

MAKALAH PENDAMPING : PARALEL B



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA IV
"Peran Riset dan Pembelajaran Kimia dalam Peningkatan Kompetensi Profesional"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 31 Maret 2012



PEMURNIAN BIOETANOLDENGAN MEMBRAN PERVAPORASI ORGANOFILIK

Petrus Darmawan *

Program Studi D-III Analis Kimia, Fakultas Teknik
Universitas Setia Budi, Surakarta, Indonesia

* Korespondensi, telp : 08122589959, e-mail: ptrs.darmawan@gmail.com

ABSTRAK

Pengembangan bahan bakar nabati (*biofuel*) seperti bioetanol sebagai energi alternatif terus dilakukan. Pemurnian bioetanol merupakan langkah yang sangat krusial dan mengkonsumsi biaya tinggi, dimana hal ini disebabkan oleh rendahnya kemurnian bioetanol hasil fermentasi yang berkisar 8-12%. Pemurnian bioetanol dengan teknologi distilasi konvensional hanya dapat memperoleh bioetanol dengan kadar maksimal 95 %, sementara bioetanol sebagai biofuel minimal harus memiliki kemurnian 99,5 %. Pervaporasi, proses pemisahan menggunakan membran dengan gaya dorong perbedaan tekanan merupakan solusi yang tepat untuk mengatasi permasalahan tersebut. Dalam studi ini telah dilakukan kajian mengenai pengaruh temperatur umpan dan tekanan pada sisi permeat dengan penggunaan membran organofilik pada proses pervaporasi campuran bioetanol-air dengan konsentrasi umpan 9,86 %. Hasil studi menunjukkan bahwa temperatur umpan dan tekanan pada sisi permeat berpengaruh terhadap kinerja membran pervaporasi dan proses pervaporasi terbaik didapatkan pada temperatur umpan 35 °C dan tekanan sisi permeat 5 cmHg dengan proses batch selama 1 jam yang menghasilkan fluks dan selektivitas masing-masing 0,7887 g/cm².h dan 10,84 dengan kadar bioetanol produk 54,24 %.

Kata kunci : bioetanol; organofilik; pemurnian; pervaporasi;

PENDAHULUAN

Sumber energi bagi suatu negara sangatlah strategis untuk mendukung pengembangan industri, transportasi dan energi listrik. Kenyataan bahwa cadangan minyak bumi yang semakin menipis dan status sebagai negara *net importer* bahan bakar minyak (BBM), mendorong Indonesia terus melakukan upaya untuk memecahkan permasalahan ketergantungan terhadap BBM dalam pemenuhan kebutuhan energi nasional. Langkah ini diimplementasikan dengan keluarnya Peraturan Presiden (Perpres) Republik Indonesia No. 5 tahun 2006 tentang kebijakan energi nasional untuk pengembangan sumber energi alternatif pengganti BBM dan Instruksi Presiden (Inpres) No. 1 tahun 2006 tentang penyediaan dan pemanfaatan bahan bakar

nabati (*biofuel*) sebagai bahan bakar alternatif pengganti BBM.

Bioetanol merupakan salah satu jenis *biofuel* yang telah dan terus dikembangkan oleh pemerintah Indonesia sebagai upaya untuk mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar fosil. Alasan mendasar pengembangan tersebut karena ketersediaan biomassa sebagai bahan baku pembuatan bioetanol yang melimpah di Indonesia dan bioetanol juga dikenal sebagai bahan bakar yang ramah lingkungan[1].

Untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar (*biofuel*), kemurnian bioetanol harus mencapai lebih dari 99,5%. Pemurnian bioetanol merupakan langkah yang sangat krusial dan mengkonsumsi biaya tinggi, dimana hal ini disebabkan oleh rendahnya

kemurnian bioetanol hasil fermentasi yang berkisar 8-12%. Distilasi konvensional telah terbukti sebagai teknologi yang banyak digunakan pada tahap ini, namun kemurnian bioetanol maksimal yang didapat hanya 95 %, dimana hal ini disebabkan karena terbentuknya campuran azeotrop antara bioetanol dan air [2,3]. Untuk menghasilkan bioetanol ~100%, dibutuhkan proses pemurnian lanjut seperti proses *extractive distillation*, *azeotropic distillation*, dan *ion exchange resin*. Keterbatasan teknologi-teknologi tersebut adalah kebutuhan *chemical agent* dan konsumsi energinya yang besar [2]. Pervaporasi, proses pemisahan menggunakan membran dengan gaya dorong perbedaan tekanan, menawarkan pemecahan masalah dari kondisi ini. Kemampuannya dalam memisahkan campuran azeotrop dengan proses yang sederhana [2,4,5], dapat dianggap sebagai teknologi yang bersih, dan memungkinkan penghematan energi yang besar dibandingkan dengan distilasi pada proses pemisahan cairan maupun uap [6] menjadikan teknologi inilah diaplikasikan untuk proses pemurnian bioetanol.

