

Degradasi Gliserol Katalitik Menggunakan Tanduk Getar

Ruslan Kalla^{1,*}, Sumarno Sumarno², Mahfud Mahfud²

1 Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Universitas Muslim Indonesia Makassar (Mahasiswa Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya)

2 Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

* E-mail : ruslan_kalla@yahoo.com

Abstrak. Konsumsi terhadap hasil olahan minyak bumi (minyak berbasis fosil) di Indonesia mengalami peningkatan setiap tahun seiring dengan meningkatnya populasi penduduk dunia. Energi fosil tersebut yang meliputi bahan bakar minyak, batu bara, bahan bakar gas digunakan dalam sektor industri, transportasi, rumah tangga, komersial dan sektor lainnya. Peningkatan konsumsi tersebut tidak diiringi dengan peningkatan cadangan minyak bumi. Realita yang ada, cadangan minyak bumi semakin menipis dan kondisi perekonomian dunia juga membuat harga minyak bumi di pasaran menjadi tidak stabil. Isu yang berkaitan dengan lingkungan tentang dampak pemanasan global yang disebabkan oleh emisi gas karbondioksida akibat pemakaian bahan bakar minyak bumi juga menjadi perhatian di berbagai negara.

Gliserol adalah salah satu bahan kimia yang penting di dalam industri, yang dapat diperoleh dari hasil samping pembuatan biodiesel. Degradasi gliserol yang diproses dengan metode sonikasi dapat menghasilkan banyak senyawa lain diantaranya adalah metanol. Proses produksinya dilakukan di dalam suatu reactor batch dengan bantuan gelombang ultrasonik (sonikasi) jenis tanduk getar. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh penggunaan gelombang ultrasonik pada degradasi gliserol tanpa dan dengan menggunakan katalis HZSM-5. Reaksi dilakukan pada kondisi perbandingan massa gliserol dan air 1:12, waktu reaksi 10, 30, 50, 70 dan 90 menit pada temperatur 50 °C. Produk hasil degradasi akan dianalisa dengan menggunakan Kromatografi Gas (GC). Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi reaksi tertinggi tanpa menggunakan katalis 29,43 % pada waktu reaksi 90 menit, dengan Yield tertinggi 21,43 % metanol. Sedangkan dengan penggunaan katalis konversi tertinggi 58,41 % pada waktu reaksi 90 menit, dengan yield tertinggi 47,60 % metanol.

Penelitian ini mempunyai kontribusi/kebaruan dalam hal penggunaan gelombang ultrasonik pada proses degradasi gliserol untuk menghasilkan senyawa kimia lain.

Kata Kunci: Alkohol, Degradasi, Gliserol, Katalis,.

1. Pendahuluan

Konsumsi terhadap hasil olahan minyak bumi (minyak berbasis fosil) selalu mengalami peningkatan setiap tahun seiring dengan meningkatnya populasi penduduk dunia. Di Indonesia energi fosil yang meliputi bahan bakar minyak, batu bara, bahan bakar gas digunakan dalam sektor industri, transportasi, rumah tangga, komersial dan sektor lainnya. Sektor industri dan transportasi, merupakan pengguna energi paling besar, kedua sektor tersebut mengkonsumsi energi sebesar 49,1 % untuk sektor industri dan 29,7 % untuk sektor transportasi [1].

Bila dilihat dari jenis energi yang digunakan, bahan bakar minyak masih mendominasi. Konsumsi bahan bakar minyak dibandingkan konsumsi Non-BBM dan LPG memang jauh lebih tinggi. BBM sudah menjadi sumber energi utama, tidak hanya di Indonesia, tetapi juga seluruh dunia. Dari tahun 2005 hingga 2011, konsumsi BBM memang meningkat 297,807 juta barrel menjadi 394,052 juta barrel [2].

Tetapi kenyataannya, cadangan minyak bumi semakin menipis [1] dan kondisi perekonomian dunia juga membuat harga minyak bumi di pasaran menjadi tidak stabil. Isu yang berkaitan dengan lingkungan tentang dampak pemanasan global yang disebabkan oleh emisi gas karbondioksida akibat pemakaian bahan bakar minyak bumi juga menjadi perhatian di berbagai Negara.

