Pengkayaan Alkohol Ciu Bekonang dengan Metode Destilasi Adsorptif Menggunakan Zeolit Alam dan Silika Gel

Ira Fibriari^a, Gunawan^{a*}, Rum Hastuti^a

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: gunawan@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:

Ciu Bekonang, adsorptive distillation, natural zeolite, silica gel

Kata kunci:

Ciu Bekonang, destilasi adsorptif, zeolit alam, silika gel

Abstract

The consumption of energy in transportation sector nowadays increases with the population development. Ethanol is needed as the alternative fuels to suffice the existing energy source demand, primarily petroleum. This condition causes the use of alcohol in many countries increases. Ciu Bekonang is the traditional beverage from Solo that made from molasses fermentation with low percentage of alcohol (30%) and currently, it is generally used only for drunk. This research was conducted to investigate the enrichment of alcohol from Ciu Bekonang using adsorptive distillation method with natural zeolite and silica gel as adsorbents. The result showed that adsorptive distillation with natural zeolite and silica gel as adsorbents were able to increase the percentage of ethanol from Ciu Bekonang. The highest result percentage of ethanol with natural zeolite and silica gel were 76% and 91.61% respectively. Silica gel as adsorbent was more effective and selective to adsorb water than natural zeolite.

Abstrak

Pemakaian energi dalam sektor transportasi di dunia terus meningkat seiring dengan pertumbuhan populasi penduduk. Untuk mengimbangi tingkat permintaan sumber energi yang ada, terutama minyak bumi, salah satu bahan bakar alternatif yang dibutuhkan adalah etanol. Namun, dengan adanya peralihan menggunakan bahan bakar alternatif tersebut menyebabkan kebutuhan alkohol di beberapa negara meningkat sehingga perlu pemanfaatan alkohol seefektif mungkin. Ciu Bekonang merupakan minuman tradisional khas Solo dari fermentasi tetes tebu yang mempunyai kadar alkohol masih rendah, yaitu $\pm 30\%$ yang selama ini belum dimanfaatkan dengan baik dan hanya digunakan sebagai minuman keras. Penelitian yang dilakukan akan mengkaji pengkayaan alkohol dari Ciu Bekonang secara destilasi adsorptif menggunakan zeolit alam dan silika gel sebagai adsorben. Hasil penelitian menunjukkan bahwa destilasi adsorptif menggunakan zeolit alam dan silika gel sebagai adsorben mampu meningkatkan kadar etanol dari Ciu Bekonang, diperoleh kemurnian etanol tertinggi dengan zeolit alam dan silika gel berturut-turut adalah 76% dan 91,61%. Penggunaan silika gel sebagai adsorben lebih efektif dan selektif menyerap air daripada zeolit alam.

1. Pendahuluan

Pemakaian energi dalam sektor transportasi di dunia terus meningkat. Untuk mengimbangi tingkat permintaan sumber energi yang ada, terutama minyak bumi, bahan bakar alternatif yang digunakan adalah etanol. Tahapan utama untuk memproduksi etanol

adalah fermentasi, destilasi dan dehidrasi yang umumnya mengarah pada produksi bioetanol [1]. Produksi bioetanol bisa dihasilkan dari bahan baku lignoselulosa seperti, kayu dan jerami. Amerika Serikat dan Brazil telah menggunakan etanol sebagai bahan bakar alternatif dan aditif bensin karena ramah

lingkungan dan dapat diperbaharui [2]. Namun, dengan peralihan menggunakan bahan bakar etanol menyebabkan kebutuhan alkohol meningkat sehingga perlu pemanfaatan alkohol seefektif mungkin.

Alkohol atau sering disebut dengan etanol dalam kehidupan sehari-hari dikenal sebagai pelarut, bahan antiseptik dan bahan bakar alternatif pengganti bensin. Alkohol komersial diperoleh dari destilasi yang hanya menghasilkan 95% etanol karena etanol dan air dapat membentuk azeotrop yang mendidih pada temperatur 78,1°C [3], sedangkan kemurnian etanol sebagai bahan bakar harus 99% [1].