Keberhasilan proses pervaporasi sangat dipengaruhi oleh tahanan perpindahan massa intrinsik membran. Selain karakteristik campuran umpan dan membran itu sendiri, faktor hidrodinamika serta kondisi operasi juga memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kinerja pervaporasi [2].

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengkaji pengaruh parameter operasi seperti temperatur umpan dan tekanan sisi permeat terhadap kinerja membran pervaporasi organofilik yang ditunjukkan oleh fluks dan selektivitasnya.

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini antara lain adalah bioetanol teknis dengan kadar 9,86%, etanol absolut *pro analysis*, air suling, dan membran polimer organofilik (PERVAP 4060). Peralatan yang digunakan terdiri dari unit pervaporasi, refraktometer ABBE, serta peralatan pendukung lainnya. Skema unit peralatan pervaporasi ditunjukkan pada Gambar 1. Kinerja membran untuk proses pemisahan biasanya dinyatakan dengan fluks permeat (permeabilitas) dan faktor pemisahan (selektivitas). Kualitas pemisahan akan semakin baik dengan meningkatnya selektivitas. Di sisi lain, peningkatan selektivitas umumnya

berbanding terbalik dengan fluks yang dihasilkan sehingga diperlukan suatu optimasi [7]. Untuk aplikasi praktis dari pervaporasi, membran harus memiliki tingkat permeasi yang tinggi dan faktor pemisahan yang besar [8]. Fluks permeat dan selektivitas dihitung dengan menggunakan persamaan berikut [9]:

$$J = \frac{m}{S \times t} \quad (1)$$

$$\alpha_{A/B} = \left(\frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \right) \quad (2)$$

dimana J adalah fluks, m massa permeat, S luas permukaan membran, t waktu permeasi, y_A berat komponen A dalam permeat, y_B berat komponen B dalam permeat, x_A berat komponen A dalam umpan, x_B berat komponen B dalam umpan dan $\alpha_{A/B}$ adalah selektivitas komponen A yang berhubungan ke komponen B.

Konsentrasi dan jumlah bioetanol dalam umpan dan lama waktu proses pervaporasi (proses pervaporasi dilakukan secara *batch* selama 1 jam) merupakan variabel yang ditetapkan, sedangkan variabel berubahnya adalah temperatur umpan dan tekanan pada sisi permeat. Temperatur umpan diamati pada rentang 35-75 °C sedangkan tekanan sisi permeat divariasikan pada rentang 5-25 cmHg.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Temperatur Umpan

Untuk mengkaji pengaruh temperatur umpan, percobaan dilakukan dengan memvariasikan temperatur umpan dalam rentang 35-75 °C. Tekanan pada sisi permeat dijaga kondisinya pada tekanan 5 cmHg. Hasil percobaan yang memvariasikan temperatur umpan dapat dilihat pada Gambar 2. Sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2, semakin tinggi temperatur umpan, nilai fluks (laju permeasi) mengalami peningkatan tetapi selektivitas proses akan menurun. Menurut Gallego dkk. [10], peningkatan fluks dan penurunan selektivitas tersebut disebabkan oleh tekanan partial bioetanol dalam uap yang meningkat dengan meningkatnya temperatur larutan. Kenaikan suhu ini menyebabkan energi kinetik molekul-molekul bioetanol bertambah besar, sehingga lebih banyak molekul yang dapat meninggalkan permukaan cairan memasuki

fase gas. Akibatnya, konsentrasi uap semakin besar dan dengan demikian tekanan uap semakin besar, yang selanjutnya dapat mengakibatkan rantai polimer menjadi lebih fleksibel dan pembengkakan membran (*swelling membrane*). Pembengkakan membran ini akan memudahkan pengangkutan molekul bioetanol bersama dengan air sehingga mengakibatkan peningkatan fluks dan akan mengurangi faktor pemisahan air.

