar, 85^oC.



Gambar 3: Pengaruh Densitas CO₂ Superkritik terhadap Perolehan Kafein pada berbagai Temperatur Ekstraksi

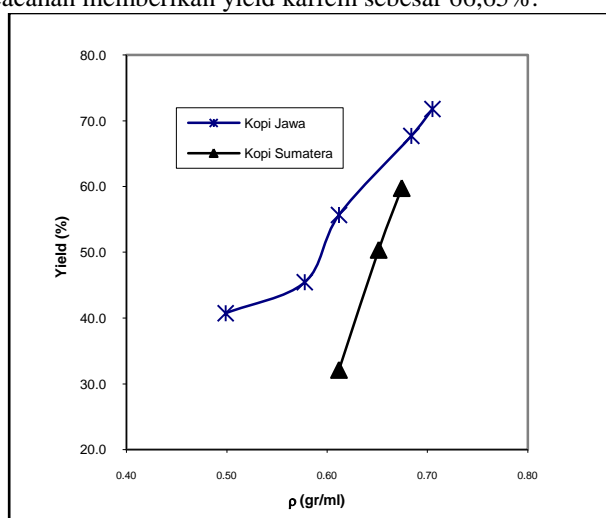
Sebagai catatan, pada penelitian digunakan umpan kopi kering, sedangkan data literatur adalah data hasil ekstraksi kopi yang terlebih dahulu dilembabkan. Sehingga ada kemungkinan air bertindak sebagai co-solvent terhadap kopi yang akan melepaskan kafein dari bentuk ikatan dalam matriks bijih kopi.

4.3 Pengaruh Jenis Kopi terhadap Yield Kafein

Penelitian ini melihat juga pengaruh jenis kopi terhadap yield kafein. Dua jenis kopi yang dibandingkan adalah kopi asal Jawa dan kopi asal Sumatera. Hasil analisa awal menunjukkan bahwa kandungan kafein dalam kopi Jawa sekitar 2,59% sedangkan kandungan kafein dalam kopi Sumatera sekitar 2,46%

Dari gambar 4 dapat dilihat bahwa pada densitas yang sama, yield kopi Jawa lebih banyak daripada yield kopi Sumatera. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut. Kandungan kafein awal kopi asal Jawa lebih besar daripada kandungan kafein awal kopi asal Sumatera sehingga kopi asal Jawa memberikan yield kafein lebih banyak. Lebih jauh, diameter bijih kopi Jawa lebih kecil daripada kopi Sumatra. Dengan diameter bijih kopi Jawa yang lebih kecil, maka untuk massa kopi yang sama, kopi Jawa akan memberikan luas permukaan kopi yang lebih besar daripada kopi Sumatera. Hal ini menyebabkan yield kafein kopi Jawa lebih banyak daripada kopi Sumatera.

Pengaruh luas permukaan kopi terhadap yield kafein juga telah dilakukan. Variasi bentuk umpan yang dilaksanakan ada dua macam, yaitu bentuk bijih dan cacahan dengan kondisi operasi yang sama (tekanan 210 bar, temperatur 85°C, massa kopi 125 gr). Pada kondisi operasi tertentu (tekanan rendah), kopi bijih hanya memberikan yield kafein sebesar 61,24% sedangkan kopi cacahan memberikan yield kafein sebesar 66,65%.

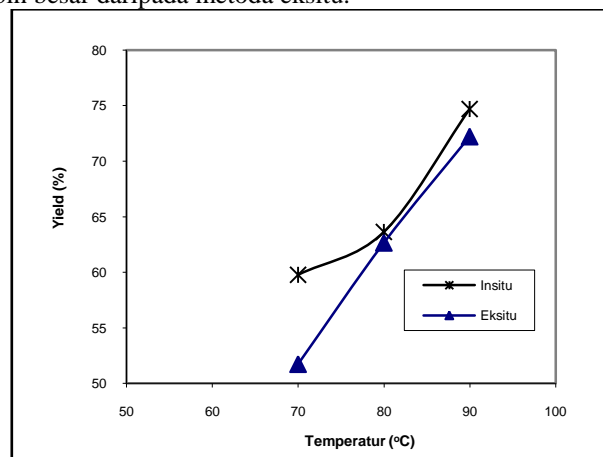


Gambar 4: Perbandingan Yield antara Kopi asal Jawa dan Kopi Sumatra

4.4 Pengaruh Metoda Recovery dari Fasa Ekstrak

Pada penelitian ini, dilaksanakan 2 macam metoda *recovery* kafein dari fasa ekstrak, yaitu *recovery* dengan karbon aktif menggunakan metoda insitu dan *recovery* dengan karbon aktif menggunakan metoda eksitu. Pada metoda insitu, karbon aktif ditempatkan bersama dengan bijih kopi. Pada metoda eksitu, karbon aktif ditempatkan terpisah dari bijih kopi.

Gambar 5 menunjukkan bahwa *recovery* kafein dengan karbon aktif menggunakan metoda insitu menghasilkan yield lebih baik daripada *recovery* kafein dengan karbon aktif menggunakan metoda eksitu. Pada metoda insitu, terjadi kontak langsung antara karbon aktif dengan bijih kopi sehingga absorpsi kafein oleh CO₂ superkritik yang terjadi lebih baik daripada metoda eksitu. Bijih kopi dan karbon aktif yang ditempatkan bersama selama waktu operasi akan memungkinkan terjadinya absorpsi kafein oleh CO₂ superkritik secara berkesinambungan sehingga akan dihasilkan yield kafein lebih besar daripada metoda eksitu.



Gambar 5: Perbandingan Recovery Kafein dari Fasa Ekstrak secara insitu dan eksitu

5. KESIMPULAN

Secara garis besar, beberapa kesimpulan penting dari penelitian ini dapat dituliskan sebagai berikut:

1. Ekstraksi kafein dengan pelarut CO₂ superkritik merupakan metode alternatif ekstraksi yang mencoba menjawab tantangan akan teknologi pemisahan yang lebih bersih. Kafein diekstrak dengan CO₂ superkritik, fluida yang memiliki sifat antara gas dan cairan pada kondisi temperatur dan tekanan di atas titik kritis. Hasil percobaan menunjukkan bahwa tekanan pelarut dan sistem ekstraksi berkorelasi dengan perolehan kafein. Kenaikan tekanan dan temperatur operasi akan meningkatkan yield kafein. Kenaikan densitas CO₂ superkritik akan meningkatkan yield kafein.
2. Dari eksperimen diperoleh kondisi optimum kondisi operasi dengan yield sekitar 80%. Variasi ukuran umpan kopi juga mempengaruhi yield dengan bentuk cacah akan sedikit lebih tinggi dibandingkan biji utuh.
3. Metoda *recovery* kafein secara insitu memberikan yield kafein lebih besar daripada metoda eksitu. Lebih jauh,

yield kafein dipengaruhi oleh jenis kopi dengan yield sedikit lebih besar untuk kopi Sumatra.

4. Perolehan kafein kasar dari fasa ekstrak secara in-situ dengan karbon aktif sedikit lebih tinggi, 75%, dibandingkan perolehan kafein 70% dengan karbon aktif secara ex-situ, dari total kafein dalam ekstrak.
5. Pemurnian lebih lanjut dengan rekristalisasi menghasilkan padatan kafein dengan tingkat kemurnian yang lebih tinggi.

Daftar Literatur

1. Black, H., *Supercritical Carbon Dioxide: The Greener Solvent*, *Env. Sci. & Tech.*, 30(3), pp. 124A-127A, 1996.
2. Bruno, T.J., and Ely, J.F., *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Application*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.
3. Debenedetti, P. G., Tom, J. W., "Rapid Expansion Of Supercritical Solution: Fundamental And Application". *Fluid Phase Equilibria.*, Vol. **82**, pp. 311-211, 1993.
4. Eckert, C.A., Knutson, B.L., and Debenedetti, P.G., *Supercritical Fluids as Solvents or Chemical and Materials Processing*, *Nature*, 383, pp. 313-318, 1996.
5. Eckert, C.A., Knutson, B.L., and Debenedetti, P.G., *Supercritical Fluids as Solvents or Chemical and Materials Processing*, *Nature*, 383, pp. 313-318, 1996.
6. Espinosa, S, Diaz, S, and Brignole, E.A., *Optimal Design of Supercritical Processes*, *Computers and Chemical Engineering*, 24, pp. 1301-1307, 2000.
7. Hubert, P., Vizthum, O.G., "Fluid Extraction of Hop, Spices, and Tobacco with Supercritical Gases", *Angew. Chem. In. Eng.*, Vol. **17** , pp. 710-715, 1978.
8. IEA Clean Coal Center, 2007, www.iea-coal.org.uk.
9. McHugh, Mark. A., Krukonis, Val.J., "Supercritical Fluid Extraction : Principles and Practice 2nd Edition", Butterworth-Heinemann, pp. 110-113, pp. 294-299 , pp. 417-426, 1994.
10. Othmer, K., "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., Vol. **3**, John Willey and Sons, Inc., New York, pp. 911-916, 1964.
11. Rizvi, S.S.H., Benado, A.L., Zollweg, Daniels, J.A., "Supercritical Fluid Extraction : Fundamental Principles and Modelling Methods", *Food Technology*, pp. 108-116, 1986
12. Sianipar, J.P., Tri Basuki., "Dekafeinasi Kopi dengan Pelarut CO₂ Superkritik", Laporan Penelitian, Departemen Teknik Kimia ITB, Bandung, 2002
13. Sitompul, J.P., and Wahyudi, H, *Study of Physical and Chemical-Physical Phase Equilibria for Biomolecules- Supercritical CO₂ System*, *Proc. Regional Symposium on Chemical Engineering*, Singapore, December 2006.
14. Sitompul, J.P., I N. Widiasta, Istadi, Ufie, R., and Suwono, A, *Supercritical Fluid Technology: Opportunity and Challenge*, *Proc. Nat'l Seminar Soehadi Reksowardojo 1999*, Bandung, October 1999.
15. Skjold_jorgensen, S, *Group Contribution Equation of State (GC-EOS): A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations over Wide Ranges of Temperatures and Pressure up to 30 MPa*, *IEC 27*, pp. 110-123, 1988.
16. Wilson, R.C., "Supercritical Fluid Extraction" , Chapter 36, *Up-Stream and Down Stream Processing*, 1980

MIKROORGANISME LOKAL SEBAGAI PEMICU SIKLUS KEHIDUPAN DALAM BIOREAKTOR TANAMAN

Mubiar Purwasasmita

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha No. 10 Bandung 40132
E-mail : mubiar@che.itb.ac.id

Kabelan Kunia

Peneliti Mikrobiologi dan Bioteknologi
Pusat Penelitian Bioteknologi ITB
Jalan Ganesha No. 10 Bandung 40132

Abstrak

Sesungguhnya hipotesa keterbatasan sumberdaya karena penambahan penduduk tidak sepenuhnya benar. Kehidupan manusia justru memerlukan kehidupan lain yaitu tanaman dan binatang, sehingga hipotesa yang harus diambil adalah *menjamin terjadinya keseimbangan penambahan penduduk dengan penambahan kehidupan lainnya*. Pertambahan kehidupan tidak semata-mata memerlukan luas bidang lahan sebagai pijakan, namun memerlukan ruang untuk mengalirnya air dan udara sebagai sumber kehidupan. Sehingga dapat diidentifikasi adanya dua siklus utama yang berinteraksi kuat dalam ekosistem yaitu *siklus kehidupan* dan *siklus ruang*.

Rekayasa ruang dalam tanah yang diharapkan hanya bisa dilakukan oleh kompos yang mengandung unsur keanekaragaman dan merupakan bahan organik, tidak oleh butiran tanah yang homogen. Ruang antar-pori, antar-akar, dan antar-agregat dalam tanah akan lebih diperkaya lagi oleh rekayasa ruang yang dilakukan, sebagai pabrik mikro dengan segala fungsi ruang dan prosesnya. Jumlah dan keanekaragaman hayati yang hidup dalam ruang ini berfungsi sebagai para pekerja pabrik nutrisi bagi tanaman atau makhluk lainnya. Pertumbuhan dan perkembangan biota tanah ini dipicu oleh semaian mikroorganisme lokal yang diaplikasikan pada ruang tanah yang telah tersedia. Sistem kehidupan dalam ruang dalam tanah tersebut kemudian berkembang menjadi suatu *siklus kehidupan* yang pada gilirannya merupakan suatu *siklus nutrisi* yang sangat handal dimana tanaman itu sendiri berada di dalamnya. Penelitian awal untuk identifikasi mikroorganisme lokal yang dikembangkan petani setempat dan aplikasinya sebagai fungsi kehidupan dalam bioreaktor tanaman dikemukakan dalam makalah ini.

Kata Kunci : Siklus Kehidupan, Siklus Ruang, Kompos, Mikroorganisme lokal (MOL) Intensifikasi Proses (PI), *Production on demand* (POD), dan Bioreaktor Tanaman

1. PENDAHULUAN

Model Bioreaktor dengan Kompos dan Semaian Mikroorganisme Lokal

Jumlah dan keanekaragaman hayati yang hidup dalam ruang bioreaktor berperan sebagai para pekerja dan mesin pabrik sumber nutrisi bagi

tanaman atau makhluk lainnya. Pertumbuhan dan perkembangan biota tanah ini dipicu oleh semaian mikroorganisme lokal atau MOL yang diaplikasikan pada ruang tanah yang telah tersedia. Sementara struktur ruang tanah itu sendiri merupakan bagian dari *siklus ruang* yang dipicu oleh penggunaan kompos. Sistem kehidupan dalam ruang dalam tanah tersebut

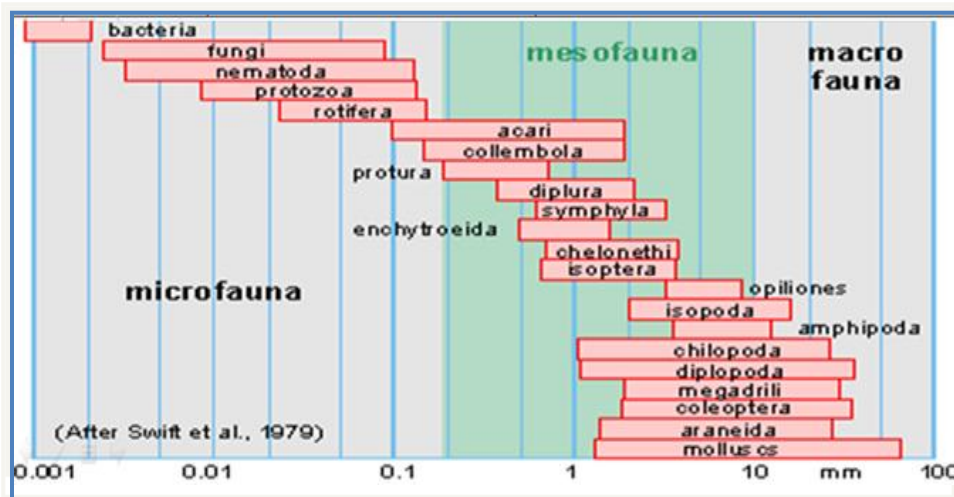
kemudian berkembang menjadi suatu siklus kehidupan yang pada gilirannya merupakan

siklus nutrisi yang sangat handal dimana tanaman itu sendiri berada di dalamnya.

	Siklus Nutrisi	Struktur Tanah
mikroflora (bakteri+jamur)	Katabolisis bahan organik. Mineralisasi dan imobilisasi nutrisi.	Produksi senyawa organik yg mengikat agregat. Hyphae menjaring partikel menjadi agregat.
mikrofauna	Mengatur populasi bakteri dan jamur. Mengubah pergantian nutrisi.	Mempengaruhi struktur agregat melalui interaksi dengan mikroflora.
mesofauna	Mengatur populasi jamur dan mikrofauna. Mengubah pergantian nutrisi. Memecah sisa tanaman.	Produksi pelet buangan. Membuat biopori. Menciptakan humifikasi.
makrofauna	Memecah sisa tanaman. Stimulasi aktivitas mikroba.	Mencampur partikel organik dan mineral. Redistribusi bahan organik dan mikroorganisme. Membuat biopori. Menciptakan humifikasi. Produksi pelet buangan.

Sebagai contoh dapat dikemukakan untuk tanaman semusim. Mula-mula tanaman tersebut akan mendapatkan sumber nutrisi dari bekal keping biji yang dibawanya sampai tumbuh perakaran awalnya, lalu sumber nutrisi berikutnya adalah dari bahan organik yang telah tersedia di dalam tanah untuk meneruskan pertumbuhan akar maupun anaknya, tetapi untuk pertumbuhan berikutnya seperti untuk membesarkan tanaman beserta anaknya, berbunga dan mengisi buahnya, akan sangat bergantung kepada berfungsinya bioreaktor yang dibangun oleh kompos dan MOL, dan dikendalikan oleh tanaman itu sendiri secara interaktif dengan anekaragam kehidupan dalam bioreaktor, sehingga didapatkan mekanisme *production on demand* sesuai dengan potensi genetik atau rancangan dasar yang dimiliki tanaman untuk membangun fasilitasi kehidupan dan kesinambungannya.

Secara rinci peran dari berbagai mikroorganisme lokal ini dapat dijelaskan secara singkat sebagai berikut : Bakteri merupakan pabrik kimia yang mengubah bahan menjadi nutrisi. Jamur mengubah bahan asal kayu menjadi senyawa yang dapat dicerna. Sementara virus membunuh dan memaksa bakteri melepaskan cairan badannya. Amuba memangsa bakteri dan jamur. Nematoda memburu amuba, menyerang akar dan memakan jamur. Antropoda memakan semua di atas. Cacing memakan tanah dan daun jatuh, membangun infrastruktur saluran, mengangkut tanah di bawah ke permukaan, dan menimbun bahan organik. Siklus kehidupan dalam tanah ini juga terkait dengan binatang ternak berskala meso diatas lahan seperti kelinci, domba dan sapi yang akan membantu dan memperkaya penyediaan kompos dari bahan hijauan hasil pemanenan biomassa.



Berbasis berat bahan kering, neraca kehidupan pada satu meter persegi model lahan pertanian tanpa

petani, melibatkan kira-kira 50 gram bakteri; 100 gram jamur; 5 gram amuba; 0,2 gram nematoda; 0,5

gram antropoda; 1,20 gram cacing; 50 gram ternak; dan virus (?gram). Nampaknya kehadiran virus dalam tanah bukan saja berperan dalam peningkatan keragaman hayati dan probabilitas gerak kehidupan dalam ruang tanah, namun juga merupakan cara pengendalian pertumbuhan virus itu sendiri di ruang dalam tanah.

Interaksi Ekosistem Tanaman-Bioreaktor sebagai Pengendali Proses Produksi

Lebih lanjut pengendalian *sistem semi-tertutup* antara tanaman dengan bioreaktornya dalam tanah (siklus ruang) dilakukan oleh tanaman itu sendiri dengan menggunakan mekanisme eksudasi. Eksudat yang secara fisik berupa bahan kimia padat atau cairan adalah komunikator antara tanaman dengan sistem biota dalam tanah (siklus kehidupan), sehingga terjadi kesesuaian antara bahan yang diperlukan oleh tanaman dan bahan yang diproduksi oleh biota tanah. Siklus kehidupan dalam tanah cenderung menghasilkan jenis nutrisi tertentu sesuai dengan interpretasinya atas informasi yang dibawa oleh komunikator yang berasal dari tanaman secara berkesesuaian dan berkesepadanan. Oleh karena itu penggunaan bahan kimia (buatan) terhadap tanaman baik sebagai pupuk atau pestisida harus dihilangkan, terutama untuk menghindarkan terjadinya ikatan kimiawi yang mengikat dan menghilangkan fungsi komunikasi dari bahan komunikator dalam eksudat sehingga informasi dari tanaman tidak dapat sampai kepada kehidupan di dalam tanah, yang akhirnya baik tanaman maupun kehidupan dalam tanah hidup sendiri-sendiri tanpa sinergi dan memutus siklus kehidupan yang merupakan siklus nutrisinya.

Penerapannya dalam System of Rice Intensification (SRI)

Revitalisasi biota tanah terjadi dengan meningkatnya aktivitas mikrobiologi tanah yang sangat berlebih dan beranekaragam, ditunjang oleh eksudasi dari sistem perakaran yang kompleks. Biological nitrogen fixation juga terjadi di akar dan ruang akar (rhizosphere) dalam campuran tanah aerob dan anaerob, pelarutan unsur-unsur tanah naik karena pengaturan pembasahan dan pengeringan tanah secara berulang, simbiose dengan jamur mycorrhiza menaikkan akses nutrisi ke akar, rhizobia dalam ruang akar menaikkan kadar dan yield protein lewat katalitik biologis (auksin) bukan lewat biological nitrogen fixation saja, protozoa memangsa bakteri dan membiarkan exudat N di atas akar karena hanya

Berbagai hasil riset yang telah dilakukan dalam ilmu pertanian banyak yang sangat mendukung gagasan ke arah penerapan Intensifikasi Proses (IP) dan produksi yang berkesesuaian dan berkesepadanan (POD) ini sekalipun riset tersebut tidak dirancang untuk maksud itu, antara lain mengenai:

- Aktivitas mikrobiologi dalam tanah yang pada kenyataannya sangat berlebih dan beraneka.
- *Biological nitrogen fixation* terjadi di akar dan ruang akar, dalam campuran tanah secara aerob dan anaerob.
- *Rhizobia* dlm ruang akar menaikkan kadar dan *yield* protein lewat proses katalitik biologis (auksin), tidak hanya melalui *biological nitrogen fixation* saja.
- Protozoa memangsa bakteri dan membiarkan exudat N di atas akar, karena makhluk ini hanya memerlukan rasio C/N lebih kecil dari bakteri.
- Simbiose dengan jamur *mycorrhiza* menaikkan akses nutrisi ke akar, karena *mycellium*-nya mampu masuk ke ruang sangat kecil yang akar bulu tanaman tidak bisa lakukan. Eksudasi akar yang berlebih menaikkan *rhizodeposition*.
- Eksudasi dari sistem perakaran sangat kompleks.
- Penggunaan pestisida dan bahan kimia memblokir komunikasi antara tanaman dengan mikroba dalam tanah karena saling berikatan, sehingga reseptor spesifik dalam mikroba gagal berkoneksi.
- Pelarutan unsur tanah naik dengan pembasahan dan pengeringan tanah secara berulang.
- an lain sebagainya, yang dengan uraian di atas menjadi lebih mudah diidentifikasi peranannya.

memerlukan rasio C/N lebih kecil dari bakteri. Eksudasi akar berlebih menaikkan *rhizodeposition*. Penelitian Satyanarayana dan Tiyagarayan (TNAU-India) menunjukkan penggunaan kompos meningkatkan populasi mikroorganisme (*azospirillum*, *azotobacter*, *phosphobacteria*, dll) dalam rhizosphere secara berlipat ganda dibandingkan dengan cara konvensional. Pada cara tanam tradisional populasi *Azospirillum* dalam akar 65 ribu/mg memberikan 20 anakan dan hasil padi 2 ton/ha, sementara dengan cara SRI yang menggunakan kompos populasi *Azospirillum* menjadi 1,5 juta/mg memberikan 80 anakan dan hasil diatas 10 ton/ha. Penggunaan pupuk NPK pada cara SRI justru menurunkan populasi *azospirillum* dalam akar menjadi kurang dari 0,5 juta/mg sekalipun masih memberikan 70 anakan dan hasil maksimum 9 ton/ha.

Penggunaan kompos dalam cara SRI meningkatkan populasi mikroorganisme (Azospirillum, Azotobacter, Phosphobacteria, dll) dalam rhizosphere secara berlipat ganda dibandingkan dengan cara konvensional.

Sebaiknya digunakan istilah ekosistem bukan lingkungan. Dengan istilah lingkungan seolah-olah ada sistemnya dan ada bagian di luar sistem yang disebut lingkungannya, padahal yang dimaksud adalah baik sistem maupun lingkungannya dianggap sebagai satu sistem. Jadi lebih tepat menganalisis keterkaitan ekosistem, bukan analisis dampak lingkungan. Analisis dilakukan sebelum intervensi terhadap ekosistem dikerjakan. Sasarannya adalah menjamin kesinambungan ekosistem, memelihara ketersediaan, dan menambah manfaat.

Teknologi Intensifikasi Proses untuk Pertanian

Penerapan intensifikasi proses dalam olahlahan pertanian lebih dari sekedar pertanian organik. Pertanian organik belum tentu intensifikasi proses, tetapi penerapan intensifikasi proses pasti merupakan pertanian organik. *Pertama-tama* rekayasa ruang yang sangat memperkaya luasan dan beragam skala ruang, hanya dapat dilakukan dengan menggunakan kompos yang sepenuhnya merupakan material organik, sama sekali tidak bisa dengan

Dalam tabel perbandingan status teknologi penanaman padi di sebelah ini, teknologi pemupukan yang dikenal selama ini dapat diambil sebagai garis dasar teknologi. Teknologi ini menggunakan pupuk kimia buatan secara intensif yang mendorong terjadinya revolusi hijau dan telah mampu meningkatkan produktivitas tanaman padi secara berarti hingga mantap pada harga tertentu untuk beberapa saat, namun kemudian menurun karena akumulasi dampak negatif yang dibawanya terhadap kualitas tanah.

Teknologi pemupukan secara intensif ini dilakukan bersamaan dengan praktek penanaman padi secara terendam yang secara lingkungan memberikan dampak negatif yang sangat besar karena memproduksi aneka bahan gas rumah kaca seperti CH₄ dari perendaman jerami atau CO₂ dari pembakaran jerami dan N₂O dari perendaman pupuk kimia nitrogen. Secara sosial ekonomi semua beban biaya untuk pemupukan, perendaman dan pencemaran ini ditanggung sepenuhnya oleh petani. Status teknologi ini diberi logo bintang satu baik untuk aspek produktivitas, lingkungan, maupun

hanya rekayasa keanekaragaman butiran tanah saja. *Hal yang kedua* adalah siklus kehidupan mikroorganisme yang sangat ditunjang oleh ketersediaan pasokan air dan udara serta luasan permukaan akan menjadi sumber nutrisi bagi tanaman secara berkesepadan. Ini terjadi karena *hal yang ketiga*, yaitu secara sistem semitertutup tanaman menjadi generator pertukaran aliran-aliran yang terjadi dengan batas-batas pertumbuhan sistem perakarannya, sementara jenis dan pilihan proses yang terjadi pada siklus kehidupan mengikuti promosi dan preferensi yang diberikan oleh sistem eksudasi tanaman yang bersangkutan.

TINGKATAN TEKNOLOGI	PRODUKTIVITAS (Profit)	LINGKUNGAN (Planet)	SOSIAL (People)
INTENSIFIKASI PROSES (SRI-Tani Cara Seksama)	★ ★	★ ★ ★	★ ★ ★
PERTANIAN ORGANIK (Tani Pakai Pupuk Organik)	★	★ ★ ★	★ ★
HEMAT ENERGI (Pakai Pupuk Berimbang)	★	★ ★	★
INTENSIFIKASI INPUT (Pakai Pupuk Tunggal)	★	★	★

sosialnya, dipakai sebagai garis dasar untuk perbandingan status teknologi. Lebih lanjut karena harga bahan baku dan energi untuk pembuatan pupuk semakin mahal maka dilakukan upaya penghematan dengan pilihan teknologi pemupukan berimbang. Status teknologi ini satu tahap lebih baik daripada teknologi pemupukan sebelumnya, terutama dalam mengurangi dampak pencemaran lingkungan karena penggunaan pupuk yang berlebihan. Dampak perbaikan produktivitas dan pengurangan beban sosialnya tidak terlalu signifikan.

Lebih lanjut disadari perlunya penambahan bahan organik ke dalam tanah, dan ternyata penerapan teknologi organik yang memiliki status teknologi yang lebih baik ini berdampak cukup signifikan terutama untuk aspek lingkungan dan sosial karena masyarakat tani mulai memanfaatkan limbah organik seperti kotoran hewan (kohe) untuk memenuhi keperluan bahan organik di kebunnya. Sementara dari aspek peningkatan produktivitas kurang signifikan bahkan seringkali terjadi penurunan produktivitas pada tahun awal penggunaannya,

bahkan sering dikeluhkan tidak terjadi pengisian butiran padi seperti yang diharapkan.

Dengan demikian status teknologi intensifikasi proses yang penulis perkenalkan berada pada tingkatan yang lebih baik dari sekedar teknologi organik bahkan jauh lebih tinggi lagi dari pada teknologi pemupukan sebelumnya. Teknologi intensifikasi proses memerlukan perubahan polafikir yang sangat medasar seperti telah diuraikan terdahulu, dan hal ini mampu membuka peluang peningkatan raihan yang sangat signifikan baik dari aspek lingkungan maupun sosial namun yang paling utama adalah dari sisi aspek peningkatan produktivitasnya yang bisa berlipat dari besaran produktivitas teknologi sebelumnya.

2. PEMBUATAN LARUTAN MIKROORGANISME LOKAL (MOL)

Para petani meracik larutan MOL berdasarkan pengalaman atau pemahaman yang diambil dari pelatihan yang diberikan oleh para inisiator SRI. Berbagai larutan MOL dibuat oleh para petani dari berbagai bahan yang tersedia setempat dan petani mampu membanding-bandingkan efektivitas dan kinerja aplikasinya untuk maksud yang diinginkannya.

Larutan MOL adalah larutan hasil fermentasi yang berbahan dasar berasal dari berbagai sumberdaya yang tersedia setempat. Larutan MOL mengandung unsur hara mikro dan makro dan juga mengandung bakteri yang berpotensi sebagai perombak bahan organik, perangsang pertumbuhan, dan sebagai agen pengendali penyakit maupun hama padi. Sehingga MOL dalam SRI digunakan baik sebagai pendekomposer, dan atau pupuk hayati, dan atau sebagai sebagai pestisida organik terutama sebagai fungsida.

Berbagai conoh larutan mikroorganisme lokal yang dibuat dan diaplikasikan para petani antara lain :

- MOL buah-buahan untuk membantu malai (bulir padi) agar lebih berisi.
- MOL daun cebreng untuk penyubur daun tanaman, disemprotkan pada padi umur 30 hari.
- MOL bonggol pisang untuk dekomposer saat pembuatan kompos, dan disemprotkan di sawah pada usia padi 10,20,30 dan 40 hari.
- MOL sayuran untuk merangsang tumbuhnya malai (bulir padi), disemprotkan pada usia padi 60 hari.
- MOL rebung untuk merangsang pertumbuhan tanaman, disemprotkan pada usia padi 15 hari.

- MOL limbah dapur untuk memperbaiki struktur fisik, biologi, dan kimia tanah, disemprotkan pada saat olah tanah.
- MOL protein untuk nutrisi tambahan pada tanaman, disemprotkan pada usia 15 hari.
- MOL nimbi dan surawung untuk mencegah penyakit tanaman.
- dll.

3. PENGUKURAN DAN IDENTIFIKASI KANDUNGAN HAYATI MOL

Kabelan dkk. di Pusat Penelitian Bioteknologi ITB melakukan analisis atas sampel larutan MOL berenuk dan larutan MOL air kelapa dan sampah dapur. Ditunjukkan larutan MOL berenuk mengandung *bacillus sp*, *sacharomyces sp*, *azospirillum sp*, dan *azotobacter*. MOL sampah dapur mengandung *pseudomonas*, *aspergilus sp*, dan *lactobacillus sp*.

Sementara itu Hersanti dkk. di Fakultas Pertanian Unpad mengisolasi bakteri dari berbagai larutan MOL. Bakteri yang berhasil diisolasi ada 19 isolat terdiri atas 3 isolat dari MOL daun cebreng, 1 isolat dari MOL pucuk waluh, 7 isolat dari MOL berenuk, 1 isolat dari NOL rebung, 3 isolat dari MOL bonggol pisang, 4 isolat dari MOL pisang. Karakteristik isolat bakteri dilakukan dengan mengamati morfologi koloni, yaitu warna, bentuk, permukaan, dan tepi koloni. Morfologi koloni 19 isolat bakteri diperoleh pada media nutrien agar.

Juga dilakukan uji antagonisme bakteri hasil isolasi terhadap *Rhizoctonia oryzae*, diketahui ada 6 isolat bakteri yang mempunyai kemampuan sebagai agen antagonis untuk jamur *R.oryzae*, 1 isolat dari MOL Berenuk, 1 isolat dari MOL bonggol pisang, 3 isolat dari MOL daun Cebreng, 1 isolat dari mol pucuk waluh.

Uji antagonism bakteri dari 19 isolat hasil dari isolasi MOL terhadap *Cercospora oryzae* menunjukkan 4 isolat bakteri memiliki kemampuan sebagai agen antagonis untuk menekan jamur *C.oryzae.*, 2 dari MOL berenuk, 1 dari MOL daun cebreng, 1 dari MOL pisang.

Uji antagonism bakteri hasil isolasi terhadap daya kecambah padi menunjukkan ada 8 yang menurunkan daya kecambah benih padi, diduga pada perlakuan ketujuh isola tersebut bersifat pathogen, ada 4 isolat yang tidak berpengaruh terhadap perkecambahan padi, dan ada 5 isloat bakteri yang mampu meningkatkan daya kecambah padi.

Kemampuan kelima isolate bakteri dalam merangsang daya kecambah padi diikuti pula dengan kemampuan meningkatkan pertumbuhan semai padi, diduga kelima isolate ini mempunyai kemampuan sebagai *Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR)* atau mempunyai kemampuan untuk merangsang pertumbuhan tanaman.

Hasil uji kemampuan hasil isolasi bakteri dari MOL ini dapat disimpulkan sebagai berikut:

Isolat bakteri asal MOL bonggol pisang mempunyai kemampuan sebagai agen antagonis untuk *Rhizoctonia oryzae*.

Isolat bakteri asal MOL daun cebreng mempunyai kemampuan sebagai agen antagonis untuk *Rhizoctonia oryzae*, *Cercospora oryzae*, dan meningkatkan daya kecambah dan pertumbuhan semai padi.

Isolat bakteri asal MOL berenuk mempunyai kemampuan meningkatkan daya kecambah dan pertumbuhan semai padi.

Isolat bakteri asal MOL rebung mempunyai kemampuan meningkatkan daya kecambah dan pertumbuhan semai padi.

4. KESIMPULAN

Sebagai kesimpulan dari bahasan peran larutan MOL dalam membangkitkan siklus kehidupan di dalam siklus ruang yang dibangun oleh kompos di dalam tanah, yang pada gilirannya membangun siklus nutrisi dimana tanaman yang bersangkutan berada di dalamnya, dapat penulis kemukakan sebagai berikut:

- Larutan MOL adalah larutan hasil fermentasi yang berbahan dasar berasal dari berbagai sumberdaya yang tersedia setempat.
- Larutan MOL mengandung unsur hara mikro dan makro dan juga mengandung bakteri yang berpotensi sebagai perombak bahan organik, perangsang pertumbuhan, dan sebagai agen pengendali penyakit maupun hama padi.
- Larutan MOL digunakan baik sebagai pendekomposer, dan atau pupuk hayati, dan atau sebagai pestisida organik.
- Penggunaan secara maksimal sumberdaya bahan setempat seperti *kompos dan mikroorganisme lokal* sangat strategis karena akan mampu memecahkan masalah ketersediaan, distribusi dan membangun kembali budaya kemandirian petani.
- Penelitian lebih lanjut atas larutan MOL yang dikembangkan para petani perlu dilakukan untuk memberikan arah pengembangan yang lebih tepat.

Untuk pengembangan lebih lanjut peningkatan produktivitas dan kualitas produk pertanian secara lebih umum, khususnya untuk meningkatkan ketahanan pangan, dapat penulis kemukakan perlunya :

- Memulihkan *infrastruktur alam* untuk menjamin kesinambungan, ketersediaan dan kemanfaatan daur alami air, udara dan biomassa agar siklus ruang dan siklus kehidupan berlangsung menunjang kehandalan kinerja pertanian.
- Menggunakan *potensi keanekaragaman hayati* untuk keandalan ketersediaan, manfaat dan kesinambungan.
- *Revitalisasi organisasi dan pengembangan kelembagaan* pada semua tahap kegiatan pertanian untuk meningkatkan kecepatan, ketepatan dan kecermatan layanan kerja, mencakup semua aktivitas sektor secara menyeluruh sehingga mampu mengantisipasi kompleksitas permasalahan dengan upaya penyempurnaan yang berkelanjutan.
- Mengelola secara seksama potensi *pasar domestik* dan upaya cerdas untuk menembus *pasar dunia*.
- Membangun keterbagian yang cerdas dan berkearifan antara kegiatan pertanian untuk memenuhi *kebutuhan bahan pangan maupun bahan energi* terbarukan.
- Membangun metodologi pertanian adaptif yang sesuai dengan kegiatan *pertanian di luar pulau Jawa* yang kurang penduduk dengan di pulau Jawa yang rapat penduduk, antara tani rakyat dalam skala keluarga dengan usaha tani dalam skala perusahaan.
- Melakukan upaya *pembudayaan kembali kegiatan pertanian* pada berbagai lapisan masyarakat dan wilayah di Indonesia di desa maupun di kota.

5. PUSTAKA

1. Mubiar Purwasasmita, "Menerapkan Intensifikasi Proses (PI) dan Produksi yang Berkesepadanan (POD) dalam bidang Pertanian", Teknik Kimia ITB, 2009.
2. Mubiar Purwasasmita, "System of Rice of Rice Intensification (SRI) : Olahlahan sebagai Bioreaktor- Menerapkan *Process Intensification* dan *Production on Demand* dalam Bidang pertanian", Bahan Seminar yang disampaikan di BALITPA Bogor, Kamis, 24 Mei 2007.
3. Mubiar Purwasasmita, "Membangun Kemandirian Pangan Berbasis Sumberdaya

-
- Lokal”, Seminar Teknik Kimia Suhadi Reksowardoyo, Bandung, Desember 2007.
4. Settle, W., “Living Soil, Training exercise for integrated soils management”, 2000.
 5. P Morrissey, JM Dow, GL Mark, FO Gary, “Are microbe at the root of a solution to world food production : Rational exploitation of interactions between microbes and plants can help to transform agriculture”, European Molecular Biology Organization Reports vol.5, No. 10, 2004.
 6. N. Kockmann, “Transport Phenomena in Micro Process Engineering”, Springer-Verlag, Berlin Haidelberg, 2008.
 7. Stankievics, Moulijn, “Re-engineering the Chemical Processing Plant : Process Intensification” , Marcel Dekker Inc, New York, 2004.
 8. Hersanti dan Entun Santosa, Faperta UNPAD, ”Peranan Mikroorganisme Lokal (MOL) dalam budidaya tanaman Padi Metode System of Rice Intensification (SRI)”, Workshop Nasional SRI, Dirjen PLA-Deptan, Jakarta 21 Oktober 2008.
 9. Dr.Hersanti, Ir.MP, ”Isolasi Bakteri Asal Larutan Mikroorganisme Lokal, Uji Antagonis, Uji Pertumbuhan Semai Padi”, Faperta UNPAD, Jatinangor 2007.

TRK

**Teknik Reaksi Kimia, Kinetika Kimia,
dan Katalisis**

PERENKAHAN KATALITIK CAMPURAN MINYAK JARAK DAN AIR MENJADI HIDROKARBON SETARA FRAKSI BENSIN MENGGUNAKAN KATALIS B_2O_3 /ZEOLIT

Setiadi

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok, 16424, Indonesia

Ahmad Adlan

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok, 16424, Indonesia

Abstrak

Perengkahan katalitik minyak jarak menjadi bahan bakar cair telah banyak dilakukan. Keberadaan gugus aktif pada molekul trigliserida pada minyak jarak dapat menyebabkan terjadinya reaksi polimerisasi dan polikondensasi. Dalam penelitian ini, umpan minyak jarak akan dicampurkan dengan air. Penambahan ini dapat menetralkan atau menstabilkan gugus aktif pada trigliserida dengan jalan hidrolisis menghasilkan asam lemak dan gliserol. Rasio umpan minyak jarak dan air divariasikan untuk mendapatkan rasio optimum. Reaksi perengkahan dilakukan dalam reaktor fixed bed yang beroperasi pada tekanan atmosferik dan rentang suhu 400-500°C. Katalis yang digunakan berupa hidrid katalis B_2O_3 /Zeolit, yang dipreparasi menggunakan metode impregnasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan Boron oksida pada zeolit tidak menyebabkan terbentuknya fasa baru yang menandakan bahwa partikel B_2O_3 terdispersi secara merata diseluruh permukaan zeolit. Yield gasoline maksimum diperoleh pada rasio umpan 1:1 (berat minyak/air), temperatur 500°C, dengan katalis 20% B_2O_3 /Zeolit, sebesar 19% dengan selektifitas gasoline 40,6%.

Kata Kunci : Minyak Jarak, Perengkahan Katalitik, Hidrolisis, B_2O_3 /Zeolit

Abstract

The Catalytic conversion of *Jatropha* oil to liquid fuel over various type has been studied. The active groups of *Jatropha* oil trigliseride giving occasion to polymerisation and polycondensation reaction. In this research, *Jatropha* oil was mixtured by water to neutralize or stabilize the active group of *Jatropha* oil by Hydrolysis Reaction to produce Fatty Acid and Glycerol . Feed ratio was variated to get optimum ratio. The reaction was conducted in a fixed bed reactor at atmospheric pressure and temperature 400-500°C over B_2O_3 /Zeolite catalyst. The maximum gasoline fraction yield of 19% with gasoline selectivity of 40,6% was obtained with 20% B_2O_3 /Zeolite, at 500°C, and feed ratio 1:1 (weight water/oil).

Keyword : *Jatropha* Oil, Catalytic Cracking, Hydrolysis, B_2O_3 /Zeolite

1. Pendahuluan

Peningkatan kebutuhan energi dari sektor minyak bumi memiliki keterkaitan erat dengan kian bertambahnya kegiatan ekonomi dan jumlah penduduk. Di Indonesia, dengan jumlah penduduk yang mengalami peningkatan dari tahun ke tahun dan pertumbuhan ekonomi yang terus berlangsung, maka peningkatan kebutuhan

energi adalah suatu hal yang tak bisa dihindari. Berdasarkan jenis energinya, konsumsi Bahan Bakar Minyak (BBM) merupakan konsumsi energi final terbesar. Pada tahun 2003, konsumsi BBM mencapai 329 juta SBM (67,6%) [1].

Keadaan ini sangatlah mengkhawatirkan ditengah cadangan energi yang kian menipis, khususnya Bahan Bakar Minyak (BBM).

Terbatasnya sumber energi fosil menyebabkan perlunya pengembangan suatu energi alternatif dari tumbuhan (biofuel). Pemanfaatan biofuel, selain dipergunakan untuk mengurangi ketergantungan terhadap minyak (diversifikasi energi), juga mempunyai keuntungan lain terutama dari segi dampak lingkungan, karena biofuel merupakan bahan bakar yang rendah emisi bahan pencemar (polutan), biodegradable dan tidak beracun. Penggunaan biofuel juga mampu mengurangi emisi gas rumah kaca sampai 90%. Keuntungan lain dari pemanfaatan energi terbarukan yang bersumber dari biomasa tersebut adalah dapat mendorong penciptaan lapangan kerja di pedesaan, sebagai contoh produksi ethanol di Brazil diperkirakan telah menciptakan sekitar 700.000 lapangan pekerjaan, termasuk untuk pekerjaan yang tidak memerlukan *skill* [2].

Salah satu bahan baku minyak nabati yang memiliki potensi sebagai bahan bakar adalah minyak jarak. Seperti halnya lemak dan minyak lainnya, minyak jarak terdiri atas trigliserida yang merupakan ester dari gliserol dengan tiga molekul asam lemak. Panjang rantai asam lemak pada trigliserida yang terdapat secara alami dapat bervariasi, namun panjang yang paling umum adalah 16, 18, atau 20 atom karbon. Dengan merengkah trigliserida ini diharapkan akan mendapatkan hidrokarbon setara fraksi *gasoline* (C₄-C₁₂).

Perengkahan katalitik lebih sederhana dan efektif dibandingkan dengan perengkahan termal. Selain juga karena tidak ada limbah cair dan polusi udara yang ditimbulkan [3]. Penelitian perengkahan katalitik campuran minyak sawit dan metanol menggunakan katalis Zeolit/B₂O₃ sudah pernah dilakukan oleh Mailisa [4] dan diperoleh konversi maksimal 38%.

Yean-Sang Ooi [5] telah berhasil melakukan perengkahan katalitik asam lemak dengan menggunakan katalis zeolit mikroporous HZSM-5 yang dilapisi dengan mesoporous MCM-41/SBA-15. Konversi maksimum asam lemak sebesar 98% berat diperoleh menggunakan katalis zeolit HZSM-5 yang dilapisi dengan 30% berat silika murni SBA-15. Dan fraksi maksimum *gasoline* sebesar 44% berat diperoleh menggunakan katalis zeolit HZSM-15 yang dilapisi dengan 20% berat silika murni MCM-41.

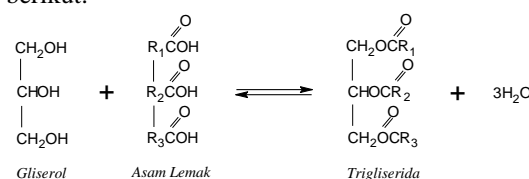
Penggunaan senyawa metanol ataupun alkohol lainnya, akan kurang ekonomis apabila proses tersebut dikembangkan menjadi proses skala industri. Penelitian ini mencari alternatif senyawa lain, dan salah satu alternatif yang menjanjikan adalah penggunaan senyawa air. Penambahan air dapat menetralsir atau menstabilkan molekul atau gugus aktif pada

trigliserida dengan jalan hidrolisis menghasilkan asam lemak dan gliserol. Sehingga perengkahan dapat dilakukan tanpa terjadinya reaksi polimerisasi dan polikondensasi yang sangat mungkin terjadi karena keberadaan gugus aktif tersebut. Selain itu, keberadaan air ini akan membantu dalam pembentukan sisi asam *Bronsted* pada zeolit [6].

2. Teori Dasar

Minyak Jarak

Seperti halnya lemak dan minyak lainnya, minyak jarak terdiri atas trigliserida yang merupakan ester dari gliserol dengan tiga molekul asam lemak menurut reaksi sebagai berikut:



Gambar 1. Reaksi Pembentukan Trigliserida

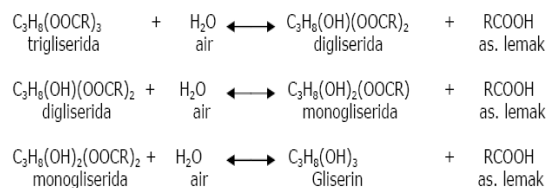
Minyak jarak mengandung 38% asam oleic diikuti dengan asam linoleic sebesar 34,2%.

Tabel 1. Komposisi Asam Lemak pada Minyak Jarak [7]

Asam lemak	Rumus Molekul	% Komposisi
Oleic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	38
Linoleic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	34.2
Palmitic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	15.8
Stearic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	9.8
Palmitoleic	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1.3
Linolenic	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0.3
Arachnidic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.3
Behenic	C ₂₀ H ₄₄ O ₂	0.2
Mirisdic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.1

Reaksi Hidrolisis

Reaksi hidrolisis pada minyak jarak merupakan reaksi antara molekul trigliserida dengan air dengan keberadaan katalis asam untuk menghasilkan asam lemak dan gliserol. Reaksi hidrolisis ini berlangsung dalam tiga tahapan reaksi.



Gambar 2. Reaksi Hidrolisis Trigliserida

Ketiga tahap reaksi diatas tidak berlangsung 100%, sehingga tetap saja

trigliserida, digliserida, monogliserida terdapat pada gliserin yang dihasilkan. Digliserida dan monogliserida membentuk emulsi pada *gliserin water* dan trigliserida sedikit terapung pada bagian atas air gliserin yang dihasilkan.

Katalis B₂O₃/Zeolit

Salah satu cara untuk meningkatkan keasaman zeolit adalah dengan mengganti atom silikon dengan atom lain yang bervalensi lebih rendah agar terbentuk sisi atom *Bronsted* yang menjadi inti aktif pada katalis zeolit. Salah satu atom yang dapat menggantikan atom silikon adalah atom boron [8]. Sumber boron ini dapat diperoleh dari boron oksida.

Boron oksida (B₂O₃) memiliki ukuran partikel yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan zeolit, sehingga partikel padatan B₂O₃ dapat terdispersi secara baik pada permukaan padatan zeolit. Keterpaduan tersebut dapat saling mendukung sehingga menjadi katalis yang efektif dan efisien dalam reaksi perengkahan katalitik. Katalis ini merupakan katalis asam yang kuat. Sifat keasaman katalis ini dihasilkan dari asam Bronsted. Aktivitas katalis ini akan berubah dengan variasi kandungan B₂O₃.

Tujuan penambahan boron oksida:

1. Membentuk spesi peroksida (O₂⁻) pada permukaan katalis. Spesi peroksida ini merupakan inti aktif yang baik untuk reaksi dehidrogenasi dan oksidasi. Spesi peroksida ini dapat meningkatkan laju reaksi dehidrasi etanol [9].
2. Meningkatkan konsentrasi BO₄ sites pada katalis. Peningkatan BO₄ sites akan meningkatkan sisi asam Bronsted pada katalis [10].

Reaksi Perengkahan Katalitik

Perengkahan merupakan proses konversi molekul-molekul organik kompleks menjadi molekul-molekul yang lebih sederhana dengan putusannya ikatan karbon-karbon dalam rantai molekul tersebut.

Perengkahan katalitik merupakan proses perengkahan yang mempergunakan katalis. Menurut Pines, perengkahan katalitik merupakan dekomposisi termal suatu hidrokarbon dengan kehadiran katalis.

Reaksi perengkahan katalis suatu hidrokarbon didahului oleh pembentukan senyawa intermediet yaitu ion karbonium. Struktur ion karbonium adalah struktur yang tidak stabil dan kekuatan asam yang lebih besar, sehingga yang terjadi adalah pemutusan rantai karbon menjadi rantai yang lebih pendek [11].

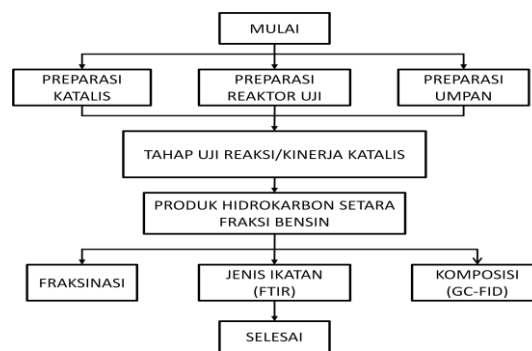
Senyawa rantai panjang → [ion karbonium] → senyawa rantai pendek + Alkena

Fungsi katalis asam adalah memindahkan atom hidrogen ke struktur hidrokarbon bersama dengan sepasang elektron yang terikat dengannya sehingga atom karbon bermuatan positif atau ion yang terbentuk disebut sebagai ion karbonium (karbokation) [12].

3. Metodologi

Secara keseluruhan penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahapan, yaitu:

1. Tahap Preparasi Katalis dan Karakterisasi Katalis dipersiapkan dengan metode impregnasi basah. Komposisi B₂O₃ dalam katalis dibuat bervariasi dengan persentase berat sebesar 5%, 10%, 15% dan 20%. Katalis yang telah dipreparasi kemudian dilakukan karakterisasi, yang meliputi karakterisasi XRF dan XRD.
2. Tahap uji reaksi/ kinerja katalis Tahap ini merupakan tahap utama dalam penelitian. Umpan berupa minyak jarak dan air akan direaksikan didalam *fixed bed reactor* dengan menggunakan katalis B₂O₃/zeolit pada kondisi operasi tertentu. Data-data konversi dan *yield* yang diperoleh digunakan untuk menentukan tingkat keberhasilan reaksi konversi.
3. Tahap analisa produk hasil reaksi Analisa produk hasil reaksi meliputi penggunaan GC-FID dan FTIR untuk produk cair. Analisa dengan GC-FID dilakukan untuk menentukan komposisi dari produk cair yang diperoleh dan analisa FTIR digunakan untuk melihat apakah terjadi perengkahan dengan cara membandingkan jumlah gugus tertentu.



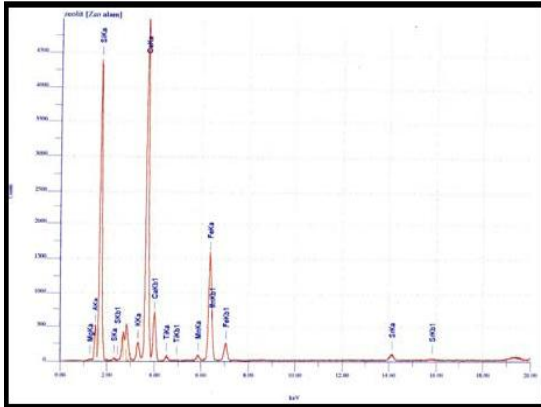
Gambar 3. Diagram Alir Penelitian

4. Hasil dan Pembahasan

Persiapan dan karakterisasi katalis

1. XRF (X-Ray Fluorescence)

Spektrum hasil analisa XRF Zeolit Alam Malang ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 4. Spektrum Analisa XRF Zeolit Alam Malang

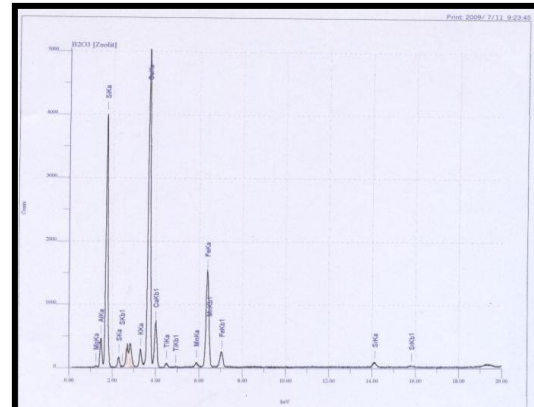
Pada Tabel 2 disajikan kandungan senyawa kimia dalam zeolit alam Malang baik dalam bentuk oksidanya maupun dalam bentuk murninya. Kandungan Alumina (Al_2O_3) dan Silika (SiO_2) yang merupakan komponen utama pembentuk rangka (*framework*) dari zeolit alam yaitu sebesar 10,2816% (wt) untuk alumina dan 53,2322% (wt) untuk silika.

Sehingga perbandingan rasio Si/Al yang dimiliki oleh zeolit alam ini adalah sebesar 5,17, menunjukkan kerapatan atom Al cukup tinggi didalam struktur kerangka kristal zeolit.

Tabel 2. Hasil Analisa XRF Zeolit Alam Malang

Chemical Formula	Wt (%)	Chemical Formula	Wt (%)
Mg	1,3434	MgO	1,5965
Al	7,9040	Al_2O_3	10,2816
Si	38,9490	SiO_2	53,2322
S	0,2282	S	0,1267
K	2,3985	K_2O	1,5275
Ca	39,9281	CaO	27,6908
Ti	0,5278	TiO_2	0,3802
Mn	0,3461	MnO	0,1886
Fe	8,0806	Fe_2O_3	4,8386
Sr	0,2944	SrO	0,1374

Spektrum hasil analisa XRF B_2O_3 /Zeolit ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Spektrum Analisa XRF B_2O_3 /Zeolit

Pada Tabel 3 disajikan kandungan senyawa kimia dalam zeolit alam Malang setelah dimodifikasi baik dalam bentuk oksidanya maupun dalam bentuk murninya.

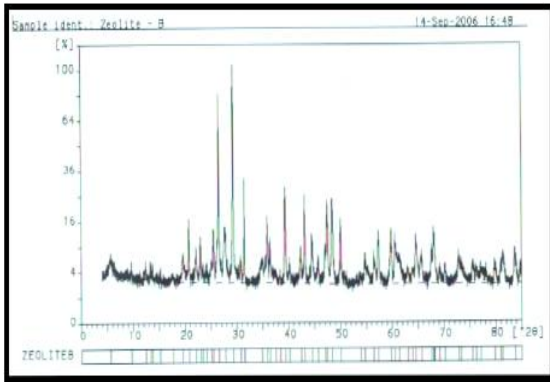
Tabel 3. Hasil Analisa XRF B_2O_3 /Zeolit

Chemical Formula	Wt (%)	Chemical Formula	Wt (%)
Mg	1,5238	MgO	1,8257
Al	7,8191	Al_2O_3	10,2664
Si	36,6375	SiO_2	50,7692
S	0,8778	S	0,4984
K	2,3969	K_2O	1,5582
Ca	41,2046	CaO	29,1762
Ti	0,5633	TiO_2	0,4154
Mn	0,3819	MnO	0,2613
Fe	8,2722	Fe_2O_3	5,0746
Sr	0,3228	SrO	0,1546

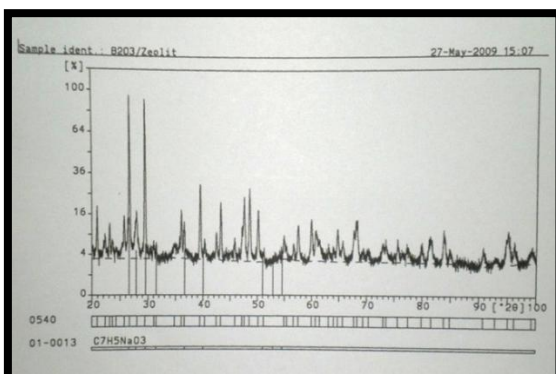
Berdasarkan Tabel 3, penambahan B_2O_3 kedalam zeolit tidak menyebabkan perubahan yang signifikan terhadap kandungan senyawa kimia dalam zeolit. Rasio Si/Al zeolit setelah dilakukan penambahan B_2O_3 adalah sebesar 4,95, tidak jauh berbeda dengan zeolit sebelum dilakukan penambahan B_2O_3 , yaitu sebesar 5,17.

2. XRD (X-Ray Diffraction)

Hasil spektra XRD untuk katalis Zeolit Alam Malang murni (*fresh*) dan katalis 5% B_2O_3 /Zeolit dapat dilihat pada Gambar 6 dan 7.



Gambar 6. Spektrum Difraksi Sinar X Zeolit Alam Malang Murni



Gambar 7. Spektrum difraksi Sinar X 5%B₂O₃/Zeolit

Berdasarkan Gambar 6 dan 7 dapat diketahui posisi puncak-puncak yang dimiliki zeolit sebelum dan sesudah dimodifikasi berada disekitar sudut difraksi 20-45 ($^{\circ}2\theta$). Hal ini memperlihatkan bahwa puncak-puncak dari zeolit yang telah mengalami modifikasi dengan penambahan B₂O₃ sebanyak 5% tidak mengalami perubahan yang besar, yang dapat diartikan bahwa zeolit tidak kehilangan kristalinitasnya dengan penambahan B₂O₃. Lebih jelasnya lagi dapat dilihat dari Tabel 4 dimana dapat dilihat kesamaan dari nilai d dengan zeolit *fresh* (asli)

Tabel 4. Data Perbandingan Nilai d dari Hasil Analisa XRD untuk Zeolit Malang dengan Zeolit Hasil Modifikasi

No	<i>d</i> -value untuk Zeolit <i>Fresh</i> (Asli)		<i>d</i> -value untuk Zeolit Modifikasi 5% B ₂ O ₃	
	$\alpha 1$ [$^{\circ}A$]	$\alpha 2$ [$^{\circ}A$]	$\alpha 1$ [$^{\circ}A$]	$\alpha 2$ [$^{\circ}A$]
1	2,2903	2,2958	2,2823	2,2879
2	2,0982	2,1034	2,0904	2,0956
3	1,9857	1,9906	1,9773	1,9822
4	1,9168	1,9215	1,9086	1,9133
5	1,8795	1,8841	1,8736	1,8783
6	1,8228	1,8273	1,8170	1,8215
7	1,6071	1,6111	1,6015	1,6054

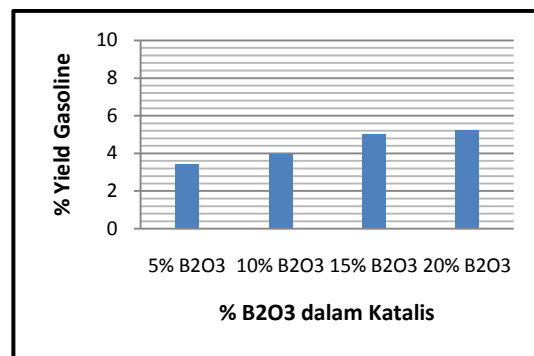
8	1,5444	1,5483	1,5416	1,5454
9	1,5272	1,531	1,5237	1,5275

Penambahan B₂O₃ tidak menyebabkan terbentuk fasa baru karena tidak adanya puncak-puncak baru, hal ini menunjukkan bahwa Boron oksida yang ditambahkan pada preparasi zeolit diperkirakan mengalami dispersi dan pencampuran yang merata diseluruh permukaan. Kristal Boron oksida akan membentuk spesi peroksida (O²⁻) yang terbentuk dari ikatan oksigen yang berasal dari Boron oksida dengan oksida dari ikatan tetrahedron silikat. Spesi ini akan terbentuk pada temperatur sekitar 600 $^{\circ}C$ sesuai dengan suhu kalsinasi yang dilakukan dan pada temperatur ini kristal B₂O₃ tersebar dan berinteraksi dengan permukaan zeolit secara eksternal maupun internal dalam bentuk partikel kristal berukuran mikron.

Hasil uji aktifitas katalis

1. Pengaruh penambahan B₂O₃ terhadap yield produk perengkahan.

Pengaruh penambahan B₂O₃ diamati ketika rasio umpan yang digunakan adalah 2:1 (rasio berat air/minyak) dan temperatur 400 $^{\circ}C$. Pengaruh penambahan B₂O₃ terhadap *yield* bensin yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Grafik Pengaruh Penambahan B₂O₃ terhadap *yield* Bensin, pada Temperatur 400 $^{\circ}C$ dan umpan rasio umpan 2:1 (w.air:w.minyak)

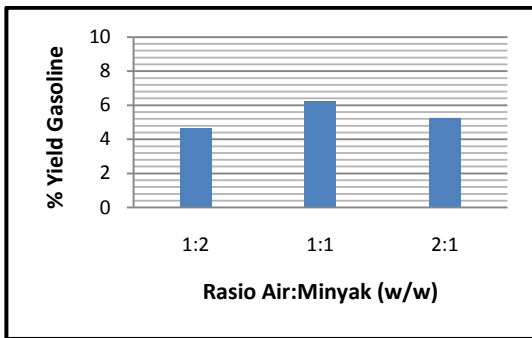
Dari Gambar 8 diatas dapat dilihat kecenderungan *yield* yang dihasilkan terhadap % B₂O₃. Yakni, semakin besar %B₂O₃, semakin besar persentase *yield* yang dihasilkan. Penambahan B₂O₃ ke dalam katalis dimaksudkan untuk membentuk spesi peroksida pada permukaan katalis. Dengan kata lain, penambahan ini akan menyebabkan penambahan keasaman katalis yang diakibatkan pertambahan Bronsted sites dari katalis tersebut. Dan reaksi perengkahan merupakan reaksi yang dikatalisasi dengan katalis asam dan berjalan

dengan lebih baik jika keasaman meningkat sampai kadar asam tertentu [4]. Dan dari hasil data yang diperoleh, katalis yang memberikan *yield* fraksi bensin paling tinggi adalah 20% B₂O₃/Zeolit.

2. Pengaruh rasio umpan terhadap yield produk perengkahan

Pengaruh rasio umpan diamati ketika katalis yang digunakan adalah 20% B₂O₃/Zeolit dan temperatur 400°C.

Pengaruh rasio terhadap *yield* bensin yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 9.



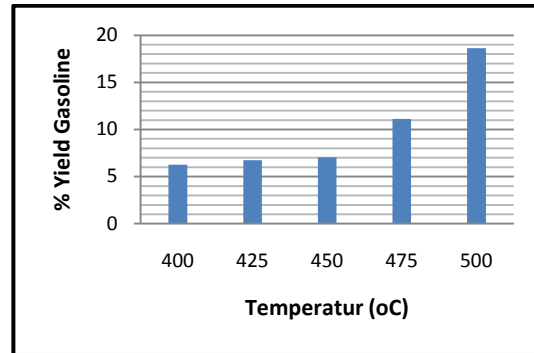
Gambar 9. Grafik Pengaruh Rasio Umpan terhadap *yield* Bensin, pada Temperatur 400°C dan Katalis 20%B₂O₃/Zeolit

Tujuan awal dari pencampuran air dengan umpan minyak jarak adalah untuk menghindari terjadinya reaksi polimerisasi dan polikondensasi senyawa trigliserida minyak jarak melalui pretreatment hidrolisis. Sehingga besar kecilnya *yield* gasoline yang dihasilkan akan dipengaruhi oleh seberapa besar konversi reaksi hidrolisis minyak jarak. Semakin besar konversi hidrolisis minyak jarak, semakin sedikit senyawa trigliserida yang tersisa, sehingga *yield* gasoline yang dihasilkan akan semakin besar.

Pada Gambar 9 dapat dilihat bahwa rasio umpan yang memberikan *%yield* terbesar adalah 1:1. Pada rasio 1:1 (w/w), sebagian besar trigliserida telah dikonversi menjadi senyawa asam lemak dan gliserol, sehingga reaksi perengkahan dapat lebih mudah terjadi. Hal ini sesuai dengan Ambrose [13], yang telah berhasil melakukan reaksi hidrolisis minyak sawit dengan katalis campuran LABS (Linear Alkyl Benzene Sulfonate) dan asam sulfat. Konversi maksimum sebesar 70% diperoleh dengan rasio umpan 1:1 (w/w). Dengan demikian, rasio umpan yang terbaik pada penelitian ini adalah 1:1 (w/w).

3. Pengaruh temperatur terhadap yield produk perengkahan

Pengaruh temperatur diselidiki ketika katalis yang digunakan 20% B₂O₃/Zeolit dan rasio umpan (1:1). Pengaruh temperatur terhadap *yield* bensin yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Grafik Pengaruh Temperatur terhadap *yield* Bensin, dengan Katalis 20% B₂O₃/Zeolit dan rasio umpan 1:1 (w/w)

Temperatur memiliki pengaruh cukup besar pada reaksi perengkahan. Pada temperatur 400°C *yield* bensin yang dihasilkan hanya ±6%, sedangkan pada temperatur 500°C *yield* bensin yang dihasilkan ±19%. Kenaikkan *yield* bensin dapat diartikan sebagai meningkatnya reaksi perengkahan yang terjadi.

Suatu reaksi perengkahan adalah reaksi endotermis dimana reaksi ini melibatkan proses pemutusan ikatan, dan untuk dapat memutuskan suatu ikatan diperlukan energi panas yang besar. Pada temperatur yang tinggi, difusi reaktan ke dalam katalis juga akan lebih baik karena temperatur tinggi akan meningkatkan laju kinetika molekul. Jika difusi lebih baik, maka reaktan yang dapat masuk ke pori zeolit lebih banyak sehingga reaktan yang terengkahkan juga lebih banyak dan produknya lebih variatif [4]. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa temperatur terbaik pada penelitian ini adalah 500°C.

Analisa produk hasil reaksi

1. FTIR

Perbandingan nilai transmitansi minyak jarak, produk perengkahan, dan bensin komersial, dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5 Perbandingan Transmitansi Minyak Jarak, Produk Perengkahan, dan Bensin Komersial

Gugus	Transmitansi		
	Minyak Jarak	Produk Reaksi	Bensin Komersial
Alkana	0	0	29,89
Keton	-	17,37	-
Ester	2,01	-	-
Alkil	9,5	29,43	71,51
CH ₂ -	29,11	-	-
Alkil	-	-	-
Alkana	33,16	55,16	86,19
Alkohol	-	-	-
Alkena	-	-	-

Perubahan data transmitansi menunjukkan bahwa minyak jarak, sebagai bahan baku utama, telah mengalami perubahan struktur. Pada data transmitansi telah terjadi pemutusan ikatan ester yang ditandai dengan berkurangnya gugus ester. Pengurangan jumlah ikatan C-O (ester) secara cukup drastis dari transmitansi 5,19 menjadi 48,19 menunjukkan bahwa reaksi ini menghasilkan senyawa hidrokarbon.

2. GC-FID

Hasil analisa GC-FID ini dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6 Hasil Analisa GC-FID

Komponen	%Berat
Heptana (C7)	3.34
Oktana (C8)	6.74
Nonana (C9)	6.36
Dekana (C10)	5.71
Undekana (C11)	5.91
Dodekana (C12)	8.29
Tridekana (C13)	9.32
Tetradekana (C14)	7.63
Pentadekana (C15)	7.81
Heksadekana (C16)	5.67
Heptadekana (C17)	6.97
Oktadekana (C18)	7.84
Nonadekana (C19)	3.59
Eikosana (C20)	4.54
Henekosana (C21)	3.75
Dokosana (C22)	1.69
Trikosana (C23)	2.90
Tetrakosana (C24)	1.96

Dari Tabel 6 diatas dapat terlihat bahwa produk yang dihasilkan mengandung hidrokarbon fraksi bensin. Fraksi bensin yang dimaksud adalah senyawa yang mengandung C₄-C₁₂. Maka %berat fraksi bensin dalam produk adalah 36,35%. Dengan berat umpan 3,24 gram dan berat produk cair 1,4882 gram, maka dapat dihitung besar *yield* bensin:

$$\text{Berat Produk Bensin} = \frac{\% \text{Berat fraksi bensin}}{\text{Berat Produk cair}} \times \text{Berat Umpan}$$

$$\text{Berat Produk Bensin} = \frac{36,35\%}{1,4882} \times 3,24 \text{ gram} = 0,541 \text{ gram}$$

$$\% \text{yield Bensin} = \left(\frac{\text{Berat Produk Bensin}}{\text{Berat Umpan}} \right) \times 100\%$$

$$\text{Maka } \% \text{yield bensin} = \frac{0,541}{3,24} \times 100\% = 16,7\%$$

$$\% \text{Selektifitas} = \frac{\text{Berat Produk Bensin}}{\text{Berat Total Produk Hidrokarbon}} \times 100\%$$

$$\% \text{Selektifitas Bensin} = \frac{0.51}{1,4882} \times 100 = 34,3\%$$

5. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan serta pembahasannya, maka dapat disimpulkan hal-hal sebagai berikut:

1. Produk hidrokarbon setara fraksi bensin dapat dihasilkan dengan metode perengkahan campuran minyak jarak dan air.
2. Penambahan Boron oksida sebesar 5% pada zeolit tidak menyebabkan terbentuknya fasa baru yang menandakan bahwa partikel B₂O₃ terdispersi secara merata di seluruh permukaan zeolit.
3. % yield bensin maksimum perengkahan campuran minyak jarak dan air diperoleh pada kondisi temperatur 500°C, katalis 20% B₂O₃/Zeolit, dengan rasio umpan 1:1 (berat minyak/air).
4. % yield bensin maksimum sebesar 19% dengan %selektifitas sebesar 40,6%.

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada beberapa pihak yang telah membantu dalam penyelesaian penelitian ini.

1. Bapak Ir. Setiadi, M.Eng selaku pembimbing skripsi
2. Andres Suranto sebagai partner kerja penelitian
3. DIKTI selaku penyanggah dana penelitian

Daftar Pustaka

- [1] Sugiyono, Agus. (2005). *Pemanfaatan Biofuel dalam Penyediaan Energi Nasional Jangka Panjang*. Seminar. Jakarta: PTPSE-BPPT
- [2] Suarna, Endang. (2005). *Prospek dan Tantangan Pemanfaatan Biofuel Sebagai Sumber Energi Alternatif Pengganti Minyak di Indonesia*. 13 April 2008. <http://>
- [3] Ma, Fangrui, & Milford A. Hanna. (1999). *Biodiesel Production: a review*. Journal of Bioresource Technology 70. Halaman: 1-15.
- [4] Mailisa, R. F. (2006). *Konversi Katalitik Dalam Sintesa Senyawa Hidrokarbon Setaraf Fraksi Gasolin dengan Katalis B₂O₃/Zeolit*. Skripsi. Depok: Departemen Teknik Gas dan

- Petrokimia Fakultas Teknik
Universitas Indonesia
- [5] Sang Ooi, Yean, et.al. (2005). *Catalytic Conversion of Fatty Acid Mixture to Liquid Fuel and Chemical over ComPOSITE Microporous/Mesoporous Catalysts*, Journal of Energy & Fuel, 9. Halaman: 736-743
- [6] Corma A., Marie O., & Ortega F.J. (2004). *Interaction of water with the surface of a Zeolite catalyst during catalytic cracking: a spectroscopy and kinetic study*. Journal of Catalysis 222. Halaman: 338-347
- [7] Iskandar, Utomo Pratama. (2007). *Konversi Katalitik Minyak Jarak dan Senyawa ABE Menjadi Bahan Bakar Setaraf Fraksi Bensin (C₅-C₁₀) Menggunakan Katalis Hibrida YSZ/H-ZSM-5*. Skripsi. Depok: Teknik Kimia Universitas Indonesia
- [8] Bhatia S. (2000). *Zeolit Catalyst: Principles and Application*. Florida: CRC Press, Inc
- [9] Sudriman. (2000). *Pengaruh Rasio B/(B+A) terhadap Aktivitas Katalis Alumina-Alumina Borat pada Reaksi Dehidrasi Etanol*. Skripsi. Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia
- [10] Sato, S, Masakatsu K dan Toshiaki S. (1995). *Surface Structure and Acidity of Alumina Boria Catalyst* Journal of Molecular Catalyst. Halaman 171-177
- [11] Arifianto, Bayu. (2006). *Proses Perengkahan Minyak Sawit Menjadi Hidrokarbon Setaraf Fraksi Gasolin Menggunakan Katalis B₂O₃/Alumina*. Skripsi. Depok: Teknik Kimia Universitas Indonesia
- [12] Clark J, *Cracking Alkanes*. (2008).18 Mei 2008. <http://www.chemguide.co.uk>
- [13] Anozie, Ambrose N., & Dzobo, Joselin M. (2006). *Kinetics of Hydrolysis of Palm Oil and Palm Kernel Oil*. Journal of Ind. Eng. Chem. Res. 45. Halaman: 1604-1612

STUDI AWAL PEMANFAATAN ZEOLIT ALAM UNTUK PENJERNIHAN ASAP KEBAKARAN

Yuliusman

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Widodo Wahyu Purwanto

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Yulianto S.Nugraha

Departemen Teknik Mesin, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Yuda Prihatama

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Abstrak

Pertumbuhan gedung bertingkat untuk peruntukkan perkantoran, apartemen dan rumah susun di kota besar di Indonesia semakin meningkat. Potensi terjadi kebakaran dan kematian akibat keracunan asap kebakaran juga semakin meningkat. Perlu dilakukan kajian untuk menjegah kematian akibat keracunan asap kebakaran. Penelitian ini menguji zeolit alam sebagai penjernih asap kebakaran. Tahapan penelitian yang dilakukan adalah preparasi zeolit alam, karakterisasi zeolit alam, dan uji adsorpsi penjernihan asap kebakaran. Proses preparasi zeolit alam; zeolit direndam dalam larutan HF 2%, diaduk dengan magnetic stirrer selama 10 menit, kemudian dibilas. Selanjutnya zeolit direndam dalam larutan HCl 6M, diaduk dengan magnetic stirrer selama 30 menit, kemudian dibilas. Kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C, selanjutnya dihaluskan untuk mendapatkan range ukuran 46-63 µm, 63-101 µm, 160 -180 µm, 180-250 µm. Karakterisasi yang dilakukan adalah mengukur luas permukaan, distribusi ukuran pori, perbandingan Si/AL, struktur kristal, kandungan air teradsorpsi secara fisika dan kandungan senyawa yang terikat secara kimia. Karakterisasi untuk mengetahui kandungan air yang terikat secara fisika pada zeolit dilakukan dengan memanaskan zeolit pada suhu 105 °C, diperoleh kandungan air sebanyak 5,3% berat. Untuk mengetahui senyawa yang terikat secara kimia pada zeolit alam diperoleh dari proses kalsinasi dengan mengukur penurunan berat zeolit setelah proses kalsinasi, yaitu sebesar 7,5% berat. Uji penjernihan tahap awal yang dilakukan adalah membakar kayu blok pada ruang uji, kemudian ditaburkan zeolit alam tanpa preparasi. Pengamatan dilakukan dengan mengambil gambar pada waktu 2 menit, 5 menit, 10 menit dan 15 menit. Hasilnya menunjukkan bahwa zeolit alam mampu menjernihkan asap dalam rentang waktu kurang dari 5 menit.