Dengan kondisi seperti itu, pemerintah membuat kebijakan yang secara bertahap mengurangi subsidi bahan bakar minyak. Akibatnya, kenaikan harga bahan bakar minyak semakin sulit dihindari. Faktor-faktor tersebutlah yang mendorong dikembangkannya sumber energi alternatif pengganti bahan bakar berbasis fosil. Berbagai jenis energi pengganti minyak bumi telah digunakan antara lain tenaga baterai (fuel cells), panas bumi (geo-thermal), tenaga laut (ocean power), tenaga matahari (solar power), tenaga angin (wind power), batu bara, nuklir, gas, fusi dan biofuel [3].

Energi yang berbasis nabati atau biofuel sudah banyak dikembangkan, salah satu contohnya adalah biodiesel. Bahan bakar ini berasal dari tumbuhan, seperti tanaman jarak pagar, kelapa sawit, biji kapok dan lain - lain. Pemanfaatan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif setidaknya dapat mengurangi ketergantungan terhadap pemakaian bahan bakar minyak bumi, selain itu pula biodiesel lebih bersifat ramah lingkungan karena tidak mengandung sulfur dan tidak mengandung zat pencemar.

Di Indonesia, penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar kendaraan bermotor untuk mengurangi konsumsi petroleum mulai banyak diminati oleh masyarakat. Sejalan dengan hal tersebut, pemerintah juga mendorong upaya-upaya dalam dalam hal penggunaan sumber-sumber energi alternatif lainnya yang dianggap layak dikembangkan bila dilihat dari segi teknis, ekonomi dan lingkungan, antara lain bahan bakar nabati, Bio energi (Biofuel) melalui Instruksi Presiden No. 1 tahun 2006 tentang Penyediaan dan pemamfaatan bahan bakar nabati sebagai bahan bakar alternatif.

Budidaya tanaman yang menjadi sumber minyak nabati berupa biodiesel semakin banyak digalakkan. Sebagai contoh, tanaman kelapa sawit dan kapok merupakan jenis tanaman yang sudah banyak dibudidayakan masyarakat hampir disemua daerah. Tanaman kapok banyak ditanam didaerah Jawa Timur, Jawa Tengah dan Nusa Tenggara Timur. Sedangkan tanaman kelapa sawit banyak dikembangkan diperkebunan-perkebunan Pulau Sumatera. Sedangkan untuk tanaman jarak pagar itu sendiri terus dilakukan terutama dibeberapa wilayah seperti Banten, Subang, Nusa Tenggara Timur, Sulawesi dan Nusa Penida. Didaerah-daerah tersebut banyak dikembangkan penelitian terhadap tanaman jarak pagar untuk memperoleh varietas unggulan [4].

Biodiesel sendiri bisa dibuat melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol dan bisa menggunakan katalis. Selain dihasilkan biodiesel yang berupa metil ester, pada proses ini dihasilkan juga gliserol sebagai hasil samping. Sebagai ilustrasi, dalam reaksi transesterifikasi akan dihasilkan gliserol sebesar 10 % dari berat minyak diesel yang diproduksi. Melimpahnya produksi gliserol ternyata justru akan menurunkan harga gliserol di pasaran apalagi gliserol kasar (crude) tidak bisa digunakan langsung oleh industri. Gliserol ini memerlukan proses pemurnian lebih lanjut dengan biaya yang tidak sedikit [5].

Tersedianya gliserol yang cukup banyak merupakan peluang untuk dikembangkan lebih lanjut melalui cara-cara pengolahan gliserol. Untuk itu, diperlukan upaya lebih lanjut sehingga gliserol dapat dimanfaatkan kembali. Gliserol banyak dimanfaatkan pada industri makanan, kosmetik maupun obat - obatan. Gliserol juga dapat dikembangkan menjadi bahan bakar seperti hydrogen [6] atau methanol [7] dan produk kimia lain yang dapat meningkatkan nilai ekonomi dari gliserol seperti akrolin [8], propane [9] dan asam laktat [10] dengan mendegradasi gliserol. Degradasi gliserol juga dapat dilakukan dengan berbagai macam proses seperti steam reforming [11], pirolisis [12], hidrotermal [13] dan hidrogenasi katalitik [14]. Sedangkan penelitian tentang gliserol menggunakan proses sonikasi juga telah dilakukan [7, 15].