Teknik pemisahan alkohol yang biasa digunakan adalah destilasi, penguapan dengan membran dan adsorpsi. Beberapa metoda destilasi yang telah dikembangkan adalah destilasi azeotrop, destilasi reaktif dan destilasi ekstraktif. Pada dasarnya prinsip ketiga metoda destilasi tersebut sama, yaitu menggunakan *entrainer* atau zat pemisah. Destilasi azeotrop etanol-air dengan penambahan toluena akan membentuk 3 campuran azeotrop, yaitu etanol-air, etanol-toluena dan air-toluena. Ravagnani *dkk.* [4] telah melakukan produksi etanol anhidrat dengan destilasi ekstraktif menggunakan etilen-glikol dan tetraetilen-glikol diperoleh kadar etanol berturut-turut adalah 99,08% dan 99,14%.

Proses adsorpsi pada pemurnian alkohol dapat dilakukan secara tunggal dan bisa juga merupakan kelanjutan dari destilasi. Pengambilan bioetanol hasil fermentasi dengan metoda adsorpsi hidrofob diperoleh adsorben yang paling baik menyerap etanol adalah magnesium silikat. Pemisahan komponen tertentu dari larutan dengan metoda adsorpsi telah dilakukan Zhang *dkk.* [5] yang menunjukkan bahwa lebih dari 95,6% vanillin dapat teradsorpsi dari larutan berair menggunakan adsorben polimer makropori yang telah dilakukan *crosslinking* dengan polistirena. Adsorben polimer juga digunakan untuk memisahkan benzalkonium klorida dari air diperoleh persentase benzalkonium klorida sebesar 98,9% [6]. Biazon *dkk.* [7] menggunakan adsorben silika yang dikombinasikan dengan SPME (*Solid Phase Microextraction*) dalam ekstraksi bir.

Teknik lain yang dapat dijadikan solusi efektif pemisahan alkohol adalah destilasi adsorptif, yaitu metoda destilasi dan adsorpsi dilakukan secara simultan. Salah satu aplikasi destilasi adsorptif adalah pengambilan air dari sistem isopropil alkohol-air yang dilakukan oleh Mujiburohman *dkk.* [8] diperoleh kemurnian isopropil alkohol sebesar 99,5%.

Adsorben merupakan bahan berpori yang digunakan untuk menyerap komponen dari campuran yang akan dipisahkan. Berdasarkan sifatnya terhadap air, adsorben dibagi menjadi 2, yaitu adsorben hidrofob dan hidrofil. Zeolit alam dan silika gel merupakan adsorben hidrofil karena mempunyai kemampuan menyerap air [9]

Ciu Bekonang merupakan minuman tradisional khas Solo hasil fermentasi tetes tebu, yang

menghasilkan etanol dan karbondioksida dengan kadar etanol $\pm 30\%$ [10]. Kadar etanol yang masih rendah tersebut menyebabkan Ciu Bekonang belum dimanfaatkan dengan baik, hanya digunakan sebagai minuman keras sementara kebutuhan alkohol di Indonesia sangat besar.

Penelitian yang akan dilakukan adalah mengkaji peningkatan kadar atau pemurnian dalam rangka pengkayaan alkohol dari Ciu Bekonang secara destilasi adsorptif dengan zeolit alam dan silika gel sebagai adsorben. Adsorben hidrofil dipilih berdasarkan pada jenis zat yang akan diadsorpsi, yaitu air sehingga diharapkan mendapatkan etanol 99,9% yang bisa digunakan untuk memenuhi kebutuhan energi alternatif.

2. Metodologi Penelitian

Alat & Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian adalah seperangkat alat destilasi, seperangkat alat kromatografi gas HP 5890, ayakan lolos 80 mesh, oven WTB Binder, gelas beaker, gelas ukur, erlenmeyer, corong gelas, pipet tetes, botol sampel, gelas arloji, spatula, neraca analitik Kern 870. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Ciu Bekonang, etanol p.a., silika gel, zeolit alam Bayat Klaten, kertas saring, akuades.