Kata kunci: *Asap, zeolit alam, preparasi, karakterisasi, kalsinasi, penjernihan*

1. Pendahuluan

Pada kasus kebakaran, tingkat kematian karena keracunan gas buang pembakaran jauh lebih besar dibandingkan dengan kematian karena cedera luka bakar. Di dunia, 85% kematian pada kasus kebakaran disebabkan oleh asap yang berat dan gas beracun. (Wei W dkk, 2007). Polimer yang hanya mengandung karbon,

hydrogen dan O₂ akan memberikan karbon dioksida (CO₂) dan air ketika dibakar secara sempurna, tetapi jika pembakaran kurang sempurna juga akan memberikan suatu campuran produk pirolisis seperti karbon monoksida (CO), hidrokarbon, produk *oxidative pyrolysis* seperti *argano-aldehyde* dan partikulat. Keberadaan *fluorine, chlorine, and bromine* akan menghasilkan *hydrogen halide dan halogenated*

organics, dan sulfur akan menjadi sulfur dioksida maupun senyawa *organo-sulphur*. Dari sejumlah gas pada gas buang, gas CO adalah gas yang paling mematikan, karena berada pada konsentrasi yang tinggi.

Saat ini kota-kota besar di Indonesia banyak terdapat perkantoran bertingkat dengan kapasitas besar, dan mulai tumbuh hunian bertingkat berkapasitas besar seperti apartemen dan ruman susun. Diantara bahan yang banyak digunakan dan mudah terbakar adalah kayu lapis, kayu blok dan bahan yang terbuat dari plyurethane. Jika terjadi kebakaran, potensi kematian akibat keracunan gas pada kasus kebakaran atau tidak bisa dievakuasi karena terhalang asap akan semakin meningkat. Oleh karena itu perlu dilakukan suatu penelitian agar tingkat racun asap kebakaran dapat direduksi dan penyebaran asap asap tidak cepat, sehingga proses evakuasi dapat berjalan lancar.

Komponen dalam gas buang pembakaran yang sangat bergantung pada material yang dibakar. Wei W dkk, (2007), telah mengkaji tentang gas produksi pembakaran jika bahan *lining* yang dibakar. Pemilihan *lining material* karena material ini termasuk material yang banyak digunakan pada gedung-gedung perkantoran, dan material ini mempunyai sifat yang mudah terbakar. Diperoleh bahwa dengan semakin kecilnya ventilasi semakin banyak gas CO yang dihasilkan.

Sementara itu, Annemarie dkk, (2008), telah menginvestigasi tentang asap pembakaran, pada kasus kebakaran semak di Australia, ditemukan bahwa gas buang yang dihasilkan dari pembakaran bukan hanya mengandung gas beracun CO, akan tetapi juga mengandung senyawa organik dan an-organik, seperti senyawa aldehid, akrolin pada level 60 dan 80% of the Term Exposure Limit dalam ruang asap, untuk masing-masing senyawa tersebut. Senyawa aldehid dan akrolin dilaporkan sebagai senyawa gas pembakaran yang menyebabkan gangguan kesehatan bagi pekerja pemadam kebakaran di Amerika.

Dari uraian di atas terlihat bahwa perlu dilakukan antisipasi untuk mengurangi gangguan dan kematian yang disebabkan oleh keracunan gas hasil pembakaran, terutama pada kasus kebakaran, karena adanya material senyawa organik yang sulit terbakar, tidak adanya ventilasi yang memadai, maka gas buang yang mengandung senyawa organik dan gas CO akan berada pada konsentrasi yang tinggi.

Pada kasus kebakaran produk asap akan meningkat dan akan segera memenuhi ruang yang ada, asap yang terbentuk berwarna abu-abu, pada kondisi tertentu asap pembakaran ini bisa menyebabkan ruang menjadi gelap menghalangi

daya pandang, sehingga orang yang tersekap pada ruang tersebut tidak bisa meloloskan diri karena terhalangnya padangan akibat kabut asap yang memenuhi ruang tersebut. Jika hal ini terjadi dalam rentang waktu yang relatif lama, maka korban akan terpapar oleh asap produksi pembakaran yang banyak mengandung senyawa beracun. Meskipun pada awalnya korban yang tersekap tersebut tidak meninggal, akan tetapi jika dibiarkan terpapar lebih lama bisa menyebabkan kematian.

Oleh karena itu perlu dilakukan pertolongan segera dengan mengevakuasi para korban yang tersekap dalam ruang yang penuh asap kebakaran, memindahkan mereka pada ruang yang lebih aman. Proses evakuasi tidak akan bisa dilakukan, jika kondisi pada lokasi kebakaran masih dipenuhi oleh kabut asap. Agar evakuasi berjalan lancar dan cepat menemukan korban yang tersekap, maka asap yang memenuhi ruang lokasi perlu dijernihkan terlebih dahulu. Proses penjernihan ini juga akan mengurangi tingkat racun dari gas produksi pembakaran akan mengurangi efek mematikan terhadap korban.

Belum banyak peneliti yang melakukan penelitian untuk menjernihkan asap dan menurunkan tingkat racun gas produksi pada kasus kebakaran. Beberapa peneliti sebelumnya proses penjernihan asap dilakukan dalam skala laboratorium proses penyerapan asap dari gasifikasi senyawa glycol yang banyak digunakan dalam operasi militer menggunakan oksida logam dengan ukuran nano sebagai adsorben. Hasilnya menunjukkan bahwa, bahwa untuk mencapai kejernihan 10% dan 20% dicapai dalam rentang waktu 2.5 menit dan 4 menit, sementara itu jika tanpa menggunakan adsorben untuk tingkat kerjenihan yang sama, dicapai dalam rentang waktu 26 dan 39 menit (Yadav,dkk 2007).

Penggunaan zeolit sebagai adsorben sudah banyak dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Sementara Xu, Y. Dkk (2003), melakukan penelitian berkaitan dengan adsorpsi asap rokok yang menunjukkan bahwa zeolit mempunyai kemampuan mengadsorpsi asap rokok lebih baik dibandingkan material lain. Kamarudin (2006), menggunakan zeolit untuk menadsorpsi gas mentana dan karbondioksida, dengan capaian kapasitas adsorpsi 19.8% dan 7.48% untuk masing-masing gas.

Zeolit alam dengan struktur berpori mempunyai potensi digunakan sebagai penjernihan asap pada kasus kebakaran. Akan tetapi sebelum digunakan zeolit alam harus dibersihkan terlebih dahulu, karena masih terdapat pengotor berupa mineral dan senyawa organik yang dapat menutupi pori-pori zeolit

sehingga mengurangi luas permukaan aktifnya yang menyebabkan mengurangi kinerja zeolit alam dalam proses adsorpsi. Oleh sebab itu perlu dilakukan perlakuan awal sebagai proses aktivasi.

2. Teori Dasar

Pembentukan gas CO, gas yang paling beracun secara signifikan, disebabkan oleh kondisi dari smouldering sampai developed flaming. Yield CO atau CO₂/CO ratio bisa mengindikasikan kondisi pembakaran. Produksi CO dari pembakaran tidak sempurna yang sering terjadi pada kasus kebakaran, bisa meningkat dengan:

- Panas yang tidak memadai dalam fase gas (seperti selama smouldering)
- Pendinginan tiba-tiba dari reaksi nyala (seperti ketika halogen ada dalam nyala, atau ventilasi berlebihan mendinginkan nyala).
- Keberadaan molekul yang stabil, seperti aromatik, yang tahan lebih lama dalam zona nyala, memberikan yield CO yang tinggi dalam kondisi well-ventilated, tetapi lebih rendah dibandingkan yield pada kondisi under ventilated.
- O₂ yang kurang, (seperti pembakaran underventilated, flux panas radiant yang besar membakar bahan bakar).

ISO 9706 telah mengidentifikasi jumlah tingkatan pembakaran yang berbeda akan memberikan perbandingan volume produk CO dan CO₂ berbeda.

Selain gas CO, masih ada beberapa senyawa gas buang pembakaran yang bersifat racun, dapat dilihat pada Tabel 2 berikut ini.

Tabel 1: Komponen beracun utama dalam gas pembakaran. (Wei W dkk, 2007).

Yield independent of fire ventilation	Yield increases with ventilation	Yield decrease with ventilation
HF (2900 ; 500ppm)	CO ₂ (tidak beracun secara khusus, tetapi mengusing O ₂ dan meningkatkan laju pernafasan)	CO (5700 ppm)
HCl (3800 ; 1000 ppm)	NO ₂ (250 ; 170 ppm)	HCN (165 ppm)
HBr (3800 ; 1000 ppm)	SO ₂ (1400 ; 150 ppm)	Aliphatic and aromatic hydrocarbon, PAH

Beberapa peneliti telah melakukan penelitian yang berkaitan dengan penjernihan asap. Yadav, dkk (2007) menemukan bahwa oksida logam bisa digunakan untuk menjernihkan kabut asap buatan yang dibuat dari senyawa glikol, senyawa glikol adalah senyawa yang banyak digunakan dalam operasi militer untuk menghasilkan asap, sehingga tidak terlihat dengan jelas oleh musuh. Kajian dilakukan dalam skala laboratorium, menguji efektivitas struktur nano dalam menjernihkan asap pada ruang tertutup dan membandingkan dengan material yang berukuran konvensional. Sampel asap dibuat dari senyawa Glikol yang disemprot menggunakan alat pembuat asap. Material yang diuji adalah NA TiO₂, NA MgO, NA MgO plus, NaHCO₃, Ca(OH)₂. NA MgO menunjukkan hasil yang paling bagus. Yadav menemukan, bahwa semakin banyak partikel yang terbang ke udara, semakin banyak tumbukan asap dengan partikel akan mempercepat pembentukan koagulan MgO plus dengan asap, makin efektif proses penjernihan asap. Tanpa material adsorben, kejernihan 10% dan 20% dicapai dengan waktu 26 dan 39 menit, tetapi kalau menggunakan material dicapai hanya dalam waktu 2.5 dan 4 menit saja. Terlihat bahwa NA MgO plus mempunyai kemampuan relatif lebih baik dibandingkan dengan senyawa logam yang lain dalam menyerap asap yang dibuat dari senyawa glikol.

Sementara itu, Xu, dkk (2003), melakukan penelitian tentang kemampuan material berpori dalam menyerap dan mengkonversikan gas beracun yang keluar dari asap rokok. Material yang digunakan adalah material yang secara umum punya kemampuan untuk menyerap senyawa-senyawa beracun yang terdapat pada asap rokok, khususnya senyawa nitrosamines. Hasilnya menunjukkan bahwa, Penyerapan volatile nitrosamines pada aliran asap rokok dengan zeolit dan material berpori lainnya. Zeolit NaY dan ZSM-5 menunjukkan kapasitas yang paling bagus, penyerapannya masing-masing 84 dan 82%. Zeolit, disamping menyerap senyawa carcinogenic nitrosamines (NDMA and NPYR) tetapi juga secara katalitik mendegradasi carcinogenic berbahaya menjadi senyawa dengan tingkat carcinogenic lebih rendah pada suhu tertentu, meskipun ada gas N₂. Terlihat dari penemuan peneliti sebelumnya bahwa zeolit merupakan salah satu material yang berpotensi digunakan sebagai adsorben yang dapat diaplikasikan dalam penjernihan asap pada kasus kebakaran. Salah satu yang potensial adalah zeolit alam lampung

Zeolit alam Lampung memiliki komposisi 78% klinoptilolit, analsim 14% dan modernit 8%. Klinoptilolit memiliki persamaan

kimia $(\text{NaK})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Rumus molekul zeolit alam Lampung adalah $\text{Na}_{2,94}\text{K}_{1,35}\text{Ca}_{0,63}\text{Mg}_{0,21}\text{Al}_{6,25}\text{Si}_{29,74}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Komposisi kimia zeolit alam Lampung dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi kimia zeolit alam Lampung

Senyawa	Prosentase
SiO ₂	72,6
Al ₂ O ₃	12,4
Fe ₂ O ₃	1,19
Na ₂ O	0,45
TiO ₂	0,16
MgO	1,15
K ₂ O	2,17
CaO	3,56
Lain-lain	6,32

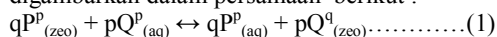
Pada umumnya zeolit yang didapatkan dari alam masih mengandung banyak zat pengotor dan masih berbentuk batuan yang dapat mengurangi kegunaan dari zeolit itu. Untuk meningkatkan nilai tambah zeolit dan pemanfaatannya untuk proses adsorpsi dibutuhkan suatu perlakuan awal dan pengaktifan zeolit alam tersebut. Zeolit alam harus dibuat menjadi butiran-butiran agar luas permukaan serapannya lebih besar kemudian dibersihkan dari senyawa pengotornya. Ada beberapa langkah utama untuk pengaktifan zeolit alam antara lain: pemanasan awal (pre-kalsinasi), pencucian kimia, pertukaran ion, kalsinasi dan dealuminasi.

a. Pencucian kimia

Pada proses pencucian ini biasanya digunakan larutan asam (H₂SO₄) atau basa (NaOH) yang dicampur dengan zeolit. Tujuannya adalah untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor, dan mengatur kembali letak atom yang dapat dipertukarkan. Pereaksi kimia ditambahkan pada zeolit yang telah disusun dalam suatu tangki dan diaduk selama jangka waktu tertentu. Zeolit kemudian dicuci dengan air sampai netral kemudian dikeringkan.

b. Pertukaran ion

Pertukaran ion adalah proses mempertukarkan kation-kation yang ada dalam system pori Kristal zeolit alam dengan kation-kation yang berasal dari larutan. Dalam keadaan setimbang kondisi kation-kation yang berada dalam sistem pori maupun larutan dapat digambarkan dalam persamaan berikut :



dimana P dan Q adalah kation-kation dengan muatan p dan q yang dipertukarkan. Setiap jenis zeolit memiliki karakteristik pertukaran ion yang berbeda. Perbedaan ini terjadi berdasarkan besar rongga zeolit, pengaruh difusi, mobilitas dan jari-jari kation yang dipertukarkan. Karakteristik pertukaran kation ini berupa urutan selektifitas zeolit terhadap kation. Selektifitas beberapa jenis zeolit alam dapat dilihat dalam Tabel 3.

Tabel 3. Urutan selektifitas pertukaran ion beberapa jenis zeolit

Jenis zeolit	Urutan selektifitas	peneliti
Analcime	K < Li < Na < Ag	Barrer (1950)
Chabazite	Li < Na < K < Cs	Sherry (1969)
Clinoptilolite	Mg < Ca < Na < NH ₄ < K	Ames (1961)
Heulandites	Ca < Ba < Sr < Li < Na < Rb < K	Filizopa (1974)
mordenit	Li < Na < Rb < K < Cs	Ames (1961)

Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa kation-kation yang berada pada bagian kanan urutan tersebut adalah kation-kation yang lebih disukai oleh zeolit, jika kita ingin mempertukarkan suatu kation dalam zeolit, maka kation penukarnya harus berada di sebelah kanan kation tadi.

c. Kalsinasi

Proses ini merupakan proses perlakuan panas terhadap zeolit pada suhu yang relative tinggi dalam tungku udara. Hal ini bertujuan untuk menguapkan molekul-molekul air yang terikat secara kimia dalam pori-pori zeolit sehingga memperbesar luas permukaannya. Selain air kalsinasi juga menguraikan pengotor-pengotor lainnya berupa senyawa organik atau gas-gas yang berasal dari sisa asam. Proses kalsinasi diyakini dapat terjadi penyusunan kembali senyawa aluminosilikat yang tidak stabil menjadi bentuk yang lebih stabil dan menghasilkan susunan kristal yang lebih baik.

d. Dealuminasi

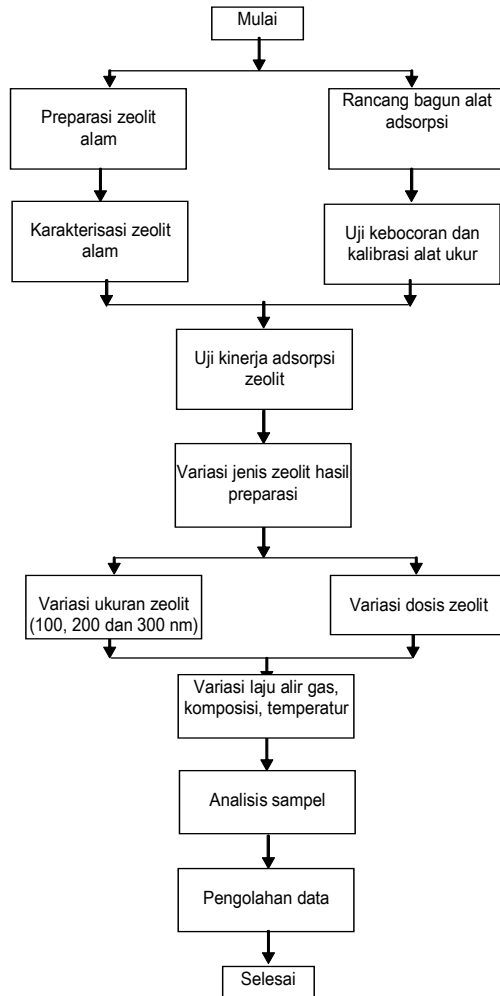
Dealuminasi dilakukan untuk mengurangi kadar Al dalam struktur zeolit, karena Al yang tinggi akan mengurangi kestabilannya pada suhu tinggi. Proses dealuminasi juga memperbaiki derajat keasaman

zeolit sehingga akan meningkatkan efektifitas inti-inti asam Lewis yang ada dalam struktur rangka zeolit.

3. Metodologi

3.1 Diagram alir penelitian

Secara keseluruhan dapat dilihat pada Gambar 1 berikut ini :



Gambar 1. Diagram alir penelitian

3.2. Preparasi dan karakterisasi zeolit alam

Zeolit alam yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam Lampung. Sebelum digunakan, zeolit alam Lampung harus diberikan perlakuan awal meliputi : pengayakan, pencucian, pemanasan dan pertukaran ion, penggerusan ukuran nano. Proses preparasi zeolit alam; zeolit direndam dalam larutan HF 2%, diaduk dengan magnetic stirrer selama 10 menit, kemudian dibilas. Selanjutnya zeolit

direndam dalam larutan HCl 6M, diaduk dengan magnetic stirrer selama 30 menit, kemudian dibilas. Kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C, selanjutnya dihaluskan untuk mendapatkan range ukuran 46-63 µm, 63-101 µm, 160 -180 µm, 180-250 µm.

3.3. Karakterisasi

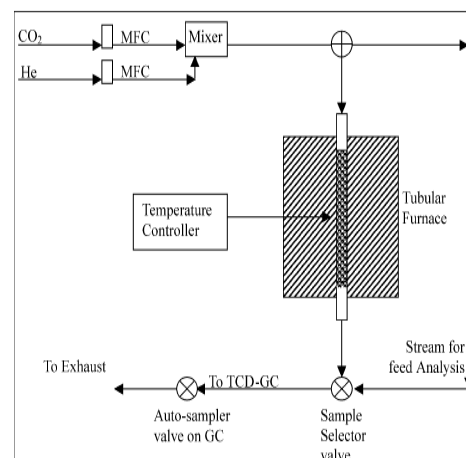
Karakterisasi yang dilakukan adalah mengukur luas permukaan, distribusi ukuran pori, perbandingan Si/AL, struktur kristal, kandungan air teradsorpsi secara fisika dan kandungan senyawa yang terikat secara kimia.

3.4. Uji awal daya penjernihan Zeolit alam terhadap Asap kebakaran

Uji penjernihan tahap awal yang dilakukan adalah membakar kayu blok pada ruang uji, kemudian ditaburkan zeolit alam tanpa preparasi. Pengamatan dilakukan dengan mengambil gambar pada waktu 2 menit, 5 menit, 10 menit dan 15 menit.

3.5. Rancang Bangun Unit Adsorpsi Gas CO dan CO₂

Skema rangkaian peralatan yang akan digunakan dalam penelitian dapat dilihat pada Gambar 2. Peralatan utama berupa reaktor dilengkapi dengan pengontrol temperatur berfungsi untuk mengontrol temperatur adsorpsi. Gas CO dan CO₂ dicampur dengan gas N₂ sebagai gas pembawa masuk dari bagian atas reaktor, aliran gas diatur dengan pengatur aliran secara manual. Konsentrasi sampel masuk dan keluar langsung dihubungkan dengan TCD-GC secara otomatis.



Gambar 2. Skema rangkaian peralatan Adsorpsi

3.6. Uji Kinerja Adsorpsi Zeolit

Uji kinerja adsorpsi zeolit dilakukan menggunakan rangkaian alat pada Gambar 5. Proses adsorpsi dilakukan secara kontinu selama waktu tertentu dimana konsentrasi gas keluar tidak berubah dari gas masuk.

Gas umpan berupa gas model menggunakan gas CO dan CO₂ dengan gas nitrogen sebagai gas pembawa. Tahap awal uji adsorpsi dilakukan untuk masing-masing gas CO dan CO₂ bersama nitrogen sebagai gas pembawa. Kemudian uji adsorpsi dilanjutkan dengan campuran gas CO dan CO₂ serta gas pembawa nitrogen. Konsentrasi masuk gas CO adalah 10%, 20%, 30%, 40% dan 50%, begitu juga dengan gas CO₂.

Uji adsorpsi dilakukan dengan memvariasikan jenis zeolit, ukuran zeolit, dosis, laju alir gas, temperatur. Karena proses adsorpsi berlangsung secara kontinu, hasil adsorpsi sampel tercatat secara on line pada GC, sehingga variasi waktu tidak dilakukan.

4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Karakterisasi Zeolit Alam

Karakterisasi yang dilakukan pada zeolit alam adalah mengukur luas permukaan, distribusi ukuran pori, perbandingan Si/AL dan struktur kristal, kandungan air teradsorpsi secara fisika dan kandungan senyawa yang terikat secara kimia. Karakterisasi untuk mengetahui kandungan air yang terikat secara fisika pada zeolit dilakukan dengan memanaskan zeolit pada suhu 105 °C, diperoleh kandungan air pada zeolit alam sebanyak 5,3% berat. Sementara untuk mengetahui senyawa yang terikat secara kimia pada zeolit diperoleh dari proses kalsinasi dengan mengukur penurunan berat zeolit setelah proses kalsinasi, yaitu sebesar 7,5% berat. Karakterisasi dengan BET, AAS dan XRF masih dalam proses analisa. Berikut adalah gambar visual zeolit alam pada tahap preparasi.



Gambar 3. Zeolit alam sebelum diberi perlakuan



Gambar 4. Zeolit alam setelah direndam dalam larutan HCl 6M



Gambar 5. Zeolit alam setelah dikalsinasi 500°C, 5 jam

4.2. Uji awal kemampuan penjernihan asap oleh zeolit alam

Uji penjernihan tahap awal yang dilakukan adalah membakar kayu blok pada ruang uji, kemudian ditaburkan zeolit alam tanpa preparasi. Pengamatan dilakukan

dengan mengambil gambar pada waktu 2 menit, 5 menit, 10 menit dan 15 menit. Hasilnya menunjukkan bahwa zeolit alam mampu menjernihkan asap dalam rentang waktu kurang dari 5 menit. Berikut adalah gambar visual penjernihan asap yang berasal dari kayu blok yang dibakar menggunakan zeolit alam dan tanpa zeolit alam.



Gambar 6. Ruang uji pada kondisi awal tanpa zeolit



Gambar 7. Ruang uji pada kondisi setelah 15 menit tanpa zeolit



Gambar 8. Ruang uji pada kondisi awal pakai zeolit



Gambar 9. Ruang uji pada kondisi setelah 2 menit pakai zeolit



Gambar 10. Ruang uji pada kondisi setelah 5 menit pakai zeolit

Sementara uji adsorpsi zeolit alam terhadap gas beracun seperti gas CO dan CO₂ masih dalam proses uji. Pada tahapan ini akan dilihat pengaruh perlakuan preparasi pada zeolit alam terhadap daya adsorpsi zeolit alam terhadap gas CO dan CO₂.

5. Kesimpulan

Dari hasil percobaan yang sudah diperoleh belum banyak kesimpulan yang bisa diambil. Hasil uji awal daya penjernihan zeolit alam terhadap asap kebakaran menunjukkan bahwa zeolit alam punya kemampuan untuk menjernihkan asap yang dihasilkan dalam hal ini dari bahan kayu blok yang dibakar.

Daftar Pustaka

- [1] Andrew Kantor, 2004. "Non-Tech High Tech Litters the Landscape". USA Today.
- [2] Annemarie, J.B, Fabienne Reisen, Agus Cook, Brian Devine, Philip Weinstein, 2008. "Respiratory Irritants in Australian Bushfire Smoke: Air Toxics Sampling in a Smoke Chamber and During Prescribed Burns, Springer Science.
- [3] Deroche, Irena, Lucia Gaberova, Guillaume Maurin, Philip Llewellyn, Maria Castro, Paul Wright, 2008. "Adsorption of carbon dioxide in SAPO STA-7 and AlPO-18: Grand Canonical Monte Carlo simulations and microcalorimetry Measurements," Springer.
- [4] Gann, G. Richard, 2004. "Sublethal of Fire Smoke", Fire Technology, Kluwer Academica.
- [5] Hull T. Richard and Keith T. Paul, 2007. "Bench-scale assessment of combustion toxicity – A critical analysis of current protocols", Elsevier.
- [6] International Zeolite Association, *Database of Zeolite Structures*, <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [7] Kamarudin and Khairul Sozana Nor, 2006. "Structural and gas adsorption characteristics of zeolite adsorbents," PhD thesis, Universiti Teknologi Malaysia.
- [8] Wei Wang, Zhang He Ping dan Wan Yu Tian, 2007. "Experimental study on CO₂/CO of Typical lining Materials in full-scale fire test", Chinese Science Bulletin, Springer-Verlag.
- [9] Xu Yang, Jian Hua Zhu, Li Li Ma, An Ji, Yi Lun Wei, Xi Yong Shang, 2003. "Removing Nitrosamines from Mainstream Smoke of Cigarettes by Zeolites, Elsevier.
- [10] Yadav R, R.G. Maghirang, L.E., Erickson, B. Kakumanu, S.G., Castro, 2007. "Laboratory Evaluation of the Effectiveness of Nanostructured and Conventional particles in Clearing smoke in enclosed space, Elsevier.

STUDI AWAL PEMANFAATAN ZEOLIT ALAM UNTUK PENJERNIHAN ASAP KEBAKARAN

Yuliusman

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Widodo Wahyu Purwanto

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Yulianto S.Nugraha

Departemen Teknik Mesin, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Yuda Prihatama

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

Abstrak

Pertumbuhan gedung bertingkat untuk peruntukkan perkantoran, apartemen dan rumah susun di kota besar di Indonesia semakin meningkat. Potensi terjadi kebakaran dan kematian akibat keracunan asap kebakaran juga semakin meningkat. Perlu dilakukan kajian untuk menjegah kematian akibat keracunan asap kebakaran. Penelitian ini menguji zeolit alam sebagai penjernih asap kebakaran. Tahapan penelitian yang dilakukan adalah preparasi zeolit alam, karakterisasi zeolit alam, dan uji adsorpsi penjernihan asap kebakaran. Proses preparasi zeolit alam; zeolit direndam dalam larutan HF 2%, diaduk dengan magnetic stirrer selama 10 menit, kemudian dibilas. Selanjutnya zeolit direndam dalam larutan HCl 6M, diaduk dengan magnetic stirrer selama 30 menit, kemudian dibilas. Kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C, selanjutnya dihaluskan untuk mendapatkan range ukuran 46-63 µm, 63-101 µm, 160 -180 µm, 180-250 µm. Karakterisasi yang dilakukan adalah mengukur luas permukaan, distribusi ukuran pori, perbandingan Si/AL, struktur kristal, kandungan air teradsorpsi secara fisika dan kandungan senyawa yang terikat secara kimia. Karakterisasi untuk mengetahui kandungan air yang terikat secara fisika pada zeolit dilakukan dengan memanaskan zeolit pada suhu 105 °C, diperoleh kandungan air sebanyak 5,3% berat. Untuk mengetahui senyawa yang terikat secara kimia pada zeolit alam diperoleh dari proses kalsinasi dengan mengukur penurunan berat zeolit setelah proses kalsinasi, yaitu sebesar 7,5% berat. Uji penjernihan tahap awal yang dilakukan adalah membakar kayu blok pada ruang uji, kemudian ditaburkan zeolit alam tanpa preparasi. Pengamatan dilakukan dengan mengambil gambar pada waktu 2 menit, 5 menit, 10 menit dan 15 menit. Hasilnya menunjukkan bahwa zeolit alam mampu menjernihkan asap dalam rentang waktu kurang dari 5 menit.

Kata kunci: Asap, zeolit alam, preparasi, karakterisasi, kalsinasi, penjernihan

1. Pendahuluan

Pada kasus kebakaran, tingkat kematian karena keracunan gas buang pembakaran jauh lebih besar dibandingkan dengan kematian karena cedera luka bakar. Di dunia, 85% kematian pada kasus kebakaran disebabkan oleh asap yang berat dan gas beracun. (Wei W dkk, 2007). Polimer yang hanya mengandung karbon,

hydrogen dan O₂ akan memberikan karbon dioksida (CO₂) dan air ketika dibakar secara sempurna, tetapi jika pembakaran kurang sempurna juga akan memberikan suatu campuran produk pirolisis seperti karbon monoksida (CO), hidrokarbon, produk *oxidative pyrolysis* seperti *organo-aldehyde* dan partikulat. Keberadaan *fluorine, chlorine, and bromine* akan menghasilkan *hydrogen halide dan halogenated*

organics, dan sulfur akan menjadi sulfur dioksida maupun senyawa *organo-sulphur*. Dari sejumlah gas pada gas buang, gas CO adalah gas yang paling mematikan, karena berapa pada konsentrasi yang tinggi.

Saat ini kota-kota besar di Indonesia banyak terdapat perkantoran bertingkat dengan kapasitas besar, dan mulai tumbuh hunian bertingkat berkapasitas besar seperti apartemen dan ruman susun. Diantara bahan yang banyak digunakan dan mudah terbakar adalah kayu lapis, kayu blok dan bahan yang terbuat dari plyurethane. Jika terjadi kebakaran, potensi kematian akibat keracunan gas pada kasus kebakaran atau tidak bisa dievakuasi karena terhalang asap akan semakin meningkat. Oleh karena itu perlu dilakukan suatu penelitian agar tingkat racun asap kebakaran dapat direduksi dan penyebaran asap asap tidak cepat, sehingga proses evakuasi dapat berjalan lancar.

Komponen dalam gas buang pembakaran yang sangat bergantung pada material yang dibakar. Wei W dkk, (2007), telah mengkaji tentang gas produksi pembakaran jika bahan *lining* yang dibakar. Pemilihan *lining material* karena material ini termasuk material yang banyak digunakan pada gedung-gedung perkantoran, dan material ini mempunyai sifat yang mudah terbakar. Diperoleh bahwa dengan semakin kecilnya ventilasi semakin banyak gas CO yang dihasilkan.

Sementara itu, Annemarie dkk, (2008), telah menginvestigasi tentang asap pembakaran, pada kasus kebakaran semak di Austrasia, ditemukan bahwa gas buang yang dihasilkan dari pembakaran bukan hanya mengandung gas beracun CO, akan tetapi juga mengandung senyawa organik dan an-organik, seperti senyawa aldehyd, akrolin pada level 60 dan 80% of the Term Exposure Limit dalam ruang asap, untuk masing-masing senyawa tersebut. Senyawa aldehyd dan akrolin dilaporkan sebagai senyawa gas pembakaran yang menyebabkan gangguan kesehatan bagi pekerja pemadam kebakaran di Amerika.

Dari uraian di atas terlihat bahwa perlu dilakukan antisipasi untuk mengurangi gangguan dan kematian yang disebabkan oleh keracunan gas hasil pembakaran, terutama pada kasus kebakaran, karena adanya material senyawa organik yang sulit terbakar, tidak adanya ventilasi yang memadai, maka gas buang yang mengandung senyawa organik dan gas CO akan berada pada konsentrasi yang tinggi.

Pada kasus kebakaran produk asap akan meningkat dan akan segera memenuhi ruang yang ada, asap yang terbentuk berwarna abu-abu, pada kondisi tertentu asap pembakaran ini bisa menyebabkan ruang menjadi gelap menghalangi

daya pandang, sehingga orang yang tersekap pada ruang tersebut tidak bisa meloloskan diri karena terhalangnya padangan akibat kabut asap yang memenuhi ruang tersebut. Jika hal ini terjadi dalam rentang waktu yang relatif lama, maka korban akan terpapar oleh asap produksi pembakaran yang banyak mengandung senyawa beracun. Meskipun pada awalnya korban yang tersekap tersebut tidak meninggal, akan tetapi jika dibiarkan terpapar lebih lama bisa menyebabkan kematian.

Oleh karena itu perlu dilakukan pertolongan segera dengan mengevakuasi para korban yang tersekap dalam ruang yang penuh asap kebakaran, memindahkan mereka pada ruang yang lebih aman. Proses evakuasi tidak akan bisa dilakukan, jika kondisi pada lokasi kebakaran masih dipenuhi oleh kabut asap. Agar evakuasi berjalan lancar dan cepat menemukan korban yang tersekap, maka asap yang memenuhi ruang lokasi perlu dijernihkan terlebih dahulu. Proses penjernihan ini juga akan mengurangi tingkat racun dari gas produksi pembakaran akan mengurangi efek mematikan terhadap korban.

Belum banyak peneliti yang melakukan penelitian untuk menjernihkan asap dan menurunkan tingkat racun gas produksi pada kasus kebakaran. Beberapa peneliti sebelumnya proses penjernihan asap dilakukan dalam skala laboratorium proses penyerapan asap dari gasifikasi senyawa glycol yang banyak digunakan dalam operasi militer menggunakan oksida logam dengan ukuran nano sebagai adsorben. Hasilnya menunjukkan bahwa, bahwa untuk mencapai kejernihan 10% dan 20% dicapai dalam rentang waktu 2.5 menit dan 4 menit, sementara itu jika tanpa menggunakan adsorben untuk tingkat kerjernih yang sama, dicapai dalam rentang waktu 26 dan 39 menit (Yadav, dkk 2007).

Penggunaan zeolit sebagai adsorben sudah banyak dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Sementara Xu, Y. Dkk (2003), melakukan penelitian berkaitan dengan adsorpsi asap rokok yang menunjukkan bahwa zeolit mempunyai kemampuan mengadsorpsi asap rokok lebih baik dibandingkan material lain. Kamarudin (2006), menggunakan zeolit untuk menadsorpsi gas mentana dan karbondioksida, dengan capaian kapasitas adsorpsi 19.8% dan 7.48% untuk masing-masing gas.

Zeolit alam dengan struktur berpori mempunyai potensi digunakan sebagai penjernihan asap pada kasus kebakaran. Akan tetapi sebelum digunakan zeolit alam harus dibersihkan terlebih dahulu, karena masih terdapat pengotor berupa mineral dan senyawa organik yang dapat menutupi pori-pori zeolit

sehingga mengurangi luas permukaan aktifnya yang menyebabkan mengurangi kinerja zeolit alam dalam proses adsorpsi. Oleh sebab itu perlu dilakukan perlakuan awal sebagai proses aktivasi.

2. Teori Dasar

Pembentukan gas CO, gas yang paling beracun secara signifikan, disebabkan oleh kondisi dari smouldering sampai developed flaming. Yield CO atau CO₂/CO ratio bisa mengindikasikan kondisi pembakaran. Produksi CO dari pembakaran tidak sempurna yang sering terjadi pada kasus kebakaran, bisa meningkat dengan:

- Panas yang tidak memadai dalam fase gas (seperti selama smouldering)
- Pendinginan tiba-tiba dari reaksi nyala (seperti ketika halogen ada dalam nyala, atau ventilasi berlebihan mendinginkan nyala).
- Keberadaan molekul yang stabil, seperti aromatik, yang tahan lebih lama dalam zona nyala, memberikan yield CO yang tinggi dalam kondisi well-ventilated, tetapi lebih rendah dibandingkan yield pada kondisi under ventilated.
- O₂ yang kurang, (seperti pembakaran underventilated, flux panas radiant yang besar membakar bahan bakar).

ISO 9706 telah mengidentifikasi jumlah tingkatan pembakaran yang berbeda akan memberikan perbandingan volume produk CO dan CO₂ berbeda.

Selain gas CO, masih ada beberapa senyawa gas buang pembakaran yang bersifat racun, dapat dilihat pada Tabel 2 berikut ini.

Tabel 1: Komponen beracun utama dalam gas pembakaran. (Wei W dkk, 2007).

Yield independent of fire ventilation	Yield increases with ventilation	Yield decrease with ventilation
HF (2900 ; 500ppm)	CO ₂ (tidak beracun secara khusus, tetapi menguning O ₂ dan meningkatkan laju pernafasan)	CO (5700 ppm)
HCl (3800 ; 1000 ppm)	NO ₂ (250 ; 170 ppm)	HCN (165 ppm)
HBr (3800 ; 1000 ppm)	SO ₂ (1400 ; 150 ppm)	Aliphatic and aromatic hydrocarbon, PAH

Beberapa peneliti telah melakukan penelitian yang berkaitan dengan penjernihan asap. Yadav, dkk (2007) menemukan bahwa oksida logam bisa digunakan untuk menjernihkan kabut asap buatan yang dibuat dari senyawa glikol, senyawa glikol adalah senyawa yang banyak digunakan dalam operasi militer untuk menghasilkan asap, sehingga tidak terlihat dengan jelas oleh musuh. Kajian dilakukan dalam skala laboratorium, menguji efektivitas struktur nano dalam memjernihkan asap pada ruang tertutup dan membandingkan dengan material yang berukuran konvensional. Sampel asap dibuat dari senyawa Glikol yang disemprot menggunakan alat pembuat asap. Material yang diuji adalah NA TiO₂, NA MgO, NA MgO plus, NaHCO₃, Ca(OH)₂. NA MgO menunjukkan hasil yang paling bagus. Yadav menemukan, bahwa semakin banyak partikel yang terbang ke udara, semakin banyak tumbukan asap dengan partikel akan mempercepat pembentukan koagulan MgO plus dengan asap, makin efektif proses penjernihan asap. Tanpa material adsorben, kejernihan 10% dan 20% dicapai dengan waktu 26 dan 39 menit, tetapi kalau menggunakan material dicapai hanya dalam waktu 2.5 dan 4 menit saja. Terlihat bahwa NA MgO plus mempunyai kemampuan relatif lebih baik dibandingkan dengan senyawa logam yang lain dalam menyerap asap yang dibuat dari senyawa glikol.

Sementara itu, Xu, dkk (2003), melakukan penelitian tentang kemampuan material berpori dalam menyerap dan mengkonversikan gas beracun yang keluar dari asap rokok. Material yang digunakan adalah material yang secara umum punya kemampuan untuk menyerap senyawa-senyawa beracun yang terdapat pada asap rokok, khususnya senyawa nitrosamines. Hasilnya menunjukkan bahwa, Penyerapan volatile nitrosamines pada aliran asap rokok dengan zeolit dan material berpori lainnya. Zeolit NaY dan ZSM-5 menunjukkan kapasitas yang paling bagus, penyerapannya masing-masing 84 dan 82%. Zeolit, disamping menyerap senyawa carcinogenic nitrosamines (NDMA and NPYR) tetapi juga secara katalitik mendegradasi carcinogenic berbahaya menjadi senyawa dengan tingkat carcinogenic lebih rendah pada suhu tertentu, meskipun ada gas N₂. Terlihat dari penemuan peneliti sebelumnya bahwa zeolit merupakan salah satu material yang berpotensi digunakan sebagai adsorben yang dapat diaplikasikan dalam penjernihan asap pada kasus kebakaran. Salah satu yang potensial adalah zeolit alam Lampung

Zeolit alam Lampung memiliki komposisi 78% klinoptilolit, analsim 14% dan modernit 8%. Klinoptilolit memiliki persamaan

kimia $(\text{NaK})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Rumus molekul zeolit alam Lampung adalah $\text{Na}_{2,94}\text{K}_{1,35}\text{Ca}_{0,63}\text{Mg}_{0,21}\text{Al}_{6,25}\text{Si}_{29,74}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Komposisi kimia zeolit alam Lampung dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi kimia zeolit alam Lampung

Senyawa	Prosentase
SiO ₂	72,6
Al ₂ O ₃	12,4
Fe ₂ O ₃	1,19
Na ₂ O	0,45
TiO ₂	0,16
MgO	1,15
K ₂ O	2,17
CaO	3,56
Lain-lain	6,32

Pada umumnya zeolit yang didapatkan dari alam masih mengandung banyak zat pengotor dan masih berbentuk batuan yang dapat mengurangi kegunaan dari zeolit itu. Untuk meningkatkan nilai tambah zeolit dan pemanfaatannya untuk proses adsorpsi dibutuhkan suatu perlakuan awal dan pengaktifan zeolit alam tersebut. Zeolit alam harus dibuat menjadi butiran-butiran agar luas permukaan serapannya lebih besar kemudian dibersihkan dari senyawa pengotornya. Ada beberapa langkah utama untuk pengaktifan zeolit alam antara lain: pemanasan awal (pre-kalsinasi), pencucian kimia, pertukaran ion, kalsinasi dan dealuminasi.

a. Pencucian kimia

Pada proses pencucian ini biasanya digunakan larutan asam (H₂SO₄) atau basa (NaOH) yang dicampur dengan zeolit. Tujuannya adalah untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor, dan mengatur kembali letak atom yang dapat dipertukarkan. Pereaksi kimia ditambahkan pada zeolit yang telah disusun dalam suatu tangki dan diaduk selama jangka waktu tertentu. Zeolit kemudian dicuci dengan air sampai netral kemudian dikeringkan.

b. Pertukaran ion

Pertukaran ion adalah proses mempertukarkan kation-kation yang ada dalam system pori Kristal zeolit alam dengan kation-kation yang berasal dari larutan. Dalam keadaan setimbang kondisi kation-kation yang berada dalam sistem pori maupun larutan dapat digambarkan dalam persamaan berikut :

$$qP_{(zeo)}^p + pQ_{(aq)}^q \leftrightarrow qP_{(aq)}^p + pQ_{(zeo)}^q \dots \dots \dots (1)$$

dimana P dan Q adalah kation-kation dengan muatan p dan q yang dipertukarkan.

Setiap jenis zeolit memiliki karakteristik pertukaran ion yang berbeda. Perbedaan ini terjadi berdasarkan besar rongga zeolit, pengaruh difusi, mobilitas dan jari-jari kation yang dipertukarkan. Karakteristik pertukaran kation ini berupa urutan selektifitas zeolit terhadap kation. Selektifitas beberapa jenis zeolit alam dapat dilihat dalam Tabel 3.

Tabel 3. Urutan selektifitas pertukaran ion beberapa jenis zeolit

Jenis zeolit	Urutan selektifitas	peneliti
Analcime	K < Li < Na < Ag	Barrer (1950)
Chabazite	Li < Na < K < Cs	Sherry (1969)
Clinoptilolite	Mg < Ca < Na < NH ₄ < K	Ames (1961)
Heulandites	Ca < Ba < Sr < Li < Na < Rb < K	Filizopa (1974)
mordenit	Li < Na < Rb < K < Cs	Ames (1961)

Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa kation-kation yang berada pada bagian kanan urutan tersebut adalah kation-kation yang lebih disukai oleh zeolit. Jika kita ingin mempertukarkan suatu kation dalam zeolit, maka kation penukarnya harus berada di sebelah kanan kation tadi.

c. Kalsinasi

Proses ini merupakan proses perlakuan panas terhadap zeolit pada suhu yang relative tinggi dalam tungku udara. Hal ini bertujuan untuk menguapkan molekul-molekul air yang terikat secara kimia dalam pori-pori zeolit sehingga memperbesar luas permukaannya. Selain air kalsinasi juga menguraikan pengotor-pengotor lainnya berupa senyawa organik atau gas-gas yang berasal dari sisa asam. Proses kalsinasi diyakini dapat terjadi penyusunan kembali senyawa aluminosilikat yang tidak stabil menjadi bentuk yang lebih stabil dan menghasilkan susunan kristal yang lebih baik.

d. Dealuminasi

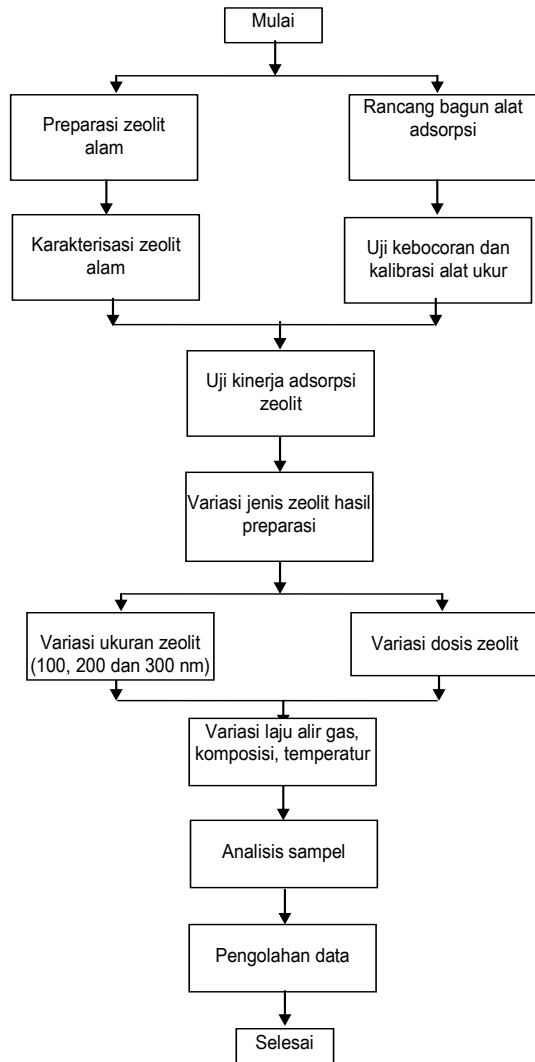
Dealuminasi dilakukan untuk mengurangi kadar Al dalam struktur zeolit, karena Al yang tinggi akan mengurangi kestabilannya pada suhu tinggi. Proses dealuminasi juga memperbaiki derajat keasaman

zeolit sehingga akan meningkatkan efektifitas inti-inti asam Lewis yang ada dalam struktur rangka zeolit.

3. Metodologi

3.1 Diagram alir penelitian

Secara keseluruhan dapat dilihat pada Gambar 1 berikut ini :



Gambar 1. Diagram alir penelitian

3.2. Preparasi dan karakterisasi zeolit alam

Zeolit alam yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam Lampung. Sebelum digunakan, zeolit alam Lampung harus diberikan perlakuan awal meliputi : pengayakan, pencucian, pemanasan dan pertukaran ion, penggerusan ukuran nano. Proses preparasi zeolit alam; zeolit direndam dalam larutan HF 2%, diaduk dengan magnetic stirrer selama 10 menit, kemudian dibilas. Selanjutnya zeolit

direndam dalam larutan HCl 6M, diaduk dengan magnetic stirrer selama 30 menit, kemudian dibilas. Kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C, selanjutnya dihaluskan untuk mendapatkan range ukuran 46-63 µm, 63-101 µm, 160 -180 µm, 180-250 µm.

3.3. Karakterisasi

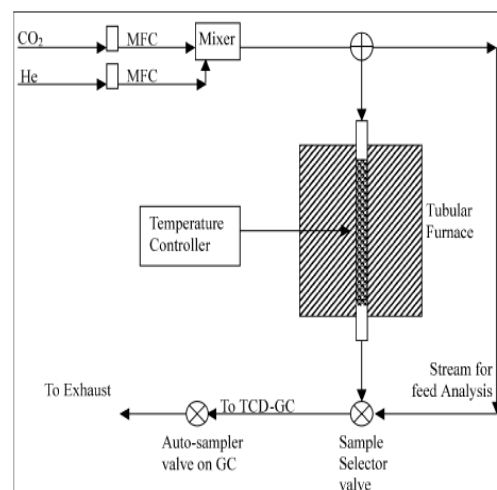
Karakterisasi yang dilakukan adalah mengukur luas permukaan, distribusi ukuran pori, perbandingan Si/AL, struktur kristal, kandungan air teradsorpsi secara fisika dan kandungan senyawa yang terikat secara kimia.

3.4. Uji awal daya penjernihan Zeolit alam terhadap Asap kebakaran

Uji penjernihan tahap awal yang dilakukan adalah membakar kayu blok pada ruang uji, kemudian ditaburkan zeolit alam tanpa preparasi. Pengamatan dilakukan dengan mengambil gambar pada waktu 2 menit, 5 menit, 10 menit dan 15 menit.

3.5. Rancang Bangun Unit Adsorpsi Gas CO dan CO₂

Skema rangkaian peralatan yang akan digunakan dalam penelitian dapat dilihat pada Gambar 2. Peralatan utama berupa reaktor dilengkapi dengan pengontrol temperatur berfungsi untuk mengontrol temperatur adsorpsi. Gas CO dan CO₂ dicampur dengan gas N₂ sebagai gas pembawa masuk dari bagian atas reaktor, aliran gas diatur dengan pengatur aliran secara manual. Konsentrasi sampel masuk dan keluar langsung dihubungkan dengan TCD-GC secara otomatis.



Gambar 2. Skema rangkaian peralatan Adsorpsi

3.6. Uji Kinerja Adsorpsi Zeolit

Uji kinerja adsorpsi zeolit dilakukan menggunakan rangkaian alat pada Gambar 5. Proses adsorpsi dilakukan secara kontinu selama waktu tertentu dimana konsentrasi gas keluar tidak berubah dari gas masuk.

Gas umpan berupa gas model menggunakan gas CO dan CO₂ dengan gas nitrogen sebagai gas pembawa. Tahap awal uji adsorpsi dilakukan untuk masing-masing gas CO dan CO₂ bersama nitrogen sebagai gas pembawa. Kemudian uji adsorpsi dilanjutkan dengan campuran gas CO dan CO₂ serta gas pembawa nitrogen. Konsentrasi masuk gas CO adalah 10%, 20%, 30%, 40% dan 50%, begitu juga dengan gas CO₂.

Uji adsorpsi dilakukan dengan memvariasikan jenis zeolit, ukuran zeolit, dosis, laju alir gas, temperatur. Karena proses adsorpsi berlangsung secara kontinu, hasil adsorpsi sampel tercatat secara on line pada GC, sehingga variasi waktu tidak dilakukan.

4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Karakterisasi Zeolit Alam

Karakterisasi yang dilakukan pada zeolit alam adalah mengukur luas permukaan, distribusi ukuran pori, perbandingan Si/AL dan struktur kristal, kandungan air teradsorpsi secara fisika dan kandungan senyawa yang terikat secara kimia. Karakterisasi untuk mengetahui kandungan air yang terikat secara fisika pada zeolit dilakukan dengan memanaskan zeolit pada suhu 105 °C, diperoleh kandungan air pada zeolit alam sebanyak 5,3% berat. Sementara untuk mengetahui senyawa yang terikat secara kimia pada zeolit diperoleh dari proses kalsinasi dengan mengukur penurunan berat zeolit setelah proses kalsinasi, yaitu sebesar 7,5% berat. Karakterisasi dengan BET, AAS dan XRF masih dalam proses analisa. Berikut adalah gambar visual zeolit alam pada tahap preparasi.



Gambar 3. Zeolit alam sebelum diberi perlakuan



Gambar 4. Zeolit alam setelah direndam dalam larutan HF 2%



Gambar 4. Zeolit alam setelah direndam dalam larutan HCl 6M



Gambar 5. Zeolit alam setelah dikalsinasi 500°C, 5 jam

4.2. Uji awal kemampuan penjernihan asap oleh zeolit alam

Uji penjernihan tahap awal yang dilakukan adalah membakar kayu blok pada ruang uji, kemudian ditaburkan zeolit alam tanpa preparasi. Pengamatan dilakukan dengan mengambil gambar pada waktu 2 menit, 5 menit, 10 menit dan 15 menit.

Hasilnya menunjukkan bahwa zeolit alam mampu menjernihkan asap dalam rentang waktu kurang dari 5 menit. Berikut adalah gambar visual penjernihan asap yang berasal dari kayu blok yang dibakar menggunakan zeolit alam dan tanpa zeolit alam.



Gambar 6. Ruang uji pada kondisi awal tanpa zeolit



Gambar 7. Ruang uji pada kondisi setelah 15 menit tanpa zeolit



Gambar 8. Ruang uji pada kondisi awal pakai zeolit



Gambar 9. Ruang uji pada kondisi setelah 2 menit pakai zeolit



Gambar 10. Ruang uji pada kondisi setelah 5 menit pakai zeolit

Sementara uji adsorpsi zeolit alam terhadap gas beracun seperti gas CO dan CO₂ masih dalam proses uji. Pada tahapan ini akan dilihat pengaruh perlakuan preparasi pada zeolit alam terhadap daya adsorpsi zeolit alam terhadap gas CO dan CO₂.

5. Kesimpulan

Dari hasil percobaan yang sudah diperoleh belum banyak kesimpulan yang bisa diambil. Hasil uji awal daya penjernihan zeolit alam terhadap asap kebakaran menunjukkan bahwa zeolit alam punya kemampuan untuk menjernihkan asap yang dihasilkan dalam hal ini dari bahan kayu blok yang dibakar.

Daftar Pustaka

- [1] Andrew Kantor, 2004. "Non-Tech High Tech Litters the Landscape". USA Today.
- [2] Annemarie, J.B, Fabienne Reisen, Agus Cook, Brian Devine, Philip Weinstein, 2008. "Respiratory Irritants in Australian Bushfire Smoke: Air Toxics Sampling in a Smoke Chamber and During Prescribed Burns, Springer Science.
- [3] Deroche, Irena, Lucia Gaberova, Guillaume Maurin, Philip Llewellyn, Maria Castro, Paul Wright, 2008. "Adsorption of carbon dioxide in SAPO STA-7 and AIPO-18: Grand Canonical Monte Carlo simulations and microcalorimetry Measurements," Springer.
- [4] Gann, G. Richard, 2004. "Sublethal of Fire Smoke", Fire Technology, Kluwer Academica.
- [5] Hull T. Richard and Keith T. Paul, 2007. "Bench-scale assessment of combustion toxicity – A critical analysis of current protocols", Elsevier.
- [6] International Zeolite Association, *Database of Zeolite Structures*, <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [7] Kamarudin and Khairul Sozana Nor, 2006. "Structural and gas adsorption characteristics of zeolite adsorbents," PhD thesis, Universiti Teknologi Malaysia.
- [8] Wei Wang, Zhang He Ping dan Wan Yu Tian, 2007. "Experimental study on CO₂/CO of Typical lining Materials in full-scale fire test", Chinese Science Bulletin, Springer-Verlag.
- [9] Xu Yang, Jian Hua Zhu, Li Li Ma, An Ji, Yi Lun Wei, Xi Yong Shang, 2003. "Removing Nitrosamines from Mainstream Smoke of Cigarettes by Zeolites, Elsevier.
- [10] Yadav R, R.G. Maghirang, L.E., Erickson, B. Kakumanu, S.G., Castro, 2007. "Laboratory Evaluation of the Effectiveness of Nanostructured and Conventional particles in Clearing smoke in enclosed space, Elsevier.

Adsorption and Desorption of NO_x over Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst in the Presence of Excess Oxygen

Arif Hidayat

Chemical Engineering Department, Faculty of Industrial Technology, University of Islam Indonesia
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Islam Indonesia
Jalan Kaliurang km 14,5 Ngemplak Sleman Yogyakarta 55584
Telp : +62 274 895387 Fax : +62 274 895469
Email : arhidayat@fti.uii.ac.id

ABSTRACT

The lean-burn engines can allow reduced fuel consumption if compared to traditional stoichiometric engines. However, the NO_x abatement in the presence of excess oxygen by the commercially available three-way-catalysts is problematic. Among the different solutions presented so far, the so-called NO_x storage-reduction (NSR) catalysts appear promising. One typical representative of this class of catalysts is Pt/ γ -Al₂O₃. Flow reactor experiments has been performed in order to study the adsorption and desorption of NO_x over Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst with hydrogen (H₂) as reducing agent. Two types of Al₂O₃ slurries are used in this study, one with a coarse alumina powder and one which is finely grained. The catalysts were tested at different temperature (200, 300 and 400°C). From the experiment, it can be concluded that at any temperatures the NO_x is stored during lean operation (in the presence of oxygen excess). During the rich phase, all NO_x are being effectively reduced by the H₂. The experimental results from NO_x adsorption and desorption showed that N₂O and NH₃ are formed when NO_x reducing with H₂. Both on the Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst with fine γ -Al₂O₃ slurry and coarse γ -Al₂O₃ slurry, the best storage capacity was at 200°C.

Keywords: NO_x Storage-Reduction catalyst, excess oxygen, adsorption, desorption

1. Introduction

The growing knowledge of the impact of automotive emissions on the environment and human health and the increasing environmental awareness of the public led to the introduction of emission control standards for motor vehicles starting in the 1960's in the US. In Europe, the first passenger car emissions directive was enacted in 1970. Since then the introduction of exhaust catalyst for vehicles has led to an overall reduction of emissions of the order of 90% for carbon monoxide (CO), unburned hydrocarbons (HC) and nitrogen oxides (NO_x).

To reduce the emissions into the atmosphere, a catalytic converter, which treats the exhaust before it leaves the car and removes a lot of the pollution, have been developed. The use of catalytic converter to clean car-exhaust gases started in the US in 1976 with the oxidising catalyst, which was able to oxidise hydrocarbons and carbon monoxide. However, the NO_x emissions could not be handled by this catalyst, and in 1979, the three-way catalyst was commercialised. The three-way catalyst oxidises

CO and HC to CO₂ and H₂O as well as reduces the NO_x to harmless N₂.

In 1997, many industrialized countries have adopted the Kyoto protocol, which aims at the reduction of greenhouse gas production. Carbon dioxide, which to a large extent is produced by vehicles, was particularly concerned. This has resulted in that many automakers have to reduce the fuel consumption of the vehicles. In order to attain this objective, the automotive industry has developed gasoline engines working in lean mixture (i.e. with an excess of oxygen). They consume less fuel than the current engine functioning at stoichiometry (air-to-fuel (A/F) ratio close to 1). However, the depollution of the exhaust gas from lean burn engines is a difficult problem. Whereas at stoichiometric conditions, a three way catalyst simultaneously converts carbon monoxide (CO), unburned hydrocarbons (HC) and nitrogen oxides (NO_x). In lean gas mixture the three way catalyst is not able to effectively remove NO_x.

A promising approach to NO_x removal under lean conditions is the NO_x storage-

reduction (NSR) concept. NSR catalyst systems are operated alternatively under lean and rich conditions. Under lean conditions the NO_x is stored in the catalyst under lean conditions, and subsequently converted to nitrogen by unburned hydrocarbons under rich conditions. Another approach is the selective catalytic reduction SCR of NO_x by hydrocarbons HC-SCR or ammonia NH₃-SCR which have been extensively studied.

The NO_x storage-reduction is based on mixed lean operation, where the air to fuel ratio altered between lean mixtures (oxygen excess) and rich mixtures (fuel excess). The concept of the NSR catalyst is to store NO_x under lean conditions after which it is regenerated during short periods of rich conditions, where NO_x is released and subsequently reduced with hydrocarbons, H₂ and CO to form N₂, H₂O and CO₂. This described in Figure 1.

on SiO₂ and on Al₂O₃ (Lee et al., 1998; Xue et al., 2001, and Denton et al. 2000). Kobayashi et al. (1997) investigated the influence of the choice of noble metal on the NO_x storage catalyst. They tested three different combinations of noble metal and ranked them as follows: Pt/Rh>Pd/Rh>Rh. Amberntsson et al. (2003) reported that from the experiments, it was concluded that a combination of platinum and rhodium is required to achieve good NO_x storage and reduction. The NO_x storage capacity was, however, found higher for catalyst containing only platinum compared to catalyst containing rhodium. A comparison between Pt and Pd in NO_x storage catalysts was investigated by Salasc et al. (2002). They found that at 300°C, the Pd/BaO/Al₂O₃ sample shows a higher NO_x storage capacity than Pt/BaO/Al₂O₃, whereas the reverse was true at 400°C. They also observed

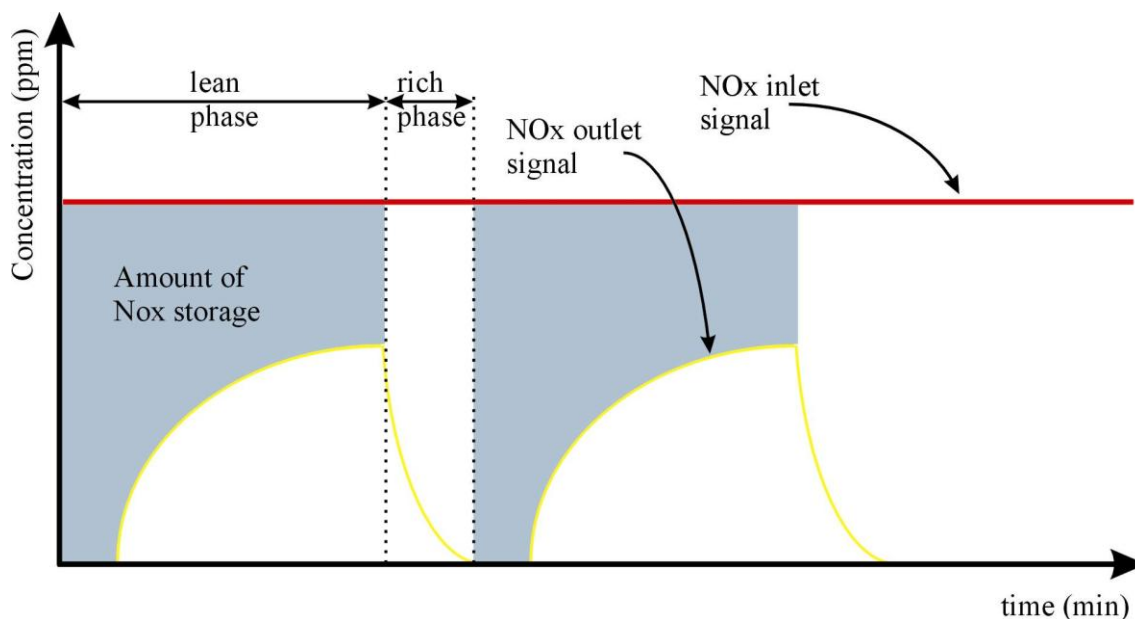


Figure 1. The mixed lean-rich operation

Basically the NO_x storage catalyst comprises noble metals (such as: Pt, Pd and Rh) to promote oxidation and reduction during mixed lean-rich operations. Pt is the most active component for continuous reduction by hydrocarbons in oxidizing atmosphere. NO oxidation on supported platinum has been investigated previously, in experiment with only NO and O₂ as reactants (Olsson et al., 1999 and Lee et al. 1998), in experiments with SO₂ added to feed (Xue et al., 2001), and in experiments under lean-burn conditions in the presence of hydrocarbons (Jayat et al., 1999 and Denton et al. 2000).

When the dispersion is decreased, giving larger particles, the oxidation capacity platinum increases. This was found for Pt supported both

that NO_x oxidation was larger on Platinum than on Palladium. Dawody et al. (2005) investigated the influence of the platinum precursor on the catalytic performance of Pt/BaCO₃/Al₂O₃ NO_x storage catalyst. They compared four different platinum precursors, and found that the catalyst prepared by platinum nitrate shows the highest activity for continuous lean NO_x reduction, NO_x storage and reduction and NO₂ dissociation.

2. Experimental Method

Catalyst Preparation

The monolith samples were first washcoated with γ -alumina until the desired amount of washcoat had been applied. Pt was deposited on the samples by incipient wetness impregnation of the γ -alumina support with aqueous solutions of platinum nitrate ($\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$).

Experimental Set-ups

The experiments were performed in a plug flow reactor consisting mainly of a horizontal quartz tube equipped with a heating coil, a gas mixer, devices for outlet gas analysis, temperature controller to monitor the gas phase temperature and computers to monitor and display the signals. Reactant and product gases are analyzed on line with respect to NO content (CLD chemiluminescence detector, Tecan), NO_2 and NH_3 content (Bio-Rad FTS6000 spectrometer) and N_2O content (UNOR 6102 IR detector, Maihak). The space velocity is kept constant at about 3500 mL/minute.

For the NO_x storage experiments, the catalysts are cycled between lean (240 s) and rich periods (60 s). The concentrations in the respective periods are as follows. Lean periods: 300 ppm NO and 8% O_2 in Ar. Rich periods: 300 ppm NO and 8000 ppm H_2 in Ar. The experiments are conducted at three different temperatures, 200, 300, and 400°C.

3. Results and Discussion

The NO, NO_2 , N_2O , NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), and NH_3 outlet concentrations during adsorption of NO_x over Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst with coarse γ - Al_2O_3 slurry at 200°C are shown in Figure 1. The data were collected during lean ($t = 4$ minutes) and rich phase ($t = 1$ minute). NO was measured with chemiluminescence, NO_2 and NH_3 were measured with FTIR.

In the figure it can be observed that the NO_x signal is zero during the first minute of the lean period. This means that all NO_x that enters the catalyst during this period is trapped. After the complete capture of NO_x a slow increase of the concentration during the lean period can be observed, which implies that the NO_x storage capability decreases due to saturation of the storage sites. During the lean period it can also be seen that NO is oxidized to NO_2 on Pt.

In this work, two different catalysts which were prepared by different γ - Al_2O_3 slurry were studied. The storage of NO_x has been investigated in a wide temperature range for each catalyst, extending from 200 to 400°C. The measured NO_x outlet concentrations for each catalyst are shown in Figure 3 and 4.

From figure 3 and 4, it can be observed that a small amount of NO_x can be adsorb at 400°C which is manifested by the rapid increase of the NO and NO_2 outlet concentrations. The best amount of NO_x adsorption was found at 200°C. Both of Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst with coarse and fine γ - Al_2O_3 slurry catalysts shows a long period of total uptake of NO_x compared with another temperature. A long period of total uptake of NO_x indicates a large NO_x storage capacity.

It has been suggested that the first step in the storage mechanism is the oxidation of NO to NO_2 . At low temperature oxidation is slow, in which the oxidation of NO is kinetically limited. At lower temperatures, the NO_x storage on Pt/ Al_2O_3 becomes significant. Westerberg and Fridell (2000) have shown nitrate formation on γ - Al_2O_3 when exposed to NO_2 and O_2 at low temperature. They concluded that the NO_x storage on γ - Al_2O_3 sites becomes important at low temperatures. Their observations indicate that the presence of Pt mainly influences the stability of the nitrates on γ - Al_2O_3 .

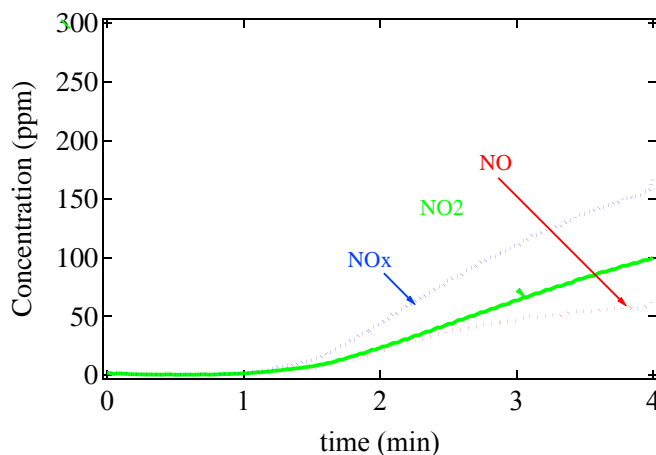


Figure 2. Adsorption of NO_x over Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst with coarse γ - Al_2O_3 slurry at 200°C

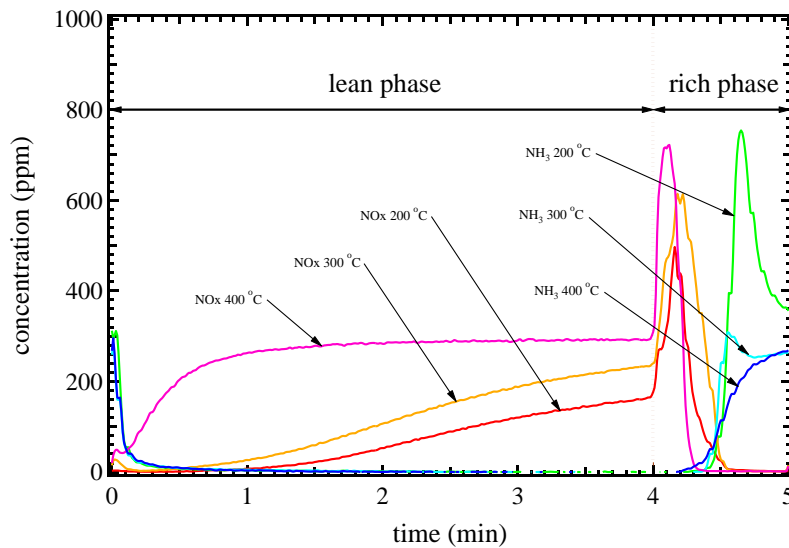


Figure 3. Adsorption and desorption of NOx over Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst with fine γ -Al₂O₃ slurry at different temperature

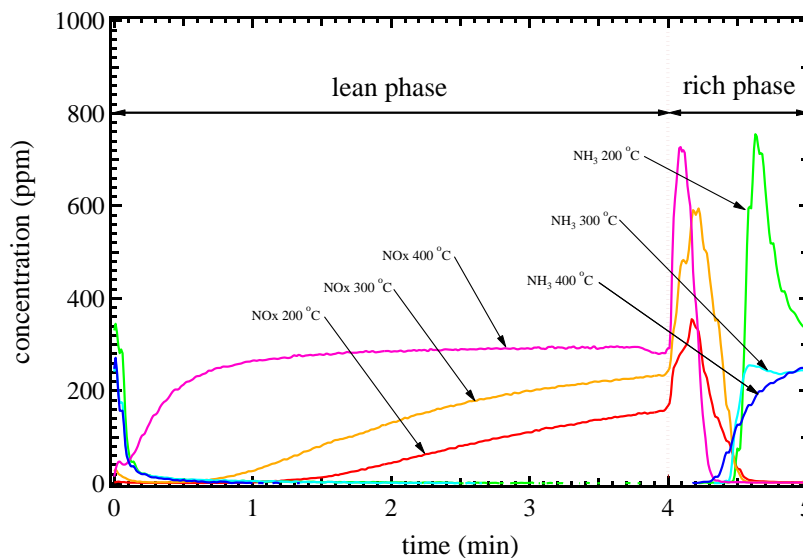


Figure 4. Adsorption and desorption of NOx over Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst with coarse γ -Al₂O₃ slurry at different temperature

During the rich phase, all NOx are being effectively reduced by the H₂. The NOx stored in the catalyst during the lean phase is released and reduced. There is a NOx breakthrough peak when switching from rich to lean conditions for all samples. The breakthrough peak mainly consists of NO. Salasc et al. (2002) suggested that this peak originated from desorption of NO adsorbed on Pt during the rich phase. Bogner et al. (1995) found that the NOx breakthrough peak when switching from lean to rich phase in terms of a relatively slow reduction of noble metal sites compared with the decomposition of the barium nitrate, giving a sudden increase in the surface coverage of NOx. Fridell et al. (1999) suggested

that the peak is caused by a rapid reduction of noble metal sites. In this process, the adsorption properties of NOx on the noble metal surface change radically. Therefore, the rate-limiting step during the rich phase is the decomposition of the barium nitrate. At temperature 200°C, it can be observed the highest NOx breakthrough peak compare to the other temperatures.

It can be observed from the results, the choice of type γ -Al₂O₃ slurry affected the NOx storage capacity. The catalysts with fine γ -Al₂O₃ slurry show more NOx storage capacity compare to the catalysts whose washcoating with coarse γ -Al₂O₃ slurry.

4. Conclusions

It can be concluded that a small amount of NO_x can be adsorb at 400°C which is manifested by the rapid increase of the NO and NO₂ outlet concentrations. The best amount of NO_x adsorption was found at 200°C. Both of Pt/γ-Al₂O₃ catalyst with coarse and fine γ-Al₂O₃ slurry catalysts shows a long period of total uptake of NO_x compared with another temperatur.

