

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

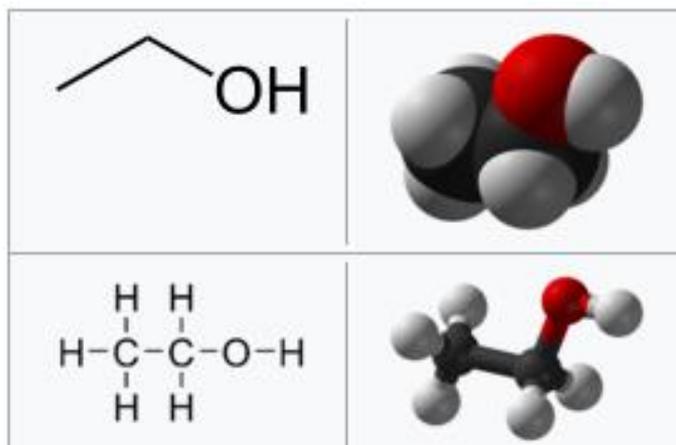
2.1 Etanol

Etanol atau etil alkohol adalah senyawa organik golongan alkohol rantai tunggal yang mengandung gugus hidroksil (OH) dengan rumus kimia C_2H_5OH dan rumus empiris C_2H_6O . Etanol merupakan isomer konstitusional dari dimetil eter dan sering disingkat menjadi EtOH, dengan "Et" merupakan singkatan dari gugus etil (C_2H_5). Etanol banyak digunakan untuk berbagai keperluan, misalnya pelarut karena bersifat polar, germisida atau antiseptik, minuman, bahan antibeku, bahan bakar, bahan *depressant* dan kemampuan khususnya sebagai bahan kimia intermediet untuk menghasilkan bahan kimia lain (Gaur, 2006). Ciri khas etanol adalah berbentuk cairan yang tidak berwarna dengan bau yang khas. Etanol dapat melarutkan zat organik dan bersifat mudah menguap dan memiliki angka oktan 91-105 (Hambali dkk., 2008). Adapun berikut ini sifat-sifat fisik etanol:

Tabel 2.1 Sifat-sifat Fisik Etanol

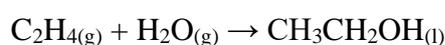
Sifat Fisik	Nilai
Massa molekul relatif	46,07 g/mol
Titik beku	-114,14°C
Titik didih	78,32°C
Densitas pada 20°C	0,7893 g/ml
Kelarutan dalam air	Sangat larut
Viskositas pada 20°C	1,17 Cp
Kalor spesifik pada 20°C	0,579 kal/g°C
Kalor pembakaran pada 25°C	7092,1 kal/g
Kalor laten penguapan pada 78,32°C	200,6 kal/g
Indeks bias	1,36
<i>Flash point</i>	21,11°C

Sumber: Kirk dan Othmer (1994)

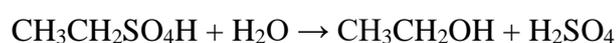
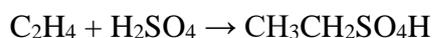


Gambar 2.1 Struktur Etanol
(Sumber: dosenpendidikan.co.id)

Etanol dapat diproduksi secara petrokimia melalui hidrasi etilena ataupun secara biologis melalui fermentasi gula dengan ragi. Etanol yang digunakan untuk kebutuhan industri sering kali dibuat dari senyawa petrokimia (bahan kimia apapun yang diperoleh dari bahan bakar fosil), utamanya adalah melalui hidrasi etilena, dengan reaksi berikut ini.



Katalis yang digunakan umumnya adalah asam fosfat. Katalis ini digunakan pertama kali untuk produksi skala besar etanol oleh *Shell Oil Company* pada tahun 1947. Reaksi ini dijalankan dengan tekanan uap berlebih pada suhu 300°C. Proses lama yang pernah digunakan pada tahun 1930 oleh *Union Carbide* adalah dengan menghidrasi etilena secara tidak langsung dengan mereaksikannya dengan asam sulfat pekat untuk mendapatkan etil sulfat. Etil sulfat kemudian dihidrolisis dan menghasilkan etanol, seperti berikut ini:



Etanol untuk kegunaan konsumsi manusia (seperti minuman beralkohol) dan kegunaan bahan bakar diproduksi dengan cara fermentasi. Spesies ragi tertentu (misalnya *Saccharomyces cerevisiae*) mencerna gula dan menghasilkan etanol dan karbon dioksida, seperti berikut ini:



Proses membiakkan ragi untuk mendapatkan alkohol disebut sebagai fermentasi. Konsentrasi etanol yang tinggi akan beracun bagi ragi. Pada jenis ragi

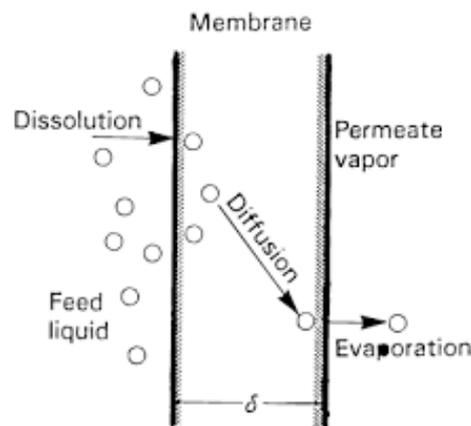
yang paling toleran terhadap etanol, ragi tersebut hanya dapat bertahan pada lingkungan 15% etanol berdasarkan volume. Untuk menghasilkan etanol dari bahan-bahan pati, misalnya sereal, pati tersebut haruslah diubah terlebih dahulu menjadi gula. Dalam pembuatan bir, ini dapat dilakukan dengan merendam biji gandum dalam air dan membiarkannya berkecambah. Biji gandum yang berkecambah tersebut akan menghasilkan enzim amilase. Biji kecambah gandum ditumbuk, dan amilase yang ada akan mengubah pati menjadi gula. Untuk etanol bahan bakar, hidrolisis pati menjadi glukosa dapat dilakukan dengan lebih cepat menggunakan asam sulfat encer, menambahkan fungi penghasil amilase, ataupun kombinasi dua cara tersebut.

Etanol pertama kali dibuat secara sintetik pada tahun 1826 secara terpisah oleh Henry Hennel dari Britania Raya dan S.G. Sérullas dari Prancis. Pada tahun 1828, Michael Faraday berhasil membuat etanol dari hidrasi etilena yang dikatalisis oleh asam. Proses ini mirip dengan proses sintesis etanol industri modern (Hennell, 1828). Pada zaman modern, etanol yang ditujukan untuk kegunaan industri sering kali dihasilkan dari etilena (Myers, 2007). Etena atau etilena adalah senyawa alkena paling sederhana yang terdiri dari empat atom hidrogen dan dua atom karbon yang terhubung oleh suatu ikatan rangkap. Karena ikatan rangkap ini, etena disebut pula hidrokarbon tak jenuh atau olefin.

Mengingat pemanfaatan etanol yang beraneka ragam, maka *grade* atau kadar etanol yang dimanfaatkan tentu berbeda sesuai dengan penggunaannya. Etanol yang mempunyai kadar 90-96% dapat digunakan pada industri. Etanol yang mempunyai kadar 96-99% dapat digunakan sebagai campuran untuk minuman keras dan bahan dasar industri farmasi, sedangkan besarnya kadar etanol yang dimanfaatkan sebagai campuran bahan bakar untuk kendaraan atau dikenal sebagai etanol absolut (*ethanol fuel grade*) ialah >99% (Indyah, 2007). Alkohol absolut tidak mengandung air dan hanya mempunyai gravitas spesifik 0,7938 pada suhu 15,55°C. Alkohol absolut C₂H₅OH sebagai contoh 100% etanol adalah etanol *anhydrous* murni. Alkohol absolut mempunyai titik didih 78,3°C. Alkohol absolut berbau tajam namun menyegarkan dan memiliki rasa yang tajam dan panas.

2.2 Teknologi Pervaporasi

Istilah pervaporasi pertama kali dikenalkan oleh Kober pada tahun 1917 untuk menggambarkan percobaan dialisis di Laboratorium (Pangarkar, 2009). Kober menemukan fenomena bahwa cairan di dalam kantong koloid akan ter evaporasi walaupun kantong dalam kondisi tertutup, kemudian ia akhirnya menyimpulkan bahwa yang dikeluarkan oleh membran adalah uap dari larutan. Fenomena ini kemudian ditermologikan dengan pervaporasi karena proses pervaporasi terjadi pada permease lalu vaporisasi. Pervaporasi adalah proses pemisahan yang mengontakkan campuran larutan secara langsung dengan salah satu sisi dari membran (*upsteam side*), sedangkan produknya yaitu permeat atau pervaporat dikeluarkan dalam fasa uap dari sisi membran yang lain (*downsteam side*) (Bungay dkk., 1983). Pervaporasi merupakan teknik pemisahan menggunakan membran yang saat ini berkembang dan dianggap dapat menjadi alternatif pengganti proses distilasi pada campuran azeotropik serta dehidrasi pelarut. Hal ini terutama terlihat dari penggunaan energi yang sangat efisien (Huang dkk., 2006).