Penelitian yang berkaitan dengan proses degradasi gliserol seperti penjelasan sebelumnya masih memerlukan energi yang sangat besar sehingga membutuhkan biaya yang besar pula. Untuk itu, perlu dicari metode alternatif untuk proses degradasi gliserol sehingga proses pendegradasian lebih cepat namun membutuhkan energi yang lebih kecil. Metode yang bisa digunakan adalah dengan melakukan proses degradasi gliserol menggunakan gelombang ultrasonik. Beberapa peneliti telah melakukan metode tersebut dalam mendegradasi bahan organik membuktikan bahwa metode ini menjadi alternatif yang cukup baik sebagai penyedia energi.

Dari berbagai penelitian terdahulu memberikan gambaran bahwa senyawa gliserol sangat berpotensi untuk diolah menjadi produk kimia lain termasuk bahan bakar. Beberapa faktor yang mempengaruhi proses transformasi gliserol antara lain adalah metode serta kondisi operasi seperti temperatur, tekanan dan penggunaan katalis.

Penelitian ini akan meliputi beberapa faktor yang akan mempengaruhi proses degradasi. Faktor - faktor tersebut antara lain waktu reaksi, suhu reaksi, tekanan operasi, konsentrasi reaktan serta efek

sonikasi. Dari faktor – faktor ini akan diidentifikasi produk-produk yang dihasilkan. Identifikasi produk dari proses tersebut akan dianalisa dengan menggunakan GC/GCMS.

Ultrasonik atau ultrasound adalah putaran tekanan suara dengan frekwensi yang lebih besar dari daripada batas atas pendengaran manusia. Meskipun batas ini bervariasi tiap orang, yaitu mendekati 20 kilohertz (20,000 hertz) dalam kesehatan. Produk ultrasonic digunakan pada bidang yang berbeda. Power ultrasound yang digunakan bidang kimia dalam range 20-100 kHz.

Ultrasonik bersifat *non-destructive* dan *non-invasive*, sehingga dapat dengan mudah diadaptasikan ke berbagai aplikasi [16]. Salah satu manfaat metode ultrasonik adalah untuk mempercepat proses [17]. Hal ini dibuktikan dengan ekstraksi pati jagung yang menyebutkan rendemen pati jagung yang didapat dari proses ultrasonik selama 2 menit adalah sekitar 55,2-67,8 % hampir sama dengan rendemen yang didapat dari pemanasan dengan air selama 1 jam yaitu 53,4%. Dengan penggunaan ultrasonik proses reaksi senyawa organik pada tanaman dan biji-bijian dengan menggunakan pelarut organik dapat berlangsung lebih cepat. Dinding sel dari bahan dipecah dengan getaran ultrasonik sehingga kandungan yang ada didalamnya dapat keluar dengan mudah [18].

Cara kerja metode ultrasonik dalam mengekstraksi adalah sebagai berikut : gelombang ultrasonik terbentuk dari pembangkitan ultrason secara lokal dari kavitas mikro pada sekeliling bahan yang akan diekstraksi sehingga terjadi pemanasan pada bahan tersebut, sehingga melepaskan senyawa ekstrak. Terdapat efek ganda yang dihasilkan, yaitu pengacauan dinding sel sehingga membebaskan kandungan senyawa yang ada di dalamnya dan pemanasan lokal pada cairan dan meningkatkan difusi ekstrak. Energi kinetik dilewatkan ke seluruh bagian cairan, diikuti dengan munculnya gelembung kavitas pada dinding atau permukaan sehingga meningkatkan transfer massa antara permukaan padat-cair. Efek mekanik yang ditimbulkan adalah meningkatkan penetrasi dari cairan menuju dinding membran sel, mendukung pelepasan komponen sel, dan meningkatkan transfer massa [19]. Disamping itu juga kavitas ultrasonik menghasilkan daya patah yang akan memecah dinding sel secara mekanis dan meningkatkan transfer material [20].

