

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. AIR LIMBAH INDUSTRI TAHU

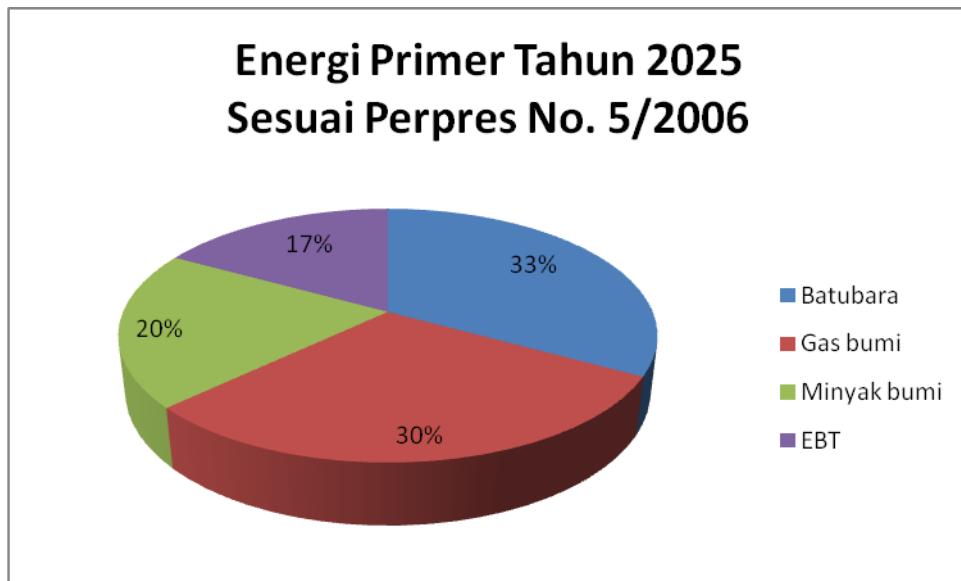
Industri tahu menghasilkan 2 macam limbah, yaitu limbah padat dan limbah cair. Limbah padat yang dihasilkan berupa ampas tahu yang biasanya dimanfaatkan untuk pakan ternak, tempe gembus, dan kue, sedangkan limbah cair dihasilkan dari cairan kental yang terpisah dari gumpalan tahu pada tahap penggumpalan dan penyaringan yang disebut dengan air dadih atau *whey*. Selain itu, limbah cair juga dihasilkan dari proses sortasi dan pembersihan, pengupasan kulit, pencucian, penyaringan, dan pencucian peralatan (Pohan, 2008).

Air limbah industri tahu pada umumnya mengandung bahan organik yang tinggi. Bahan organik ini berupa protein, karbohidrat, minyak, dan lemak. Kandungan protein dalam air limbah mencapai 40-60%, karbohidrat sebesar 25-50%, dan lemak 10% (Sugiharto, 1994). Selain itu, air limbah industri tahu pada umumnya bersifat asam dengan pH 4-5 (Said dan Wahjono, 1999). Suhu air limbah industri tahu dipengaruhi oleh proses pemasakan kedelai. Pada umumnya, suhu air limbah industri tahu berkisar antara 37-45⁰C. Kadar warna dalam air limbah tahu sebesar 2.225-2.250 Pt.Co, kekeruhan 535-585 FTU, amonia 23,3 mg/l, BOD₅ 6.000-8.000 mg/l, dan COD 7.500-14.000 mg/l. Kemudian bau dari air limbah industri tahu berasal dari air dadih (*whey*) yang masih mengandung kadar protein yang tinggi (berkisar antara 226,06-434,78 mg/l) yang terdekomposisi di badan air oleh mikroorganisme, yang menghasilkan gas

nitrogen (N₂), oksigen (O₂), hidrogen sulfida (H₂S), amonia (NH₃), karbondioksida (CO₂), dan metana (CH₄), sehingga estetika lingkungan akan terganggu (Herlambang, 2002). Selain itu, kandungan oksigen terlarut dalam perairan juga akan menurun akibat dari dekomposisi zat organik oleh mikroorganisme, sehingga kehidupan biotik perairan terganggu.

B. ENERGI BARU TERBARUKAN

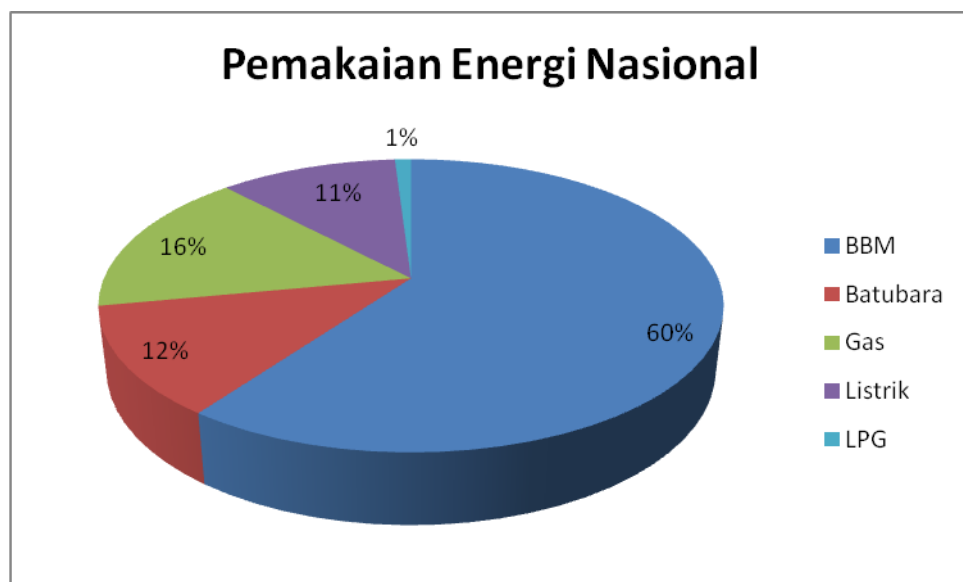
Menurut Undang-undang Republik Indonesia No. 30 Tahun 2007 tentang Konservasi Energi, energi baru adalah energi yang berasal dari sumber energi baru. Sumber energi baru adalah sumber energi yang dapat dihasilkan oleh teknologi baru, baik yang berasal dari sumber energi terbarukan maupun sumber energi tak terbarukan, antara lain nuklir, hidrogen, gas metana batubara (*coal bed methane*), batu bara tercairkan (*liquefied coal*), dan batubara tergaskan (*gasified coal*). Energi terbarukan adalah energi yang berasal dari sumber energi terbarukan. Sumber energi terbarukan adalah sumber energi yang dihasilkan dari sumber daya energi yang berkelanjutan jika dikelola dengan baik, antara lain panas bumi, angin, bioenergi, sinar matahari, aliran dan terjunan air, serta gerakan dan perbedaan suhu lapisan laut.



Gambar 1. Sasaran Bauran Energi Primer Indonesia Pada Tahun 2025
(Sumber : *Blue Print Pengelolaan Energi Nasional Departemen ESDM, 2006*)

Berdasarkan Gambar 1 di atas, Indonesia memiliki target untuk dicapai pada tahun 2025 dalam hal konversi penggunaan energi, sesuai dengan Peraturan Presiden No. 5 Tahun 2006. Pada tahun 2025, diharapkan penggunaan energi secara nasional yang bersumber dari batubara sebesar 33%, kemudian gas bumi sebesar 30%, minyak bumi sebesar 20%, dan energi baru terbarukan (EBT) sebesar 17%. Salah satu sumber EBT adalah biogas, yang mana merupakan sumber energi yang potensial untuk menggantikan sumber energi fosil karena sumber energi tersebut bersifat tak terbarukan dan cadangan di Indonesia semakin hari semakin menipis, mengingat tingginya penggunaan energi di Indonesia. Selain itu, Indonesia juga termasuk boros dalam hal penggunaan energi, yang ditunjukkan dengan elastisitas energi sebesar 1,84. Elastisitas energi merupakan perbandingan antara tingkat pertumbuhan konsumsi energi dengan tingkat pertumbuhan ekonomi suatu negara.

Penggunaan energi fosil di Indonesia saat ini dalam bentuk bahan bakar minyak (BBM) mencapai 60%, yang mana Indonesia sangat bergantung pada sumber energi dari fosil ini. Hal ini dirasa kurang bijaksana karena cadangan sumber energi fosil sangat terbatas, sehingga pengembangan EBT sebagai komplementer energi fosil sangat penting dalam rangka mendukung ketahanan energi nasional (Lemhannas, 2012). Pada Gambar 2 berikut terlihat besarnya penggunaan energi nasional yang berupa BBM dibandingkan dengan sumber energi lainnya.