References

- Abdulhamid, H., Fridell, E., and Skoglundh, M., 2004, *Influence of the Type of Reducing Agent (H₂, CO, C₃H₆ and C₃H₈) on the Reduction of Stored NO_x in a Pt/BaO/Al₂O₃ Model Catalyst*, Topics in Catalysis, 30/31, 161-168.
- Amberntsson, A., Persson, H., Engstrom, P., and Kasemo B., 2001, *NO_x Release from a Noble Metal/BaO Catalyst: Dependence on Gas Composition*, Appl. Catal. B., 31, 27-38.
- Amberntsson, A., Skoglundh, M., and Fridell, E., 2003, *Influence of Platinum and Rhodium Composition on the NO_x Storage and Sulphur Tolerance of a Barium Based NO_x Storage Catalyst*, Appl. Catal. B: Environ., 46, 429-439.
- Fridell, E., Persson H., Westerberg, B., Olsson, L., and Skoglundh, M., 2000, M., *The Mechanism for NO_x Storage*, Catal. Lett., 66, 71-74.
- Fridell, E., Persson H., Olsson, L., Westerberg, B., Amberntsson, A., and Skoglundh, M., 2001, *Model Studies of NO_x Storage and Sulphur Deactivation of NO_x Storage Catalysts*, Topics in Catalysis, 16/17, 133-137.
- Fridell, E., Skoglundh, M., Johansson, S., Westerberg, B., Troncrona, A., and Smedler, G., 1998, *Investigations of NO_x Storage Catalysts*, Stud. Surf. Sci., 116, 537-543.
- Fridell, E., Skoglundh, M., Westerberg, B., Johansson, S., and Smedler, G., J Catal., 1999, *NO_x Storage in Barium-Containing Catalysts*, 183, 196-209.
- Li, X., Meng, M., Lin, P., Fu, Y., Hu, T., Xie, Y., and Zhang, J., 2003, *A Study on the Properties and Mechanisms for NO_x Storage Over Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃ Catalyst*, Topics in Catalysis, 22, 1/2, 111-115.
- Lietti, L., Forzatti, P., Nova, I., and Tronconi, E., 2001, *NO_x Storage Reduction over Pt-Ba/γ-Al₂O₃ Catalyst*, J. Catal., 204, 175-191.
- Miyoshi, N., Matsumoto, S., Katoh, K., Tanaka, T., Harada J., Takahashi, N., Yokota, K., Sugiura, M., and Kasahara, K., 1995, SAE Technical paper series, No. 950809.
- Nova, I., Castoldi, L., Lietti, L., Tronconi, E., and Forzatti, P., 2002, *On the Dynamic Behavior of NO_x-Storage/Reduction Pt-Ba/Al₂O₃ Catalyst*, Catal. Today, 75, 431-437.
- Olsson, L., Westerberg, B., Persson, H., Fridell, E., Skoglundh, M., and Anderson, B., 1999, *Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts*, J. Phys. Chem. B. 103, 10433-10439.
- Olsson, L., Westerberg, B., Persson, H., Fridell, E., Skoglundh, M., and Anderson, B., 2001, *Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃*, J. Phys. Chem. B., 105, 6895-6906.
- Olsson, L., 2002, *Fundamental Studies of Catalytic NO_x Removal*, Thesis, Department of Chemical Reaction Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- Salasc, S., Skoglundh, M., and Fridell, E., 2002, *A Comparison between Pt and Pd in NO_x Storage Catalysts*, Appl. Catal. B: Environ., 36, 145-160.
- Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S., and Kasahara, K., 1996, *The New Concept 3-Way Catalyst for Automotive Lean-burn engine: NO_x Storage and Reduction Catalyst*, Catal. Today, 27, 63-69.
- Westerberg, B., and Fridell, E., 2001, *A Transient FTIR Study of Species Formed during NO_x Storage in the Pt/Bao/Al₂O₃ System*, J. Molec. Catal. A.: Chem., 165, 249 – 263.

Kinetika Pasivasi Aluminium dalam Air bebas Mineral dibawah 90 °C

Suwardi

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir
Kawasan PUSPIPTEK, Gd.20, Tangerang

Abstrak

Pelat elemen bakar bahan bakar RSG yang telah mendapatkan ijin untuk digunakan (lisensi) adalah berdensitas 2.96 gU/cm³. Untuk meningkatkan ekonomi netron elemen bakar, telah dilakukan pengembangan pelat dengan densitas lebih tinggi, yaitu 4.8, dengan bahan kelongsong AlMg₂ serta finishing sesuai panduan IAEA sebagaimana Pelat densitas 2.97 gU/cm³. Kenaikan densitas akan meningkatkan netron yang dibangkitkan persatuan luas pelat. Telah diketahui bahwa dengan waktu ataupun temperatur dan tinggi akan meningkatkan korosi. Makalah ini menyajikan evaluasi korosi pelat, dimensi dalam mm : 650 x 72 x 1.2, dengan densitas lebih tinggi untuk diradiasi pada reaktor RSG, dengan penyesuaian fluks termal dan waktu tinggal dalam reaktor. Evaluasi dilakukan menggunakan hasil simulasi korosi diluar reaktor. Simulasi menunjukkan korosi pada iradiasi hingga burnup 20% terdistribusi sbb.: Al terkorosi tetap menempel pada permukaan 0.382 g, Al korosi terlarut dalam pendingin 1.147 g m, total berat Al terkorosi 1.529 g, serta tebal lapisan oksida tetap menempel pada permukaan 5.6 nm. Mengingat dalam reaktor temperatur permukaan logam maupun oksida lebih tinggi daripada temperatur air pendingin, probabilitas kelarutan lebih tinggi pengurangan massa lebih besar. Pada tingkat burnup 60%, pengurangan berat pelat diprediksi 4.5 g, dengan tebal rata-rata 31.4 nm.

Kata Kunci : korosi homogen, pelat elemen bakar, U3Si₂, AlMgSi

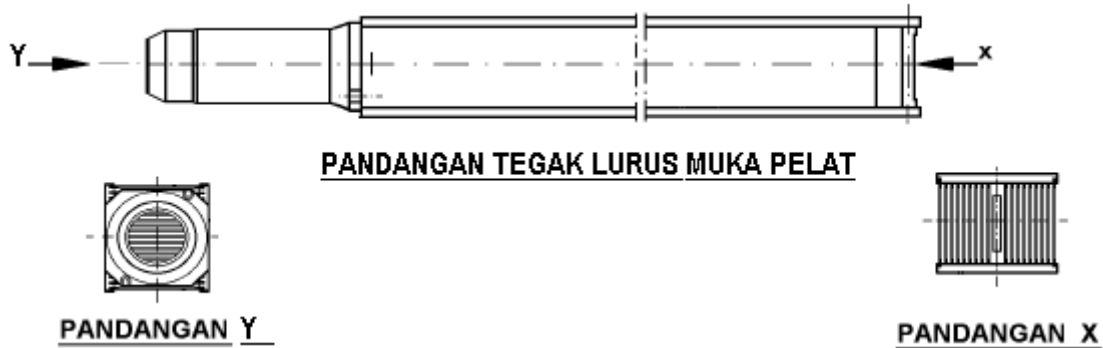
Abstract

Element plate fuel RSG'S fuel already get permit to be utilized (license) are get density 2.96 gU / cm³. To increase element neutron economy OF fuel, plate development was done with higher density, which is 4.8, with cladding AlMg AlMg's material and finishing accords IAEA'S guidance as it were density Plate 2.97 gU / cm³. Density will increase neutrons that aroused by extent association lips. Was known that with time or temperature even and high will increase corrosion. This present corrosion evaluation of the plate, dimension in mm: 650 x 72 x 1.2, with higher density for RSG'S reactor, with thermal flux and residence time fitting in reactor. Evaluation was done utilizing out of pile corrosion. Simulation points out corrosion on irradiation until burnup 20% distributed sbb.: Al most corrosion makes a abode to stick on surface 0.382 g, Al is dissolved corrosion in coolant 1.147 g m, full scale weight Al most corrosion 1.529 g, and oxide coat thick makes a abode to stick on surface 5.6 nm. Considering that the metal surface temperature in reactor and also oxide higher than cooling water temperature, solubility probability higher mass losses be even greater. On burnup of 60%, loss of Al mass will be about 4.5 g, with thickness average of 31.4 nm..

Keyword : homogeneous corrosion, nuclear fuel plate, U3Si₂, AlMgSi

1. Pendahuluan

Reaktor nuklir GA Siwabessy di Serpong telah beroperasi selama lebih 20 tahun. Desain reaktor berdaya 30 MW termal dengan menggunakan elemen bakar tipe pelat datar, disusun sejajar sebanyak 21 pelat tiap elemen. Dalam teras reaktor elemen-elemen bakar dipasang vertikal. Secara umum geometri pelat elemen bakar disajikan pada Gb.1. yaitu pandangan samping tegak lurus bidang pelat Gb.1(b), sementara itu Gb. 1 (a) dan 1(c) berturut-turut memperlihatkan susunan pelat dilihat searah aksial dari ujung bawah (y) dan ujung atas (x). Elemen bakar yang digunakan memuat bahan bakar U_3Si_2 dengan densitas 2.96 gU/cm^3 .



Gambar 1. Elemen bakar Reaktor Serba Guna GA Siwabessy [1].

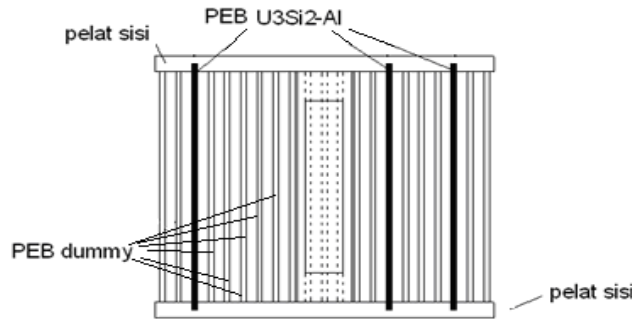
Untuk meningkatkan keekonomian dan mempermudah penanganan elemen bakar dalam reaktor beberapa negara maju telah mengembangkan elemen bakar dengan densitas yang lebih tinggi agar tiap elemen bakar dapat digunakan dalam reaktor dengan waktu yang lebih lama, jumlah pengantian elemen bakar berkurang, serta jumlah elemen bakar bekas juga berkurang untuk waktu pengoperasian yang sama.

Paduan U_3Si_2 telah berhasil difabrikasi dan dikualifikasi untuk tingkat muat uranium $4,8 \text{ g/cm}^3$ oleh *US Nuclear Regulatory Commission* pada 1988.[3,7]. Sementara itu peneliti lain telah melakukan uji iradiasi hingga tingkat muat $5,7 \text{ g/cm}^3$ [8,9,10]. Pada saat ini beberapa reaktor riset telah menggunakan bahan bakar U_3Si_2 -Al densitas $4,8 \text{ g/cm}^3$ seperti di Perancis, Korea, Kanada, Belanda, Jepang dan Australia[5]. Kecenderungan ini mengungkapkan bahwa elemen bakar silisida berpotensi menjadi elemen bakar pengayaan rendah yang andal digunakan untuk operasi teras reaktor dengan masa tinggal yang lebih lama dan tingkat fraksi bakar yang lebih tinggi. Densitas bahan bakar U_3Si_2 -Al sebesar $4,8 \text{ g/cm}^3$ tersebut jauh lebih tinggi dibanding bahan bakar U_3O_8 -Al dan U_3Si_2 -Al yang diproduksi PT.BATAN Teknologi (persero) hingga saat ini maksimum sebesar $3,20 \text{ g/cm}^3$.

BATAN bekerjasama dengan PT.BATAN Teknologi (persero) melakukan litbang fabrikasi bahan bakar U_3Si_2 -Al dengan tingkat muat uranium $4,80$ dan $5,20 \text{ g/cm}^3$. [BB dkk]. Bahan bakar U_3Si_2 -Al dengan tingkat muat uranium $4,80$ dan $5,20 \text{ g/cm}^3$ dibuat dengan teknik metalurgi serbuk, sedangkan pembentukan Pelat Elemen Bakar (PEB) dilakukan dengan proses pengerolan. Inti Elemen Bakar (IEB) U_3Si_2 -Al terdiri dari serbuk bakar U_3Si_2 dan serbuk matriks Al yang dicampur hingga homogen. Perbandingan berat antara serbuk U_3Si_2 dan serbuk Al berbeda-beda, bergantung pada tingkat muat uraniumnya. Campuran homogen serbuk U_3Si_2 dan serbuk Al dipres pada tekanan tinggi menjadi IEB, selanjutnya dibungkus menggunakan pelat tutup dan pelat bingkai (AlMg2), dirol panas pada suhu $4250C$ (4 tahap) dan rol dingin beberapa tahap membentuk PEB.

Walaupun elemen bakar densitas tinggi difabrikasi dengan basis uji dan kendali mutu yang sama dengan yang telah mendapatkan lisensi, namun sebelum mendapatkan ijin pemanfaatan dalam reaktor diperlukan uji iradiasi serta uji pasca iradiasi yang membuktikan keselamatan penggunaan hingga derajat bakar sesuai desain. Untuk maksud itu dibuat elemen bakar uji yang mengandung 3 elemen pelat utuh dengan densitas yang lebih tinggi yaitu 4.8 dan 5.2 g.U/cm^3 . Posisi pelat elemen bakar dalam EBU disajikan pada Gb.2. [BB dkk]. Untuk pelat berdensitas 4.8 g.U/cm^3 uji iradiasi akan dilakukan hingga derajat bakar $\sim 60\%$., selama 3 fase.

Pada pengujian ini untuk tiap kerapatan uranium, elemen bakar uji terdiri dari 3 pelat elemen bakar U_3Si_2 - Al dan 18 pelat elemen *dummy*. Untuk memudahkan pengambilan pelat dalam rangka uji pasca iradiasi Pelat Elemen Bakar U_3Si_2 -Al dirakit pada alur nomor 3; 7 dan 19 dengan cara menyisipkan kedalam alur tersebut, sedangkan 18 PEB *dummy* dirakit dengan teknik rol gencet. Uji iradiasi terhadap kedua jenis PEB U_3Si_2 -Al tingkat muat uranium $4,80$ dan $5,20 \text{ g/cm}^3$ di RSG-GAS, maka perlu dilakukan perhitungan keselamatan sesuai persyaratan yang telah ditetapkan. Untuk uji iradiasi EBU Reaktor akan dioperasikan dengan daerah daya 15 MW.



Gambar 2. Posisi pelat-pelat U3Si2 dalam berkas elemen bakar uji

Elemen Bakar Uji U3Si2-Al terdiri dari dua jenis tingkat muat uranium, masing-masing adalah 4,80 dan 5,20g/cm³. Setiap EBU tersusun dari 21 PEB dengan komposisi 18 PEB *dummy* dan 3 PEB U3Si2-Al 4,80 atau 5,20 g/cm³. Pelat Elemen Bakar U3Si2-Al dirakit pada alur nomor 3; 7 dan 19 dengan cara menyisipkan kedalam alur tersebut, sedangkan 18 PEB *dummy* dirakit dengan teknik rol gencet. Elemen bakar uji U3Si2-Al ditunjukkan pada Gambar 2.1 dan 2.2.

Tabel 1. Analisis kimia paduan Al Bahan Kelongsong Pelat elemen bakar Uji

Judul tabel

Penyusun Pemasu utama			Unsur pengotor		
Unsur	Kadar Nominal, %	Kadar Aktual, %	Unsur	Kadar Nominal, ppm	Kadar Aktual, ppm
Si	0,70 - 1,30	1,15	B	≤ 10	0,0005
Mn	0,40 - 1,00	0,71	Cd	≤ 10	ttd
Mg	0,60 - 1,20	0,98	Co	≤ 10	ttd
Cr	0,25	0,004	Cu	≤ 500	107,10
Ti	0,10	ttd	Li	≤ 10	ttd
Fe	0,50	0,25	Zn	≤ 500	210,93

Pelat elemen bakar berkulitkan (kelongsong) dari paduan Aluminium. Pelat ini yang telah dirakit seperti pada Gb.2 yang menunjukkan posisi 3 pelat elemen bakar diantara pelat *dummy* pada berkas elemen bakar. Gambar 3 memperlihatkan geometri bidang pelat serta posisi daging serbuk U3Si2 dalam Al didalam pelat.. akan radiasi dalam lingkungan air bebas mineral mengalir dengan kecepatan 4-8 m/s dengan temperatur permukaan antara 80 – 120 oC. Korosi homogen bisa berpotensi mempersulit pengambilan pelat pasca iradiasi guna keperluan pengujian metalurgi. Penelitian ini membahas potensi korosi ini.

Untuk melengkapi prediksi keselamatan dan kinerja bahan bakar, dilakukan evaluasi korosi pelat. Korosi pelat yang berlebihan dapat mempersulit penarikan pelat guna uji pasca iradiasi. Evaluasi didasarkan pada pendekatan pesimistis, menggunakan rumusan kinetika korosi yang diperoleh dari eksperimen diluar teras oleh Kawasaki dkk [2], dengan menggunakan Al-1100, dalam air bebas mineral dengan konduktivitas > 1 Mohm/cm.

2. Metodologi

Pelat elemen bakar uji difabrikasi dengan standar proses sesuai dengan fabrikasi elemen bakar U3Si2/Al berdensotas 2.96 g/cm³ yang telah mendapatkan lisensi dan digunakan dalam RSG hingga saat ini. Perlakuan memenuhi praktik terbaik yang dianjurkan oleh IAEA [3]. Penelitian yang dijadikan sebagai dasar perumusan kinetika Kawasaki. Bahwa pelat elemen bakar pada proses fabrikasi, pengerjaan permukaan kelongsong meliputi pencucian dan pelapisan boehmite (pasifasi) serta pengeringan. Lapisan korosi dalam proses pasifasi dihitung dengan kinetika korosi media statik pada pada suhu proses 50oC.

Korosi statik :

Laju korosi secara logaritmik dimodelkan sebagai persamaan-1

$$DW = k_1 \cdot \log(t - a_1) \quad (1)$$

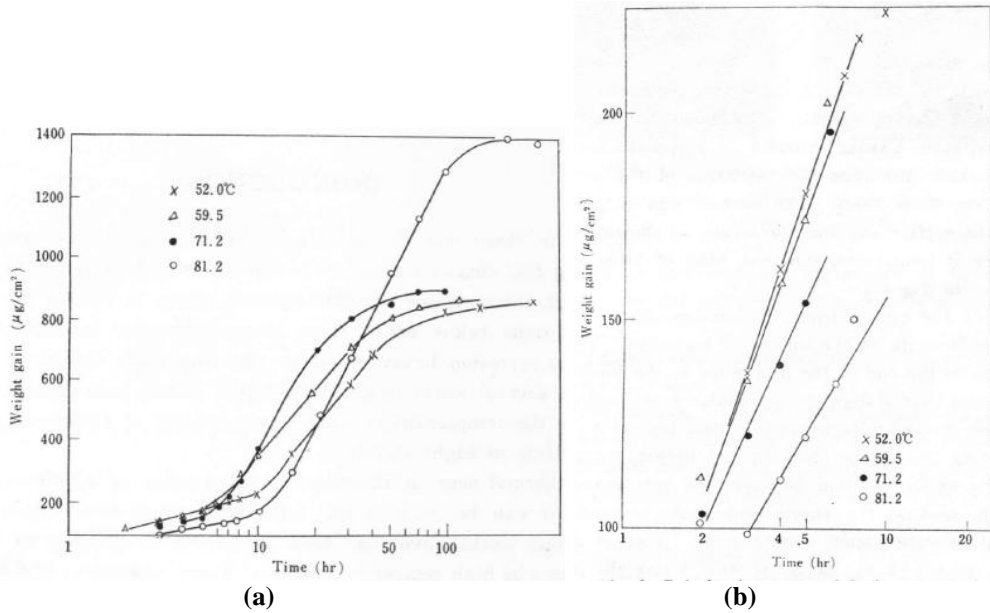
dengan *DW* adalah perubahan berat, sedangkan *a1* konstanta tergantung temperatur, sedangkan *k1* nilainya 490 ug/cm². Kontanta *k1* ini tidak tergantung pada temperatur. Persamaan-2 berikut ini menggambarkan hubungan antara kebalikan temperatur untuk pembentukan kristal baru adalah :

$$\ln(a1) = -DH1/R.T + \ln(A1) \quad (2)$$

dimana $DH1$ terhitung sebesar 4.1 kcal/mole.

Ketika proses mencapai fase-3 yaitu penurunan secara tajam laju korosi, laju logaritmik dari korosi menjadi

$$DW = k2 \log(t - a2) + \log(DWI) \quad (3)$$

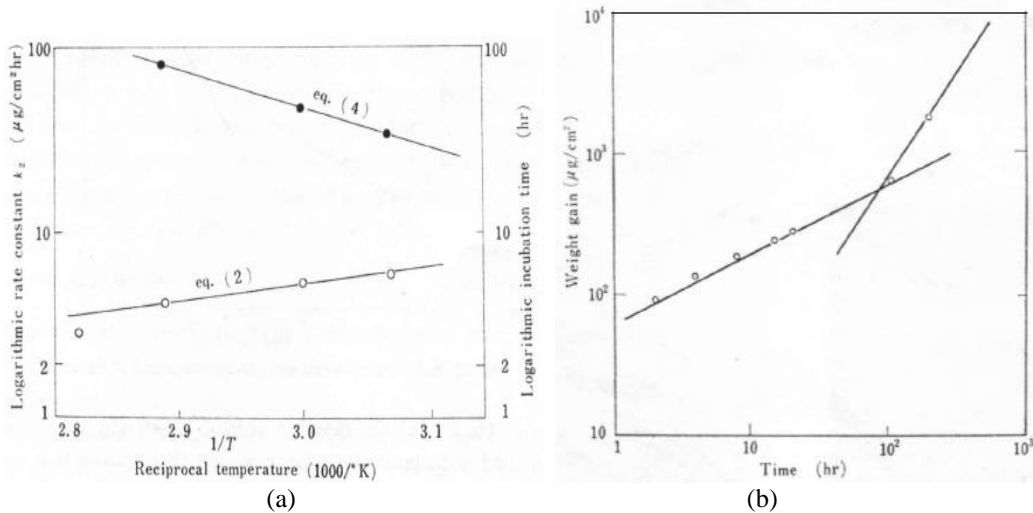


Gambar 3. Perubahan berat spesimen fungsi waktu korosi untuk berbagai temperatur (a), dan zoom untuk fase 1 (b).[2]

dengan $a2=7$ (jam) dan $DWI=786$ ($ug/cm2$)

Suatu plot logaritmik untuk $k2$ terhadap kebalikan temperatur disajikan pada Gb.3 akan dapat membantu menemukan nilai konstanta untuk laju korosi pada fase 3..

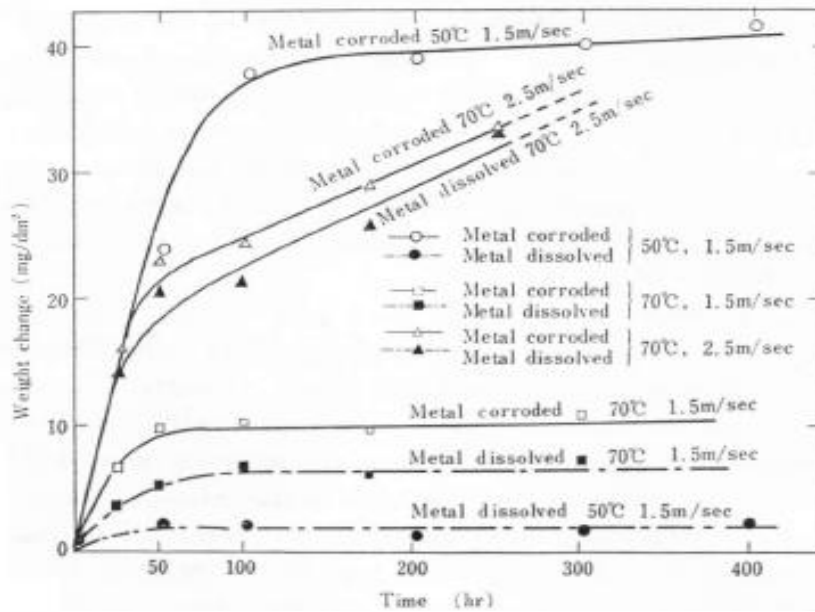
$$k2 = A2 \exp(-DH2/RT) \quad (4)$$



Gambar 4. Penentuan grafis konstanta korosi : a. fase 2, dan b. fase 3 [2]

Korosi dalam Reaktor Pelat Pasivasi.

Selama dalam reaktor pelat mengalami pendinginan dengan kecepatan aliran pendingin 6 m/s. Perhitungan korosi dinamik pada suhu rerata permukaan pelat maupun suhu maksimal permukaan pelat.



Gambar 5. Eksperimen korosi dinamik AL1100 pada kecepatan alir air demineral bervariasi [2]

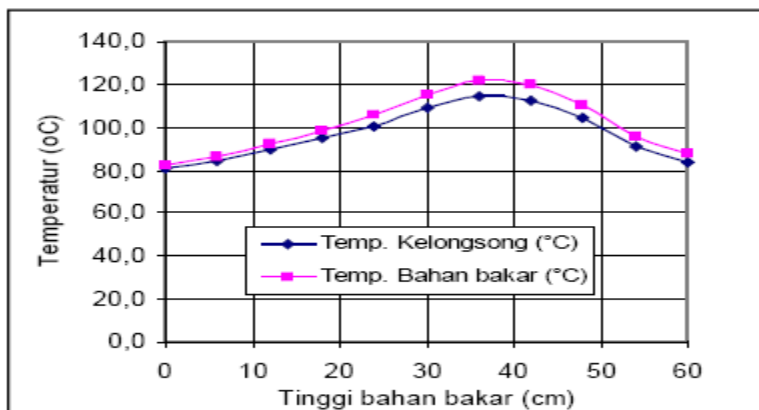
Untuk laju korosi setelah dimuat dalam teras reaktor, yaitu dengan pendingin yang mengalir secara turbulen, laju korosi tampak (R_c) menurut eksperimen Kawasaki pada temperatur dan kecepatan aliran pendingin (v) disajikan pada Gb.4. Korelasi antara kecepatan aliran pendingin dan laju korosi tampak adalah

$$abst(R_c) \sim \sim \text{sqrt}(v) \quad (5)$$

Korosi Al pada air mengalir dicirikan dengan laju difusi dalam lapisan korosi di permukaan baik Al ke arah antarmuka padat-air maupun O dan H dari antarmuka ke dalam permukaan Al atau antara muka Al hasil korosi. Disamping itu kelarutan hasil oksidasi baik boehmite maupun bayerite dalam air. Pada Gb.5 laju Al dalam kristal bayerit maupun boehmite yang terlarut dalam air ditunjukkan dalam kurva Metal dissolved. Sementara laju Al total yang terlarut dari semula kristal boehmit atau bayerit disajikan sebagai kurva logam. Al terkorosi yang masih menempel pada permukaan merupakan selisih dari total Al terkorosi dikurangi Al yang terlarut pada pendingin, dan ini selanjutnya dapat berpresipitasi pada komponen teras reaktor khususnya sirkuit pendingin primer.

3. Hasil dan Pembahasan

Data operasi uji iradiasi PEB.pengujian tahap-1 selama 2 siklus untuk mendapatkan derajat bakar ~ 20%. Posisi elemen bakar uji dalam teras adalah pada B7. Laju alir , dan fluks neutron . Temperatur permukaan adalah



Gambar.6. Distribusi aksial temperatur pelat elemen bakar dan air pendingin. [1]

Lapisan korosi boehmite hasil pasifasi 800 ug/cm². Tebal lapisan dihitung berdasarkan berat jenis AlOOH rerata adalah 800 ug/cm² x(2.5 cm³/ g) = 2 000.10(-8) m =10(-5) Simulasi menunjukkan korosi pada iradiasi hingga burnup 20% terdistribusi sbb.: Al terkorosi tetap menempel pada permukaan 0.382 g, Al korosi terlarut dalam pendingin 1.147 g m, total berat Al terkorosi 1.529 g, serta tebal lapisan

oksida tetap menempel pada permukaan 5.6 nm. Mengingat dalam reaktor temperatur permukaan logam maupun oksida lebih tinggi daripada temperatur air pendingin, probabilitas kelarutan lebih tinggi pengurangan massa lebih besar. Pada tingkat burnup 60%, pengurangan berat pelat diprediksi 4.5 g, dengan tebal rata-rata 31.4 nm.

Penambahan tebal lapisan korosi ini tidak signifikan dalam pengurangan konduktivitas termal. Sentara penipisan kelongsong disebabkan Al terlarut dari oksidanya akan mengurangi kekuatan mekanik sebagai penopang maupun sebagai pelindung terhadap keluarnya gas atau zat radioaktif dari daging bahan bakar. Namun demikian pengurangan ini tidak cukup signifikan.

Ucapan Terima Kasih <jika ada, 10 pt bold >

Ucapan terima kasih ditujukan pada Ir. Sukarman Aminjoyo, SU, APU dan Ir. Sukarsono, SU, APU yang memeriksa naskah tulisan ini dan Program Block Grant Direktorat Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan yang menyediakan dana untuk penelitian ini

Daftar Simbol

DW	= perubahan berat lapisan (mg/dm ²)
R	= konstanta gas, cal/(gmol K)
Rc	= laju korosi tampak, mg/dm ² /jam
T	= suhu operasi, K
T	= waktu (jam)
v	= kecepatan alir (m/s)
a	= kontanta (jam)
k	= kontanta berat lapisan (mg/dm ²)

Daftar Pustaka <10 pt bold >

- [1] Budi Briyatmoko, dkk, LAPORAN ANALISIS KESELAMATAN INSERSI ELEMEN BAKAR UJI SILISIDA TINGKAT MUAT 4,8 DAN 5,2 g U/cm³ DI TERAS RSG, PTBN BATAN, Jakarta, 2007.
- [2] M. KAWASAKI, et al., *Corrosion of Aluminum in Water*, Metallurgy Lab., JAERI, 1962.
- [3] IAEA, Best Practise fabrication U3Si2 Fuel for research and testing reactor, Vienna-Austria, 1991.
- [4] SUWARDI, KIM, Ch-K, “Penentuan Tebal Lapisan Korosi Elemen Bakar Uji Untuk Reaktor HANARO”, Seminar Kimia Nasional XV, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2003.

KINETIKA REAKSI PEMBUATAN ALKID RESIN TERMODIFIKASI MINYAK JAGUNG DENGAN ASAM ANHIDRIDA FTALAT

Heri Heriyanto

Email : herfais@yahoo.com

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Jendral Sudirman Km 3 Cilegon – Banten

Rochmadi, Arief Budiman

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gajah Mada

ABSTRAK

Reaksi esterifikasi anhidrida ftalat dengan monogliserida merupakan reaksi kondensasi membentuk polimer dengan rantai linier. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi alkid resin termodifikasi minyak jagung tanpa menggunakan katalis. Proses pada penelitian ada dua tahap : tahap pertama reaksi alkoholisis antara minyak jagung dan gliserol, dan tahap kedua reaksi esterifikasi antara monogliserida dengan anhidrida ftalat.

Proses alkoholisis dan esterifikasi dijalankan secara batch dalam labu leher tiga, yang dilengkapi dengan pengaduk merkuri, jaket pemanas, thermometer. Tahap alkoholisis diawali dengan mereaksikan minyak jagung dan gliserol dengan perbandingan molar 1:2 pada suhu 250°C. Suhu 250°C tercapai sampel diambil dengan interval 30 menit selama 3 jam untuk dianalisis kadar gliserol bebasnya dengan metode iodometri. Tahap esterifikasi adalah mencampurkan anhidrida ftalat ke dalam reaktor batch yang berisi produk alkoholisis dengan perbandingan molar gliserol : anhidrida ftalat 3:2. Suhu esterifikasi dijaga tetap pada 250°C. Sampel diambil dengan interval 15 menit selama 75 menit untuk dianalisis kadar gugus OH dengan metode asetat anhidrida. Peubah-ubah yang dipelajari meliputi variasi suhu dari 230°C - 260°C pada perbandingan ekivalen OH/COOH 1:1, serta variasi perbandingan ekivalen OH/COOH dari 1 – 1,25 pada suhu tetap 250°C.

Berdasarkan hasil penelitian diambil kesimpulan bahwa minyak jagung dan gliserol dapat dialkoholisis tanpa menggunakan katalis pada kisaran suhu 230°C-260°C. Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi dinyatakan dengan persamaan Arrhenius adalah sebagai berikut :

$$a. \quad k_1 = 14647,135 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right)$$

$$b. \quad k_4 = 2,1398 \times 10^9 \exp\left(-\frac{14142}{T}\right)$$

Konstanta kecepatan reaksi k_3 merupakan fungsi dari perubahan konsentrasi dan suhu, yang dinyatakan dengan persamaan empiris berikut :

$$k_3 = 16,445 \left(\frac{C_{OH}}{C_{COOH}}\right)^{5,1} \exp\left(-\frac{4945,3}{T}\right)$$

dengan k_1 adalah kecepatan pembentukan monogliserida, k_3 adalah kecepatan pembentukan asam ftalat, k_4 adalah pembentukan ester ftalat dan T adalah suhu absolut reaksi (K).

Kata kunci : alkoholisis, esterifikasi, minyak jagung, gliserol, anhidrida ftalat

ABSTRACT

Esterification of phthalic anhydride with monoglyceride is a condensation reaction, forming a linear chain polymer. This research is to find out the reaction kinetics of modified alkyd resin from corn oil without adding a catalyst. There are two stages of reaction, i.e. alcoholysis of corn oil with glycerol and esterification of phthalic anhydride with monoglyceride.

The alcoholysis and esterification processes were carried out in three-neck flask, equipped with a mercury stirrer, heating jacket and thermometer. The alcoholysis of corn oil and glycerol was carried out with a molar ratio of 1:2 at 250°C. Samples were taken at the beginning, and successively at the 30-minutes interval for three hours, and its free glycerol content was then analyzed using Iodometry Method. Esterification was started by mixing phthalic anhydride with alcoholysis product with a molar ratio of glycerol to phthalic anhydride of 2:3, at 250°C. Samples were taken at 15-minutes interval for 75 minutes, and the content of OH was then analyzed by Acetic Anhydride Method. Variables studied were temperature (230°C-260°C) at an equivalent ratio of OH : COOH of 1:1, and equivalent ratio of OH : COOH (1:1.25) at a constant temperature of 250°C.

It can be concluded that corn oil and glycerol could be alcoholized without adding a catalyst at a temperature range of 230°C-260°C. Reaction rate constants can be expressed by the Arrhenius equation as follows:

$$\begin{aligned} \text{a. } k_1 &= 14647,135 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \\ \text{b. } k_4 &= 2,1398 \times 10^9 \exp\left(-\frac{14142}{T}\right) \end{aligned}$$

Reaction rate constants of k_3 is function temperature and concentration ratio of OH:COOH can be expressed by the equation follows :

$$k_3 = 16,445 \left(\frac{C_{OH}}{C_{COOH}}\right)^{5,1} \exp\left(-\frac{4945,3}{T}\right)$$

where k_1 is the reaction rate of monoglyceride; k_3 is the reaction rate of phthalic acid; k_4 is the reaction of phthalic ester; and T is temperature (K).

Keywords: alcoholysis, esterification, corn oil, glycerol and phthalic anhydride

Pendahuluan

Alkid resin merupakan salah satu produk dari kimia polimer dengan mekanisme polimerisasi kondensasi. Jenis resin ini digunakan sebagai *binder* yang dimanfaatkan dalam industri cat, *coating*, pembentukan film (Sandler, 1994). Alkid resin dapat digunakan untuk bahan pengikat tinta, dempul pesawat, bahan perekat (Jones, 1983). Dalam perkembangannya konsumen lebih tertarik pada bahan cat dan *coating* yang ramah lingkungan, sehingga banyak penelitian dengan topik modifikasi alkid resin menggunakan minyak nabati yang ramah lingkungan.

Alkid resin adalah suatu produk hasil reaksi esterifikasi antara asam dua basa (*dibasic acid*) dan *polyols* yang dimodifikasi oleh minyak kering atau asam lemak jenuh (Ikhuoria dkk., 2007). Atimuttigul, dkk. (2006) melakukan penelitian tentang pengaruh jenis minyak nabati yaitu minyak kedelai, minyak biji bunga

matahari, minyak jarak terhadap sifat fisik alkid resin. Azam, dkk.(2007) melakukan penelitian tentang sintesis alkid resin minyak tembakau. Penelitian yang akan dilakukan adalah sintesis alkid resin termodifikasi minyak jagung tidak menggunakan katalis. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi sintesis alkid resin gliserol dan anhidrida ftalat yang dimodifikasi oleh minyak jagung. Variabel yang diteliti adalah suhu dan perbandingan mol reaktan.

Teori Dasar

Esterifikasi merupakan reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol. Asam yang digunakan dapat berupa asam mono basa atau lebih dan alkohol yang digunakan dapat berupa alkohol mono hidroksi atau lebih. Jika dalam esterifikasi digunakan asam dibasa atau lebih dan alkohol yang digunakan adalah alkohol dihidroksi atau lebih akan diperoleh suatu

senyawa poliester dengan berat molekul tinggi (Haryanto dkk., 2005).

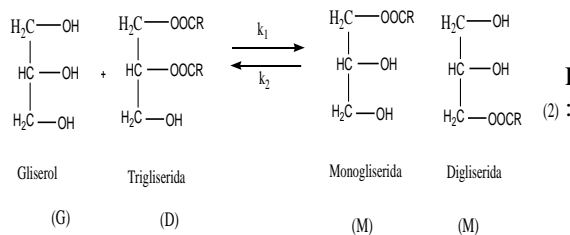
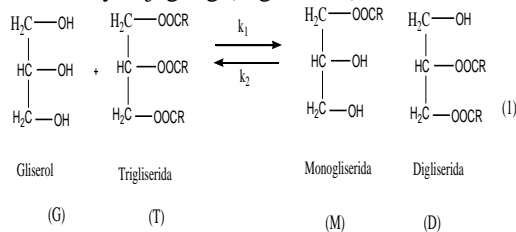
Fisher dan Hayward (1998) menerangkan bahwa proses pembuatan alkid resin ada dua metode yaitu :

1. Proses Monogliserida yaitu reaksi antara gliserol dan minyak nabati membentuk monogliserida dilanjutkan dengan penambahan anhidrida ftalat membentuk alkid resin.
2. Proses *Fatty Acid* (Asam Lemak), yaitu minyak nabati, gliserol, dan anhidrida ftalat dimasukkan bersama artinya tidak perlu memproduksi monogliserida.

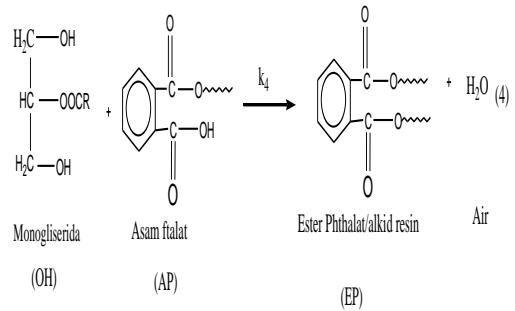
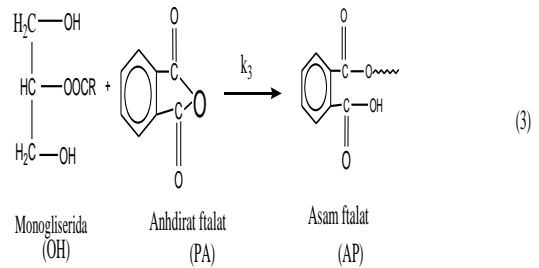
Kontrol yang harus diperhatikan pada reaksi polimerisasi alkid resin adalah terjadinya *gelation* sebelum konversi polimerisasi tercapai. *Gelation* pada reaksi sintesis alkid resin tergantung pada gugus fungsi rata-rata dari reaktan (Prashantha dkk., 2008). Proses yang dipakai adalah proses monogliserida. Penelitian ini menggunakan model dengan anggapan bahwa reaksi terjadi pada larutan ideal dimana reaktivitas gugus tidak dipengaruhi oleh perubahan berat molekul (panjang rantai).

Model matematika dari mekanisme reaksi sintesis alkid resin dengan metode monogliserida dapat disusun sebagai berikut :

1. Reaksi alkoholisis antara gliserol dan minyak jagung (trigliserida)



2. Reaksi esterifikasi antara asam anhidrida ftalat dan monogliserida



Air dianggap menguap semua (Kastanek dkk., 1986).

Pada tahap alkoholisis, neraca massa untuk tiap komponen menghasilkan :

$$-\frac{dC_G}{dt} = k_1 C_G (C_T + C_D) - k_2 C_M (C_D + C_M) \quad (5)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_G C_T + k_2 C_M C_D \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_M}{dt} &= k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D + 2 k_1 C_G C_D - \\
 &\quad 2 k_2 C_M C_M \\
 &= k_1 C_G (C_T + 2 C_D) - k_2 C_M (C_D + 2 C_M) \quad (7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_D}{dt} &= k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D - k_1 C_G C_D + k_2 C_M C_M \\
 &= k_1 C_G (C_T - C_D) + k_2 C_M (C_M - C_D) \quad (8)
 \end{aligned}$$

Persamaan neraca massa untuk tahap esterifikasi :

$$-\frac{dC_{OH}}{dt} = k_3 C_{OH} C_{PA} + k_4 C_{OH} C_{AP} \quad (9)$$

$$\frac{dC_{PA}}{dt} = k_3 C_{OH} C_{PA} \quad (10)$$

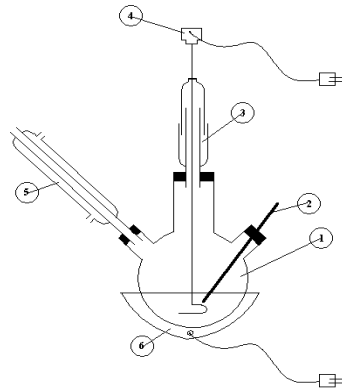
$$\frac{dC_{AP}}{dt} = k_3 C_{OH} C_{PA} - k_4 C_{OH} C_{AP} \quad (11)$$

$$\frac{dC_{EP}}{dt} = k_4 C_{OH} C_{AP} \quad (12)$$

Nilai $k_1, k_2, k_3,$ dan k_4 akan dicari dengan metode Runge Kutta sehingga diperoleh nilai SSE dari konsentrasi hidroksil memberikan nilai minimum.

Bahan dan Metode Penelitian

Bahan utama penelitian alkid resin termodifikasi minyak jagung adalah Gliserol (C₃H₅(OH)₃). Anhidrida ftalat (C₈H₄O₃) Anhidrida ftalat (p.a). dan minyak jagung Minyak jagung *refinery* memiliki fasa cairan dan densitas 0,918 g/m, bilangan iod 120-130 gI₂/100 g minyak. Rangkaian alat yang digunakan ditunjukkan pada Gambar1 berikut :



Keterangan Gambar :
1. Reaktor, 2. Termometer, 3. Pengaduk merkuri, 4. Motor pengaduk, 5. Pendingin balik, 6. Jaket pemanas

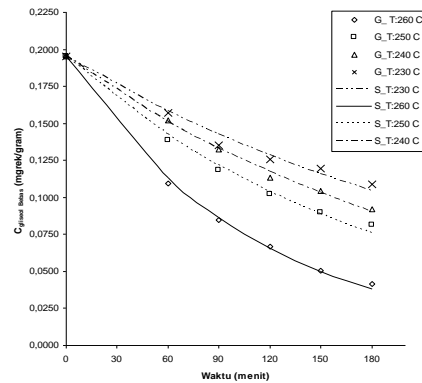
Gambar 1. Rangkaian alat pembuatan alkid resin termodifikasi minyak jagung

Proses alkoholisis dan esterifikasi dijalankan secara *batch* dalam labu leher tiga, yang dilengkapi dengan pengaduk merkuri, jaket pemanas, thermometer dan saluran pengambil sampel. Tahap alkoholisis diawali dengan mereaksikan minyak jagung dan gliserol dengan perbandingan molar 1:2 pada suhu 250⁰C. Suhu dan kecepatan pengadukan dipertahankan tetap. Sampel diambil pada selang waktu 30 menit selama 3 jam untuk dianalisa kadar gliserol bebasnya dengan metode iodometri. Tahap esterifikasi adalah mencampurkan anhidrida ftalat ke dalam reaktor batch yang berisi produk alkoholisis dengan perbandingan molar gliserol : anhidrida ftalat 3:2. Suhu esterifikasi dijaga tetap pada 250⁰C. Sampel diambil selang waktu 15 menit selama 75 menit, sampel diambil untuk dianalisis kadar gugus OH⁻ dengan metode asetat anhidrida. Peubah-ubah yang dipelajari meliputi variasi suhu dari 230⁰C -260⁰C pada perbandingan ekivalen OH/COOH 1:1, serta variasi perbandingan ekivalen OH/COOH dari 1 – 1,25 pada suhu tetap 250⁰C

Hasil dan Pembahasan

Pengaruh suhu reaksi dapat dilihat pada Gambar 2. Makin tinggi suhu konsentrasi gliserol bebas semakin kecil, sebab energi kinetik yang dimiliki oleh molekul–molekul akan

meningkat. Molekul banyak yang bertumbukan menyebabkan reaksi kimia semakin cepat.



Gambar 2. Hubungan konsentrasi gliserol bebas dengan waktu pada reaksi alkoholisis untuk perbandingan komposisi reaktan tetap

Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi alkoholisis bolak-balik dapat dilihat pada Tabel 1. Makin tinggi suhu nilai konstanta kecepatan reaksi meningkat.

Apabila dibuat hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu menurut persamaan Arrhenius, maka didapat persamaan sebagai berikut :

$$k_1 = 14657,39 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \text{ g/mgek.menit} \quad (13)$$

$$k_2 = 3,73 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{726,82}{T}\right) \text{ g/mgek.menit} \quad (14)$$

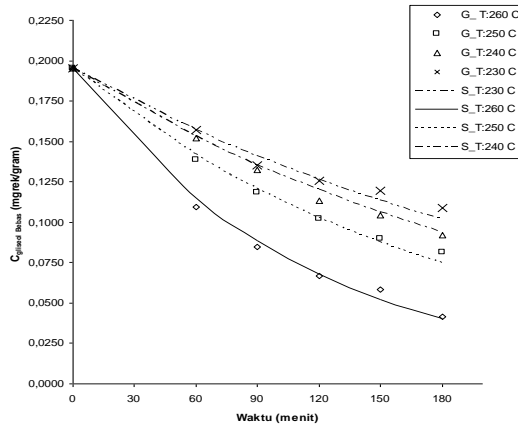
dengan penyimpangan rerata sebesar k₁ 8,79% dan k₂ 1,85%.

Tabel 1. Nilai k₁ dan k₂ (gram/mgek.menit) pada reaksi alkoholisis dengan perbandingan ekivalen reaktan tetap (minyak jagung 93 g, gliserol 24 g)

T (K)	k ₁ data	k ₁ hit	Ral (%)	K ₂ data	k ₂ hit	Ralat (%)
533	0,0031	0,0028	9,67	1,43x10 ⁻⁷	1,46x10 ⁻⁷	1,88
523	0,0019	0,0021	10,5	1,52x10 ⁻⁷	1,50x10 ⁻⁷	1,41
513	0,0015	0,0016	6,67	1,57x10 ⁻⁷	1,54x10 ⁻⁷	2,15
503	0,0012	0,0011	8,33	1,55x10 ⁻⁷	1,58x10 ⁻⁷	1,95
		Σ	35,1		Σ	7,39
Kesalahan relatif rerata			8,79	Kesalahan relatif rerata		1,85

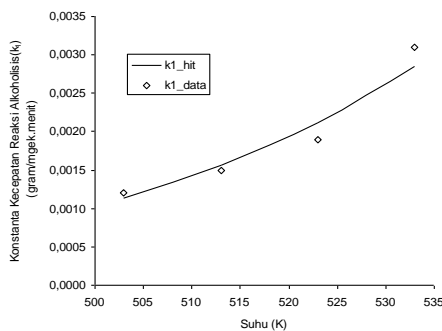
Hasil perhitungan diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi ke kiri (k₂) sangat kecil jika dibandingkan dengan nilai konstanta kecepatan reaksi ke kanan (k₁). Karena nilai k₂ sangat kecil maka reaksi ke kiri diabaikan. Maka model reaksi alkoholisis dibuat tidak balik (*irreversibel*). Hubungan antara konsentrasi

gliserol bebas dengan waktu reaksi dapat dilihat pada Gambar 3



Gambar 3. Hubungan konsentrasi gliserol bebas dengan waktu untuk reaksi alkoholisis searah pada perbandingan ekivalen reaktan tetap

Hasil perhitungan nilai k_1 untuk reaksi alkoholisis searah dapat dilihat pada Gambar 4.

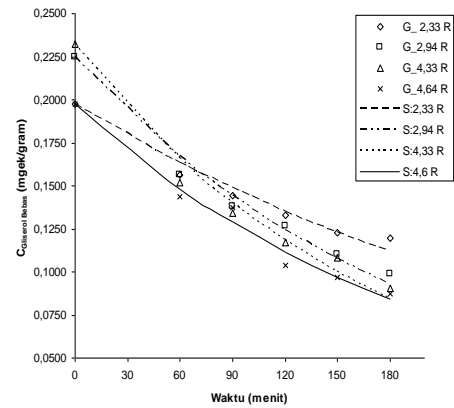


Gambar 4. Hubungan konstanta kecepatan reaksi (k_1 , gram/mgek.menit) dengan suhu pada reaksi alkoholisis searah dengan perbandingan reaktan tetap

Gambar 4 memperlihatkan bahwa kenaikan suhu reaksi meningkatkan konstanta kecepatan reaksi. Apabila dibuat hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu menurut Persamaan Arrhenius pada kisaran suhu 230°C sampai 260°C, maka didapat persamaan sebagai berikut :

$$k_1 = 14647,13 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \text{ g/mgek.menit(15)}$$

Gambar 5 memperlihatkan bahwa reaksi alkoholisis dipengaruhi oleh perbandingan ekivalen reaktan. Hal ini disebabkan karena semakin besar perbandingan ekivalen OH/COOH, maka konsentrasi gliserol akan meningkat atau disebut dengan istilah gliserol berlebih (*excess*).



Gambar 5. Hubungan konsentrasi gliserol bebas pada reaksi alkoholisis untuk suhu tetap 250°C

Tabel 2. Nilai k_1 dan k_2 (gram/mgek.menit) pada reaksi alkoholisis untuk berbagai perbandingan ekivalen OH/COOH pada suhu tetap 250°C

R	k_1 data	k_1 hit	Ralat (%)	k_2 data	k_2 hit	Ralat (%)
4,6	0,0023	0,0025	8,69	$1,28 \times 10^{-6}$	$1,27 \times 10^{-6}$	0,89
4,33	0,0023	0,0022	4,35	$1,27 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-6}$	1,28
2,94	0,0018	0,0017	5,56	$1,33 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-6}$	3,15
2,33	0,0012	0,0013	8,33	$1,37 \times 10^{-6}$	$1,37 \times 10^{-6}$	0,04
	Σ		26,93	Σ		5,35
Kesalahan relatif rerata			6,73	Kesalahan relatif rerata		1,34

Tabel 2 menunjukkan bahwa kenaikan perbandingan konsentrasi ekivalen dapat menyebabkan terjadinya perubahan nilai konstanta kecepatan reaksi ke kanan. Hasil perhitungan diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi ke kiri (k_2) sangat kecil jika dibandingkan dengan nilai konstanta kecepatan reaksi ke kanan (k_1). Maka model reaksi alkoholisis dibuat tidak balik (*irreversibel*). Reaksi tidak balik kemungkinan bisa terjadi kalau reaksi alkoholisis belum mencapai kesetimbangan. Jika reaksi kesetimbangan telah tercapai maka asumsi reaksi tidak balik untuk alkoholisis tidak tepat. Hasil perhitungan konstanta kecepatan reaksi untuk reaksi alkoholisis searah pada perbandingan ekivalen OH/COOH disajikan pada Tabel 3.

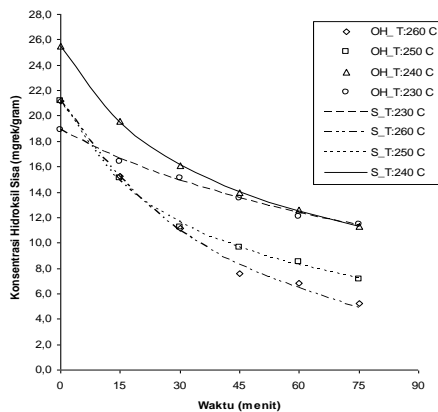
Untuk mengetahui pengaruh perbandingan konsentrasi ekivalen reaktan terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi (k) dilakukan uji statistik. Metode yang digunakan adalah uji F-test. Dengan uji F-test dapat diketahui apakah perubahan perbandingan konsentrasi ekivalen mempengaruhi secara signifikan terhadap konstanta kecepatan reaksi (k).

Uji F test dilakukan dengan cara membandingkan F_{hitung} dengan $F_{standar}$. $F_{standar}$ diperoleh dari Tabel *F-Distribution* (Montgomery, 2001) dengan signifikan 5%. Apabila $F_{standar} > F_{hitung}$, maka perbandingan konsentrasi reaktan tidak mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi. Hasil perhitungan diketahui bahwa F_{hitung} untuk perbandingan ekivalen reaktan adalah 0,196. Sedangkan $F_{standar}$ adalah 6,59. Maka $F_{standar} > F_{hitung}$. Sehingga dari hasil penelitian diperoleh bahwa perbandingan konsentrasi reaktan tidak mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi alkoholisis (k_1).

Tabel 3. Nilai konstanta kecepatan reaksi alkoholisis searah (k_1 , gram/mgek.menit), pada suhu tetap 250°C

R	k_1 data	k_1 hit	Ralat (%)
4,602	0,0023	0,002351	2,22
4,331	0,0023	0,002262	1,65
2,942	0,0018	0,001764	2,00
2,337	0,0015	0,001522	1,45
	Σ		7,32
	Kesalahan relatif rerata		1,83

Hasil penelitian pengaruh suhu terhadap konsentrasi hidroksil sisa pada perbandingan komposisi tetap dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Hubungan konsentrasi hidroksil sisa pada berbagai suhu, dengan perbandingan ekivalen reaktan OH/COOH = 1

Gambar 6 memperlihatkan bahwa reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh suhu. Makin tinggi suhu konsentrasi hidroksil sisa semakin kecil. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu, energi kinetik yang dimiliki oleh molekul-

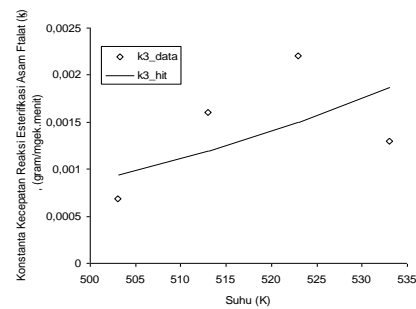
molekul akan meningkat dan makin banyak molekul yang bertumbukan yang menghasilkan reaksi kimia semakin cepat

Hasil perhitungan k_3 dan k_4 untuk berbagai suhu disajikan pada Gambar 7 dan 8.

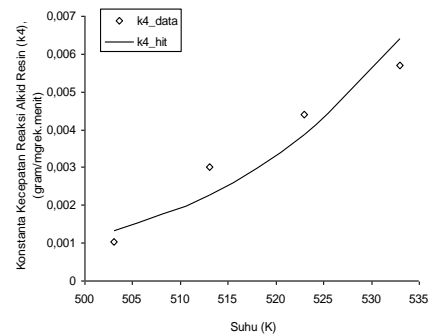
Apabila dibuat hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu menurut persamaan Arrhenius, maka didapat persamaan sebagai berikut :

$$k_3 = 199,67 \exp\left(-\frac{6171,4}{T}\right) \text{ g/mgek.menit} \quad (16)$$

$$k_4 = 2,14 \times 10^9 \exp\left(-\frac{14142}{T}\right) \text{ g/mgek.menit} \quad (17)$$

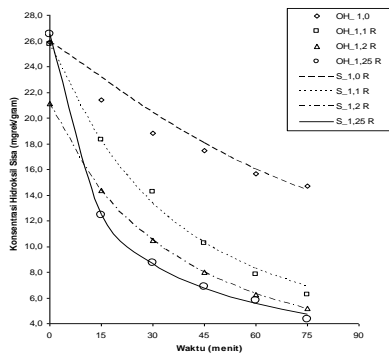


Gambar 7. Nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi asam flatat (k_3 , gram/mgek.menit) pada perbandingan ekivalen OH/COOH = 1



Gambar 8. Nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi alkyd resin (k_4 , gram/mgek.menit) pada perbandingan ekivalen OH/COOH = 1

Hasil penelitian pengaruh perbandingan ekivalen OH/COOH terhadap konsentrasi hidroksil sisa pada suhu tetap 250°C dapat dilihat pada Gambar 9. Terlihat bahwa reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh perbandingan ekivalen reaktan. Dengan meningkatnya konsentrasi reaktan maka kecepatan reaksi akan meningkat.



Gambar 9. Hubungan konsentrasi hidroksil sisa (mgek/gram) pada reaksi esterifikasi untuk suhu tetap 250°C.

Hasil perhitungan k_3 dan k_4 untuk berbagai perbandingan ekivalen OH/COOH pada Tabel 4. Terlihat bahwa dengan kenaikan perbandingan ekivalen OH/COOH terjadi perubahan nilai konstanta kecepatan reaksi.

Tabel 4 memperlihatkan bahwa perbandingan konsentrasi reaktan mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi. Semakin besar perbandingan konsentrasi reaktan, maka nilai konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Untuk mengetahui pengaruh perbandingan konsentrasi ekivalen reaktan terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi (k) dilakukan uji statistik. Metode yang digunakan adalah uji F-test. Dengan uji F-test dapat diketahui apakah perubahan perbandingan konsentrasi ekivalen mempengaruhi secara signifikan terhadap konstanta kecepatan reaksi (k).

Tabel 4. Nilai k_3 dan k_4 (gram/mgek.menit) pada reaksi esterifikasi untuk suhu tetap 250°C

R	k_3 data	k_3 hit	Ralat (%)	k_4 data	k_4 hit	Ralat (%)
1,25	0,0067	0,0044	34,32	0,0018	0,0020	11,11
1,2	0,0021	0,0033	57,14	0,0014	0,0012	14,28
1,1	0,0016	0,0019	18,75	0,0003	0,00031	3,33
1	0,0011	0,0009	18,18	0,0001	0,00011	10
	Σ		100,22	Σ		38,72
	Kesalahan relatif rerata		32,09	Kesalahan relatif rerata		9,68

Dari perhitungan diketahui bahwa F_{hitung} untuk perbandingan konsentrasi reaktan adalah 24,853. Sedangkan $F_{standar}$ adalah 6,59. Maka $F_{standar} < F_{hitung}$. Sehingga dari hasil penelitian diperoleh bahwa perbandingan konsentrasi reaktan mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi pembentukan produk *intermediate* asam ftalat (k_3) atau $k = f(T,$

$\frac{C_{OH}}{C_{COOH}}$). Hal ini terjadi karena selama proses terjadi perubahan volume dan asumsi larutan ideal kurang tepat.

Pengaruh perbandingan konsentrasi ekivalen reaktan OH/COOH terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi dinyatakan dengan persamaan empiris, berikut :

$$k_3 = 9,4 \times 10^{-4} \times \left(\frac{OH}{COOH} \right)^{6,8896} \text{ g/mgek.menit} \quad (18)$$

Dari pengolahan data diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi asam ftalat (k_3) dipengaruhi oleh suhu dan perbandingan konsentrasi reaktan. Jika nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi asam ftalat (k_3) dinyatakan dalam persamaan empiris

$$k = f \left(T, \frac{C_{OH}}{C_{COOH}} \right), \text{ diperoleh persamaan sebagai}$$

berikut :

$$k_3 = 16,445 \left(\frac{C_{OH}}{C_{COOH}} \right)^{5,1} \exp \left(- \frac{4945,3}{T} \right) \quad (19)$$

Tabel 4 menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi alkid resin (k_4) berbanding lurus dengan perubahan perbandingan konsentrasi reaktan. Untuk mengetahui pengaruh perbandingan konsentrasi ekivalen reaktan terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi (k) dilakukan uji statistik. Metode yang digunakan adalah uji F-test. Dengan uji F-test dapat diketahui apakah perubahan perbandingan konsentrasi ekivalen mempengaruhi secara signifikan terhadap konstanta kecepatan reaksi (k).

Dari perhitungan diketahui F_{hitung} untuk perbandingan konsentrasi reaktan adalah 0,403 Sedangkan $F_{standar}$ adalah 6,59. Maka $F_{standar} > F_{hitung}$. Sehingga dari hasil penelitian diperoleh bahwa perbandingan konsentrasi reaktan tidak mempengaruhi secara signifikan nilai konstanta kecepatan reaksi (k_4).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi terjadi perubahan dengan kenaikan perbandingan konsentrasi ekivalen reaktan. Hal ini terjadi karena pada pengolahan data dengan menggunakan cara Runge Kutta, nilai k akan dicoba-coba secara simultan sampai mendapatkan nilai SSE minimum. Pada saat SSE minimum itulah nilai konstanta kecepatan reaksi yang diperoleh hasil penelitian. Sehingga berapa pun nilai konstanta kecepatan reaksinya (k) yang penting bahwa nilai SSE adalah minimum.

Perbandingan dengan Hasil Penelitian Lain

Haryanto (2005) melakukan penelitian poliesterifikasi gliserol-asam adipat berdasarkan model kinetika untuk sistem ideal dan non-ideal. Hasil penelitian Haryanto pada suhu 130⁰C diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi untuk pembentukan rantai lurus (k₁) sebesar 7,619x10⁻⁶ g/mgek.menit dan nilai konstanta kecepatan reaksi untuk pembentukan rantai cabang (k₂) sebesar 9,9x10⁻⁷ g/mgek.menit. Hasil ini berbeda dengan konstanta kecepatan reaksi poliesterifikasi pada penelitian. Pada penelitian diperoleh konstanta kecepatan reaksi esterifikasi asam ftalat (k₃) sebesar 2,2 x10⁻³ g/mgek.menit, dan konstanta kecepatan reaksi esterifikasi alkid resin (k₄) sebesar 4,4x10⁻³ g/mgek.menit

Purwaningsih (1987) melakukan penelitian alkoholisis minyak biji karet menggunakan katalis damar penukar kation untuk mempercepat reaksi dan suhu reaksi pada kisaran 40⁰C – 83,5⁰C dengan tekanan 1 atm. Nilai konstanta kecepatan reaksi ke kanan (k₁) sebesar 8,4436 x10⁻³ L/gek.menit dan nilai konstanta kecepatan reaksi ke kiri sebesar 1,0388x10⁻³ L/gek.menit pada suhu 78⁰C. Hasil penelitian pada suhu 230⁰C, k₁ sebesar 1,2x10⁻³ (gram/mgek.menit) dan k₂ sebesar 1,55x10⁻⁷ (gram/mgek.menit). Konstanta kecepatan reaksi alkoholisis hasil penelitian lebih kecil dibandingkan dengan alkoholisis minyak biji karet, karena ada pemakaian katalis.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa minyak jagung dapat dipakai untuk memodifikasi alkid resin. Pada reaksi alkoholisis kenaikan suhu diikuti dengan kenaikan konstanta kecepatan reaksi, k₁. Pada kisaran suhu 230⁰C sampai 260⁰C, nilai k₁

$$\text{adalah } k_1 = 14647,135 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right)$$

gram/mgek.menit, dengan penyimpangan rerata 8,79%. Pada reaksi esterifikasi, terdapat dua tahap mekanisme reaksi, yaitu : *intermediate* dan pembentukan produk. Nilai konstanta kecepatan reaksi *intermediate* (k₃) dipengaruhi suhu dan perbandingan konsentrasi reaktan sedangkan nilai konstanta kecepatan reaksi produk (k₄) hanya dipengaruhi suhu. Hubungan keduanya mengikuti persamaan :

$$k_3 = 16,445 \left(\frac{C_{OH}}{C_{COOH}}\right)^{5,1} \exp\left(-\frac{4945,3}{T}\right)$$

gram/mgek.menit, dengan ralat 27,32%

$$k_4 = 2,14 \times 10^9 \exp\left(-\frac{14142}{T}\right)$$

gram/mgek.menit, dengan penyimpangan rerata 15,21%.

Daftar Simbol

- AP = Asam ftalat
- C_G = Konsentrasi gliserol (mgek/gram)
- C_T = Konsentrasi trigliserida (mgek/gram)
- C_M = Konsentrasi monogliserida (mgek/gram)
- C_D = Konsentrasi digliserida (mgek/gram)
- C_{OH} = Konsentrasi hidroksil (mgek/gram)
- C_{PA} = Konsentrasi anhidrida ftalat (mgek/gram)
- C_{AP} = Konsentrasi asam ftalat (mgek/gram)
- C_{EP} = Konsentrasi ester ftalat/alkid resin (mgek/gram)
- D = Digliserida
- EP = Ester ftalat/Alkid resin
- G = Gliserol
- k₁ = Konstanta kecepatan reaksi pembentukan monogliserida, (gram/mgrek.menit)
- k₂ = Konstanta kecepatan reaksi pembentukan gliserol, (gram/ mgrek.menit)
- k₃ = Konstanta kecepatan reaksi pembentukan asam ftalat, (gram/ mgrek.menit)
- k₄ = Konstanta kecepatan reaksi pembentukan alkid resin, (gram/ mgrek.menit)
- M = Monogliserida
- OH = Gugus hidroksil
- PA = Anhidrida ftalat
- T = Suhu mutlak (K)
- T_G = Trigliserida
- t = waktu (menit)

DAFTAR PUSTAKA

Altiokka, M.R., and Citak, A., 2003, "Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in The Presence of Amberlite Catalyst", *Applied Catalysis A:General*, 239, 141-148

Azam, M., Habib, U., Hamid, M., 2007, "Fatty Acid Composition of Tobacco Seed Oil and Synthesis of Alkyd Resin", *Chinese Journal of Chemistry*, 25, 705-708

Atimuttigul, V., Damrongsakkul, S., and Tanthapanichakoon, W., 2006, "Effects of Oil Type on The Properties of Short Oil Alkyd Coating Materials", *Korean J.Chem.Eng.*, 23, 672-677

Bradshaw, G.B., Meuly, W.C. 1984, "Preparation of Detergents", *US Patent* 2, 360-844

- Fisher, L.A., and Hayward, G.R., 1998, "The Basic of Resin Technology", Oil and Colour Chemists' Association, United Kingdom
- Haryanto, Rochmadi, Budiman, A., 2005, "Kinetika Reaksi Poliesterifikasi Gliserol-Asam adipat", Teknosains Jilid 18 UGM, Yogyakarta
- Hindarwanto, R., R., 1999, "Polimerisasi Heksametenil Diamin Dengan Asam Adipat", Tesis diajukan kepada Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta
- Ikhuria, E., U., Maliki, M., Okieimen, F., E., Aigbodion, A., I., Obaze, E. O., Bakare, I., O., 2007, "Synthesis and Characterisation of Chlorinated Rubber Seed Oil Alkyd Resin", Progress in Organic Coating, 59, 134-137
- Jones, F., N., "Alkyd Resin", North Dakota University, Fargo, USA
- Johnstone, R. E. and Thring, M. W., 1957, "Pilot Plants Model and Scale Up Methodes in Chemical Engineering", pp.63-73, McGraw-Hill Book Company Inc., New York
- Kastanek, A., Hajek, K., and Dufka, O., 1986, "Analytical and Physical Investigation of Alkyd Resin in the Course of its Preparation Determination of Composition of Reaction Mixture Using Volatile Monocarboxylic Acid for Alkyd Synthesis", Journal of Applied Polymer Science, 31, 723-732
- Montgomery, D., C., 2001, "Design and Analysis Experiment", 5th ed., Jhon Willey and Sons, Inc., New York
- Nauman, E. B., 2002, "Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup", pp.154, McGraw-Hill Companies, Inc., New York
- Lundquist, E. G., 1995, "Catalyzed Esterification Process", U.S. Patents 5,426,199
- Prashantha, M., A., B., Premachandra, J., K., and Amarasinge A., D., U., S., 2008, "Mathematical Model for Predicting Gel Point in The Process of Manufacturing Alkyd Resins", Ind. Eng. Chem. Res, 47, 8555-8560
- Purwaningsih, I., S., 1987, "Kinetika Alkoholisis Minyak Biji Karet", Tesis diajukan kepada Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta
- Sandler, S. R., 1994, "Polymer Syntheses", Vol. 2nd ed, 157-187, Academic Press, Inc., California
- Swern, D., 1982, "Bailey Industrial Oil and Fat Products", 4th ed., Jhon Wiley & Sons, New York

MODEL KINETIKA REAKSI KONSEKUTIF ALKOHOLISIS MINYAK JAGUNG DAN ESTERIFIKASI MALEIC ANHYDRIDE MENJADI ALKYD RESIN

Jayanudin

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Rochmadi, Arief Budiman
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gajah Mada

Abstrak

Produced alkyd resins are widely used in paint and coatings industry. Alkyd resin is made by reacting the polyhydric alcohol, monobasic fatty acids and polybasic acids. The purpose of this research is to study the kinetics of the reaction between corn oil, glycerol and maleic anhydride into alkyd resins based on ideal solution system.

Alkyd resin is produced in two-stage processes. The first stage is alcoholysis reaction of corn oil with glycerol in batch reactor at temperature of 220oC-260oC with the equivalent ratio [OH/COOH] = 1.4-1.6. Samples are taken every 30 minutes for the next 3 hours and then are analyzed for free glycerol content by iodometry method (FBI-AO2-03). After 3 hours, the temperature is lowered to 140oC. The second stage is esterification reaction, between the first stage product and maleic anhydride. The temperature of esterification is 160oC-200oC. Samples are taken every 15 minutes for total of 75 minutes, and are analyzed OH- content using the method of uncatalyzed acetic anhydride.

Based on the research result, the reaction kinetics of alkyd resin production can be well explained by the kinetics model of an ideal solution. Parameters obtained from this study is the value of k_1 and k_2 of the reaction alcoholysis and k_3 and k_4 values of esterification reaction as function of temperature and equivalent ratio [OH / COOH]

$$k_1 = 0.6065 \exp \frac{-1810.7}{T} \text{ (g/mgek.min)}, k_2 = 0.0295 \exp \frac{-478.477}{T} \text{ (g/mgek.min)}$$

$$k_3 = 4.481 \frac{COH}{CCOOH}^{0.8} \exp \frac{-1693.1}{T} \text{ (g/gek.min)}, k_4 = 44.701 \exp \frac{-1930.2}{T} \text{ (g/gek.min)}$$

Keywords: Alkyd resins, alcoholysis, esterification, maleic anhydride, corn oil

1. Pendahuluan

Alkyd resin merupakan bagian dari produk polimer dengan proses polimerisasi kondensasi. *Alkyd resin* banyak digunakan dalam industri cat, coating, serta pembentukan film (Sandler, 1994). *Alkyd* juga sangat penting untuk bahan pengikat tinta, kegunaan yang lain termasuk dempul, bahan perekat (Jones, 1983). Industri cat mempertimbangkan ekspansi dalam mengembangkan *alkyd resin* di industri *automobile*, stasion tenaga nuklir, dan coating anti korosi (Hlaing dan Oo, 2008).

Alkyd menjadi sangat penting ketika dimodifikasi dengan minyak alam atau sintesis (trigliserida) yang dinamakan dengan alkyd termodifikasi minyak. Fungsi dari minyak adalah untuk menimbulkan proses pengeringan (minyakminyak akan mengering dengan

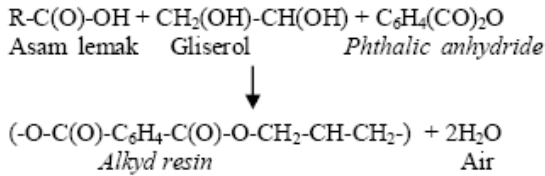
sendirinya ketika melebar/melapis sebagai suatu film) (Stevens, 2001).

Penggunaan minyak untuk memproduksi *alkyd resin* memberikan efek sangat besar dalam hasil akhir dari *alkyd resin* yang sesuai dengan pemanfaatannya, sehingga banyak penelitian yang menggunakan minyak nabati dalam memodifikasi *alkyd resin*.

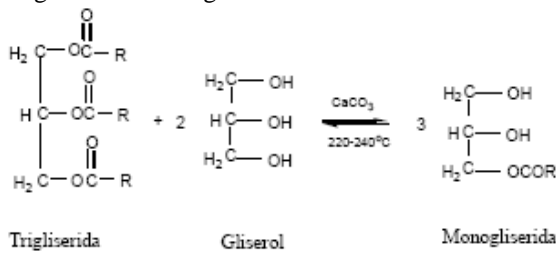
Alkyd merupakan produk dari reaksi *polyhydric alcohol, fatty acid monobasic* dan *polybasic acid*. *Alkyd* berasal dari kata "al" dari alkohol dan "kyd" dari *acid*, *alkyd* termasuk dalam kelas material yang dikenal sebagai polimeric ester (Marten, 1961).

Stoye dalam Ogunniyi dan Odetoey (2007) menyebutkan bahwa metode pembuatan *alkyd resin*

terbagi menjadi dua. Metode pertama adalah proses satu tahap, dimana *alkyd* modifikasi minyak dibuat dengan reaksi polimerisasi kondensasi antara asam lemak atau minyak, *polyhydric alcohol* dan *dibasic acid* atau *anhydrid*.