Gambar 2.2 Teknologi Pervaporasi
(Sumber: eprints.polsri.ac.id)

Pervaporasi merupakan teknik pemisahan berdasarkan transport selektif melalui celah tebal yang digabungkan dengan evaporasi (Tsai dkk, 2000). Pervaporasi dapat dilakukan dengan menggunakan membran berpori ataupun nonpori (Nawawi, 2008). Pervaporasi adalah suatu proses pemisahan menggunakan membran yang berbeda dari semua proses membran yang lain karena terjadi perubahan fase permeat dari cair menjadi uap selama perpindahan bahan. Umpan dalam proses pervaporasi berfase cair. Daya dorong dalam membran dicapai

dengan menurunkan aktivitas komponen permeat. Komponen-komponen dalam campuran permeat melalui membran dan menguap sebagai hasil dari tekanan parsial pada bagian permeat lebih rendah dari tekanan uap jenuh. Daya dorong biasanya dikontrol dengan memberikan tekanan vakum. Alternatif lain yang digunakan ialah gas *inert* sebagai pembawa seperti uap air atau udara sehingga tekanan parsialnya menurun dari komponen permeat (Rautenbach & Albrecht, 1989).

Pervaporasi merupakan proses pemisahan membran yang relatif baru, dimana secara umum digunakan untuk pemisahan berdasarkan prinsip seperti *reverse osmosis* dan pemisahan gas membran. Dalam pervaporasi, campuran cairan yang dipisahkan (umpan) ditempatkan berkontak pada salah satu sisi dari membran dan produk yang diserap (permeat) dipisahkan sebagai uap bertekanan rendah dari sisi yang lain. Uap permeat dapat dikondensasikan dan dihasilkan sesuai yang diinginkan. Gradien potensial kimia yang melewati membran adalah daya dorong untuk perpindahan massa. Daya dorong tersebut dapat diperoleh dengan menggunakan pompa vakum atau pembawa *inert* (umumnya udara atau uap) pada bagian permeat untuk menjaga tekanan uap permeat lebih rendah dari tekanan parsial cairan umpan. Penerapan pervaporasi dapat digolongkan menjadi tiga kategori yakni sebagai berikut.

- a. Dehidrasi pelarut organik,
- b. Pemisahan senyawa organik dari larutan,
- c. Pemisahan dari campuran organik anhidrat.

Aplikasi proses pervaporasi dalam bidang kimia diantaranya untuk proses dehidrasi campuran alkohol-air, organik-air dan sistem air dan hidrokarbon terklorinasi, pemisahan campuran organik-organik, dan pemisahan produk yang rentan terhadap panas. Aplikasi lain yang cukup penting adalah untuk pemisahan campuran dengan titik didih berdekatan dengan campuran azeotrop. Azeotrop adalah campuran dari dua atau lebih cairan dalam sedemikian rupa sehingga komponen yang tidak dapat diubah dengan distilasi sederhana. Adapun kelebihan proses pervaporasi dibandingkan dengan proses pemisahan konvensional lainnya adalah:

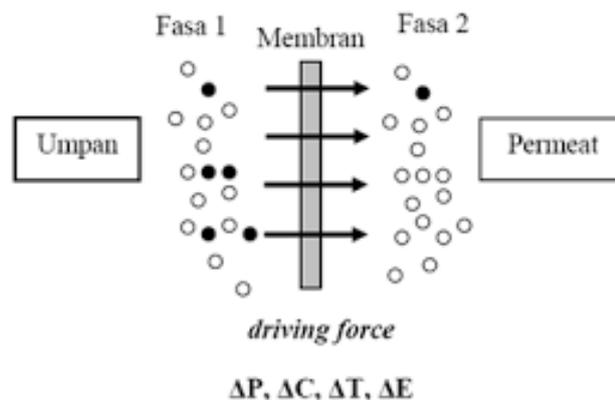
- a. Biaya investasi dan operasi rendah,

- b. Dapat memisahkan campuran azeotrop,
- c. Tidak membutuhkan zat aditif (*entrainer*) sehingga tidak ada kontaminasi,
- d. Konsumsi energi relatif lebih rendah sehingga lebih ekonomis,
- e. Ramah lingkungan karena tidak menghasilkan limbah,
- f. Mudah dioperasikan dan membutuhkan ruang lebih sedikit karena sistem lebih kompak (Pangarkar, 2009).