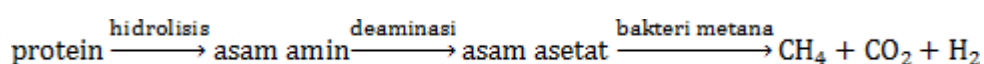
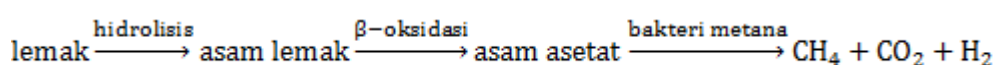
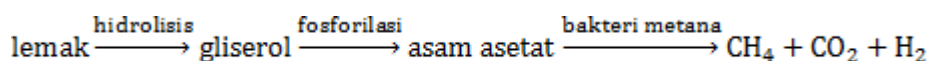
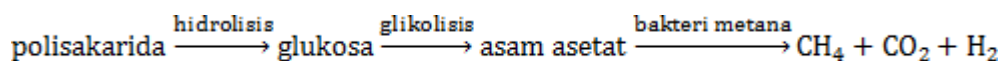
Gambar 2. Pemakaian Energi Nasional
(Sumber : Blue Print Pengelolaan Energi Nasional Departemen ESDM, 2006)

C. BIOGAS

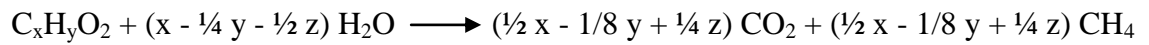
Proses biogas merupakan sebuah teknologi sederhana dan mudah untuk diaplikasikan dan merupakan salah satu sumber energi alternatif terbarukan yang bersumber dari proses penguraian biomassa. Biogas adalah gas produk akhir pencernaan atau degradasi anaerobik bahan-bahan organik oleh bakteri-bakteri anaerobik dalam lingkungan bebas oksigen atau udara (Soerawidjaja, 2006). Komponen terbesar

(penyusun utama) biogas adalah metana (CH₄: 54-80%-vol) dan karbon dioksida (CO₂: 20-45%-vol). Pada prinsipnya, proses produksi biogas adalah proses penguraian bahan organik secara anaerobik oleh mikroorganisme yang menghasilkan gas metana. Material organik yang terkumpul pada digester (reaktor) akan diuraikan menjadi dua tahapan proses. Tahap pertama material organik akan didegradasi menjadi asam-asam lemah dengan bantuan bakteri pembentuk asam (bakteri asetogenik). Bakteri ini akan menguraikan bahan organik pada tahap hidrolisis dan asidifikasi. Pada tahap hidrolisis, bakteri ini akan memecah struktur organik kompleks atau senyawa rantai panjang menjadi asam-asam volatil (struktur pendek). Protein dipecah menjadi asam amino, karbohidrat dipecah menjadi gula dengan struktur yang sederhana, lemak dipecah menjadi asam rantai panjang, dan hasil dari pemecahan ini akan dipecah lebih jauh menjadi asam-asam volatil. Bakteri asetogenik juga dapat melepaskan gas hidrogen dan gas karbondioksida. Asidifikasi yaitu pembentukan asam dari senyawa sederhana. Setelah material organik berubah menjadi asam, maka tahap kedua dari proses *anaerobic digestion* adalah pembentukan gas metana dengan bantuan bakteri pembentuk metana (metanogenik), seperti *methanococcus*, *methanosarcina*, dan *methanobacterium* (Tchobanoglous et al., 2003).

Reaksi pembentukan metana:



Secara umum, reaksi pembentukan metana adalah sebagai berikut.



Ada tiga kelompok dari bakteri dan Arkhaebakteria yang berperan dalam proses pembentukan biogas, yaitu:

1. Kelompok bakteri fermentatif: *Streptococci*, *Bacteriodes*, dan beberapa jenis *Enterobacteriaceae*
2. Kelompok bakteri asetogenik: *Desulfovibrio*
3. Kelompok Arkhaebakteria dan bakteri metanogen: *Mathanobacterium*, *Mathanobacillus*, *Methanosacaria*, dan *Methanococcus*.

Faktor-faktor yang mempengaruhi terbentuknya biogas adalah sebagai berikut :

a. Pengaruh pH dan Alkalinitas

Alkalinitas adalah besaran yang menunjukkan jumlah karbonat dalam larutan. Keasaman diindikasikan oleh besaran pH. Keasaman sangat berpengaruh terhadap proses dekomposisi anaerobik, karena bakteri yang terlibat dalam proses ini hanya dapat bertahan hidup pada interval pH 6,5-8. Asam yang dihasilkan oleh bakteri asetogenik digunakan oleh bakteri metanogenik dan pada akhirnya pH akan konstan. Secara natural tidak akan terjadi perubahan pH dalam interval yang besar. Perubahan pH yang besar dapat terjadi karena perubahan dari lingkungan.

b. Pengaruh Temperatur

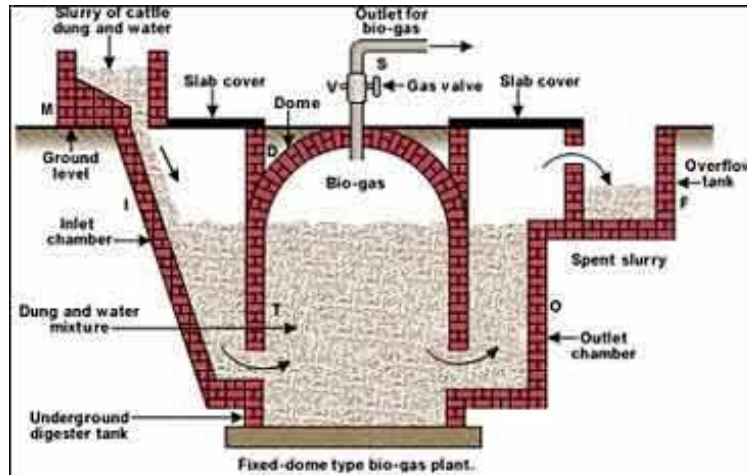
Bakteri anaerob sangat sensitif terhadap perubahan temperatur. Temperatur optimum untuk terjadinya proses dekomposisi anaerobik adalah sekitar 35°C. Bila

temperatur terlalu rendah aktivitas bakteri akan menurun dan mengakibatkan produksi biogas akan menurun. Di lain pihak bila temperatur terlalu tinggi bakteri akan mati dan mengakibatkan produksi biogas akan terhenti.

c. Reaktor Biogas

Reaktor biogas (digester anaerob) adalah sebuah tempat yang kondisinya dijaga sedemikian rupa sehingga proses dekomposisi dapat berjalan dengan optimum. Parameter keoptimuman dari proses ini adalah produksi biogas yang tinggi dengan waktu retensi yang tidak terlalu lama. Ada beberapa jenis reaktor biogas yang dikembangkan di antaranya adalah reaktor jenis kubah tetap (*Fixed-dome*), reaktor terapung (*Floating drum*), reaktor jenis balon, jenis horizontal, jenis lubang tanah, dan jenis ferrocement. Dari keenam jenis digester biogas yang sering digunakan adalah jenis kubah tetap (*Fixed-dome*) dan jenis drum mengambang (*Floating drum*). Beberapa tahun terakhir ini dikembangkan jenis reaktor balon yang banyak digunakan sebagai reaktor sederhana dalam skala kecil. Sebagai contoh reaktor biogas pada Gambar 3.

Proses *anaerobic digestion* telah berhasil pada banyak aplikasi. Proses ini memiliki kemampuan untuk mengolah sampah/limbah yang keberadaannya melimpah dan tidak bermanfaat menjadi produk yang lebih bernilai. Aplikasi *anaerobic digestion* telah berhasil pada pengolahan limbah industri, limbah pertanian, limbah peternakan, dan *municipal solid waste*.



Gambar 3. Reaktor/Digester Anaerob Biogas
(Sumber: Energi Hijau, 2011)

Teknologi biogas telah dikembangkan di berbagai negara, Denmark sejak tahun 1970-an serta Cina dan India sejak tahun 1980-an (Raven, 2005; Setyo, 2005). Biogas termasuk teknologi energi yang multifungsi karena residu proses biogas dapat dimanfaatkan sebagai pupuk berkualitas tinggi. Pemanfaatan biogas sebagai bahan bakar merupakan tindakan ramah lingkungan karena dalam biogas terkandung salah satu komponen gas metana hasil peruraian pada proses anaerob dan akan terlepas ke udara yang merupakan salah satu penyebab efek gas rumah kaca dan pemanasan global.

Di dalam biogas terkandung campuran komponen gas-gas metana (CH_4) sekitar 54-70%, karbon dioksida (CO_2) sekitar 27-40%, hidrogen sulfida (H_2S) sekitar 0,1-3,0%, amonia (NH_3) sekitar 0,1- 0,5%, hidrogen (H_2) sekitar 1-3%, dan uap air (H_2O) sekitar 0,3-2% (Harahap *et al.*, 2006). Apabila digunakan sebagai bahan bakar secara langsung, maka dalam proses pembakaran akan mengeluarkan gas-gas yang berbahaya yang mencemari lingkungan yang bersifat korosif, merusak peralatan, antara lain gas SO_2 dan NO_2 , selain itu adanya uap air akan mengganggu dalam proses pembakaran, yang menyebabkan api sering padam.

