

Studi Kinetika Reaksi Degradasi Gliserol Dari Limbah Biodiesel Dengan Metode Sonikasi

Isran Asnawi¹, Ruslan Kalla²

¹Teknik Kimia Mineral Politeknik Industri Logam Morowali, Morowali, Indonesia

²Teknik Kimia, Universitas Muslim Indonesia, Makassar, Indonesia

Email: isran@pilm.ac.id

Abstrak: Gliserol yang berasal dari limbah industri biodiesel dapat dikonversi menjadi bahan kimia bernilai tambah, seperti metanol, alil alkohol, dan akrolein. Proses degradasi pada konversi gliserol dapat dilangsungkan pada berbagai metode, antara lain *steam reforming* (pembentukan uap), pirolisis (pembakaran), hidrotermal, dan hidrogenasi katalitik, dan sonikasi. Metode sonikasi dipilih pada penelitian ini untuk mempercepat reaksi dengan energi yang lebih kecil. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi agar diketahui sejauh mana gliserol dapat didegradasi menggunakan metode tersebut. Proses degradasi gliserol menggunakan metode sonikasi dilakukan pada kondisi perbandingan massa gliserol-air 1:8, katalis H₂SO₄ 1%, waktu sonikasi, 20 - 40 menit, dan temperatur 30 - 60 °C. Kinetika reaksi pada penelitian ini diperoleh $k=5,306 \times 10^7 \exp(58,2404/RT)$ dimana reaksi merupakan reaksi orde pertama, dengan energi aktivasi 58,2404 Jmol⁻¹ menit⁻¹ dan faktor frekuensi 5,306 x 10⁷ menit⁻¹. Nilai energi aktivasi sebesar 58,2404 Jmol⁻¹menit⁻¹ menunjukkan bahwa terdapat energi minimum sejumlah tersebut agar reaksi dapat berlangsung. Nilai faktor frekuensi sebesar 5,306 x 10⁷ menit⁻¹ menyatakan jumlah tumbukan yang terjadi selama tiap menit.

Kata Kunci: gliserol; sonikasi; biodiesel; kinetika reaksi

PENDAHULUAN

Tersedianya gliserol yang cukup banyak dari hasil industri biodiesel merupakan peluang untuk dikembangkan lebih lanjut melalui cara-cara pengolahan gliserol melalui pemurnian. Menurut beberapa hasil studi, gliserol termasuk ke dalam 12 bahan kimia terpenting untuk di dunia [1]. Pemanfaatan industri gliserol sebagai bahan kimia bernilai tambah, menarik banyak perhatian, tidak hanya karena surplus gliserol yang tersedia, tetapi juga karena gliserol aman untuk pangan, berkelanjutan, tidak beracun, dan mudah terurai secara hayati.

Tiga bahan kimia bernilai tambah dan penting yang dapat diproduksi dari gliserol adalah 1,3-propanadiol, hidrogen, dan akrolein [2]. Terdapat beberapa metode yang digunakan oleh para peneliti untuk melakukan degradasi gliserol menjadi akrolein, seperti *steam reforming*, pirolisis, hidrotermal, dan hidrogenasi katalitik [3].

Namun semua proses tersebut membutuhkan energi yang cukup besar, sehingga diperlukan metode alternatif yang lebih sederhana, dengan waktu yang relatif singkat, dan energi yang kecil. Teknologi yang bisa diterapkan adalah dengan melakukan proses degradasi gliserol menggunakan gelombang suara atau ultrasonik. Berdasarkan dari latar belakang tersebut, maka dilakukan penelitian untuk memanfaatkan gliserol yang berasal dari limbah biodiesel menjadi produk lain menggunakan gelombang suara. Dengan mempelajari kinetika reaksi degradasi gliserol menggunakan gelombang ultrasonik, maka hal ini diperlukan untuk mengetahui sejauh mana gliserol dapat didegradasi menggunakan gelombang ultrasonik.