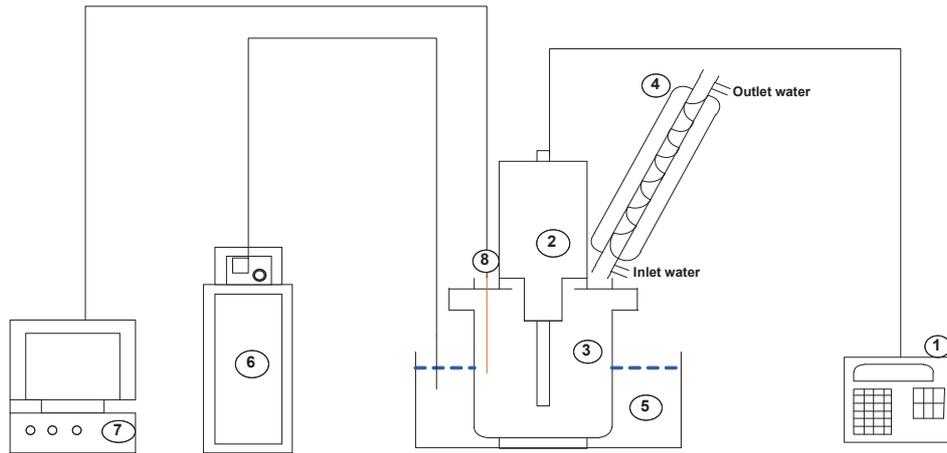
Berdasarkan uraian tersebut, maka penelitian tentang degradasi gliserol dengan proses sonikasi jenis tanduk getar perlu dikembangkan untuk menghasilkan senyawa kimia lainnya yang dapat meningkatkan nilai ekonomi dari gliserol.

2. Metodologi Penelitian

Peralatan utama Sonikasi yang digunakan adalah seperangkat peralatan sonikator jenis *High Intensity Ultrasonic Processor VCX 500* Sonics and Materials Inc, USA (500 W, 20 kHz) yang dilengkapi dengan probe sonikator dengan diameter tip 1,3 cm., part number 630-0219, intensity high, micrometers length 5,5 in, reaktor stainless steel 316 volume 400 ml, kondensor refluks. Suhu di dalam reaktor diukur dengan menggunakan termokopel tipe K ukuran 1/16 in (*As One*, Korea) dan direcord menggunakan Data Taker. Bahan yang digunakan adalah gliserol 91 %, katalis HZSM-5 dan aquades.

Reaksi dilakukan dengan cara memasukkan campuran gliserol-air kedalam reaktor dengan perbandingan massa 1:12, kemudian pasang peralatan seperti pada gambar 1. Setelah siap, lakukan proses sonikasi selama 10 menit, setelah waktu sonikasi tercapai, kemudian proses dihentikan. Variabel penelitian adalah temperatur operasi 50 °C, tekanan atmosferik, waktu sonikasi 10, 30, 50, 70 dan 90 menit. Hasil dari proses tersebut kemudian dianalisa dengan menggunakan GC/GCMS dengan jenis kolom Agilent 19091Z-213, dengan kondisi sebagai berikut: temperatur maksimum kolom 325 °C, temperatur maksimum oven 325 °C, temperatur detektor depan 300 °C, jenis detector FID (depan) dan TCD (belakang), laju umpan 1,6 ml/menit, laju udara 300 ml/menit, laju hidrogen 30 ml/menit, gas pembawa helium dengan run time 7,5 menit.

Rangkaian peralatan penelitian dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 1. Rangkaian Peralatan Penelitian

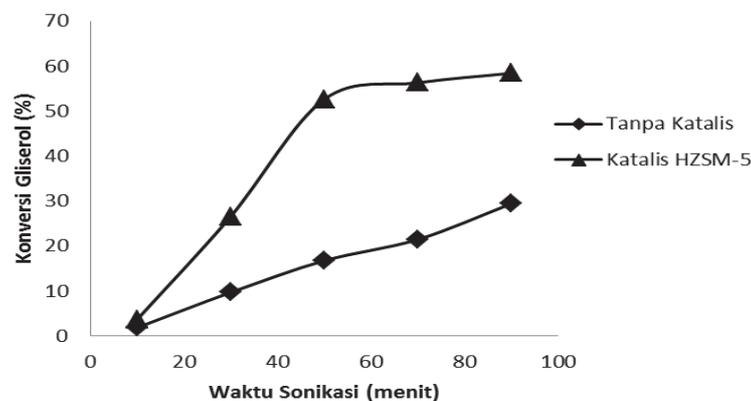
Keterangan Gambar :

- | | |
|--------------------|----------------------|
| 1. Power Sonikator | 5. Bak air pendingin |
| 2. Probe sonikator | 6. Chiller |
| 3. Reaktor | 7. Data taker |
| 4. Kondensor | 8. Thermocouple |