D. PENCEMARAN UDARA

Pencemaran udara didefinisikan sebagai masuknya atau dimasukkannya zat, energi dan atau komponen lain ke dalam udara ambien oleh kegiatan manusia sehingga mutu udara ambien turun sampai ke tingkat tertentu yang menyebabkan udara ambien tidak memenuhi fungsinya (PP No. 41 Tahun 1999). Biogas yang dihasilkan dari proses fermentasi bahan organik oleh mikroorganisme pada proses anaerob mengandung beberapa gas yang memiliki dampak negatif terhadap manusia dan lingkungan, sehingga apabila biogas tidak dimanfaatkan atau dikelola dan hanya dilepas begitu saja di udara ambien, maka akan mengakibatkan pencemaran udara. Beberapa hasil analisis komposisi gas dari biogas yang pernah dianalisis seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Komposisi Kandungan gas dalam Biogas

No	Jenis Gas	Satuan	Komposisi				
			(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1.	Metana (CH ₄)	%	54 - 70	55 - 65	50 - 75	55 - 70	40 - 70
2.	Karbon Dioksida (CO ₂)	%	27 - 45	35 - 45	25 - 40	30 - 45	30 - 60
3.	Hidrogen Sulfida (H ₂ S)	Ppm	Sedikit	0 - 1	< 2	< 500	0 - 3
4.	Nitrogen (N ₂)	%	0,5 - 3	0 - 3	< 2	0 - 2	-
5.	Hidrogen (H ₂)	%	-	0 - 1	< 2	-	0 - 1
6.	Oksigen (O ₂)	ppm	0,1	-	< 2	-	-

Sumber: (a) Harahap et al., 1980; (b) Arifin et al., 2008; (c) Hambali, 2007; (d) Monnet, 2003; (e) Muryanto et al., 2006

Dari hasil analisis komposisi biogas yang bersumber dari Tabel 1 di atas, Harahap et al. (2006), Arifin et al. (2008), Hambali (2007), Monnet (2003), dan Muryanto et al. (2006) menunjukkan bahwa kandungan komponen gas-gas yang terbesar adalah metana (CH₄) kemudian karbon dioksida (CO₂), hidrogen sulfida (H₂S), amonia (NH₃), dan uap air (H₂O) serta gas H₂, N₂, CO dalam konsentrasi sangat kecil. Komponen gas metana yang cukup besar dalam biogas berarti biogas baik apabila digunakan sebagai bahan

bakar. Namun demikian di dalam biogas masih terkandung sejumlah gas-gas pengotor yang cukup signifikan sehingga dapat mempengaruhi nilai kalori, maka untuk mendapatkan bahan bakar alternatif terbarukan yang ramah lingkungan, gas pengotor ini harus dihilangkan atau biogas perlu dimurnikan lebih dulu supaya gas hasil pembakaran tidak mencemari lingkungan. Tingkat bahaya komponen masing-masing gas dalam biogas dijelaskan sebagai berikut.

Gas metana (CH_4) dan gas karbon dioksida (CO_2) berdasar Protokol Kyoto Tahun 2007 termasuk salah satu gas potensial penyebab efek gas rumah kaca dan terjadinya pemanasan lingkungan global (*global warming*), yang mana suhu lingkungan meningkat. Lahirnya protokol ini didasari isu-isu lingkungan global yang pada dasarnya merupakan fenomena peningkatan temperatur global dari tahun ke tahun karena terjadinya efek rumah kaca yang disebabkan oleh meningkatnya emisi gas karbon dioksida, metana, dinitrooksida, dan CFC (*Chloro Flouro Carbon*) sehingga energi matahari tertangkap dalam atmosfer bumi. Selain itu, terjadi efek penipisan lapisan ozon dalam lapisan stratosfer akibat pengaruh radiasi ultraviolet, sehingga CFC terurai dan membebaskan atom klor. Klor akan mempercepat penguraian ozon menjadi gas oksigen yang mengakibatkan terjadinya efek rumah kaca.

Metana (CH_4) merupakan gas yang sangat berbahaya apabila terkena panas atau api. Apabila metana bercampur dengan udara sebanyak 5-15% dari volume udara, dapat terjadi ledakan atau kebakaran yang parah. Metana termasuk gas yang stabil walaupun terbakar, dan tidak dapat bereaksi dengan air. Gas ini berbahaya bagi kesehatan, dapat menyebabkan cacat sementara atau permanen jika terpapar secara intensif. Ambang batas bau adalah 200 ppm (<http://msdsonline.com>).

Menurut Imamkhasani (1998), hidrogen sulfida (H_2S) adalah gas yang tidak berwarna, berbau seperti telur busuk, pada konsentrasi rendah bau dapat tercium, bersifat iritan pada mata dan saluran pernafasan, pada konsentrasi sedang (150 ppm) akan mematikan syaraf penciuman sehingga tidak tercium. Pada konsentrasi 300 ppm atau lebih amat berbahaya jika terhirup yang dapat menyebabkan kematian dalam beberapa menit. Efek jangka panjang (kronis) apabila menghirup terus menerus dengan konsentrasi rendah sampai sedang berdampak pusing, terganggunya kesetimbangan tubuh, dan kelelahan. Nilai ambang batas emisi adalah 10 ppm (14 mg/m^3). Gas H_2S bersifat korosif terhadap logam Cu, Cd, dan Hg serta oksida logam. Gas H_2S bila terbakar akan menghasilkan gas sulfur dioksida (SO_2) yang bersifat korosif dan beracun. Nilai ambang batas gas H_2S di udara ambien maksimum yang diperbolehkan adalah sebesar 0,02 ppm (Kep-50/MenLH/11/1996).

Imamkhasani (1998) juga mengatakan bahwa amonia (NH_3) adalah gas tidak berwarna, berbau tajam, iritan terhadap saluran pernafasan, hidung, tenggorokan, dan mata pada konsentrasi 400-700 ppm. Kontak dengan mata dapat menimbulkan kebutaan. Dapat menimbulkan gangguan paru-paru, pada konsentrasi 5.000 ppm dan menimbulkan kematian. Gas NH_3 mudah larut dalam air. Nilai ambang batas emisi adalah 25 ppm (18 mg/m^3). Pada suhu kamar senyawa amonia bersifat stabil. Baku mutu gas NH_3 di udara ambien maksimum yang diperbolehkan sebesar 2 ppm (Kep-50/MenLH/11/1996).

Uap air (H_2O) yang terkandung dalam biogas juga dapat menyebabkan korosi pada peralatan logam pembakar dan juga menyebabkan nilai kalori biogas turun (rendah) apabila kandungan uap air terlalu banyak, uap air dalam biogas dapat

menyebabkan mati pada nyala api pembakaran. Gas-gas lain seperti N₂ bersifat inert dan dalam konsentrasi yang kecil.

E. PEMURNIAN BIOGAS

Pemurnian gas merupakan penghilangan pengotor fase uap dari aliran gas. Fungsi dari pemurnian biogas adalah untuk mendapatkan gas metana dengan tingkat kemurnian tinggi yang dapat digunakan sebagai bahan bakar. Gas metana dengan kemurnian yang tinggi (> 85%) disebut dengan biometana (*biomethane*) (Svensson, 2014). Biometana ini memiliki kualitas yang sama dengan gas alam karena gas-gas pengotornya telah disisihkan, atau setara dengan *pipeline quality gas*.

Proses pemurnian gas dikembangkan untuk memurnikan gas dari yang sederhana sampai sistem multi kompleks tahap daur ulang. Pada beberapa kasus, kompleksitas proses timbul dari kebutuhan *recovery* dari pengotor atau *reuse* dari material yang digunakan sampai pemusnahannya. Operasi utama dari proses pemurnian gas pada umumnya terbagi menjadi 4 (empat) kategori (Niesner *et al.*, 2013; Cremonez *et al.*, 2014; Yang & Li, 2014; dan Biernat & Samson-Brek, 2011), yaitu:

1. Adsorpsi pada padatan
2. Absorpsi ke dalam cairan
3. Permeabel melalui membran
4. Penghilangan kandungan air

Niesner *et al.* (2013) membandingkan beberapa teknologi pemurnian biogas yang terdapat dalam Tabel 2 sebagai berikut.

Tabel 2. Perbandingan beberapa teknologi pemurnian biogas

Metode	Kelebihan	Kekurangan
<i>Water scrubbing</i>	Teknologi yang sederhana, telah terbukti mampu menyisihkan gas pengotor, dapat diaplikasikan pada berbagai kecepatan alir, tidak membutuhkan <i>pretreatment</i> untuk menyisihkan H ₂ S, kebutuhan energi rendah, biaya investasi rendah, biaya operasi rendah	Membutuhkan air dalam jumlah besar
<i>Pressure Swing Adsorption</i>	Teknologi yang <i>compact</i> dengan berbagai adsorben dan konfigurasi proses yang dapat digunakan, tidak menggunakan bahan kimia, kebutuhan energi rendah, dapat dikembangkan jenis adsorben agar biaya operasi menjadi lebih murah, dapat digunakan pada berbagai kecepatan alir	Penggunaan teknologi tidak dapat digunakan pada kecepatan yang sangat tinggi, biaya operasi tinggi
<i>Chemical scrubbing</i>	Kemurnian metana paling tinggi, kebocoran metana kecil	Digunakan pada biogas yang dihasilkan pada skala sedang atau besar, membutuhkan energi cukup besar untuk regenerasi, biaya operasi tinggi
Separasi membran	Operasinya mudah, dapat menggunakan berbagai bahan penyaring dan konfigurasi proses, cocok untuk diaplikasikan pada skala kecil dan sedang, kebutuhan energi rendah, biaya operasi rendah, dapat dikembangkan jenis membran agar biaya operasi menjadi lebih murah	Output kurang konsisten, kebocoran metana tinggi

Sumber : Niesner *et al.* (2013)

Berdasarkan perbandingan metode-metode pemurnian yang umum digunakan di negara-negara Eropa pada Tabel 2 di atas, teknologi yang dianggap paling baik untuk diaplikasikan adalah separasi membran. Tetapi di Indonesia masih sangat sulit untuk mendapatkan membran sebagai filter gas yang menyebabkan harga filter tersebut mahal, dan penelitian ini dilakukan di IKM tahu dengan harapan dapat diterapkan pada IKM

tahu tersebut, sehingga apabila biogas dimurnikan dengan menggunakan metode membran tersebut kurang sesuai.