Perpindahan massa dalam pervaporasi juga mengikuti mekanisme *solution-diffusion*, dimana koefisien permeabilitas komponen melalui membran merupakan perkalian koefisien solubilitas dan koefisien difusinya[9], sehingga energi aktivasi untuk permeasi merupakan gabungan antara energi sorpsi pada membran dan energi aktivasi untuk difusi melalui membran. Dari persamaan-persamaan diatas terlihat bahwa semakin tinggi temperatur umpan, maka solubilitas dan difusivitas komponen yang berpermeasi akan meningkat yang juga akan mengakibatkan permeabilitas/fluks permeat akan semakin tinggi pula[2,11]. Kenaikan temperatur juga akan meningkatkan gaya dorong perpindahan massa. Fenomena tersebut terjadi karena semakin tinggi temperatur umpan, tekanan uap parsial sebagai tenaga pendorong perpindahan massa juga akan semakin tinggi, yang mengakibatkan peningkatan fluks yang dihasilkan.

Penurunan selektivitas terlihat dari konsentrasi air dalam permeat yang semakin menurun seiring kenaikan suhu. Fenomena tersebut terjadi karena efek temperatur terhadap permeabilitas membran. Kenaikan temperatur akan meningkatkan gerakan termal pada rantai polimer secara acak sehingga memperbesar ruang kosong dalam polimer (*swelling*). Hal ini dapat didasarkan pada teori Eyring, dimana gerakan termal dari rantai polimer di bagian yang *amorphous* secara acak menghasilkan "lubang" (volume bebas). Peningkatan temperatur menyebabkan frekuensi dan amplitudo rantai akan meningkat dengan cepat dan menghasilkan perbesaran lubang. Pada pervaporasi, molekul yang terserap dapat pula berdifusi melalui lubang tersebut. Jadi, ketika suhu tinggi, tingkat difusi molekul yang dapat terserap akan tinggi pula, sehingga laju permeasi total menjadi lebih tinggi dan faktor pemisahannya menjadi lebih rendah [2,12-15].

Pengaruh Tekanan Sisi Permeat

Tekanan pada sisi permeat pada proses pervaporasi untuk pemurnian bioetanol juga sangat berpengaruh terhadap kinerja membran pervaporasi yang ditunjukkan oleh fluks dan selektivitasnya. Untuk mengkaji pengaruh tekanan pada sisi permeat, percobaan dilakukan dengan memvariasikan tekanan pada sisi permeat dalam rentang 5-25 cmHg. Temperatur umpan dijaga kondisinya pada suhu 35 °C. Hasil percobaan pervaporasi yang memvariasikan tekanan pada sisi permeat dapat dilihat pada Gambar 3.

Pengujian pengaruh tekanan sisi permeat terhadap kinerja membran pervaporasi organofilik menunjukkan suatu fenomena dimana kenaikan tekanan pada sisi permeat menyebabkan penurunan fluks dan selektivitas proses yang kesemuanya dapat dilihat pada Gambar 3.

Hal ini juga telah dilaporkan pada percobaan yang dilakukan oleh Widodo dkk. [2], Takegami dkk. [12], dan Swayampakula dkk. [16]. Perbedaan tekanan uap diantara kedua sisi membran merupakan gaya dorong terjadinya difusi komponen melalui membran. Karena pervaporasi bekerja dengan cara menurunkan tekanan pada sisi permeat, maka kenaikan tekanan pada sisi permeat mengakibatkan penurunan laju permeasi. Pada kondisi dimana tekanan sisi permeat sama dengan tekanan jenuh komponen yang berpermeasi, gradien aktivitasnya menjadi nol dan akan terjadi penurunan fluks. Pada kondisi ini selektivitas proses hanya ditentukan oleh volatilitas relatif diantara komponen di dalam permeat[2,16]. Faktor yang sangat mempengaruhi volatilitas diantara komponen dalam permeat tersebut adalah nilai tekanan uap air dan tekanan uap etanol. Air memiliki tekanan uap yang jauh lebih rendah dibandingkan etanol (sebagai perbandingan adalah tekanan uap etanol pada suhu 45 °C sebesar 173,89 mmHg dan tekanan uap air pada suhu yang sama sebesar 71,98 mmHg [17], dimana senyawa yang mempunyai tekanan uap yang lebih tinggi akan bersifat lebih *volatile*) sehingga peningkatan tekanan sisi permeat memberikan efek yang lebih signifikan terhadap penurunan fluks air. Hal yang berkaitan dengan fenomena ini adalah proses evaporasi pada sisi permeat. Dalam pervaporasi, evaporasi berlangsung lebih cepat daripada pelarutan dan difusi melalui membran. Peningkatan tekanan pada sisi