METODE

A. Alat

Peralatan yang digunakan adalah seperangkat reaktor sonikasi yang dilengkapi dengan pembangkit gelombang ultrasonik yang dirangkai seperti pada



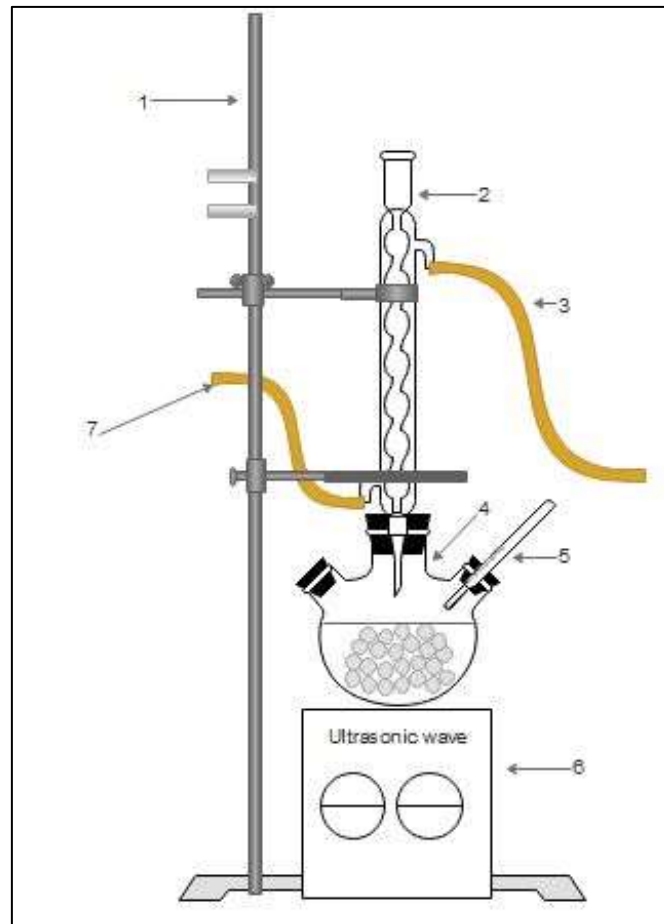
gambar 1, *magnetic stirrer*, *hotplate* pemanas, kondensor, pompa kondensor, lemari pendingin, *freezer*, termometer, dan seperangkat peralatan gelas laboratorium.

B. Bahan

Gliserol dari limbah biodiesel, akuades, asam sulfat, HCl, NaOH, indikator PP, natrium metaperiodat, etilen glikol.

C. Prosedur

Reaksi degradasi gliserol dilakukan didalam reaktor sonikasi volume 500 ml. Proses penelitian dilakukan dengan memasukkan gliserol kedalam reaktor dengan perbandingan massa gliserol dengan air 1 : 8 dan katalis H₂SO₄ 1%. Kemudian dipasang peralatan sonikasi seperti pada gambar 1 pada frekuensi gelombang ultrasonik 40 kHz. Proses sonikasi dilakukan pada berbagai variasi waktu, yakni 20, 25, 30, 35, dan 40 menit dan variasi suhu 30, 40, dan 50 °C. setelah waktu tercapai, kemudian proses dihentikan. Hasil sonikasi yang diperoleh dianalisa konversi gliserolnya dengan metode volumetri.



Gambar 1 Rangkaian Alat Sonikasi

Keterangan :

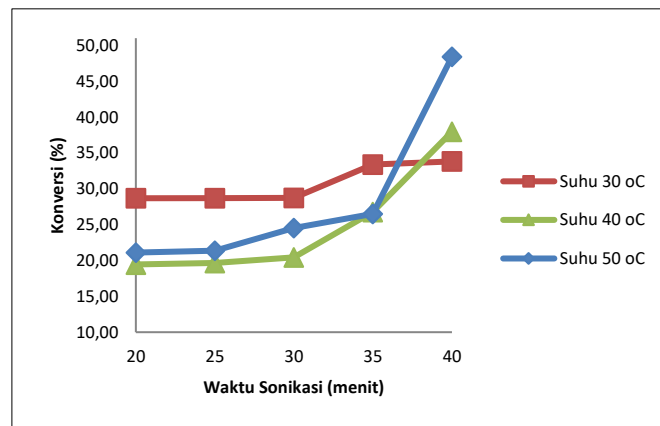
1. Statif dan Klem
2. Kondensor
3. Selang air masuk
4. Labu Leher Tiga
5. Termometer

6. Alat Sonikasi
7. Selang air keluar

HASIL

A. Analisa Konversi Gliserol pada variabel suhu dan waktu sonikasi

Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin lama proses sonikasi berlangsung maka semakin tinggi pula nilai konversi diperoleh. Dengan meningkatnya konversi gliserol seiring lamanya waktu sonikasi pada variabel suhu 30 °C, 40 °C, dan 50 °C, maka menunjukkan semakin banyak jumlah senyawa gliserol yang berkurang dan terdegradasi menjadi senyawa lain pada kondisi tersebut (variabel suhu dan waktu dengan katalis H₂SO₄ 1%).

