

KONVERSI GLISEROL DENGAN GELOMBANG MIKRO SECARA BATCH

Lailatul Qadariyah, Mahfud, Novita D, Cempaka D.S

Laboratorium Teknologi Proses Kimia, Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Abstrak

Saat ini dunia mengalami krisis energi yang berasal dari sumber tak terbarukan, tidak terkecuali Indonesia. Sehingga perlu suatu upaya untuk mencari sumber energi alternatif dari sumber yang terbarukan. Salah satu sumber energi alternatif yaitu biodiesel yang dapat diperoleh dari sumber nabati yaitu kelapa sawit, kedelai, jarak, nyamplung ataupun tumbuhan yang lainnya. Peningkatan produksi biodiesel diikuti dengan meningkatnya produk samping biodiesel yaitu gliserol. Penelitian ini bertujuan mempelajari konversi 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 konversi gliserol adalah allil alkohol, 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

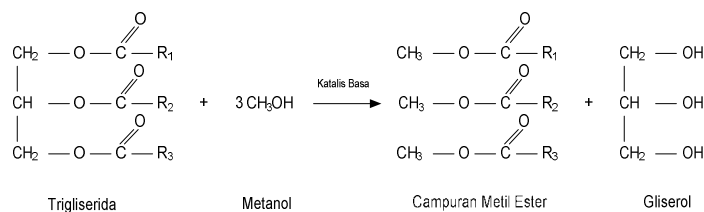
I. PENDAHULUAN

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 nyamplung 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. Gliserol dapat dikonversi menjadi berbagai macam produk baik berupa bahan bakar alternatif maupun material baru yang mempunyai nilai tambah. Konversi Gliserol dapat menghasilkan metanol, asetaldehid, propionaldehid, acrolein, allil alkohol, etanol, formaldehid, karbon monoksida, karbon dioksida dan hidrogen (Buhler. W, et al, 2002).

Konversi 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 konversi gliserol menggunakan gelombang mikro dengan memanfaatkan efek termal dan nontermal dari gelombang mikro agar reaksi degradasi gliserol berlangsung. Dengan gelombang mikro, reaksi konversi 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 dari gelombang mikro.



Gambar 1. Reaksi transesterifikasi trigliserida

Microwave oven bekerja dengan cara melewatkan gelombang mikro yang berfrekuensi 2450 MHz (dengan panjang gelombang 12,24 cm) pada sampel yang ada di dalam ruang masaknya (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.

II. TEORI

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.

Konversi 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).

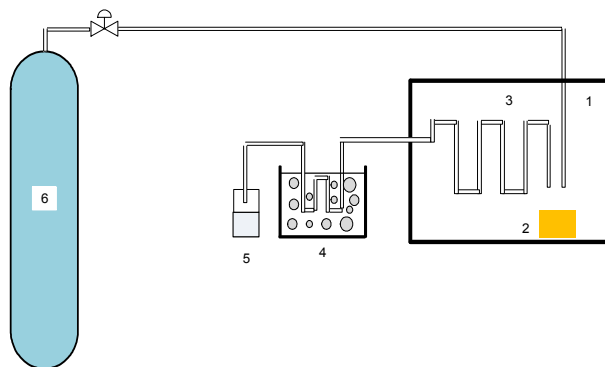
Gelombang mikro adalah radiasi nonionisasi, yang mempengaruhi gerakan molekular seperti migrasi ion atau rotasi dipol, tetapi tidak mengubah struktur molekul. Absorpsi gelombang mikro menyebabkan peningkatan suhu yang sangat cepat pada reaktan, solven, dan produk. Pada larutan yang mengandung garam, 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 liquida 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 memaksimumkan kecepatan pemanasan masa air yang terserap.



Keterangan Gambar:

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

Gambar 2. Peralatan konversi gliserol secara batch menggunakan microwave

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).

III. 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

Konversi 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 beruap akan terkondensasi setelah melalui *ice bath*. Setelah waktu tertentu, produk liquid yang terbentuk diambil untuk dianalisa.

Analisa

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

IV. 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

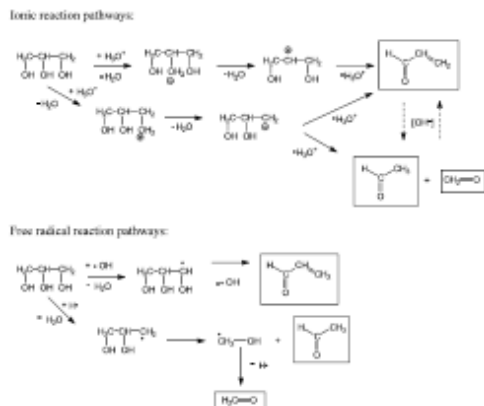
Tabel 1 menunjukkan produk yang terbentuk dari reaksi degradasi gliserol yaitu etanol dan allyl alkohol. Hal ini sudah sesuai dengan penelitian terdahulu yaitu degradasi gliserol menghasilkan etanol dan allyl alkohol. Buhler, W, et.al, 2002 menghasilkan allyl alkohol dan etanol dalam degradasi gliserol 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