permeat akan menurunkan laju evaporasi sehingga gradien konsentrasi air di antara kedua sisi membran menjadi kecil. Fenomena yang berbeda terjadi pada etanol, dimana kenaikan tekanan tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap fluks etanol karena tekanan uap etanol jauh lebih tinggi dibandingkan air [2,12]. Pada tekanan sisi permeat yang tinggi (mendekati tekanan uap parsial air), perbedaan volatilitas komponen merupakan faktor yang menentukan proses pemisahan [2,16]. Konsekuensinya adalah penurunan fluks dan konsentrasi air di permeat sebagai akibat penurunan selektivitas dan peningkatan konsentrasi etanol. Untuk menghindari fenomena tersebut, tekanan pada sisi permeat harus dipertahankan cukup rendah sehingga memungkinkan pemisahan yang efektif dan efisien dengan tetap memperhatikan aspek ekonominya karena operasi pada tekanan yang sangat rendah juga akan beresiko meningkatkan biaya operasinya.

Pengaruh Jenis Membran

Jenis membran yang digunakan pada proses pervaporasi memiliki kinerja yang berlainan, yang dapat dilihat dari fluks dan selektivitasnya. Penggunaan berbagai jenis membran (polimer ataupun anorganik) pada proses pervaporasi untuk pemurnian bioetanol akan sangat berpengaruh terhadap hasil akhir proses pemurnian (kadar bioetanol yang dihasilkan).

Penggunaan membran polimer organofilik (PERVAP 4060) pada proses pervaporasi dalam penelitian ini hanya dapat menghasilkan kadar bioetanol maksimal 54,24 % dengan umpan bioetanol 9,86 %. Hasil bioetanol yang didapatkan dari proses ini masih belum dapat digunakan sebagai *biofuel*. Hasil penelitian dengan penggunaan membran pervaporasi tersebut ditampilkan pada Tabel 1.

Dilihat dari Tabel 1, kinerja membran pervaporasi organofilik dapat memberikan fluks terbesar sebesar 0,8758 g/cm².h dengan selektivitas sebesar 2,26. Selektivitas yang rendah dengan penggunaan membran polimer organofilik tersebut dapat disebabkan karena terjadinya pembengkakan membran pada membran polimer karena kondisi operasi pervaporasi dengan temperatur umpan yang cukup tinggi. Pembengkakan membran ini mengakibatkan pengangkutan molekul bioetanol bersama-sama dengan molekul air menjadi lebih mudah yang akhirnya akan menyebabkan faktor

pemisahan air menjadi lebih rendah. Faktor lain yang dapat berkontribusi pada kinerja membran pervaporasi adalah geometri membran. Membran polimer organofilik ini diproduksi dengan geometri pelat datar, yang berpengaruh terhadap fluks yang dihasilkannya [10].

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dicapai, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Pada proses pervaporasi dengan penggunaan membran polimer organofilik (PERVAP 4060) pada pemurnian bioetanol, temperatur umpan dan tekanan pada sisi permeat berpengaruh terhadap kinerja membran pervaporasi yang ditunjukkan oleh fluks dan selektivitasnya. Semakin tinggi temperatur umpan, fluks akan meningkat tetapi akan menurunkan selektivitasnya. Tekanan sisi permeat yang semakin tinggi akan menyebabkan penurunan fluks dan selektivitasnya.
2. Fluks terbesar didapatkan pada suhu 75 °C dan tekanan 5 cmHg sebesar 0,8758 g/cm².h. Selektivitas terbesar didapatkan pada suhu 35 °C dan tekanan 5 cmHg sebesar 10,84 dengan kadar bioetanol produk 54,24 % dengan proses *batch* selama 1 jam. Bioetanol yang dihasilkan dengan proses pervaporasi menggunakan PERVAP 4060 tersebut belum dapat digunakan sebagai *biofuel*.