Metode lain yang memungkinkan untuk diterapkan adalah *water scrubbing* karena teknologi tersebut memiliki banyak kelebihan dibandingkan dengan kekurangannya. Teknologi ini sederhana dan berbiaya rendah. Kebutuhan air yang besar walaupun merupakan hal yang dianggap kurang ramah lingkungan, tetapi di Indonesia air relatif mudah didapatkan. Selain itu, air yang digunakan untuk pemurnian ini dapat diregenerasi. Hanya saja, biogas yang dimurnikan melalui metode ini tidak menjadi gas kering karena proses pemurnian menggunakan air. Sementara, tujuan dari pemurnian biogas ini adalah untuk mendapatkan sumber energi terbarukan. Biogas yang banyak terkandung uap air di dalamnya akan menyebabkan korosi pada alat pembakarnya apabila digunakan sebagai gas bakar, dan juga menyebabkan matinya nyala api. Dengan adanya kerugian yang dapat ditimbulkan ini, metode *water scrubbing* dirasa kurang sesuai untuk digunakan.

Kemudian dipertimbangkan untuk menggunakan metode *pressure swing adsorption*. Metode ini membutuhkan energi yang rendah, tidak membutuhkan bahan kimia yang relatif kurang ramah lingkungan, dan dapat digunakan pada berbagai kecepatan alir. Tingginya biaya operasi yang diakibatkan dari adanya kompresi untuk dapat diterapkan pada IKM, maka adsorben yang digunakan disesuaikan dengan kolom adsorber untuk membantu menjaga tekanan dalam proses. Kompresor tetap dibutuhkan, terutama apabila biogas yang dimurnikan tidak stabil produksinya. Adsorben yang digunakan dapat diregenerasi apabila telah mencapai kejenuhan, sehingga dapat digunakan kembali dalam proses. Adsorben yang digunakan juga memiliki banyak

pilihan. Dari pertimbangan tersebut, maka metode ini dipilih sebagai metode yang digunakan dalam penelitian dengan modifikasi proses. Jenis adsorben yang digunakan dalam pemurnian gas adalah silica gel, activated alumina, karbon, dan zeolit. Setiap adsorben tersebut memiliki karakteristik masing-masing yang dirangkum dalam tabel berikut.

Tabel 3. Jenis, karakteristik, kegunaan, dan kelemahan adsorben

Adsorben	Karakteristik	Kegunaan	Kelemahan
Karbon aktif	Hidrofobik	Pemisahan polutan organik	Sulit untuk diregenerasi
Zeolit	Hidrofobik, polar	Pemisahan udara, dehidrasi	Kapasitas total rendah
Silica gel	Kapasitas tinggi, hidrofilik	Pengeringan aliran gas	Pemisahan tidak efektif
Activated alumina	Kapasitas tinggi, hidrofilik	Pengeringan aliran gas	Pemisahan tidak efektif

Sumber: Arfan (2006)

Berdasarkan tabel di atas, dapat dilihat karakteristik masing-masing adsorben yang banyak digunakan dalam proses pemurnian gas. Dalam penelitian ini digunakan adsorben karbon aktif dan zeolit, karena memiliki daya serap yang baik berdasarkan penelitian terdahulu dan umum digunakan. Disebutkan dalam tabel di atas bahwa karbon aktif bersifat hidrofobik, tetapi Yang (2003) menyatakan bahwa karbon aktif dapat menyerap uap air walaupun dalam jumlah yang lebih rendah dibandingkan dengan adsorben lainnya, hal ini disebabkan interaksi gaya van der Waals yang rendah. Selain itu, karbon aktif memiliki permukaan internal yang luas dan volume pori yang besar, sehingga dapat menyerap molekul organik yang non-polar dan polar lemah lebih baik daripada adsorben lainnya. Arfan (2006) juga menyebutkan bahwa kelemahan yang dimiliki oleh karbon aktif adalah sulit diregenerasi, tetapi Yang (2003)

mengungkapkan bahwa karbon aktif memiliki panas adsorpsi dan kekuatan ikatan yang lebih rendah dengan adsorbat dibandingkan adsorben lainnya, sehingga dibutuhkan energi yang lebih sedikit untuk meregenerasi karbon aktif. Berdasarkan teori tersebut, maka karbon aktif dipilih sebagai adsorben yang digunakan dalam penelitian ini.

Dalam Tabel 3, adsorben yang berfungsi untuk memisahkan udara adalah zeolit. Hal yang mendukung fungsi ini adalah zeolit memiliki struktur yang khas yaitu sebagian besar merupakan kanal dan pori yang menyebabkan zeolit memiliki luas permukaan yang besar (Lestari, 2010). Pori dan kanal dalam maupun antar kristal dianggap berbentuk silinder sehingga memiliki luas permukaan yang besar. Arfan (2006) menyebutkan bahwa zeolit memiliki kapasitas total yang rendah, tetapi hal ini bisa disebabkan karena zeolit yang diteliti adalah zeolit alam, yang belum melalui proses aktivasi sehingga daya serapnya rendah. Saat ini, telah tersedia berbagai macam zeolit sintetis yang memiliki fungsi seperti zeolit tetapi kemampuan adsorpsinya lebih baik. Oleh karena itu, adsorben zeolit juga dipilih sebagai adsorben yang digunakan dalam penelitian ini.

E.1. Kondensasi

Kondensasi merupakan suatu proses secara fisika untuk mengubah suatu gas atau uap menjadi cairan dengan cara menurunkan temperatur atau dengan meningkatkan tekanan gas. Media pendingin yang umum digunakan dalam kondensasi adalah air. Kondensasi umumnya digunakan sebagai *pretreatment* sebelum gas diolah dengan metode lainnya. Prinsip proses kondensasi yaitu ketika terjadi kontak antara gas yang panas dengan media pendingin, maka terjadi transfer panas dari gas ke media,

temperatur gas akan turun, sehingga energi kinetik molekul gas akan berkurang dan molekul-molekul gas akan bergerak saling berdekatan (gaya van der Waals) yang menyebabkan gas terkondensasi menjadi cairan (Hermana dan Boedisantoso, 2010). Molekul gas yang terkondensasi tergantung dari sifat fisik dan kimianya, ketika mencapai tekanan uapnya. Tiga cara untuk menurunkan tekanan uap parsial gas adalah sebagai berikut.

1. Dengan meningkatkan tekanan gas sehingga tekanan parsial gas mencapai tekanan uap gas.
2. Dengan cara mendinginkan gas hingga tekanan parsial gas mencapai tekanan uapnya.
3. Menggabungkan kedua cara di atas, yaitu dengan meningkatkan tekanan gas dan mendinginkan gas.

Dalam pemurnian biogas, kondensasi bertujuan untuk menghilangkan kandungan uap air (H_2O) dari biogas sehingga didapatkan gas kering. Proses pengeringan gas ini juga dapat menyisihkan amonia (Petersson dan Wellinger, 2009). Kelembaban relatif biogas dalam digester sebesar 100%, yang berarti biogas jenuh dengan uap air (Biernat dan Samson-Brek, 2011). Galante *et al.* (2012) menyebutkan bahwa dalam pengeringan gas secara fisika terdapat beberapa teknik antara lain:

- a. *Demister* menggunakan jalian kawat (mikropori berukuran 0,5-2 nm) sehingga partikel cair tertahan.
- b. Pemisahan dengan *cyclone* yang mana tetesan air terpisah dari gas karena gaya sentrifugal.

- c. Perangkat kelembaban untuk menampung air yang mengembun akibat pemuaiian dan penurunan temperatur.
- d. *Water taps* dalam pipa biogas sehingga air yang terkondensasi dapat disisihkan.

Kondensasi dibedakan menjadi dua, yaitu kondensasi kontak langsung dan tidak langsung (Hermana dan Boedisantoso, 2010).

1. Dalam teknik kondensasi kontak langsung, terjadi kontak langsung antara gas dengan media pendingin, dan kondensat akan bercampur dengan media pendingin. Peralatan yang digunakan dalam teknik ini lebih sederhana, biaya instalasi lebih murah, dan membutuhkan peralatan pembantu dan biaya perawatan yang lebih sedikit. Biasanya menggunakan media pendingin air karena lebih murah, karena volume media pendingin yang digunakan 10-20 lebih banyak dibandingkan dengan kondensasi tidak langsung. Proses absorpsi dapat terjadi pada kondensasi kontak langsung jika molekul gas yang ingin dihilangkan dapat larut dalam air. Contoh kondensor kontak langsung adalah *spray tower condenser*, *ejector condenser*, dan *barometric condenser*.
2. Dalam teknik tidak langsung, gas dan pendingin dipisahkan oleh suatu permukaan kondensor, yang disebut dengan *shell-and-tube heat exchanger*. Alat kondensor permukaan terdiri dari tabung silinder luar untuk mengalirkan gas yang akan dibersihkan, sedangkan air sebagai media pendingin mengalir di dalam tabung-tabung kecil dalam silinder tersebut. Gas akan berkontak dengan tabung-tabung pendingin kemudian terkondensasi, dan kondensat ditampung, sedangkan gas yang tidak terkondensasi akan keluar.