Preparasi Sampel dan Adsorben

Preparasi sampel meliputi identifikasi dan pengukuran kadar alkohol dalam Ciu Bekonang dengan kromatografi gas sedangkan preparasi adsorben meliputi aktivasi zeolit alam dan silika gel secara fisika melalui pemanasan pada suhu 120°C berturut-turut selama 3 jam dan 1 jam kemudian didinginkan dalam desikator. Perlakuan awal zeolit alam sebelum aktivasi meliputi penumbukan batuan zeolit alam Bayat dengan ukuran lolos 80 mesh kemudian pencucian dengan akuades dan penyaringan menggunakan kertas saring.

Destilasi Adsorptif Ciu Bekonang

Proses destilasi adsorptif menggunakan adsorben silika gel maupun zeolit alam dilakukan dengan memanaskan 200 mL Ciu Bekonang dalam labu alas bulat pada suhu 80°C. Adsorben dimasukkan ke dalam kolom destilasi yang terletak di antara labu alas bulat dan kondensor, sehingga destilat akan melewati adsorben dan adsorben akan menyerap salah satu komponen, yaitu air. Destilat yang diperoleh ditampung dalam erlenmeyer kemudian dilakukan pengukuran kadar alkohol setiap 10 mL destilat dengan kromatografi gas. Destilasi adsorptif Ciu Bekonang dengan silika gel sebagai adsorben dilakukan 3 kali (destilasi adsorptif pertama, kedua dan ketiga), untuk setiap proses destilasi adsorptif dilakukan penggantian Ciu Bekonang yang baru dengan volume sama tetapi silika gel yang digunakan masih tetap sama sedangkan destilasi adsorptif dengan zeolit alam hanya dilakukan sekali. Pengambilan destilat dilakukan 2 kali (destilat I dan II) untuk setiap proses destilasi adsorptif, baik dengan silika gel maupun zeolit alam.

3. Hasil Dan Pembahasan

Preparasi Sampel dan Adsorben

Preparasi sampel meliputi identifikasi komponen dan pengukuran kadar alkohol dalam Ciu Bekonang menggunakan kromatografi gas. Hasil analisis awal Ciu Bekonang dengan kromatografi gas terdapat 2 peak yang hampir sama seperti kromatogram etanol p.a, menunjukkan bahwa Ciu Bekonang mengandung etanol dan diperoleh kadar sebesar 28,94%. Peak pertama pada kromatogram etanol p.a merupakan senyawa etanol sedangkan peak kedua merupakan senyawa propanol 20% yang digunakan sebagai standar internal. Etanol mempunyai waktu retensi yang lebih kecil dan titik didih yang lebih rendah dibandingkan propanol, yaitu waktu retensi etanol 2,821 menit dengan titik didih 78°C sedangkan waktu retensi propanol 3,124 menit dengan titik didih 97°C, sehingga peak dari etanol akan muncul lebih dulu daripada propanol. Peak etanol pada kromatogram Ciu Bekonang lebih rendah daripada peak etanol pada etanol p.a, menunjukkan kadar etanol pada Ciu Bekonang lebih rendah dibandingkan dengan etanol p.a yaitu 28,94%. Adapun kromatogram dari Ciu Bekonang dan etanol p.a ditunjukkan oleh Gambar 1 dan 2.

Gambar 1. Kromatogram Ciu Bekonang

Gambar 2. Kromatogram Etanol p.a

Preparasi adsorben silika gel dan zeolit alam meliputi aktivasi secara fisika melalui pemanasan pada suhu 120°C bertujuan untuk menguapkan air yang terdapat dalam pori-pori adsorben dan pendinginan dalam desikator bertujuan untuk mencegah adsorben menyerap uap air dari udara bebas karena pori-pori

adsorben sangat rentan terhadap pemasukan molekul uap air. Zeolit alam sebelum pemanasan dilakukan penggerusan untuk meningkatkan luas permukaan sehingga semua bagian zeolit memperoleh perlakuan yang sama dalam pencucian. Pencucian menggunakan akuades bertujuan melarutkan garam alkali, asam mineral dan asam organik yang kemungkinan terdapat dalam zeolit alam. Hasil pemanasan silika gel terjadi perubahan warna merah muda menjadi biru tua yang menunjukkan bahwa molekul uap air telah keluar dari pori-pori silika gel sedangkan pada zeolit alam dari agak coklat berubah menjadi lebih putih yang menunjukkan pengotor pada zeolit alam telah larut dalam akuades ketika dilakukan pencucian.