Metode kedua adalah proses dua tahap. Tahap pertama minyak direaksikan dengan gliserol menghasilkan monogliserida



selanjutnya direaksikan dengan *dibasic anhydride* membentuk *alkyd resin* Monogliserida + *dibasic anhydride* → *Alkyd resin*

Penelitian ini mengarah pada kinetika reaksi yaitu dengan menganalisa gugus hidroksil sisa dari proses sintesis *alkyd resin* antara gliserol, minyak jagung dan *maleic anhydride*. Sedangkan pada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya mengarah pada sifat fisik dari *alkyd resin* yaitu : bilangan asam, viskositas, warna, waktu pengeringan dan kekerasan. Poliesterifikasi merupakan salah satu jenis polikondensasi antara asam karboksilat dengan alkohol. Jika setiap molekul pereaksi mengandung dua gugus fungsional maka akan terbentuk polimer rantai linier. Polimer jaring (*network*) dapat terbentuk jika salah satu atau kedua pereaksi mempunyai lebih dari dua gugus fungsional. Dalam hal ini, poliesterifikasi gliserol dan *maleic anhydride* merupakan polimerisasi antara gugus-OH dan gugus -COOH. Oleh karena itu struktur cabang dapat terbentuk. Selama reaksi berlangsung ukuran polimer cabang semakin bertambah dan kejadian ini meningkatkan kebolehjadian terbentuknya polimer pada molekul polimer lainnya, sehingga terbentuk polimer bersambung silang. Penelitian-penelitian tentang kinetika esterifikasi ataupun poliesterifikasi banyak didasarkan pada teori Flory yaitu bahwa reaktivitas gugus fungsional selalu tetap selama terjadinya reaksi, meskipun ukuran molekul bertambah.

Gugus fungsional yang berperan dalam reaksi ini adalah gugus OH dan -COOH. Untuk mempelajari kinetika reaksi proses ini maka

digunakan pemodelan dengan asumsi reaksi terjadi pada larutan ideal dimana perubahan berat molekul atau panjang rantai kurang mempengaruhi reaktivitas gugus fungsional.

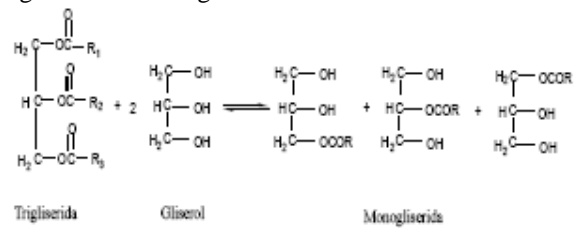
Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari kinetika reaksi *alkyd resin* antara minyak jagung, gliserol dan *maleic anhydride* berdasarkan sistem larutan ideal. Variabel yang diteliti adalah suhu dan perbandingan mol reaktan.

2. Teori Dasar

Pada penelitian ini proses sintesis *alkyd resin* yang dipakai adalah proses monogliserida. Penelitian ini menggunakan model dengan menganggap bahwa reaksi terjadi pada larutan ideal dimana reaktivitas gugus tidak dipengaruhi oleh perubahan berat molekul (panjang rantai). Pendekatan model mekanisme reaksi adalah :

1. Reaksi alkoholisis antara gliserol dan minyak jagung (trigliserida) membentuk monogliserida

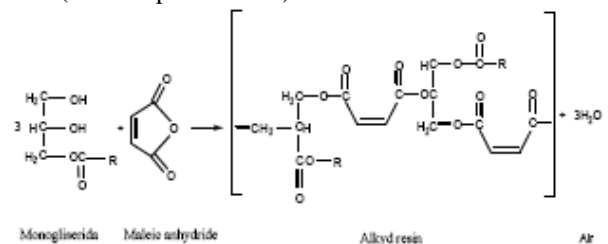
Minyak Jagung +
gliserol ⇌ Monogliserida



2. Reaksi esterifikasi antara *maleic anhydride* dan monogliserida membentuk *alkyd resin* yang menghasilkan produk samping air (H₂O) dalam jumlah kecil yang akan teruapkan sehingga reaksi kesetimbangan bergeser ke kanan. Konstanta kecepatan reaksi esterifikasi sangat dipengaruhi oleh komposisi reaktan, kecepatan pengadukan pada reaksi pencampuran, perubahan temperatur dan hilangnya H₂O (Aigbodian dan Okieimen, 1996).

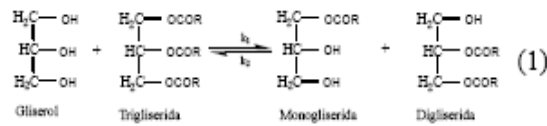
Maleic anhydride + Monogliserida ⇌ *Alkyd resin* + Air

Maleic anhydride + Monogliserida → *Alkyd resin* (air teruapkan semua)

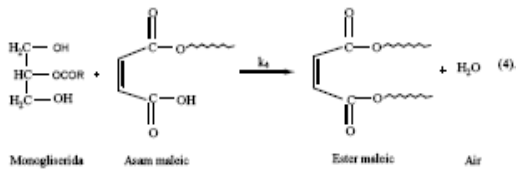
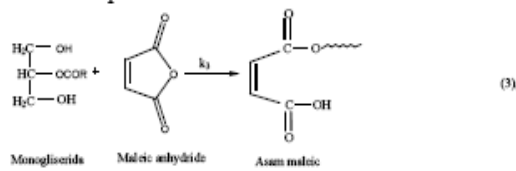


Pendekatan mekanisme reaksi tersebut dapat ditulis sebagai berikut (air dianggap menguap semua) :

1. Reaksi alkoholisis antara gliserol dan minyak jagung (trigliserida)

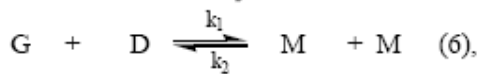
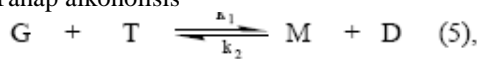


2. Reaksi esterifikasi antara *maleic anhydride* dan monogliserida membentuk *alkyd resin* (ester maleic) yang menghasilkan produk samping air (H₂O) dalam jumlah kecil yang akan teruapkan.

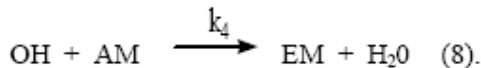
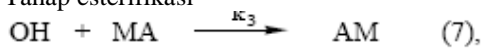


Reaksi di atas dapat disederhanakan sebagai berikut :

Tahap alkoholisis



Tahap esterifikasi



dimana :

- G = Gliserol
- T = Trigliserida
- M = Monogliserida
- D = Digliserida
- MA = *Maleic Anhydride*
- AM = *Asam Maleic* (*Asam karboksilat*)
- EM = *Ester Maleic*
- OH = Hidroksil

Berdasarkan persamaan reaksi tersebut, maka tiap komponen dapat disusun.

- a. Tahap alkoholisis

Neraca massa komponen gliserol pada reaksi alkoholisis di dalam reaktor batch dengan asumsi volume konstan dapat dituliskan sebagai berikut : *Rate of input – Rate of output – Rate of reaction = Rate of accumulation*

$$0 - 0 - (-r_G) V = \frac{d}{dt}(V C_G) \quad (9),$$

karena V diasumsikan konstan, maka Persamaan (9) berubah menjadi :

$$(-r_G) = -\frac{d}{dt}(C_G) \quad (10),$$

Persamaan kecepatan reaksi alkoholisis berdasarkan Persamaan (5) dan (6) dapat dituliskan sebagai berikut

$$-\frac{dC_G}{dt} = k_1 C_G (C_T + C_D) - k_2 C_M (C_D + C_M) \quad (11),$$

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_G C_T + k_2 C_M C_D \quad (12),$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D + 2 k_1 C_G C_D - 2 k_2 C_M C_M \quad (13),$$

$$= k_1 C_G (C_T + 2C_D) - k_2 C_M (C_D + 2C_M) \quad (14),$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D - k_1 C_G C_D +$$

$$k_2 C_M C_M \quad (15),$$

$$= k_1 C_G (C_T - C_D) + k_2 C_M (C_M - C_D) \quad (16).$$

Persamaan-persamaan diatas diselesaikan dengan metode Runge Kutta, yang memerlukan kondisi batas (BC = boundary condition) yaitu :

- t = 0
- CG = CG0
- CT = CT0
- CD = CM = 0

- b. Tahap esterifikasi

Persamaan (17) sampai (20) diselesaikan secara numeris dengan metode Runge Kutta.

Asumsi-asumsi yang digunakan pada model ini adalah ;

1. Reaktivitas gugus fungsional OH- dan COOH tidak dipengaruhi oleh perubahan berat molekul,
2. Perubahan volume larutan diabaikan,
3. Monomer dan senyawa polimer yang terbentuk sebelum titik gel dapat saling larut sempurna,
4. Pengadukan terjadi secara sempurna

Data-data yang diperoleh pada penelitian ini berupa data kadar gliserol dan kadar gugus hidroksil sisa versus waktu pada berbagai suhu.

3. Metodologi

Penelitian ini menggunakan metode proses monogliserida, sehingga ada dua tahap proses sintesis *alkyd resin*. Tahap pertama adalah reaksi antara minyak jagung dan gliserol dengan perbandingan molar 1 : 2 dalam reaktor batch

pada suhu 220oC, suhu dan kecepatan pengadukan dipertahankan tetap dengan mengatur regulator. Sampel diambil setiap 30 menit selama 3 jam untuk dianalisa kadar konsentrasi gliserol bebasnya. Tahap akhir reaksi alkoholisis yaitu setelah waktu 180 menit dianalisa juga kadar hidroksilnya. Tahap kedua adalah mencampurkan *maleic anhydride* ke dalam reaktor batch yang berisi minyak jagung dan gliserol pada tahap satu dengan perbandingan molar gliserol : *maleic anhydride* adalah 3:2. Pada waktu mencampurkan *maleic anhydride* suhu proses diturunkan menjadi 140oC kemudian dinaikkan secara perlahan sampai suhu 160oC, setelah itu sampel diambil setiap 15 menit sampai 75 menit, untuk dianalisa kadar gugus OH- nya. Langkah tersebut diulangi untuk proses alkoholisis pada suhu 240, 260 oC, dan proses esterifikasi pada suhu 180, 200 oC komposisi reaktan yang berbeda.

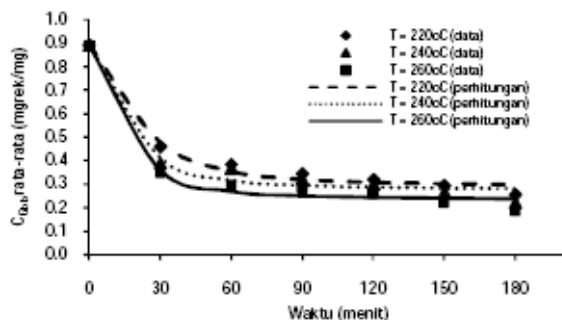
Model kinetika larutan ideal digunakan untuk menghitung nilai k1, k2, k3 dan k4 dengan nilai SSE yang minimum. Pengaruh perbandingan equivalent [OH]/[COOH] dan suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi dijadikan satu persamaan, dapat didekati dengan persamaan empiris berikut,

$$k = a_0 \frac{C_{OH}^b}{C_{COOH}} \exp \frac{-E}{RT} \quad (21)$$

4. Hasil dan Pembahasan

4.1. Pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi alkoholisis pada rasio equivalent [OH/COOH] = 1,6

Variabel yang digunakan pada penelitian adalah pengaruh suhu dan perbandingan konsentrasi reaktan, dalam penelitian ini menggunakan perbandingan ekuivalen [OH/COOH]. Pengadukan diasumsikan terjadi secara sempurna karena menggunakan kecepatan yang tinggi. Nouredini dan Zhu (1997) menyatakan pada intensitas pengadukan yang tinggi, daerah transfer massa adalah singkat dan efek ini tidak signifikan.



Gambar 1. Hubungan konsentrasi gliserol bebas rata-rata (CGbb) pada reaksi alkoholisis dengan suhu 220oC, 240oC dan 260oC.

Konsentrasi gliserol bebas yang dihasilkan pada tahap reaksi alkoholisis dibuat rata-rata karena satu suhu alkoholisis digunakan untuk tiga variasi suhu esterifikasi.

Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi suhu alkoholisis kadar gliserol bebas yang dihasilkan semakin kecil. Hal ini menunjukkan semakin tinggi suhu, gerakan molekul-molekul reaktan bertambah cepat mengakibatkan frekuensi tumbukan besar dan energi yang dihasilkan semakin besar yang melebihi energi aktivasi (Solomon, 1983).

Bertambahnya suhu, pemutusan gugus hidroksil primer dan sekunder dari gliserol semakin besar sehingga pertukaran gugus hidroksil dan ester dari trigliserida semakin besar yang ditandai dengan analisa konsentrasi gliserol bebas yang diperoleh relatif kecil.

Pada suhu ruang, solubilitas gliserol dalam trigliserida kurang dari 5 (%-b), tetapi solubilitas gliserol akan meningkat sekitar 45-55 (%-b) pada suhu sekitar 250oC (Nouredini, et al., 2004). Peningkatan solubilitas akan meningkatkan kontak antara gliserol dan trigliserida sehingga dapat meningkatkan terbentuknya produk.

Nilai k1 dan k2 didapat dari perhitungan model sistem larutan ideal yang dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 1. Nilai k1 dan k2 (g/mgek.min) dari rata-rata konsentrasi reaksi alkoholisis pada berbagai suhu

T (K)	k ₁ data	k ₂ data
493	0,0119	0,0112
513	0,0158	0,0136
533	0,0187	0,0116

Tabel 1 menunjukkan bahwa nilai k1 lebih besar dibandingkan dengan nilai k2, ini berarti bahwa reaksi pembentukan produk (monogliserida) lebih besar dari pada reaksi sebaliknya. Wenzel, et al. (2006) menyatakan bahwa untuk reaksi alkoholisis jika nilai k1 lebih besar dari k2 reaksi kekanan (pembentukan produk) lebih dominan dbandingkan reaksi sebaliknya.

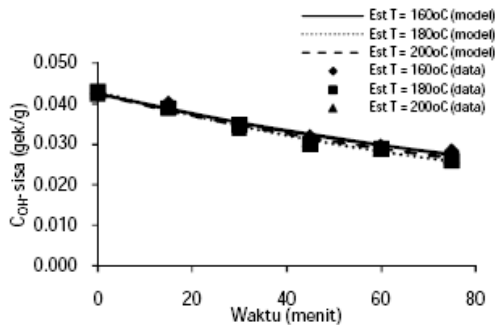
Untuk menentukan pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi dapat dilakukan dengan persamaan Arrhenius, maka diperoleh hasil sebagai berikut :

$$k_1 = 5,0683 \exp \frac{-2977}{T} \quad (\text{g/mgek.min}) \quad (22),$$

$$k_2 = 0,0210 \exp \frac{-260,5}{T} \quad (\text{g/mgek.min}) \quad (23).$$

4.2. Pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi esterifikasi pada rasio equivalent $[OH/COOH] = 1,6$

Setelah reaksi alkoholisis kemudian dilanjutkan dengan tahap reaksi esterifikasi, yaitu reaksi antara hidroksil (OH) yang ada di gliserol sisa, digliserida dan monogliserida yang terbentuk dari reaksi alkoholisis dengan *maleic anhydride*. Hasil yang dianalisa adalah penurunan konsentrasi OH- sisa terhadap waktu seperti yang terlihat pada Gambar 2, 3 dan 4.

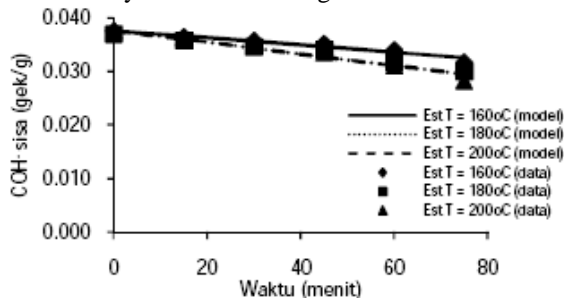


Gambar 2. Pengaruh waktu reaksi esterifikasi terhadap konsentrasi hidroksil (COH-) sisa pada reaksi alkoholisis 220oC.

Penurunan konsentrasi hidroksil sisa terhadap waktu dapat dilihat pada Gambar 2. secara umum bertambahnya suhu esterifikasi, hidroksil sisa yang dihasilkan semakin kecil. Hal ini menunjukkan bahwa kenaikan suhu akan memperbesar energi kinetik molekul-molekul reaktan sehingga frekuensi tumbukan semakin besar akibatnya reaksi berjalan semakin cepat (Solomon, 1983).

Peningkatan suhu pada reaksi esterifikasi membuat gerakan molekul hidroksil semakin cepat sehingga kemungkinan terjadinya tumbukan dengan molekul *maleic anhydride* semakin besar.

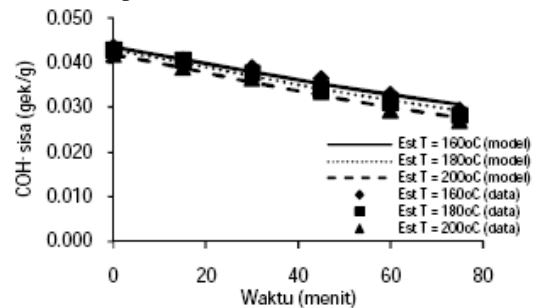
Terbentuknya *alkyd resin* hasil dari reaksi antara monogliserida dengan *maleic anhydride* ditandai dengan terbentuk larutan yang satu fasa yaitu tercampur sempurna dan semakin lama viskositasnya semakin meningkat.



Gambar 3. Perubahan konsentrasi hidroksil (COH-) sisa terhadap waktu reaksi pada reaksi alkoholisis 240oC.

Pada Gambar 3 menunjukkan semakin tinggi suhu esterifikasi hidroksil sisa yang dihasilkan semakin kecil.

Suhu alkoholisis akan mempengaruhi hasil dari reaksi esterifikasi, ini berkaitan dengan jumlah hidroksil yang terdapat pada monogliserida, digliserida dan sejumlah kecil gliserol bebas. Semakin besar suhu alkoholisis akan meningkatkan jumlah monogliserida sehingga kadar hidroksil juga semakin besar. konsentrasi reaktan yang semakin besar akan memperbesar kesempatan molekul-molekulnya untuk bertumbukan sehingga reaksi berjalan semakin cepat.



Gambar 4. Penurunan konsentrasi hidroksil (COH-) sisa terhadap waktu reaksi pada reaksi alkoholisis 260oC

Pada Gambar 4 menunjukkan secara umum diperoleh konsentrasi hidroksil yang lebih kecil dari reaksi alkoholisis 220oC dan 240oC dengan suhu esterifikasi yang sama. Hasil ini menandakan jumlah monogliserida hasil reaksi alkoholisis sangat mempengaruhi jumlah konsentrasi hidroksil yang dihasilkan. Jika jumlah monogliserida semakin besar maka jumlah gugus hidroksil semakin banyak sehingga akan meningkatkan jumlah tumbukan antara gugus hidroksil dengan molekul-molekul *maleic anhydride* yang terjadi dalam satuan volum campuran reaksi tiap detik dan akan memperbesar kecepatan reaksinya.

Alkyd resin yang dihasilkan dari reaksi alkoholisis pada suhu 260oC mengalami peningkatan viskositas dengan cepat terutama pada reaksi esterifikasi pada suhu 180 dan 200oC, hal ini disebabkan karena terjadinya reaksi dengan grup hidroksil sekunder. Aigbodian dan Okieimen (2001) menyatakan ketika grup hidroksil sekunder bereaksi kemungkinan akan terjadi *crosslink* dari *alkyd resin* yang ditandai dengan peningkatan viskositas larutannya.

Nilai k3 dan k4 dari reaksi esterifikasi diperoleh dari perhitungan dengan model dengan mengasumsikan larutan ideal. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Data nilai k3 dan k4 dari reaksi esterifikasi pada perbandingan equivalent [OH/COOH] = 1,6

T (K) Alk	T (K) Est	k ₃ data	k ₄ da
493	433	0,3024	0,340
	453	0,3659	0,420
	473	0,3391	0,340
513	433	0,0679	0,640
	453	0,0949	0,670
	473	0,1145	0,850
533	433	0,1830	0,760
	453	0,1973	0,890
	473	0,2154	0,910

Tabel 2 menunjukkan pengaruh dari rasio reaktan, suhu alkoholisis dan suhu esterifikasi terhadap nilai k3 dan k4. Semua data dari Tabel 2 menunjukkan bahwa nilai k4 lebih besar dari nilai k3, artinya bahwa reaksi pembentukan produk lebih dominan daripada reaksi sebaliknya. Hal ini sesuai dengan Persamaan 4 yaitu pembentukan ester maleic (*alkyd resin*) lebih dominan.

Pada Tabel 2 juga menunjukkan semakin besar suhu alkoholisis nilai k4 semakin besar. Kenaikan suhu alkoholisis akan menaikkan produk monogliserida (Noureddini, et al., 2004). Konsentrasi monogliserida yang besar akan mempercepat reaksi pembentukan *alkyd resin*. Jika nilai k3 dan k4 di hubungkan dengan persamaan Arrhenius, maka diperoleh hasil sebagai berikut.

$$k_3 = 3,699 \exp \frac{-1374,7}{T} \quad (\text{g/gek.min}) \quad (24)$$

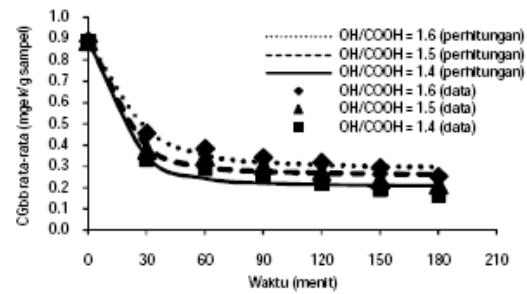
$$k_4 = 3,749 \exp \frac{-821,767}{T} \quad (\text{g/gek.min}) \quad (25)$$

4.3. Pengaruh perbandingan equivalent [OH/COOH]

Hasil penelitian pengaruh perbandingan equivalent [OH/COOH] terhadap konsentrasi gliserol bebas untuk reaksi alkoholisis pada suhu 220oC dan konsentrasi hidroksil untuk reaksi esterifikasi pada suhu 160oC Gambar 5 dan 6.

Perbandingan equivalent [OH/COOH] yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1,6, 1,5 dan 1,4. Penurunan perbandingan equivalent menandakan bertambahnya jumlah minyak dan jumlah gliserol yang digunakan sebagai reaktan berkurang.

Gambar 5 dapat dilihat bahwa penurunan rasio equivalent [OH/COOH] pada berbagai waktu terjadi penurunan konsentrasi gliserol bebas, hal ini disebabkan karena penurunan rasio equivalent [OH/COOH] diakibatkan penambahan komposisi minyak dalam reaktan bertambah.

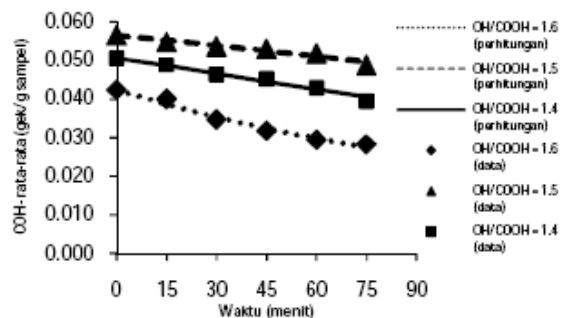


Gambar 5. Perubahan konsentrasi gliserol bebas (CGbb) terhadap waktu pada berbagai rasio equivalent [OH/COOH] untuk reaksi alkoholisis pada suhu 220oC

Konsentrasi reaktan berpengaruh terhadap kecepatan reaksi, ini berkaitan dengan tumbukan antar partikel supaya menghasilkan reaksi. Semakin besar konsentrasi reaktan, jumlah tumbukan antar partikel semakin besar sehingga reaksi dapat berlangsung dengan cepat (Solomon, 1983).

Dalam reaksi alkoholisis terjadi pertukaran gugus fungsi antara hidroksil dalam gliserol dengan gugus ester dalam minyak, dengan demikian semakin banyak gugus ester yang akan bertukar posisi dengan gugus hidroksil. Hal ini yang menyebabkan konsentrasi gliserol bebas yang semakin kecil dengan menurunnya rasio equivalent [OH/COOH]. Rasio molar yang tinggi digunakan untuk meningkatkan solubilitas dan untuk meningkatkan kontak antara molekul trigliserida dan alkohol (Noureddini, et al., 1998).

Pengaruh rasio equivalent [OH/COOH] terhadap konsentrasi hidroksil untuk reaksi esterifikasi pada suhu 160oC dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Variasi waktu reaksi alkoholisis pada suhu 160oC untuk menghasilkan konsentrasi hidroksil (COH-) pada berbagai perbandingan equivalent [OH/COOH]

Pada Gambar 6 dapat dilihat bahwa penurunan rasio equivalent [OH/COOH] akan meningkatkan konsentrasi hidroksilnya. Penurunan rasio equivalent karena bertambahnya komposisi minyak jagung yang digunakan, ini berarti bahwa molekul asam lemak (gugus ester)

yang akan terikat pada gliserol semakin banyak sehingga kemungkinan dalam gliserol terdapat lebih dari satu gugus ester yang terikat. Padahal yang diinginkan adalah hanya satu molekul ester yang terikat pada gliserol yang disebut dengan monogliserida. ketika direaksikan dengan *maleic anhydride* masih banyaknya terbentuk asam maleic seperti yang terlihat pada Persamaan 3 dan 4.

Penurunan konsentrasi hidroksil menandakan bahwa terjadi reaksi substitusi dengan molekul-molekul *maleic anhydride*, begitu juga dengan gugus hidroksil yang ada dalam asam maleat akan tersubstitusi dengan molekul-molekul gliserida sehingga terjadi pembentukan rantai polimer linier atau bercabang, sampai suatu saat tidak terdapat lagi gugus hidroksil sehingga terjadi *crosslink* (ikat silang).

Hasil perhitungan nilai k1 dan k2 untuk reaksi alkoholisis pada suhu 220oC dimana konsentrasi gliserol bebasnya dibuat rata-rata, dan nilai k3 dan untuk reaksi esterifikasi pada suhu 160oC dapat dilihat pada Tabel 3 dan 4.

Tabel 3. Nilai k1 dan k2 (g/mgek.min) dengan perbandingan equivalent [OH/COOH] untuk reaksi alkoholisis pada suhu 220oC

[OH/COOH]	k ₁	k ₂
1,6	0,0119	0,0112
1,5	0,0162	0,0121
1,4	0,0187	0,0093

Dari Tabel 3 didapat nilai k1 dan k2 dihitung dengan menggunakan model kinetika larutan ideal, dapat diketahui ketika penurunan rasio equivalent [OH/COOH] terjadi kenaikan nilai k1 walaupun tidak terlalu signifikan.

Penurunan rasio [OH/COOH] menunjukkan penambahan jumlah gugus ester dalam larutan, sehingga akan meningkatkan kontak antara gugus ester dengan hidroksil dan akan meningkatkan kecepatan pembentukan produk atau kecepatan pengurangan reaktan yang ditandai dengan kenaikan nilai k1. Nilai k2 secara umum mengalami penurunan. Ini terjadi karena kecepatan reaksi pembentukan produk yang besar seiring dengan penurunan rasio equivalent [OH/COOH], inilah yang menyebabkan nilai k2 semakin kecil.

Pengaruh nilai k3 dan k4 pada berbagai perubahan equivalent [OH/COOH] didapat dengan menentukan nilai konstanta kecepatan reaksi dari hasil perhitungan dengan model kinetika larutan ideal.

Tabel 4 menunjukkan nilai k3 semakin menurun dan nilai k4 menjadi naik dengan turunnya perbandingan equivalent [OH/COOH]. Penurunan perbandingan equivalent [OH/COOH]

artinya menambah konsentrasi gugus COOH dan mengurangi gugus OH, sehingga kecepatan pembentukan ester maleic (*alkyd resin*) lebih dominan dibandingkan dengan reaksi sebaliknya. Kemungkinan lain adalah terbentuknya ikatan polimer rantai cabang semakin besar yang ditandai dengan peningkatan viskositas larutannya, sehingga nilai k3 mengalami penurunan dan nilai k4 menjadi semakin besar. Perubahan viskositas membuat kecepatan reaksi sangat kecil karena yang mengontrol jalannya proses adalah perpindahan massa dan reaksi kimia (Haryanto, 2005).

Tabel 4. Hubungan k3 dan k4 (g/gek.min) dengan perbandingan equivalent [OH/COOH] untuk reaksi esterifikasi pada suhu 160oC

[OH/COOH]	k ₃	k ₄
1,6	0,3024	0,3406
1,5	0,0728	0,2457
1,4	0,1124	0,5844

Nilai konstanta kecepatan reaksi berdasarkan perbedaan perbandingan equivalent [OH/COOH], digabung dengan seluruh data hasil dari penelitian ini untuk menentukan pengaruh atau tidaknya perbandingan rasio equivalent [OH/COOH] terhadap konstanta kecepatan reaksi.

Secara teori nilai konstanta hanya dipengaruhi oleh suhu, tetapi mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Ghaemy (1998) menyatakan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi akan naik seiring dengan naiknya perbandingan awal *curing agent* dengan epoksi resin. Maka pada penelitian ini ingin mengetahui pengaruh perbandingan reaktan terhadap konstanta kecepatan reaksi.

Untuk mengetahui apakah variasi perbandingan equivalent [OH/COOH] mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi atau tidak, dapat dilakukan dengan statistik *One way Anova*.

Tabel 5. Nilai k1 dan k2 dari reaksi alkoholisis pada perbandingan equivalent [OH/COOH] = 1,4 – 1,6

[OH][COOH]	1,6		1,5		1,4	
	k ₁ (data)	k ₂ (data)	k ₁ (data)	k ₂ (data)	k ₁ (data)	k ₂ (data)
493	0,0119	0,0112	0,0162	0,0121	0,0187	0,0093
513	0,0158	0,0136	0,0173	0,0138	0,0226	0,0103
533	0,0187	0,0116	0,0171	0,0123	0,0257	0,0109

Hasil yang diperoleh dari perhitungan statistik dengan tingkat kepercayaan 95%, data F output untuk k1 adalah 4,878 sedangkan nilai F standar adalah 5,14. Nilai F output < F standar

artinya tidak ada perbedaan yang signifikan, sehingga perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ tidak mempengaruhi konstanta kecepatan reaksi. Data F output dari nilai k2 adalah 5,118, data ini lebih kecil dari data F standar. Hal ini berarti perbedaan antara konstanta kecepatan reaksi dengan rasio equivalent $[OH]/[COOH]$ tidak signifikan. Nilai k2 tidak dipengaruhi oleh perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$.

Kesimpulan dari uji statistik adalah nilai k1 dan k2 hanya dipengaruhi oleh suhu. Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dan suhu dinyatakan dengan Persamaan Arrhenius.

Persamaan konstanta kecepatan reaksi yang diperoleh adalah sebagai berikut,

$$k_1 = 0,6065 \exp \frac{-1810,7}{T} \quad (26),$$

$$k_2 = 0,0295 \exp \frac{-478,477}{T} \quad (27).$$

Nilai k3 dan k4 hasil dari reaksi esterifikasi dari semua perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ dapat dilihat pada Tabel 6. Untuk mengetahui apakah perbandingan reaktan berpengaruh atau tidak terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi dapat digunakan uji statistik dengan *One Way Anova*.

Tabel 6. Nilai k3 dan k4 hasil reaksi esterifikasi pada perbandingan equivalent $[OH]/[COOH] = 1,4 - 1,6$.

Suhu alkoholisis 220°C			Suhu alkoholisis 240°C			Suhu alkoholisis 260°C		
$[OH]/[COOH]$	1,6		$[OH]/[COOH]$	1,6		$[OH]/[COOH]$	1,6	
Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)
433	0,3024	0,3406	433	0,0679	0,6443	433	0,1830	0,7678
453	0,3659	0,4209	453	0,0949	0,6725	453	0,1973	0,8979
473	0,3391	0,3467	473	0,1145	0,8561	473	0,2154	0,9144
$[OH]/[COOH]$	1,5		$[OH]/[COOH]$	1,5		$[OH]/[COOH]$	1,5	
Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)
433	0,0728	0,2457	433	0,0806	0,3612	433	0,1236	0,7638
453	0,0495	0,6195	453	0,0946	0,7897	453	0,1232	0,6634
473	0,0862	0,6680	473	0,1597	0,8886	473	0,1540	0,8039
$[OH]/[COOH]$	1,4		$[OH]/[COOH]$	1,4		$[OH]/[COOH]$	1,4	
Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)	Suhu est (K)	k ₃ (data)	k ₄ (data)
433	0,1124	0,5844	433	0,1654	0,5653	433	0,1336	0,3824
453	0,1455	0,7153	453	0,1775	0,7926	453	0,1469	0,8590
473	0,1434	0,8811	473	0,2214	0,9149	473	0,2413	0,3925

Hasil perhitungan statistik berupa nilai F dengan tingkat kepercayaan 95% adalah 4,981. Nilai ini lebih besar dibandingkan dengan nilai F standar yaitu 3,4, artinya bahwa terdapat perbedaan yang signifikan antara perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ dengan konstanta kecepatan reaksi. Hal ini berarti konstanta kecepatan reaksi dipengaruhi oleh suhu reaksi dan rasio equivalent $[OH]/[COOH]$, sehingga persamaan yang dipakai adalah Persamaan (28).

$$k = a \frac{C_{OH}^b}{C_{COOH}} \exp \frac{-E}{RT} \quad (28),$$

$$k_3 = 4,481 \frac{C_{OH}^{0,8}}{C_{COOH}} \exp \frac{-1693,1}{T} \quad (29).$$

Nilai F output untuk k4 yaitu 0,021. Jika dibandingkan dengan nilai F standar yaitu 3,4. Nilai F output < dari F standar sehingga tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara

perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ dengan konstanta kecepatan reaksi, sehingga konstanta kecepatan reaksi tidak dipengaruhi oleh perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$. Persamaan yang dipakai adalah Persamaan Arrhenius.

$$k_4 = 44,701 \exp \frac{-1930,2}{T} \quad (30)$$

Persamaan (26), (27) dan (29) dapat dinyatakan bahwa perbandingan equivalent $[OH]/[COOH]$ tidak mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi. Pada Tabel 23 dapat dilihat bahwa penurunan rasio $[OH]/[COOH]$ dapat perubahan nilai k1 dan k2 tidak terlalu signifikan, sedangkan perubahan suhu dapat meningkatkan nilai k1 dan k2. Hal ini menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi hanya dipengaruhi oleh suhu, sesuai dengan persamaan Arrhenius.

Pada Tabel 6 dapat dilihat bahwa penurunan rasio equivalent $[OH]/[COOH]$

mempengaruhi pada nilai k3. Hal ini ditandai dengan nilai k3 yang naik seiring dengan penurunan rasio [OH]/[COOH] pada suhu tetap. Kesimpulan yang sama setelah diuji dengan *One Way Anova* bahwa nilai k3 dipengaruhi oleh rasio [OH]/[COOH] sehingga dihasilkan Persamaan (28). Perubahan nilai k4 pada penurunan rasio [OH]/[COOH] dapat dilihat pada Tabel 6. Secara umum nilai k4 mengalami kenaikan yang signifikan ketika mengalami perubahan suhu, tetapi pengaruh penurunan rasio [OH]/[COOH] terhadap nilai k4 tidak signifikan yang ditandai dengan naikturunnya nilai k4, ini berarti nilai konstanta reaksi dipengaruhi hanya dipengaruhi oleh suhu.

5. Kesimpulan

Kinetika reaksi *alkyd resin* dapat dijelaskan dengan baik menggunakan model sistem larutan ideal. Konstanta kecepatan reaksi k1, k2 dan k4 hanya dipengaruhi oleh suhu, sedangkan nilai k3 dipengaruhi oleh suhu dan perbandingan equivalent [OH/COOH].

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada Departemen Nasional yang telah membiayai penelitian ini melalui beasiswa BPPS, serta kepada karyawan Laboratorium Teknologi Polimer, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gajah Mada.

Daftar Simbol

CG : Konsentrasi gliserol
CT : Konsentrasi Triglisierida
CD : Konsentrasi Diglisierida
CM : Konsentrasi Monoglisierida
COH : Konsentrasi Hidroksil
CMA : konsentrasi *Maleic Anhydride*
CEM : Konsentrasi Ester maleic
CAM : Konsentarsi Asam maleic
COHo :Konsentrasi Hidroksil awal
CMAo : Konsentrasi *Maleic Anhydride* awal
rG : Laju reaksi gliserol
k1, k2, k3, k4 : Konstanta kecepatan reaksi
COH : Konsentrasi hidroksil
CCOOH : Konsentarsi karboksil

Daftar Pustaka

- [1] Aigbodian, A.I dan Okieimen, F.E., 1996, "Kinetic of The Preparation Of Rubber Seed Oil Alkyd", Eur. olym. J. Vol 32. No. 9, pp 1105-1108.
- [2] Aigbodian, A.I dan Okieimen, F.E., 2000, "An Investigation of the Utilisation of African Locustbean Seed Oil in the

- Preparation of Alkyd Resins", Industrial Crops and Product 13: 29-34.
- [3] Atimuttigul, V., Damrongsakkul, S dan Tanthapanichakoon, W.,2006,"Effect of Oil Type Properties of Short Oil Alkyd Coating Material", Korean J. Chem.Eng.,23(4) : 672-677.
 - [4] Fisher L.A., Hayward, G.R., 1998,"The Basic of Resin Technology" No.10, Oil and Coulor Chemist Association, Wembley
 - [5] Fogler, H.S., 1999, "Element of Chemical Reaction Engineering", edisi 3, hal. 699-785, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey.
 - [6] Gangadwala, J., Mankar, S, dan Mahajani, S., 2003, "Esterification of Acetic acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange as Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2146-2155.
 - [7] Ghaemy, M., 1998, "The Polymerization Mechanism and Kinetics of DGEb with BF3- EDA", Eur. Polym. ., 34, 8, pp 1151-1156
 - [8] Hauer, B dan Meinzer, A., 1999, "Transesterification Product of Corn Oil and Glycerol and Their Use in Pharmaceutical Composition", European Patent 0 953 630 A1.
 - [9] Hlaing, N.N dan Oo, M.M., 2008, "Manufacture of Alkyd Resin from Castor Oil", Proceeding of Word Academy of Science, Engineering & Technology, Vol 36.
 - [10] Haryanto, B., 2002, "Bahan Bakar Biodiesel (Bagian 1. Pengenalan)", USU digital library, Medan.
 - [11] Ikhuoria, E.U., Aigbodian, A.I., Okieimen, F.E., 2004, "Enhancing The Quality of Alkyd Resin Using Methyl Esters of Rubber Seed Oil", Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 3(1) : 311-317
 - [12] Ikhuoria, E.U., Maliki, M., Okieimen, F.E., Aigbodian, A.I., Obaze, E.O., Bakare, I.O., 2007, "Synthesis and Characterisation of Chlorinated Rubber Seed Oil Alkyd Resin", Progress in Organic Coating, Vol. 59, 134-137
 - [13] Jones, F.N., 1983, "Alkyd Resin", North Dakota State University, Fargo, USA.
 - [14] Martens, C.R., 1961, "Alkyd Resins", Reinhold Publishing Corp, New York.
 - [15] Nouredini, H dan Zhu, D., 1997, " Kinetics of Transestrification of Soybean Oil", JAOCS, vol.74, no. 11.
 - [16] Nouredini, H., Harkey, D.W., dan Gutsman, M.R., 2004, " A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil", JAOCS, vol. 81, no. 2.
 - [17] Nouredini, H., Harkey, D., dan Medikonduru, V., 1998, " A Continuous

- Process for the Conversion of Vegetable Oil into Methyl Esters of Fatty Acids”, *JAOCS*, vol. 75, no. 12.
- [18] Ogunniyi, D.S dan Odetoye , T.E., 2007, “Preparation and Evaluation of Tobacco Seed oil-Modified Alkyd Resins”, *Bioresource Technology* 99,1300-1304.
- [19] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., dan Azevedo, E.G., 1999, “Molecular Thermodynamic of Fluid Phase Equilibria, edisi 3, hal 213-299, 417-503, 808-839, Prentice Hall PTR, New Jersey.
- [20] Sandler,S.R.,1994, ”Polymer Syntheses”,Vol. 2nd ed, pp.157-187, Academic Press,Inc.,California.
- [21] Setyowati, P., 2002, ” Model Kinetika Reaksi Polimerisasi Toluene Diisosiyanat (TDI)- Dietilenglikol (DEG)”, Tesis diajukan kepada Program Pasca Sarjana UGM, Yogyakarta
- [22] Solomon, T.W.G., 1983, ”Organic Chemistry”, John Wiley & Sons, New York
- [23] Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B., Skala, D.U., 2008, ” Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis at Low Temperature”, *Bioresource Technology*, 99, 1131-1140.
- [24] Stevens, M.P., 1989, ”Polymer Chemistry: An Introduction”, 2nd ed., Oxford University Press, inc.
- [25] Wenzel, B., Tait, M., Modenel., A, Kroumov, A., 2006, ” Modelling Chemical Kinetics of Soybean Oil TranseserificationProcess for Biodiesel Production: An Analysis of Molar Ratio between Alcohol and Sorbean Oil Oil Temperature Change on the Process Conversion Rate”, *Bioautomation*, 5, 13-22.

PARAMETER KINETIKA DAN TERMODINAMIKA PROSES EPOKSIDASI MINYAK JARAK PAGAR (*JATROPHA CURCAS L.*) MENGGUNAKAN HIDROGEN PEROKSIDA

Ratri Ariatmi Nugrahani

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Jayabaya
Jalan Raya Bogor Km 28.8, Cimanggis, Depok, Jakarta, Telp 021-8714823,
Fax 021-8719958
e-mail : r_nugrahani@yahoo.com

Abstrak

Minyak Jarak Pagar (Jatropha curcas oil) dengan karakteristik bilangan iod 90.4 g/100 g, komposisi asam oleat 47.93% dan asam linoleat 34.42% diepoksidasi secara in situ menggunakan hidrogen peroksida sebagai donor oksigen, asam asetat glasial sebagai pembawa oksigen aktif, dan katalis asam cair (H_2SO_4). Hasil penelitian menunjukkan bahwa H_2SO_4 efektif dalam mengkonversikan ikatan C rangkap menjadi gugus oksiran. Kinetika Reaksi epoksidasi Minyak Jarak Pagar diketahui dari terbentuknya gugus oksiran selama rentang waktu tertentu. Besarnya tetapan laju reaksi epoksidasi minyak jarak pagar pada $70^\circ C$ adalah sebesar 5.1425892×10^{-6} l/mol detik dan energi aktivasi pembentukan epoksi minyak jarak pagar adalah sebesar $6.92 \text{ kcal mol}^{-1} K^{-1}$. Besarnya parameter termodinamik, meliputi entalpi (ΔH_R) dan entropi (ΔS) adalah $6.247599 \text{ kkal/gmol}$ dan $-62.6869 \text{ kal/gmol K}$. Data konversi reaksi menunjukkan bahwa minyak jarak pagar bisa digunakan sebagai bahan baku pembuatan epoksi, ditandai dengan terbentuknya gugus oksiran. Parameter kinetika epoksidasi menunjukkan bahwa kenaikan temperatur sampai dengan titik tertentu, menaikkan kecepatan pembentukan epoksi.

Kata kunci: kinetika, termodinamika, epoksidasi, jarak pagar

Abstract

Jatropha curcas oil (JCO) was characterized with an iodine value of 90.4 g/100 g, 47.93% oleic acid and 34.42% linoleic acid, was epoxidised in situ with hydrogen peroxide as oxygen donor and acetic acid glacial as active oxygen carrier in the presence of inorganic acid catalyst (H_2SO_4). The results showed that H_2SO_4 was found effective in terms of conversion to oxirane. The effects of various factors (variables), such as temperature, hydrogen peroxide-to acetic acid mole ratio, and catalyst volume ratio, on epoxidation rate as well as on the oxirane ring stability and iodine value of curcas oil epoxidised (ECO) were studied. The effects of these variables on the conversion to epoxidised oil were also studied. The constant rate of reaction and activation energy for epoxidation of curcas Oil (CO) was found to be an order of $10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ det}^{-1}$ and $6.92 \text{ kcal mol}^{-1} K^{-1}$. Thermodynamics Parametrics such as enthalpy (ΔH_R) and entropy (ΔS) were $6.247599 \text{ kkal/gmol}$ and $-62.6869 \text{ kal/gmol K}$. Jatropha Curcas Oil could be used as raw material for epoxy production, was identified with oxirane. Kinetics of epoxydation reaction showed that increasing temperature would increase epoxy formation.

Keywords : kinetics, thermodynamics, epoxidation, jatropha curcas

1. Pendahuluan

Epoksidasi terhadap ikatan rangkap asam lemak seperti minyak kedelai dan beberapa minyak nabati lain telah dilakukan pada skala industri. Saat ini, epoksidasi minyak nabati yang paling penting adalah epoksidasi minyak kedelai (*epoxidised soybean oil/ ESO*) dan kapasitas produksi di dunia adalah sebesar 200 000 ton/tahun (Goud *et al.*, 2006). Lemak dan minyak nabati adalah sumber daya terbarukan yang dapat diolah secara kimia atau enzimatis untuk menghasilkan bahan-bahan yang dapat mengganti-bahan-bahan yang berasal dari petroleum. Epoksida minyak dapat digunakan secara langsung sebagai pemlastis yang sesuai untuk polivinil klorida (PVC) dan sebagai penstabil resin PVC untuk meningkatkan fleksibilitas, elastisitas, kekuatan dan untuk mempertahankan stabilitas polimer terhadap perpindahan panas dan radiasi UV. Reaktivitas cincin oksiran yang tinggi menyebabkan epoksi juga dapat digunakan sebagai bahan baku untuk beberapa bahan kimia, seperti alkohol, glikol, alkanolamin, senyawa karbonil, senyawa olefin, dan polimer seperti poliester, poliuretan, dan resin epoksi.

Epoksi minyak nabati juga dapat digunakan sebagai pelumas, seperti pada hasil penelitian Adhvaryu dan Erhan (2002), epoksi minyak kedelai (ESO) digunakan sebagai pelumas untuk penggunaan pada suhu tinggi. Minyak nabati adalah bahan baku terbarukan yang mempunyai sifat antifriksi yang baik, misalnya sifat pelumasan yang baik, volatilitas rendah, indeks viskositas tinggi, kelarutan terhadap aditif pelumas tinggi, dan kemudahannya saling larut dengan fluida lain, dsb.

Tingginya tingkat ketidakjenuhan dalam ikatan asam lemak beberapa minyak nabati menyebabkan rendahnya stabilitas termal, oksidasi, dan penggunaan minyak nabati sebagai pelumas untuk selang suhu yang luas. Beberapa hasil penelitian (Goud *et al.*, 2006) menyatakan bahwa minyak nabati, seperti minyak kanola, minyak biji bunga matahari, dapat digunakan sebagai pengganti pelumas berbasis dasar petroleum dan ester sintetis. Usaha untuk meningkatkan stabilitas oksidasi adalah dengan transesterifikasi trimetilolpropan dengan metil ester minyak kanola, dan dengan hidrogenasi selektif pada ikatan rangkap C-C asam lemak. Hasil penelitian lain adalah penggunaan epoksi ikatan rangkap asam lemak sebagai pelumas metal dan penggunaan epoksi minyak sebagai aditif pelumas untuk mengurangi korosi karena kandungan klorin. Ester dari asam dikarboksilat dengan pencabangan telah digunakan sebagai pelumas dan fluida hidraulik untuk selang suhu

penggunaan yang luas. Epoksidasi minyak dengan nilai oksigen oksiran yang lebih tinggi dan bilangan iod yang lebih rendah merupakan epoksi dengan kualitas yang lebih baik.

Proses oksidasi dapat berlangsung dua metode. Metode pertama, asam perasetat dibuat terlebih dahulu dengan mereaksikan asam asetat dengan hidrogen peroksid dan metode kedua dengan proses insitu epoksidasi yaitu proses dimana asam perasetat dibuat serentak dengan reaksi epoksidasinya. (Gan *et al.*, 1992). Untuk epoksidasi proses terpisah, tidak dibutuhkan katalis pada suhu operasi 20-80°C sebelum pembentukan asam perasetat (*prereformed peracid acid*) (Kirk dan Othmer, 1982). Metode ini tidak efisien, kecuali pada perbandingan konsentrasi yang tinggi dari asam asetat maupun hidrogen peroksida. Sejumlah besar konsentrasi asam asetat diperhitungkan jika perbandingan konsentrasi pereaktannya tinggi.

Proses *in-situ* sering dipakai dalam skala industri, karena proses ini lebih aman dimana asam peroksi yang terbentuk akan bereaksi langsung dengan ester berikatan rangkapnya (Kirk dan Othmer, 1982), dan sedikit dalam pemakaian asam dan hidrogen peroksida. (Yadav dan Satoska, 1997).

Karakteristik minyak jarak pagar (*Jatropha curcas L.*) mempunyai kemiripan karakteristik dengan minyak kedelai (Soybean oil) yang selama ini banyak digunakan sebagai bahan baku produk epoksi. Kemiripan karakteristik minyak jarak pagar terdapat pada tingginya tingkat ketidakjenuhan dalam ikatan asam kemak, sehingga minyak jarak pagar (*Jatropha curcas L.*) dapat digunakan juga sebagai bahan baku epoksi.

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan parameter kinetika reaksi dan termodinamika pada kondisi operasi terbaik pada proses epoksidasi minyak jarak pagar.

Ruang Lingkup pada penelitian ini adalah sebagai berikut : (i) Proses pembuatan epoksi dan karakterisasi dengan kondisi operasi terbaik, (ii) Penentuan laju reaksi ($-r_a$) pada proses epoksidasi minyak jarak pagar dengan katalis H_2SO_4 , penentuan tetapan laju reaksi (k) dan parameter kinetika reaksi dan termodinamika.

2. Teori Dasar

Kinetika kimia digunakan untuk mempelajari laju reaksi kimia secara kuantitatif serta faktor-faktor yang mempengaruhi laju reaksi kimia tersebut. Pada kinetika kimia selain mempelajari laju reaksi juga mempelajari: (1) Mekanisme reaksi, yaitu perubahan struktur atom dalam molekul zat peraksi selama reaksi berlangsung untuk membentuk zat hasil reaksi

(produk reaksi) (2) Menentukan tetapan laju reaksi. (3) Pengaruh peubah-peubah pada laju reaksi.

Dalam kaitannya dengan perancangan proses, kinetika reaksi mempunyai beberapa fungsi utama, yaitu: (1) Menentukan/membuktikan mekanisme reaksi kimia (2) Mengumpulkan data percobaan untuk laju reaksi (3) Mengkorelasikan data percobaan secara matematis atau membuat suatu persamaan matematik untuk mewakili data percobaan (4) Merancang reaktor yang sesuai. (5) Menetapkan kondisi operasi, cara pengontrolan dan alat-alat bantuannya.

Laju reaksi tidak dapat diukur secara langsung, tetapi melalui pengukuran jumlah salah satu komponen reaksi pada setiap saat dengan cara sebagai berikut: (1) Mengukur konsentrasi (2) Mengukur sifat-sifat fisis (daya hantar listrik, indeks bias dan viskositas) (3) Mengukur perubahan teknik pada sistem yang mempunyai volume tetap (4) Mengukur perubahan volume pada sistem yang mempunyai tekanan tetap.

Pada beberapa reaksi khususnya reaksi elementer, kecepatan reaksi tergantung pada temperatur dan komposisi. Ketergantungan pada temperatur mengikuti beberapa persamaan antara lain Persamaan Arrheinus, Persamaan Termodinamika, Teori Collision, dan Teori Keadaan Transisi (Levenspiel, 1972). Pada penelitian ini digunakan Persamaan Termodinamika dan Teori Keasaan Transisi dalam penentuan Parameter Termodinamika.

3. Metodologi

Bahan Eksperimen / percobaan

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak jarak pagar (*Jatropha curcas L.*) asal Nusa Tenggara Barat. Bahan kimia yang dipergunakan terdiri dari asam asetat glasial 99 %, hidrogen peroksida 50 %, natrium hidrogen karbonat, asam sulfat encer, larutan hidrogen bromida 47 %, kristal violet, dan aquades.

Sistem Penggunaan Alat Ukur

Alat-alat yang digunakan untuk memperoleh minyak jarak pagar terdiri dari oven dan kempa hidrolis. Pada proses epoksidasi diperlukan alat labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk, termometer, pemanas (*hot plate stirrer*), *spin bar*, gelas ukur, pipet volumetrik, erlenmeyer, dan gelas piala.

Teknik Eksperimen / Percobaan

Minyak jarak pagar dan asam asetat 99 % dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Hidrogen peroksida (H_2O_2) 50 % dan katalis H_2SO_4 encer 1 % dimasukkan setetes demi setetes ke dalam labu leher tiga. Campuran dipanaskan selama 2 jam sambil diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik. Pengadukan dilakukan agar minyak terdispersi secara sempurna. Produk epoksidasi selanjutnya dinetralisasi untuk menghilangkan sisa asam dengan menggunakan larutan jenuh natrium hidrogen karbonat ($NaHCO_3$). Beberapa mililiter (ml) air suling ditambahkan untuk mencuci sisa asam. Campuran dimasukkan ke dalam labu pemisah dan dikocok, untuk memisahkan sisa air. Lapisan air yang berada di bagian bawah corong pisah dikeluarkan.

Suhu reaksi yang digunakan untuk proses 53-87°C, rasio mol pereaksi (hidrogen peroksida : asam asetat) = 1 : 5.4-1 : 6.2, dan jumlah katalis (v/v) 0.5-1.84 %. Analisis terhadap produk yang dihasilkan menggunakan bilangan oksiran, yaitu jumlah grup oksiran oksigen, dinyatakan dalam % (b/b).

Rancangan Percobaan

Rancangan percobaan menggunakan percobaan 1 faktorial. Tahap ini merupakan tahapan penentuan kecepatan reaksi, parameter kinetika (konstanta kecepatan reaksi (k), faktor frekuensi tumbukan (A), dan energi aktivasi (E)) dan penentuan parameter termodinamika (ΔH dan ΔS) pada proses epoksidasi. Parameter kinetika reaksi didapatkan dengan cara mengolah data penelitian, yaitu perubahan bilangan oksiran pada setiap waktu. Kecepatan reaksi epoksidasi ini dinyatakan dengan konversi oksiran relatif sebagai fungsi waktu.

Perhitungan konversi relatif oksiran adalah sebagai berikut (Goud *et al.*, 2006):

Konversi Oksiran Relatif =

$$X = \frac{OO_e}{OO_t} \dots\dots\dots 1)$$

Oksigen oksiran maksimum teoritis dihitung dari persamaan:

$$OO_t = \left\{ \left(\frac{IV_0}{A_1} \right) / \left[100 + 100 \left(\frac{IV_0}{2A_1} \right) A_0 \right] \right\} x A_0 x 100 \dots\dots 2)$$

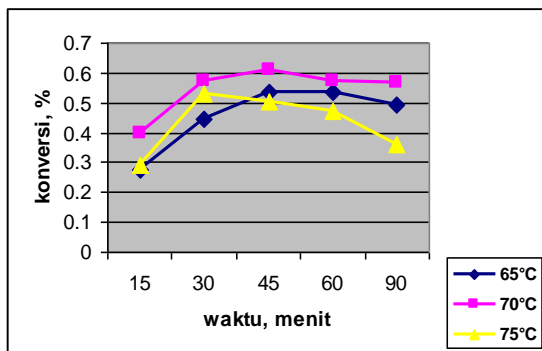
4. Hasil dan Pembahasan

Pada tahapan ini dilakukan penentuan persamaan laju reaksi epoksidasi (-ra), tetapan laju reaksi (k), faktor frekuensi tumbukan (A), energi aktivasi (Ea), dan konversi reaksi (x). Data yang dibutuhkan adalah data perubahan bilangan oksiran, fungsi waktu dan suhu pada kondisi operasi terbaik. Hasil percobaan dapat dilihat pada Tabel 1.

Data bilangan oksiran hasil epoksidasi pada Tabel 1 diubah menjadi data konversi (x) untuk kondisi suhu proses 65, 70, dan 75°C, terlihat pada Gambar 1.

Tabel 1. Data bilangan oksiran pada percobaan kinetika reaksi epoksidasi.

Waktu menit	Bilangan Oksiran		
	65°C	70°C	75°C
15	2,46	3,5	2,6
30	3,93	5,08	4,68
45	4,73	5,39	4,47
60	4,75	5,06	4,17
90	5,01	5,01	3,17



Gambar 1. Persen konversi pada reaksi epoksidasi

Pada kurva konversi pembentukan epoksi (Gambar 1) terlihat bahwa pembentukan epoksi sampai dengan waktu tertentu (30 menit) naik, selanjutnya turun. Hal ini disebabkan kesempatan molekul-molekul zat pereaksi untuk saling bertum-bukan semakin luas seiring dengan bertambahnya waktu reaksi, sehingga diperoleh konversi minyak nabati yang semakin besar. Selanjutnya mengalami penurunan bilangan oksiran, karena epoksidasi merupakan reaksi bolak balik yang berpotensi untuk diikuti reaksi samping, sehingga epoksidasi sebaiknya dilakukan sesingkat mungkin (Kirk dan Othmer, 1982).

Reaksi epoksidasi secara *in-situ* melalui 2 (dua) tahap proses :

- (i) Pembentukan asam perasetat dan
- (ii) Reaksi asam perasetat dengan ikatan rangkap rantai C

Jika tahap pertama merupakan kecepatan reaksi yang menentukan dan konsentrasi asam perasetat diasumsikan konstan selama reaksi, maka persamaan kecepatan reaksi menjadi (Gan *et al.*, 1992) :

$$\frac{d[Ep]}{dt} = k\{[H_2O_2]_0 - [EP]\} \cdot [RCOOH]_0$$

.....3)

Subskrip 0, menyatakan konsentrasi mula-mula ; EP menyatakan konsentrasi epoksi

Apabila persamaan di atas diintegrasikan, akan didapatkan persamaan laju reaksi epoksidasi sebagai berikut:

$$\ln\left(\frac{C_{B0}}{C_{B0} - C_E} \right) = k't$$

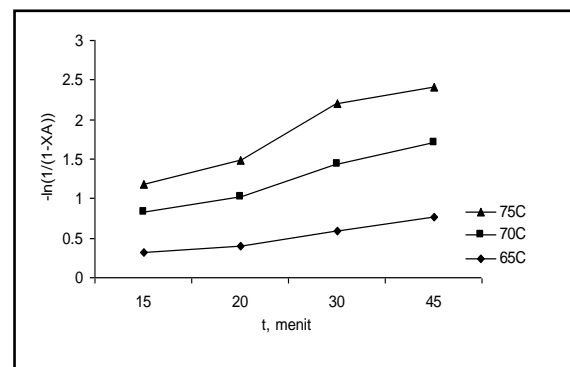
.....4)

atau

$$(-\ln(1 - X_E)) = k't$$

.....5)

Dengan menggunakan persamaan di atas, dibuat kurva hubungan $-\ln(1-X_E)$ vs t



Gambar 2. Hubungan $-\ln(1-X_E)$ vs t

Gambar 2 menunjukkan hubungan epoksi-dasi minyak jarak pagar secara *in situ* pada suhu yang berbeda-beda. Berdasarkan persamaan hubungan $-\ln(1-X_E)$ dan t pada persamaan (4), (5) dan Gambar 2, kurva merupakan garis lurus, tetapan laju reaksi diambil dari nilai kemiringan persamaan k'. Nilai tetapan laju reaksi epoksidasi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil perhitungan nilai k (tetapan laju reaksi) epoksidasi

T, C	k l/mol detik
------	---------------

65	$12.7618197 \times 10^{-6}$
70	5.1425892×10^{-6}
75	$17.1587122 \times 10^{-6}$

Nilai tetapan laju reaksi (k) mendekati nilai k hasil percobaan epoksidasi minyak kedelai, kelapa sawit, dan minyak *mahua* (*Madhumica indica*) yaitu dengan perkalian 10^{-6} ($l \text{ mol}^{-1} \text{ det}^{-1}$) (Okieimen *et al.*, 2002)

Model kinetika reaksi epoksidasi berdasarkan perhitungan di atas adalah

$$r_{CE} = \frac{dC_E}{dt} = k(C_{B0} - C_E) \dots\dots\dots 8)$$

Persamaan kecepatan reaksi ini merupakan persamaan linier dengan nilai konstanta kecepatan reaksi sebagai kemiringan garis tersebut. Nilai k dapat didefinisikan sebagai konstanta *Arrhenius*, yaitu:

$$k = Ae^{-E/RT} \dots\dots\dots 9)$$

Jika diubah dalam bentuk ln, menjadi

$$\ln k = \ln A - E/RT \dots\dots\dots 10)$$

Dari perhitungan dengan menggunakan data yang diperoleh di dapatkan nilai E/R dan nilai A sebagai berikut :

$$E = 6.92 \text{ kkal / mol K}$$

$$A = 0.380383 \text{ l/mol detik}$$

Energi aktivasi epoksidasi minyak jarak pagar adalah sebesar 6.92 kkal/mol K. Hasil ini bisa dibandingkan dengan nilai energi aktivasi lain pada percobaan dengan minyak nabati yang berbeda, yaitu sebesar 15.1 and 18.3 kkal / mol (Goud *et al.*, 2006).

5. Kesimpulan

Besarnya tetapan laju reaksi epoksidasi minyak jarak pagar pada 70°C adalah sebesar 5.1425892×10^{-6} l/mol detik. Besarnya parameter termodinamik, meliputi entalpi (ΔH_R) dan entropi (ΔS) adalah 6.247599 kkal/gmol dan - 62.6869 kal/gmol K. Dari data konversi relatif yang diperoleh pada berbagai variasi parameter reaksi, dapat disimpulkan bahwa memungkinkan untuk meningkatkan nilai tambah minyak jarak pagar menjadi epoksi.

Daftar Simbol

OO_e : oksigen oksiran eksperimen

- OO_t : oksigen oksiran suhu t.
- A_i : berat atom iod : 126,9
- A_o : berat atom oksigen : 16,0
- IV₀ : bilangan iod mula-mula sampel minyak
- C_E, C_{B0} : konsentrasi epoksi, H₂O₂
- k : tetapan laju reaksi
- E : Energi Aktivasi (kkal/mol K)
- A : Faktor frekuensi tumbukan (l / mol detik)
- R : konstanta gas ideal
- ΔH_R : Entalpi (kkal/gmol)
- ΔS : Entropi (kkal/gmol K)

Daftar Pustaka

- [1] Adhvaryu, A. dan Erhan, S.Z., (2002), "Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants", *Journal Industrial Crops and Products*, 15, hal 244-254.
- [2] Gan, L.H., Goh, S.H., dan Ooi, K.S., (1992), "Kinetics studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 69, hal 347-351.
- [3] Goud, V.V., Patwardhan, A.V., dan Pradhan, N.C., (2006), "Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide", *Bioresource Technology*, 97, hal 1365-1371.
- [4] Kirk, R.E. dan Othmer, D.F., (1982), "Encyclopedia of Chemical Technology" Vol 8-9. Third Edition. John Wiley and Sons : New York.
- [5] Levenspiel, O., (1972), *Chemical Reaction Engineering*, Wiley International Edition.
- [6] Okieimen, F.E., Bakare, O.I., dan Okieimen, C.O., (2002), "Studies on the epoxidation of rubber seed oil" *Ind. Crops Prod*, 15, hal 139-144.
- [7] Yadav, G.D., dan Satoskar, D.V., (1997), "Kinetic of Epoxidation of Alkyl Ester of Undecylenic Acid Comparison of traditional Routes vs Ishii-Venturello Chemistry", *JAACS*.

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI KATALIS DARI BENTONITE PACITAN UNTUK APLIKASI PEMBUATAN BAHAN BAKAR SINTETIS DARI SAMPAH PLASTIK

Felycia Edi Soetaredjo, Herman Hindarso, Suryadi Ismadji

Jurusan Teknik Kimia Unika Widya Mandala Surabaya,

Kalijudan 37, Surabaya 60114

felyciae@yahoo.com

Abstrak

Bentonite adalah suatu jenis tanah liat yang terbentuk dari debu vulkanis yang telah mengalami perubahan karena cuaca. Bentonite tersusun dari mineral-mineral smectite yang pada umumnya adalah montmorillonite. Secara umum komposisi utama dari bentonit adalah SiO_2 dan Al_2O_3 , sedangkan komposisi lainnya terdiri dari Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O dan LOI (Loss on Ignition). Karena kandungan mineral yang beragam maka bentonite merupakan bahan baku yang sangat penting bagi berbagai macam aplikasi industri. Pada penelitian ini, bentonite kami manfaatkan sebagai bahan baku pembuatan katalis untuk aplikasi perengkahan plastik menjadi bahan bakar cair. Pembuatan katalis dari bentonite dilakukan dengan cara aktivasi asam. Karakterisasi bentonite dan bentonite termodifikasi (katalis) dilakukan dengan menggunakan XRD, nitrogen sorption, AAS, dan SEM. Kemudian katalis yang dihasilkan digunakan untuk proses perengkahan sampah plastik. Variabel-variabel proses yang dipelajari adalah: jenis katalis dan suhu perengkahan. Karakterisasi bahan bakar cair yang dihasilkan dilakukan dengan menggunakan gas kromatografi, kalorimeter bomb dan beberapa uji fisik lainnya. Dari hasil percobaan yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa katalis dari bentonite cukup potensial untuk aplikasi pembuatan bahan bakar sintesis dari sampah. Pada suhu di bawah 475°C produk cair yang dihasilkan dapat mencapai 60% dengan distribusi produk terbesar adalah fraksi bensin.

Kata Kunci : Bentonite, katalis, karakterisasi

Abstract

Bentonite is clay generated frequently from the alteration of volcanic ash. Bentonite is consisting predominantly of smectite minerals, usually montmorillonite. Generally the main composition in bentonite is SiO_2 and Al_2O_3 , and also consists of other minerals such as Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O and LOI (Loss on Ignition). Because of its composition make this clay a valuable material for a wide range of uses and industrial application. In this study, we utilize the bentonite as the raw material for preparation of catalyst for application in catalytic cracking of waste plastic to produce liquid fuel. The preparation of catalyst from bentonite was conducted by modification of bentonite using acid activation method. The characterization of bentonite and its modified form was conducted using XRD, nitrogen sorption, AAS, and SEM methods. The catalyst produced was used for cracking of waste plastic. Process variables studied were: type of catalyst and cracking temperature. The characterization of the liquid fuel product was conducted using gas chromatography, bomb calorimeter and several other physical test. The experimental results indicated that bentonite is potential as the raw material for catalyst for the production of synthetic liquid fuel from plastic waste. At temperature below 475°C the liquid fuel produced was 60% with the highest product distribution is gasoline fraction.

Keyword : Bentonite, catalyst, characterization

1. Pendahuluan

Dewasa ini, penggunaan plastik mengalami peningkatan yang sangat tinggi. Penggunaan plastik dapat ditemui pada kehidupan sehari-hari, contohnya pada kemasan untuk makanan dan minuman, alat-alat rumah tangga. Limbah plastik merupakan salah satu limbah yang sulit terdegradasi secara natural. Akibatnya jumlah sampah plastik semakin meningkat dan menimbulkan permasalahan bagi lingkungan yang cukup serius. Solusi untuk mengatasi permasalahan ini adalah melakukan daur ulang sampah plastik dengan berbagai macam cara. Salah satu cara pemanfaatan sampah plastik yang cukup potensial adalah merubah menjadi bahan bakar melalui dekomposisi *thermal* (Ahmed dan Gupta, 2009; Siddiqui, 2009; Paradela dkk, 2009) maupun secara katalitis (Miskolczi dkk, 2009; de Marco dkk, 2009).

Dekomposisi *thermal* sampah plastik menjadi bahan bakar cair membutuhkan energi yang relatif tinggi dan dibutuhkan *upgrading* pada produk yang dihasilkan. Dekomposisi secara katalitis memberikan beberapa keuntungan dibandingkan dengan dekomposisi secara *thermal* yaitu dekomposisi berlangsung pada suhu yang lebih rendah dan produk yang dihasilkan merupakan hidrokarbon dengan kandungan terbesar fraksi bahan bakar bensin dan tidak diperlukan *upgrading* untuk produk yang dihasilkan.

Sejauh ini katalis yang digunakan untuk proses dekomposisi katalitis sampah plastik menjadi bahan bakar cair adalah katalis berbasis zeolite (de la Puente dan Sedran, 1998; Serrano dkk, 2000; Manos dkk, 2001; Miskolczi dkk, 2009; de Marco dkk, 2009; Elordi dkk, 2009). Katalis berbahan dasar silika ini memiliki kelemahan yaitu struktur pori adalah mikropori dan distribusi ukuran porinya sempit disamping itu memiliki sifat asam yang kuat. Dengan dua sifat tersebut, produk terbesar yang dihasilkan pada degradasi katalitis sampah plastik adalah berupa produk gas. Produk bahan bakar berbentuk gas ini memiliki kelemahan dibanding bahan bakar cair yaitu dalam hal transportasi dan penyimpanan. Untuk itu perlu dilakukan suatu penelitian mengenai pembuatan katalis dari bahan baku yang memiliki tingkat keasaman sedang dan ukuran pori yang merupakan kombinasi mikropori dan makropori. Bentonite merupakan salah satu alternatif bahan yang dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan katalis untuk proses dekomposisi katalitis sampah plastik menjadi bahan bakar cair.

Pada penelitian ini bentonite yang digunakan adalah bentonite yang berasal dari Pacitan Jawa Timur. Bentonite tersedia melimpah

dengan harga yang sangat murah. Sehingga dengan digunakannya bentonite sebagai bahan baku pembuatan katalis maka bahan bakar cair yang dihasilkan dari proses dekomposisi atau perengkahan sampah plastik secara katalitis akan mampu bersaing dengan bahan bakar cair yang ada di pasaran seperti bensin, solar dan minyak tanah.

2. Teori Dasar

Proses pirolisis adalah proses dekomposisi termal material-material organik tanpa adanya udara dari luar. Pirolisis sering juga disebut dengan proses *cracking*, yaitu pemecahan molekul-molekul hidrokarbon di dalam fasa gas menjadi molekul-molekul yang lebih kecil. Hal ini bisa dilakukan dengan metode *thermal* atau *catalytic*. Dalam pirolisis, material-material plastik dipanaskan pada suhu tinggi, sehingga struktur-struktur molekulnya terpecah menjadi molekul-molekul yang lebih kecil dan akan terbentuk berbagai macam hidrokarbon.

Hasil dari proses pirolisis dapat dibedakan menjadi 3 yaitu fraksi gas, fraksi solid dan fraksi liquid. Fraksi liquid yang dihasilkan terdiri dari parafin, olefin, naphtanes, dan senyawa aromatik. Sedangkan fraksi gas yang dihasilkan terutama terdiri dari metana, etana, propana, dan hidrokarbon rantai C_1-C_4 dalam jumlah yang cukup kecil.

Metode *thermal cracking* limbah plastik adalah proses pirolisis yang hanya menggunakan panas. Metode ini beroperasi pada tekanan atmosphere dan pada suhu antara 500-850°C. Beberapa kelebihan dari *thermal cracking* adalah produk gas yang dihasilkan hanya sedikit, yaitu sekitar 5 sampai 20 kali lebih sedikit jika dibandingkan dengan *incineration*, menghasilkan emisi yang lebih sedikit karena produk logam beracun terkonsentrasi di dalam abu, dan tidak dibutuhkan biaya untuk pembelian dan proses regenerasi katalis. Selain memiliki kelebihan, metode ini juga memiliki kekurangan yaitu energi yang digunakan selama proses berjalan cukup besar dan produk yang dihasilkan memiliki berat molekul dengan range yang sangat luas tergantung dengan kondisi yang digunakan. Dalam skala industri, proses *thermal cracking* tidak menguntungkan karena untuk mendapatkan kualitas gasoline yang baik masih dibutuhkan biaya untuk melakukan proses pemisahan sehingga biaya keseluruhan menjadi sangat mahal.

Untuk mengatasi permasalahan selektivitas dari produk pirolisis diperlukan suatu katalis yang disebut *fluid cracking catalyst* (FCC). FCC akan meningkatkan jumlah senyawa aromatik dan naphtene yang terbentuk. Keuntungan lain dari penggunaan katalis adalah

temperatur pirolisis yang lebih rendah. Penggunaan katalis menjadikan pirolisis limbah plastik tidak hanya ramah bagi lingkungan karena tidak menghasilkan emisi yang berbahaya tetapi juga dapat memberikan keuntungan bila diusahakan untuk menghasilkan bahan bakar alternatif.

Dalam menggunakan katalis, diperlukan adanya kontak antara plastik dengan katalis. Ukuran plastik dan katalis harus cukup kecil supaya keduanya dapat berkontak sesempurna mungkin. Kontak ini dapat meningkatkan jumlah produk liquid hasil pirolisis dan menyebabkannya cenderung memiliki berat molekul yang rendah. Kontak yang baik antara plastik dan polimer juga memberikan laju reaksi yang tinggi.

3. Metodologi

Pada penelitian ini percobaan dilakukan dalam 2 tahap, yaitu pembuatan katalis dan karakterisasinya kemudian dilanjutkan dengan tahap pembuatan bahan bakar cair dari sampah plastik dengan menggunakan metode dekomposisi secara katalitis. Katalis K10 montmorillonite yang diperoleh dari Sigma-Aldrich dan bentonite yang belum diaktivasi digunakan sebagai pembanding keefektifan katalis dari bentonite pacitan.

Pembuatan katalis dan uji karakterisasinya

Bentonite yang digunakan sebagai bahan baku pada penelitian ini diperoleh dari Pacitan. Sebelum digunakan sebagai bahan baku katalis terlebih dahulu bongkahan bentonite dikecilkan ukurannya hingga ukuran tertentu dengan menggunakan *hammer mill* JUNKE and KUNKEL. Kemudian untuk menghilangkan kandungan senyawa organik yang terdapat dalam bentonite dilakukan perendaman dalam larutan H₂O₂ selama 24 jam. Setelah itu dilakukan pencucian dan bentonite dikeringkan hingga kadar airnya mencapai 12%. Setelah itu dilakukan pengecilan ukuran hingga ukuran partikel dari bentonite mencapai 60/80 mesh dan selanjutnya serbuk bentonite tersebut disimpan dalam desikator untuk penggunaan selanjutnya.