2.3 Membran

Banyak industri kimia terus-menerus mengembangkan teknologi pemrosesan guna meningkatkan performa produksi dan juga meminimalkan biaya produksi. Salah satu teknologi yang banyak dikembangkan dalam proses pemisahan adalah teknologi berbasis membran. Membran didefinisikan sebagai suatu pembatas yang berbentuk tipis, mempunyai sifat semipermeabel dapat meloloskan komponen tertentu dan menahan komponen yang lain. Metode pemisahan menggunakan membran memberikan banyak keuntungan jika dibandingkan dengan metode-metode pemisahan konvensional, di antaranya memiliki selektivitas yang tinggi, konsumsi energi rendah, rasio biaya terhadap performa menengah, memiliki desain modular yang rapat, dan sebagainya (Lipnizki dkk, 1999). Membran berasal dari Bahasa Latin “membrana” yang berarti kulit kertas. Saat ini kata “membran” telah diperluas untuk menggambarkan suatu lembaran tipis fleksibel atau film yang bertindak sebagai pemisah selektif antara dua fase karena bersifat *semipermeable* (Wenten, 2000).

Proses membran adalah proses pemisahan pada tingkat molekuler atau partikel yang sangat kecil. Proses pemisahan dengan membran dimungkinkan karena membran mempunyai kemampuan memindahkan salah satu komponen lebih cepat daripada komponen lain berdasarkan perbedaan sifat fisik dan kimia dari membran serta komponen yang dipisahkan. Perpindahan dapat terjadi oleh adanya gaya dorong (*driving force*) dalam umpan yang berupa beda tekanan (ΔP), beda konsentrasi (ΔC), beda potensial listrik (ΔE), dan beda temperatur (ΔT) serta selektivitas membran yang dinyatakan dengan rejeksi (R). Hasil pemisahan berupa permeat (bagian dari campuran yang melewati membran) dan retentat (bagian dari campuran yang tidak lolos atau tertahan oleh membran) (Mulder, 1996).



Gambar 2.3 Skema Pemisahan dengan Membran
(Sumber: eprints.polsri.ac.id)

Membran terbagi menjadi empat macam modul membran, diantaranya *plate-and-frame module*, *tubular module*, *spiral-wounds module*, dan *hollow fiber module*. Modul membran berjenis *plate-and-frame* merupakan tipe pertama dalam sistem membran. Membran, *feed spacers*, dan *product spacers*, berlapis bersama-sama diujung kedua plat sehingga membran terletak di bagian paling tengah. *Feed* kemudian dipaksa melewati permukaan membran. Bagian yang lolos melalui membran akan masuk ke saluran permeat dan pada akhirnya disimpan di tempat penyimpanan permeat. *Plate-and-frame modules* biasanya digunakan untuk elektrodialisis dan sistem pervaporasi. *Tubular module* adalah membran berbentuk tubular, umumnya diaplikasikan pada ultrafiltrasi karena ketahanan membran terhadap *fouling*. Biasanya, tabung pada modul ini terdiri dari kertas berpori atau *fiberglass support* yang menyelimuti membran. *Spiral-wound module* adalah sebuah *pressure vessel* berbentuk tabung, dengan membran yang dilipat sedemikian rupa sehingga memiliki pola spiral. Umpan mengalir secara aksial melewati lipatan-lipatan membran. Sebagian dari umpan akan meresap ke dalam lipatan membran dengan aliran spiral menuju ke pusat modul membran dan kemudian keluar menuju tabung penyimpanan permeat. *Hollow fiber module* merupakan membran yang lembaran fibernya dilipat seperti *loop* di dalam *pressure vessel* berbentuk tabung. Sistem membran ini diberi tekanan dari sisi-sisi *vessel* sehingga permeat bisa menembus dinding membran fiber dan keluar melalui ujung fiber yang terbuka. Desain ini mudah dibuat dan memungkinkan membran yang memiliki luas yang besar digunakan dalam sistem yang lebih ekonomis karena dinding serat harus

mendukung tekanan hidrostatis yang cukup besar, serat biasanya memiliki diameter kecil dan dinding yang tebal (Baker, 2012).