Proses Destilasi Adsorptif Ciu Bekonang

Destilasi adsorptif merupakan metode pemisahan di mana proses destilasi dan adsorpsi dilakukan secara bersamaan. Pemanasan pada proses destilasi adsorptif Ciu Bekonang dilakukan pada suhu 80°C, karena etanol mendidih pada 78,4°C sedangkan air 100°C. Selanjutnya, uap air dan etanol akan melewati adsorben dan adsorben akan menyerap air sehingga kadar alkohol dalam Ciu Bekonang bisa naik. Adsorben yang dilewati uap air dan etanol akan mengalami perubahan warna menjadi agak merah muda pada silika gel sedangkan zeolit alam terlihat agak kecoklatan. Destilat yang diperoleh kemudian ditampung dalam erlenmeyer untuk dilakukan pengukuran kadar etanol dengan kromatografi gas.

Mekanisme adsorpsi yang terjadi adalah uap air akan mengisi pori-pori adsorben karena molekul air mempunyai diameter lebih kecil dari adsorben, yaitu 2,75 Å sedangkan silika gel 2–5 Å dan zeolit alam adalah 2,6–7 Å [9]. Selain itu, bila ditinjau dari kepolarannya, air lebih bersifat polar dibandingkan etanol sehingga silika gel dan zeolit alam yang merupakan adsorben hidrofil akan cenderung mengadsorpsi senyawa polar. Proses adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi fisik karena zat yang teradsorpsi tidak larut dalam adsorben tetapi hanya sampai permukaan saja, sehingga adsorben bisa diregenerasi agar dapat digunakan kembali untuk proses adsorpsi. Menurut Rakhmatullah dkk. [3], molekul uap air yang terserap oleh zeolit akan membentuk bulatan di sekitar kation. Zeolit alam yang digunakan dalam penelitian merupakan zeolit jenis mordenit yang banyak mengandung kation Na dan Ca. Kation Na akan menetralkan 1 atom Al yang bermuatan negatif sedangkan kation Ca akan menetralkan 2 atom Al yang bermuatan negatif. Struktur zeolit setelah menyerap uap air diprediksikan seperti pada Gambar 3.

Gambar 3. Struktur Zeolit setelah menyerap Air

Pengukuran Kadar Alkohol Ciu Bekonang

Kadar etanol dalam Ciu Bekonang setelah proses destilasi adsorptif dengan silika gel pada destilasi adsorptif pertama, kedua dan ketiga untuk destilat I dan II menggunakan kromatografi gas ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1: Kadar Etanol dalam Ciu Bekonang setelah Destilasi Adsorptif dengan Silika Gel untuk Destilat I dan II

Destilasi Adsorptif	Kadar Alkohol	
	Destilat I	Destilat II
Pertama	70,43%	83,07%
Kedua	77,24%	79,34%
Ketiga	91,61%	80,31%

Berdasarkan Tabel 1 proses destilasi adsorptif pertama dan kedua dengan silika gel untuk destilat II diperoleh kadar yang lebih tinggi daripada destilat I karena tingkat kejenuhan silika gel yang berubah, yaitu terjadi desorpsi yang menyebabkan kemampuan silika gel dalam menyerap air masih baik. Namun, pada proses destilasi adsorptif ketiga dengan silika gel diperoleh kadar destilat I lebih tinggi daripada destilat II. Hal ini disebabkan karena silika gel yang mengadsorpsi destilat II sudah mulai jenuh, sehingga menyebabkan kemampuan menyerap air menurun.

Kadar etanol tertinggi yang diperoleh dari destilasi adsorptif Ciu Bekonang dengan silika gel sebagai adsorben adalah 91,61% pada destilasi adsorptif ketiga untuk destilat I karena kondisi optimum dicapai pada destilasi adsorptif ketiga yang ditunjukkan oleh kadar rata-rata etanol tertinggi seperti terlihat pada Gambar 4.