DAFTAR RUJUKAN

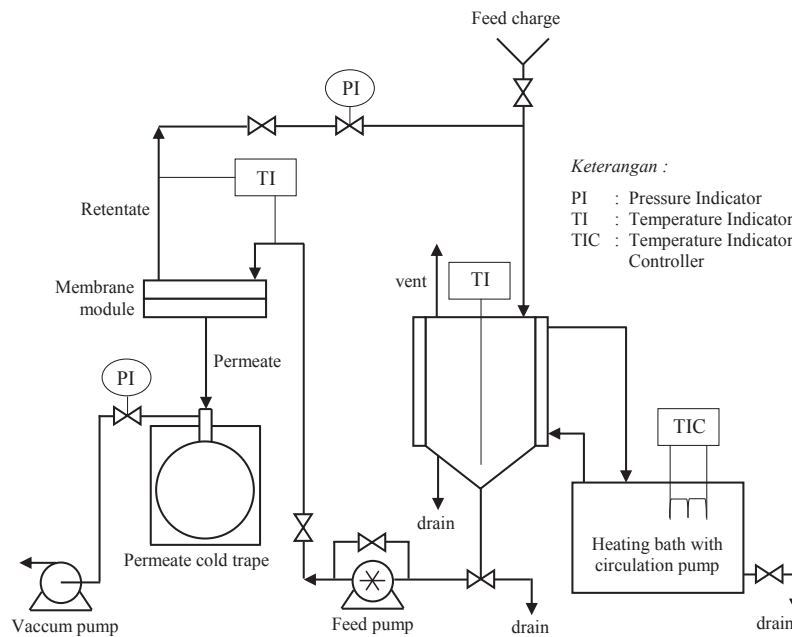
- [1] Prihandana, R. dan Hendro, R., 2007, *Energi Hijau Pilihan Bijak Menuju Negeri Mandiri Energi*, Penebar Swadaya, Jakarta
- [2] Widodo, S., Widiyasa, I.N., dan Wenten, I.G., 2004, Pengembangan Teknologi Pervaporasi untuk Produksi Etanol Absolut. *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses*, 21-22 Juli 2004. Semarang: F-27-1 – F-27-6
- [3] Kumar, S., Neetu, S., and Ram, P., 2010, Anhydrous Ethanol: A Renewable Source of Energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 1830-1844
- [4] Feng, X. and Huang, R.Y.M., 1997, Liquid Separation by Membrane Pervaporation : a Review, *Industrial*

- and *Engineering Chemistry Research*, 36: 1048-1066
- [5] Shao, P. and Huang, R.Y.M., 2007, Review: Polymeric Membrane Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 287: 162-179
- [6] Jonquière, A., Clement, R., Lochon, P., Neel, J., Dresch, M., and Chretien, B., 2002, Industrial State-of-the-art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries, *Journal of Membrane Science*, 206: 87-117
- [7] Keane, D., Eoin, F., and Michael, M., 2007, Preparation of Polymer-Based Membranes for Dehydration of Ethanol by Pervaporation, *Environmental Protection Agency STRIVE Programme 2007-2013, STRIVE Report Series*, No. 50: 1-37
- [8] Zhang, S. and Drioli, E., 1995, Pervaporation Membranes, *Separation Science and Technology*, 30: 1-3
- [9] Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd Edition, Netherlands, Kluwer Academic Publishers
- [10] Gallego, T.L., Emma, E., Giuseppe, L., and Luisa, F. dos Santos, 2002, Dehydration of Water/*t*-butanol Mixtures by Pervaporation: Comparative Study of Commercially Available Polymeric, Microporous Silica and Zeolite Membranes, *Journal of Membrane Science*, 197: 309-319
- [11] Satyanarayana, S.V., Sharma, A., Bhattacharya, P.K., 2004, Composite Membranes for Hydrophobic Pervaporation: Study With The Toluene-Water System, *Chemical Engineering Journal*, 102: 171-184
- [12] Takegami, S., Yamada, H., and Tsujii, S., 1992, Dehydration of Water/Ethanol Mixtures by Pervaporation Using Modified Poly(vinyl alcohol) Membrane, *Polymer Journal*, 24 (11): 1239-1250
- [13] Haryadi, Toto, S., dan Yeni, Q., 2006, Dehidrasi Etanol dengan Teknik Pervaporasi Menggunakan Membran Poli (Vinil Alkohol) Termodifikasi, *Jurnal P&PT*, IV (1): 182-191
- [14] Park, Y.I., Yeom, C.K., Lee, S.H., Kim, B.S., Lee, J.M., and Joo, H.J., 2007, Pervaporation Permeation Behavior of a Series of Chlorinated Hydrocarbon/Water Mixtures Through PDMS Membranes, *J. Ind. Eng. Chem*, 13 (2): 272-278
- [15] Ling, L.K., Nawawi, M.M.G., and Sadikin, A.N., 2008, Pervaporation of Ethanol-Water Mixture Using PVA Zeolite-Clay Membranes, *Jurnal Teknologi*, 49 (F): 167-177
- [16] Swayampakula, K., Biduru, S., Sundergopal, S., Abburi, K., 2008, Pervaporation Separation of Ethanol-Water Mixtures Through Sodium Alginate Membranes, *Desalination*, 229: 68-81
- [17] Perry, R.H. and Green, D.W., 2008, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th Ed., New York, McGraw-Hill, Inc.