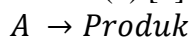


Gambar 2. Pengaruh waktu sonikasi terhadap konversi gliserol pada berbagai variasi suhu

B. Studi Kinetika Reaksi Degradasi Gliserol Menggunakan Gelombang Ultrasonik

Proses degradasi gliserol dengan menggunakan gelombang ultrasonik, mengikuti orde reaksi satu. Berdasarkan penelitian oleh Yuniati, Sumarno dan Mahfud (2010), reaksi degradasi gliserol (rasio massa 1:10 pada subkritis air) mengikuti model kinetika orde reaksi pertama.

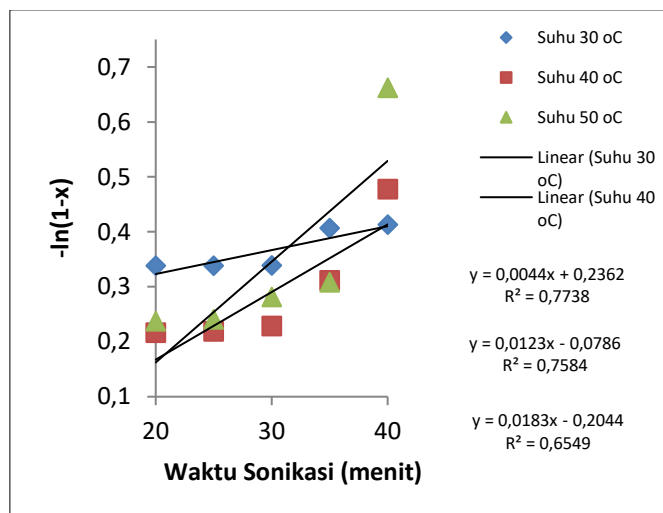
Model kinetika reaksi order pertama dapat ditunjukkan pada penurunan persamaan (2) [5] :



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (1)$$

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (2)$$

Berdasarkan persamaan (2) diatas, nilai x_A merupakan konversi gliserol (%) dan t adalah waktu reaksi (menit). Dalam persamaan kinetika ini nilai yang ingin dicari yaitu k , yang merupakan nilai tetapan laju reaksi. Nilai k dapat diperoleh melalui hubungan plot antara $-\ln(1-x_A)$ dan t pada tiap variabel suhu.



Gambar 3. Hubungan antara t terhadap $-\ln(1-x)$

Berdasarkan gambar 3, maka diperoleh nilai k pada suhu 30 °C, 40 °C, dan 50 °C secara berturut-turut adalah 0,0044; 0,0123; dan 0,0183. Dari data tersebut dapat dilihat bahwa seiring meningkatnya suhu maka tetapan laju reaksi juga meningkat. Karena tetapan laju reaksi berbanding lurus dengan laju reaksi, maka dapat disimpulkan bahwa pada reaksi ini (degradasi gliserol dengan gelombang ultrasonik), semakin meningkat suhu maka laju reaksi juga semakin meningkat, dan jumlah zat juga meningkat (nilai konversi gliserol).

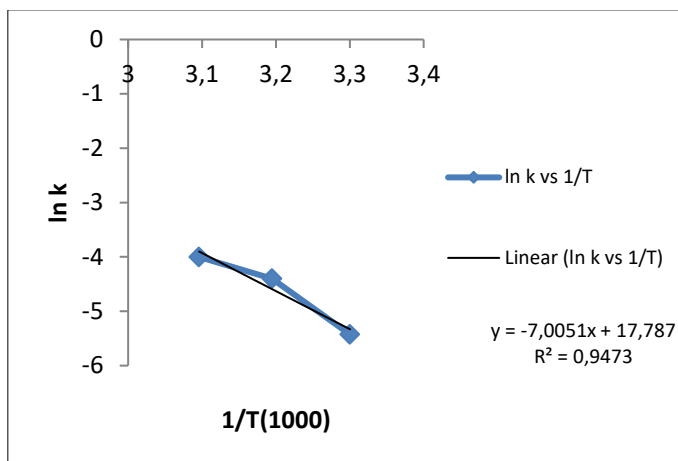
Pada studi kinetika reaksi ini juga ditentukan hubungan antara tetapan laju reaksi terhadap suhu. Dari hubungan tersebut, nilai gradien dapat diperoleh untuk menentukan Energi Aktivasi dan Faktor Frekuensi berdasarkan persamaan Arrhenius. Berikut adalah persamaan Arrhenius [5] :