Gambar 4. Grafik Kondisi Optimum Silika Gel sebagai Adsorben

Proses destilasi adsorptif Ciu Bekonang menggunakan zeolit alam sebagai adsorben hanya dilakukan satu kali dengan pengambilan volume destilat 10 mL sebanyak dua kali karena adsorben sudah jenuh, terlihat dari hasil analisis yang menunjukkan kadar destilat II lebih rendah dari destilat I, sehingga bila dilakukan destilasi adsorptif berikutnya kadarnya semakin turun. Kadar etanol dalam Ciu Bekonang setelah proses destilasi adsorptif dengan zeolit alam

untuk destilat I dan II menggunakan kromatografi gas ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2: Kadar Etanol dalam Ciu Bekonang setelah Destilasi Adsorptif dengan Zeolit Alam

Destilat	Kadar Alkohol
I	76%
II	73,98%

Berdasarkan Tabel 2 proses destilasi adsorptif dengan zeolit alam diperoleh kadar destilat I lebih tinggi daripada destilat II. Hal ini disebabkan karena zeolit alam yang digunakan sebagai adsorben mengalami kejenuhan, sehingga kemampuan zeolit alam untuk mengadsorpsi air pada destilat II menjadi berkurang. Kadar etanol tertinggi yang diperoleh dari destilasi adsorptif Ciu Bekonang dengan zeolit alam sebagai adsorben adalah 76%.

4. Kesimpulan

Destilasi adsorptif dengan menggunakan silika gel dan zeolit alam sebagai adsorben mampu meningkatkan kadar etanol dalam Ciu Bekonang dari 28,94% menjadi 91,61% dan 76%. Kemurnian etanol tertinggi yang diperoleh dari destilasi adsorptif Ciu Bekonang dengan silika gel dan zeolit alam sebagai adsorben berturut-turut adalah 91,61% dan 76%. Penggunaan silika gel sebagai adsorben lebih efektif dan selektif menyerap air daripada zeolit alam.

5. Daftar Pustaka

- [1] Adam Brooks, Purification Of Light Alcohols Using Macroporous Hydrophobic Membranes, Chemistry, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, USA
- [2] Rhys T Dale, Wallace E Tyner, Economic and technical analysis of ethanol dry milling: Model description, Staff Paper (06-04), Dept. of Ag. Econ., Purdue University, (2006)
- [3] DKA Rakhmatullah, G Wiradini, NP Ariyanto, Pembuatan adsorben dari zeolit alam dengan karakteristik adsorption properties untuk kemurnian bioetanol, Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Bandung, (2007)
- [4] MASS Ravagnani, MHM Reis, R Maciel Filho, MR Wolf-Maciel, Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study, *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 1, (2010) 67-73
- [5] Qing-Feng Zhang, Zi-Tao Jiang, Hong-Juan Gao, Rong Li, Recovery of vanillin from aqueous solutions using macroporous adsorption resins, *European Food Research and Technology*, 226, 3, (2008) 377-383 <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-006-0548-x>
- [6] Irina Turku, Tuomo Sainio, Modeling of adsorptive removal of benzalkonium chloride from water with a polymeric adsorbent, *Separation and Purification Technology*, 69, 2, (2009) 185-194 <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2009.07.017>
- [7] César Luis Biazon, Rodrigo Brambilla, Arnaud Rigacci, Tânia M Pizzolato, João HZ Dos Santos,

- Combining silica-based adsorbents and SPME fibers in the extraction of the volatiles of beer: an exploratory study, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 394, 2, (2009) 549-556
<http://dx.doi.org/10.1007/s00216-009-2695-y>
- [8] Muhammad Mujiburohman, Wahyudi Budi Sediawan, Hary Sulisty, A preliminary study: Distillation of isopropanol-water mixture using fixed adsorptive distillation method, *Separation and purification technology*, 48, 1, (2006) 85-92
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.025>
- [9] Robert H Perry, Don W Green, Perry's chemical engineers' handbook, McGraw-Hill Professional, 1999.
- [10] Yulian Indriani, Pengaruh Urutan Pencampuran Dan Konsentrasi Laktosa Dan Avicel Ph 102 Terhadap Sifat Fisik Tablet Ekstrak Daun Ceremai (*Phyllanthus Acidus* (L.) Skeels), Universitas Muhammadiyah Surakarta,