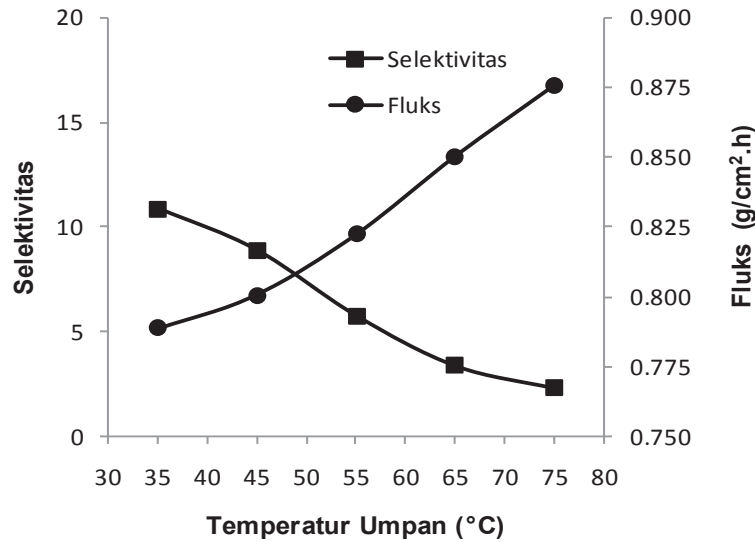
LAMPIRAN

Tabel 1. Hasil penelitian membran pervaporasi organofilik (PERVAP 4060)

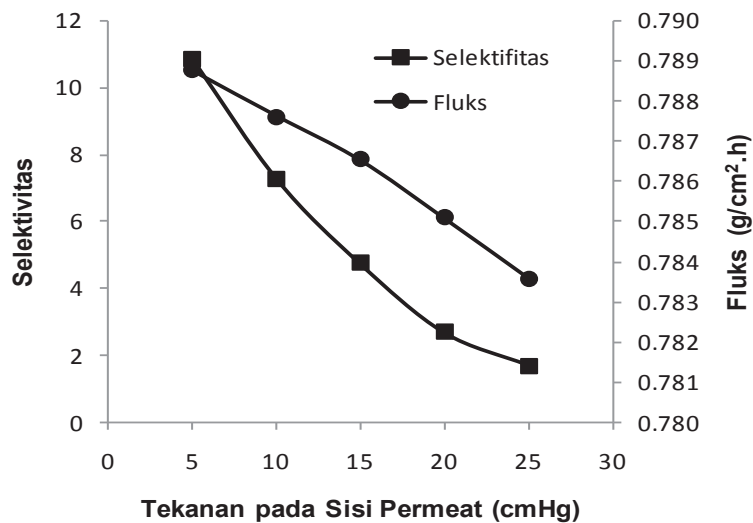
Run	Kondisi Operasi		Kadar Etanol (%-v)	Fluks (g/cm ² .h)	Selektivitas
	T (°C)	P (cmHg)			
1	35	5	54,24	0,7887	10,84
2	45	5	49,27	0,8003	8,88
3	55	5	38,46	0,8223	5,71
4	65	5	26,82	0,8500	3,35
5	75	5	19,85	0,8758	2,26
6	35	5	54,24	0,7887	10,84
7	35	10	44,21	0,7876	7,24
8	35	15	34,15	0,7865	4,74
9	35	20	22,61	0,7851	2,67
10	35	25	15,38	0,7836	1,66



Gambar 1. Skema alat pervaporasi



Gambar 2. Hubungan antara temperatur umpan dengan fluks dan selektivitas dengan penggunaan membran polimer organofilik (PERVAP 4060)



Gambar 3. Hubungan antara tekanan sisi permeat dengan fluks dan selektivitas dengan penggunaan membran polimer organofilik (PERVAP 4060)

Tanya Jawab

Nama Penanya : Priyadi

Pertanyaan :

Bahan baku bioetanol?

Jawaban :

Bahan baku bioetanol dari bahan-bahan dari alam (nabati) yang berupa biomassa. Agar tidak mengganggu ketahanan pangan, maka digunakan biomassa dari limbah pertanian, limbah kehutanan dan limbah-limbah lain seperti sampah buangan rumah tangga