Pembuatan katalis dilakukan dengan cara aktivasi asam dengan prosedur kerja sebagai berikut: mula-mula 100 gram bentonite ditambah dengan aquadest sehingga terbentuk *slurry*. Kemudian ke dalam *slurry* ditambahkan asam sulfat pekat (98%) dengan perbandingan asam/bentonite sebesar 0,35. Kemudian campuran dimasukkan ke dalam *water bath* bersuhu 90°C sambil diaduk dan dipanaskan selama 24 jam. Pada akhir waktu aktivasi ditambahkan air dalam jumlah berlebih ke dalam campuran untuk menghentikan reaksi aktivasi, kemudian dipisahkan antara padatan dengan

cairan dengan cara centrifugasi. Padatan kemudian dicuci berulang-ulang untuk menghilangkan sisa asam. Padatan kemudian dikeringkan pada suhu 100°C selama 24 jam dan selanjutnya dilakukan pengecilan ukuran partikel hingga diperoleh partikel berukuran 60/80 mesh.

Karakterisasi dari bentonite, katalis dengan aktivasi asam dan K10 montmorillonite dilakukan dengan menggunakan metode AAS, XRD, dan adsorpsi nitrogen pada suhu -196°C. Analisa komposisi logam dilakukan dengan menggunakan Atomic Absorption Spectrophotometer, AA6200 SHIMADZU. Untuk analisa nitrogen adsorption digunakan Quadrasorb SI, dan analisa XRD dilakukan dengan menggunakan alat Rigaku Miniflex Goniometer pada 30 kV dan 15 mA, menggunakan radiasi Cu K α pada rentang pengukuran setiap 0.01°. Sedangkan karakterisasi permukaan bentonite dan katalis bentonite dilakukan dengan menggunakan JEOL JSM-6300F field emission SEM.

Pembuatan bahan bakar cair dan uji karakteristiknya

Secara garis besar langkah pembuatan bahan bakar cair dari pirolisis limbah plastik adalah sebagai berikut : mula-mula plastik dan katalis dengan perbandingan berat tertentu dimasukkan pada reaktor pirolisis yang dilengkapi dengan alat pemanas, kontrol suhu, kondensor, penampung tar dan gas, kemudian dipanaskan dengan laju pemanasan yang tertentu hingga tercapai suhu yang diinginkan. Selanjutnya proses dijaga pada suhu konstan tersebut selama waktu 30 menit atau hingga tidak lagi terbentuk uap/gas. Selama proses pirolisis akan terjadi peruraian plastik menjadi senyawa-senyawa yang lebih sederhana. Produk yang dihasilkan meliputi char (sisa padatan karbon yang tidak terurai), uap yang dapat terkondensasi disebut sebagai tar dan uap yang tidak dapat terkondensasi disebut sebagai gas. Setelah proses pirolisis berakhir, reaktor didinginkan sampai suhu kamar dan produk char dan tar yang dihasilkan ditimbang untuk mencari yieldnya. Yield produk gas massanya didapatkan dari neraca massa plastik awal dengan massa char dan tar.

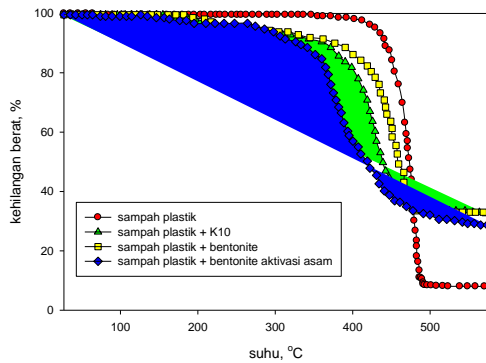
Berbagai macam produk yang didapatkan dari pirolisis ini kemudian dianalisis untuk mengetahui karakterisasinya, meliputi: yield, densitas, nilai kalor yang dilakukan dengan menggunakan Bomb Calorimeter dan GC. Proses dekomposisi sampah plastik tanpa katalis dan dengan adanya katalis juga dipelajari dengan menggunakan alat TGA/DSC 1 STAR system (Mettler toledo) dengan laju *ramping* dan *cooling* 10°C/menit sampai suhu 575°C pada kondisi

pengaliran gas nitrogen pada laju 20 mL/menit, laju gas nitrogen dikontrol dengan menggunakan *gas controller* GC200.

4. Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi katalis

Gambar 1 menunjukkan hubungan antara pengaruh suhu terhadap dekomposisi plastik yang diperoleh dari hasil percobaan yang menggunakan TGA/DSC 1 STAR system (Mettler toledo).

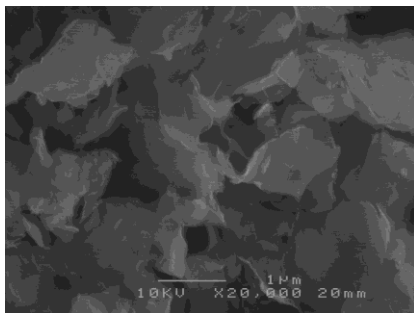


Gambar 1. Kurva TGA untuk dekomposisi sampah plastik + katalis

Dari gambar 1 terlihat bahwa bentonite mempunyai kemampuan sebagai katalis yaitu menurunkan suhu aktivasi proses perengkahan atau dekomposisi sampah plastik sehingga proses perengkahan sampah plastik dapat berlangsung pada suhu yang lebih rendah. Aktivasi asam bentonite pacitan mempunyai kemampuan untuk menurunkan energi aktivasi yang lebih baik dari komersial katalis K10 montmorillonite ditandai dengan lebih rendahnya suhu perengkahan seperti terlihat pada gambar 1.

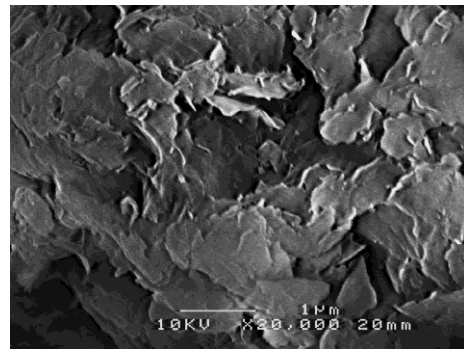
Karakteristik bentonite dan katalis

Gambar 2 memperlihatkan karakteristik permukaan bentonite



Gambar 2. SEM dari bentonite

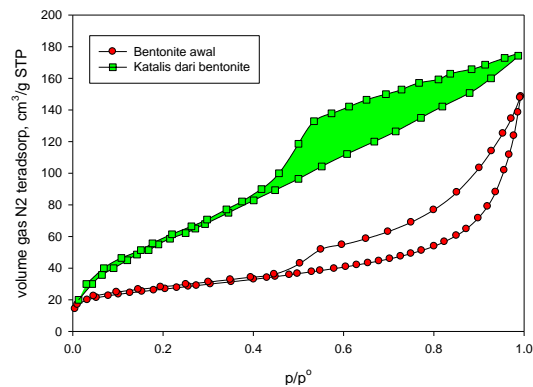
Sedangkan gambar 3 menunjukkan SEM katalis yang terbuat dari bentonite yang telah mengalami modifikasi dengan asam



Gambar 3. SEM dari katalis bentonite

Dari gambar 2 dan 3 menunjukkan bahwa struktur permukaan dari bentonite yang telah mengalami aktivasi asam secara garis besar tidak mengalami perubahan yang berarti jika dibandingkan dengan bentonite awal.

Kurva adsorpsi nitrogen untuk bentonite awal dan katalis yang terbuat dari bentonite dapat dilihat pada gambar 4 berikut ini



Gambar 4. Isotherm adsorpsi gas nitrogen pada bentonite dan katalis dari bentonite

Dari hasil karakterisasi dengan menggunakan adsorpsi gas nitrogen pada suhu -196°C diperoleh luas permukaan BET untuk bentonite awal adalah sebesar 91,627 m²/g dan volume total pori sebesar 0.705 cm³/g. Aktivasi bentonite dengan asam merubah luas permukaan BET menjadi 281 m²/g dan volume total pori berubah menjadi 0.916 cm³/g.

Aktivasi dengan menggunakan asam sulfat pada suhu yang cukup tinggi (*mild condition*) akan merusak strukture dari bentonite karena unsur-unsur besi, aluminium, magnesium dan lain-lain yang terdapat dalam struktur lapisan oktahedral bentonite akan terlarut sehingga akan terbentuk rongga-rongga baru pada struktur

bentonite sehingga meningkatkan luas permukaan dan volume pori total bentonite teraktivasi. Proses aktivasi ini juga meningkatkan *surface acidity* dari bentonite dari 0,23 mmol/g menjadi 0,71 mmol/g.

Analisa elemental dan *cation exchange capacity* (CEC) dari bentonite dan katalis yang digunakan pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 1 berikut ini

Tabel 1. Komposisi dan CEC dari bentonite dan katalis

Bahan	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CEC (meq/g)
Bentonite	54.7	18.2	11.2	2.1	0.62
Bentonite aktivasi asam	70.3	14.6	3.1	1.6	0.33
K10	72.8	14.1	2.6	1.2	0.31

Dari Tabel 1 terlihat bahwa aktivasi dengan menggunakan asam menurunkan harga *cation exchange capacity* (CEC) dari katalis bentonite. Penurunan harga CEC ini disebabkan karena kation-kation yang dapat saling bertukar (*exchangeable cations*) pada bentonite telah digantikan oleh kation H⁺ dari asam.

Basal spacing bentonite dan katalis yang diukur dengan menggunakan metode XRD disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Basal spacing bentonite dan katalis

Bahan	<i>d</i> ₀₀₁ (Å)
Bentonite	13.21
Katalis bentonite	16.42
K10	-

Bergesernya nilai *basal spacing* dari bentonite setelah mendapat perlakuan asam disebabkan karena dekomposisi partial dari lapisan bentonite karena pengaruh asam.

Dekomposisi katalitis sampah plastik

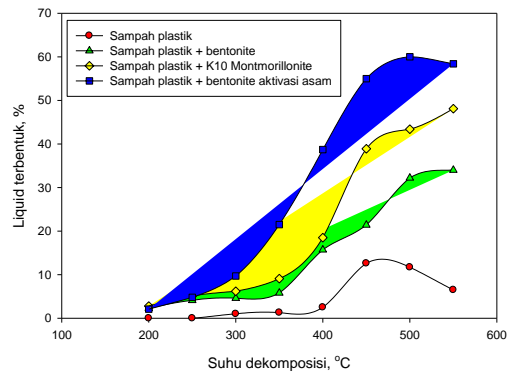
Komposisi elemental dari sampah plastik (dinyatakan dalam % berat) yang akan didekomposisi adalah sebagai berikut

Tabel 3. Komposisi elemental sampah plastik dan nilai kalor total (MJ/kg)

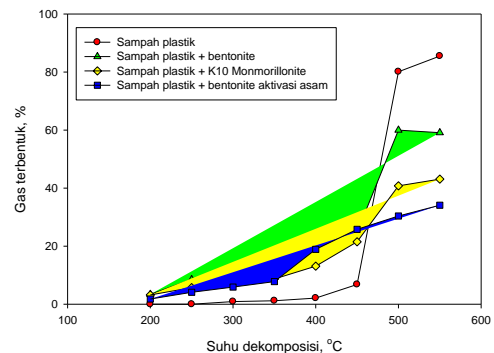
C	H	N	S	inorganic	other	GCV
81,4	13,5	1,6	0,2	2,4	0,8	42,1

Dari tabel 3 terlihat bahwa sampah plastik yang digunakan mengandung sejumlah kecil bahan anorganik dan komponen lain yang tidak diketahui (kemungkinan adalah senyawa Cl).

Pada percobaan ini konversi sampah plastik yang terdekomposisi menjadi produk gas dan cair dinyatakan dalam persen berat sedangkan produk padatan merupakan sisa dekomposisi dari sampah plastik terdiri dari senyawa-senyawa inorganik dan sisa karbon (*coke*). Sampah plastik yang terkonversi menjadi produk cair dan gas pada berbagai macam suhu dapat dilihat pada gambar 5 dan 6



Gambar 5. Produk liquid yang dihasilkan pada dekomposisi sampah plastik pada berbagai macam suhu



Gambar 6. Produk gas yang dihasilkan pada dekomposisi sampah plastik pada berbagai macam suhu

Dari gambar 5 dan 6 terlihat bahwa pada perengkahan sampah plastik secara termal produk yang dihasilkan sebagian besar adalah produk gas. Tanpa adanya katalis energy aktivasi untuk proses dekomposisi polimer menjadi senyawa-senyawa yang lebih sederhana cukup tinggi sehingga suhu dekomposisinya juga cukup tinggi. Pada dekomposisi secara thermal ini juga terjadi *secondary reaction* dimana produk liquid yang terbentuk akan terdekomposisi kembali menjadi produk yang lebih sederhana yaitu produk gas.

Dengan penambahan bentonite sebagai terlihat produk zat cair mengalami peningkatan

yang cukup berarti sedangkan produk gas mengalami penurunan, fenomena ini menunjukkan bahwa bentonite dari Pacitan memiliki suatu potensi untuk digunakan sebagai katalis pada pembuatan bahan bakar cair sintetis dari sampah plastik. Proses aktivasi bentonite dengan menggunakan asam kuat pekat (H_2SO_4) pada suhu yang cukup tinggi meningkatkan kemampuan bentonite sebagai katalis yang efektif untuk pembuatan bahan bakar cair sintetis dari sampah plastik seperti terlihat pada gambar 5 dan 6. Di sini terlihat bahwa katalis bentonite dengan aktivasi asam memiliki selektivitas yang tinggi untuk pembentukan produk cair. Kefektifan katalis dari aktivasi bentonite pacitan ini lebih tinggi bila dibandingkan katalis komersial K10 montmorillonite.

Untuk mempelajari pengaruh katalis terhadap karakteristik produk cair yang dihasilkan dari dekomposisi sampah plastik, seluruh komponen yang terdapat dalam produk cair termasuk komponen-komponen yang luas area nya $< 0,1$ % diidentifikasi dengan menggunakan GCMS-QP2010P SHIMADZU. Komponen-komponen yang teridentifikasi dikelompokkan berdasarkan jumlah atom karbon yaitu C_5-C_9 , $C_{10}-C_{13}$, dan fraksi yang lebih besar dari C_{13} . Hasil identifikasi produk cair dekomposisi sampah plastik dapat dilihat pada tabel 4 berikut ini

Tabel 4. Identifikasi senyawa-senyawa dalam produk cair dekomposisi sampah plastik

	C_5-C_9 % Area	$C_{10}-C_{13}$ % Area	$>C_{13}$ % Area
SP	68,6	10,4	8,5
SP + bentonite	72,4	12,1	11,0
SP + K10	82,0	5,6	10,7
SP + bentonite aktivasi asam	81,4	11,0	7,3

*keterangan SP adalah sampah plastik

Dari tabel 4 dapat dilihat bahwa bahwa dekomposisi sampah plastik dengan menggunakan katalis akan menghasilkan produk dengan fraksi terbesar adalah fraksi bahan bakar bensin (C_5-C_9) dan minyak berat ($>C_{13}$) fraksinya cukup rendah.

5. Kesimpulan

Dari hasil percobaan yang dilakukan beberapa kesimpulan yang dapat diperoleh adalah:

- Bentonite pacitan mempunyai nilai potensial untuk digunakan sebagai bahan baku

pembuatan katalis untuk proses dekomposisi sampah plastik menjadi bahan bakar cair

- Aktivasi dengan menggunakan asam pada bentonite pacitan dapat meningkatkan selektivitas bentonite untuk menghasilkan produk cair.
- Fraksi terbesar dari produk cair yang dihasilkan dari dekomposisi sampah plastik adalah fraksi bensin.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dirjen DIKTI atas pembiayaan penelitian ini melalui proyek Hibah Bersaing DIKTI dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah Penelitian Nomor: 111/SP2H/PP/DP2M/IV/2009, tanggal 6 April 2009.

Daftar Pustaka

- Ahmed, I.I., dan Gupta, A.K., (2009), "Hydrogen production from polystyrene pyrolysis and gasification: characteristics and kinetics", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, hal. 6253-6264
- de Marco, I., Caballero, B.M., Lopez, A., Laresgoiti, M.F., Torres, A., Chomon, M.J., (2009), "Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 384-391
- de la Puente, G., dan Sedran, U., (1998), "Recycling polystyrene into fuels by means of FCC: performance of various acidic catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, hal. 305-311
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Aguado, R., dan Bilbao, J., (2009), "Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, hal. 345-351
- Manos, G., Yusof, I.Y., Papayannakos, N., dan Gangas, N.H., (2001), "Catalytic cracking of polyethylene over clay catalyst. Comparison with ultrastable Y zeolite", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, hal. 2220-2225
- Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., dan Valkai, L., (2009), "Fuels by pyrolysis of waste plastic from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactors", *Fuel Processing Technology*, 90, hal. 1032-1040
- Paradela, F., Pinto, F., Ramos, A.M., Gulyurtlu, I., dan Cabrita, I., (2009), "Study of slow batch pyrolysis of

mixtures of plastics, tyres, and forestry biomass wastes”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, hal. 392-398.

- [8] Serrano, D.P., Aguado, J., dan Escola, J.M., (2000), “Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous SiO₂-Al₂O₃: comparison with thermal cracking”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25, hal. 181-189
- [9] Siddiqui, M.N., (2009),”Conversion of hazardous plastic waste into useful chemical products”, *Journal of Hazardous Materials*, 167, hal. 728-735.

MODEL KINETIKA HETEROGEN DARI REAKSI HIDROLISIS POLISAKARIDA (SAYUR DAN BUAH) DENGAN KATALISATOR ASAM ENCER DALAM RANGKA PRODUKSI ETANOL

Doni Rahmat Wicakso

Prodi Teknik Kimia Fakultas Teknik Unlam
Jl. A. Yani Km 36 Banjarbaru Kalimantan Selatan

Wahyudi Budi Sediawan, Muslikhin Hidayat

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UGM
Jl. Grafika No. 2 Yogyakarta

Abstrak

Tujuan penelitian ini adalah mempelajari model kinetika heterogen dari reaksi hidrolisis polisakarida sampah kota (sayur dan buah) dengan katalisator asam sulfat encer. Larutan gula yang dihasilkan diharapkan digunakan sebagai bahan baku produksi bioetanol. Variabel yang dipelajari adalah suhu antara 393 – 493 K. Percobaan dilakukan dengan memasukkan 600 ml larutan asam sulfat 0,5% dan 100 gram sampah ke dalam reaktor (autoclave). Kemudian reaktor ditutup dengan sempurna dan pemanas serta motor pengaduk dinyalakan. Ketika mencapai suhu 373 K diambil sebagai waktu 0 menit dan sampel diambil kira-kira 10 ml. Setelah mencapai suhu yang diinginkan, suhu dijaga konstan. Selama proses, setiap 5 menit temperatur dicatat dan diambil sampelnya. Kemudian konsentrasi gula dalam sampel dianalisis dengan metode Fehling. Hasil menunjukkan bahwa kinetika heterogen dari reaksi hidrolisis polisakarida pada penelitian ini dikendalikan oleh kecepatan reaksi kimia. Dari hasil perhitungan didapat bahwa pada suhu 393 – 493 K nilai konstanta reaksi kimia (k_r) jauh lebih rendah dibandingkan nilai konstanta transfer massa (k_c), yang masing-masing nilainya 0,00064 dan 0,143.

Kata kunci : bioetanol, hidrolisis, heterogen, kinetika

Abstract

The objective of this research was to study heterogeneous kinetics of polysaccharide hydrolysis to municipal solid wastes (vegetables and heterogeneous) by dilute sulfuric acid solution. The product of sugar solution was expected to be used as raw material of bioethanol production. The variable studied were temperature between 393 – 493 K. The experiment was run with 600 ml sulfuric acid 0,5 % (volume) and one hundred gram of polysaccharide waste in an autoclave. The autoclave was closed perfectly, heated and shaken. When it reached 373 K, the time was taken as zero and sample of about 10 ml was taken. After reached desired temperature, the temperature was kept constant. During the process, every 5 minutes, samples were taken and then be analyzed its sugar concentration by Fehling methods. It resulted in the data of temperature and sugar concentration at various time. The results show that the heterogeneous kinetics of the hydrolysis reaction was controlled by rate of chemical reaction ($k_r \ll k_c$). The value of constant of chemical reaction and constant of mass transfer in temperature 393 – 493 K were 0,00064 and 0,143.

Keyword : bio-ethanol, hydrolysis, heterogeneous, kinetics

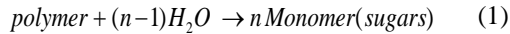
1. Pendahuluan

Ada tiga proses yang sangat penting dalam pembuatan bioetanol yaitu hidrolisis, fermentasi

dan pemurnian. Proses hidrolisis bertujuan untuk memecah rantai polimer pada pati dan selulosa menjadi monomer gula, sedangkan fermentasi

merupakan proses lanjut dari hidrolisis yang bertujuan untuk mengubah monomer gula menjadi etanol. Selanjutnya etanol dari proses fermentasi dimurnikan dengan distilasi dan dehidrasi untuk menjadi etanol 99,5 %.

Reaksi kimia yang terjadi pada proses hidrolisis selulosa dapat dituliskan sebagai berikut: (Sediawan, dkk, 2007)



Diawali oleh Saeman (1945) dan dilaporkan oleh peneliti-peneliti berikutnya (Bandari et.al, 1984; Church and Woodridge, 1981; Fagan et.al, 1971; Malester et.al, 1992; Mc. Pauland, 1982; Sidiras and Koukis, 1989 dalam Mosier et.al, 2002), hidrolisis selulosa telah dimodelkan sebagai reaksi homogen orde satu semu (Mosier et.al, 2002). Maryudi (1999) telah melakukan hidrolisis biji nangka dan kinetiknya mengikuti reaksi homogen orde satu. Sediawan dkk (2007) telah melakukan hidrolisis serbuk gergaji dan kinetiknya mengikuti reaksi homogen orde satu. Akan tetapi hidrolisis selulosa secara riil merupakan reaksi heterogen (Pettersen et.al., 2003).

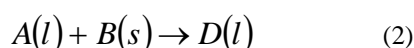
Oleh karena itu dengan menjabarkan sebagai reaksi heterogen, akan dapat diketahui kecepatan reaksi atau kecepatan transfer massa atau keduanya yang berpengaruh terhadap reaksi secara keseluruhan.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari model kinetika heterogen dari reaksi hidrolisis polisakarida sampah kota (sayur dan buah) dengan katalisator asam sulfat encer. Larutan gula yang dihasilkan diharapkan digunakan sebagai bahan baku produksi bioetanol.

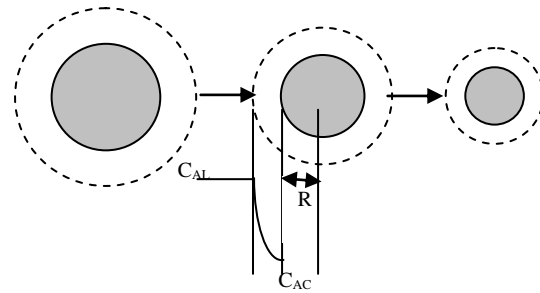
Dalam penelitian ini variabel yang diteliti adalah suhu antara 393 – 493 K dan variabel yang diukur adalah konsentrasi gula pada berbagai suhu dan waktu. Sedangkan hasil yang akan dihitung dalam pemodelan kinetika ini adalah nilai konstanta kecepatan reaksi (k_r) dan konstanta transfer massa (k_d).

2. Teori Dasar

Reaksi heterogen antara polisakarida dari sampah kota dengan fase padat berbentuk butir-butir bola dan air dengan fase cair (liquid) dapat dituliskan sebagai berikut:



Mekanisme reaksi mengikuti teori *Shrinking Core Model Changing Size* dan dapat diilustrasikan seperti Gambar 1.



Gambar 1. Profil konsentrasi reaktan untuk reaksi padat – cair mengikuti *Shrinking Core Model Changing Size*.

Ada tiga langkah yang terjadi selama proses (Livenspiel, 1999; Smith, 1981) yaitu:

1. Perpindahan massa zat pereaksi dari *main body* cairan melalui lapisan film cairan ke permukaan butir padatan dan dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$-\frac{dN_A}{dt} = k_m \cdot 4\pi R^2 (C_{AL} - C_{AC}) \quad (3)$$

2. Reaksi kimia di permukaan butir padatan.

$$-\frac{dN_A}{dt} = k \cdot 4\pi r_c^2 \cdot C_{AC} \quad (4)$$

3. Perpindahan massa hasil reaksi dari permukaan butir padatan melalui lapisan film ke *main body* cairan. Karena reaksi hidrolisis adalah reaksi searah, maka langkah 3 bisa diabaikan.

Persamaan (3) dan (4) dapat diselesaikan sebagai berikut:

$$-\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_m \cdot 4\pi \cdot R^2} + \frac{1}{k \cdot 4\pi \cdot r_c^2}} C_{AL} \quad (5)$$

Jika ρ_b adalah molar density B (partikel) dan V adalah volume partikel, maka untuk sebuah

$$N_B = \rho_B \cdot V = \left[\frac{molB}{m^3 butir} \cdot m^3 butir \right]$$

Sesuai stoikiometri dapat dituliskan=

$$\begin{aligned} -dN_B &= -dN_A = -\rho_B dV \\ &= -\rho_B d \left[\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right] = -4\pi \rho_B \cdot r_c^2 dr_c \\ \frac{dr_c}{dt} &= -\frac{1}{\frac{\rho_B \cdot r_c^2}{k_m \cdot R^2} + \frac{\rho_B}{k}} C_{AL} \quad (6) \end{aligned}$$

Hubungan jari-jari yang tidak bereaksi dengan konversi dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$x_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (7)$$

Persamaan (6) dan (7) dapat diselesaikan sebagai berikut:

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{1}{\frac{\rho_B \cdot R}{3k_m} + \frac{\rho_B \cdot R}{3k} \frac{1}{(1-x_B)^{2/3}}} C_{AL} \quad (8)$$

Jika : $k_D = \frac{3k_m}{\rho_B R}$; $k_r = \frac{3k}{\rho_B \cdot R}$;
 $C_{AL} = C_{AL0} - C_{B0} \cdot x_B$; $C_D = C_{B0} \cdot x_B$

Persamaan (8) menjadi:

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{C_{B0}}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_r} \frac{1}{(1-\frac{C_D}{C_{B0}})^{2/3}}} (C_{AL0} - C_D) \quad (9)$$

Hubungan suhu (T) dan koefisien kecepatan reaksi (k_r) serta koefisien transfer massa mengikuti persamaan Arrhenius seperti pada persamaan (10) dan (11)

$$k_r = A_r \cdot \exp\left(\frac{-E_r}{RT}\right) \quad (10)$$

$$k_D = A_D \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (11)$$

Untuk kondisi non-isotermal, hubungan suhu dan waktu didekati dengan persamaan empiris sebagai berikut:

$$T = T_o + at^n \quad (12)$$

Persamaan diferensial (9) diselesaikan dengan metode numeris *Runge-Kutta*, sedangkan nilai masing-masing A_r dan E_r/R dihitung dengan metode optimasi multi variabel *Hooke-Jeeves* (Sediawan dan Prasetya, 1997). Kemudian parameter yang didapat digunakan untuk menghitung konsentrasi gula (C_D hitung), dan SSE dihitung dengan rumus seperti persamaan (20).

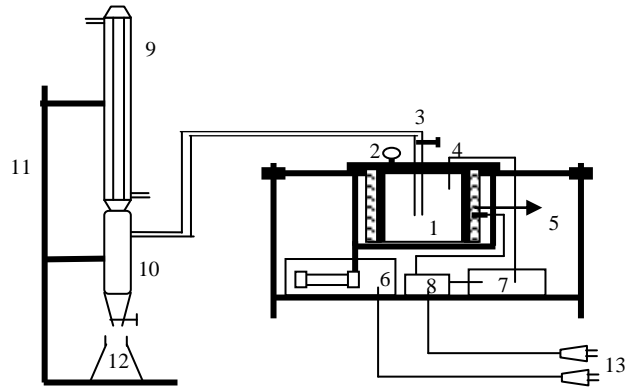
$$SSE = \sum (C_{Dhitunagn} - C_{Ddata})^2 \quad (13)$$

3. Metodologi

Bahan

Bahan yang dipakai dalam penelitian ini meliputi sampah kota yang terdiri dari sayur dan buah, H_2SO_4 , NaOH, larutan glukosa standard, dan Fehling A dan B.

Alat



Keterangan:

- | | |
|------------------------------|-------------------|
| 1. Reaktor (Autoclave) | 8. Kontaktor |
| 2. Alat ukur tekanan | 9. Pendingin |
| 3. Tempat pengambilan sampel | 10. Flash Chamber |
| 4. Termokopel | 11. Statif |
| 5. Pemanas | 12. Erlenmeyer |
| 6. Motor penggerak reaktor | 13. Stop kontak |
| 7. Termostat | |

Autoclave	Diameter = 14 cm dan tinggi = 12,5 cm
Pendingin	Tinggi = 40 cm
Flash Chamber	Diameter = 4 cm dan tinggi = 17,5 cm

Gambar 2. Rangkaian Alat Hidrolisis

Cara Penelitian

Percobaan diawali dengan memasukkan larutan asam sulfat 0,5% dengan volum 600 ml dan limbah selulosa dengan berat 100 gram ke dalam reaktor (*autoclave*). Kemudian reaktor ditutup dengan sempurna dan pemanas serta motor pengaduk dinyalakan. Ketika mencapai suhu 373 K diambil sebagai waktu 0 menit dan sampel diambil kira-kira 10 ml. Setelah mencapai suhu yang diinginkan, suhu dijaga konstan. Selama proses, setiap 5 menit temperatur dicatat dan diambil sampelnya. Kemudian konsentrasi gula dalam sampel dianalisis dengan metode Fehling. Percobaan menghasilkan konsentrasi gula pada berbagai suhu dan waktu.

4. Hasil dan Pembahasan

Hubungan suhu pada berbagai waktu untuk masing – masing percobaan didekati dengan persamaan empiris seperti pada persamaan (12) dan dihasilkan persamaan sebagai berikut:

- Percobaan 1; Sebelum mencapai suhu 393 K,

$$T = 373 + 5,035t^{1,22} \text{ (K)}$$

dan kemudian tetap pada 393 K.

- Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 413 K

- $T = 373 + 5,2844t^{1,099}$ (K)
dan kemudian tetap pada 413 °C.
3. Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 433 K
 $T = 373 + 5,6105t^{1,012}$ (K)
dan kemudian tetap pada 433 K.
4. Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 453 K
 $T = 373 + 5,6754t$ (K)
dan kemudian tetap pada 453 K.
5. Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 473 K
 $T = 373 + 5,4576t$ (K)
dan kemudian tetap pada 473 K.
6. Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 493 K
 $T = 373 + 6,0674t^{0,987}$ (K)
dan kemudian tetap pada 493 K.

Dari hasil perhitungan, nilai k_r dan k_D yang didapat adalah:

$$k_r = 4,459 \cdot \exp\left(\frac{-3999,99}{T}\right), \text{ dan}$$

$$k_D = 1000,412 \cdot \exp\left(\frac{-3998,574}{T}\right)$$

dengan SSE= 0,00413

Jika dibuat tabel untuk kisaran suhu percobaan, maka akan diperoleh nilai k_r dan k_d seperti terlihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai k_r dan k_D pada berbagai suhu (Konsentrasi Katalis 0,5% (volum), Perbandingan Perekasi 1:6, $C_{B0}=0,265$ mol/L)

Suhu, K	k_r	k_d
393	0,00017	0,03815
413	0,00028	0,06244
433	0,00043	0,09765
453	0,00065	0,14680
473	0,00095	0,21321
493	0,00134	0,30043
Rerata	0,00064	0,14300

Dari Tabel 1 terlihat bahwa nilai k_r jauh lebih kecil daripada k_d . Hal ini menunjukkan bahwa reaksi kimialah yang mengendalikan kecepatan reaksi heterogen pada percobaan ini. Disamping itu, untuk membuktikan bahwa reaksi kimialah yang mengendalikan maka dapat dilihat pada pengaruh kenaikan suhu terhadap peningkatan konstanta kecepatan reaksi. Setiap kenaikan suhu sebesar 10 °C pada suhu 120 – 220 °C maka kenaikan nilai k antara 1,47 – 1,75 dan ini memastikan bahwa reaksi kimialah yang mengendalikan kecepatan reaksi keseluruhan (Westerterp, dkk., 1984).

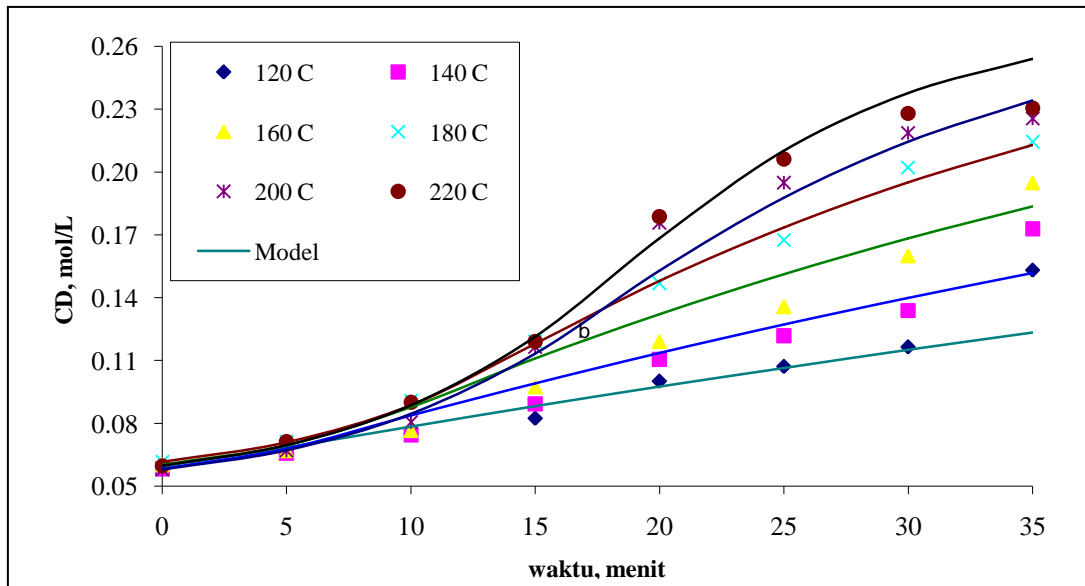
Selain itu, pada penelitian ini dipakai bahan baku dengan diameter yang cukup kecil. Dengan demikian kecepatan transfer massa jauh lebih cepat dibandingkan dengan reaksi kimia. Adapun konsentrasi gula (C_D) hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 2 dan Gambar .

Tabel 2. C_D hasil perhitungan pada berbagai suhu dengan model k-gab (Konsentrasi Katalis 0,5% (volum), Perbandingan Perekasi 1:6, $C_{B0}=0,265$ mol/L)

Suhu K	t, waktu	CD, konsentrasi gula, mol/L	
		Data	Model
393	0	0.0596	0.0596
	5	0.0670	0.0685
	10	0.0750	0.0785
	15	0.0825	0.0882
	20	0.1002	0.0975
	25	0.1072	0.1065
	30	0.1165	0.1151
413	0	0.0583	0.0583
	5	0.0658	0.0679
	10	0.0744	0.0838
	15	0.0893	0.0992
	20	0.1105	0.1136
	25	0.1218	0.1272
	30	0.1340	0.1399
433	0	0.0602	0.0602
	5	0.0670	0.0696
	10	0.0766	0.0877
	15	0.0975	0.1109
	20	0.1191	0.1320
	25	0.1357	0.1511
	30	0.1600	0.1683
453	0	0.0616	0.0616
	5	0.0715	0.0709
	10	0.0908	0.0887
	15	0.1191	0.1180
	20	0.1468	0.1480
	25	0.1675	0.1736
	30	0.2023	0.1951
473	0	0.0579	0.0579
	5	0.0670	0.0672
	10	0.0806	0.0846
	15	0.1165	0.1132
	20	0.1757	0.1530
	25	0.1949	0.1877

	30	0.2188	0.2144
	35	0.2257	0.2341
493	0	0.0599	0.0599
	5	0.0715	0.0695
	10	0.0901	0.0887
	15	0.1191	0.1214

	20	0.1787	0.1683
	25	0.2062	0.2101
	30	0.2281	0.2377
	35	0.2305	0.2541
SSE			0.00413



Gambar 3. Hubungan C_D vs waktu pada berbagai suhu (Hasil Percobaan dan Perhitungan)

Dari Tabel 2 dan Gambar 3 dapat dilihat bahwa konsentrasi gula yang dihasilkan semakin meningkat dengan bertambahnya waktu dan suhu. Hal ini karena semakin meningkatnya suhu, gerakan molekul-molekul pereaksi semakin besar, sehingga kemungkinan terjadinya tumbukan antar zat pereaksi yang berlanjut dengan reaksi juga semakin besar.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, dapat ditarik kesimpulan bahwa

1. Model kinetika heterogen dapat mendiskripsikan proses reaksi hidrolisis polisakarida dalam penelitian ini (SSE kecil), dan didapat nilai k_r dan k_d didapat:

$$k_r = 4,459 \cdot \exp\left(\frac{-3999,99}{T}\right), \text{ dan}$$

$$k_d = 1000,412 \cdot \exp\left(\frac{-3998,574}{T}\right)$$

2. Berdasarkan nilai k_r dan k_d rata-rata dalam penelitian ini, disimpulkan bahwa k_r jauh lebih kecil dari pada k_d , yang menunjukkan bahwa kecepatan reaksi kimia yang mengendalikan kecepatan keseluruhan.

Daftar Simbol

A = Air

A_r = Frekuensi tumbukan, menit⁻¹
 B = Polisakarida
 C_A = Konsentrasi air, mol/L
 C_{AC} = Konsentrasi air di permukaan padatan, mol/L
 C_{AL} = Konsentrasi air di badan cairan, mol/L
 C_{ALO} = Konsentrasi air mula-mula, mol/L
 C_B = Konsentrasi polisakarida, mol gula/L
 C_{B0} = Konsentrasi polisakarida awal, mol gula/L
 C_D = Konsentrasi gula, mol gula/L
 D = Gula
 E_r = Energi aktivasi, cal/mol
 k_d = Tetapan perpindahan massa air pada lapisan cair – padat, cm/menit
 k_r = Konstanta kecepatan reaksi, menit⁻¹
 l = Liquid
 N = Jumlah butir padatan
 N_A = Mol komponen A (air), mol
 R = Jari-jari tiap butir padatan, cm
 R_r = Konstanta gas ideal, cal/mol/K
 r = Jari-jari tiap butir padatan pada waktu t, cm
 r_B = Kecepatan reaksi komponen B (polisakarida), mol/(L.menit)
 r_c = Jari-jari inti yang tidak bereaksi, m
 r_D = Kecepatan reaksi komponen D (gula), mol/(L.menit)
 s = Solid

- T = Suhu, K
t = Waktu, menit
V = Volum tiap butir padatan, cm³
x_B = Konversi B (polimer gula)
U = Koefisien stoikiometri
 ρ_B = Molar density B, mol B/cm³

Daftar Pustaka

- [1] Levenspiel, O., (1999), “Chemical Reaction Engineering”, 2 ed., pp. 411-425, Wiley Eastern Ltd., New Delhi.
- [2] Mosier, N.S., Ladisch, C.M., and Ladisch, R.M., (2002), “Characterization of acid Catalytic Domains for Cellulose Hydrolysis and Glucose Degradation”, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 73, No. 6
- [3] Pettersson, P. O, Torget, R.W., Eklund, R., Xiang, Q., Lee, Y.Y., and Zacchi, G., (2003), “Simplistic Modeling Approach to Heterogeneous Dilute-Acid Hydrolysis of Cellulose Microcrystallites”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 106, No. 1-3, pp. 451-455
- [4] Sediawan, W.B., dan Prasetya, A., (1997), “Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia”, ed. 1, Andi, Yogyakarta, hal. 62 – 65; 86 – 89.
- [5] Sediawan, W.B., Megawati, Millati, R. and Syamsiah, S., (2007), “Hydrolysis of Lignocellulosic Waste for Ethanol Production”, *International Biofuel Conference Bali, Indonesia*
- [6] Smith, J.M., (1981),” *Chemical Engineering Kinetic*”, McGraw-Hill Book Company Kogakusha, Ltd., Tokyo
- [7] Westerterp, K.R., van Swaaij, W.P.M., and Beenackers, A.A.C.M., (1984), “Chemical Reactor Design and Operation”, John Wiley and Sons, Chichester.

Pengaruh Jenis Katalis Pada Proses Produksi DiEtil Eter dengan Reaktor Fixed Bed

Widayat, A Roesyadi dan M Rachimoellah

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia Jurusan Teknik Kimia

Fakultas Teknik Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Jl. Arief Rahman Hakim Kampus Sukolilo Surabaya. E-mail: yayat_99@yahoo.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari jenis katalis dalam proses produksi DiEtil Eter. Katalis yang digunakan adalah alumina, HZSM-5, dan katalis zeolit yang disintesa dari Kabupaten Malang dan Kabupaten Gunung Kidul. Proses produksi DiEtil Eter menggunakan etanol teknis atau etanol konsentrasi 95%. Pada proses produksi DiEtil Eter akan terjadi proses penguapan air. Reaktor yang digunakan adalah reaktor unggun tetap dengan berat katalis sebesar 1 gram, kondisi operasi adalah tekanan atmosferik dan temperatur awal 140°C. Uap etanol yang berasal dari tangki penguapan didorong dengan aliran nitrogen sebesar 200 ml/menit. Respon yang diamati adalah konsentrasi pada produk cair yang meliputi konsentrasi DiEtil Eter, etanol, metanol dan air. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi etanol terbesar diperoleh pada saat digunakan HZSM-5 sebesar 56,44% dan yield DiEtil Eter terbesar pada saat digunakan katalis alumina dan H-zeolit

Kata Kunci : jenis katalis, proses dehidrasi, konversi etanol dan yield DiEtil Eter

Abstract

This research aims to study the type of catalyst in DiEthyl Ether production process. The catalyst used is alumina, HZSM-5, and the synthesized zeolite catalyst of Malang Regency and Gunung Kidul. DiEthyl Ether production process using technical ethanol or 95% ethanol concentration. In the DiEthyl Ether production process will occur release of water. The fixed bed reactor used is with 1 gram of catalyst. The operating conditions are atmospheric pressure and initial temperature of 140°C. Ethanol vapor from the evaporation tank driven by the nitrogen flow of 200 ml / min. The observed response is the concentration of liquid products which includes a concentration diethyl ether, ethanol, methanol and water. The results showed that the biggest ethanol conversion obtained at the time used HZSM-5 for 56.44% and the yield of DiEthyl Ether is used as the largest alumina catalyst and H-zeolites

Keyword : catalyst type, dehydration process, ethanol conversion and yield of DiEthyl Ether

1. Pendahuluan

DiEtil Eter merupakan salah satu dari eter komersial yang paling penting diantara eter yang lainnya. Hal ini disebabkan DiEtil Eter memiliki nilai ekonomis yang sangat tinggi. Dalam industri DiEtil Eter banyak digunakan sebagai bahan pelarut untuk melakukan reaksi-reaksi organik dan memisahkan senyawa organik dari sumber alamnya. Penggunaan sebagai pelarut diantaranya untuk pelarut minyak, lemak, getah, resin, mikroselolosa, parfum, alkaloid, dan

sebagian kecil dipakai dalam industri butadiena. Di samping itu dalam dunia kedokteran DiEtil Eter sangat identik bahan anestesi. Proses produksi DiEtil Eter yang paling banyak digunakan di dunia adalah *sulfuric acid process* atau proses Barbet dan *catalytic dehydration over alumina*. Di dalam proses asam sulfat, bahan baku etanol dan katalis asam sulfat (katalis homogen) dipanaskan sampai temperatur 125°C dengan perbandingan 1:3. Proses dilakukan pada reaktor stainless steel yang dilapisi timbal,

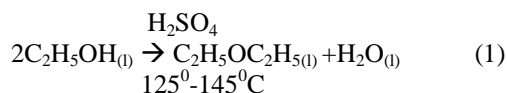
dilengkapi pemanas koil dan pelindung kebocoran asam. Konversi dietil eter dihasilkan sebesar 94–95 % (Ullman, 1987). Dalam proses ini, pemisahan katalis cukup menyulitkan dan bersifat korosif sehingga membutuhkan biaya investasi yang cukup besar. Proses yang kedua dilakukan pada katalis alumina. Bahan baku etil alkohol (etanol) diuapkan dan dialirkan kedalam reaktor dimana didalamnya terdapat sejumlah tumpukan katalisator alumina dan beroperasi pada suhu 180-230⁰ C. Panas reaksi dimanfaatkan untuk membangkitkan kukus dalam waste heat boiler. Konversi ethanol per pass sebesar 60-80%, dengan yield yang terbentuk sebesar 90% (Ullman, 1987). Kinetika reaksi proses produksi etanol dengan katalis alumina telah dipelajari oleh Butt, dkk (1962) dan de Boer, dkk, (1967).

Penggunaan katalis alumina dalam proses dehidrasi ethanol ternyata menghasilkan konversi ethanol dan yield Di Etil Eter yang rendah. Dengan demikian banyak peneliti yang mengembangkan jenis katalis untuk proses dehidrasi ethanol. Katalis yang dapat digunakan dalam proses hidrasi dan dehidrasi adalah alumina, MgO serta Silika alumina dan WO₃ (Thomas, 1970 dalam Smith, 1981). Zeolit juga telah digunakan seperti yang dilakukan oleh Takahara, dkk, (2005) yaitu penggunaan H-modernite untuk memproduksi etilen. Dalam proses produksi ini, melalui tahap dehidrasi ethanol menjadi DiEtil Eter baru menjadi etilen. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa H-modernite dengan perbandingan SiO₂/Al₂O₃ 90 lebih bagus /stabil dibandingkan H modernite dengan perbandingan SiO₂/Al₂O₃ sekitar 20. Haber, dkk (2002) juga telah melakukan penelitian proses dehidrasi ethanol dengan katalis garam kalium dan perak dari asam tungstophosphoric (HPW) dengan variasi jenis dan jumlah kationnya K_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ dan Ag_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀. Dalam penelitian ini dilakukan studi dengan memvariasi nilai x pada rentang 0<x<2, untuk K_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ dan dalam rentang 0<x<3 untuk Ag_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktifitas katalitik kedua proses meningkat. Hal ini menunjukkan aktifitas katalitik berhubungan asam proton dan proton yang dihasilkan oleh disosiasi molekul air dengan kation perak. Pada temperature tinggi > 573K oksidasi dehydrogenasi ethanol menjadi asetaldehyde diperoleh yield tertinggi pada katalis Ag_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀. Zaki, (2005) mempelajari pengaruh logam transisi dari Fe₂O₃ dan Mn₂O₃ dalam proses dehidrasi etanol secara katalitik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa selektifitas etilen akan meningkat.

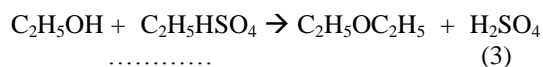
Proses produksi DiEtil Eter dan etilen dengan reaksi dehidrasi ethanol pad katalis bermacam-macam poliacid juga telah dilakukan oleh Varisli, dkk (2007). Dalam penelitian ini digunakan katalis adalah TPA (tungstophosphoricacid), silicotungsticacid (STA) dan molydophosphoricacid (MPA). Yield atau selektifitas etilen tertinggi diatas 0,75 diperoleh pada temperatur 250⁰C dengan katalis TPA. Pada temperatur lebih kecil 180⁰C produk utama adalah Di Etil Eter. Keberadaan uap air akan menurunkan aktifitas katalis. Katalis polyacid mempunyai tren aktifitas dari besar adalah sebagai berikut STA>TPA>MPA. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari jenis katalis dalam proses dehidrasi etanol menjadi DiEtil Eter. Jenis katalis yang digunakan adalah alumina, HZSM-5, dan H-zeolit yang disintesa dari zeolit alam Kabupaten Gunung Kidul dan Kabupaten Malang.

2. Teori Dasar

Proses produksi DiEtil Eter secara langsung yang paling banyak di dunia adalah *sulfuric acid process* atau proses Barbet dan *catalytic dehydration over alumna*. Proses produksi DiEtil Eter secara tidak langsung, yaitu sebagai produk samping dalam proses produksi etanol dari etilen. Reaksi yang terjadi dalam proses asam sulfat adalah sebagai berikut ini;



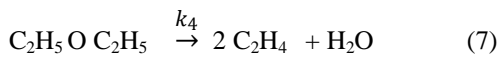
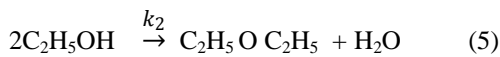
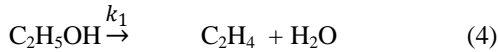
Mekanisme reaksinya sebagai berikut :



Mekanisme reaksi tersebut menunjukkan bahwa gugus etil C₂H₅ dari etanol akan mengikat gugus SO₄⁻² dari H₂SO₄ membentuk etil sulfat C₂H₅HSO₄ dan H₂O dari gugus OH⁻ etanol dengan gugus H⁺ asam sulfat. Etil sulfat yang terbentuk akan bereaksi dengan etanol kembali membentuk dietil eter dan asam sulfat. Asam sulfat merupakan katalis meskipun kebutuhannya cukup banyak, karena asam sulfatnya terbentuk kembali (Fessenden and Fessenden, 1997). Dalam proses ini, pemisahan katalis cukup menyulitkan dan bersifat korosif sehingga membutuhkan biaya investasi yang cukup besar.

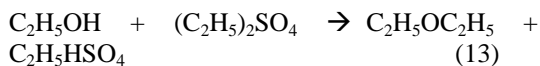
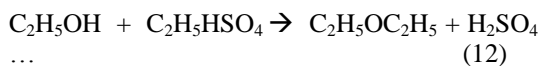
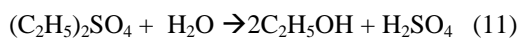
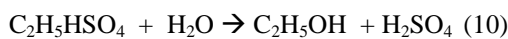
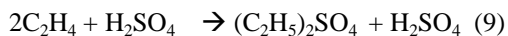
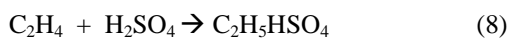
Proses yang kedua dilakukan pada katalis alumina. Bahan baku etil alkohol (etanol)

diupayakan dan dialirkan ke dalam reaktor dimana didalamnya terdapat sejumlah tumpukan katalisator alumina. Reaksi berlangsung pada suhu 180-230⁰ C. Panas reaksi dimanfaatkan untuk membangkitkan kukus dalam *waste heat boiler*. Konversi etanol per pass sebesar 60-80%, dengan yield yang terbentuk sebesar 90% (Ullman, 1987). Reaksi yang terjadi dalam proses pembuatan DiEtil Eter dengan katalis alumina adalah sebagai berikut;



Persamaan reaksi 4 merupakan reaksi dehidrasi etanol menjadi etilen. Persamaan reaksi 5 merupakan reaksi pembentukan DiEtil Eter. Persamaan 6 dan 7 merupakan reaksi lanjut dari DiEtil Eter menjadi etanol dan etilen.

Proses produksi DiEtil Eter yang ketiga adalah sebagai produk samping dari proses pembuatan etanol dari etilen. Dalam hal ini juga menggunakan katalis asam sulfat dan bahan baku etilen. Mekanisme reaksi yang terjadi dalam proses ini adalah sebagai berikut (Kirk –Othmer, 1965).



Pada mekanisme reaksi diatas pembentukan produk samping Di Etil Eter merupakan reaksi lanjutan dari proses dehidrasi etanol (Persamaan 12 dan 13). Hal ini merupakan akibat penggunaan katalis asam sulfat. Mekanisme ini seperti yang terjadi dalam proses sulfat /barbet.

de Boer, dkk (1967) meperoleh hasil penelitian bahwa pada pembentukan DiEtil Eter terjadi dengan mekanisme reaksi Rideal Eley dan Langmuir – Hinshlewood terjadi secara simultan.

Persamaan kinetika reaksi adalah sebagai berikut;

$$r_{etilen} = k_1 \theta_a = k_1(1 - \theta_w) = k_I \quad (14)$$

$$r_{ether} = k_2 \frac{1}{2} n (1 - \theta_w)^2 + k_3 (1 - \theta_w) p_a \quad (15)$$

Persamaan 14 dapat disederhanakan menjadi

$$r_{ether} = k_{II} + k_{III} p_a \quad (16)$$

$$\theta_a + \theta_w = 1 \quad (17)$$

Nilai konstanta yang diperoleh untuk Persamaan 2.20 dan 2.22 adalah $k_I = 0,48 \text{ ml/m}^2 \text{ menit}$, $k_{II} = 0,016 \text{ ml/m}^2 \text{ menit}$, dan $k_{III} = 0,007 \text{ ml/m}^2 \text{ menit mmHg}$.

Kinetika reaksi proses dehidrasi etanol dengan katalis alumina telah dipelajari oleh Butt, dkk (1962). Kinetika reaksi ini didasarkan pada reaksi-reaksi pada Persamaan 4 -7 Persamaan laju kecepatan reaksi seperti disajikan dalam persamaan 18-24 berikut ini (Butt, dkk 1962).

$$r_1 = \frac{0,0835 \exp\left(\frac{-1770 [kPa \cdot \frac{m^3}{kmol}]}{RT}\right)}{1+k_{EtOH} P_{EtOH} + k_{DEE} P_{DEE} + k_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (18)$$

$$r_2 = \frac{5,81 \exp\left(\frac{-23.090 [kPa \cdot \frac{m^3}{kmol}]}{RT}\right) P_{EtOH}^2}{1+k_{EtOH} P_{EtOH} + k_{DEE} P_{DEE} + k_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (19)$$

$$r_3 = \frac{1,7876 \times 10^5 \exp\left(\frac{-72.210 [kPa \cdot \frac{m^3}{kmol}]}{RT}\right) P_{DEE}}{1+k_{EtOH} P_{EtOH} + k_{DEE} P_{DEE} + k_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (20)$$

$$r_4 = \frac{31,44 \exp\left(\frac{-31.763 [kPa \cdot \frac{m^3}{kmol}]}{RT}\right) P_{DEE}}{1+k_{EtOH} P_{EtOH} + k_{DEE} P_{DEE} + k_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (21)$$

Dengan

$$k_{EtOH} = 1,2185 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{41.060}{RT}\right) \quad (22)$$

$$k_{DEE} = 5,295 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{33.010}{RT}\right) \quad (23)$$

$$k_{H_2O} = 3,573 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{26.200}{RT}\right) \quad (24)$$

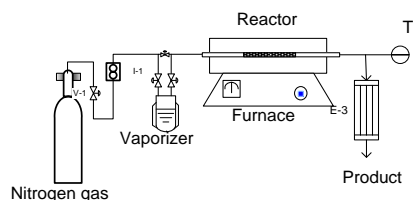
3. Metodologi

Tahap awal yang dilakukan pada penelitian ini adalah membuat katalis H-zeolit dan HZSM-5. Bahan yang digunakan untuk sintesa katalis H-zeolit adalah zeolit alam, asam klorida diperoleh dari Brataco, AgNO_3 sebagai indikator dalam pencucian ion klorida. Bahan untuk pembuatan katalis HZSM-5 adalah aquadest, waterglass, aluminum sulfat, asam sulfat, natrium hidroksida dan amonium klorida. Bahan untuk proses produksi DiEtil Eter adalah etanol teknis (95%) dan gas nitrogen. Metode pembuatan katalis ZSM-5 adalah Latourrette dan Magnier (1990). Larutan A yang terdiri dari aluminum sulfat, asam sulfat dan air dicampur dengan larutan B yang terdiri dari waterglass dan aquadest. Larutan C yang merupakan larutan NaOH 40% ditambahkan pada campuran larutan tersebut dan diaduk sampai homogen pada pH 9.5. Setelah homogen adonan dipindahkan ke dalam autoclave dan diaduk serta dipanaskan pada temperatur 150°C selama 24 jam. Kristal yang dihasilkan dicuci dan dikeringkan dan dikalsinasi. Untuk memperoleh HZSM-5 produk ditukar ion dengan amonium klorida dan lanjutkan dengan pencucian, pengeringan dan kalsinasi.

Untuk katalis alumina /aluminum oksida diperoleh dari Merck dengan spesifikasi luas permukaan pada rentang $120\text{-}190\text{ m}^2/\text{gram}$. Pada pembuatan katalis H-zeolit menggunakan bahan baku zeolit alam, yang diperoleh dari Kecamatan Wonosari Kabupaten Gunung Kidul, dan Kabupaten Malang. Hasil karakteristik zeolit alam seperti disajikan dalam makalah Widayat, dkk (2008). Proses pembuatan katalis yang digunakan adalah proses perlakuan kimia, pencucian, pengeringan dan proses kalsinasi. Proses perlakuan kimia dilangsungkan pada labu leher tiga, yang dilengkapi pendingin, pemanas air dan pengaduk magnetik. Proses pencucian dilakukan sampai kandungan ion Cl⁻ habis. Proses pengeringan dilangsungkan pada oven dengan temperatur 110°C . Proses kalsinasi dilakukan dengan furnace yang dilengkapi pengaturan temperatur. Produk katalis yang dibuat dengan bahan baku dari Kabupaten Gunung Kidul selanjutnya dinotasikan sebagai KZ A dan katalis yang dibuat dengan bahan baku zeolit alam dari Kabupaten Malang dinotasikan sebagai KZ B.

Peralatan untuk uji katalitik seperti disajikan dalam Gambar 1. Peralatan yang digunakan adalah reaktor unggun tetap yang diletakkan dalam furnace, tangki penguapan umpan /etanol dan gas nitrogen sebagai gas pendorong dan inert, serta kondensor untuk mengkondensasi produk reaksi. Reaktor unggun

tetap mempunyai dimensi diameter $\frac{1}{2}$ inci dan jumlah /berat katalis sebanyak 1 gram. Untuk membentuk unggun katalis diberikan penyangga mesh dan glasswool pada kedua sisinya.



Gambar 1. Alat proses dehidrasi etanol

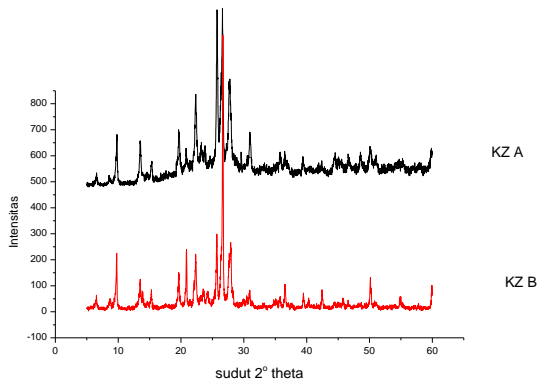
Proses proses produksi DiEtil Eter dilakukan dengan 1 gram katalis KZ A, KZ B, HZSM-5 dan alumina temperatur awal operasi 140°C , waktu operasi 15 menit. Uap etanol didorong dengan aliran gas nitrogen pada laju alir 200 ml/menit. Selama 15 menit produk dikondensasi dan selanjutnya dianalisa dengan kromatografi gas.

Respon yang diamati dalam penelitian adalah karakteristik katalis yang meliputi luas permukaan dan kristalinitas. Analisa karakteristik katalis dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Departemen Teknik Kimia FTI ITB. Analisa karakteristik kristalinitas dengan X ray Diffraction (XRD) yang dilakukan di Research Center ITS. Analisa produk dilakukan di Laboratorium Kimia Analisa Politeknik Negeri Malang, dengan alat kromatografi gas. Alat kromatografi gas menggunakan dektektor TCD (Temperature Conductivity Detector) dengan gas helium sebagai gas pembawa dengan laju alir 20 ml/menit, temperatur $125\text{-}250^\circ\text{C}$ dan temperatur detektor 275°C . Komponen yang dianalisa adalah DiEtil Eter, etanol, air, dan metanol.

4. Hasil dan Pembahasan

Uji karakteristik dengan X-ray Diffraction (XRD). Hasil analisa seperti disajikan dalam Gambar 2. Gambar 2 menunjukkan bahwa hasil difraktogram untuk katalis zeolit dengan bahan baku zeolit alam dari Kabupaten Gunung Kidul (KZ A) dan Malang (KZ B). Jika dibandingkan antara difraktogram kedua produk katalis, tampak berbeda pada sudut 2 theta $20\text{-}30$, dimana katalis KZ A mempunyai peak lebih banyak dibandingkan katalis KZ B. Dengan dominasi komposisi Si dalam katalis, katalis mempunyai kecenderungan berbentuk silikat untuk KZ A dan Modernite untuk KZ B. Nilai intensitas dari katalis KZ B lebih tinggi jika dibandingkan dengan intensitas dari produk katalis KZ A. Perbedaan puncak peak juga terlihat pada sudut 2 theta 13 dan 15 , dimana

intensitas katalis KZ A lebih tinggi dibandingkan dengan katalis KZ B.



Gambar 2. Difaktogram produk katalis H-zeolit

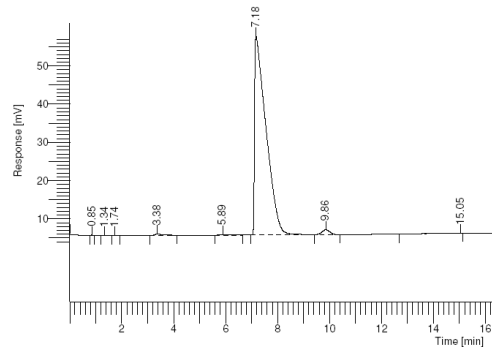
Tabel 1. Hasil analisa luas permukaan dan volume total pori

Jenis katalis	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	Volume pori (cc/g) x 10 ³
KZ A	184,5240	108,243
KZ B	130,2086	75,272

Karakteristik katalis zeolit yang dilakukan selanjutnya adalah untuk mengetahui luas permukaan dan volume total pori. Pengukuran luas permukaan dan volume total pori menggunakan *Quantachrome NOVA 1000 High Speed Gas Sorption Analyser* dengan $P_0 = 711,65$ mmHg dan gas nitrogen sebagai gas adsorb /inert. Hasil analisa seperti disajikan dalam Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan bahwa peningkatan waktu dealuminasi tidak terlalu berpengaruh terhadap luas permukaan dan volume total pori. Perbedaan luas permukaan dengan perubahan waktu dealuminasi tidak signifikan, demikian dengan volume total pori. Zeolit alam umumnya mempunyai luas permukaan sekitar 20 m²/gram (Widayat, dkk 2008). Dengan adanya proses dealuminasi dan kalsinasi mengalami perubahan luas permukaan dan volume pori. Proses dealuminasi menyebabkan peningkatan perbandingan Si/Al dan pelarutan impuritas CaO. Dengan adanya kenaikan perbandingan SiO₂/Al₂O₃ maka akan terjadi perubahan kerangka dari zeolit. Perubahan ini terjadi karena adanya reaksi hidrolisis dan proses kalsinasi. Nilai luas permukaan spesifik tertinggi diperoleh pada waktu dealuminasi 10 jam, demikian juga

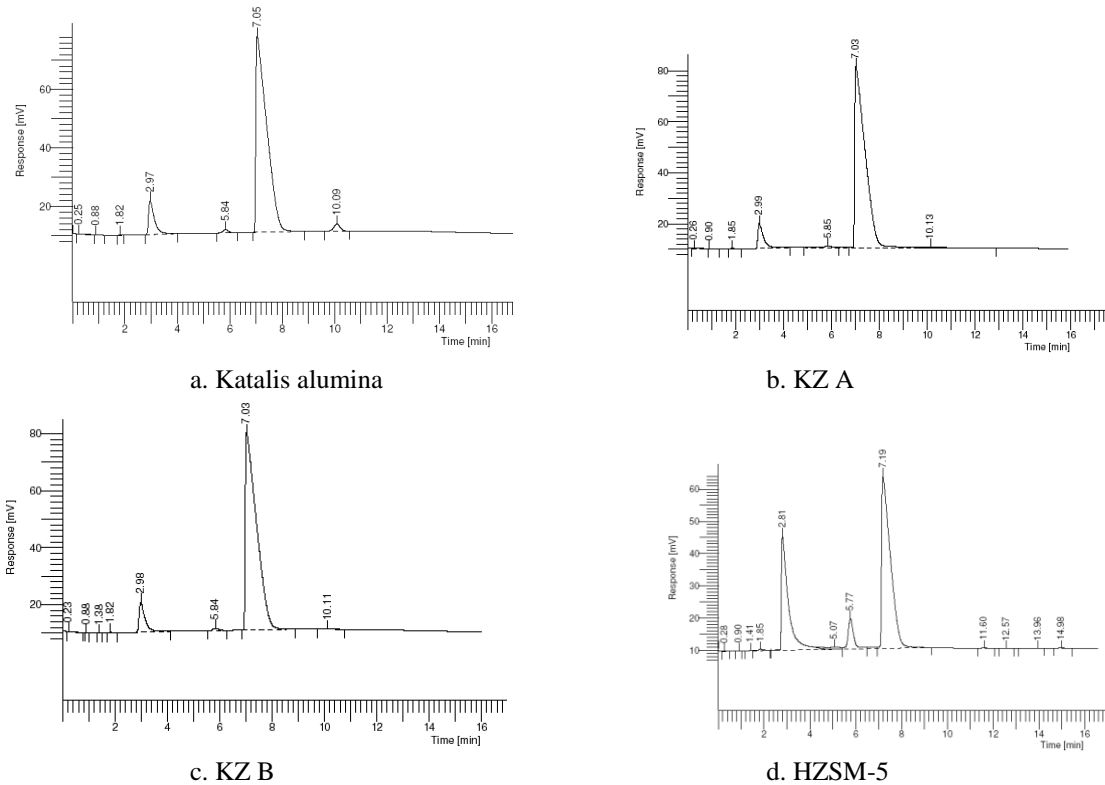
dengan volum total pori terbesar. Katalis KZ B mempunyai luas permukaan lebih kecil dibandingkan dengan produk katalis KZ A.

Hasil uji proses produksi menunjukkan bahwa produk-produk yang dihasilkan terdiri dari metanol, air, DiEtil Eter dan etanol sisa. Hal ini seperti ditunjukkan oleh Gambar 3 dan 4. Gambar 3. merupakan hasil kromatogram untuk larutan standart dimana komponen air terdeteksi pada waktu retensi 3,38 menit, metanol (RT 5,89 menit), etanol (RT 7,18 menit) and DiEtil Eter (RT 9,86 menit).



Gambar 3 Kromatogram Larutan standart

Untuk hasil kromatogram produk proses dehidrasi disajikan pada Gambar 4. Gambar 4.a. merupakan kromatogram hasil proses produksi DiEtil Eter dengan menggunakan jenis katalis alumina, Gambar 4.b untuk jenis katalis KZ A, Gambar 4.c untuk jenis katalis KZ B dan Gambar 4.d untuk jenis katalis HZSM-5. Untuk katalis alumina dan H-zeolit (KZ A dan KZ B) menghasilkan produk Di Etil Eter. Katalis alumina sangat umum digunakan dalam proses dehidrasi etanol (Butt, dkk 1962; de Broer, dkk, 1967). Katalis KZ A yang merupakan silikalite, dimana sebagian besar komponen adalah silika juga dapat digunakan sebagai katalis dalam proses produksi DiEtil Eter. Katalis jenis KZ B yang merupakan jenis zeolit mordenite terdiri dari komponen silika dan aluminium juga dapat digunakan untuk proses dehidrasi etanol. Demikian juga dengan katalis jenis HZSM-5, tidak menghasilkan DiEtil Eter, namun air yang dihasilkan cukup besar. Jika dilihat dari reaksi yang terjadi pada proses konversi etanol maka ada kemungkinan terbentuk senyawa etilen, jika digunakan katalis HZSM-5. Dengan demikian untuk katalis HZSM-5, produk yang dihasilkan bukan DiEtil Eter, tetapi kemungkinan etilen karena adanya penambahan konsentrasi air pada hasil analisa dengan kromatografi gas (Gambar 4.d).



Gambar 4. Khromatograph produk cair hasil proses produksi DiEtil Eter

Pada uji katalitik untuk proses dehidrasi etanol selanjutnya data-data diolah untuk menghitung konversi etanol dan yield DiEtil Eter. Persamaan yang digunakan adalah sebagai berikut.

$$x = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \times 100 \% \quad (25)$$

$$\text{Yield of DEE} = \frac{\text{Mass of DEE (gram)}}{(F_{Ao} - F_A)(\text{gram})} \times 100 \% \quad (26)$$

Hasil pengolahan data selanjutnya ditabelkan pada Tabel 2. Tabel 2 menunjukkan bahwa konversi etanol paling besar untuk bahan baku zeolit alam Kabupaten Gunung Kidul diperoleh katalis KZ A 10 dan bahan baku zeolit alam dari Kabupaten Malang diperoleh katalis KZ B 15. Hal ini terjadi karena luas permukaan katalis paling besar pada KZ A 10, sehingga peluang untuk reaksi lebih besar dibandingkan dengan penggunaan katalis yang lain. Nilai yield dari DiEtil Eter, lebih kecil jika dibandingkan dengan proses dehidrasi dengan katalis alumina. Yield KZ B lebih kecil, jika dibandingkan dengan KZ A dapat disebabkan nilai perbandingan Si/Al pada KZ B > KZ A dan luas permukaan pada KZ B lebih kecil dari KZ A.

Untuk yield DiEtil Eter proses produksi dengan katalis HZSM-5 0, karena hasil DiEtil Eter tidak ada dalam produk cair tersebut.

Tabel 2. Hasil konversi etanol dan yield DEE

Katalis	Konversi etanol (%)	Yield DEE (%)
KZ A 10	4,68	1,78
KZ B 15	5,34	0,14
alumina	11,59	2,41
HZSM-5	56,44	0

5. Kesimpulan

Hasil penelitian dapat disimpulkan sebagai berikut; Hasil analisa XRD dari produk katalis menunjukkan bahwa katalis KZ A merupakan H-zeolit jenis silikalite dan KZ B merupakan H-zeolit jenis modernite. Luas permukaan spesifik dan volume total pori bernilai tertinggi pada waktu dealuminasi 10 jam sebesar 184,52 m²/gram dan volume total pori 108,243 x 10⁻³ cc/gram untuk katalis jenis KZA. Hasil proses produksi DiEtil Eter menunjukkan bahwa katalis alumina, KZ A dan KZ B dapat digunakan untuk memproduksi DiEtil Eter, dan katalis jenis HZSM-5 produk yang dihasilkan tidak ada DiEtil Eter, namun konsentrasi air

bertambah. Produk yang dihasilkan kemungkinan adalah etilen. Yield DiEtil Eter terbaik diperoleh secara berurutan dari yang terbesar adalah alumina, KZ A dan KZ B. Konversi etanol yang paling besar menggunakan katalis jenis HZSM-5 yaitu sebesar 56,44%.

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Suminar yang telah membantu analisis XRD dan Dr. Ir. Melianawati, selaku Kepala Laboratorium Instrumentasi ITB Bandung yang telah membantu analisis BET, Bapak Kalyawan dari Politeknik Malang yang telah membantu analisis produk dengan kromatografi gas. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada DP2M DIKTI yang telah membiayai penelitian ini.

Daftar Simbol

DEE	: senyawa DiEtil Eter
F _A	: laju alir keluar komponen etanol (mol/menit)
F _{Ao}	: laju alir masuk komponen etanol (mol/menit)
KZ A	: katalis yang disintesa dengan bahan baku zeolit alam Kabupaten Gunung Kidul dengan waktu dealuminasi 10 jam
KZ B	: katalis yang disintesa dengan bahan baku zeolit alam Kabupaten Malang dengan waktu dealuminasi 10 jam
x	: konversi etanol, %

Daftar Pustaka

- [1]. Butt, J. B., H. Bliss, and C. A. Walker, 1962, "**Rates of Reaction in a Recycling System Dehydration of Etanol and Diethyl Ether Over Alumina**", *AIChE-J*, **8**, 42-47.
- [2]. De Boer, JH, RB Fahim, BGLinsen, WJ Vissere and WFNM deVlesschauer, 1967, "**Kinetics of the Dehydration of Alcohol on Alumina**", *Journal of Catalysis*, **7** pp163-17
- [3]. Fessenden, Ralp J. dan Joan S. Fessenden, (1997), "*Kimia Organik*", jilid 1 edisi ketiga, terjemahan oleh : Aloysius H. P, Penerbit Erlangga, Jakarta
- [4]. Haber J., K. Pamin, L. Matachowski, B. Napruszewska, and J. Pol_towicz, 2002, "Potassium and Silver Salts of Tungstophosphoric Acid as Catalysts in Dehydration of Etanol and Hydration of Ethylene", *Journal of Catalysis* **207**, 296–306
- [5]. Kick-Othmer, (1965), "*Encyclopedia of Chemical Technology*", Vol. **8**, 3rd

- edition, John Wiley and Sons, Inc., United States of Amerika
- [6]. Latourrette, B dan C., Magnier (1990), Preparation of Zeolite of type ZSM-5, US Patent No. 4891199,
- [7]. Smith, J.M. 1981. "**Chemical Engineering Kinetics**". McGraw-Hill Book Co, Singapura
- [8]. Takahara I, M Saito, M Inaba, and K Murata, 2005, "Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts", *Catalysis Letters*, Vol **105**, pp 249-252
- [9]. Ullmann, 1987, "*Encyclopedia of Industrial Chemistry*", Vol. **A.10**, 5th edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim Federal Republic of Germany.
- [10]. Varisli, D, T Dogu, and G Dogu, 2007, "Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts", *Chem Eng Sci*
- [11]. Widayat, Mustafa, A Roesyadi and HM Rachimoallah, (2008), "Pengaruh Konsentrasi HCl Dan Jenis Reaktan Dalam Pembuatan Katalis Zeolit Untuk Proses Dehidrasi Dari Zeolit Alam", *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2008*, Semarang, ISSN:1411-4216, 13-14 Agustus
- [12]. Widayat, A Roesyadi and HM Rachimoallah, (2008), "Diethyl Ether Production Process By Using Ethanol Dehydration Process With Zeolite Catalyst: The Effect Of Dealumination Time And Particle Size Of Natural Zeolite", *Proceeding of Sriwijaya International Seminar On Energy Science And Technology 2008*, 5-6 November
- [13]. Zaki, T., (2005), "Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts", *Journal of Colloid and Interface Science* **284**, p; 606–613

PENGARUH KONDISI OPERASI TERHADAP KINERJA REAKTOR GAUZE UNTUK PRODUKSI HIDROGEN DAN NANOKARBON MELALUI REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

Widodo W. Purwanto*, Yuswan Muharam, Dwi Yulianti

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok 16424
E-mail: widodo@che.ui.ac.id

Abstrak

Dekomposisi katalitik metana adalah salah satu alternatif untuk memproduksi hidrogen dan nanokarbon bermutu tinggi secara simultan. Penggunaan reaktor gauze untuk dekomposisi metana terbukti dapat mengatasi permasalahan penyumbatan pada reaktor unggun diam. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh kondisi operasi (space time, temperatur, dan rasio umpan) terhadap kinerja reaktor gauze. Katalis Ni-Cu-Al yang dipreparasi dengan menggunakan metode sol-gel dengan perbandingan atomik 2:1:1 dilapiskan pada gauze Stainless Steel dengan metode dip coating. Reaksi dilakukan dengan mengalirkan metana ke dalam reaktor pada tekanan atmosferik dan dengan memvariasikan space time (0,0006; 0,0032; 0,006 gr min/mL), temperatur (700°C, 750°C, 800°C), dan rasio umpan CH₄:H₂ (1:0, 4:1, 1:1). Produk gas dianalisis dengan menggunakan gas chromatography yang terpasang secara online. Kinerja reaktor pada penelitian ini ditinjau dari konversi metana, kemurnian hidrogen, yield dan kualitas nanokarbon yang dihasilkan. Berdasarkan hasil eksperimen diketahui bahwa kinerja reaktor paling tinggi (kecuali kualitas nanokarbon) terjadi pada space time 0,006 gr min/mL, temperatur 700°C, dan dengan menggunakan metana murni yang memberikan hasil konversi metana, kemurnian hidrogen, serta yield karbon secara berturut-turut 90,66%, 90,16%, dan 37 gr karbon/gr katalis. Hasil analisa menggunakan SEM menunjukkan bahwa morfologi nanokarbon paling baik didapat pada komposisi reaktan CH₄: H₂ = 1:1.