Untuk menganalisis proses transfer panas dalam kondensor digunakan hubungan neraca panas antara gas masuk dan gas keluar:

$$\text{Heat in} = \text{Heat out}$$

Neraca panas dapat dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut.

$$q = m \times \text{CpG} (T_{G1} - T_{dp}) + (m \times H_v) = L \times \text{CpL} (T_{L_{in}} - T_{L_{out}}) \dots\dots\dots (1)$$

Keterangan :

q = laju transfer panas (BTU/hr)

m = laju massa gas (lb/hr)

L = laju massa liquid sebagai pendingin (lb/hr)

CpG = panas spesifik gas (BTU/lb . °F)

CpL = panas spesifik rata-rata liquid pendingin (BTU/lb . °F)

T_{G1} = temperatur gas awal (°F)

T_{dp} = temperatur embun gas (°F)

$T_{L_{in}}$ = temperatur liquid pendingin yang masuk (°F)

$T_{L_{out}}$ = temperatur liquid pendingin yang keluar (°F)

H_v = panas kondensasi dari uap (BTU/lb)

Dalam kondensor permukaan atau *heat exchanger*, panas yang ditransfer dari gas menuju ke pendingin melalui permukaan tergantung kepada 3 faktor, yaitu total luas permukaan kondensor, hambatan transfer panas, dan rata-rata perbedaan temperatur antara gas dengan pendingin, yang dinyatakan dalam Persamaan 2 berikut.

$$q = U \times A \times \Delta T_m \dots\dots\dots (2)$$

Keterangan :

U = koefisien transfer panas (BTU/°F.ft².hr)

A = luas permukaan transfer panas (ft²)

ΔT_m = perbedaan temperatur rata-rata (°F)

q = laju transfer panas (BTU/hr)

Kondisi ideal dalam transfer panas dalam kondensor adalah terjadi tanpa ada kehilangan panas (*heat resistance*). Panas yang bergerak melalui media yang berbeda akan menyebabkan terjadinya hambatan dalam transfer panas (kehilangan panas). Hambatan dapat terjadi melalui kondensat, melalui kerak/kotoran (film) yang menempel di permukaan luar tabung, melalui tabung itu sendiri, atau melalui lapisan kerak bagian dalam tabung.

E.2. Adsorpsi

Adsorpsi yang diterapkan dalam pemurnian gas merupakan penyaringan dari satu atau lebih komponen gas pada permukaan mikroporous padat. Campuran komponen teradsorpsi disebut adsorbat, padatan mikroporus disebut dengan adsorben (Kohl dan Nielsen, 1997). Adsorpsi adalah penumpukan materi pada *interface* antara dua fasa. Pada umumnya zat teradsorp terkumpul pada *interface*. Proses adsorpsi memanfaatkan fenomena ini untuk menghilangkan materi dari campuran. Banyak sekali adsorben yang digunakan di industri, namun karbon aktif dan zeolit merupakan bahan yang sering digunakan.

Beberapa pengertian di dalam teknologi adsorpsi:

- Adsorpsi : Penyerapan senyawa (cair atau gas) pada permukaan partikel padat
- Adsorban : Bahan yang diserap
- Adsorben : Bahan penyerap

Proses adsorpsi dikategorikan menjadi 2, yaitu adsorpsi kimia dan adsorpsi fisika (Samid, 2011). Adsorpsi kimia terkait dengan persamaan Langmuir, sedangkan adsorpsi fisika terkait dengan persamaan Freundlich. Selain itu, perbedaan antara adsorpsi Langmuir dan Freundlich yaitu adsorpsi Langmuir berdasarkan asumsi bahwa adsorben mempunyai permukaan yang homogen dan hanya dapat mengadsorpsi satu molekul adsorbat untuk setiap molekul adsorbennya dan tidak ada interaksi antara molekul-molekul yang terserap, semua proses adsorpsi dilakukan dengan mekanisme yang sama, dan hanya terbentuk satu lapisan tunggal saat adsorpsi maksimum, sedangkan adsorpsi Freundlich berdasarkan asumsi bahwa adsorben mempunyai permukaan yang heterogen dan tiap molekul mempunyai potensi penyerapan yang berbeda-beda (Bansal dan Goyal, 2005).

Dalam penelitian ini, adsorben dapat menyerap berbagai macam molekul gas, dan terjadi interaksi antara adsorben dan adsorbat, sehingga persamaan yang digunakan adalah persamaan Freundlich sebagai berikut.

$$Y = X/M = K C^{1/n} \dots\dots\dots (3)$$

Keterangan :

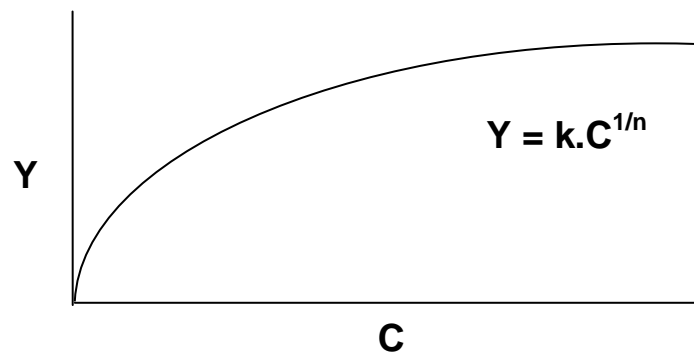
Y = Jumlah zat yang teradsorpsi per berat adsorben (mg/gr)

X = Massa zat teradsorpsi (mg)

M = Massa Adsorben (gr)

C = Konsentrasi (mg/l)

K, n = Konstanta



Dalam Bentuk Log :

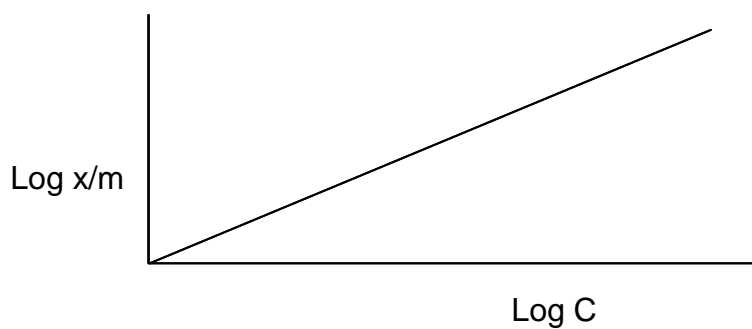
$$\log x/m = \log k + 1/n \log c \dots\dots\dots (4)$$

Atau

Log x/m vs log c \longrightarrow lurus (linier)

1/n = slope \longrightarrow kapasitas adsorpsi oleh perubahan konsentrasi

Kurva adsorpsi: Freundlich



Prosedur :

1. Sejumlah volume gas dengan konsentrasi terserap yang berbeda-beda (c)
2. Sejumlah karbon aktif, letakkan pada *purifier* dan biarkan pada kondisi atm
3. Analisis kandungan zat terlarut dalam adsorben.

4. Hitung x/m pada setiap nilai C.

Makna Isoterm Adsorpsi :

1. Membandingkan tipe/mutu adsorben
2. Kemampuan penyerapan → mutu efluen
3. Penentuan dosis adsorben
4. Studi pengaruh waktu alir gas masuk reaktor yang berbeda-beda.

Gas pengotor yang dapat diserap oleh adsorben dinyatakan dalam neraca massa gas-gas pengotor berikut.

$$F_{in}.C_{in} - F_{out}.C_{out} = \frac{d(q.W)}{dt} \dots\dots\dots (5)$$

Keterangan :

Fin = laju alir gas pengotor masuk (lt/menit)

Fout = laju alir gas pengotor keluar (lt/menit)

Cin = konsentrasi gas pengotor masuk (mg/m³)

Cout = konsentrasi gas pengotor keluar (mg/m³)

Q = jumlah gas pengotor teradsorpsi/gram adsorben (mg adsorbat/gram adsorben)

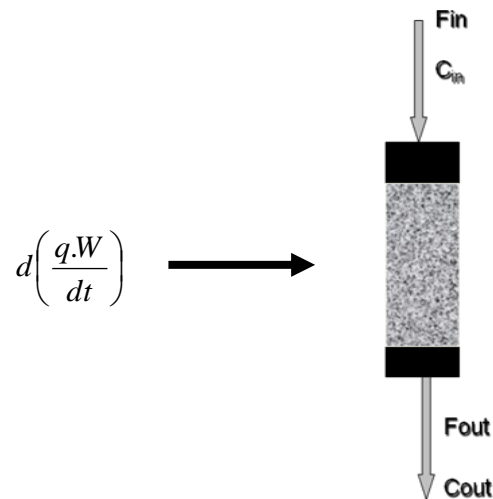
W = berat adsorben yang digunakan (gram)

dt = perubahan waktu adsorpsi (menit)

Diturunkan diperoleh persamaan sebagai berikut :

$$W \cdot \frac{dq}{dt} + q \frac{dW}{dt} = F_{in}.C_{in} - F_{out}.C_{out}$$

Akumulasi :



Adsorbat yang terserap dalam proses adsorpsi fisika memiliki ikatan yang sangat lemah, yang mana interaksi antar molekul adsorbat dengan atom adsorben hanya dikarenakan oleh gaya Van der Waals (Keller *et al.*, 2002), sehingga adsorpsi fisika bersifat *reversible* yang mudah untuk dipisahkan kembali antara molekul yang terserap dari adsorben. Dengan adanya sifat ini, apabila adsorben telah mencapai titik jenuh dalam waktu tertentu, maka dapat dilakukan regenerasi pada adsorben sehingga adsorben dapat digunakan kembali dalam proses adsorpsi.