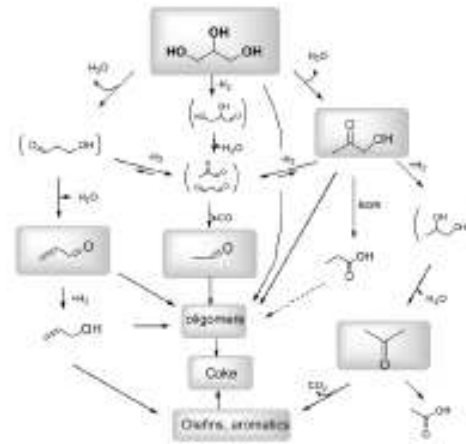
No	Nama Komponen (RT)	% Massa
1.	4,73	0,056
2.	6,44	0,056
3.	7,35	0,046
4.	8,10	0,265
5.	8,55	0,027
6.	8,94	0,179
7.	9,04	0,032
8.	10,51	0,173

Tabel 2 menunjukkan hasil analisa kromatografi gas pada produk konversi gliserol secara batch menggunakan microwave. Dari Tabel 2 terlihat bahwa gliserol dapat terkonversi menjadi beberapa produk, tapi produk-produk tersebut tidak bisa diidentifikasi secara keseluruhan. Buhler, W, et.al menyatakan gliserol dapat terkonversi menjadi metanol, asetaldehid, formaldehid, acrolein, alil alkohol, etanol, formaldehid, karbon monoksida, karbon dioksida, dan hidrogen. Mekanisme reaksi yang diajukan oleh Buhler, W, et.al, 2002 ditunjukkan oleh Gambar 3.



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

Produk yang terbentuk acrolein, asetaldehid, 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, alil alkohol, asetaldehid, coke, olefin, aromatik, aseton, asam asetat serta gas hidrogen.



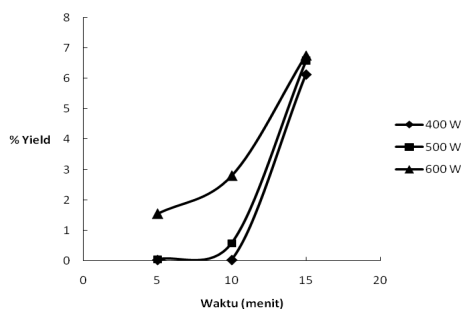
Gambar 4. Mekanisme degradasi gliserol (Corma, A, et.al, 2008)

Tabel 3 menunjukkan produk etanol yang dihasilkan dari konversi 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

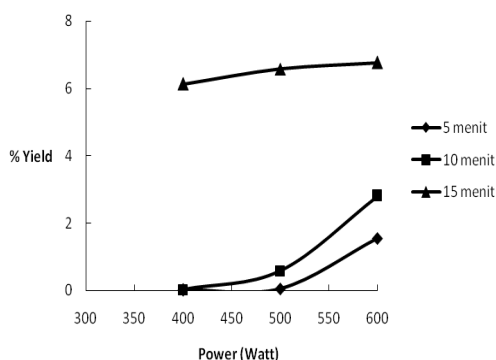
Power (Watt)	Waktu (Menit)	Yield Etanol (%)	T (°C)
400	5	0,015	104
400	10	0,023	109
400	15	6,130	226
500	5	0,049	109
500	10	0,577	215
500	15	6,576	275
600	5	1,548	111
600	10	2,798	255
600	15	6,764	295

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

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.



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

Tabel 3 juga menunjukkan kenaikan suhu tergantung pada power keluaran dari microwave oven. Semakin besar power pembangkit gelombang mikro yang digunakan 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 konversi 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 terkonversi menjadi bahan bakar alternatif dengan memanfaatkan kedua efek dari gelombang mikro yaitu efek termal dan non-termal.

V. KESIMPULAN

1. Konversi gliserol menggunakan gelombang mikro secara batch menghasilkan produk etanol, allyl alcohol, methanol dan beberapa produk tidak teridentifikasi.
2. Semakin lama waktu pemanasan gelombang mikro, semakin besar yield produk etanol yang dihasilkan.
3. Semakin besar daya gelombang mikro, semakin besar yield produk etanol yang dihasilkan.
4. Yield etanol yang terbesar dihasilkan pada power 600 W, waktu pemanasan 15 menit yaitu sebesar 6,764%

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. Gupta, (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. Jon Van Gerpen, (2005), Biodiesel Processing And Production, *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107.
 12. Marin, E.P., W.C. Ketchie, M.Murayama, R.J.Davis, (2007), “Glycerol Hydrogenolysis On Carbon-Supported PtRu And AuRu Bimetallic Catalyst”, *Journal of Catalyst*, 251, 281-294
 13. 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
 14. Naresh Pachauri, Brian He, (2006)”Value added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities”, *ASABE*, 0662
 15. 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.
 16. Slinn. M, Kendall. K., Mallon. C., Andrew. J., (2008),”Steam Reforming Of Biodiesel By Product To Make Renewable Hydrogen”, *Bioresource Technology*, 5851-5858.
 17. Tsukuda, E., S.Sato., R. Takahashi., T. Sodesawa., (2007), “Production of Acrolein From Glycerol Over Silica-Supported Heteropoly Acids”, *Catalysis Communications*, 8, 1349-1353.
 18. Valliyapan.T,N Bakhshi, A.K. Dalai, (2008), ”Pyrolysis Of Glycerol For The Production of Hydrogen or Syngas”, *Bioresource Technology*, 99, 4476-4483.
 19. 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