Kata Kunci : dekomposisi metana, reaktor gauze, CNT

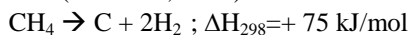
Abstract

Methane decomposition is an alternative way to produce high quality carbon nanotubes (CNTs) and hydrogen simultaneously. The use of gauze reactor for methane decomposition had proven in solving agglomeration problem in fixed bed reactor. This experiment was carried out to know the effects of operation condition (space time, temperature, and feed ratio) to gauze reactor performance. Ni-Cu-Al catalyst which is prepared by sol-gel method with atomic ratio 2:1:1, was coated to Stainless Steel gauze by dip coating method. The reaction was done by flowing methane into the reactor at atmospheric pressure and varying space time (0,0006; 0,0032; 0,006 gr min/mL), temperature (700°C, 750°C, 800°C), and feed ratio CH₄:H₂ (1:0, 4:1, 1:1). An online gas chromatograph is used to detect the gas products. Reactor performance was observed from methane conversion, hydrogen purity, carbon yield and quality of nanocarbon that has been produced. Experiment result showed that the highest reactor performance (except nanocarbon quality) occurred at space time 0.006 gr min/mL, temperature 700°C, and with pure methane as feed which give methane conversion, hydrogen purity, and yield carbon results are 90,66%, 90,16%, and 37 gr carbon/gr catalyt. Based on SEM analysis indicates that the best nanocarbon morphology can be gained at CH₄:H₂ ratio of 1:1.

Keyword : methane decompositition, gauze reactor, CNT

1. Pendahuluan

Dekomposisi katalitik metana merupakan cara yang menjanjikan dalam menghasilkan hidrogen dan nanokarbon dengan kemurnian tinggi secara simultan serta cara yang paling memungkinkan untuk dibuat pada skala komersial. (Muradov, 2001)



Hidrogen yang dihasilkan dapat diproses lebih lanjut untuk dijadikan sumber energi alternatif non-fosil yang dapat menghasilkan energi yang besar dan efisien serta ramah lingkungan. Adapun produk dekomposisi metana berupa nanokarbon merupakan nanopartikel material paling terkenal untuk mewujudkan nanoteknologi karena memiliki karakteristik yang luar biasa sebagai material sehingga menjanjikan pemanfaatan yang luas. Aplikasi potensial nanokarbon bisa ditemukan pada antena optik, biosensor, bioprobe, *field emission display*, peralatan luar angkasa NASA, dan banyak aplikasi lainnya.

Capaian hasil dekomposisi metana yang baik tidak terlepas dari aspek katalis dan jenis reaktor yang digunakan. Dari hasil penelitian, katalis multimetall Ni-Cu-Al merupakan katalis yang paling baik ditinjau dari kualitas produk karbon nanotube maupun yield produk hidrogen serta *life time*. Promotor Cu memiliki afinitas yang tinggi terhadap struktur grafit yang dapat menghambat terbentuknya lapisan grafit pada permukaan inti aktif (Chen, et.al., 2004) sehingga deaktivasi katalis yang disebabkan pembungkusan katalis akibat akumulasi karbon yang terlalu cepat dapat dihindari. Promotor tekstural alumina berperan sebagai *stronger-metal-interaction* (SMI) yang menjaga diameter partikel Ni tetap kecil. Karena keunggulan tersebut, pada penelitian ini digunakan katalis Ni-Cu-Alumina.

Salah satu rancangan reaktor telah dilakukan oleh penulis (Muharam, 2007), yang menginisiasi riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur bentuk *gauze* skala kecil untuk reaksi dekomposisi metana. Hasil riset tersebut menunjukkan bahwa pada reaktor *gauze* dengan katalis Ni-Cu-Al₂O₃ mampu bertahan sampai 1400 menit (~24 jam) dengan penurunan laju alir yang relatif kecil (sekitar 10%) yang berarti dapat mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) pada reaktor unggun diam. Penelitian selanjutnya dilakukan dengan menggunakan dimensi reaktor yang lebih besar. Namun, hasilnya kurang maksimal dilihat dari target kapasitas produk yang diharapkan.

Jadi, perlu ditelaah lebih jauh lagi mengenai kondisi operasi untuk mencapai kinerja yang tinggi pada produksi hidrogen dan

nanokarbon melalui dekomposisi katalitik metana dengan menggunakan reaktor *gauze*.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mencari kondisi operasi (*space time*, temperatur, dan rasio umpan) yang memberikan hasil kinerja yang tinggi dari reaktor katalitik *gauze* skala laboratorium agar dapat memudahkan dalam pengembangan reaktor skala pilot.

Ruang lingkup pada penelitian ini adalah:

- Jenis reaktor berupa tabung kuarsa dengan diameter 4,5 cm.
- Katalis yang digunakan adalah katalis Ni-Cu-Al₂O₃ dengan perbandingan atomik Ni-Cu-Al adalah 2:1:1 yang dipreparasi dengan metode sol-gel.
- Substrat katalis berupa anyaman kawat *stainless steel* dengan ukuran 16 mesh.
- Pelapisan katalis menggunakan metode *dip-coating*.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberi informasi mengenai kondisi operasi yang memberikan kinerja tinggi dari reaktor *gauze* untuk dekomposisi metana.

2. Teori Dasar

Pada reaksi dekomposisi metana terjadi fenomena perengkahan sebuah molekul metana menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Selanjutnya atom hidrogen terputus satu persatu menyisakan ion karbonium. Pada akhirnya didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrogen.

Pemilihan jenis reaktor dan katalis yang digunakan berpengaruh terhadap keberlangsungan fenomena perengkahan metana. Selain itu, kondisi operasi yang dipakai juga sangat mempengaruhi kinerja reaktor selama fenomena tersebut berlangsung. Kondisi operasi yang optimum akan memberikan hasil kinerja yang optimum pula. Adapun beberapa parameter kondisi operasi tersebut adalah:

Temperatur operasi

Reaksi dekomposisi metana terjadi pada temperatur tinggi. Temperatur mempengaruhi hasil reaksi baik kuantitas maupun kualitas produk nanokarbon. Laju reaksi kimia, termasuk reaksi dekomposisi metana, akan bertambah seiring naiknya temperatur sampai kondisi kesetimbangan tercapai. Selain itu, temperature reaksi juga akan berpengaruh pada stabilitas katalis nikel.

Komposisi umpan

Hasil eksperimen yang dilakukan oleh Zavarukhin et.al. (2004) menginformasikan bahwa penambahan tekanan parsial dari gas inert pada dekomposisi metana akan menurunkan laju spesifik pembentukan karbon. Kandungan hidrogen pada umpan akan memperlama periode

induksi untuk pembentukan karbon, dimana pada periode ini berlangsung proses pembentukan *bulk* dan struktur permukaan. Beberapa penelitian (Chen et.al., 2000 dan Lal, 2003) juga menunjukkan bahwa komposisi gas mempengaruhi morfologi nanokarbon yang terbentuk.

Space time

Semakin besar W/F, maka konversi juga akan semakin besar karena waktu kontak antara reaktan dengan katalis semakin lama sehingga kesempatan reaktan untuk saling bertemu dan bereaksi semakin besar. Akan tetapi, suatu saat konversi akan konstan meskipun W/F semakin diperbesar. Kejadian ini dimungkinkan karena reaktan yang tersisa sudah tidak mampu lagi untuk bereaksi lebih lanjut, karena telah mencapai kesetimbangan atau kurangnya katalis.

3. Metodologi

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan selama penelitian untuk pembuatan katalis, reaktan, dan substrat adalah: *nickel nitrate hexahydrate*, *aluminium nitrate trihydrate*, *copper nitrate nonahydrate*, *citric acid*, kawat *stainless steel* (bentuk *wire mesh* 16'), gas metana, gas hidrogen, gas argon, aseton, *deionized (demineralized) water*, dan *grease silicon*.

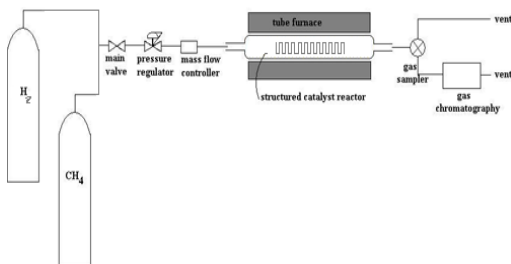
3. Metodologi

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan selama penelitian untuk pembuatan katalis, reaktan, dan substrat adalah: *nickel nitrate hexahydrate*, *aluminium nitrate trihydrate*, *copper nitrate nonahydrate*, *citric acid*, kawat *stainless steel* (bentuk *wire mesh* 16'), gas metana, gas hidrogen, gas argon, aseton, *deionized (demineralized) water*, dan *grease silicon*.

Metodologi penelitian

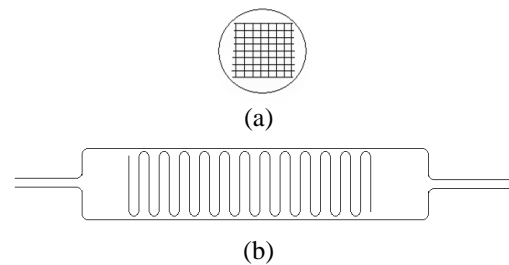
Set-up rangkaian peralatan terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian alat

Aliran gas umpan dari tabung gas akan melewati *flowmeter* dan *mass flow controller* sebelum masuk ke tabung reaktor yang berada di dalam *tube furnace*. Aliran keluar disambungkan pada *gas sampler* yang dapat mengatur aliran keluar menuju vent (*discharge*) atau menuju *Gas Chromatography (charge)* sehingga dapat diambil data *peak* yang terdeteksi serta *peak area* masing-masing komponen. Aliran ke *Vent* disambungkan pada *soap bubbler* yang berfungsi untuk mengetahui laju alir keluaran.

Struktur *gauze* secara lebih detail dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Gauze yang telah dibentuk: (a) cross section, (b) tampak samping

Preparasi katalis dengan perbandingan atomik Ni:Cu:Al₂O₃ sebesar 2:1:1 dilakukan dengan metode preparasi sol-gel. Selanjutnya, katalis dilapiskan pada substrat *gauze* dengan metode *dip-coating*. Kemudian, dilakukan uji kinerja reaktor dengan variabel yang divariasikan yaitu: *space time* (0,0006; 0,0032; dan 0,006 gr min/mL), temperatur (700°C, 750°C, 800°C), serta komposisi gas umpan CH₄: H₂ sebesar 1:0, 4:1, dan 1:1. Adapun parameter kinerja reaktor yang diuji yaitu konversi (X_{CH₄}), kemurnian hidrogen, dan yield karbon sesuai dengan persamaan sebagai berikut:

$$X_{CH_4} = \frac{[(CH_4 in) - (CH_4 out)]}{(CH_4 in)} \times 100\% \quad \dots(1)$$

$$Kemurnian H_{2_4} = \frac{[H_2]_{produk}}{total produk gas dan sisa reaktan} \times 100\% \quad \dots(2)$$

$$Yield C_4 = \frac{massa karbon yang dihasilkan}{masa katalis} \times 100\% \quad \dots(3)$$

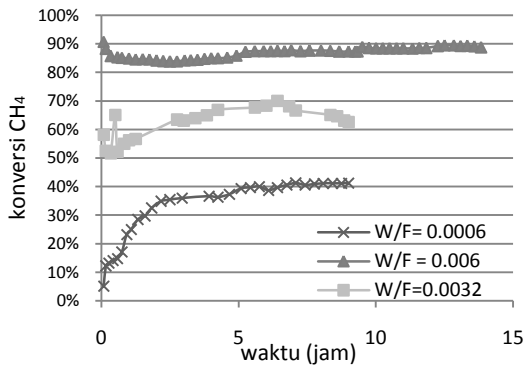
Terakhir adalah melakukan analisa SEM pada hasil percobaan variasi komposisi gas umpan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kualitas nanokarbon yang dihasilkan

4. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh *Space Time* ($W_{katalis}/F_{reaktan}$)

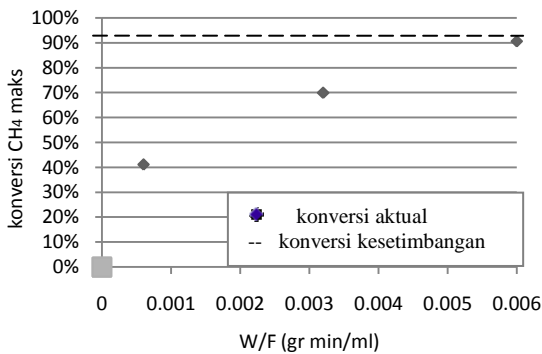
Konversi

Pengaruh *space time* terhadap konversi sepanjang waktu dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Profil konversi metana terhadap waktu untuk berbagai *space time*

Dapat diperhatikan bahwa untuk masing-masing *space time* tidak terjadi penurunan konversi yang signifikan untuk 9 jam pertama selama proses berlangsung. Hal ini mengindikasikan kestabilan katalis cukup baik untuk temperatur operasi 700°C sehingga reaksi dapat terus berlanjut dengan baik sampai waktu tertentu.



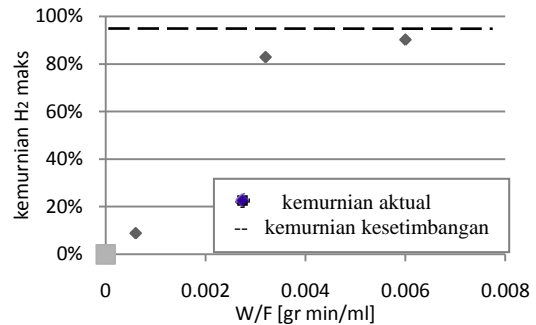
Gambar 5. Profil konversi metana maksimum terhadap *space time*

Terlihat bahwa semakin tinggi *space time*, maka hasil konversi reaksi akan semakin mendekati konversi kesetimbangan, yang merupakan nilai konversi maksimal yang dapat dicapai pada kondisi ideal dengan temperatur 700°C dan tekanan 1 atm. Hal ini terjadi karena semakin tinggi *space time*, dengan loading katalis yang sama, berarti semakin kecil laju alir. Artinya, waktu kontak katalis dengan reaktan akan semakin lama sehingga lebih banyak metana yang dapat terkonversi.

Kemurnian Hidrogen

Kemurnian hidrogen adalah rasio antara volum hidrogen pada keluaran terhadap volum total keluaran. Pengaruh *space time* terhadap kemurnian hidrogen dapat dilihat pada Gambar 6.

Parameter kemurnian ini menggambarkan berapa banyak produk hidrogen yang terbentuk. Oleh karena itu, nilai kemurnian hidrogen berbanding lurus dengan konversi metana.

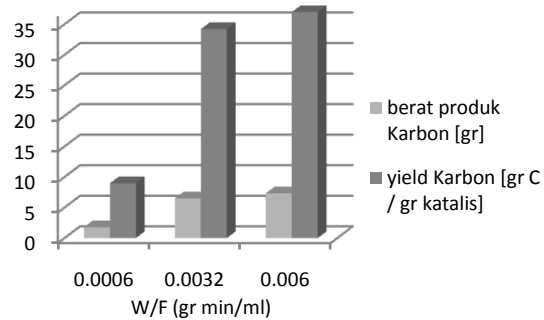


Gambar 6. Profil kemurnian hidrogen maksimum terhadap *space time*

Semakin tinggi konversi metana, berarti semakin banyak hidrogen yang terbentuk sehingga kemurnian hidrogen pun semakin tinggi.

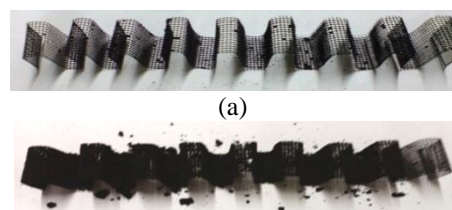
Yield Karbon

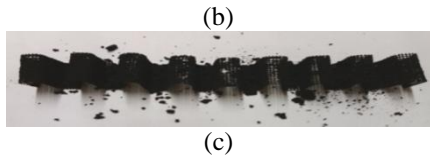
Pengaruh *space time* terhadap yield karbon terlihat pada Gambar 7 di bawah ini.



Gambar 7. Perbandingan Yield karbon terhadap variasi *space time*

Berdasarkan Gambar 7, yield karbon paling tinggi didapat saat $W_{katalis}/F_{reaktan} = 0,006$ gr min/mL. Hal ini tidak terlepas dari waktu reaksi yang dilakukan lebih lama, yaitu hampir selama 14 jam.





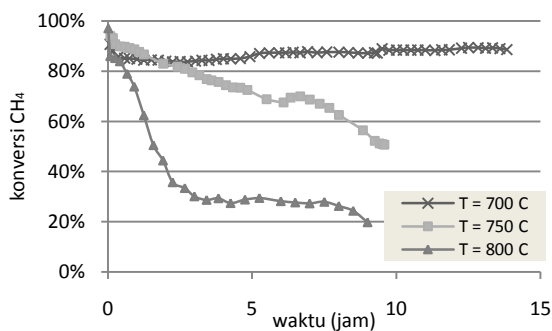
Gambar 8. Hasil nanokarbon pada: (a) 0,0006 (b) 0,0032 (c) 0,006 gr min/mL

Gambar 8 di atas menunjukkan hasil nanokarbon yang didapat.

Pengaruh Temperatur

Konversi

Gambar 9 merepresentasikan pengaruh temperatur terhadap konversi metana:



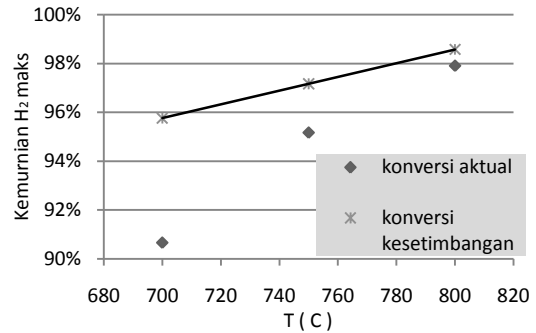
Gambar 9. Profil konversi metana terhadap waktu untuk berbagai temperatur

Terlihat bahwa semakin tinggi temperatur, maka semakin cepat terjadinya deaktivasi. Deaktivasi tersebut kemungkinan besar terjadi karena sintering. Sinting bisa diabaikan bila temperatur operasi berada di bawah temperatur Huttig atau Raman, yaitu 0,3 atau 0.5 titik lebur logam katalis yang dipakai [5]. Pada percobaan ini, digunakan inti aktif nikel yang paling banyak komposisinya di dalam katalis dan memiliki titik lebur 1452°C. Jadi, agar aman dari proses sintering, seharusnya temperatur operasi berada di bawah 435.6°C atau 726°C. Pada temperatur 700°C, konversi cukup stabil bahkan sampai jam ke-14 karena masih berada di bawah temperatur Raman. Saat temperatur 750°C dan 800°C, deaktivasi terlihat semakin cepat seiring meningkatnya temperatur. Hal ini karena temperaturnya sudah melebihi temperatur yang aman dari sintering.

Hasil ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Sergei [4]. Dari eksperimen yang telah dilakukan oleh beliau untuk melihat pengaruh temperatur terhadap laju spesifik pembentukan karbon, diketahui bahwa laju reaksi awal semakin tinggi namun juga semakin cepat turun seiring meningkatnya temperatur.

Kemurnian Hidrogen

Gambar 10 menunjukkan pengaruh temperatur terhadap kemurnian hidrogen:

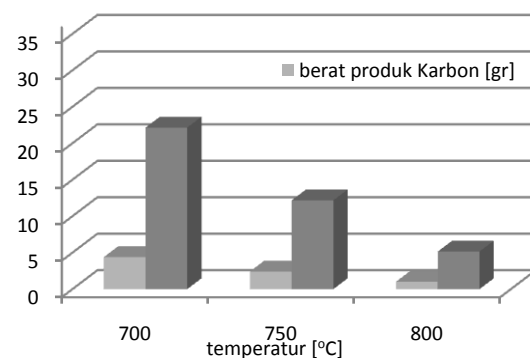


Gambar 10. Profil kemurnian hidrogen maksimum terhadap temperatur

Terlihat pada Gambar 10 bahwa semakin tinggi temperatur, maka kemurnian hidrogen maksimum yang dicapai akan semakin mendekati kemurnian hidrogen ideal. Namun, seperti halnya yang terjadi pada konversi, penurunan nilai kemurnian yang semakin cepat turun seiring naiknya temperatur.

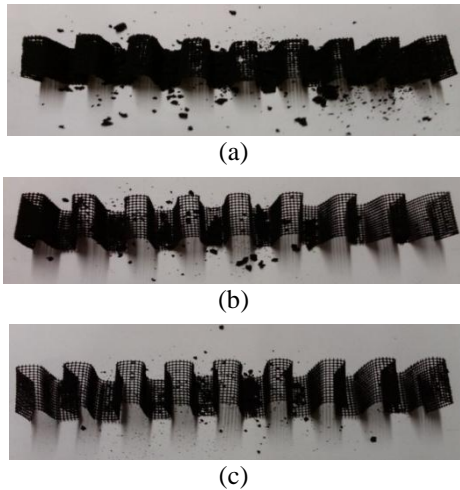
Yield Karbon

Dari penelitian, didapatkan bahwa untuk waktu proses yang sama, yaitu 9 jam, yield karbon setelah uji reaksi pada temperatur 750°C lebih besar daripada yield karbon pada temperatur 800°C walaupun konversi maksimum yang dicapai lebih kecil. Hal ini dapat terjadi karena laju penurunan konversi pada temperatur 750°C lebih lambat sehingga produk karbon yang dihasilkan lebih banyak dibandingkan yield karbon pada temperatur reaksi 800°C. Sedangkan pada temperatur 700°C dihasilkan yield paling banyak yaitu 37.07 gr karbon/gr katalis setelah reaksi berlangsung selama hampir empat belas jam.



Gambar 11. Perbandingan Yield karbon terhadap variasi temperatur

Hasil karbon lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 12 di bawah ini:



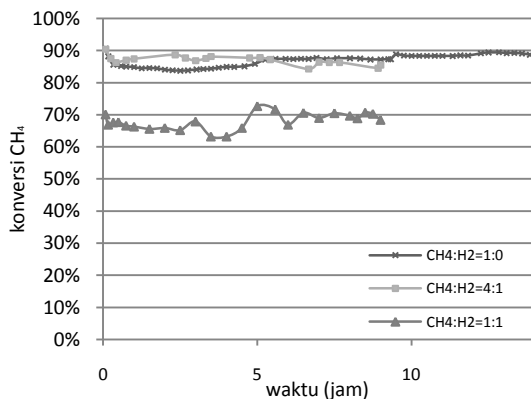
Gambar 12. Hasil nanokarbon (hitam) pada:
(a) 700°C, (b) 750°C, (c) 800°C

Hasil ini sejalan dengan penelitian Yan Ju [6] bahwa untuk penggunaan katalis Ni-Cu-Al, yield karbon semakin menurun seiring naiknya temperatur dari 873 K-1073K (dari kisaran temperatur 773-1073K).

Pengaruh Rasio Umpan

Konversi

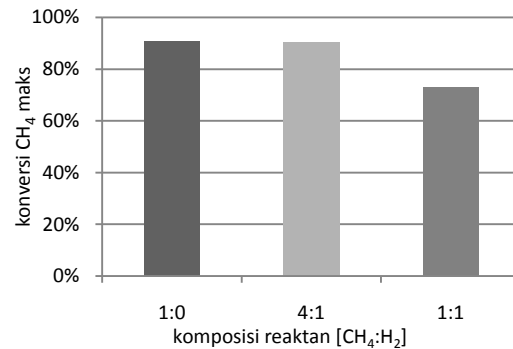
Gambar 13 menunjukkan pengaruh rasio umpan pada konversi metana terhadap waktu.



Gambar 13. Konversi metana vs waktu untuk berbagai rasio umpan

Pada pengujian dengan rasio umpan (CH₄:H₂) yang berbeda, didapat bahwa komposisi 1:0 memberikan nilai konversi maksimum yang paling tinggi, yaitu 90,66% dengan konversi rata-rata 87,05%. Sedangkan pada pengujian dengan komposisi CH₄:H₂ = 4:1 konversi maksimum metana adalah 90,47%, dengan konversi rata-rata 87%. Dan pada

pengujian dengan CH₄:H₂ = 1:1, konversi tertinggi metana adalah 72,73%, dengan konversi rata-rata 67,98%.

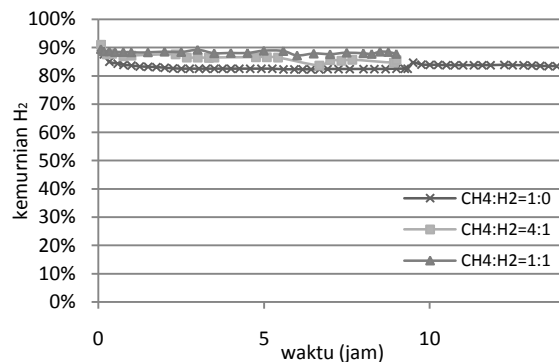


Gambar 14. Konversi metana maksimum terhadap rasio umpan

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa semakin besar komposisi hidrogen pada reaktan, maka konversi maksimum yang bisa dicapai semakin kecil. Hidrogen merupakan gas inert dan hasil reaksi pada dekomposisi katalitik metana. Sejalan dengan eksperimen yang telah dilakukan oleh Sergei [4], bahwa peningkatan tekanan parsial hidrogen dalam aliran reaktan akan menurunkan laju maksimal pembentukan karbon. Dengan kata lain, konversi maksimal yang dapat dicapai semakin kecil seiring peningkatan konsentrasi (tekanan parsial) hidrogen pada reaktan. Semakin banyaknya partikel hidrogen dalam reaktor akan semakin menghalangi kontak metana dengan inti katalis dan mengakibatkan kemungkinan metana terkonversi menjadi lebih kecil.

Kemurnian Hidrogen

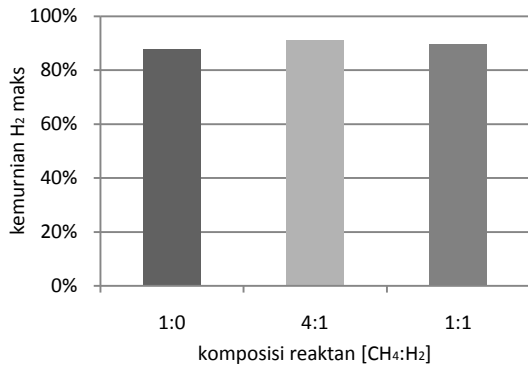
Pengaruh rasio umpan terhadap kemurnian hidrogen dapat dilihat pada Gambar 15.



Gambar 15. Profil kemurnian hidrogen terhadap waktu

Grafik di atas dibuat berdasarkan pengolahan data komposisi keluaran reaktor.

Dari grafik terlihat pengaruh penambahan hidrogen terhadap kemurnian hidrogen yang dihasilkan. Jika penambahan jumlah hidrogen pada reaktan tidak diperhitungkan pada keluaran reaktor, maka akan didapati bahwa kemurnian hidrogen akan semakin kecil seiring penambahan hidrogen pada reaktan. Hal ini karena kemurnian hidrogen berbanding lurus dengan konversi sehingga pengaruh yang dihasilkan dari variasi rasio umpan juga menjadi sejalan.

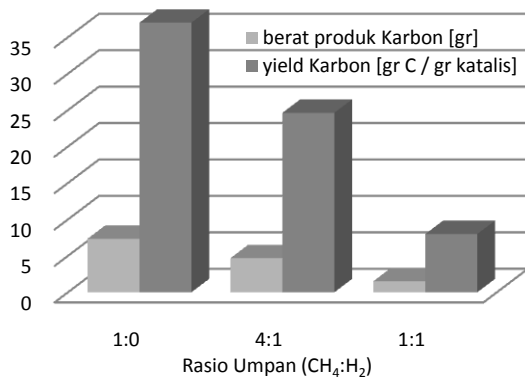


Gambar 16. Profil kemurnian hidrogen maksimum terhadap rasio umpan

Pada gambar 16, nilai kemurnian hidrogen maksimal pada komposisi 4:1 yang lebih besar dari nilai kemurnian hidrogen pada komposisi 1:1 disebabkan nilai konversi metana yang lebih besar pada komposisi 4:1 walaupun jumlah hidrogen pada masukannya lebih kecil.

Yield Karbon

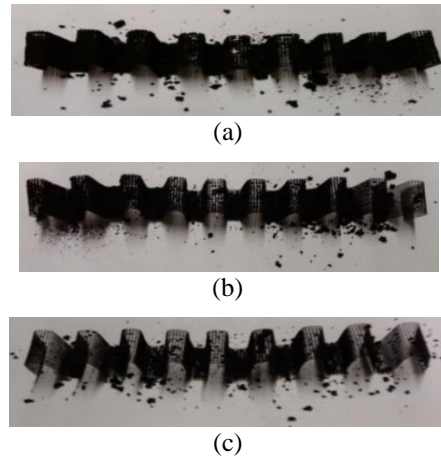
Dari penelitian, didapatkan bahwa untuk waktu proses yang sama, uji reaksi dengan komposisi hidrogen yang lebih kecil memberikan yield karbon yang lebih besar seperti terlihat pada Gambar 17 di bawah ini.



Gambar 17. Perbandingan Yield karbon terhadap variasi rasio umpan

Metana yang semakin murni sebagai reaktan (tanpa kandungan hidrogen) membuat kemungkinan kontak dengan katalis lebih besar

tanpa halangan partikel lain (hidrogen) sehingga konversi semakin besar dan pada akhirnya akan meningkatkan jumlah yield karbon.

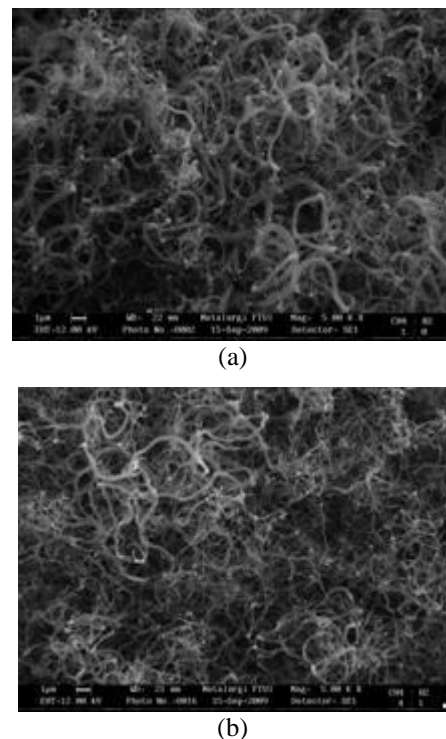


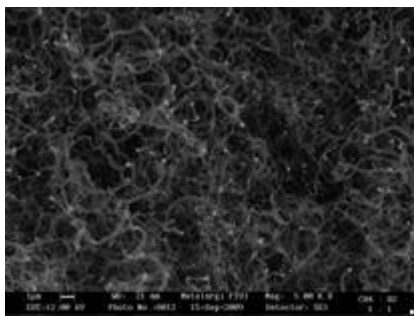
Gambar 18. Nanokarbon yang masih menempel pada katalis, hasil komposisi umpan CH₄/H₂ : (a) 1/0, (b) 4/1, (c) 1/1

Hasil ini sejalan dengan hasil eksperimen Sergei [4] seperti diungkapkan sebelumnya bahwa peningkatan tekanan parsial hidrogen akan membuat penurunan laju spesifik pembentukan karbon semakin cepat sehingga karbon yang dihasilkan pun semakin sedikit.

Struktur Karbon

Pengaruh komposisi gas umpan terhadap morfologi nanokarbon terlihat pada Gambar 19 di bawah ini:





(c)

Gambar 19. Foto SEM nanokarbon hasil gas umpan $\text{CH}_4\text{:H}_2$, (a) 1:0, (b) 4:1, (c) 1:1.

Hasil SEM seperti terlihat pada Gambar 19 menunjukkan bahwa penambahan hidrogen mempengaruhi keseragaman struktur (diameter) produk nanokarbon. Semakin besar komposisi hidrogen pada reaktan, semakin kecil dan seragam diameter nanokarbon yang dihasilkan. Berdasarkan penelitian ini, struktur (diameter) yang paling merata adalah saat campuran reaktan metana dan hidrogen dengan komposisi yang sama (1:1).

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini, dapat disimpulkan beberapa hal berikut:

- 1) Semakin tinggi *space time*, kinerja reaktor semakin baik. *Space time* yang paling optimal adalah 0,006 gr min/mL dengan hasil konversi metana, kemurnian hidrogen, serta yield karbon secara berturut-turut adalah 90,66%, 90,16%, dan 37,07 gr karbon/gr katalis.
- 2) Pengaruh temperatur terhadap kinerja reaktor adalah meningkatkan konversi maksimal dan kemurnian hidrogen maksimal yang didapat. Namun, kenaikan konversi maksimal dan kemurnian hidrogen maksimal yang dicapai tidak signifikan laju penurunannya terhadap waktu reaksi karena terjadi sintering katalis. Hal ini berakibat pada hasil yield karbon yang semakin kecil seiring naiknya temperatur. Dengan demikian, temperatur reaksi yang memberikan kinerja yang baik adalah 700°C.
- 3) Keberadaan gas inert (hidrogen) pada umpan masuk, mengakibatkan semakin kecilnya konversi maksimum dan yield karbon yang didapat, tetapi dapat membuat keseragaman struktur (diameter) produk nanokarbon dengan ukuran yang lebih kecil.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah mendukung sehingga penelitian ini dapat berjalan, khususnya kepada Kementerian Negara Riset dan Teknologi sebagai penyandang dana melalui Program Insentif Tahun Anggaran 2009, KP-2009-1707.

Daftar Pustaka

- [1] Muradov, N., (2001), "Catalysis of Methane Decomposition over Elemental Carbon", *Catalysis Communication* 2, hal 89 – 94.
- [2] Chen, Jiuling., Yongdan Li., Zongquan Li., Xixiang Zhang., (2004), "Production of CO_x-free Hydrogen and Nanocarbon by Direct Decomposition of Undiluted Methane on Ni-Cu-Alumina Catalyst". *Applied Catalysis A Vol. 269*, hal 179-186.
- [3] Muharam, Y., W.W Purwanto., and Afianty, A., (2007), *Production of Carbon Nanotubes and Hydrogen from Methane Decomposition in the Reactor with a Structured Catalyst*, 14th Regional Symposium of Chemical Engineering (RSCE).
- [4] Zavarukhin, G. Sergei, et al., (2004), "The Kinetic Model of formation of nanofibrous Carbon from $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixture over a high loaded nickel catalyst with Consideration for the Catalyst Deactivation". *Applied Catalyst A: General* 272, hal 219-277.
- [5] Moulijn JA, van Diepen AE & Kapteijn F, (2001), "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?", *Applied Catalysis A: General* 212, hal: 3-16.
- [6] Yan Ju, Fengyi Li, Renzhong Wei., (2005), "Methane Decomposition into Carbon Fibers over Coprecipitated Nickel-Based Catalysts". *Journal of Natural Gas Chemistry* 14, hal 101–106.
- [7] Chen, Jiuling., Yongdan Li., Yangmei Ma, Liu Chang., (2000), "Formation of bamboo-shaped carbon filaments and dependence of their morphology on catalyst composition and reaction conditions". *Carbon* 39, hal 1467–1475.
- [8] Lal, Archit., (2003). "Effect of Gas Competition and Carbon Activity on the Growth of Carbon Nanotubes". *Master Thesis*, University of Florida, Florida, Amerika.

PENGARUH RASIO Fe:Co DALAM KATALIS Fe/Co- Al₂O₃ TERHADAP PRODUKTIFITAS HIDROKARBON MELALUI SINTESIS FISCHER-TROPSCH

Dewi Tristantini^{1,*},

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424

Börje Gevert²

² Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology,
Goteborg SE-41296, Sweden

ABSTRAK

Pada penelitian ini katalis Fe/Co-Al₂O₃ digunakan untuk memproduksi campuran hidrokarbon melalui sintesis Fischer-Tropsch (FT) dalam reaktor unggun tetap. Berbagai katalis dengan rasio Fe:Co yang berbeda (bimetal total 12% berat) diterapkan pada umpan gas sintesis dengan rasio H₂/CO =1.0, tekanan reaktor pada 20 bar dan suhu reaksi berbeda antara 483 - 523 K. Konversi CO, tingkat kecepatan pembentukan hidrokarbon dan selektifitas terhadap C₅₊ menurun ketika selektifitas terhadap CH₄ dan selektifitas terhadap CO₂ bertambah dengan bertambahnya kandungan Fe dalam katalis. Pertambahan rasio Fe:Co mengurangi rasio C₃₋ (olefin/parafin) dalam produk secara signifikan seperti pengurangan konversi CO akibat pengaruh yang sama.

Rasio Fe:Co yang lebih tinggi menyebabkan katalis mempunyai aktifitas water gas shift (WGS) yang lebih tinggi pula (selektifitas CO₂ bertambah), meskipun itu belum mampu mencapai rasio H₂/CO-terpakai seperti yang diharapkan yaitu 1.0 (= rasio H₂/CO dalam umpan). Secara umum hasil eksperimen menunjukkan bahwa Fe dalam katalis bimetal Fe-Co meningkatkan aktivitas WGS meskipun terjadi pula pengurangan aktivitas sintesis FT yang mungkin diakibatkan oleh kompetisi reaksi-reaksi kedua proses tersebut pada inti aktif katalis yang sama. Diperlukan studi kinetika reaksi yang lebih terinci untuk mengetahui bagaimana kompetisi diantara reaksi-reaksi tersebut berlangsung sehingga bisa diperoleh katalis Fe/Co - Al₂O₃ yang optimum.

Kata Kunci : Rasio Fe:Co Katalis bimetalik, Produksi Hidrokarbon, Fischer-Tropsch,

ABSTRACT

In this research, Fe/Co-Al₂O₃ were used to produce hydrocarbon mixture via Fischer-Tropsch (FT) synthesis in the fixed bed reactor. Several catalysts with the different ratio of Fe:Co (12%weight bimetal) were implemented to gas synthetic feed with the ratio of H₂/CO =1.0, reactor pressure 20 bar and temperature variated 483 - 523 K. The CO conversion, the rate of hydrocarbon formation were decreased and the selectivity to C₅₊ is decreasing while the selectivity to CH₄ and CO₂ are increasing by with the increase of Fe content in the catalyst. The inclined of Fe:Co ratio is decreasing ratio of C₃₋ (olefin/parafin) in the product significantly as well as the decrease of CO conversion as result of the similar reason.

A higher Fe:Co ratio in the catalyst resulted in a higher WGS activity, however not lowering the H₂/CO usage ratio to the desired value of 1.0 (the H₂/CO ratio in the feed).

The results indicate that the WGS- and FT reaction were competing for the same active sites (on the Fe-containing catalysts), giving a decrease in productivity for the catalysts with highest WGS activity. In general though, a higher WGS activity resulted in a lower FT activity irrespective of water partial pressure in reactor (see Figure 3), indicating that the WGS- and FT reactions take place at the same type of sites.

A detail of reaction kinetics study is needed for knowing how the competition between those reactions are happened in order to reach an the optimum Fe/Co - Al₂O₃ catalyst..

Key words : Fe:Co bimetallic, Hydrocarbon production, Fischer-Tropsch synthesis,

1. Pendahuluan

Pemanfaatan gas sintesis (singas) yang diperoleh dari gasifikasi dari biomassa secara langsung dalam sintesis Fischer-Tropsch (FT) adalah sebuah pilihan yang menarik karena itu membuat unit *water-gas shift* (WGS) dan unit pembuangan CO₂ dari reaktor FT tidak diperlukan.

Singas yang diperoleh melalui gasifikasi dari biomassa atau batu bara umumnya memiliki rasio hidrogen terhadap karbon monoksida (H₂/CO) yang lebih rendah daripada singas yang diperoleh dari gas alam [1-3]. Penggunaan langsung singas yang miskin H₂ ini pada reaktor sintesis Fischer-Tropsch (FTS) hanya mungkin apabila *water-gas shift* (WGS) terjadi secara simultan di dalam reaktor FT, sehingga dapat meningkatkan rasio molar H₂/CO singas dalam reaktor mendekati nilai stokiometrik, yaitu kira-kira 2,1, yang dibutuhkan oleh reaksi FTS (1.1). Air yang dibutuhkan pada reaksi WGS (1.2) dihasilkan di reaksi FT (1.1) atau dapat ditambahkan secara eksternal.



Proses yang terjadi pada kedua reaksi di atas akan mencapai konversi gas terbesar, jika rasio inlet dari H₂/CO sama dengan rasio dari H₂/CO terpakai dalam reaksi (H₂/CO usage ratio).

Untuk itu katalis bimetalik kobalt-besi berpenyangga alumina menjadi pilihan yang menarik untuk konversi langsung singas yang memiliki rasio H₂/CO yang rendah untuk menjadi hidrokarbon karena kedua logam tersebut berperan aktif dalam FTS maupun WGS. Kobalt (Co) memiliki aktivitas dan selektivitas tinggi terhadap pembentukan paraffin rantai panjang tetapi memiliki aktivitas WGS rendah; sedangkan besi (Fe) diketahui aktif terhadap reaksi WGS [4, 5].

Laporan dari serangkaian penelitian menyatakan bahwa katalis Fe tanpa penyangga (*support*) dengan penambahan sedikit Co dapat mempengaruhi kinerja dari katalis secara drastis [6, 7]. Di samping itu, kombinasi dari kedua logam ini telah membuat variasi dari produk spektrum FT meluas.

Penambahan kedua logam aktif FT ketika digunakan bersama tidak secara otomatis memberikan sifat jumlahan sifat logam masing-masing seperti yang diharapkan dari sifat logam

masing-masing [8].

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari kombinasi aktivitas WGS dan FTS pada berbagai katalis bimetal Fe-Co/Al₂O₃ dengan rasio Fe:Co yang berbeda, serta selektivitas katalis tersebut terhadap produk hidrokarbon, dengan menggunakan umpan singas rasio molar H₂/CO sebesar 1,0, seperti yang umumnya dihasilkan dari gasifikasi biomassa.

2. Teori dasar

Pada pengujian oleh Cabot, katalis bimetalik Fe-Co telah dibuktikan memberikan hasil reaksi FTS yang mengandung olefin lebih banyak dibandingkan dengan olefin yang dihasilkan katalis Co maupun Fe itu sendiri [9]. Telah diketahui pula bahwa kalsinasi dari katalis Fe-Co menghasilkan produk sintesis FT dengan perbandingan yang berbeda pada fase yang berbeda (misalnya Co₃O₄, CoFe₂O₄, Fe₃O₄, Fe₂O₃) dan juga dipengaruhi oleh rasio Co/Fe dalam katalis [10, 11]. Logam Co dan Fe dibentuk dari oksida yang direduksi, baik campurannya maupun fase spinel masing-masing dapat aktif dalam FTS tergantung komposisi singas. Untuk singas yang bebas CO₂, campuran logam Co dan Fe dipercaya berperan sebagai inti aktif katalis [10].

Pada studi kami sebelumnya telah dilaporkan pengaruh dari komposisi gas umpan terhadap campuran produk hidrokarbon dari sintesis FT. Kami menggunakan tiga jenis singas dengan rasio H₂/CO = 2,1, 1,5 dan 1,0 baik berupa gas kering [12] maupun dengan tambahan air [13]. Studi terdahulu mengindikasikan bahwa rasio H₂/CO rendah dapat menurunkan konversi CO dan selektivitas CH₄ seiring dengan kenaikan selektivitas C₅₊ dan rasio C₃-(olefin/parafin)- [12].

Karakterisasi katalis yang diterapkan dalam studi tersebut telah dilaporkan yaitu meliputi program reduksi suhu atau *temperature program reduction* (TPR), program oksidasi suhu atau *temperature program oxidation* (TPO) atau *oxygen titration*, kemisorpsi CO, luas area BET, dan difraksi sinar X (*X-ray diffraction*, XRD). Tabel 1 menunjukkan hasil karakterisasi yang mengacu pada studi tersebut [13]. Beberapa studi menggunakan katalis Fe/Co untuk reaksi FT dengan singas yang berasal dari batu bara atau gas alam [6, 7, 14] dan singas yang berasal dari biomassa [11, 15] telah dilaporkan.

Tabel 1. Hasil karakterisasi katalis Fe-Co/Al₂O₃ [12, 13]

Katalis Fe:Co	BET luas area, [m ² /g katalis]	Total CO teradsorpsi (isoterm pertama) [μmol CO/g katalis]	CO kemisorpsi (isoterm pertama dan kedua) [μmol CO/g katalis]	Tingkat reduksi [%]
0:100	174	114	74	47
5:95	156	68	37	48
15:85	145	65	35	51
20:80	149	33	13	50
50:50	153	32	8	49
80:20	157	38	7	41
100:0	162	40	7	40
Al ₂ O ₃	195	-	-	-

Dalam setiap kasus, pada proses FT suhu rendah yang digunakan dalam penelitian ini (483 K), CO₂ diyakini tidak mengambil bagian dalam sintesis FT – baik melalui reaksi kebalikan WGS atau melalui disosiasi langsung CO₂ dan pertumbuhan rantai pada permukaan katalis [11,16,17]. Penelitian Jun et al. [15] menunjukkan juga bahwa temperatur yang lebih tinggi dan singas yang mengandung lebih banyak H₂ dibutuhkan untuk mengkonversi CO₂.

Namun demikian, uraian berikut adalah beberapa contoh keuntungan dari WGS internal pada reaktor FT saat menggunakan singas yang miskin H₂:

- Tidak membutuhkan unit WGS yang terpisah dan unit pemisah CO₂ terlebih dahulu pada reaktor FT.
- Tekanan parsial air yang lebih rendah pada reaktor FT. yang membatasi deaktivasi katalis (dinyatakan bahwa aktivitas WGS yang tinggi dicapai tanpa mengkonsumsi air dalam jumlah besar).
- Jika proses dilakukan satu kali, misalnya tanpa daur ulang, maka pemisahan CO₂ dari gas produk FT tidak dibutuhkan. Sedangkan pemisahan CO₂ dari produk cair tentunya tidak masalah.

3. Metodologi

Percobaan sintesis FT dilakukan pada reaktor yang sama dengan percobaan terdahulu [12, 13] yaitu tekanan 20 bar, suhu awal 483 K dengan kecepatan volume awal 200 cm³/min atau *gas hourly space velocity* (GHSV) 12 SL/g_{cat}.h dan berlangsung untuk kira-kira 12 jam, Kecepatan volume dikurangi menjadi 50 cm³/min (atau GHSV 3 SL/ g_{cat}.h) untuk 12 jam berikutnya. Suhu reaktor bertambah 10 K setiap kali setelah berlangsung 12 jam hingga periode terakhir pada suhu 523 K. Rasio molar H₂/CO

dari singas 1.0 dan mengandung 3 mol% N₂ sebagai gas standar internal.

Melanjutkan pekerjaan yang dilaporkan pada [12, 13], pada penelitian ini katalis yang digunakan adalah 0%, 2,4%, 6%, 9%, dan 12% Fe serta mengandung 12%, 9,6%, 6%, 3% dan 0% Co sehingga rasio Fe terhadap Co adalah 0:20, 5:20, 10:10, 20:5 dan 20:0. Dengan mengingat bimetal total yang adalah 12% berat, kita dapat menyederhanakan rasio persentase dari Fe terhadap Co sebagai berikut: (a) 0:100 (0% Fe:12% Co), (b) 20:80 (2,4% Fe:9,6% Co), (c) 50:50 (6% Fe:6% Co), (d) 80:20 (9,6% Fe:2,4% Co), dan (e) 100:0 (12% Fe:0% Co).

4. Hasil dan Pembahasan

Seperti diketahui dalam reaksi FT, katalis Fe mempunyai konversi CO yang lebih rendah dibandingkan katalis Co. Tabel 2 menunjukkan konversi CO, laju pembentukan hidrokarbon dan selektivitas terhadap C₅₊ (CO₂-bebas), selektivitas terhadap CO₂ dan C₃₋ (olefin/parafin) untuk katalis Fe-Co/Al₂O₃ pada suhu reaktor berbeda. Pada Tabel 2 terlihat, pada suhu rendah (483 K) katalis yang mengandung bimetal (b-d) menunjukkan penurunan laju pembentukan hidrokarbon dengan peningkatan kandungan Fe. Konversi CO juga berkurang oleh pengaruh pengurangan laju pembentukan hidrokarbon. Kemungkinan besar ini disebabkan fakta bahwa Fe memberikan efek negatif kepada aktivitas katalis. Hasil yang sama diperoleh untuk rangkaian katalis bimetal Fe/Co yang menggunakan umpan singas dengan molar rasi H₂/CO = 2,0-2,1 [8]. Hasil analog lain ditemukan pada katalis bimetal Fe/Co yang digunakan pada reaksi hidrogenasi benzene dan reaksi desulfurisasi thiophene [17].

Selektivitas terhadap C₅₊ juga berkurang mengikuti pertambahan muatan besi dalam

katalis dari 0-80% (a-d) karena penurunan konversi CO. Hal ini dapat dimengerti bahwa besi cenderung membentuk rantai hidrokarbon yang lebih pendek dari pada rantai panjang. Selektivitas terhadap C_{5+} untuk katalis besi (e) sedikit lebih tinggi daripada untuk katalis (d).

Berlawanan dengan selektivitas C_{5+} , selektivitas terhadap CH_4 dan selektivitas terhadap CO_2 bertambah pesat dengan penambahan rasio Fe/Co dalam katalis. Selektivitas terhadap CH_4 dan selektivitas terhadap CO_2 naik tajam dari 11,3% dan 3,9% untuk 20F-80C (b) ke 23,1% dan 10,5% untuk 80F-20C (d) masing-masing. Hasil ini berlawanan dengan hasil Duvenhage [8] yang mendapatkan penurunan dalam pembentukan CH_4 ketika suhu bertambah.

Kecenderungan dalam pengurangan produksi C_{5+} , peningkatan selektivitas CH_4 dan CO_2 - mencapai puncaknya pada katalis 80F-20C (d) dan aktivitas meningkat sebaliknya ketika hanya logam Fe dalam katalis Fe/ Al_2O_3 (e) atau (100Fe:0Co). Katalis ini tidak menunjukkan konversi CO yang lebih rendah ataupun laju pembentukan hidrokarbon yang lebih rendah dibanding hal yang sama untuk katalis yang mengandung 80% Fe (d). Selektivitas terhadap CH_4 adalah 19,9% dan selektivitas terhadap CO_2 adalah 8,6% untuk katalis logam tunggal Fe (e). Singkat kata, kinerja dari katalis Fe/ Al_2O_3 (tanpa Co) lebih baik daripada 80Fe:20Co (d). Hal ini dibuktikan dengan pola TPR yang menunjukkan keberadaan logam Fe yang lebih besar dalam katalis Fe (e) dibandingkan dengan katalis (d) [13]. Mungkin juga inilah yang menjadi alasan luas permukaan BET dan kemisorpsi CO pada katalis Fe (e) sedikit lebih tinggi daripada untuk katalis 80Fe:20Co (d). Hasil ini mengindikasikan bahwa logam Fe berpengaruh kuat pada pembentukan CO_2 daripada rantai hidrokarbon yang lebih panjang dalam produk [2,3].

Sesuai dengan pengurangan aktivitas katalis, rasio C_3 - (olefin/parafin) atau $C_3(o/p)$ berkurang sebagai hasil dari pengurangan Co dalam katalis tanpa pengecualian untuk katalis yang hanya mengandung Fe. $C_3(o/p)$ berkurang drastis 50% dari 3,4 untuk Co/ Al_2O_3 (a) menjadi 1,6 untuk Fe/ Al_2O_3 (e). Hal ini bisa dijelaskan bahwa katalis murni Fe tanpa tambahan alkali sangat lemah kemungkinannya dalam menumbuhkan rantai hidrokarbon [14]. Oleh karena itu dapat menjadi alasan untuk katalis dengan muatan Fe yang lebih tinggi (katalis c-e),

konversi CO jauh lebih rendah dan menjadikan rasio $C_3(o/p)$ berkurang.

Pada suhu 523 K, perubahan keaktifan katalis sebagai hasil dari penimbunan Fe dalam katalis Fe-Co terlihat tidak berbeda jauh untuk semua jenis katalis.

Secara umum katalis yang teraktif tetap merupakan Co/ Al_2O_3 sedangkan katalis yang paling kurang aktif adalah 80Fe-20Co (d). Laju pembentukan hidrokarbon dan konversi CO meningkat adalah dua kali lipat untuk semua jenis katalis ketika suhu reaksi dinaikkan dari 483 K menjadi 523 K, sedangkan selektivitas C_{5+} tidak banyak berubah. Ini berarti bahwa produksi hidrokarbon dari katalis-katalis ini dipengaruhi oleh muatan Fe dan Co. Hal ini sama dengan studi oleh Tihay dkk. [10] yang menggunakan Fe-Co/katalis magnetik kobalt.

Pada 523 K untuk katalis logam tunggal Fe (a) selektivitas terhadap CH_4 40% lebih tinggi dibanding pada 483 K, sedangkan untuk katalis logam tunggal Fe (e) justru sedikit menurun. Pada 523 K selektivitas terhadap CO_2 untuk katalis-katalis ini dua kali lebih tinggi dibanding pada 483 K. Hal ini dapat menjadi pertanda bahwa suhu sangat berpengaruh pada selektivitas terhadap CO_2 untuk katalis Co dan Fe-masing-masing. Pada kondisi yang sama, selektivitas terhadap CH_4 dan selektivitas terhadap CO_2 untuk katalis bimetal (b-d) relatif konstan. Dari sini dapat dilihat bahwa kinerja dari katalis bimetal bukan merupakan fungsi dari suhu tetapi rasio muatan Fe/Co.

Di sisi lain, rasio olefin/parafin dari produk C_3 untuk semua katalis pada suhu 523 K tidak berbeda secara signifikan dengan perubahan muatan Fe/Co. Untuk semua katalis rasio $C_3(o/p)$ antara 2,0-2,3. Sangat jelas bahwa jika posisi Co digantikan Fe maka aktifitas katalis akan berkurang. Hal ini tentu saja terutama disebabkan keaktifan inti aktif logam Fe yang lebih rendah dibanding dengan Co [18]. Namun hal ini mungkin juga karena Fe menutupi inti aktif Co sebagai akibat dari inti aktif Fe lebih muncul dipermukaan katalis daripada Co [8,19]. Kecenderungan yang tak linear pada keaktifan FT vs muatan Fe (pada konversi rendah) ditemukan pada studi ini, meskipun tidak terbukti secara statistik. Kemungkinan besar hal ini dapat dijelaskan oleh adanya perbedaan yang cukup berarti dalam interaksi Fe-Co, kemampuan mereduksi, dispersi logam dan inti aktif masing-masing katalis [8,19].

Tabel 2. Konversi CO, kecepatan pembentukan hidrokarbon, selektivitas terhadap C₅₊ (CO₂-bebas), selektivitas terhadap CO₂ dan C₃- (olefin/parafin) untuk katalis Fe-Co/Al₂O₃ pada suhu 483-523 K

Suhu reaksi/Katalis	Rasio Fe:Co	Konversi CO [%]	Laju pembentukan hidrokarbon [g _{HC} /g _{cat} .h]	Selektivitas C ₅₊ (CO ₂ -free) [%]	Selektivitas CH ₄ (CO ₂ -free) [%]	Selektivitas CO ₂ [%]	C ₃ (olefin/paraffin)
T = 483 K							
a) 0Fe:100Co	0:100	23.6	0.21	86.5	6.0	1.6	3.4
b) 20Fe:80Co	20:80	20.8	0.18	72.8	11.3	3.9	2.4
c) 50Fe:50Co	50:50	13.8	0.12	64.8	14.9	5.5	2.1
d) 80Fe:20Co	80:20	7.7	0.06	48.1	23.1	10.5	1.9
e) 100Fe:0Co	100:0	10.0	0.08	51.8	19.9	8.7	1.6
T = 493 K							
a) 0Fe:100Co	0:100	37.2	0.33	83.9	7.5	1.9	2.1
b) 20Fe:80Co	20:80	28.2	0.24	75.7	10.4	3.4	2.2
c) 50Fe:50Co	50:50	16.9	0.15	65.0	14.8	5.2	2.2
d) 80Fe:20Co	80:20	8.8	0.07	48.2	22.3	9.7	1.9
e) 100Fe:0Co	100:0	10.8	0.09	51.4	19.3	9.2	1.7
T = 503 K							
a) 0Fe:100Co	0:100	43.6	0.39	85.4	7.0	2.0	2.2
b) 20Fe:80Co	20:80	36.9	0.32	79.6	9.3	2.8	2.3
c) 50Fe:50Co	50:50	22.9	0.20	66.6	14.6	5.2	2.2
d) 80Fe:20Co	80:20	10.6	0.09	47.0	22.7	10.1	2.0
e) 100Fe:0Co	100:0	13.0	0.11	53.1	18.1	10.5	1.8
T = 513 K							
a) 0Fe:100Co	0:100	46.4	0.41	86.0	7.3	2.5	2.4
b) 20Fe:80Co	20:80	43.6	0.38	79.5	10.1	3.8	2.0
c) 50Fe:50Co	50:50	31.1	0.27	70.4	13.7	5.0	2.3
d) 80Fe:20Co	80:20	13.5	0.11	48.8	21.2	9.8	2.2
e) 100Fe:0Co	100:0	16.4	0.13	50.2	19.2	13.9	1.9
T = 523 K							
a) 0Fe:100Co	0:100	48.9	0.43	84.5	8.4	3.8	2.3
b) 20Fe:80Co	20:80	47.2	0.41	80.1	10.3	4.3	2.2
c) 50Fe:50Co	50:50	38.7	0.34	73.2	13.3	5.1	2.2
d) 80Fe:20Co	80:20	17.6	0.15	50.1	20.8	10.6	2.3
e) 100Fe:0Co	100:0	20.0	0.16	51.1	18.3	16.2	2.0

5. Kesimpulan

Pengaruh suhu dan perbedaan rasio Fe/Co pada katalis (12 wt% bimetal)/Al₂O₃ pada produksi hidrokarbon melalui sintesis Fischer-Tropsch telah dipelajari dalam penelitian ini.

Peningkatan rasio Fe/Co pada katalis berpengaruh negatif terhadap aktivitas dan selektivitas katalis. Konversi CO, laju pembentukan hidrokarbon dan selektivitas terhadap C₅₊ berkurang sedangkan selektivitas terhadap CH₄ dan selektivitas terhadap CO₂ bertambah dengan penambahan muatan Fe di dalam katalis. Penggantian Co dengan Fe dalam katalis bimetal menyebabkan pengurangan banyak dalam rasio C₃-olefin/parafin. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan aktivitas WGS diikuti dengan pengurangan aktivitas FT. Hal ini kemungkinan akibat persaingan kedua reaksi tersebut pada situs aktif yang sama untuk katalis bimetal Fe-Co. Disamping itu dibuktikan pula bahwa sintesis FT dari singas dengan H₂/CO=1.0 membutuhkan katalis dengan selektivitas C₅₊ yang lebih tinggi dibanding katalis dengan konversi CO tinggi ketika temperatur meningkat.

Daftar Pustaka

- [1] Berglin, N., Berntsson, T., (1998), Applied Thermodynamic Engineering, 18, hal. 94.
- [2] Johansson, M., (1998), "Catalytic Combustion of Gasified Biomass for Gas Turbine Applications", PhD thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- [3] Dry, M.E., (2002), Catalysis Today, 71, hal. 227.
- [4] Schulz, H., (1999), Applied Catalysis A, 186, hal. 3.
- [5] Raje, A., Inga, J. R., Davis, B. H., (1997), Fuel, 76, hal. 273.
- [6] Soled, S.L., Fiato, R.A., (1985), "Process for preparing high surface area iron/cobalt Fischer-Tropsch slurry catalysts", US Patent 4518707.
- [7] Soled, S.L., Fiato, R.A., (1986), "Copper promoted iron/cobalt spinels and their preparation", US Patent 4607020.
- [8] Duvenhage, D.J., Coville, N.J., (1997), Applied Catalysis A, 53, hal. 43.
- [9] Cabet, C., Roger, A., C., Kiennemann, A., Läkamp, S., Pourroy, G., (1998), Journal of Catalysis, 173, hal. 64.
- [10] Tihay, F., Roger, A.C., Pourroy, G., Kiennemann, A., (2002), Energy Fuels, 16, hal. 1271.
- [11] Mirzaei, A.A., Habibpour, R., Kashi, E., (2005), Applied Catalysis A, 296, hal. 222.
- [12] Tristantini, D., Lögdberg, S., Gevert, B., Borg, Ø., Holmen, A., (2007), The effect of synthesis gas composition on the Fischer-Tropsch synthesis over Co/ γ -Al₂O₃ and Co-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts, Fuel Processing Technology 88, hal. 643-649.
- [13] Tristantini, D., (2006), "Fischer-Tropsch synthesis from bio-syngas models over cobalt and cobalt iron alumina supported catalysts", PhD. thesis, ISBN 91-7291-853-5, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden.
- [14] Wender, I., (1996), Fuel Processing Technology, 48, hal. 189.
- [15] Jun, K., Roh, H., Kim, K., Ryu, J., Lee, K., (2004), Applied Catalysis A, 259, hal. 221.
- [16] Eilers, J., Posthuma, S. A., Sie, S. T., (1990), Catalysis Letters, 7, hal. 253.
- [17] Guerrero-Ruiz, A., Sepulveda-Escribano, A., Rodriguez-Ramos, I., (1992), Applied Catalysis, 81, hal. 101.
- [18] Li, S., Krishnamoorthy, S., Li, A., Meitzner, G.D., Iglesia, E., (2002), Journal of Catalysis, 206, hal. 202.
- [19] Duvenhage, D. J., Coville, N.J., (2005), Applied Catalysis A, 289, hal. 231.

REAKTOR MEMBRAN UNGGUN TETAP UNTUK PRODUKSI HIDROGEN DARI GAS PRODUSER MELALUI WATER GAS SHIFT REACTION

Dani Saputra, Boris Victor, Yogi Wibisono Budhi, Azis Trianto
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha no. 10 Bandung 40132

Abstrak

Aplikasi sel tunam (fuel cell) memerlukan tingkat kemurnian hidrogen yang sangat tinggi (>99%-v). Padahal gas hidrogen dapat diperoleh secara murah dan ramah lingkungan dari gas produser hasil gasifikasi biomassa. Meskipun demikian, gas produser memiliki kandungan hidrogen yang rendah dan mengandung CO. Untuk meningkatkan kandungan hidrogen dan sekaligus mengkonversikan CO (tidak diperbolehkan masuk ke sel tunam), salah satu cara yang dapat dilakukan adalah melalui reaksi Water Gas Shift (WGS). Reaksi ini dapat dilangsungkan dalam reaktor membran unggun tetap (RMUT). Untuk mendapatkan perolehan hidrogen yang maksimal, RMUT perlu dioperasikan secara tepat. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh kondisi-kondisi operasi terhadap kinerja RMUT. Penelitian dilakukan dengan menggunakan reaktor membran Pd_{0,75}Ag_{0,25} dengan ketebalan 100 µm, diameter 6,05 mm, panjang 10 cm, dan dijejali dengan katalis berbasis Cu-Zn. Gas produser yang diumpankan ke dalam RMUT merupakan gas model (gas standard) yang komposisinya telah diatur agar menyerupai komposisi gas produser hasil gasifikasi sekam padi. Variasi percobaan yang dilakukan meliputi beberapa variabel proses, yaitu temperatur reaksi (180, 195, 210 °C), waktu tinggal gas dalam reaktor (0,98, 1,96, dan 5,43 detik), dan laju alir gas penyapu (2, 4, dan 10 kali gas umpan). Pelaksanaan penelitian dibagi menjadi tiga tahap, yakni persiapan (aktivasi katalis), tahap pengoperasian alat percobaan, dan tahap interpretasi data (penentuan laju perpindahan hidrogen dan konversi CO). Gas umpan dan produk dianalisis dengan Gas Chromatography (GC). Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pada rentang Low Temperature Shift Converter (LTSC) (180-210 °C), konversi CO lebih dipengaruhi oleh efek perubahan temperatur operasi dibandingkan perubahan laju permeasi hidrogen.

Kata Kunci : sel tunam, paladium, gasifikasi, sekam padi, LTSC

Abstract

The fuel cell requires high purity of hydrogen as a feedstock (>99%-v). The hydrogen could be produced cheaply and environmentally friendly from producer gas results from biomass gasification. In order to increase the hydrogen concentration as well as to convert CO (it is not allowed to enter the fuel cell), one of methods that can be conducted is via Water Gas Shift Reaction (WGS). This reaction occurs in a Packed Bed Membrane Reactor (PBMR). The improved hydrogen yield can be obtained by operating PBMR appropriately. This research aims to investigate the effects of operating condition. The membrane reactor consist of Pd_{0,75}Ag_{0,25} with 100 µm thickness, 6.05 inside diameter, and 10 cm length. The tube side was loaded with Cu-Zn catalyst. The producer gas fed to the PBMR is a model gas in which the gas composition refers to the producer gas from rice husk gasification. The variator of the research project consists of reaction temperature (180, 195, and 210 °C), gas residence time (0.98, 1.95, and 5.43 second), and sweep gas flow rate (2, 4 and 10Qr). The experiments were divided into three steps: (1) the preparation step (catalyst activation), (2) the operational experiment of the PBMR, (3) and data interpretation step (CO conversion and hydrogen transfer rate). The feed and the product were analyzed by using Gas Chromatography. This research shows that CO conversion at Low Temperature Shift Converter (LTSC) (180-210 °C) more influenced by operating temperature than hydrogen permeation rate.

Keyword : fuel cell, palladium, gasification, rice husk, LTSC

1. Pendahuluan

Fuel cell atau sel tunam merupakan sistem energi massa depan yang dapat diperbaharui dan ramah lingkungan. Gas umpan sel tunam membutuhkan kemurnian hidrogen yang sangat tinggi (>99%-v). Hidrogen tersebut dapat dihasilkan dengan berbagai cara, seperti proses *steam reforming* gas alam, elektrolisis H₂O pada temperatur tinggi, dan gas produser hasil gasifikasi. Proses pemurnian hidrogen dapat dilakukan dengan berbagai cara di antaranya *Pressure Swing Adsorption* (PSA), proses pemisahan kriogenik, dan proses pemisahan dengan membran (Miller dan Stocker, 1999).

Indonesia memiliki biomassa yang sangat melimpah. Oleh karena itu, sumber hidrogen potensial adalah gas produser hasil gasifikasi biomassa dengan komposisi sebagai berikut: CO (15-18%-v), H₂ (12-16%-v), dan CO₂ (12-14%-v). Konsentrasi hidrogen dalam gas produser masih sangat rendah sehingga perlu ditingkatkan dengan cara memproduksinya dari CO melalui reaksi WGS. Aplikasi reaktor membran unggul tetap (RMUT) sangat tepat karena mengkombinasikan reaksi dan pemisahan sekaligus, sehingga hidrogen yang diperoleh lebih banyak dan memiliki tingkat kemurnian yang tinggi. Selain itu, penggunaan RMUT dapat mengurangi jumlah tahap proses dan biaya proses. Oleh karena itu, RMUT dapat digolongkan sebagai intensifikasi proses.

Pemisahan hidrogen pada umumnya menggunakan membran paladium atau silika. Pengaruh jenis membran, ketebalan membran, penyangga, temperatur dan tekanan operasi, metode pembuatan membran, serta konfigurasi telah banyak diteliti sebelumnya. Membran paladium memiliki karakteristik lebih baik untuk pemisahan hidrogen dari pada membran silika (Brunetti, 2007). Namun RMUT sebagai unit produksi sekaligus pemisahan hidrogen masih belum banyak dikembangkan. Oleh karena itu, penelitian lebih lanjut perlu dilakukan. Selain itu, penelitian yang menggunakan gas produser sebagai umpan masih sedikit ditemukan di literatur. Untuk mendapatkan perolehan gas yang maksimal, RMUT perlu dioperasikan secara tepat. Oleh karena itu, pengaruh kondisi operasi seperti temperatur umpan, waktu tinggal, dan laju alir *sweep gas* (SG) perlu dikaji.

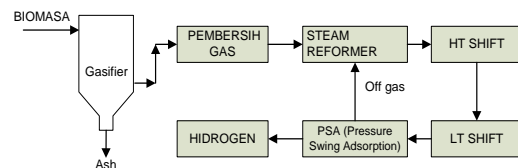
2. Teori Dasar

2.1. Reaktor Membran Berkatalis

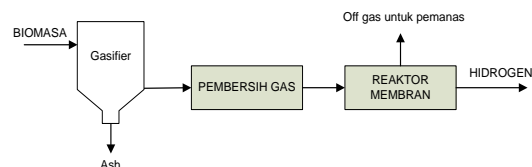
Intensifikasi proses merupakan strategi untuk meningkatkan efisiensi unit proses,

misalnya dengan mengganti beberapa unit proses menjadi satu unit proses. Penerapan intensifikasi proses diharapkan dapat menghasilkan produk sebanyak-banyaknya dengan penggunaan sumberdaya yang sekecil-kecilnya (Budhi, 2008).

Penggunaan reaktor membran dalam produksi sekaligus pemisahan hidrogen hasil gasifikasi merupakan salah satu contoh intensifikasi proses, seperti yang ditampilkan pada **Gambar 1** dan **2**.



Gambar 1 Diagram produksi hidrogen dari biomassa secara konvensional (Smith dan Shantha, 2007).



Gambar 2 Diagram proses produksi hidrogen menggunakan reaktor membran (Smith dan Shantha, 2007).

Reaktor membran menggabungkan dua unit proses (reaktor dan membran) menjadi satu unit proses. Dinding reaktor berupa membran selektif permeabel berfungsi memindahkan produk dari dalam reaktor ke luar. Salah satu pengaplikasian reaktor membran adalah dalam reaksi WGS. Ketika reaksi WGS menghasilkan hidrogen, secara bersamaan hidrogen yang dihasilkan dipisahkan oleh membran. Reaksi tersebut menjadi cepat dan menyebabkan kesetimbangan reaksi bergeser sehingga meningkatkan konversi reaksi. Brunetti (2006) melakukan percobaan dengan menggunakan reaktor membran berbasis silika untuk memisahkan dan memproduksi hidrogen melalui reaksi WGS. Ia mendapatkan bahwa konversi reaksi dengan reaktor membran lebih tinggi daripada konversi reaksi pada reaktor konvensional; bahkan konversi reaksi pada reaktor membran dapat mencapai 95% pada temperatur reaksi 280 °C.

Supaya reaktor membran memiliki kelebihan dari segi rentang kondisi operasi, seperti temperatur dan tekanan, maka penggunaan katalis menjadi penting. Walaupun

reaksi tetap harus dijalankan pada temperatur tinggi, tekanan reaksi dapat diturunkan. Hal ini dapat menurunkan biaya pembuatan reaktor dibandingkan model reaktor partaian yang membutuhkan kekuatan mekanik tinggi untuk tekanan tinggi.

2.2. Produksi hidrogen

Produksi hidrogen dapat dilakukan melalui beberapa cara, di antaranya melalui reaksi *steam reforming* (SR) dan reaksi *water gas-shift* (WGS). Tahapan reaksi yang dilakukan adalah dengan mereaksikan gas alam (metana) dengan H₂O (*steam*) menghasilkan gas karbon monoksida dan hidrogen. Reaksi ini disebut *steam reforming* dan merupakan reaksi endotermik. Reaksi selanjutnya adalah reaksi WGS yang bersifat eksotermik, yakni mereaksikan CO dengan *steam* untuk menghasilkan gas karbondioksida dan gas hidrogen.

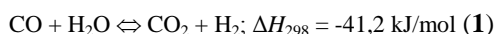
Selain melalui gas alam, hidrogen dapat diproduksi dan dipisahkan dari gas produser hasil gasifikasi. Dalam **Tabel 1** dapat dilihat bahwa kandungan metan dalam gas produser sangat kecil, sehingga reaksi SR tidak dilangsungkan dalam pemanfaatan gas produser. Kandungan CO dalam gas produser cukup besar. Oleh karena itu, hidrogen diproduksi melalui reaksi WGS.

Tabel 1. Komposisi gas produser secara umum

Kandungan Gas	Gas Produser Gasifikasi Sekam Padi
CO	15-26.1 %
H ₂	20.6-21.2 %
CH ₄	-
CO ₂	6.6-10.3 %
N ₂	45-54 %
H ₂ O	8.6-24 %

Sumber: Perry and Green., Handbook of Chemical Engineering. 1984. McGraw-Hill Companies

Reaksi WGS adalah reaksi kimia antara gas karbon monoksida dengan *steam* menghasilkan gas karbon dioksida dan hidrogen. Reaksi ini bersifat eksotermik sehingga secara termodinamika cenderung dilaksanakan pada temperatur rendah.