3. Hasil dan pembahasan

3.1 Pengaruh Waktu Sonikasi Terhadap Konversi Gliserol

Untuk mengetahui banyaknya gliserol yang terkonversi, maka dibuat grafik hubungan antara konversi gliserol terhadap waktu sonikasi dengan dan tanpa menggunakan katalis, seperti pada gambar berikut

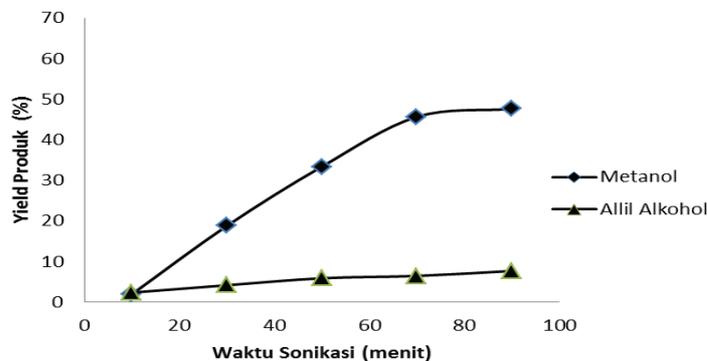


Gambar 2. Pengaruh waktu sonikasi terhadap konversi dengan dan tanpa katalis pada 50 °C

Dari gambar 2. dapat dilihat bahwa konversi reaksi mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya waktu reaksi, baik tanpa ataupun dengan menggunakan katalis. Pada kondisi tanpa menggunakan katalis untuk waktu 10 menit konversi gliserol 1,84 %, pada waktu sonikasi 30 menit gliserol terkonversi meningkat menjadi 9,68 %, kemudian meningkat lagi pada waktu reaksi 50 menit dengan konversi sebesar 16,74 %, demikian pula pada waktu sonikasi 70 menit kembali meningkat dengan konversi gliserol sebesar 21,46 % dan pada waktu sonikasi 90 menit juga mengalami peningkatan dengan konversi sebesar 29,43 %. Sedangkan untuk kondisi reaksi dengan penambahan katalis HZSM-5 juga terjadi hal yang sama yakni terjadi peningkatan konversi gliserol seiring dengan lamanya waktu sonikasi, dimana pada waktu sonikasi 10 menit konversi gliserol sebesar 3,65 %, pada waktu sonikasi 30 menit terjadi peningkatan dengan konversi gliserol sebesar 26,57 %, demikian pula untuk waktu sonikasi 50 menit gliserol terkonversi juga mengalami peningkatan menjadi 52,62 %,

peningkatan konversi gliserol kembali terjadi pada waktu sonikasi 70 menit menjadi 56,28 % dan pada waktu sonikasi 90 menit konversi gliserol sebesar 58,41 %.

3.2 Pengaruh Waktu Sonikasi Terhadap Yield Produk



Gambar 3. Pengaruh waktu sonikasi terhadap yield produk dengan katalis pada 50 °C

Dari gambar 3 dapat dilihat bahwa yield produk mengalami peningkatan seiring bertambahnya waktu sonikasi, baik itu metanol maupun allil alkohol. Dari waktu sonikasi 10 sampai 70 menit yield metanol mengalami peningkatan yang cukup signifikan, namun setelah waktu tersebut cenderung mengalami stagnasi. Sementara untuk produk allil alkohol tidak terjadi peningkatan yang signifikan seperti produk metanol, hal tersebut diduga terjadi karena allil alkohol dapat terbentuk pada kondisi temperature dan tekanan yang tinggi, ini sesuai dengan beberapa peneliti sebelumnya [7, 13, 21]. Yield tertinggi yang diperoleh adalah 47,6 % metanol pada waktu sonikasi 90 menit.

4. Kesimpulan

Dari hasil yang telah diperoleh, maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Radiasi gelombang ultrasonik untuk proses degradasi gliserol dapat digunakan untuk menghasilkan senyawa lain seperti metanol, allil alkohol dan lain – lain.
2. Dengan bertambahnya waktu sonikasi, dapat meningkatkan konversi gliserol maupun yield produk.
3. Pengaruh penambahan katalis berpengaruh signifikan untuk meningkatkan konversi gliserol maupun yield terutama pada produk metanol.
4. Konversi terbesar yang diperoleh adalah dengan penggunaan katalis HZSM-5 dengan nilai konversi sebesar 58,41 % pada kondisi waktu sonikasi 90 menit.
5. Yield tertinggi adalah 47.60 % metanol yang diperoleh dengan penggunaan katalis HZSM-5 pada kondisi waktu sonikasi 90 menit.