2.3.1 Membran Poliamida

Berdasarkan asalnya, membran dibagi menjadi dua yaitu membran alami dan sintetis. Membran alami biasanya dibuat dari selulosa dan derivatnya seperti selulosa nitrat dan selulosa asetat, sedangkan membran sintetis adalah membran yang dibuat dari material tertentu. Contoh membran sintetis adalah poliamida, polisulfon dan polikarbonat (Widayanti N, 2013). Membran sintetis dibagi menjadi dua yaitu membran organik seperti polimer dan membran anorganik seperti keramik. Membran poliamida (PA) merupakan salah satu membran mikrofiltrasi yang tersedia secara komersial dan merupakan salah satu matriks utama dalam polimer yang dibuat dari poli eter sulfon yang dicoating dengan piperzine dan 1,3,5-benzotrikarbonil triklorida (TMC) sebagai stabilizer (Kedang, 2019).



Gambar 2.4 Membran Poliamida
(Sumber: Indonesian.alibaba.com)

Membran poliamida memiliki gugus klorin, amida, dan karboksil menyebabkan mudah untuk dimodifikasi. Membran ini memiliki satu input sebagai tempat masuknya *feed* (bahan), dan dua output sebagai tempat keluarnya permeat dan retentat. Membran poliamida merupakan membran yang sering digunakan dalam berbagai aplikasi karena memiliki kestabilan struktur yang baik, ketahanan kimiawi yang baik, cukup resistan pada temperatur tinggi, bersifat hidrofilik atau dapat berikatan dengan air serta mudah untuk dibersihkan (Lee dkk, 2011). Selain itu, poliamida juga mudah didapat di pasaran dengan harga yang relatif terjangkau.

Pemisahan komponen air dan etanol akan terjadi dalam fasa uap sehingga diharapkan uap air dengan ukuran molekul lebih kecil dan laju difusi lebih cepat dibandingkan molekul etanol, akan lebih mudah didorong melewati membran poliamida. Selain itu, jumlah etanol yang lebih banyak dengan titik didih lebih rendah dibanding air akan mengakibatkan jumlah etanol dalam fasa uap lebih banyak sehingga pemisahan kedua komponen ini dapat dipengaruhi oleh kondisi temperatur serta waktu destilasi.

2.4 Vacuum Pump

Vacuum pump (pompa vakum) terdiri atas tiga jenis, diantaranya *low vacuum*, *medium vacuum*, dan *high vacuum*. *Low vacuum* memiliki rentang 20-50 mmHg dan bisa digunakan dalam proses *rotary evaporation*, filtrasi *vacuum*, dan distilasi. *Medium vacuum* berkisar 5-15 mmHg dengan memiliki fungsi yang hampir sama dengan pompa berjenis *low vacuum*, seperti evaporasi dan distilasi untuk larutan yang lebih sulit menguap. *High vacuum* bertekanan dibawah 1 mmHg dan digunakan untuk menyerap atau menghilangkan *solvent* atau *moisture* dari sebagian kecil bahan yang didistilasi atau dievaporasi dan untuk didistilasi dari sebuah minyak yang mendidih.

2.5 Distilasi

Distilasi adalah suatu metode pemisahan campuran yang didasarkan pada perbedaan tingkat volalitas (kemudahan suatu zat untuk menguap) pada suhu dan tekanan tertentu. Distilasi merupakan proses fisika dan tidak terjadi adanya reaksi kimia selama proses berlangsung. Dasar utama pemisahan dengan cara distilasi adalah berdasarkan perbedaan titik didih cairan pada tekanan tertentu. Proses distilasi biasanya melibatkan suatu penguapan campuran dan diikuti dengan proses pendinginan dan pengembunan.