Reaksi WGS merupakan reaksi kesetimbangan. Oleh karena itu, jika produk diambil dari sistem, kesetimbangan akan bergeser ke arah produk, sehingga konversi akan meningkat. Selain itu, penggunaan *steam* berlebih juga akan meningkatkan konversi reaksi. Basile (1996) menemukan fakta bahwa

penambahan *steam* dengan rasio *steam to carbon* di atas 2 akan menurunkan konversi. Hal ini disebabkan oleh penurunan tekanan parsial hidrogen akibat jumlah *steam* yang berlebih.

Di industri kimia reaksi WGS dilaksanakan dalam reaktor dua tahap, yang terdiri dari unit *High Temperature Shift* (HTS) dan unit *Low Temperatur Shift* (LTS). Reaksi HTS menggunakan katalis Fe-Cr pada temperatur operasi sekitar 450 °C, sedangkan reaksi LTS menggunakan katalis Cu-Zn pada temperatur sekitar 250 °C.

Banyak penelitian yang telah dilakukan untuk menggambarkan kinetika reaksi WGS. Salah satu yang relevan adalah kinetika yang berdasarkan pada mekanisme Langmuir-Hinshelwood (L-H). Persamaan laju reaksi yang diusulkan oleh Ayastuy (2005) disajikan pada persamaan 2.

$$-r_{\text{CO}} = \frac{k \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_e} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \right)^2} \quad (2)$$

Persamaan kinetika yang diturunkan dari mekanisme L-H menunjukkan bahwa laju reaksi berkurang jika tekanan parsial hidrogen dan karbondioksida terlalu besar. Kecenderungan ini muncul akibat asumsi dari mekanisme L-H yang menyatakan adanya tahap desorpsi produk dari permukaan katalis. Jika produk tidak segera keluar dari permukaan katalis, maka laju reaksi diperkirakan berkurang.

Katalis *Low Temperature Shift Converter* (LTSC) yang umum digunakan adalah katalis berbasis CuO/ZnO/Al₂O₃. Katalis tersebut dapat digunakan pada temperatur operasi yang relatif rendah (150-260 °C) dan memberikan aktivitas yang tinggi dengan mengurangi kadar CO hingga tersisa 0,3% dalam gas proses.

2.3 Membran Paladium

Pemisahan hidrogen menggunakan membran didasarkan pada perbedaan laju permeasi antara hidrogen dengan komponen lain. Akhir-akhir ini jenis membran non-pori lebih banyak digunakan dalam pemisahan hidrogen. Untuk pemisahan hidrogen, membran non-pori yang digunakan lebih banyak terbuat dari bahan anorganik daripada bahan organik. Hal ini disebabkan membran anorganik memiliki keunggulan diantaranya daya tahan yang tinggi, stabil pada temperatur tinggi, dan stabil pada rentang pH yang luas. Saat ini material membran yang banyak digunakan untuk pemisahan hidrogen adalah

paladium dan silika. Paladium memiliki selektivitas lebih tinggi dibandingkan silika tetapi harganya lebih mahal. Paladium memiliki kekuatan mekanik yang rendah pada temperatur rendah dibandingkan silika. Namun kekuatan mekanik paladium dapat ditingkatkan dengan dicampur logam lain seperti Cu dan Ag. Permeasi hidrogen melalui lapisan paladium campuran merupakan proses kompleks yang melibatkan beberapa tahapan reaksi berikut (Gabbito, 2007).

1. Perpindahan massa molekul hidrogen dari fasa gas ke permukaan membran pada sisi bertekanan tinggi.
2. Adsorpsi molekul hidrogen secara reversibel pada permukaan bertekanan tinggi.
3. Pemutusan reversibel ikatan atom hidrogen pada permukaan dalam membran.
4. Difusi atom hidrogen di dalam lapisan membran.
5. Desorpsi sekaligus pengikatan kembali atom hidrogen secara reversibel menjadi molekul hidrogen pada permukaan bertekanan rendah.
6. Perpindahan massa molekul hidrogen dari permukaan logam ke gas bertekanan rendah.

3. Metodologi

Pelaksanaan penelitian ini terbagi dalam dua periode, yakni periode pertama berupa perancangan dan instalasi alat, dan periode dua berupa pelaksanaan percobaan. Gambar alat yang telah berhasil disusun ditampilkan pada **Gambar 3**.



Gambar 3 Rangkaian alat percobaan.

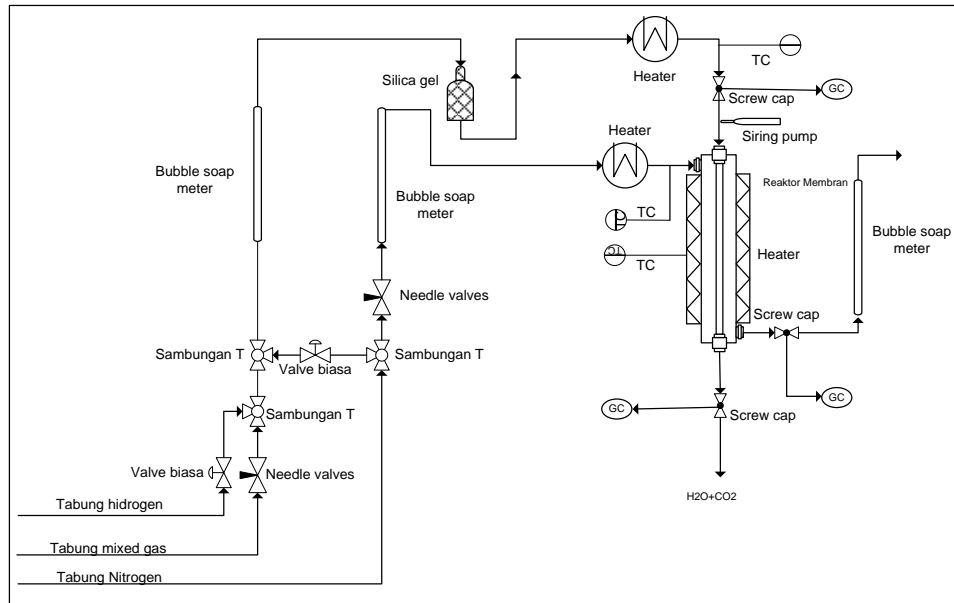
Penelitian ini menggunakan campuran Pd₇₅Ag₂₅ sebagai reaktor membran yang diperoleh dari Goodfellow, Inggris. Reaktor

membran ini memiliki diameter 6,05 mm, tebal 100 μm , dan panjang 10 cm. Gas umpan yang digunakan merupakan gas model hasil racikan sehingga menyerupai komposisi gas produser hasil gasifikasi sekam padi. Komposisi gas umpan (MG) berupa 12,2 % CO₂, 18,2 % CO, 14,6 % H₂, 55,0 % N₂. Selain itu, gas H₂ digunakan sebagai aktivator katalis dan gas N₂ sebagai *sweep gas* (SG). Katalis yang digunakan adalah CuO/ZnO/Al₂O₃ yang diperoleh dari PT. Kujang Sud-Chemie Catalyst dengan ukuran 40 – 60 mesh. Peralatan pendukung lain adalah *heater* berupa elemen pemanas yang digunakan untuk memanaskan umpan dan SG agar mencapai kondisi yang diinginkan. *Silica gel* digunakan untuk menghilangkan kadar air pada umpan. Satu set *temperature control* untuk mengendalikan temperatur operasi. *Syringe pump* digunakan sebagai media penginjeksi H₂O. Tiga set *bubble soap meter* digunakan sebagai pengukur laju alir. *Needle valve* digunakan sebagai pengatur laju alir gas produser, gas hidrogen dan SG. Sebagai media pengalir umpan digunakan pipa *stainless steel* berdiameter 6 mm dan selang silikon. Sedangkan pengujian sampel menggunakan GC (*Gas Chromatography*) Shimadzu 8A. Skema alat percobaan disajikan pada **Gambar 4**.

Periode pelaksanaan percobaan dibagi menjadi tiga tahap, yaitu tahap persiapan (aktivasi katalis), tahap pengoperasian alat (pengambilan data), dan tahap interpretasi data.

1. Tahap Persiapan

Tahap persiapan meliputi pengecekan kesiapan alat, *purging*, dan aktivasi katalis. Prosedur percobaan dimulai dengan pengecekan kebocoran pada tiap sambungan alat percobaan, pengecekan *valve* dan reaktor, dan preparasi alat kromatografi gas (pemanasan kolom). Pada kondisi awal, rangkaian alat masih mengandung oksigen. Keberadaan oksigen ini tidak diinginkan karena akan bereaksi dengan katalis sehingga mengurangi keaktifan katalis. Oleh karena itu, *purging* dilakukan dengan menggunakan gas nitrogen dengan laju alir 60 mL/menit selama 3 jam pada temperatur ruang. Temperatur kemudian dinaikkan sampai 110 °C dan dipertahankan selama 1 jam. Temperatur selanjutnya dinaikkan hingga 220 °C untuk melangsungkan proses reduksi katalis dengan gas hidrogen. Proses reduksi dilakukan dengan mengalirkan campuran gas H₂ 20 % dan N₂ 80 % selama 6 jam.



Gambar 4. Skema alat percobaan

2. Tahap Pengoperasian Alat

Setelah tahap persiapan selesai dilakukan, reaksi WGS dapat dilangsungkan dalam RMUT berkatalis aktif pada variasi kondisi operasi yang telah ditentukan. Variasi yang dilakukan disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2 Variasi percobaan

Temperatur reaksi (°C)	Waktu tinggal gas dalam reaktor (detik)	Laju alir gas penyapu
180	0,98	2 Qr
195	1,96	4 Qr
210	5,43	10 Qr

Keterangan: Qr = Laju alir gas umpan

Gas umpan dialirkan ke dalam sisi *tube* dari reaktor membran, yang di dalamnya telah disusun katalis dengan konfigurasi *packed bed*.

Selanjutnya, pada masukan reaktor membran, H₂O diinjeksikan dengan menggunakan *syringe pump*. Dengan bantuan katalis, di dalam reaktor membran tersebut akan terjadi reaksi WGS yang disertai pemisahan hidrogen. Hidrogen, baik hasil reaksi, maupun yang terkandung dalam gas umpan akan melewati dinding membran menuju sisi *shell* (permeat). Untuk memperlancar aliran produk (permeat) digunakan gas penyapu (SG) berupa gas nitrogen. SG dialirkan ke dalam reaktor membran sisi *shell*. Komposisi gas masukan dan keluaran reaktor dianalisa dengan menggunakan alat GC setiap 15 menit. Dari hasil analisis GC gas umpan dan keluaran reaktor, dapat ditentukan konversi reaksi.

3. Tahap Interpretasi Data

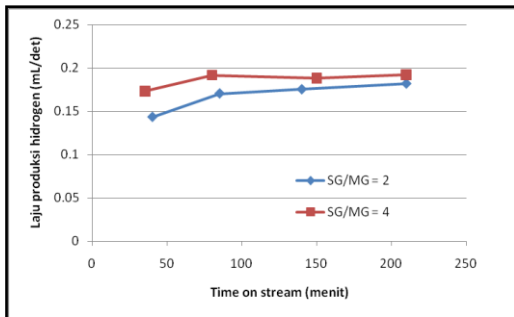
Penentuan komposisi zat masukan dan keluaran reaktor menggunakan GC. Sebelum digunakan, GC harus dikalibrasi terlebih dahulu menggunakan campuran yang telah diketahui komposisinya. GC memberikan hasil pengukuran dalam bentuk luas puncak yang terbentuk pada kromatogram. Kinerja katalis dan reaktor membran dapat dilihat dari jumlah gas hidrogen yang terproduksi dan konversi CO yang dihasilkan. Konversi reaksi dihitung dengan menggunakan persamaan berikut

$$\text{Konversi CO (\%)} = \frac{A_{CO_{in}} - A_{CO_{out}}}{A_{CO_{in}}} \times 100\% \dots\dots(3)$$

4. Hasil dan Pembahasan

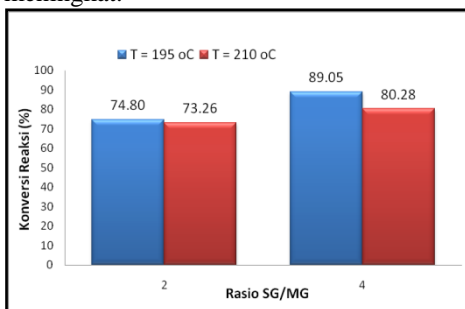
4.1. Pengaruh Rasio *Sweep Gas (SG)/ Mixed Gas (MG)* Terhadap Perpindahan H₂ dan Konversi Reaksi WGS

Pengaruh rasio SG/MG terhadap perpindahan H₂ dapat dilihat pada Gambar 5. Temperatur reaksi yang digunakan adalah 210 °C. Waktu tinggal yang digunakan adalah sebesar 1,96 detik. Variasi dilakukan pada rasio SG/MG (2 dan 4).



Gambar 5 Profil laju produksi hidrogen terhadap rasio SG/MG pada waktu tinggal 1,96 detik dan 210 °C.

Perpindahan H_2 yang merupakan produk reaksi WGS dari *tube* ke *shell* dipengaruhi oleh beda tekanan parsial H_2 antara sisi *tube* dan sisi *shell*. Beda tekanan parsial hidrogen merupakan *driving force* dalam perpindahan melalui membran. Penelitian ini dilakukan pada tekanan total 1 atm. Oleh karena itu, digunakan SG sebagai gas penyapu H_2 pada sisi *shell* agar selalu menimbulkan beda tekanan parsial antara sisi *tube* dan sisi *shell*. Dengan meningkatkan laju alir SG dengan rasio 2 dan 4 terhadap laju alir MG, tekanan parsial H_2 di sisi *shell* akan menuju vakum. Hal ini disebabkan oleh penyapuan H_2 di sisi *shell* yang dilakukan secara kontinu dan cepat, sehingga tekanan parsial hidrogen pada sisi *shell* selalu mendekati nol. Makin tinggi rasio SG/MG yang digunakan, makin tinggi pula beda tekanan parsial H_2 antara sisi *tube* dan sisi *shell*. Akibatnya jumlah H_2 yang berpindah dari *tube* ke *shell* juga akan meningkat.



Gambar 6 Profil konversi reaksi WGS terhadap rasio SG/MG pada waktu tinggal 1,96 detik.

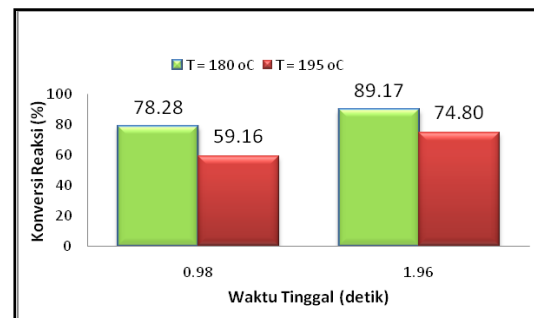
Pengaruh rasio SG/MG terhadap konversi reaksi WGS dapat dilihat pada **Gambar- 6**. Pada rasio SG/MG = 2, konversi reaksi yang dihasilkan pada temperatur 195 dan 210 °C adalah sebesar 74,8 dan 73,26 %. Sedangkan pada penggunaan rasio SG/MG = 4, konversi reaksi yang dihasilkan pada temperatur 195 dan 210 °C adalah 89,05 dan 80,28 %.

Beda tekanan parsial H_2 di sisi *tube* dan *shell* menyebabkan perpindahan hidrogen dapat

terjadi melalui membran paladium. Perpindahan H_2 akan mengurangi konsentrasi H_2 sebagai produk di sisi *tube*. Hal ini akan mempercepat reaksi dan mendorong kesetimbangan reaksi WGS ke arah produk. Peningkatan kecepatan reaksi disebabkan oleh menurunnya jumlah hidrogen di sekitar katalis, sehingga mempercepat proses desorpsi hidrogen dari permukaan katalis. Akibatnya konversi reaksi WGS akan meningkat.

4.2. Pengaruh Waktu Tinggal terhadap Konversi Reaksi WGS dan Perpindahan H_2

Pengaruh waktu tinggal pada konversi reaksi WGS dapat dilihat pada **Gambar 7**. Temperatur reaksi yang digunakan adalah 180 dan 195 °C. Rasio SG/MG yang digunakan adalah 2. Variasi dilakukan pada waktu tinggal (0,98 dan 1,96 detik).

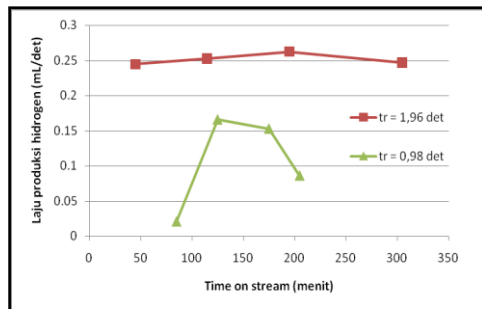


Gambar 7 Profil konversi reaksi WGS terhadap waktu tinggal; SG/MG = 2

Waktu tinggal 0,98 detik menghasilkan konversi sebesar 78,28 dan 59,16 % pada temperatur 180 dan 195 °C. Sedangkan waktu tinggal 1,96 detik menghasilkan konversi yang lebih besar, yaitu 89,17 dan 74,80 % pada temperatur 180 dan 195 °C.

Peningkatan waktu tinggal memberikan waktu yang lebih banyak bagi CO untuk dapat bereaksi membentuk H_2 . Hal tersebut dapat terjadi karena reaksi yang terjadi hanya merupakan reaksi tunggal, reaksi WGS. Akibatnya konversi reaksi akan meningkat jika waktu tinggal semakin lama.

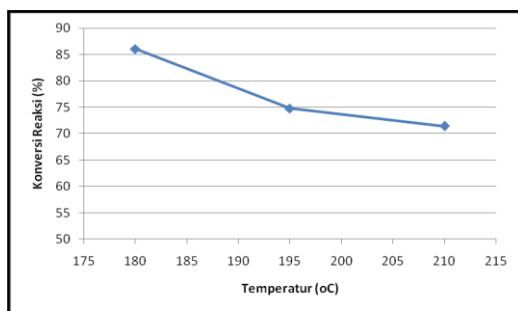
Selain itu, peningkatan waktu tinggal juga akan memberikan waktu yang lebih banyak pada H_2 untuk berpindah dari sisi *tube* ke sisi *shell*. Perpindahan H_2 yang lebih banyak ini juga akan meningkatkan konversi reaksi WGS. Hal tersebut dapat dilihat pada **Gambar 8**.



Gambar 8 Profil laju produksi H₂ terhadap *time on stream*; SG/MG = 2

4.3. Pengaruh Temperatur terhadap Konversi Reaksi dan Kinerja Reaktor Membran

Kebergantungan konversi reaksi terhadap temperatur reaksi dapat diamati pada Gambar 9. Rasio SG/MG yang digunakan adalah 2. Aliran umpan diatur agar memberikan waktu tinggal sebesar 1,96 detik. Temperatur reaksi divariasikan pada tekanan 1 atm (180, 195, dan 210 °C).

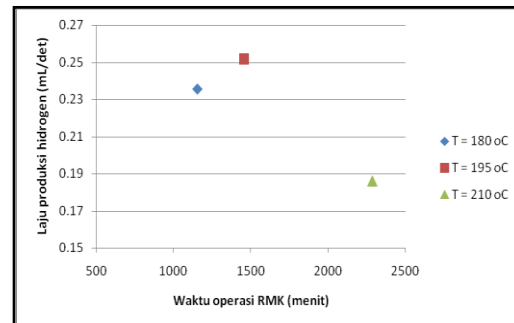


Gambar 9 Profil konversi reaksi terhadap temperatur

Reaksi WGS merupakan reaksi eksotermik. Jika temperatur reaksi ditingkatkan, konversi reaksi WGS akan menurun. Namun, peningkatan temperatur juga akan meningkatkan laju reaksi pembentukan H₂. Peningkatan laju reaksi ini akan meningkatkan jumlah H₂ yang terbentuk dan berpindah melalui membran. Selain itu, peningkatan temperatur dapat meningkatkan laju perpindahan H₂ melalui membran karena membran paladium lebih aktif (melewatkan H₂ lebih banyak) pada temperatur tinggi. Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 10. Peningkatan temperatur dari 180 °C menjadi 195 °C dapat meningkatkan laju produksi H₂ sebesar 6,8 %. Dengan menggunakan persamaan yang diajukan Moe (1962), efek kenaikan temperatur tersebut akan menurunkan nilai konstanta kesetimbangan sebesar 38 %.

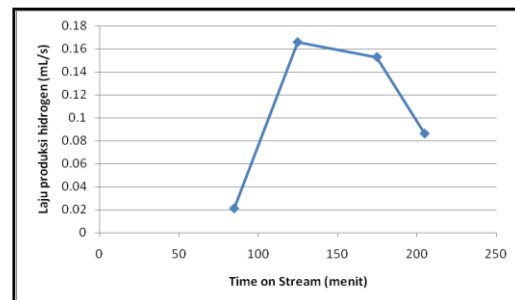
Namun, peneliti menemukan fenomena bahwa kinerja reaktor membran juga didasarkan oleh waktu operasi reaktor membran tersebut. Laju H₂ yang berpindah pada temperatur 210 °C lebih rendah dari seharusnya. Namun, karena reaktor membran tersebut telah digunakan

selama jangka waktu yang panjang tanpa dibersihkan terlebih dahulu, maka terjadi pengurangan jumlah hidrogen yang berpindah. Hal tersebut disebabkan oleh deaktivasi membran paladium. Deaktivasi dapat disebabkan oleh beberapa faktor, antara lain pembentukan NH_x, pengaruh keberadaan CO, dan peristiwa *coking*.



Gambar 10 Profil laju produksi H₂ terhadap waktu operasi

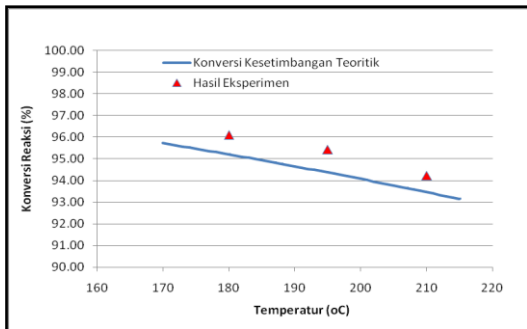
Perpindahan H₂ melalui paladium sebenarnya juga memiliki karakteristik yang unik saat awal dan akhir operasi. Pada awal operasi hidrogen tidak langsung berpindah melalui membran, melainkan membutuhkan selang waktu tertentu, yang kemudian dinamakan *time lag*, untuk mencapai kondisi tunak. Laju produksi kemudian akan menurun di akhir operasi akibat faktor-faktor yang telah disebutkan di atas. Fenomena tersebut disajikan pada Gambar 11.



Gambar 11 Profil laju produksi H₂ terhadap *time on stream*

4.4. Keunggulan Reaktor Membran

Reaktor membran merupakan bentuk intensifikasi proses yang memiliki keunggulan terhadap reaktor konvensional. Brunetti (2006) berhasil membuktikan bahwa penggunaan reaktor membran dapat meningkatkan konversi melampaui konversi kesetimbangan pada reaktor konvensional. Keunggulan reaktor membran ini dapat dilihat pada Gambar 12.



Gambar 12 Perbandingan konversi pada reaktor membran dan reaktor konvensional

Gambar 12 menunjukkan bahwa konversi reaksi pada reaktor membran dapat melampaui konversi reaksi pada reaktor konvensional. Kurva biru pada gambar di atas merupakan kurva konversi kesetimbangan pada reaktor konvensional yang disimulasikan dengan program HYSYS. Tiga buah titik di atasnya merupakan data hasil eksperimen.

Reaksi dilangsungkan pada temperatur 180, 195, dan 210 °C. Rasio SG/MG yang digunakan adalah 10. Aliran umpan diatur agar reaksi berlangsung dengan waktu tinggal 5,43 detik. Eksperimen yang dilakukan menghasilkan konversi reaksi sebesar 96,11; 95,43; dan 94,22 % pada temperatur 180, 195, dan 210 °C, yang lebih besar dari data hasil simulasi sebesar 95,20; 94,36; dan 93,46 % pada temperatur yang sama.

Fenomena pencapaian reaktor membran dalam menghasilkan konversi reaksi yang lebih tinggi dari konversi kesetimbangan reaktor konvensional disebabkan oleh adanya perpindahan produk hasil reaksi (H_2) sehingga menggeser kesetimbangan ke arah produk. Hal ini tentunya akan meningkatkan konversi reaksi juga.

5. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut.

1. Peningkatan rasio SG/MG dapat meningkatkan jumlah hidrogen yang berpindah dari sisi *tube* ke *shell* dan konversi reaksi WGS.
2. Waktu tinggal 0,98 detik menghasilkan konversi 78,28 dan 59,16 %. Peningkatan waktu tinggal menjadi dua kali lipat (1,96 detik) dapat meningkatkan konversi reaksi WGS sekitar 10-20 % lebih besar.
3. Penggunaan reaktor membran dalam jangka waktu yang lama dapat menurunkan kinerja membran.
4. Efek perubahan temperatur terhadap konversi reaksi WGS pada penggunaan reaktor membran dengan rentang LTSC masih lebih dominan dari efek perpindahan hidrogen.

Kenaikan temperatur dari 180 menuju 195 °C menurunkan nilai konstanta kesetimbangan sebesar 38 %. Sedangkan laju perpindahan hidrogen hanya naik sebesar 6,8 %.

5. Aplikasi reaktor membran dapat menghasilkan konversi reaksi WGS yang melebihi konversi kesetimbangan secara termodinamik pada reaktor konvensional. Hal ini dapat dicapai pada penggunaan waktu tinggal lebih dari 5 detik.

Ucapan Terima Kasih

1. Kantor Menteri Negara Riset dan Teknologi melalui Proyek Intensif Riset Dasar 2008 dengan Peneliti Utama Dr. Yogi Wibisono Budhi.
2. PT. Kujang Sud-Chemie Catalyst yang telah menyediakan katalis $Cu/Zn/Al_2O_3$.

Daftar Simbol

- A : luas puncak kromatogram [-]
k : konstanta laju reaksi [$m^3kg^{-1}jam^{-1}$]
K : konstanta kesetimbangan [-]
t : waktu [detik]
T : temperatur [°C]
X : konversi CO [-]

Daftar Pustaka

- [1] Ayastuy, J.L.; Gutierrez-Ortiz, M.A.; Marcos-Gonzales, J.A.; et al., "Kinetics of the low temperature WGS Reaction over a $CuO/ZnO/Al_2O_3$ catalyst", *Ind.Eng.Chem.Res.* **44**, 2005, 41-50.
- [2] Brunetti, A.; Barbieri, G.; Drioli, E.; Granato, T.; Lee, K.-H., "A porous stainless steel supported silica membrane for WGS reaction in a catalytic Membrane Reactor", *Chemical Engineering Science* **62**, 2007, 5621-5626.
- [3] Budhi, Y.W., dkk., Handout Kuliah TK-5034 Intensifikasi Proses, Program Sarjana Teknik Kimia ITB, 2008.
- [4] Bustamante, F., dkk., "Kinetics of The Homogenous Reverse Water-Gas Shift Reaction at High Temperature".
- [5] Dixon, Anthony G, "Recent Research in Catalytic Inorganic Membrane Reactors", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2003.
- [6] Gabitto, J.; Tsouris, C., "Hydrogen transport in composite inorganic membranes", *Journal of Membrane Science*, 2007.
- [7] Gade, S.K.; Thoen, P.M.; Way, J.D., "Unsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating", *Journal of Membrane Science*, 2007.

- [8] Haryanto, A.; Fernando, S.; Adhikari, S., "Ultra-high temperature water gas shift catalysts to increase hydrogen yield from biomass gasification", *Catalysis Today* **129**, 2007, 269-274.
- [9] Lu, G.Q.; J.C. Diniz da Costa; M. Duke, S. Giessler; R. Socolow; R.H. Williams; T. Kreutz, "Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective", *Journal Of Colloid and Interface Science* **314**, 2007, 589-603.
- [10] Marcano, J.G.S.; Tsotsis, T.T., "Catalytic Membranes and Membrane Reactors", Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 2002.
- [11] Miller, G.Q.; Stocker, J., "Selection of Hydrogen Separation Process", UOP LLC, 1999.
- [12] Mulder, Marcel, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [13] Mundschau, M.V.; Xie, X.; Evenson IV, C.R.; Sammells, A.F., "Dense inorganic membranes for production of hydrogen from methane and coal with carbon dioxide sequestration", *Catalysis Today* **118**, 2006, 12-13.
- [14] Nair, B.K.R.; Choi, J.; Harold, M.P., "Electroless plating and permeation features of Pd and Pd/Ag hollow fiber composite membranes", *Journal of Membrane Science* **288**, 2006, 67-84.
- [15] Nanu, D.E.; Bottger, A.J., "Phase stabilities of Pd-based alloys for membranes for hydrogen gas separation: A Statistical thermodynamics approach", *Journal of Alloys and Compounds* **446-447**, 2007, 571-574.
- [16] Perry, R.H.; Green, D.W., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", McGraw-Hill, 1999.
- [17] Ryi, S.-K.; Park, J.-S.; Kim, S.-H.; Cho, S.-H.; Hwang, K.-R.; Kim, D.-W.; Kim, H.-G., "A new membrane module design with disc geometry for the separation of hydrogen using Pd alloy membranes", *Journal of Membrane Science* **297**, 2007, 217-225.
- [18] Smith, B.; Shantha, M.S., "Membrane Reactor Based Hydrogen Separation from Biomass Gas - A Review of Technical Advancement and Prospects", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **5**, A84, 2007.
- [19] Trianto, A., "Pemisahan Hidrogen dengan Membran", Handout Kuliah TK-5034 Intensifikasi Proses, Program Sarjana Teknik Kimia ITB, 2008.
- [20] Uemiya S.; Sato N.; Ando H.; Kikuchi E., "The Water Gas Shift Reaction Assisted by a Palladium Membrane Reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **30** (3), 2002, 585-589.
- [21] www.bhrgroup.co.uk
- [22] Zhang K.; Gao H.; Rui Z.; Lin Y.; Li Y., "Preparation of Thin Palladium Composite Membranes Application to Hydrogen/Nitrogen Separation", *China Journal of Chemical Engineering*. **15**(5), 2007, 643-647.
- [23] Zhangliang Shi; Shanqiang Wu; Szpunar, J.A., "Microstructure transformation of Pd membrane deposited on a porous Inconel substrate in hydrogen permeation at elevated temperature", *Journal of Membrane Science* **284**, 2006, 424-430.
- [24] __, "Carbon monoxide, Hydrogen, Nitrogen, Material Safety and Data Sheets", www.boc-gases.com.

SINTESIS KATALIS HETEROGEN NANOKOMPOSIT UNTUK REAKSI TRANS-ESTERIFIKASI : KAJIAN EKSPERIMENTAL

Arif Jumari

Jurusan Teknik Kimia UNS Jl. Ir. Sutami 36 A Surakarta; Email: arifjumari@yahoo.com

Agus Purwanto

Jurusan Teknik Kimia UNS Jl. Ir. Sutami 36 A Surakarta

Sperisa Distantina

Jurusan Teknik Kimia UNS Jl. Ir. Sutami 36 A Surakarta

Abstrak

Esterifikasi minyak nabati dan alkohol menjadi biodiesel sering dilakukan dengan katalis homogen (asam/basa). Kelemahan proses ini antara lain membutuhkan energi yang besar, terbentuknya produk samping dan pemurnian produk sulit. Katalis heterogen ZnO terbukti memberikan yield yang tinggi. Untuk meningkatkan unjuk kerja katalis, luas permukaan persatuan berat katalis diperbesar dengan memperkecil ukuran katalis. Untuk mempermudah pemisahan dengan produk pada katalis ditambahkan sifat magnetik. Penelitian bertujuan memperoleh katalis nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ dan menentukan sifat fisis dan katalitik katalis yang diperoleh. Dengan udara pembawa larutan precursor Zn(NO₃)₂ dan Fe(NO₃)₃ dinebulasikan pada nebulizer dan dialirkan ke pipa dalam dari burner. Gas LPG dan udara pembakar dialirkan pada anulus dalam dan luar. Gas hasil pembakaran dan padatan yang terbentuk dihisap dengan exhaust fan melewati penyaring partikel. Padatan yang tersaring diuji sifat magnetnya serta diuji dengan XRD, FE-SEM, TEM, BET dan unjuk kerja katalitik. Pada tahap awal pengujian dilakukan terhadap sifat magnet, XRD dan FE-SEM. Semua padatan yang dihasilkan memiliki sifat magnet. Pengujian XRD menunjukkan komposisi ZnO-Fe₂O₃ padatan proporsional terhadap komposisi Zn(NO₃)₂-Fe(NO₃)₃ larutan precursor. Pengujian awal FE-SEM diperoleh bahwa padatan berukuran 30 nm-90 nm.

Kata kunci : *Tran-esterifikasi, katalis heterogen nano komposit, sifat magnet, ukuran partikel,*

Abstract

Esterification of vegetable oil and alcohol producing biodiesel was much carried out using homogeneous catalyst (acid/base). These proces had many disadvantages : high energy consumption, side product formed and complicated separation among product, side product and catalyst. ZnO as transesterification catalyst has given high yield. To improve the catalytic performance, the surface area per mas of catalyst must be increased by decreasing the size of particle. To ease the separation between product and catalyst, the magnetic behaviour should be added to the catalyst. The aim of the research were to obtain nanocomposite ZnO/Fe₂O₃ and determine physical characteristic as well as catalytic and separation performance of nanocomposite ZnO/Fe₂O₃. Assisted by carrier air precursor solution of Zn(NO₃)₂ and Fe(NO₃)₃ was nebulized and flowed to the inner tube of the burner. LPG gas dan oxidant air were flowed to the inner annulus and outer annulus, respectively. The solid produced was separated from gas by particle filter. Solid particle obtained was then examined by X Ray Defraction (XRD) , FE-SEM, TEM and BET as wel as catalytic performance. The result showed that all product obtained had magnetic behaviour. XRD testing showed that the composition ZnO and Fe₂O₃ of particle had a proportional to the composition Zn(NO₃)₂ and Fe(NO₃)₃ in the precursor. FE-SEM showed that the size of particle were between 30nm-90nm.

Keywords : *Tran-esterification, nanocomposite heterogeneous catalyst, magnetic behaviour, particle size*

1. Pendahuluan

Biodiesel sangat potensial dikembangkan dalam rangka pengembangan bahan bakar alternatif. Biodiesel sebagai salah satu energi alternatif memiliki tingkat urgensi kemanfaatan yang tinggi karena bisa digunakan secara langsung untuk mengganti minyak petrosolar pada mesin diesel. Saat ini pembuatan biodiesel dilakukan menggunakan katalis homogen (asam/basa). Proses ini mempunyai banyak kekurangan diantaranya penggunaan energi yang cukup tinggi, terbentuknya produk samping berupa sabun, rumitnya pemisahan produk samping dan katalis dengan biodiesel yang dihasilkan serta adanya limbah alkalin yang memerlukan pemrosesan lanjutan.

Untuk mengatasi masalah diatas, akhir-akhir ini telah dikembangkan banyak katalis yang bisa digunakan untuk menggantikan katalis basa tersebut. Penelitian untuk memperoleh katalis yang lebih baik (katalis heterogen atau katalis padat) untuk reaksi trans-esterifikasi telah banyak dilakukan diantaranya menggunakan katalis ZnO yang memberikan produk biodiesel dengan *yield* dan kemurnian yang tinggi.

Efektifitas katalis semakin baik bila luas permukaan per satuan masa katalis besar. Memperbesar luas permukaan persatuan masa katalis dapat dilakukan dengan memperkecil ukuran padatan katalis misalnya dengan membuat padatan katalis berukuran nano partikel. Untuk mempermudah pemisahan katalis dengan produk biodiesel pada katalis perlu ditambahkan senyawa yang bersifat magnet sehingga dapat dipisahkan dengan magnet.

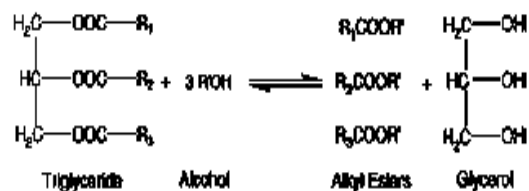
Pada penelitian sebelumnya telah berhasil membuat perak nano partikel dari limbah fotografi. Dengan pengalaman tersebut, pada penelitian ini dibuat katalis nanokomposit dengan teknik yang sama dengan penelitian sebelumnya. Katalis nanokomposit tersebut diharapkan dapat menggantikan peran katalis homogen dan dapat menghasilkan bioiesel dengan kualitas yang lebih baik. Katalis heterogen nano komposit tersebut adalah ZnO/Fe₂O₃ nano komposit.

Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh katalis heterogen nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ untuk reaksi trans-esterifikasi untuk menghasilkan biodiesel yang berkualitas tinggi. Selain itu penelitian ini juga untuk mengetahui pengaruh variabel proses pembuatan katalis terhadap sifat fisik dan sifat katalitik nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ yang diperoleh.

2. Tinjauan pustaka

Biodiesel sebagai salah satu energi alternatif memiliki tingkat urgensi kemanfaatan yang tinggi karena bisa digunakan secara

langsung untuk mengganti minyak petrosolar pada mesin diesel. Biodiesel diproduksi dengan reaksi trans-esterifikasi antara minyak tumbuhan atau lemak binatang dan alkohol dengan bantuan katalis. Katalis yang sering digunakan adalah katalis asam atau basa. Untuk katalis homogen basa yang umum digunakan adalah NaOH atau KOH karena relatif murah dan juga sangat aktif. Adapun reaksi pembuatannya adalah sbb : (J. Jitputti et. al., 2006)



Gambar 1. Reaksi transesterifikasi triglycerida dengan alkohol

Penggunaan katalis basa dapat menyebabkan terbentuknya air yang menyebabkan terjadinya reaksi hidrolisis ester menjadi sabun. Reaksi penyabunan tersebut adalah sbb : (J. Jitputti et. al., 2006)



Gambar 2. Reaksi penyabunan antara asam lemak alkil ester dengan air dan NaOH

Selain itu, penggunaan katalis basa/asam membutuhkan energi yang tinggi, pemisahan glycerin yang sulit, pemisahan katalis dari produk yang rumit serta adanya limbah cair alkalin (Pinto et. al., 2005).

Untuk mengatasi masalah diatas, akhir-akhir ini telah dikembangkan banyak katalis heterogen yang bisa menggantikan katalis basa tersebut. Pada pada penelitian ini dibuat salah satu katalis heterogen (padat) berbasis ZnO/Fe₂O₃ nanokomposit sebagai pengganti katalis basa. Katalis heterogen, adalah katalis yang mempunyai fase yang berbeda dengan fase reaktannya. Katalis padat yang telah diteliti dan dilaporkan digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah antara lain polimer yang mengandung guanidine, enzim, oxide, alumina, garam asam amino, CaCO₃, clays (lempung) dan Zeolite (Pinto et. al., 2005). Aktivitas polimer yang mengandung guanidine digunakan untuk mereaksikan methanol dengan minyak pada perbandingan 3:1. Hasil yang dilaporkan adalah bahwa penggunaan 5 mol % katalis heterogen hampir seaktif 3 mol% dari katalis homogenya. Selain itu penggunaan guanidine yang terikat pada polystyrene memberikan yield diatas 90 % kurang dari 15 menit. Garam tak larut asam amino juga bisa dipakai sebagai katalis heterogen.

misalnya asam amino yang mengandung tembaga, seng, cadmium, nikel, lanthanum, cobalt, calcium, magnesium dan besi. Kalsium karbonat juga bisa digunakan sebagai katalis. Konversi diatas 95% tercapai pada temperatur 260°C dengan reaktor alir dengan waktu tinggal 18 menit. Aktivitas katalis ini tidak menurun untuk pemakaian selama satuminggu. (Pinto et al., 2005)

Katalis padat berbasis material oksida untuk reaksi tranesterifikasi juga sudah banyak diteliti dan dipublikasikan. Material oksida antara lain ZrO_2-SiO_2 , KOH/ZrO_2-SiO_2 , $Co_2O_3-SiO_2$, MoO_5-SiO_2 , Na_2O-SiO_2 , La_2O_3 (10%)-MCM-41, $MgO(10\%)-MCM-41$, BaO (10%)-MCM-41, CaO dan MgO . Dari katalis tersebut, yang mempunyai aktivitas baik adalah $La_2O_3(10\%)-MCM-41$, Na_2O-SiO_2 dan CaO dengan kovarsi berturut-turut sebesar 81%, 76% dan 67%. (Pinto et al., 2005)

Material katalis padat yang lain adalah tungstated zirconia-alumina (WZA) dan sulphated zirconia-alumina (SZA) sebagai katalis asam. Setelah 20 jam reaksi, tingkat konversi dengan menggunakan WZA mencapai 90% untuk temperatur reaksi diatas 250°C (Pinto et al., 2005, D.E. Lopez et al., 2007). Sedangkan ZnO sebagai material oksida tunggal, menunjukkan potensi yang besar untuk digunakan sebagai katalis padat seperti dilaporkan J. Jitputti et al. (2006). Walaupun mempunyai yield yang lebih rendah bila dibandingkan dengan SO_4^{2-}/ZrO_2 dan SO_4^{2-}/SnO_2 dengan yield sebesar 86.1%, tetapi biodiesel yang diproduksi dengan katalis ZnO mempunyai kandungan methyl ester yang tinggi sebesar 98.9%. Ini menunjukkan bahwa katalis ZnO menghasilkan produk biodiesel dengan tingkat kemurnian yang sangat tinggi. Hal inilah yang mendasari dipilihnya katalis berbasis ZnO dalam penelitian ini.

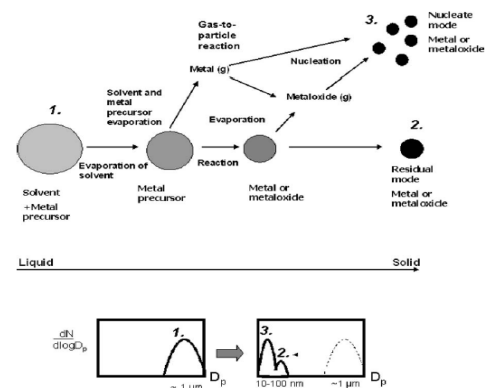
Sintesa ZnO nanopartikel

Untuk meningkatkan aktivitas katalitik material ZnO yang dilaporkan sebesar 86.1% pada temperatur reaksi 200°C selama 4 jam, maka ZnO perlu di optimasi untuk meningkatkan yield-nya. Secara teoritis, kemampuan katalitik suatu katalis akan bertambah seiring dengan bertambahnya luas permukaan material katalitik tersebut. Salah satu cara rekayasa untuk meningkatkan luas permukaan partikel adalah dengan memperkecil ukurannya hingga ke ukuran nano (10^{-9} m). Sebagai gambaran bila ZnO partikel berukuran 1 mikron (10^{-6} m), maka partikel ini akan mempunyai luas permukaan sebesar 1.0695 m^2/g . Tetapi bila ukurannya diperkecil sampai 10 nm (10^{-8} m), maka luas permukaannya akan menjadi 100 kalinya yaitu

sebesar 106.95 m^2/g . Dengan penambahan luas permukaan secara teoritis akan meningkatkan yield reaksi transesterifikasi biodiesel.

Pembuatan nano partikel dapat dilakukan dengan metode falme spray pyrolysis dengan reaktor flame. Pembuatan nanopartikel dengan reaktor flame telah diteliti untuk memproduksi berbagai jenis nanopartikel baik material tunggal maupun komposit. Material tunggal yang telah diproduksi dengan reaktor ini adalah SiO_2 (Jang et al., 2001), TiO_2 (Bickmore et al., 1998), SnO_2 , Al_2O_3 (Kammler et al., 2001), $\alpha-Al_2O_3$ (Varatharajan et al., 2003), $\gamma-Fe_2O_3$ (Grimm et al., 1997), Tin Dioxide (Sahm et al., 2004), ZnO (Tani et al., 2002), ZrO_2 , Bi_2O_3 (Madler et al., 2002) and α -Willemite (Tani et al., 2002). Sedang material komposit yang telah diteliti dan diproduksi dengan reaktor flame adalah *Silica-embedded iron oxide* (Janzen et al., 2003), *Fe-catalyzed single walls carbon nanotube* (Vander Wal, 2002), *Ni-Catalyzed nanofibers* (Vander Wal, 2002), Pd/Al_2O_3 (Strobel et al., 2004), dll. Material non-oksida dapat pula di sintesis dengan reaktor *flame* antara lain aluminium nitride (Takao et al., 2001), elemental titanium dan titanium diboride (Dufaux et al., 1995). Material fospor juga telah dirintis di produksi dengan menggunakan reaktor ini. Kang et al. (2002) memproduksi partikel strontium titanate dan $Y_2O_3:Eu$.

Mekanisme pembuatan nanopartikel dari *liquid droplet* menjadi partikel padat dapat dijelaskan seperti pada gambar 4 dibawah ini. Mula-mula *solvent* dalam *droplet* akan terevaporasi total atau sebagian dalam *flame*. Reaksi *precursor* dalam *droplet* akan menghasilkan metal atau metal oksida. Reaksi dan nukleasi lanjutan pada komponen terevaporasi menghasilkan produk partikel dengan skala nano (10^{-9} m). Dari skema tersebut, *flame spray pyrolysis* dapat digunakan untuk menghasilkan nanopartikel, atau partikel berukuran submicron.



Gambar 3. Bagan pembentukan partikel dari *liquid droplet* pada metode *flame spray pyrolysis*. (J.M. Makela et al., 2004)

Penelusuran Paten

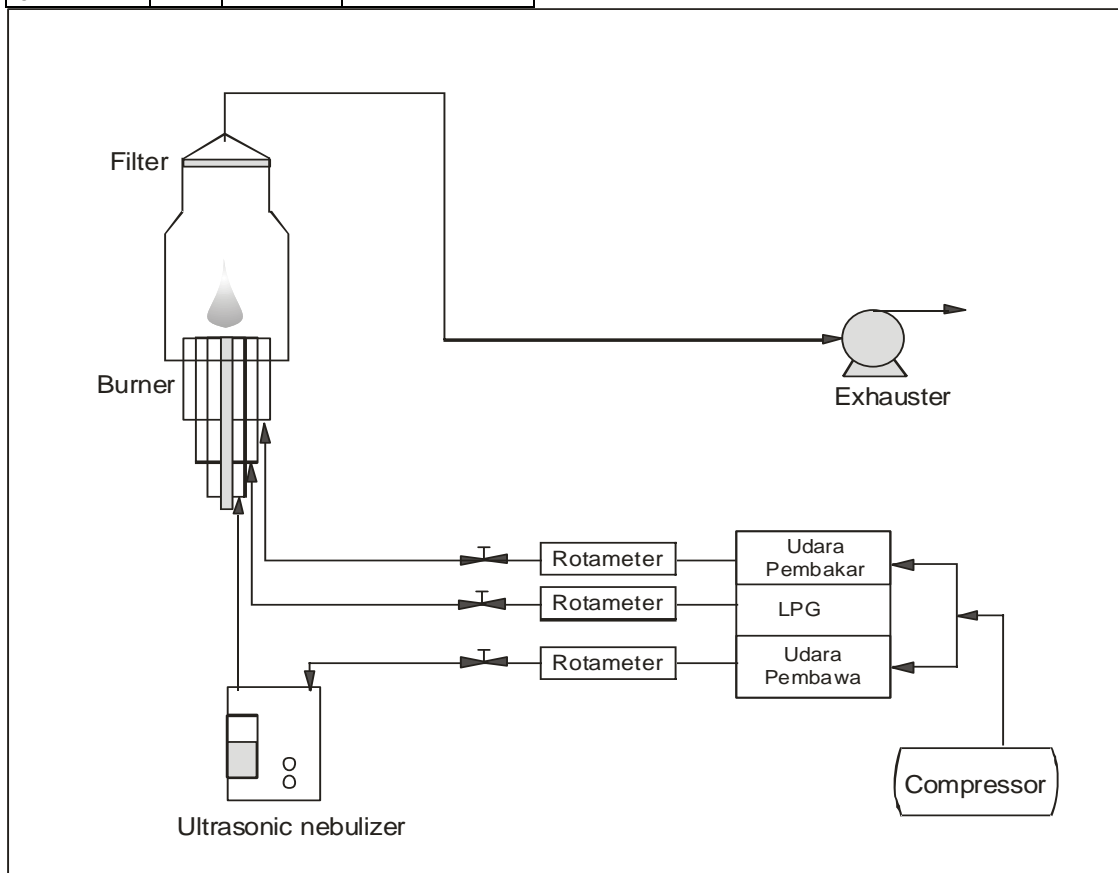
Berikut dalam tabel 1 adalah tinjauan paten yang berkaitan dengan pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis padat serta jenis katalisnya. Dari penelusuran literatur dan paten di atas dapat diketahui bahwa pembuatan nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ sebagai katalis pembuatan biodiesel adalah ide baru yang mempunyai potensi paten yang tinggi.

Tabel 1. Daftar katalis padat yang telah dipatenkan pada pemrosesan biodiesel

Patent	Tahun	Penemu	Katalis padat
US Patent No. 5908946	1999	Stern et. al.	ZnAl ₂ O ₄ x ZnO y Al ₂ O ₃ (x,y= 0-2)
US Patent No. 6818026	2004	Tateno et. al.	Ni-Metal Oksida Pada kondisi superkritis
WO 2005/06395 4 A1	2005	Gupta et. al.	Tin Oxide
US Patent No. 6878837	2005	Bournay et. al.	Zinc Aluminate
WO 2006/05092 51 A1	2006	Siano et. al.	MgO Komposit MgO/Al

3. Metodologi

Pembuatan nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ dilakukan dengan metode *flame spray pyrolysis*. Bagan peralatan ditunjukkan seperti gambar 4. Larutan Zn(NO₃)₂ dan Fe(NO₃)₃ sebagai *precursor* dimasukkan dalam wadah pada *ultrasonic* (Omron NE-U17). LPG (gas 2 l/menit) dan udara pembakar dialirkan kedalam anulus dalam dan anulus luar dari *burner* dan kemudian *flame* reaktor dihidupkan. Setelah api stabil pada kondisi operasi yang diinginkan, *carrier gas* dialirkan ke *nebulizer* yang sudah dihidupkan terlebih dahulu. Larutan *precursor* yang ternebulasi menjadi *droplet* dialirkan ke *flame* melalui *tube* pada *burner*. Kecepatan nebulasi konstan 5 l/menit. Gas hasil pembakaran dan partikel yang terbentuk pada *flame* dialirkan melalui penyaring partikel (Glass filter Whatmann G/F) dengan cara menghisapnya menggunakan *exhaust fan* (7.7 m³/min, pressure 33 mmHg). Partikel yang tersaring oleh filter untuk kemudian di ambil dan di karakterisasi. Karakterisasi partikel meliputi uji sifat maget, XRD, FE-SEM, TEM, BET dan uji katalitik.



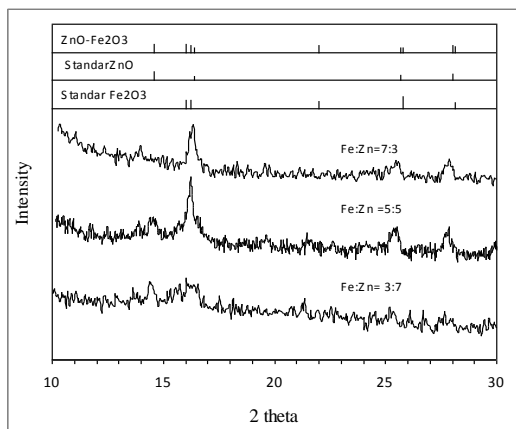
Gambar 4. Diagram skematik peralatan flame spray reactor.

4. Hasil dan Pembahasan

Pembuatan *nanokomposit* ZnO/Fe₂O₃ dengan metode *flame spray pyrolysis*. Peralatan utamanya adalah *nebulizer* dan *flame burner*. Peralatan tersebut juga telah berhasil digunakan untuk nano partikel perak dari limbah fotografi pada penelitian sebelumnya. Dengan keberhasilan penelitian sebelumnya, penelitian dapat dilakukan lebih baik hanya dengan penggantian beberapa komponen peralatan dan kalibrasi ulang alat-alat ukurnya. Pada tahun pertama penelitian pembuatan katalis heterogen nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ variabel proses yang ditinjau adalah pengaruh komposisi larutan Zn(NO₃)₂-Fe₂(NO₃)₃ sebagai precursor terhadap karakteristik nanokomposit ZnO/Fe₂O₃. Karakterisasi yang sudah dapat dilakukan adalah sifat magnet partikel, XRD untuk uji kristalinitas dan komposisi partikel serta FE-SEM untuk uji morfologi partikel. Uji TEM, BET dan uji katalitik belum dapat dilakukan dan akan dilakukan pada penelitian berikutnya.

Pada penelitian ini diperoleh partikel padatan berwarna perak agak kemerah-merahan. Warna tersebut merupakan warna gabungan dari warna ZnO dan warna Fe₂O₃. Dari pengujian sifat magnet diperoleh bahwa semua partikel padat yang diperoleh terikat oleh magnet. Hal ini semakin memperkuat dugaan awal bahwa padatan mengandung Fe₂O₃ dan bersifat magnet. Sifat magnet inilah yang memang ingin ditambahkan ke dalam katalis padat tersebut. Sedangkan padatan yang bersifat katalitik adalah senyawa ZnO. Sifat magnet ini dimaksudkan untuk mempermudah pemisahan antara katalis dengan produk biodiesel yang akan dibuat dengan katalis nanokomposit tersebut.

Pada pengujian komposisi dan kristalinitas padatan yang dilakukan menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) diperoleh hasil yang disajikan pada gambar 5.

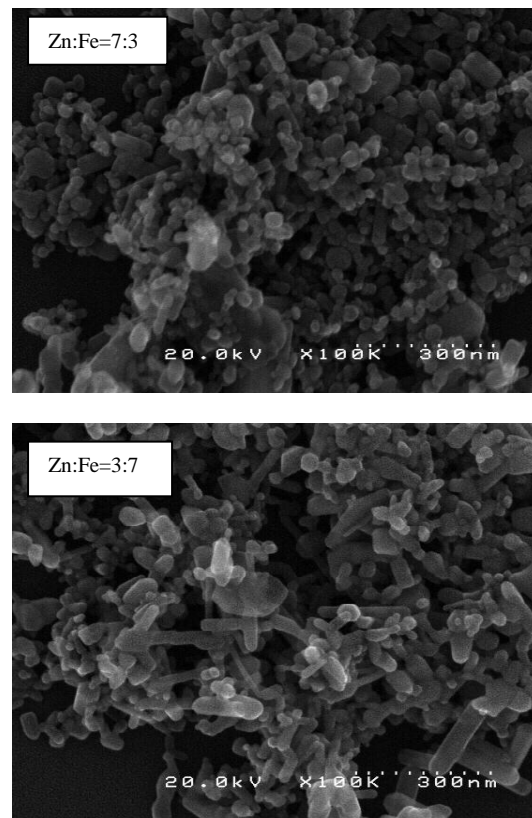


Gambar 5. Kurva XRD pada partikel padatan pada variasi komposisi larutan precursor

Dari analisis kurva pengujian XRD diperoleh bahwa semua partikel mengandung

ZnO dan Fe₂O₃. Semakin besar komposisi Zn(NO₃)₂ dalam larutan precursor semakin dominan kandungan ZnO dalam partikel padatan. Hal ini ditunjukkan puncak-puncak kurva XRD pada komposisi Zn(NO₃)₂: Fe₂(NO₃)₃ larutan precursor 7:3 yang sesuai kurva standar ZnO lebih jelas dibandingkan pada komposisi yang lain. Sebaliknya pada komposisi Zn(NO₃)₂: Fe₂(NO₃)₃ larutan precursor 3:7 kurva yang sesuai dengan standar Fe₂O₃ tampak lebih dominan. Untuk komposisi Zn(NO₃)₂: Fe₂(NO₃)₃ larutan precursor 5:5 puncak-puncak kurva terlihat lebih tinggi. Hal ini karena puncak-puncak kurva standar ZnO dan Fe₂O₃ berada pada sudut 2 theta yang sangat berdekatan. Hal ini pula yang agak menyulitkan dalam analisis XRD. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa komposisi partikel padatan yang diperoleh proporsional terhadap komposisi larutan precursor.

Pengujian awal morfologi partikel padatan katalis nano komposit ZnO/Fe₂O₃ dilakukan menggunakan FE-SEM. Hasil pengujian FE-SEM ditampilkan pada gambar 6.



Gambar 6. Morfoligi partikel padatan menggunakan FE-SEM pada variasi komposisi larutan precursor.

Dari pengujian FE-SEM tampak bahwa partikel padatan secara dominan berukuran

antara 30-90 nm. Hanya sedikit sekali yang berukuran di atas 100 nm. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa partikel padatan yang diperoleh dari penelitian berukuran nano partikel. Dari gambar 7 juga dapat dilihat bahwa tidak ada perbedaan yang nyata pada ukuran partikel yang diperoleh dari komposisi larutan precursor yang berbeda. Pada komposisi $Zn(NO_3)_2 : Fe_2(NO_3)_3$ larutan precursor 7:3 padatan ZnO/Fe_2O_3 yang diperoleh berukuran antara 30-90 nm, demikian pula untuk komposisi $Zn(NO_3)_2 : Fe_2(NO_3)_3$ larutan precursor 3:7. Kesimpulan yang bisa diperoleh adalah bahwa variasi komposisi larutan precursor tidak berpengaruh terhadap ukuran partikel.

5. Kesimpulan.

Dari hasil penelitian yang dilakukan pada tahap awal ini diperoleh kesimpulan bahwa senyawa $Fe_2(NO_3)_3$ memberikan sifat magnet pada partikel dalam bentuk senyawa Fe_2O_3 . Komposisi ZnO/Fe_2O_3 pada partikel padatan dipengaruhi oleh komposisi $Zn(NO_3)_2 / Fe_2(NO_3)_3$ pada larutan precursor. Semakin besar ratio $Zn(NO_3)_2 / Fe_2(NO_3)_3$ pada larutan precursor semakin besar ratio ZnO/Fe_2O_3 pada partikel padatan. Komposisi larutan precursor tidak berpengaruh terhadap ukuran partikel padatan dimana semua partikel padatan yang diperoleh secara dominan berukuran antara 30-90 nm.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini dibiayai oleh Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional melalui dana Penelitian Hibah Bersaing tahun 2009, untuk itu pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih. Terima kasih juga disampaikan kepada Tatag sebagai asisten dan mahasiswa: Titus, Nuraini serta laboran yang membantu pelaksanaan penelitian ini.

Datar Pustaka

- [1] Angelo C. Pinto, Lilian L.N. Guarieiro, Michele J.C. Rezende, Nubia M. Ribeiro, Ednildo A. Torres, Wilson A. Lopes, Pedro A. de P. Pereira and Jailson B. de Andrade, 2005, "Biodiesel: An Overview", *Journal of Brazilian Chemical Society* 16, 6B, pp. 1313-1330
- [2] Christian Janzen, Jorg Knipping, Bernd Rellinghaus and Paul Roth, 2003, "Formation of silica-embedded iron-oxide nanoparticles in low-pressure flames", *Journal of Nanoparticle Research* 5, pp. 589-596
- [3] Clint R. Bickmore, Kurt F. Waldner, Rita Baranwal, Tom Hinklin, David R.

- Treadwell, Richard M. Laine, 1998, "Ultrafine Titania by Flame Spray Pyrolysis of a Titanate Complex", *Journal of European Ceramic Society* 18, pp 287-297
- [4] D. P. Dufaux and R. L. Axelbaum, 1995, "Nanoscale Unagglomerated Nonoxide Particles from a Sodium Coflow Flame", *Combustion and Flame* 100, pp. 350-358
- [5] Dora E. Lopez, Kaewta Suwannakarn, David A. Bruce, James G. Goodwin Jr. 2007, "Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature", *Journal of Catalysis* 247, pp. 43-50
- [6] Hee Dong Jang, 2001, "Experimental study of synthesis of silica nanoparticles by a bench-scale diffusion flame reactor", *Powder Technology* 119, pp. 102-108
- [7] Hendrik K Kammler, Lutz Madler and Sotiris E. Pratsinis, 2001, "Flame Synthesis of Nanoparticles", *Chemical Engineering Technology* vol. 24 no 6, pp 583-596
- [8] J.M. Makela, H. Keskinen, T. Forsblom, J. Keskinen, 2004, "Generation of metal and metal oxide nanoparticles by liquid flame spray pyrolysis", *Journal of Material Science* 29, pp 2783-2788
- [9] Jaturong Jitputti, Boonyarach Kitiyanan, Pramoch Rangsunvigit, Kunchana Bunyakit, Lalita Attanatho, Peesamai Jenvanitpanjakul, 2006, "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts", *Chemical Engineering Journal* 116, pp. 61-66
- [10] Jon Van Gerpen, 2005, "Biodiesel processing and production", *Fuel Processing Technology* 86, pp. 1097-1107
- [11] L. Madler, K.H. Kamler, R Mueller and S.E Pratsinis, 2002, "Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis", *Aerosol Science* 33, pp 369-389
- [12] Reto Strobel, Frank Krumeich, Wendelin J. Stark, Sotiris E. Pratsinis and Alfons Baiker, 2004, "Flame spray synthesis of Pd/Al₂O₃ catalysts and their behavior in enantioselective hydrogenation", *Journal of Catalysis* 222, pp. 307-314
- [13] S. Grimm, M. Schultz, S. Barth, 1997, "Flame pyrolysis-a preparation route for Ultrafine pure γ -Fe₂O₃ powders and the Control of Their Particle Size and Properties", *Journal of Material Science* 32, pp 1083-1092
- [14] T. Sahn, L. Madler, A. Gurlo, N. Barsan, S. E. Pratsinis, U. Weimar, 2004, "Flame Spray Synthesis of Tin Dioxide Nanoparticles for Gas Sensing", *Sensor and Actuators B* 98, pp 148-153

- [15] Takao Tani, Lutz Madler and Sotiris E. Pratsinis, 2002, "Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis", *Journal of Nanoparticle Research* 4, pp. 337-343
- [16] Takao Tani, Lutz Madler, Sotiris E. Pratsinis, 2002, "Synthesis of α -Willemite Nanoparticles by Post-calcination of Flame-made Zinc Oxide/Silica Composites", *Part. Part. Syst. Charact.* 19, pp. 354-358
- [17] Wenlei Xei, Hong Peng, Ligong Chen, "Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst", *Applied Catalysis A: General* 300, pp. 67-74
- [18] Y.C. Kang, D.J. Seo, S.B. Park and H.B. Park, 2002, "Direct synthesis of Strontium Titanate Phosphor particles with high luminescence by flame spray pyrolysis", *Material Research Bulletin* 37, pp 263-269
- [19] Yasumasa Takao and Mitsuo Sando, 2001, "Flame synthesis of Aluminum Nitride Filler-Powder", *Journal of Chemical Engineering of Japan* 34, 6, pp 828-833.

STUDI KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA MENJADI HIDROGEN DAN KARBON NANOTUBE MENGGUNAKAN REAKTOR KATALIS TERSTRUKTUR TIPE GAUZE

Praswasti PDK Wulan

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok 16424
E-mail: wulan@che.ui.ac.id

Yuswan Muharam¹, Widodo W. Purwanto¹, Eniya Listiani², Rizka Yulina¹

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
²Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi

Abstrak

Produksi hidrogen sebagai bahan bakar ramah lingkungan sekaligus karbon nanotube yang memiliki nilai komersil dapat dilakukan melalui reaksi dekomposisi katalitik metana. Untuk memproduksinya pada skala komersil dibutuhkan studi kinetika sehingga diperoleh parameter kinetika reaksi yang berguna untuk keperluan perancangan reaktor. Pada penelitian ini, dilakukan preparasi larutan katalis Ni/Cu/Al dengan metode sol gel. Larutan katalis Ni/Cu/Al kemudian dilapiskan dengan metode dip coating pada substrat katalis gauze yang terbuat dari kawat stainless steel. Percobaan pendahuluan dilakukan untuk memperoleh daerah kinetika yang tidak dipengaruhi oleh fenomena perpindahan massa dan panas, dengan memvariasikan laju alir pada rentang 15-23 ml/menit pada suhu konstan 650°C. Kemudian dilakukan uji kinetika reaksi pada tekanan 1 atm dan variasi suhu sebesar 650-750°C untuk memperoleh data kinetika. Data kinetika lalu diuji dengan model kinetika mikro yang diturunkan dari mekanisme reaksi permukaan katalis. Model kinetika yang paling sesuai menunjukkan tahap penentu laju reaksi dekomposisi metana. Hasil penelitian menunjukkan bahwa tahap penentu laju reaksi dekomposisi metana adalah tahap reaksi permukaan dimana terjadi pelepasan 1 molekul hidrogen dari molekul metana yang teradsorpsi pada inti aktif katalis. Nilai energi aktivasi dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan Arrhenius modified berdasarkan data hasil uji kinetika reaksi. Terjadinya deaktivasi katalis pada studi kinetika reaksi dapat dikoreksi dengan menggunakan persamaan deaktivasi katalis orde nol.

Kata Kunci : studi kinetika, dekomposisi metana, hidrogen, karbon nanotube, gauze

Abstract

Production of hydrogen as green energy together with carbon nanotubes which has high commercial values can be done by catalytic decomposition of methane. Producing hydrogen and carbon nanotubes into commercial scale needs a kinetic study in order to get the kinetic reaction parameters which is useful for reactor's design. In this research, sol gel method was used for the preparation of Ni/Cu/Al catalysts solution. Then, the solution was coated by dip coating method to the gauze catalysts substrate which is made from stainless steel. Initial experiment was done to obtain the kinetics area which is not controlled by mass and heat transfer, by making variation of the flowrate in the range of 15-23 ml/minutes at the constant temperatur of 650°C. Next, the kinetics evaluation was done at the pressure of 1 atm and the temperatur range of 650-750°C to obtain kinetics data. The data will be evaluated by the model of micro kinetics formulated by reaction mechanism of the catalysts's surface. The best kinetic model which fits with the data means that the reaction is the rate limiting step of methane decomposition. The result showed that the rate limiting step is the surface reaction when a molecule of hydrogen released from the methane which is adsorbed in active site of catalysts. The value of activation energy can be

calculated using the modified Arrhenius equation based from the kinetics data. Catalysts deactivation which is occurred in this reaction, can be corrected using the zero order catalysts deactivation equation.

Keywords: kinetic study, methane decomposition, hydrogen, carbon nanotubes, gauze

1. Pendahuluan

Selama beberapa tahun terakhir, semakin marak penelitian mengenai nanoteknologi yang bertujuan untuk memproduksi suatu material ataupun alat yang berukuran nano. Salah satu material yang sangat penting untuk mewujudkan nanoteknologi adalah nanokarbon. Nanokarbon banyak diaplikasikan dalam dunia elektrokimia, material penyimpanan gas, obat anti kanker, kosmetik, baterai, dan katalis. Karbon *nanotube* memiliki kombinasi sifat struktur yang sempurna, yakni ukuran yang kecil, densitas yang rendah, kekuatan yang tinggi (kekuatan tensil dari MWCNT sekitar 100 kali lebih kuat daripada aluminium (Qian et.al., 2002), dan sifat elektronik yang bagus.

Salah satu cara yang paling efektif untuk memproduksi karbon nanotube secara simultan yakni dengan cara dekomposisi katalitik metana.



Beberapa keunggulan reaksi dekomposisi katalitik metana adalah menghasilkan produk lain yakni hidrogen dengan kemurnian tinggi yang memiliki nilai ekonomis dan merupakan salah satu energi alternatif yang efisien dan ramah lingkungan karena pembakarannya tidak menghasilkan polutan. Hidrogen yang dihasilkan dari reaksi ini tidak memerlukan pemurnian CO dan juga tidak menghasilkan produk samping CO₂ sebagaimana yang terjadi pada produksi hidrogen dengan proses *steam reforming of methane* (SRM). Selain itu, reaksi ini berlangsung pada temperatur yang lebih rendah (lebih tidak endotermis) sehingga energi yang dibutuhkan untuk reaksi lebih kecil dibandingkan dengan proses *steam reforming of methane* (Ermakova, 2002).

Beberapa penelitian telah dilakukan dalam rangka menemukan rancangan reaktor yang sesuai untuk memproduksi karbon nanotube dan hidrogen skala besar dengan reaksi dekomposisi katalitik metana. Diantaranya dengan menggunakan jenis reaktor *fixed bed*, *spouted bed* atau *fluidized bed*. Penggunaan reaktor tersebut masing-masing memiliki kelemahan yakni pada *fixed bed* terjadi penyumbatan karena deposisi karbon pada katalis yang menyebabkan kenaikan *pressure drop* (Purwanto dkk, 2005), reaktor *spouted bed* yang dikembangkan oleh Muradov, 2001 juga memiliki kekurangan yakni pencampuran katalis yang tidak homogen sehingga menghasilkan konversi yang sangat kecil yakni 7%, sedangkan pada reaktor *fluidized*

bed yang dikembangkan oleh Muradov, 2001, Wang, 2002, Weizhong, 2004, dan Morancais, 2007 juga memberikan konversi metana yang rendah, yakni kurang dari 40% karena waktu tinggal reaktan yang singkat sehingga tidak diperoleh hidrogen murni.

Untuk mengatasi hal tersebut, dikembangkan reaktor katalis terstruktur Ni/Cu/Al untuk reaksi dekomposisi katalitik metana oleh Purwanto dan Muharram, 2007. Hasil penelitian terbukti mampu mengatasi permasalahan *pressure drop* akibat penyumbatan katalis pada reaktor *fixed bed* dan permasalahan konversi yang kecil karena waktu tinggal yang singkat pada reaktor *spouted bed* dan *fluidized bed*. Pada reaktor katalis terstruktur Ni/Cu/Al terstruktur, struktur katalis yang berbentuk *wiremesh* (gauze) menyebabkan reaktor memiliki *voidage* (kekosongan) sehingga deposisi karbon pada katalis tidak menyebabkan penyumbatan dan *pressure drop* dapat dihindari.

Selanjutnya, produksi karbon nanotube dan hidrogen pada skala komersial melalui jalur dekomposisi katalitik metana memerlukan kegiatan *scale up*, perancangan, dan optimasi reaktor katalitik terstruktur Ni/Cu/Al. Hal ini membutuhkan suatu studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana lebih lanjut untuk mendapatkan suatu persamaan dan parameter kinetika reaksi yang dapat berlaku pada kondisi operasi yang lebih lebar dan mendekati kondisi operasi di lapangan. Data kinetika dan mekanisme penumbuhan CNT tidak tersedia dengan lengkap sehingga model kinetika proses selalu didasarkan pada data kinetika eksperimen.

Tujuan dari penelitian ini adalah melakukan studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana dalam menghasilkan karbon nanotube dan hidrogen secara simultan pada reaktor katalis terstruktur Ni/Cu/Al berbentuk *wiremesh* (gauze) dengan pendekatan analisis kinetika mikro yakni analisis kinetika yang bertumpu pada mekanisme reaksi dekomposisi katalitik metana.

Batasan pada penelitian ini adalah sebagai berikut; reaktor yang digunakan adalah reaktor mikro (diameter 16 mm) dengan kawat pembentuk struktur katalis berbentuk *wire mesh* (gauze) dan terbuat dari material *stainless steel*. Katalis yang digunakan adalah nikel sebagai inti aktif dengan penambahan tembaga sebagai *structural promotor* dan alumina sebagai *textural*

promotor, perbandingan atomik Ni/Cu/Al adalah 2:1:1. Preparasi katalis Ni/Cu/Al dilakukan dengan metode sol gel dengan metode *dip coating* sebagai teknik pelapisan katalis pada substrat *wire mesh* (gauze). Studi kinetika reaksi dilakukan dengan pendekatan analisis kinetika mikro dengan metode adsorpsi isoterms Langmuir.

yang dipotong berukuran 11 mm x 11 mm sebagai berikut.

2. Teori Dasar

Pada metode analisis kinetika mikro, penyusunan persamaan lajunya bertumpu pada mekanisme reaksi yang terjadi. Pada metode ini dilakukan pengujian reaksi-reaksi katalitik berdasarkan pada reaksi-reaksi kimia elementer yang terjadi pada permukaan katalitik dan hubungannya satu sama lain dengan permukaan katalitik selama siklus katalitik terjadi. Strategi yang dipakai pada metode analisa kinetika mikro adalah dengan cara memadukan antara data eksperimen yang ada dengan konsep-konsep teoritis dari sistem katalitik yang terkait (Slamet, 1998).

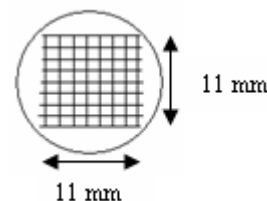
Salah satu contoh analisis kinetika mikro yang sering digunakan adalah metode isoterm adsorpsi. Pada penurunan persamaan laju reaksi berkatalis heterogen berdasarkan isoterm adsorpsi, dibutuhkan hubungan kesetimbangan antara konsentrasi/tekanan parsial reaktan dan produk di fasa fluida dengan banyaknya reaktan dan produk yang teradsorpsi di permukaan katalis. Hubungan kesetimbangan pada temperatur konstan ini disebut isoterm adsorpsi.

Di dalam adsorpsi kimiawi, ada beberapa jenis isoterm adsorpsi, diantaranya adalah isoterm Langmuir, yang sering disebut juga dengan LHHW (*Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson*). Isoterm Langmuir ini diturunkan berdasarkan asumsi bahwa keaktifan inti katalis seragam dan adsorpsi yang terjadi adalah reaksi reversibel elementer antara adsorbat dengan inti aktif katalis. Tahap penentu laju reaksinya adalah reaksi permukaan antara reaktan-reaktan yang teradsorpsi yang berlangsung sangat lambat, sehingga mengendalikan laju reaksi. Mekanisme LHHW ini sering dipakai karena metode tersebut bentuknya sederhana dan hasilnya cukup memadai.

Pada reaksi dekomposisi katalitik metana, sebuah molekul metana direngkahkan (*cracking*) menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Selanjutnya atom hidrogen terputus satu persatu membentuk ion karbonium. Pada akhirnya didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrogen.