5. Daftar Referensi

- [1] Anonim, Dewan Energi Nasional, Naskah kebijakan Energi Nasional, 2010.
- [2] Anonim, Data Statistik Minyak Bumi, 2011.
- [3] Anonim, National Biodiesel Board, 2002.
- [4] A. Sugiono, “Pemamfaatan Biofuel dalam Penyediaan Energi Nasional Jangka Panjang”. Makalah Seminar Teknologi untuk Energi.PTPSE-BPPT, 2005.
- [5] N. Pachauri, and B. He, “ Value-Added utilization of crude glycerol from biodiesel production : A Survey od current Research Activities”, ASABE annual International Meeting, Portland, Oregon, 2006.
- [6] A.J. Byrd, K. K. Pant, and R. Gubta, “Hydrogen Production from Glycerol by Reforming in Supercritical Water Over Ru/Al₂O₃ Catalyst”, Fuel Journal, 2956-2960, 2008.
- [7] Y. Yuyun, “Studi reaksi Degradasi Gliserol Dalam Air (subkritis/Superkritis) dan Penggunaan Teknologi Sonokimia”, Laporan Disertasi, 2012.

- [8] M.Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata, "Acrolein Synthesis From Glycerol in Hot-Compressed Water", *Bioresour. Technol.*, 98, 1285-1290, 2007.
- [9] K. Murata, I. Takahara, and M. Inaba, "Propane Formation By Aqueous-Phase Reforming of Glycerol Over Pt/H-Zsm5 Catalysts", *React. Kinet.Catal. Lett.*, 93, 59-66, 2008.
- [10] A. Yuksel, H. Koga, M. Sasaki, and M. Goto, "Elektrolisis og Glycerol in Subcritical Water", *J. renew. Sustain. Energy* 1, 033112, 1-12, 2009.
- [11] Adhikari, S. Fernando, and S. A. Haryanto, "Production of Hydrogenby steam Reforming of Glycerin over Alumina-support metal catalysts", *Catalysis Today Journal*, 354-364, 2007.
- [12] T. Valliyapan, N.N Bakhshi, and A.K. Dalai, "Pyrolysis of glycerol for the production of Hydrogen or syngas", *Bioresource Technology*, 1-8, 2007.
- [13] W. Buhler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, and C. Mas, "Ionic reaction and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near and supercritical water", *Supercritical Fluid*, 22, 37-53, 2002.
- [14] V. Lehr, M. sarlea, L. Ott, and H. Vogel, "Catalytic Dehydration of Biomass-derived polyols in sub-and supercritical water", *Catalysis Today Journal*, 121-129, 2007.
- [15] Kalla R., Sumarno, S., Mahfud, M. (2015), "Pengaruh Penambahan Asam Posfat Pada Degradasi Gliserol Untuk Menghasilkan Metanol Menggunakan Ultrasonik", *Prosiding SENATEK*, ITN Malang, 763-767, 2015.
- [16] D.J. Mc.Clements, "Advances in The Application of Ultrasound in Food Analysis and rocessing", *Trends Food Sci. Techn.* 6, 293-299, 1995.
- [17] J. Kuldiloke, "Effect of Ultrasound, Temperature and Pressure Treatments on Enzyme Activity and Quality Indicators of Fruit and Vegetable Juices", *Dissertationder Technischen Universität Berlin*, Berlin, 2002.
- [18] C. Cameron, D.K, Wang, Ya-Jane, "Application of Protease and High-Intensity Ultrasound in Corn Starch Isolation from Degermed Corn Flour", *Journal Food Sience University Of Arkansas*, Vol. 83(5), 505-509, 2006.
- [19] F. J. Keil, "Ultrasonic Vs. Microwave Extraction Intensification of Active Principles From Medicinal Plants", *AIDIC Conference Series*, 1-8, 2007.
- [20] Q. M. Liu, "Optimization of Ultrasonic-assisted extraction of chlorogenic acid from *Folium eucommiae* and evaluation of its antioxidant activity", *Journal of Medicinal Plants Research* Vol. 4(23), pp. 2503-2511, 2010.
- [21] Y. Gua, N. Cui, Q. Yua, C. Li, and Q. Cui, "Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts", *Applied Catalysis Journal*, 429 – 430, 9–16, 2012.