Suzuki (1990) menyebutkan bahwa semakin luas permukaan spesifik adsorben maka kemampuan adsorpsi akan semakin meningkat. Selain itu, Suryawan (2004) menjelaskan bahwa karakteristik adsorben yang dibutuhkan untuk adsorpsi yaitu :

- a. Luas permukaan besar sehingga kapasitas adsorpsi tinggi.
- b. Memiliki aktivitas terhadap komponen yang diadsorpsi.
- c. Memiliki daya tahan yang baik.
- d. Tidak ada perubahan volume yang berarti selama peristiwa adsorpsi dan desorpsi.

Galante (2012) dan Ryckebosch (2011) menyatakan bahwa proses adsorpsi membutuhkan gas yang kering, sehingga sebelum dilakukan adsorpsi diperlukan proses pengeringan gas. Dalam penelitian ini, proses pengeringan gas dilakukan melalui proses kondensasi.

E.2.1. Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi merupakan salah satu aspek untuk mengevaluasi karakteristik adsorben. Ada berbagai macam model kinetika adsorpsi yang telah dikembangkan untuk memprediksi laju adsorpsi suatu adsorbat pada adsorben tertentu. Qiu *et al.* (2009) dan Ho (2004) telah mengkaji beberapa model kinetika adsorpsi, yaitu:

1. Persamaan laju order pertama pseudo Lagergren

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k}{2,303} \right) t \dots\dots\dots (6)$$

Keterangan:

q_e : kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan

q_t : kapasitas adsorpsi pada waktu t

k : konstanta laju order pertama pseudo

Plot dari $\text{Log}(q_e - q_t)$ dan waktu (t) akan membentuk garis lurus sehingga koefisien determinasi R^2 dapat ditentukan.

2. Persamaan laju order kedua pseudo Ho

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (7)$$

Keterangan:

V_0 : laju adsorpsi awal yang setara dengan konstanta laju order kedua pseudo dikalikan dengan q_e^2

Q_e : jumlah adsorbat teradsorpsi pada waktu t

Plot t/q_t dan t akan menghasilkan garis lurus dan koefisien determinasi R^2 dapat ditentukan.

3. Persamaan Elovich

$$q = \alpha \ln(a\alpha) + \alpha \ln t \dots\dots\dots (8)$$

Keterangan:

q : jumlah gas yang teradsorpsi pada waktu t

α : konstanta desorpsi

a : laju adsorpsi awal

Plot q dan $\ln t$ akan membentuk garis lurus dan R^2 yang sesuai.

4. Persamaan Ritchie

$$\frac{q_\infty}{q_\infty - q} = \alpha t + 1 \dots\dots\dots (9)$$

Keterangan:

q : jumlah gas yang teradsorpsi pada waktu t

q_t : jumlah gas yang teradsorpsi setelah waktu yang tak terbatas

α : konstanta laju

Plot dari $q_\infty/(q_\infty-q)$ dan t akan menghasilkan sebuah garis lurus.

Selain kinetika adsorpsi, dihitung pula nilai energi adsorpsi berdasarkan persamaan Arrhenius sebagai berikut.

$$E = - R T \ln k \dots\dots\dots (10)$$

Keterangan:

k = konstanta laju order kedua pseudo H_0

E = energi (J/mol)

R = konstanta gas (8,314 J/K mol)

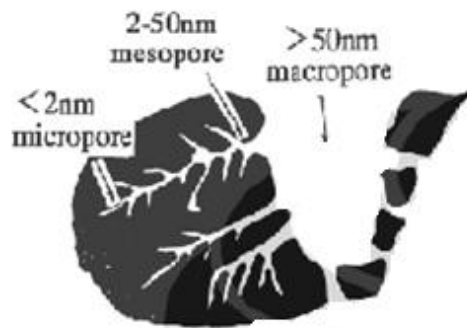
T = suhu mutlak (K)

E.2.2. Adsorpsi Menggunakan Karbon Aktif

Karbon aktif dalam arti luas mencakup berbagai macam proses dari bahan karbon yang bersifat amorf yang mempunyai struktur mikrokristal. Karbon aktif mempunyai porositas yang sangat tinggi dan permukaan interpatikelnya luas. Untuk membuat karbon aktif dibutuhkan dua tahap utama, yaitu karbonisasi dari bahan mentah yang mengandung karbon pada temperatur di bawah 800°C pada atmosfer inert dan aktivasi dari produk yang berkarbonisasi. Semua material yang mengandung karbon dapat diubah menjadi karbon aktif, walaupun hasilnya akan berbeda-beda bergantung dari sifat alami bahan yang digunakan, sifat agen yang mengaktivasi, dan kondisi saat proses karbonisasi dan aktivasi (Bansal dan Goyal, 2005).

Bansal dan Goyal (2005) juga menjelaskan bahwa struktur pori karbon aktif menentukan kapasitas adsorpsinya, yang mana struktur kimia mempengaruhi interaksi karbon aktif dengan adsorban yang polar maupun yang nonpolar. Untuk menentukan kemampuan adsorpsi karbon aktif tidak bisa hanya dilihat dari luas permukaan dan distribusi ukuran pori. Karbon aktif yang mempunyai luas permukaan yang sama tetapi dipersiapkan dengan metode aktivasi yang berbeda akan menghasilkan sifat adsorpsi yang berbeda. Karbon aktif yang digunakan untuk purifikasi gas sebaiknya mempunyai

mikropori yang tinggi agar menghasilkan adsorpsi yang lebih tinggi dengan konsentrasi yang lebih rendah. Kapasitas adsorpsi karbon aktif yang lebih tinggi dihasilkan pada konsentrasi 10 hingga 500 ppm. Total luas permukaan umumnya antara 500-1.500 m²/gr. Berat jenis kering lebih kurang 500 kg/m³. Karbon aktif akan menarik air yang menyebabkan kinerjanya kurang efektif, maka dibutuhkan *pretreatment* untuk menghilangkan kandungan air dari gas sehingga kinerjanya meningkat.



Gambar 4. Karbon aktif granular
Sumber: Manocha (2003)

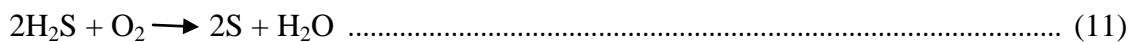
Menurut Smisek dan Cerny (1970), ukuran diameter pori-pori karbon aktif dibedakan menjadi 3, yaitu:

- a. Makropori, jari-jari 25 nm, volume pori 0,2-0,5 cm³/g, luas permukaan 0,5-2 m²/g, fungsi sebagai pintu masuk adsorbat ke karbon aktif.
- b. Mesopori, jari-jari 1-25 nm, volume pori 0,02-0,05 cm³/g, luas permukaan 1-100 m²/g, fungsi sebagai sarana transportasi.
- c. Mikropori, jari-jari < 1 nm, volume pori 0,15-0,5 cm³/g, luas permukaan 100-1.000 m²/g, fungsi sebagai adsorpsi.

Karbon aktif mempunyai sifat fisik berbentuk granul, bulat, pellet, ataupun bubuk yang berwarna hitam. Karbon aktif biasanya dipakai dalam proses pemurnian

udara, gas, dan larutan atau cairan, atau dalam proses *recovery* suatu logam dari biji logamnya, dan juga dipakai sebagai support katalis.

Gas H₂S dalam biogas dapat disisihkan dengan menggunakan karbon aktif, dimana H₂S diubah menjadi unsur S dan air sebagai berikut (Bansal dan Goyal, 2005; Galante *et al.*, 2012).



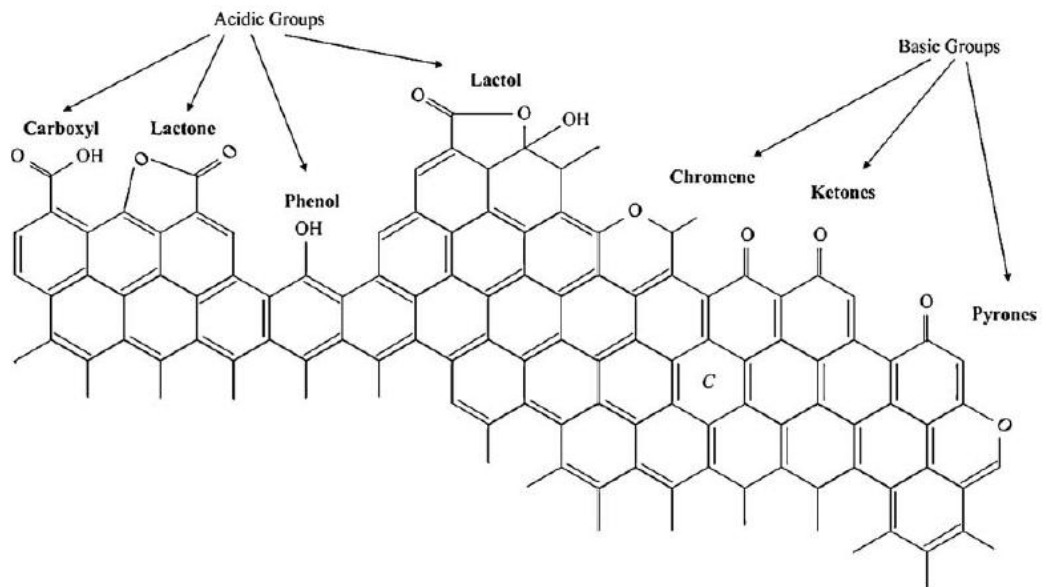
Unsur S yang dihasilkan akan diadsorpsi oleh karbon aktif. Efisiensi penyerapan oleh karbon aktif yang terbaik dicapai pada tekanan 700-800 kPa dengan temperatur 50-70°C. Selain itu, karbon aktif juga dapat menyisihkan NH₃ (Galante *et al.*, 2012).