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (3)$$

Dimana nilai k adalah tetapan laju reaksi. k_0 adalah frekuensi atau faktor pre-eksponensial. E adalah energi aktivasi yang menyatakan nilai energi minimum yang harus dimiliki oleh suatu reaksi untuk berlangsungnya suatu reaksi. R adalah tetapan gas dan T adalah suhu mutlak. Maka untuk memperoleh nilai E , maka dilakukan plot $\ln k$ terhadap $1/T$.

TABEL 1. PERHITUNGAN PERSAMAAN ARRHENIUS

T				
T (°C)	(K)	k	ln k	1/T(1000)
30	303	0,0044	-	3,300330
40	313	0,0123	5,426151	3,194888
50	323	0,0183	-	3,095975
60	333	-	4,398156	3,003003
		0,0008	-	
			4,000854	
			-	



Gambar 4. Hubungan antara $\ln k$ dan $1/T(1000)$

Faktor frekuensi (k_0) dan $-(E/R)$ diperoleh data regresi linear data $1/T$ dan $\ln K$ pada tabel 5. Hasil regresi linear didapatkan faktor frekuensi (k_0) sebesar $5,306 \times 10^7$ menit⁻¹ dan $-(E/R)$ sebesar $-7,0051$ K/menit. Energi aktivasi didapatkan dengan mengalikan nilai $-(E/R)$ dengan nilai $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ sehingga diperoleh energi aktivasi sebesar $58,2404 \text{ Jmol}^{-1} \text{ menit}^{-1}$

PEMBAHASAN

Pada gambar 2 dapat dilihat bahwa kondisi optimum memperoleh konversi gliserol dengan nilai terbaik adalah pada suhu $50 \text{ }^\circ\text{C}$ dengan waktu sonikasi 40 menit, yaitu sebesar 48,41%. Kondisi tersebut dipilih karena memperlihatkan kecenderungan kondisi kenaikan nilai konversi gliserol seiring bertambahnya waktu sonikasi. Nilai tersebut tidak jauh berbeda dengan kondisi optimum yang diperoleh, yakni sebesar 52,62% pada suhu $50 \text{ }^\circ\text{C}$ dengan waktu sonikasi 50 menit (menggunakan ultrasonik tanduk getar dan katalis HZSM-5).

Reaksi yang berlangsung secara ultrasonik pada reaktan (gliserol-air 1 : 8), menyebabkan kavitasasi pada senyawa reaktan [6]. Hal ini disebabkan karena waktu sonikasi berpengaruh terhadap intensitas gelombang ultrasonik, dimana semakin lama waktu sonikasi semakin lama pula waktu terjadinya intensitas gelombang sehingga proses kavitasasi juga semakin sering terjadi. Dengan adanya gelombang ultrasonik maka molekul-molekul yang terkandung di dalam reaktan berosilasi terhadap posisi rata-ratanya. Ketika energi yang diberikan oleh gelombang ultrasonik ini cukup besar, regangan gelombang bisa memecah ikatan antar molekul larutan, dan molekul larutan yang terpecah ikatannya ini akan memerangkap gas-gas yang terlarut didalam larutan ketika timbul rapatan kembali. Akibatnya timbul bola-bola berongga atau gelembung-gelembung yang berisi gas yang terperangkap. Selain efek kavitasasi, gelombang ultrasonik juga menyebabkan efek termal. Efek termal merupakan absorpsi energi gelombang ultrasonik yang menyebabkan suhu medium meningkat.

Menurut Bühler *et al.*, (2002), reaksi yang terjadi pada proses ini adalah reaksi radikal bebas. Reaksi ini adalah reaksi dengan probabilitas kejadian terbesar dalam pembentukan produk pada proses degradasi gliserol. Reaksi radikal bebas tersebut, cenderung memecah gliserol dibanding bereaksi dengan produk yang dihasilkan. Jumlah gliserol yang terdapat pada larutan sampel masih banyak dibandingkan produk yang

dihasilkan. Dengan demikian kebolehjadian interaksi antara gliserol dengan spesi OH[·] dan H[·] lebih besar daripada interaksi spesi H[·] dan OH[·] dengan produk.