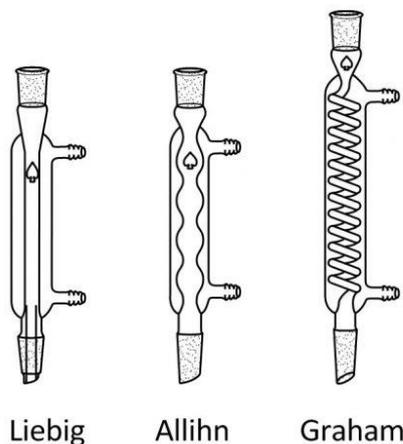
Aplikasi destilasi dapat dibedakan menjadi dua jenis yaitu skala laboratorium dan skala industri. Perbedaan utama distilasi skala laboratorium dan industri adalah sistem ketersinambungan. Pada skala laboratorium, distilasi dilakukan sekali jalan (*batch*). Dalam artian pada distilasi skala laboratorium, komposisi campuran dipisahkan menjadi komponen fraksi yang diurutkan berdasarkan volatilitas,

dimana zat yang paling volatile akan dipisahkan terlebih dahulu. Dengan demikian, zat yang paling tidak volatile akan tersisa pada bagian paling bawah. Proses ini dapat diulangi ketika campuran ditambahkan dan memulai proses distilasi dari awal. Pada distilasi skala industri, senyawa asli (campuran), uap dan destilat tetap dalam komposisi konstan. Fraksi yang diinginkan akan dipisahkan dari sistem secara hati-hati dan ketika bahan awal habis, maka akan ditambahkan lagi tanpa menghentikan proses distilasi.

2.6 Kondensor

Kondensor adalah alat gelas yang digunakan untuk mendinginkan uap panas dalam beberapa metode kimia menjadi zat cair. Kondensor dapat pula diartikan sebagai alat penukar kalor yang berfungsi untuk mengkondensasikan fluida. Prinsip kerja dari kondensor ialah dengan menurunkan suhu uap secara drastis. Setiap kondensor akan memiliki sistem pendinginan menggunakan aliran air. Oleh karena itu, dalam menggunakan kondensor kita membutuhkan pompa air untuk membuat aliran air dalam kondensor terus berjalan. Aliran air ini memiliki fungsi untuk menurunkan suhu dalam kondensor sehingga uap yang memiliki suhu tinggi akan berubah menjadi fasa cair ketika menyentuh permukaan kondensor yang memiliki suhu sangat rendah.

Kondensor pada laboratorium umumnya terdiri dari tiga jenis, diantaranya kondensor Liebig, kondensor Allihn, dan kondensor Graham. Kondensor Liebig atau kondensor lurus yang merupakan bentuk kondensor yang paling dasar dan paling banyak digunakan. Kondensor jenis ini umumnya digunakan dalam proses destilasi sederhana dalam pemisahan zat yang memiliki perbedaan titik didih cukup jauh. Kondensor ini mengalirkan air pendingin pada sekeliling pipa yang mengalirkan uap. Kondensor Liebig menjadi kondensor yang paling sederhana jika dibandingkan dengan jenis kondensor lainnya.



Gambar 2.5 Jenis-jenis Kondensor
(Sumber: Indonesian.alibaba.com)

Kondensor Allihn atau juga dikenal dengan kondensor bola adalah jenis kondensor yang memiliki bentuk seperti bola pada bagian pipa pengalir uap di dalamnya. Kondensor bola sering digunakan dalam proses refluks yang membutuhkan proses kondensasi dengan cepat. Fungsi bentuk bola pada bagian dalam kondensor ini adalah meningkatkan luas permukaan kondensor sehingga akan lebih banyak bagian uap yang mengalami kontak dengan permukaan kondensor tersebut dan membuat proses kondensasi berjalan lebih cepat. Kondensor jenis ini tidak digunakan dalam proses destilasi karena bentuk bola akan menghambat laju aliran zat yang telah terkondensasi pada saat destilasi karena posisi yang horizontal, sedangkan untuk refluks kondensor akan diposisikan secara vertikal sehingga tidak akan ada hambatan untuk zat terkondensasi saat kembali ke bagian bawah.

Jenis kondensor lainnya adalah kondensor Graham atau juga dikenal dengan kondensor koil. Kondensor jenis ini memiliki bagian pengalir uap dalam kondensor yang berbentuk spiral. Bentuk ini memungkinkan terjadinya proses kondensasi yang lebih optimal karena luas permukaan besar. Kondensor graham umumnya digunakan dalam proses destilasi yang lebih lanjut untuk memperoleh hasil kondensasi yang lebih optimal dibandingkan dengan kondensor Liebig, namun kondensor graham tidak diperuntukkan dalam penggunaan refluks mengingat bentuknya yang spiral dan sempit.