Karbon aktif memiliki karakteristik kimia yang ditentukan oleh heterogenitas kimia permukaan yang berkaitan dengan adanya heteroatom, yaitu atom yang terdapat dalam struktur karbon yang non-karbon, seperti oksigen, nitrogen, hidrogen, sulfur, dan fosfor. Kandungan ini dapat berasal dari sifat bahan awal karbon aktif atau ketika proses aktivasinya. Permukaan karbon aktif yang terbentuk dari atom-atom tersebut menentukan letak elektron struktur karbon, yang akan menentukan sifat asam-basa dari permukaan karbon aktif (Shafeeyan *et al.*, 2010).

1. Permukaan asam

Karakter permukaan karbon aktif yang asam terkait erat dengan adanya oksigen dalam gugus permukaan. Gugus-gugus permukaan tersebut terdapat pada permukaan luar atau tepi bidang basal yang berkontribusi pada sifat kimia karbon. Konsentrasi oksigen pada permukaan memiliki dampak yang besar pada kemampuan adsorpsi karbon, beberapa contoh gugus oksigen yang terdeteksi pada permukaan karbon yaitu karboksilat, lakton, fenol, karbonil, pyrano, chromene,

kuinon, dan kelompok eter (Gambar 5). Kelompok karboksilat juga terdapat dalam bentuk anhidrida karboksilat. Kelompok fungsional oksigen pada permukaan dapat diklasifikasikan ke dalam tiga kelas sesuai dengan sifat kimianya, yaitu asam, basa, dan netral. Kelompok fungsional seperti asam karboksilat atau anhidrida karboksilat, lakton, dan hidroksil fenolik telah ditetapkan sebagai sumber keasaman pada permukaan karbon. Kandungan gugus oksigen terbentuk ketika permukaan karbon teroksidasi. Metode aktivasi yang paling umum digunakan adalah oksidasi dengan gas (oksigen, udara, karbon dioksida, dan uap) dan oksidan berair. Pada proses tersebut, oksidasi dengan temperatur rendah menyebabkan pembentukan asam kuat (misalnya karboksilat), sedangkan oksidasi pada suhu tinggi akan menghasilkan kelompok asam lemah (misalnya fenol). Hal ini dikarenakan oksidasi dengan cairan dapat mengontakkan oksigen dalam jumlah yang lebih besar ke permukaan karbon pada suhu yang lebih rendah dibandingkan dengan oksidasi dengan fase gas. Campuran asam nitrat atau nitrit dan asam sulfat merupakan agen pengoksidasi yang sangat efektif karena sejumlah besar gugus oksigen asam dikontakkan pada permukaan karbon, yang mencakup karboksilat, lakton, dan kelompok hidroksil fenolik (Shafeeyan *et al.*, 2010).

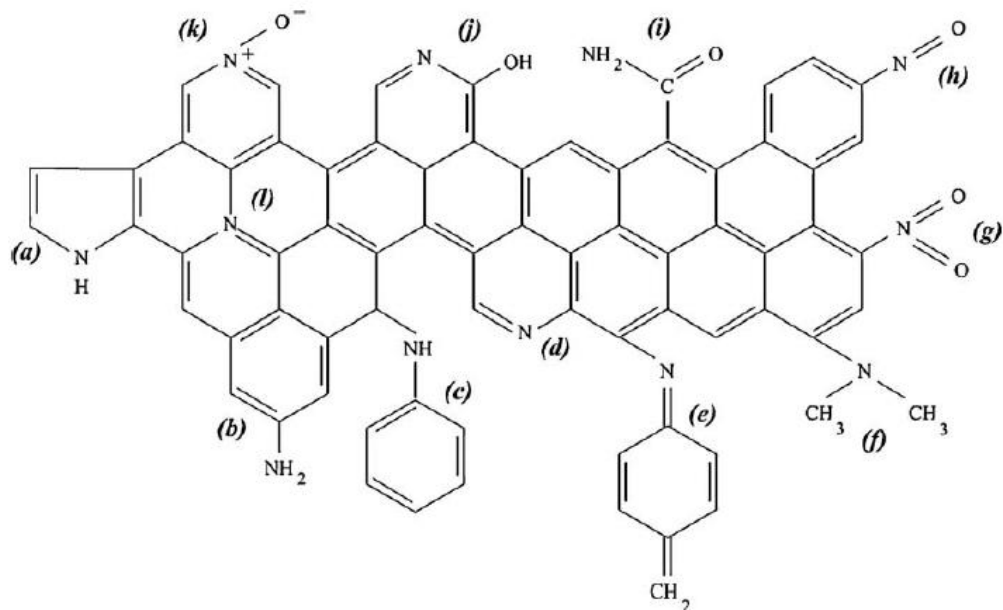


Gambar 5. Permukaan fungsional asam dan basa pada bidang basal karbon
 Sumber: Shafeeyan *et al.* (2010)

2. Permukaan basa

Kebasaan karbon aktif terkait dengan resonansi elektron π cincin karbon aromatik yang menarik proton dan gugus permukaan basa (yang mengandung gugus nitrogen) yang mampu mengikat proton. Tetapi, gugus oksigen seperti chromene, keton, dan pyrone juga dapat berkontribusi pada kebasaan karbon (Gambar 5). Namun, sifat basa karbon aktif biasanya muncul dari elektron π yang terlokalisasi pada lapisan graphene. Hal itu menunjukkan bahwa elektron π dari lapisan tersebut bertindak sebagai basa Lewis. Kontak kelompok gugus nitrogen ke permukaan karbon dapat meningkatkan kapasitas karbon aktif untuk menyerap CO_2 . Gugus nitrogen dapat dikontakkan melalui reaksi dengan reagen yang mengandung nitrogen (seperti NH_3 , asam nitrat, dan amin) atau aktivasi dengan precursor yang mengandung nitrogen. Struktur gugus nitrogen meliputi kelompok amida, kelompok imida, kelompok laktam, kelompok pirolid, dan kelompok

piridinik (Gambar 6). Nitrogen memberikan sifat basa yang dapat meningkatkan interaksi antara molekul permukaan karbon dan asam seperti, dipol-dipol, ikatan H, ikatan kovalen, dan sebagainya (Shafeeyan *et al.*, 2010).



Gambar 6. Kelompok gugus nitrogen pada permukaan karbon: (a) pirol, (b) amin primer, (c) amin sekunder, (d) piridin, (e) imin, (f) amin tersier, (g) nitro, (h) nitroso, (i) amid, (j) piridon, (k) piridin-N-oksida, (l) nitrogen kuartener
 Sumber: Shafeeyan *et al.* (2010)

Penelitian penyerapan CO₂ oleh karbon aktif dilakukan oleh Martin *et al.* (2010). Hasil yang didapatkan adalah kapasitas penyerapan maksimum CO₂ oleh karbon aktif sebesar 0,314 kg adsorbat/kg adsorben pada temperatur 300 K atau sekitar 27°C dan tekanan 3.384,69 kPa atau sekitar 33,4 atm. Dari hasil penelitian ini, dapat dikatakan bahwa karbon aktif dapat menyerap CO₂ dengan baik, tetapi membutuhkan tekanan yang tinggi. Untuk dapat menghasilkan tekanan tinggi tersebut diperlukan sejumlah besar energi, yang mana dianggap kurang ekonomis mengingat kandungan CO₂ dalam biogas dari limbah tahu cukup besar sekitar 31,48-34,10% menurut hasil

analisis laboratorium BBTPPI pada tahun 2010 dan kandungan CO₂ dalam biogas secara umum sebesar 20-45% menurut Soerawidjaja (2006). Selain itu, Siriwardane *et al.* (2001a) juga melakukan penelitian mengenai penyerapan CO₂ oleh karbon aktif. Dari penelitian tersebut terlihat bahwa karbon aktif dapat menyerap CO₂ sebanyak 4-4,5 mol/kg adsorben dalam waktu 70 menit pada suhu 22°C dan tekanan 250 psi atau setara dengan 17 atm. Selain itu, disebutkan pula bahwa kemampuan karbon aktif dalam menyerap CO₂ menurun dengan adanya uap air dan oksigen dalam campuran gas.