Hal ini telah sesuai dengan penelitian oleh Bühler *et al.* (2002) bahwa seiring dengan lamanya waktu reaksi berlangsung maka dapat meningkatkan konversi reaksi. Hal tersebut juga diperkuat penelitian oleh Kalla [8] bahwa lama proses sonikasi berpengaruh terhadap intensitas gelombang ultrasonik, dimana semakin lama waktu sonikasi semakin lama pula waktu terjadinya intensitas gelombang sehingga proses kavitasi juga semakin sering terjadi.

Berdasarkan studi kinetika reaksi pada gambar 4 diperoleh hasil bahwa energi aktivasi dari reaksi degradasi gliserol dengan metode sonikasi adalah sebesar 58,2404 Jmol⁻¹menit⁻¹, yang berarti bahwa terdapat energi minimum sebesar jumlah tersebut agar reaksi dapat berlangsung. Nilai energi aktivasi sebesar 58,2404 Jmol⁻¹menit⁻¹ juga membuktikan bahwa reaksi kimia adalah yang mengendalikan reaksi. Nilai faktor frekuensi yang diperoleh sebesar 5,306 x 10⁷ menit⁻¹ yang menyatakan bahwa jumlah tumbukan yang terjadi selama setiap menit. Untuk menyederhanakan hasil kinetika reaksi degradasi gliserol menggunakan gelombang ultrasonik, maka dapat disimpulkan pada persamaan (8) berikut :

$$k = 5,306 \times 10^7 \exp\left(\frac{58,2404}{RT}\right) \quad (4)$$

KESIMPULAN

Dalam penelitian pemanfaatan gliserol dari limbah biodiesel menjadi akrolein menggunakan gelombang suara ini, maka dapat disimpulkan :

1. Kondisi optimum untuk memperoleh konversi gliserol terbaik adalah pada suhu 50 °C dan waktu sonikasi 40 menit, yaitu sebesar 48,41%
2. Kinetika reaksi yang diperoleh pada proses degradasi gliserol dengan metode sonikasi adalah $k = 5,306 \times 10^7 \exp\left(\frac{58,2404}{RT}\right)$, dimana reaksi merupakan reaksi orde pertama, dengan energi aktivasi 58,2404 Jmol⁻¹ menit⁻¹ dan faktor frekuensi 5,306 x 10⁷ menit⁻¹.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada bapak Dr. Ir.Ruslan Kalla ST., MT., IPM dan ibu Dr. Rismawati Rasyid, ST., MT., IPM selaku pembimbing. Terima kasih juga dihaturkan kepada dosen, staff dan teman-teman program magister teknik kimia atas bantuan dan dukungannya dalam menyelesaikan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Werypy and G. Petersen, "Top Value added Chemicals from Biomass," *US Dep. Energy*, vol. 1, 2004.
- [2] A. Talebian-kiakalaieh, N. Aishah, S. Amin, and H. Hezaveh, "Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 28–59, 2014.
- [3] R. Kalla, S. Sumarno, and M. Mahfud, "The influence of the addition H₃PO₄ on degradation of glycerol with vibrating horn," *ARNP J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 968–971, 2016.
- [4] Y. Yuniati, Sumarno, and Mahfud, "Kinetics Study Degradation of Glycerol in

- Subcritical Water,” *J. Sains dan Teknol.*, vol. 9, no. 2, pp. 54–60, 2010.
- [5] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering third edition*, 3rd ed. New York, USA: John Wiley & Son, 1999.
- [6] K. S. Suslick and G. J. Price, “Applications of ultrasound to organic chemistry,” *Ultrasonics*, vol. 25, no. 1, pp. 295–326, 1999.
- [7] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, and C. Mas, “Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 22, no. 1, pp. 37–53, 2002.
- [8] R. Kalla, S. Sumarno, and M. Mahfud, “Non-Catalytic and γ -Al₂O₃ Catalyst-based Degradation of Glycerol by Sonication Method,” *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 10, no. 3, pp. 304–312, Dec. 2015.