3. Metodologi

Sebagai awalan dilakukan perancangan serta fabrikasi reaktor mikro. Diameter bagian atas reaktor 16 mm dan bagian bawah 12 mm agar dapat menahan selapis katalis wire gauze. Kemudian adalah preparasi substrat wire gauze



Gambar 1. Substrat katalis kawat gauze

Selanjutnya preparasi katalis dengan perbandingan atomik Ni:Cu:Al yakni 2:1:1 dan metode preparasi sol-gel, katalis dikarakterisasi dengan XRD. Lalu dilakukan pelapisan katalis pada substrat wire gauze dengan metode *dip coating* dan dilakukan karakterisasi substrat katalis setelah *dip coating* dengan SEM. Kemudian dilakukan set up rangkaian peralatan reaktor mikro. Setelah set up reaktor, dilakukan kalibrasi alat flowmeter dan GC. Kemudian dimulai studi pendahuluan kinetika, yang terdiri dari penentuan daerah kinetika secara eksperimental dan estimasi limitasi perpindahan massa difusi eksternal dan internal, serta limitasi perpindahan panas eksternal dan internal. Tahap selanjutnya adalah uji kinetika reaksi untuk memperoleh data kinetika. Data ini kemudian *difitting* pada model persamaan kinetika yang diturunkan dari mekanisme reaksi yang terjadi. Selanjutnya dilakukan regresi non linear untuk memperoleh parameter kinetika. Kesesuaian model dilihat dari parameter statistik, yakni data yang memberikan harga error kecil dan R^2 yang besar (mendekati 100%). Selanjutnya dilakukan koreksi model kinetika akibat terjadinya deaktivasi katalis dengan memplot kurva antara aktivitas katalis (a) dan rasio $C_{CH_4}/C_{CH_4 \text{ maks}}$ selama waktu reaksi.

4. Hasil dan Pembahasan

Hasil Rancangan Reaktor Mikro

Reaktor mikro terbuat dari bahan kuarsa karena memiliki titik cair yang tinggi yakni 1650°C sehingga sesuai untuk digunakan pada reaksi dekomposisi katalitik metana yang membutuhkan suhu tinggi yakni sekitar 650-750°C. Reaktor yang dirancang memiliki ukuran diameter atas tabung 1,6 cm dan diameter bagian bawah tabung 1,2 cm. Adanya perbedaan diameter ini bertujuan agar selapis katalis gauze berukuran 1,1x1,1 cm² dapat tertahan pada bagian bawah reaktor. Sedangkan ukuran tabung

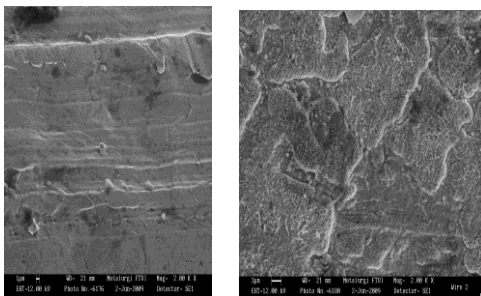
atas 1,6 cm adalah ukuran yang optimum agar reaktor mikro dapat masuk ke dalam *tube furnace*. Total panjang reaktor yaitu 44 cm dengan panjang bagian atas (diameter 1,6 cm) yaitu 35,5 cm dan panjang bagian bawah (diameter 1,2 cm) yaitu 8,5 cm. Ukuran ini menyesuaikan dengan panjang dari *tube furnace* dan juga berdasarkan posisi katalis gauze yang harus berada pada bagian bawah reaktor untuk mengoptimalkan proses pemanasan awal di dalam *tube furnace*.

Hasil Pelapisan Katalis

Hasil pelapisan katalis sebanyak 3 kali pencelupan, tidak menambah massa loading katalis secara signifikan. Hal ini dapat disebabkan karena kualitas larutan yang terlalu viskos sehingga membuat rontok lapisan katalis yang sebelumnya telah terbentuk. Selain itu, juga dapat disebabkan karena luas permukaan substrat katalis wire sangat kecil sehingga sangat rentan lapisan katalis rontok selama proses dip coating dan kalsinasi. Hal ini mengakibatkan pula massa loading katalis yang terbentuk sangat kecil sehingga rontoknya katalis sangat mempengaruhi loading katalis secara keseluruhan.

Hasil Karakterisasi Katalis

Hasil karakterisasi katalis Ni/Cu/Al dengan XRD, senyawa yang ditemukan pada katalis adalah CuO dan NiO. Al₂O₃ seharusnya ditemukan pada rentang 2θ yang lebih besar. Sedangkan hasil karakterisasi katalis dengan SEM terlihat pada Gambar 3 (a) dan (b). Pada Gambar 3 (a), terlihat bahwa permukaan wire yang belum dilapisi katalis lebih halus dibandingkan wire yang sudah terlapis katalis (Gambar 3 (b)).



Gambar 3. (a) Wiremesh sebelum dan (b) wiremesh sesudah dilapisi oleh katalis Ni/Cu/Al

Hasil Studi Pendahuluan Kinetika

Batasan daerah kinetika yang dipengaruhi oleh difusi eksternal dapat diketahui secara eksperimental dengan memvariasikan laju alir umpan metana yang masuk ke dalam reaktor pada W/F konstan yakni sebesar 0,000067 gr.

menit/mol. Pada percobaan, variasi laju alir dilakukan dengan memvariasikan loading katalis (W) karena sulit untuk memperoleh massa loading katalis tertentu apabila diinginkan nilai laju alir metana (F) tertentu. Daerah kinetika yang tidak dipengaruhi oleh difusi eksternal akan diperoleh pada saat konversi metana mencapai nilai yang konstan dengan meningkatnya laju alir metana. Kecenderungan nilai konversi metana yang konstan pada rentang laju alir sebesar 15-23 ml/menit.

Pada eksperimen pendahuluan, diperoleh data temperatur pada bagian permukaan katalis dan temperatur gas bulk untuk perhitungan empiris terhadap kriteria limitasi perpindahan panas internal dan eksternal. Gradien temperatur yang terbesar yakni sekitar 8°C terjadi pada temperatur operasi 650°C. Selain itu, terlihat kecenderungan bahwa gradien temperatur semakin kecil dengan meningkatnya suhu operasi. Hal ini menunjukkan bahwa distribusi temperatur akan semakin merata dengan meningkatnya temperatur operasi.

Selanjutnya, data hasil percobaan pendahuluan dievaluasi secara empiris (teoritis) terhadap kriteria limitasi difusi eksternal dan internal dan juga perpindahan panas. Tabel 1 berikut ini, menunjukkan bahwa seluruh hasil evaluasi terhadap kriteria limitasi difusi eksternal dan internal, serta perpindahan panas eksternal dan internal memenuhi. Hal ini dapat berarti bahwa perpindahan panas dan perpindahan massa tidak mengontrol laju reaksi.

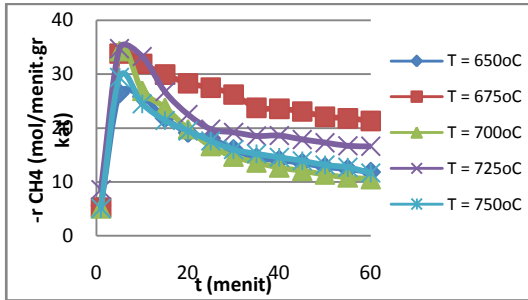
Tabel 1. Hasil Evaluasi Kriteria Studi Pendahuluan (Fogler, 2006)

Kriteria	Hasil Evaluasi Kriteria
Limitasi Difusi Eksternal	$Ca = \frac{r_{v,obs}}{k_f a' c_b} < \frac{0,05}{n}$ $Ca = 8,385 \times 10^{-3} < 0,025$
Limitasi Difusi Internal	$\Phi = \eta_i \phi^2 = \frac{r_{v,obs} L^2}{D_e c_i} \left(\frac{n+1}{2}\right) < 0,15$ $\Phi = 1,952 \times 10^{-4} < 0,15$
Limitasi Perpindahan Panas Eksternal (T = 650°C)	$ \beta_e \gamma_b Ca < 0,05$ $ \beta_e \gamma_b Ca = 5,78 \times 10^{-6} < 0,05$
Limitasi Perpindahan Panas Internal (T = 650°C)	$\frac{ \beta_i \gamma_s \eta_i \phi^2}{2} < 0,05$ $\frac{ \beta_i \gamma_s \eta_i \phi^2}{2} = 3,783 \times 10^{-9} < 0,05$

Hasil Uji Kinetika Reaksi

Pengambilan data kinetika dilakukan pada laju alir yang telah diperoleh pada percobaan pendahuluan, yakni pada W/F yang konstan

0,000067 gr menit/ml, tekanan 1 atm, dan variasi temperatur pada 650, 675, 700, 725, dan 750°C. Massa loading katalis dan laju alir metana yang digunakan pada setiap percobaan tidak sama karena menyesuaikan dengan massa loading katalis yang tersedia. Reaksi berlangsung selama 1 jam pada setiap temperatur. Hasil pengolahan data konversi dan laju reaksi metana maksimum setiap variasi temperatur pada uji kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana dapat dilihat pada Gambar 4 berikut.

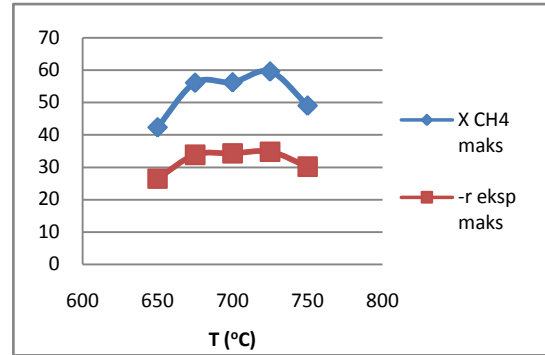


Gambar 4. Profil laju reaksi metana pada tiap temperatur reaksi

Secara umum terlihat bahwa pada menit awal laju reaksi mencapai nilai yang kecil kemudian naik menuju titik maksimum dan langsung turun sehingga tidak pernah dicapai kondisi laju reaksi yang *steady*. Hal ini disebabkan karena kondisi katalis yang cepat terdeaktivasi akibat reaksi berlangsung pada temperatur yang tinggi dan luas permukaan wire katalis yang sangat kecil sehingga permukaan inti aktif katalis lebih mudah terhalangi oleh deposit karbon nanotube yang terbentuk pada substrat katalis.

Laju reaksi eksperimen dihitung dengan pendekatan persamaan desain untuk reaktor *plug flow* kontinyu *steady* dengan asumsi bahwa pada reaksi tidak terdapat akumulasi reaktan karena reaktan yang tidak terkonversi langsung keluar bersamaan dengan produk reaksi yakni hidrogen. Deposit karbon nanotube tidak diperhitungkan sebagai akumulasi karena merupakan produk reaksi dan bukan reaktan yang tidak terkonversi. Berdasarkan hasil tersebut maka perhitungan untuk memperoleh parameter kinetika reaksi menggunakan data laju reaksi maksimum dimana pada kondisi ini kondisi katalis masih baik dan belum mengalami deaktivasi (Zavarukhin, 2004).

Gambar 5 menunjukkan bahwa konversi metana dan laju reaksi semakin meningkat dengan meningkatnya temperatur reaksi. Namun pada suhu 750°C, nilai konversi dan laju reaksi lebih rendah jika dibandingkan dengan temperatur 725°C.



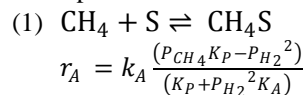
Gambar 5. Pengaruh variasi temperatur terhadap konversi (%) dan laju reaksi dekomposisi metana (mol/gr.kat.menit)

Hal ini dapat disebabkan karena semakin tinggi suhu reaksi maka katalis akan lebih cepat terdeaktivasi sehingga pada waktu pengambilan data kemungkinan katalis sudah terdeaktivasi sehingga konversi dan laju reaksi sudah tidak lagi berada pada kondisi maksimum. Kecenderungan konversi dan laju reaksi yang meningkat seiring dengan peningkatan temperatur ini sesuai dengan sifat reaksi endotermis pada dekomposisi katalitik metana menjadi hidrogen dan karbon nanotube.

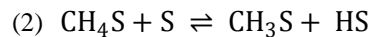
Hasil Analisis Kinetika Mikro

Analisis pemodelan kinetika dilakukan untuk memperoleh parameter kinetika yang dapat berlaku pada rentang kondisi reaksi yang lebar untuk keperluan desain reaktor *scale up*. Pendekatan analisis kinetika mikro diawali dengan merumuskan mekanisme reaksi berdasarkan reaksi-reaksi elementer yang terjadi pada permukaan katalis. Model kinetika mikro yang digunakan dalam penelitian ini adalah model-model yang disusun berdasarkan mekanisme Langmuir sebagaimana yang ditunjukkan pada persamaan (1) sampai (7) berikut.

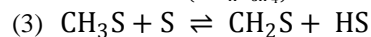
Adsorpsi:



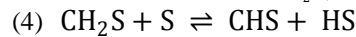
Reaksi Permukaan:



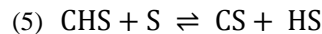
$$r_{S2} = \frac{k_{S2} K_A}{K_P} \left(\frac{K_P P_{\text{CH}_4} - P_{\text{H}_2}^2}{(1 + K_A P_{\text{CH}_4})^2} \right)$$



$$r_{S3} = K_A K_{S2} k_{S3} \left(\frac{K_P P_{\text{CH}_4} - P_{\text{H}_2}^2}{K_{D7}^4 K_P P_{\text{H}_2}^2 (1 + K_A P_{\text{CH}_4})^2} \right)$$

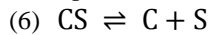


$$r_{S4} = K_A K_{S2} K_{S3} k_{S4} \left(\frac{K_P P_{\text{CH}_4} - P_{\text{H}_2}^2}{K_{D7}^8 K_P P_{\text{H}_2}^2 (1 + K_A P_{\text{CH}_4})^2} \right)$$

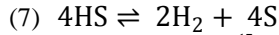


$$r_{S5} = K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^{12} K_P P_{H_2}^3 (1 + K_A P_{CH_4})^2} \right)$$

Desorpsi:



$$r_{D6} = k_{D-6} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{P_{H_2}^2 + K_A P_{CH_4} P_{H_2}^2} \right)$$



$$r_{D7} = k_{D-7} \left(\frac{K_P K_{D7}^{17} P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{(1 + K_A P_{CH_4})^4} \right)$$

Pengujian model dilakukan dengan regresi non linear menggunakan analisis *solver* yang ada pada *Microsoft Excel*. Hasil regresi non linear menunjukkan bahwa dari ketujuh model persamaan kinetika tersebut, yang paling baik dalam merepresentasikan data kinetika eksperimen adalah persamaan (2) dimana nilai error sebesar 1,47% dan R^2 sebesar 96,1%. Dua persamaan lain yakni persamaan (1), memiliki nilai error 6,1% dan R^2 sebesar 50,7%, persamaan (3) memiliki error sebesar 5,74% dan R^2 sebesar 85,4%. Ketiga model persamaan ini memberikan nilai parameter statistik yang terbaik dibandingkan keempat model lainnya.

Nilai energi aktivasi (E_a) dan faktor pre-eksponensial dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan *Arrhenius modified* $k = A T^n e^{-E_a/RT}$, dimana A adalah faktor pre-eksponensial, T adalah temperatur reaksi (K), n adalah faktor tak berdimensi, E_a adalah energi aktivasi (kJ/mol), dan R adalah konstanta gas ideal (kJ/mol.atm). Hasil plot antara $\ln(k/T^n)$ dan $(1/T)$, dihasilkan nilai energi aktivasi yakni sebesar 19,3 kJ/mol dan faktor pre-eksponensial yakni sebesar 16614. Nilai energi aktivasi yang diperoleh ini dapat berlaku untuk rentang suhu percobaan yakni 650-725°C.

Koreksi Model Kinetika terhadap Deaktivasi Katalis

Model yang telah diperoleh dengan analisis kinetika mikro sebelumnya hanya berlaku pada saat kondisi katalis belum terdeaktivasi. Untuk perhitungan laju reaksi ketika katalis sudah terdeaktivasi, maka diperlukan suatu faktor koreksi terhadap model persamaan laju reaksi yang telah diperoleh. Faktor koreksi tersebut merupakan faktor aktivitas katalis terhadap waktu, $a(t)$. Berikut adalah ekspresi laju reaksi dengan melibatkan deaktivasi katalis.

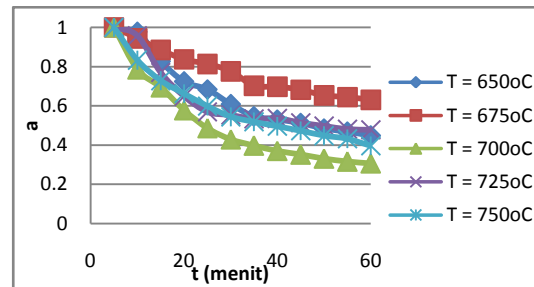
$$-r_{CH_4}(t) = -r_{CH_4, maks} \cdot a(t)$$

Pada percobaan, nilai aktivitas katalis setiap waktu dapat diperoleh dengan membagi

nilai laju reaksi eksperimen pada waktu t , $-r_{CH_4}(t)$ dengan laju reaksi eksperimen pada saat maksimum ($-r_{CH_4, maks}$). Berdasarkan definisi tersebut, maka dapat diperoleh profil aktivitas katalis setiap waktu tertentu sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.

Secara umum, kecenderungan katalis pada suhu operasi yang lebih tinggi, lebih cepat terdeaktivasi dibandingkan katalis pada suhu yang lebih rendah. Untuk memudahkan kriteria perancangan reaktor dimana terjadinya deaktivasi turut dipertimbangkan dalam persamaan laju reaksi, maka dibutuhkan persamaan deaktivasi tertentu yang dapat merepresentasikan penurunan laju reaksi akibat deaktivasi pada waktu tertentu.

Persamaan untuk mendapatkan nilai a pada waktu t tertentu, $a(t)$ diperoleh dengan membuat plot grafik antara nilai aktivitas katalis, yang merupakan perbandingan antara laju reaksi pada waktu t dengan laju reaksi maksimum, dan nilai $C_{CH_4}/C_{CH_4, maks}$, yang merupakan rasio antara konsentrasi metana pada waktu t tertentu dengan konsentrasi metana pada saat laju reaksi maksimum.

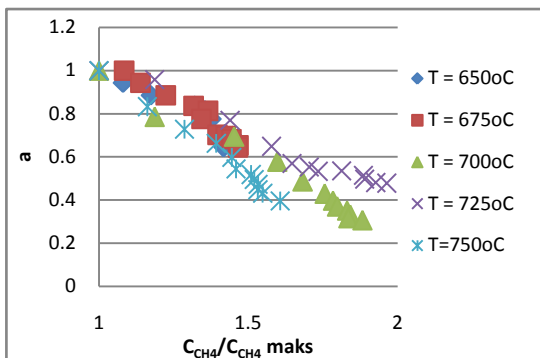


Gambar 6. Profil aktivitas katalis terhadap waktu

Hasil plot antara aktivitas katalis dengan $C_{CH_4}/C_{CH_4, maks}$ pada Gambar 7 menunjukkan kecenderungan grafik yang linear sehingga dapat digunakan persamaan laju deaktivasi katalis untuk orde nol, dan berlaku bentuk persamaan diferensial dan integral dari aktivitas katalis berikut yaitu (Zavarukhin, 2004):

$$a = 1 - \beta_0 t$$

dimana β_0 adalah orde reaksi dan t adalah waktu pada saat terjadi deaktivasi. Dari persamaan tersebut dapat terlihat bahwa semakin lama waktu operasi reaksi, maka aktivitas katalis akan semakin berkurang secara linear sehingga reaksi yang terjadi tidak lagi optimal akibat terjadinya deaktivasi katalis.



Gambar 7. Hubungan η dan $C_{CH_4}/C_{CH_4 \text{ maks}}$

5. Kesimpulan

Dari penelitian ini, dapat disimpulkan beberapa hal berikut.

Kualitas pelapisan katalis Ni/Cu/Al pada substrat wire belum baik karena luas permukaan wire yang sangat kecil dan katalis yang mudah rontok sehingga memberikan loading katalis yang kecil.

Hasil percobaan pada studi pendahuluan menunjukkan bahwa pengaruh difusi eksternal dapat diabaikan pada rentang laju alir 15 ml/menit. Hasil estimasi secara teoritis menunjukkan bahwa kriteria limitasi difusi internal, difusi eksternal, perpindahan panas internal serta perpindahan panas eksternal untuk kondisi percobaan studi kinetika reaksi dekomposisi metana menggunakan katalis Ni/Cu/Al terpenuhi.

Hasil analisis kinetika mikro menunjukkan bahwa model kinetika yang berlaku sebelum terjadi deaktivasi katalis yaitu:

$$r_{S2} = \frac{k_{S2} K_A \left(K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2 \right)}{K_P \left(1 + K_A P_{CH_4} \right)^2}$$

dengan nilai $K_A = 37,476$ dan $K_P = 143,99$ dengan nilai energi aktivasi 19,3 kJ/mol dan faktor pre-eksponensial sebesar 16614.

Kenaikan temperatur reaksi mengakibatkan katalis lebih mudah terdeaktivasi dan model persamaan kinetika yang diperoleh dapat dikoreksi dengan persamaan deaktivasi katalis orde nol.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah mendukung sehingga penelitian ini dapat berjalan, khususnya kepada Kementerian Negara Riset dan Teknologi sebagai penyandang dana melalui Program Insentif Tahun Anggaran 2009, KP-2009-1707.

Daftar Simbol

- Q = Laju alir volumetrik, ml/menit
 r = Laju reaksi, mol/menit.gr atau mol/detik.m³
 R = Kontanta gas ideal, kJ/mol.K
 Φ = Bilangan Weisz-Prater
 Ca = Bilangan Carberry
 β_e = Bilangan Prater
 η = Faktor efektivitas
 D_e = Difusivitas efektif, m²/detik
 c_i = Konsentrasi umpan pada internal katalis, mol/cm³
 L = Panjang karakteristik substrat katalis, cm
 a = Faktor aktivitas katalis
 P = Tekanan total, atm
 T = Suhu operasi, °C

Daftar Pustaka

- [1] Qian, Dong, et al, (2002), *Mechanics of Carbon Nanotubes. Applied Mechanics Rev*, vol. 55 no. 6, 495-533.
- [2] Ermakova, M. A. dan D. Yu. Ermakov, (2002), "Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ Catalysts for Production of Hydrogen and Filamentous Carbon via Methane Decomposition", *Catalysis Today*, 77, 225-235.
- [3] Purwanto W.W., M. Nasikin, E. Saputra, L. Song, (2005), "Decomposition of Methane to Produce NanoCarbon and Hydrogen with Ni-Cu-Al-Si as the Catalyst", *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses*, UNDIP Semarang.
- [4] Slamet, et al. (1998). Analisis Kinetika Makro dan Mikro Reaksi Hidrogenasi Karbon Dioksida Menjadi Metanol Memakai Katalis Logam Kompleks CuO/ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃. Laporan Penelitian, UI.
- [5] Fogler, H. Scot, (2006), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, edisi 4, Upper Saddle River: Prentice-Hall Inc, hal. 655-657.
- [6] Zavarukhin, Sergei G. dan Gennady G. Kuvshinov, (2004), "The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation", Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 630090 Rusia.

Synthesis and Activity Test of Cu/ZnO/Al₂O₃ for the Methanol Steam Reforming

IGBN Makertihartha, Subagjo & Melia Laniwati Gunawan

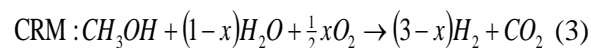
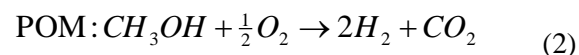
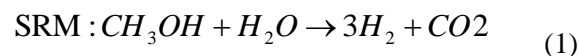
Program Studi Teknik Kimia – FTI – ITB
Jalan Ganesha 10 Bandung 40132, Indonesia
Phone: +62-22-2500989, Email: makertia@che.itb.ac.id

Abstract. The synthesis of hydrogen from hydrocarbons through the steam reforming of methanol on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst has been investigated. This process is assigned to be one of the promising alternatives for fuel cell hydrogen process source. Hydrogen synthesis from methanol can be carried out by means of methanol steam reforming which is a gas phase catalytic reaction between methanol and water. In this research, the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst prepared by the dry impregnation was used. The specific surface area of catalyst was 194.69 m²/gram. The methanol steam reforming (SRM) reaction was carried out by means of the injection of gas mixture containing methanol and water with 1:1.2 mol ratio and 20-90 mL/minute feed flow rate to a fixed bed reactor loaded by 1 g of catalyst. The reaction temperature was 200-300 °C, and the reactor pressure was 1 atm. Preceding the reaction, catalyst was reduced in the H₂/N₂ mixture at 160 °C. This study shows that at 300 °C reaction temperature, methanol conversion reached 100% at 28 mL/minute gas flow rate. This conversion decreased significantly with the increase of gas flow rate. Meanwhile, the catalyst prepared for SRM was stable in 36 hours of operation at 260 °C. The catalyst exhibited a good stability although the reaction condition was shifted to a higher gas flow rate.

Keywords: Cu/ZnO/Al₂O₃; fuel cell; hydrogen production; methanol steam reforming.

1 Introduction

For fuel cell applications there are three processes available for extracting H₂ from methanol, namely: (i) steam reforming of methanol (SRM), (ii) partial oxidation of methanol (POM) and (iii) combined reforming of methanol (CRM). The reactions of these processes are given as follows:



The SRM reaction is a highly developed and thoroughly studied process and it is possible to produce a product gas containing up to 75% hydrogen while maintaining a high selectivity towards carbon dioxide. However, it is a slow and endothermic process. Therefore a significant amount of heat has to be provided to maintain the reforming reaction.

The SRM reaction is the reverse reaction of methanol synthesis from the mixture of hydrogen and CO₂ [1, 3, 4]. Hence, it is assumed that the catalyst for the methanol synthesis is also active for its reverse reaction. Traditionally, Cu/ZnO/Al₂O₃ is used to catalyze a low temperature gas shift reaction. Although the thermal stability of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst is relatively low, its activity and selectivity are considerably high. Moreover, the raw materials to produce catalyst Cu/ZnO/Al₂O₃ could be found easily in Indonesia.

2 Experiment

2.1 Catalyst Preparation

A copper-based catalyst was derived from hydroxynitrate precursors prepared by impregnation of metal nitrates solutions in γ -Al₂O₃. In short, to prepare 10 gram of catalyst, 4.155 gram of Cu(NO₃)₂·3H₂O and 1.755 gram of Zn(NO₃)₂·4H₂O were needed. All these salts were diluted in 5.6 mL of aquadest. This volume of solution was determined from the pore

volume of 8.361 gram of γ - Al_2O_3 catalyst support. The salts solution was impregnated into γ - Al_2O_3 and then was dried at 120 °C for 12 hours. Afterward, the catalyst was calcined at 360 °C for 1 hour [5,6].

The characterization of $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was carried out by means of XRD analysis in order to analyze the catalyst crystal structure, and BET isotherm adsorption to measure the catalyst surface area.

2.2 Activity Test

Hydrogen synthesis from methanol on $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was carried out in the laboratory fixed bed reactor made of stainless steel with 8 mm internal diameter. For this experiment, 1 gram catalyst was used. Preceding of the reaction, the catalyst was reduced at temperature of 300 °C in the H_2/N_2 gas mixture for about 2 hours converted the CuO to Cu . The SRM reaction was carried out by means of introducing the gas mixture methanol-water with water to methanol ratio of 1.2. The total flow rate of gas was 20-90 mL/minute. In all experimental runs, the methanol concentration was kept at 17.8%. The reaction temperature was controlled at 200-300 °C. The experimental set up is shown in Figure 1. The gas products were analyzed by a Shimadzu gas chromatography. The GC was equipped with a thermal conductivity detector and two packed columns in parallel (one for separation of polar components i.e. CO_2 , water, and methanol, and a molecular sieve for separation of H_2 , O_2 , N_2 , and CO). The temperature of column was controlled at 50 °C. Argon was used as the carrier gas.

3 Result and Discussion

3.1 Catalyst Characterization

The X-ray diffractogram of catalyst after calcinations is shown in Figure 2. The characteristic peaks of CuO and Al_2O_3 have been indicated in the diffractogram of catalyst after calcination. No other features are observed except the characteristic peaks of CuO appears

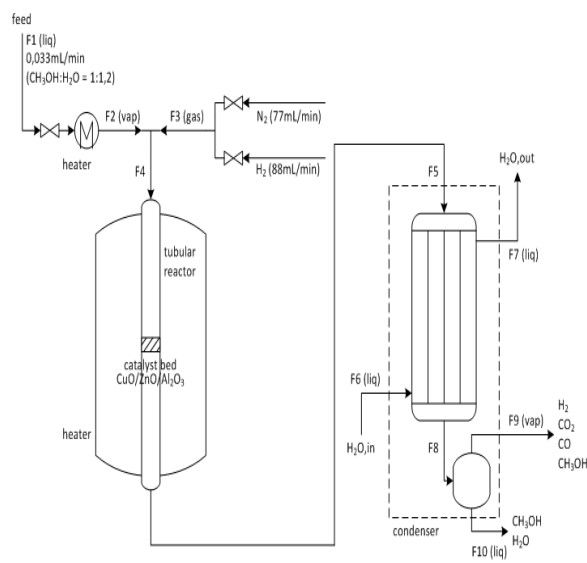


Figure 1 Process flow diagram of experimental set-up for SRM reaction [6].

at $2\theta \approx 36-38^\circ$ indicating relatively large crystallites. This indicates that CuO is highly dispersed on the catalyst surface. Signals from crystalline ZnO were not detected due to a very small concentration of ZnO in the catalyst matrix, or the fact that ZnO is present in highly disorder or amorphous states because of the relatively low calcinations temperature (360 °C). However, features associated with Al_2O_3 were detected.

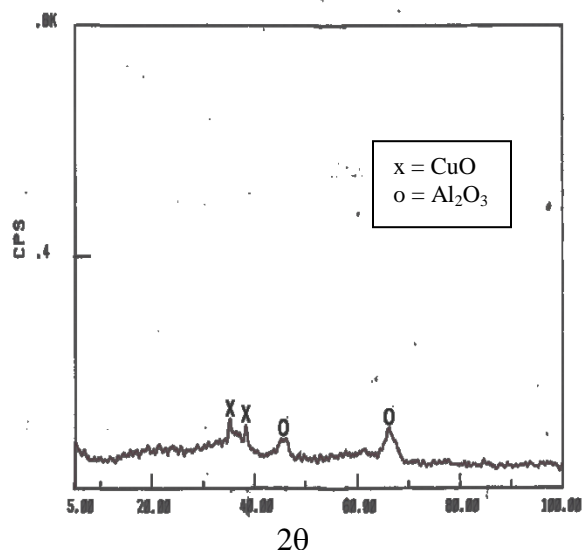


Figure 2 XRD difratogram of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst.

The catalyst surface area was determined by BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) method by means of using *Gas Sorption Analyzer NOVA 100 Quantachrome*. The catalyst surface area compared with the γ Al₂O₃ are shown in Table 1.

Table 1 Catalyst specific surface area.

Sample	Specific Surface Area (m ² /g)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	194.69
γ Al ₂ O ₃	230

The γ Al₂O₃ loosed 15% of its surface area due to the impregnation process with Cu and Zn species and heat treatment. However, this surface area was much greater than that of catalyst prepared by the co-precipitation method. A copper based catalyst prepared by Agrell et al (2003) by means of co-precipitation method has 92 m²/g specific surface area. Most of copper based catalysts prepared by the co-precipitation method have specific surface area less than 100 m²/g [7,8,9].

3.2 Catalyst Activity Test

Catalytic experiments were performed at atmospheric pressure in a laboratory packed-bed tubular reactor. The catalyst was diluted in glass wool to avoid adverse thermal effects. Both catalyst and diluents were sieved in order to minimize the pressure drop over the catalyst bed. The methanol and water mixture was fed to the evaporator by means of a liquid syringe pump. In this experiment, nitrogen was added as an inert. The reaction conditions are described in Table 2. One set of experiments was carried out under different weight hourly speed velocity (WHSV) and temperature but on a similar reactor setup.

Table 2 Reaction Conditions for Steam Reforming of Methanol

No	Parameters	Operating Conditions
1	WHSV	0.75-5 /hr
2	Heater	Voltage 5-10V 166°C-300°C

3	Methanol/Water	01:01.2
4	Reactor	id = 8 mm
5	Catalyst	1 gram
6	Tubular furnace	200-400°C
7	Pressure	atmospheric
8	Nitrogen	77 ml/min
9	Hydrogen	88 ml/min

Prior to each experiment, the catalyst was reduced in situ at 166–300 °C in a stream of 50% H₂ in N₂. The dwell time was at least 5 h in all cases. The temperature scheme of catalyst reduction is shown in Figure 3. The catalyst reduction aims to convert CuO to active metal Cu which is used for the reformation reaction of methanol.

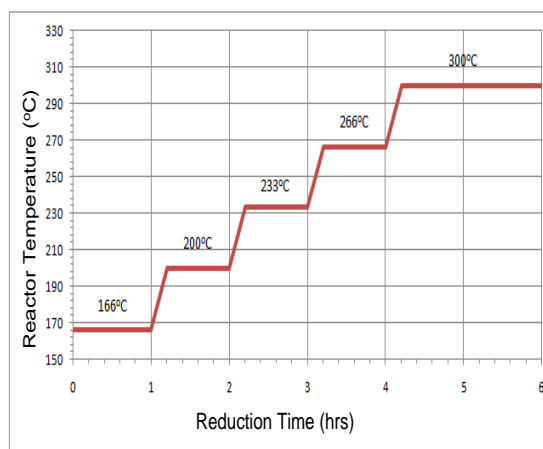


Figure 3 Temperature scheme for catalyst reduction.

The SRM experiments were conducted with steam in excess of stoichiometry (H₂O/CH₃OH = 1.2), ensuring the complete methanol conversion and suppressing the CO formation by the reverse water–gas shift (RWGS) reaction. The product gas composition was analyzed by a GC-8A Shimadzu gas chromatograph. In the following text, the product gas composition refers to the composition of the gas stream leaving the reactor, including unconverted methanol and O₂, but excluding N₂ used for dilution.

3.2.1 Methanol Conversion

The catalyst activity was measured as a conversion of methanol in steam reformation reactor obtained from the concentrations of methanol in feed and product streams. Figure 3 shows the catalyst activity as a function of gas flow rate and reaction temperature. Analysis of the effluent gas indicated that H₂ and CO₂ were major components with a minor amount of CO. Other products such as formaldehyde, formic acid, methyl formate and dimethyl ether formed during reactions of methanol on Cu-based catalysts could not be detected under the reaction conditions.

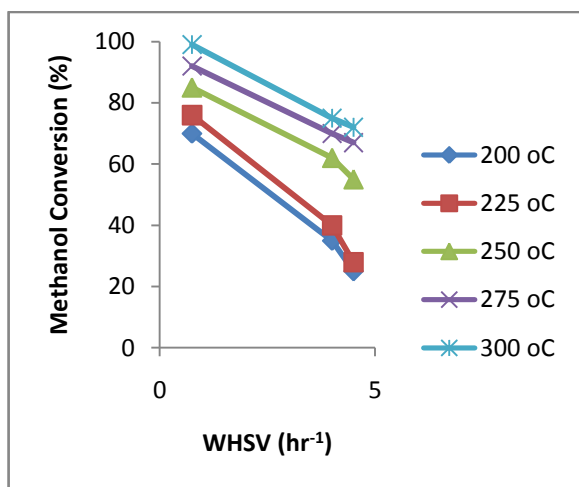


Figure 4 The catalyst activity in different WHSV and temperatures

Catalyst shows similar trend of activity in various reactor temperatures. The greater the WHSV, the smaller the methanol conversion obtained from the catalyst activity test. It is clear that the catalyst activity was a function of reaction temperature. Kinetically, the reaction rate is significantly influenced by the heat supplied by the reactor heater. Hence, at high temperature, the methanol conversion could be similar with the thermodynamic conversion. Above 275 °C, the SRM thermodynamic conversion is 100%. At 300 °C and low WHSV, the methanol conversion reached 99.8%.

3.2.2 Production of Hydrogen dan CO

Figure 4 shows the yield of hydrogen at various temperatures. The highest yield was given by the lowest WHSV at high temperature with the value close to the maximum expected according to the thermodynamic conversion. At temperature higher than 275 °C, the production of CO was detected. However, the selectivity of CO₂ was still considerably high. At 275 °C and 300 °C, the selectivity of CO₂ were 97% and 94% respectively, resulting a high yield of hydrogen even at high reaction temperature. Above 300 °C, the selectivity of CO will increase. Therefore the reaction temperature was kept below 300 °C to restrain the production of CO.

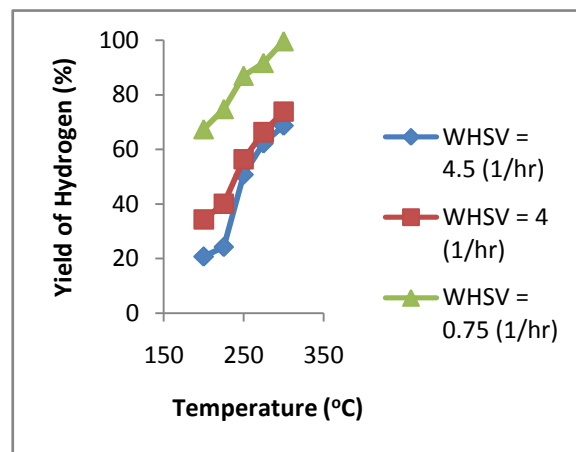


Figure 5 Yield of hydrogen at various WHSV.

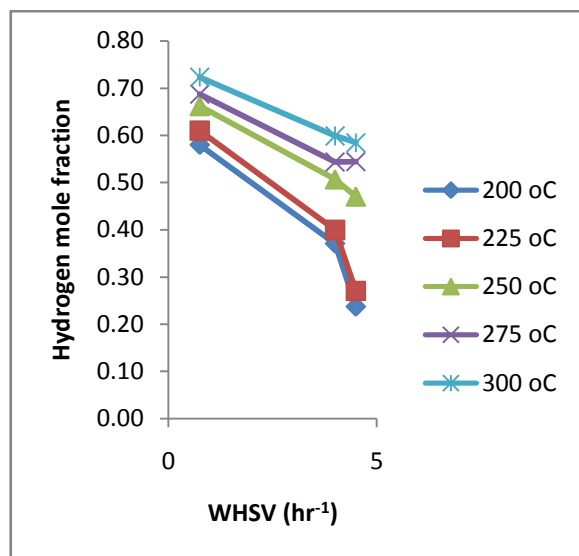


Figure 6 Hydrogen concentration in product gas at various WHSV and reaction temperature.

Nevertheless, some studies reported that at temperature above 300 °C, the hydrogen production rate of SRM catalyzed by Cu/ZnO/Al₂O₃ decreased [1,4,5] due to the carbon monoxide production at high temperature. In this condition, some side reactions producing carbon monoxide were favored. Furthermore, the profile of yield of hydrogen in SRM resulted from this experiment is similar with the profile observed by Turco, et al. [10].

Accordingly, the hydrogen concentrations in product gas were evaluated. Figure 5 shows the quality of gas product at different WHSV and reaction temperatures. It can be observed that the product gas quality is favored at low WHSV and high reaction temperature. The highest hydrogen concentration is 0.72 mole fraction produced at 99.8% of methanol conversion. Meanwhile, the worst product gas quality was produced at temperature 200 °C. However, it was observed that the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst used in this reaction was very selective to hydrogen production even at temperature 300 °C. It is probably due to a very good dispersion of metallic Cu phase on the catalyst support (Al₂O₃).

3.3 Catalyst Stability

Copper has a low Hüttig temperature [1], reflected by its relatively low melting point (1083 °C). It is well known that Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts suffer thermal deactivation at temperatures exceeding 300–350 °C. Therefore, some measures were taken in order to prevent deactivation of the catalysts in the present study. For instance, the catalysts were diluted with SiO₂, the feed was diluted with N₂, the space velocity was maintained high, and the reaction temperature was kept below 350 °C. However, hot spots might still appear in the bed and care must be taken when operating the catalysts under exothermic conditions. The performance of Cu/ZnO based catalysts during extended on-stream operation was investigated in the SRM reaction at 250 °C. This temperature is the highest temperature such that the production of CO is not favored. The results are shown in Figure 6.

The catalyst stability test over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst was carried in the same tubular reactor used for the catalyst activity test. Figure 6 shows the results of methanol conversion in the stability test for 36 h. The catalyst stability test was carried out at WHSV 0.75 h⁻¹. The catalyst exhibited 80-82 % of methanol at the initial stage for 17 hours. It can be observed that the stable activity was obtained in the range of 0 – 17 hours. After 17 hours of stability test, the reaction condition was changed in order to observe the catalyst response to the condition changes. At this point, the WHSV was changed to 4 h⁻¹. It is clearly observed that the methanol conversion was decreased to 60-62%, and this conversion remained constant for 12 hours of stability test. In this condition, the concentration of hydrogen in product gas was > 52%. The catalyst stability test results suggested that metallic Cu phase was well dispersed on the Al₂O₃.

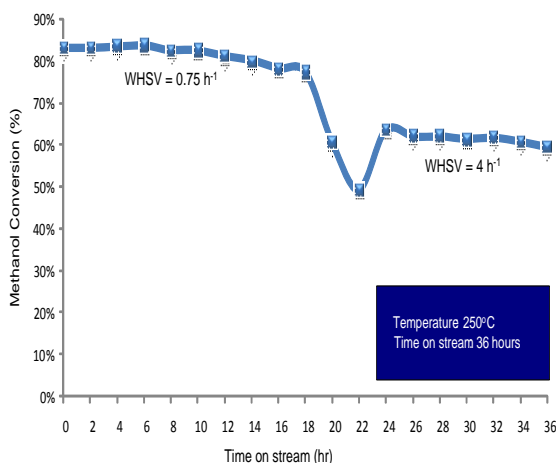


Figure 7 The catalyst stability measured at 250 °C for 36 hours of reaction.

4 Conclusions

The catalyst shows a good activity and stability. A high conversion of methanol can be easily obtained by decreasing the space velocity of methanol. At 300 °C, the methanol conversion reached 100% at WHSV 0.75 h⁻¹. The conversion was decreased with the increasing of WHSV. At this temperature, the selectivity of hydrogen was 100% since there was no methanol condensation products detected. However, the production of CO was observed at 275 °C and 300 °C, although at very small concentration. The selectivity of CO₂ at these reaction temperatures were 97% and 94% respectively, indicating that the Cu/ZnO/Al₂O₃ is a selective catalyst of steam reforming of methanol for hydrogen production.

The Cu/ZnO/Al₂O₃ exhibited a good stability at 250 °C for 36 hours of time on stream. The methanol conversion was maintained constant at about 80-82% in the first 12 hours period of stability test using WHSV of 0.75 hr⁻¹. The catalyst performance was still stable after the WHSV was changed to 4 hr⁻¹. At this condition, the methanol conversion was maintained stable at 60-62% for 12 additional hours.

Acknowledgement

The financial support provided by *Riset Unggulan ITB 2008* is acknowledged.

References

- [1] Agrell, J., Birgersson, Boutonnet, M., Melian-Cabrera, I., Navaro, R.M., Fierro, J.L.G., *Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃*, Journal of Catalysis, **219**, pp. 389-403, 2003.
- [2] Shisido, T., Yamamoto, Y., Morioka, H., Takaki, K., Takehira, K., Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol, Applied Catalysis A: General, **263**, pp. 249-253, 2004.
- [3] Purnama, H., *Catalytic Study of Copper based Catalysts for Steam Reforming of Methanol*, Universität Berlin, pp. 10-19, 2003.
- [4] Purnama, H, T. Ressler, R.E. Jentoft, H. Soerijanto, R. Schlögl, R. Schomäcker, *CO Formation/Selectivity for Steam Reforming of Methanol with a Commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalyst*, Applied Catalysis A: General, **259**, pp. 83-94, 2004.
- [5] Janitra, E.S. & Sianturi, S.B.G., *Synthesis and Activity Test of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for SRM*, Research Report, ITB, 2007.
- [6] Hutagalung, M.J. & Hidayat, W., *Synthesis, Activity Test and Stability Test of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Methanol Steam Reforming*, Research Report, ITB, 2008.
- [7] Shen, J.P., Song, C., *Influence of preparation method on performance of Cu/Zn-based catalyst for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming of methanol for H₂ production for fuel cells*, Catalysis Today **77**, 89-98, 2002.
- [8] Suzuki, A., Subramani, V., Osaki, T., *Catalysts for Oxidative Steam Reforming of Methanol as a New and Efficient*

Method for the Selective Production of Hydrogen for Fuel cells and Their Synthesis Method, United States Patents **No.7,025,947, 1-8**, 2005.

- [9] Yaakob, Z., Mahmud, M.S., Daud, W.R.W, Mohamad, A.B., *Cu-Zn-Al-V Catalyst for Hydrogen Production From Methanol Reforming*, Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, 2005.
- [10] Turco, M., Bagnasco, G., Costantino, U., Marmottini, F., Montanari, T., Ramis, G., Busca, G., *Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix*, Applied Catalysis A: General, **77**, 46-57, 2007.

KINETICS OF FREE FATTY ACID ESTERIFICATION CONTAINING IN CRUDE PALM OIL

Tirto Prakoso, Rasidi and Ummul Khair
Department of Chemical Engineering, ITB
Jalan Ganesha No.10 Bandung 40142

Asam lemak bebas dapat dikonversi menjadi alkil ester yang merupakan senyawa dasar dari biodiesel itu sendiri. Proses konversi asam lemak bebas menjadi alkil ester disebut esterifikasi. Esterifikasi berlangsung efektif dalam katalis asam. Esterifikasi asam lemak bebas dengan metanol adalah proses katalis homogen dalam fase cair. Proses perpindahan proton dari katalis ke reaktan dapat menghasilkan ion sebagai zat antara. Ion tersebut dapat terurai kembali menjadi produk atau menjadi reaktan kembali. Dengan berdasarkan mekanisme perpindahan proton, reaksi esterifikasi mempunyai dua alternatif mekanisme kinetika. Dua alternatif mekanisme tersebut yaitu model kompleks metanol dan model kompleks asam. Persamaan kinetika yang diturunkan dari dua mekanisme reaksi tersebut kemudian divalidasi menggunakan data eksperimen untuk mendapatkan parameter kinetika yang paling sesuai. Kedua model kemudian dianalisa untuk dievaluasi signifikansinya baik secara statistik maupun secara termodinamik. Secara statistik, kedua model menunjukkan pemodelan yang baik jika dibandingkan dengan data eksperimen. Secara termodinamik, hanya model kompleks asam yang konsisten dengan data eksperimen.

Kata kunci: asam lemak bebas sawit, esterifikasi, biodiesel

Free fatty acid content (3%-5%) in crude palm oil is important to be converted to its methyl ester otherwise it will react with base catalyst during transesterification of its remaining 95% triglycerides. Other way to remove free fatty acid is to do saponification of its free fatty acids by excess of base catalyst, however the formation of soap that will emulsify methyl ester and water during washing stage is possible to decrease the overall yield of production. In this research, the prediction of esterification reaction mechanism is conducted by two types of complex methanol model and complex acid model. By utilizing experimental data, those two model have been compared. Statistically and thermodynamically have been discussed, those two model have good relationship with the experimental data, however thermodynamically acid complex model fitted better.

Keywords: palm oil free fatty acid, esterification, biodiesel

1. Introduction

The majority of the world energy demands were supplied through petrochemical sources, coal and natural gas. All of these sources were limited and at current usage rates would be consumed by the end of the next century. The depletion of the world petroleum reserves and increased environmental concern had stimulated the interest in alternative sources for petroleum-based fuels. Biodiesel was one of the potential candidates for a diesel substituting fuel due to the similarities of the properties to petroleum-based diesel fuel.

The major energy problem was how utilize renewable energy resources effectively.

However, the source of the renewable energy was not easy to find. Recently biodiesel become more attractive alternative energy because of its environmental benefits and the fact that it was made from renewable resources.

Biodiesel was an alternative fuel for diesel engines. Biodiesel was alkyl mono esters of fatty acids from vegetable oils or animal fats. Currently most of the biodiesel was produced from soybean oil, methanol and an alkaline catalyst. Primary substances of fats and oils was triglycerides. There were four primary ways to make biodiesel, direct use and blending, microemulsions, thermal cracking (pyrolysis) and transesterification. The most used method was transesterification of vegetable oils and

animal fats. The transesterification reaction were affected by molar ratio of glycerides to alcohol, catalyst, reaction temperature, reaction time and free fatty acids and water content of oils or fats.

The processing problem with oils and fats was the large amount of free fatty acid (FFA). Transesterification of vegetable oil which contained large amounts of free fatty acid would have a problem in processing. Free fatty acid could not be converted to biodiesel using an alkaline catalyst. If oils and fats contained high level of FFA, transesterification process become undesirable because of the loss of feedstock as well as the deleterious effect of soap on glycerin separation. The soaps promoted the formation of stable emulsion that prevented separation of the biodiesel from the glycerin during processing. This problem would limit the amount of FFA in feedstock if transesterification process still used alkaline catalyst. Oils or fats should not contain more than 1 % of FFA for alkaline catalyzed transesterification reactions (Canakei and Van Garpen, 2001). This corresponded to an acid value of 2 mg KOH/g.

An alternative catalyst for transesterification process was acid catalyst. Acid catalyst was more tolerant to free fatty acid (Aksoy et al., 1988), but the process was too slow to be practical for converting triglycerides to biodiesel (Canakei and Van Garpen, 2001).

Acid catalyzed pretreatment followed by alkaline catalyzed should provide effective and efficient method to convert high FFA feedstock to biodiesel. The pretreatment was aimed to reduce the free fatty acid content of the feedstock. A technique to reduce the free fatty acids content of the feedstock was reaction using an acid catalyst to esterify the free fatty acids before transesterifying the triglycerides. Esterification with acid catalyst converted the free fatty acid to its alkyl ester.

The kinetics of esterification reaction should be investigated, in order to make pretreatment process (esterification before transesterification process) more effective. A study of esterification reaction would provide some kinetic models of esterification reaction. The model of esterification reaction would be selected from some kinetic model. Kinetic model of transesterification reaction could be used to predict the extent of free fatty acid in the reaction at any time under particular conditions.

The objectives of this research are to collect the data of free fatty acid concentration at various times during esterification reaction, to select kinetic models of esterification reaction, and to find the parameters of those kinetic models.

The esterification reaction was carried out at temperatures 50 °C, 55 °C, 60 °C and 65 °C in a batch reactor. At each temperature, the reaction was carried out at least 6 (six) hours. Catalyst of esterification reaction was sulfuric acid. Feed of esterification reaction was crude palm oil (CPO), methanol and sulfuric acid. Total volume of reactant was 497,25 ml which consisted of three component, 450 ml Crude Palm Oil (CPO), 45 ml methanol 90% and 2,25 ml sulfuric acid. During reaction, there was an agitation of 570 rpm with flat blade turbine impeller, which provides good mixing throughout the experiment.

Concentration of free fatty acid in the reactor was measured at various times. At various times, a sample was withdrawn quickly from the reactor with a pipet. The sample was placed in potassium hydroxide solution to neutralize the catalyst.

In this study, kinetics model of esterification reaction was selected and tried to fit the data from the experiment. Kinetics models of esterification reaction contained some parameters according to the models which relate concentration of free fatty acid to reaction time. Kinetic parameters of models were determined using nonlinear regression during fitting data of models to data from experiment.

2. Experimental Methodology

A study of the kinetics of esterification would provide parameters that could be used to predict the extent of the free fatty acid in the reaction at any time under particular conditions.

Reaction condition and experimental variable

Total volume of reactant for esterification reaction was 497,25 ml. The feed consisted of 450 ml crude palm oil, 45 ml methanol 90% and 2,25 ml sulfuric acid 98%. Sulfuric acid 98% in feed was as catalyst. Molar ratio of methanol to free fatty acid was about 10 : 1.

In the reactor there was an agitation of 570 rpm with flat blade turbine impeller. The

agitator would provide good mixing throughout the experiment. The pressure of reactor for experiment was atmospheric pressure.

Variable of the experiment were :

1. Temperatures of experiment were 50 °C, 55 °C, 60 °C and 65°C. Each temperature of reaction were hold about 6 (six) hours or 360 minutes. It was hoped that the esterification reaction had reached equilibrium in the range of time.
2. Concentration of free fatty acid. The variation of free fatty acid concentration could be got by withdraw the sample from the reactor for various time.

Reactor system

Esterification reaction were performed in a 1 liter equipped with four-necked flask. The four-necked flask was used for a reflux condenser, a thermometer, a sampling port and a motor stirrer. The reactor was immersed in a constant temperature water bath. The water bath was equipped with a temperature controller, which was capable for maintaining temperature. Agitation was provided with flat blade turbin impeller. The agitator was set at a constant speed throughout the experiment Figure III.1 showed batch reactor system which was used in esterification reaction.

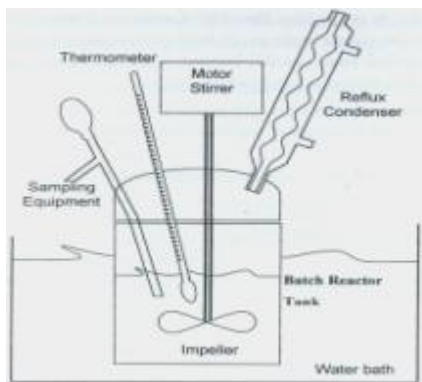


Figure II.1 Batch Reactor System for Esterification

Experimental procedure

Initially, the reactor was filled with 450 ml of palm oil and heated to the desired temperature. At room temperature palm oil was semisolid nature. Palm oil was heated before put to the reactor to have liquidity of palm oil. Volume of palm oil was easy to be measured in liquid form.

After the desired temperature was

achieved, an amount of 2,25 ml sulfuric acid 98% was dissolved into that solution. At this time, 3 ml of sample was taken. Concentration of free fatty acid would be measured from that sample. It was taken as initially concentration of reaction (time = 0). The sample then dissolved to potassium hydroxide (KOH) solution.

The point of reaction was assumed to have started if methanol solution was added to the reactant solution. At various times, about 3 ml of sample was withdrawn from the reactor with a sampling port. And then the sample quickly dissolved to solution of potassium hydroxide (KOH) 0,1 M. This dilution would neutralize the catalyst and esterification reaction would stopped immediately. Samples were collected for further analysis.

Gas Chromatography of Methyl Esters

The composition of methyl esters was analyzed by gas chromatography using shimadzu B14 Gas Chromatography system equipped with Injection System, a Flame-Ionization Detector (FID) and Chromatopac C-R6A.

The column was 1,5 meters length and diameter ¼ inches with packing 80 – 100 mesh. Nitrogen was used as carrier gas. Injector and detector temperatures were 280 °C. Column temperature started at 150 °C hold for 4 minutes, increases to 250 °C at a rate of 4 °C/min and hold at this temperature for 1,5 hours.

3. Experimental Result and Discussion

Esterification reaction of free fatty acid with methanol was homogeneous reaction in liquid phase. Kinetics of homogeneous catalysis process needed to be presented in some suitable expressions. There were certain principles that were useful in developing the rate equation in homogeneous catalysis process. One of the important things was the mechanistic aspect of the homogeneous catalysis. In short, the initial and fundamental action in kinetic modelling was to determine the reaction mechanism and to quantity the reaction rate as a function of concentration and temperature.

Knowing that there very limited information and research majoring in homogeneous catalysis mechanism, this work was needed as much as references focused on the homogeneous catalysis in solution combined with an approximation and assumption to the related processes.

Acid – or base-catalyzed reactions was still the most frequently encountered in cases of homogeneous catalysis in solution. Information about the elementary steps in acid-catalyzed homogeneous reaction could be used to be a standard pattern to propose the mechanism of esterification reaction. Proton transfers involving oxygen-hydrogen bonds were generally appeared in acid-catalyzed homogeneous reaction.

Feed of the reaction

The preliminary analysis of feed was done to knowing the concentration and the composition of reactant which involved in esterification reaction. Feed of concentration reaction were Crude Palm Oil (CPO) and methanol. Sulfuric acid was catalysts of the reaction.

CPO contained free fatty acid. It was involved in esterification reaction. Concentration of free fatty acid in CPO described by acid value of the CPO. Fatty acid varied in carbon chain length and in the number of unsaturated bonds (double bonds).

Acid value of feed was about 7 mg KOH/g CPO. Composition of fatty acid in CPO was analyzed by Gas Chromatography of their methyl esters. Figure IV.1 showed the result of Gas Chromatography. Compositions of fatty acid were listed in table IV.1.

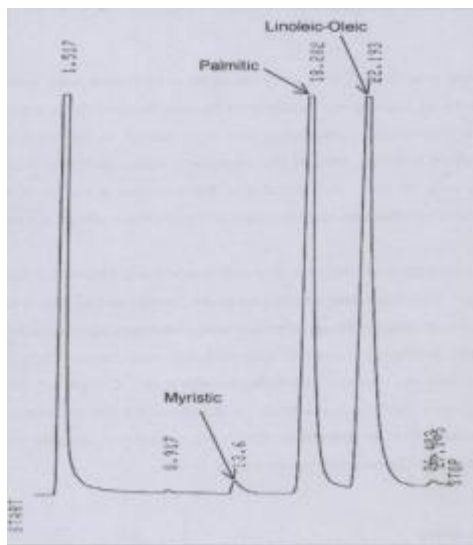


Figure III.1 Chromatography result of Fatty Acid Methyl Ester

Table III.1 Fatty acid composition in feed

	Carbons	Concentration
Myristics	14:0	17.70%
Palmitic	16:0	45.89%
Oleic	18:1	52.94%
Linoleic	18:2	52.94%

Experimental result

The experiment was carried out at four temperatures in batch reactor. The temperatures were 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C. At each temperature condition, 20 data of free fatty acid concentrations were obtained. Figure IV.2 was presented variation of free fatty acid concentration versus reaction time.

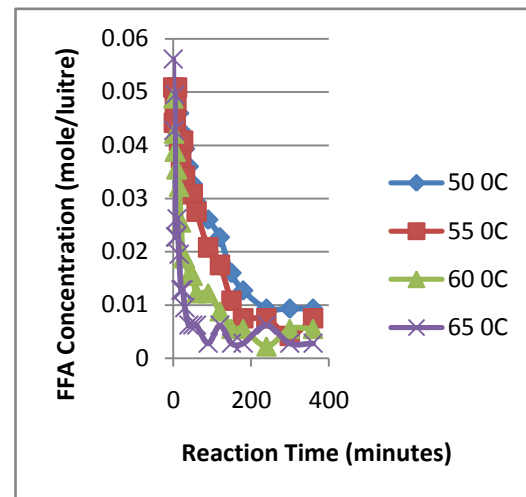


Figure III.2 Plot of free fatty acid concentration versus reaction time

Figure III.2 showed the progress of esterification reaction in the first 360 minutes for temperature 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C. In the initial stages of the reaction, free fatty acid (FFA) consuming rapidly. The decreasing of free fatty acid concentration was followed by an increasing of water concentration. The water would decrease the reaction rate. The rapid rate was happened in about the first 60 minutes and then diminished.

Temperature had a noticeable effect on the esterification reaction. The effect of temperature to the esterification reaction of palm oil was shown by Figure III.2. Concentration of free fatty acid still decrease with inceraising temperature for reaction time 360 minutes. At temperature 60 °C and 65 °C, concentration of free fatty acid was consumed rapidly in about 60 minutes and then constant. But the temperature 50 °C and 55 °C,

concentration of free fatty acid was consumed slowly and still dropped after 360 minutes (6 hours).

Table III.2 Estimation of reaction heat, equilibrium constant and conversion of esterification reaction

T (°C)	ΔH (J/mol)	Equilibrium Constant, K	Conversion of FFA (%)
50	-34.557	39.361	99.9994
55	-34.507	32.354	99.9993
60	-34.458	26.759	99.9991
65	-34.409	22.262	99.9989

Table III.2 showed reaction heat, equilibrium constant and equilibrium conversion of esterification reaction. Equilibrium constant of exothermic reaction would decrease with the increasing temperature. Equilibrium concentration of reactant (free fatty acid) would increase with increasing temperature.

Esterification reaction was carried out only until 360 minutes in this experiment. In about 360 minutes, concentration of free fatty acid decreased a lot as shown Figure III.2, but it had not reached the equilibrium. Final concentrations of free fatty acid were shown in table III.3. It showed the final concentrations of free fatty acid in mole/liter, mg KOH/mg sample and % weight. This concentration was sufficient for next step of the biodiesel production, e.g. transesterification reaction.

Table III.3 Concentration of free fatty acid at 360 minutes of reaction time

Temperature (°C)	final concentration of free fatty acid		
	mole/liter	mg KOH/mg	% weight
50	0.0093	0.6	0.27
55	0.0075	0.49	0.22
60	0.0055	0.36	0.17
65	0.0028	0.2	0.09

Methanol complex model

The kinetic model of esterification was developed based on two reaction mechanism that were methanol complex model and free fatty acid complex model.

In methanol complex model, hydrogen from the catalyst reacted with the methanol to form methanol complex. Methanol complex then reacted with the acid (free fatty acid) to form complex transition product. The next step was the formation of water and either. Figure IV.3 showed this mechanism.

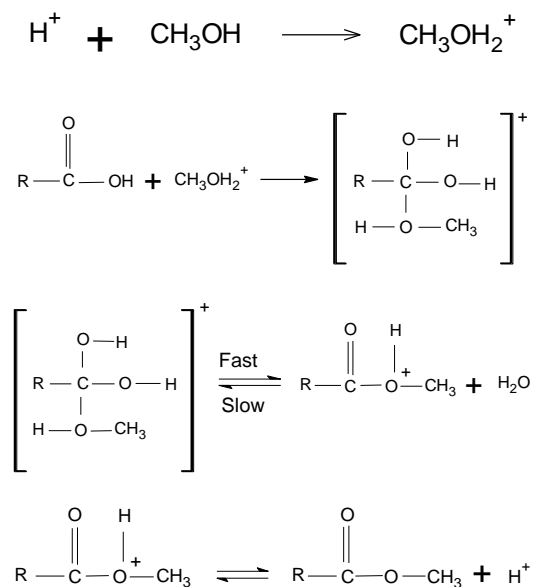


Figure III.3 Esterification mechanism based on formation of methanol complex

Stoichiometric ratio of free fatty acid and methanol complex in the second step above was not 1 : 1, because the size of free fatty acid compound was bigger than methanol. That reaction could be corrected by choosing the coefficient of acid and methanol complex as parameter. The parameter would be found in optimization process.

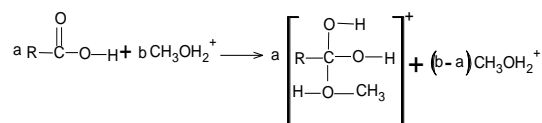


Figure III.4 Collide reaction between acid and methanol complex

Coefficient of acid and methanol complex at Figure III.4 (*a* and *b*) showed the effective collide between free fatty acid and methanol complex. Value of *b* (coefficient of methanol complex) could be guessed that it would be bigger than *a* (coefficient of free fatty acid). Real value of *a* and *b* would be calculated by nonlinear regression.

Reaction in Figure III.4 above would give rate equation of total reaction because it was the slowest stage in reaction mechanism. Rate equation of esterification reaction based on Figure III.4 was,

$$r = k' \cdot C_{RCOOH}^a \cdot C_{CH_3OH_2^+}^b \quad (III.1)$$

Water would slow down the reaction by reducing the number of methanol complex ion. The reaction was an equilibrium reaction as shown in Figure III.5 below.

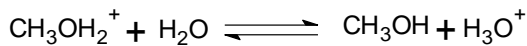


Figure III.5 Equilibrium reaction of water and methanol complex

The equilibrium constant of reaction in Figure III.5 was

$$K = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{CH_3OH}}{C_{H_2O} \cdot C_{CH_3OH_2^+}} \quad (III.2)$$

Assuming that all the hydrogen ions would be bound either as methanol or as water complexes, the above equation for concentration of methanol complex might be expressed as follow,

$$C_{CH_3OH_2^+} = \frac{C_{total\ H^+} \cdot C_{CH_3OH}}{(C_{H_2O} \cdot K + C_{CH_3OH})} \quad (III.3)$$

Substituting this value to the rate reaction in equation (III.1) gave :

$$r = \frac{k' \cdot C_{total\ H^+}^b \cdot C_{RCOOH}^a \cdot C_{CH_3OH}^b}{(K \cdot C_{H_2O} + C_{CH_3OH})^b} \quad (III.4)$$

Where:

- $C_{total\ H^+}$ = concentration of catalyst (or C_{cat})
- C_{RCOOH} = concentration of free fatty acid (or C_{FFA})
- C_{CH_3OH} = concentration of methanol (or C_{meth})
- C_{H_2O} = concentration of water (C_w)

Because the concentration of catalyst was constant, reaction rate equation could be rewritten as :

$$r = \frac{k \cdot C_{FFA}^a \cdot C_{meth}^b}{(K \cdot C_w + C_{meth})^b} \quad (III.5)$$

where $k = k' \cdot C_{cat}^b$

Equation (III.5) above then substituted to differential equation from the material balance of batch reactor, the result was as equation (III.6).

$$\frac{dC_F}{dT} = \frac{k \cdot C_{FFA}^a \cdot C_{meth}^b}{(K \cdot C_w + C_{meth})^b} \quad (III.6)$$

Rate constant and equilibrium constant in equation (III.6) was function of temperature. Rate constant (k) as function of temperature could be expressed by Arrhenius equation (equation (III.7)). Equilibrium constant (K) in equation (III.6) was a constant of water-methanol complex equilibrium. Figure III.5 showed water-methanol complex reaction. This constant as function of temperature could be expressed by van't Hoff equation (equation (III.8)). Both equation .

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (III.7)$$

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (III.8)$$

where $K_0 = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$

Kinetics parameter of methanol complex model

Equation (III.6), (III.7) and (III.8) contained six kinetic parameters to be determined. Those parameters were E_a (activation energy), A (frequency factor), ΔH (enthalpy change of water-methanol complex reaction), ΔS (entropy change of water-methanol complex reaction), a (the power of free fatty acid) and b (the power of methanol).

Concentration of free fatty acid was nonlinear function of time and temperature as shown in equation (III.6). Kinetics parameters determination from a kinetics model must utilize nonlinear regression. Nonlinear regression seek to minimize the sum of squares between a set of observation data and a model as shown in equation (III.9) below. The sum of squares (equation (III.9)) was also called as objective function.

$$E = \sum_i (C_i - f(t_i))^2 \quad (III.9)$$

- where E = objective function to be minimize
- $f(t_i)$ = acid concentration that calculated from kinetic model
- C_i = acid concentration from experiments

Because the concentration of catalyst was constant, the equation of reaction rate could be rewritten as :

$$r = \frac{k \cdot C_{FFA}^a \cdot C_{Meth}^b}{(K \cdot C_w + C_{FFA})^a} \quad (III.14)$$

where $k = k' \cdot C_{cat}^a$

Equation (III.14) above then substituted to differential equation from the material balance of batch reactor, the result was as equation (III.15) below.

$$\frac{dC_F}{dT} = \frac{k \cdot C_{FFA}^a \cdot C_{Meth}^b}{(K \cdot C_w + C_{FFA})^a} \quad (III.15)$$

where $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

$$K_0 = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$$

Kinetics parameter of acid complex model

Equation (III.15) contained six parameter to be determined. Those parameters were E_a (activation energy), A (frequency factor), ΔH (enthalpy change of water-acid complex reaction), ΔS (entropy change of water-acid complex reaction), a (the power of free fatty acid) and b (the power of methanol).

Table III.5 below was listed of parameter kinetics for free fatty acid complex model. These parameter were gained from nonlinear regression.

Table III.5 Kinetics parameter for free fatty acid complex model

Kinetic Parameter	
Activation energy (E_a), J/mole	167610
Frequency factor (A)	8.36E+18
Heat reaction of water-acid complex equilibrium (ΔH), J/mole	10991
Entropy change of water-acid complex equilibrium (ΔS), J/mole.K	7.82
Power of FFA (a)	3.96
Power of Methanol (b)	15.1
Minimum vakuue of objective function	8.35E-04

4. Conclusion and Recommendation

Conclusion

Esterification reaction of free fatty acid with methanol was exothermic reaction. Heat would be produced during reaction. In case of exothermic reaction, equilibrium concentration of free fatty acid would decrease as decreasing temperature. Although the purpose of esterification reaction was decreasing free fatty acid concentration, esterification almost carried out at high temperature. At low temperature, reaction rate of esterification was slow.

As the result of this study, esterification reaction was better carried out at temperature 60 °C and 65 °C. At high temperature, esterification of free fatty acid was limited by boiling point of methanol. Boiling point of methanol 68 °C. At atmospheric condition, esterification reaction of free fatty acid and methanol could not be carried out at temperature higher than 68 °C.

In this study, esterification reaction did not reach equilibrium state until 6 (six) hours. The reaction would reach equilibrium in more than 6 hours (360 minutes).

Esterification reaction of free fatty acid and methanol was homogeneous catalysis process in liquid phase. Acid-or base-catalyzed reaction was still the most frequently encountered was cases of homogeneous catalysis reaction in solution.

Almost all acid-catalyzed homogeneous reaction involved proton transfer in kinetic mechanism of the reaction. Proton transfer from catalyst to the reactant would form an intermediate ion. The intermediate ion could decompose to give either the product or the reactant.

Based on proton transfer mechanism, esterification reaction had two alternative kinetic mechanism. These mechanism were methanol complex and acid complex model. Statistically, both two kinetic mechanism showed good agreement comparing with the experimental data. But thermodynamically, only acid complex model was consistent. The methanol complex model produced inconsistent parameter comparing with value from additivity rule.

In first 360 minutes, the progress of esterification reaction in this study could be estimated by rate equation below,

$$r = \frac{k \cdot C_{FFA}^{3,96} \cdot C_{Meth}^{15,10}}{(K \cdot C_W + C_{FFA})^{3,96}} \quad (IV.1)$$

$$\text{and } k = 8,36 \times 10^{18} \cdot \exp\left(-\frac{20200}{RT}\right) \quad (IV.2)$$

$$K = 2,36 \times \exp\left(-\frac{1322}{T}\right) \quad (IV.3)$$

where C_{FFA} = concentration of free fatty acid

C_{Meth} = concentration of Methanol

C_W = concentration of water

T = temperature of reaction

Recommendation

The crucial problem in this work was placed on the sampling method and the analytical technique using acid-base titration. The most possible error came the apparatus constraints and the analytical process. The analytical process needed time from sampling until titration. On the other words, it was an urgent need of online Gas Chromatography (GC) in the analytical technique.

It was also important to operate the reaction in others catalyst concentration and in other ration of free fatty acid and methanol. The variable in catalysts concentration and ration of acid and methanol was needed to find the significant influence towards the rate of reaction, especially to verify if at other value of both variable are still thermodynamically favorable, and whether the model derived were experimentally representative or not.

References

- [1] Benson, Sidney W., (1968), *Thermochemical Kinetics :Method for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*, John Willey and Sons, New York.
- [2] Boocock, David G. B, Samir, K. Konar, V. Mau, C. Lee and Sonia Buligan., (1997), "Fast Formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 75 no. 9 : 1167-1172.
- [3] Darnoko, D. and Cheryan Munir., (2000), "Kinetics of Palm Oil Trans-Esterification in Batch Reactor", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 77 no. 12 : 1263-1271.
- [4] Doncescu, N.G. and Legoy M.D., (1997), "An Original Transesterification Route for Fatty Acid Ester Production from Vegetable Oils in a Solvent-Free System", *JAACS*, Vol. 74 no. 9 : 1137-1143.
- [5] Frost, Arthur A. and Ralph G. Person., (1953), *Kinetics and Mechanism : A Study of Homogeneous Chemical Reactions*, John Willey and Sons, New York.
- [6] Garpen, J. V. and Canakei M., (2000), "Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids", *Am. Cos. Of Agricultural Eng.*, Vol. 44: 1429-1436.
- [7] Ignacio Tinoco et al. (1988), *Physical Chemistry*, 3rd edition, Prentice Hall Int. Inc.
- [8] Khan, A. K., (2002), "Research into Biodiesel Kinetics & Catalyst Development", *The University of Queensland*.
- [9] Ma, Fangrui and Hanna M. A., (1999), "Biodiesel Production : a Review", *Elsevier Science*.
- [10] Prakoso, Tirto and Dwi Sukarsih., (2002), "Esterification and Transesterification of Crude Palm Oil in 50 L Circulated Batch Reactor", ITB.

UCAPAN TERIMA KASIH

Panitia Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia –SNTKI 2009 dan Musyawarah Nasional APTEKINDO 2009 mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Djoko Santoso, Rektor ITB
2. Bapak Dwiwahju Sasongko, Dekan Fakultas Teknologi Industri ITB
3. Bapak IGBN Makertihartha, Ketua Program Studi Sarjana Teknik Kimia ITB
4. Bapak Ahmad Heryawan, Gubernur Jawa Barat, sebagai Pembicara Utama
5. Bapak Hanan Nugroho (BAPPENAS), sebagai Pembicara Utama
6. Bapak Hermanto Siregar (Institut Pertanian Bogor), sebagai Pembicara Utama
7. Bapak Tatang H. Soerawidjaja (Institut Teknologi Bandung), sebagai Pembicara Utama
8. Bapak Thomas Darmawan (Ketua GAPMMI), sebagai Pembicara Utama
9. Bapak Widjajono Partowidagdo (Institut Teknologi Bandung), sebagai Pembicara Utama
10. PT Pertamina Refinery Unit V Balikpapan, sebagai Sponsor Utama
11. PT Dexa Medica, sebagai Sponsor
12. PT Kaltim Pasifik Amoniak, sebagai Sponsor
13. PT Pasadena Engineering Indonesia, sebagai Sponsor
14. PT Pertamina Gas, sebagai Sponsor
15. PT Petrokimia Gresik, sebagai Sponsor
16. PT Pupuk Sriwidjaja, sebagai Sponsor
17. PT Rekayasa Industri, sebagai Sponsor
18. Bapak Nagar Tanumihardjaja, sebagai Sponsor

Serta semua pihak yang telah berpartisipasi pada penyelenggaraan acara ini.