E.2.3. Adsorpsi Menggunakan Zeolit

Zeolit umumnya didefinisikan sebagai padatan/kristal alumina silikat yang berstruktur tiga dimensi, yang terbentuk dari tetrahedral alumina dan silika dengan rongga-rongga di dalam yang berisi ion-ion logam, biasanya alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas. Secara empiris, rumus molekul zeolit adalah $M_{x/n} \cdot (AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot xH_2O$. Struktur zeolit sejauh ini diketahui bermacam-macam, tetapi secara garis besar strukturnya terbentuk dari unit bangun primer, berupa tetrahedral yang kemudian menjadi unit bangun sekunder polihedral dan membentuk polihedral dan akhirnya terbentuk unit struktur zeolit. Zeolit merupakan padatan yang memiliki struktur berpori, sehingga memiliki potensi presisi tinggi dalam pemisahan gas-gas H₂O, CO₂ dan SO₂ dengan konsentrasi rendah (Zenly, 2007).

Berdasarkan asalnya, zeolit dibedakan menjadi dua macam, yaitu zeolit alam dan zeolit sintetis. Zeolit alam terbentuk oleh reaksi dari air pori dengan berbagai material, seperti gelas, *poorly crystalline clay*, plagioklas, ataupun silika. Pembentukan zeolit alam ini tergantung pada komposisi dari batuan induk, temperatur, tekanan,

tekanan parsial dari air, pH, dan aktivitas dari ion-ion tertentu. Zeolit sintetis dibuat dengan rekayasa sedemikian rupa sehingga mendapatkan karakter yang sama dengan zeolit alam. Zeolit sintetis dibentuk dalam kondisi hidrotermal, bahan utama pembentuknya adalah aluminat silikat (gel) dan berbagai logam sebagai kation yang terkristalisasi pada temperatur dari temperatur kamar hingga 200°C pada tekanan atmosferik ataupun *autogenous* (Saputra, 2006).

Zeolit alam sangat melimpah dan tersebar di berbagai daerah baik di pulau Jawa, Sumatera, dan Sulawesi. Pemanfaatan zeolit Indonesia untuk penggunaan secara langsung belum dapat dilakukan, karena zeolit Indonesia banyak mengandung campuran (pengotor) sehingga perlu dilakukan pengolahan terlebih dahulu untuk menghilangkan atau memisahkannya dari kotoran-kotoran. Zeolit alam mempunyai sifat dehidrasi (melepaskan molekul H₂O) apabila dipanaskan. Pada umumnya struktur kerangka zeolit akan menyusut. Tetapi kerangka dasarnya tidak mengalami perubahan secara nyata. Di sini molekul H₂O seolah-olah mempunyai posisi yang spesifik dan dapat dikeluarkan secara reversibel. Kandungan air yang terperangkap dalam rongga zeolit biasanya berkisar 10-50%. Sifat zeolit sebagai adsorben dan penyaring molekul, dimungkinkan karena struktur zeolit yang berongga, sehingga zeolit mampu menyerap sejumlah besar molekul yang berukuran lebih kecil atau sesuai dengan ukuran rongganya. Selain itu kristal zeolit yang telah terdehidrasi merupakan adsorben yang selektif dan mempunyai efektivitas adsorpsi yang tinggi (Eddy, 2007).

Zeolit mempunyai kenampakan secara megaskopik berwarna putih kecoklatan, putih kehijauan, hijau gelap, abu-abu muda, dan abu-abu gelap apabila segar dan putih kehijauan sampai kecoklatan apabila telah mengalami pelapukan. Zeolit ini mempunyai

komposisi mineral berdasarkan hasil analisa kuantitatif dari difraksi sinar-X (XRD) diperoleh jenis mineral mordenit (32,70%), klinoptilolit (30,89%), mineral-mineral lainnya terdiri dari mika, plagioklas dan kuarsa, sedangkan hasil analisa kimia rata-rata kandungan zeolit adalah sebagai berikut : $\text{SiO}_2 = 64,55\%$, $\text{Al}_2\text{O} = 12,83$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,38$, $\text{CaO} = 1,64$, $\text{MgO} = 0,71$, $\text{K}_2\text{O} = 2,81$, $\text{Na}_2\text{O} = 0,33$, $\text{TiO}_2 = 0,22$, dan Hilang dibakar = 15,18% (Arifin dan Harsodo, 1991), mempunyai nilai KTK (kapasitas tukar kation) 52,00-67,00 meq/100g (sebelum aktivasi) dan 65,00-84,00 meq/100g (setelah aktivasi) (Sariman *et al.*, 1996 dalam Eddy, 2006).

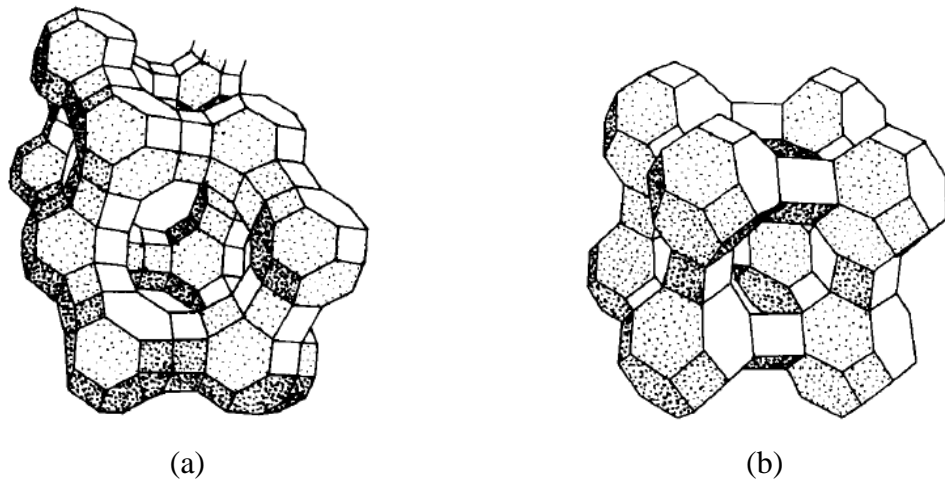
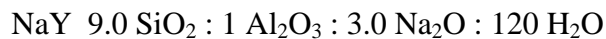
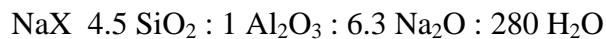
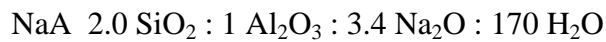
Saputra (2006) mengatakan bahwa secara garis besar, proses pengolahan zeolit dibagi dalam dua tahap, yaitu preparasi dan aktivasi. Pada tahap preparasi, zeolit dilakukan pengecilan ukuran dan pengayakan untuk mendapatkan zeolit yang siap olah. Tahap ini dapat dilakukan dengan menggunakan mesin maupun dengan cara yang sedikit konvensional. Aktivasi zeolit dilakukan dengan cara pemanasan atau penambahan pereaksi kimia baik asam maupun basa.

- a. Aktivasi pemanasan dilakukan dalam pengering putar menggunakan bahan umpan yang mempunyai kadar air sekitar 40% dengan suhu tetap 230°C dan waktu pemanasan selama 3 jam.
- b. Penambahan pereaksi kimia dilakukan di dalam bak pengaktifan dengan NaOH dan H_2SO_4 untuk memperoleh temperatur yang dibutuhkan dalam aktivasi. Zeolit yang telah diaktivasi dikeringkan terlebih dahulu dengan cara dijemur di bawah sinar matahari.

Zeolit alam yang telah diaktivasi dengan asam warnanya akan berubah, yang mulanya berwarna hijau menjadi hijau keabu-abuan (Rosdiana, 2006). Kadar air dalam

zeolit menunjukkan proporsi volume pori yang dihuni oleh molekul air, yang dapat diuji dengan menggunakan metode gravimetri. Semakin rendah kadar air dalam zeolit maka menunjukkan semakin tinggi kualitas dari zeolit tersebut. Goenadi (1993), mengusulkan bahwa kandungan air dalam zeolit tidak lebih dari 5%.

Daya reaktif zeolit ditentukan oleh kandungan silikat dan alumina. Selain itu, hilang bakar dan nilai KTK juga menentukan daya adsorpsi dari zeolit. Komposisi zeolit sintesis secara umum berdasarkan Breck dan Flanigan (1968) dalam Lutz (2014) adalah sebagai berikut.



Gambar 7. Struktur zeolit (a) tipe Y atau X, (b) tipe A
 Sumber: Tanabe *et al.*, 1989

Zeolit tipe X memiliki komposisi $\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$ (UOP, 2005). Ion Na^+ ini dapat digantikan oleh kation lainnya, dalam proses adsorpsi gas maka kation pengganti Na^+ adalah ion gas pengotor yang diserap. Tipe X memiliki kristal

yang lebih besar daripada zeolit tipe A, dengan bentuk elips pada rongga bagian dalamnya sebesar diameter 13 angstrom dengan pori-pori kurang lebih 8 angstrom dalam bentuk sodium. Permukaan eksternal dapat menyerap semua molekul dengan berbagai ukuran, sedangkan bagian dalamnya hanya dapat ditempati oleh molekul yang berukuran lebih kecil sesuai ukuran rongga tersebut, sehingga materi yang memiliki ukuran besar akan tertahan pada permukaan eksternal. Zeolit akan menyerap molekul berdasarkan kepolaran dan tingkat kejenuhan molekul organik, selain berdasarkan ukuran dan konfigurasi. Dalam campuran molekul yang berukuran cukup kecil untuk memasuki pori-pori zeolit, molekul dengan volatilitas lebih rendah, kepolaran tinggi, dan tingkat kejenuhan yang lebih besar akan tertahan lebih erat dalam kristal zeolit.

Kekuatan adsorptif dalam zeolit disebabkan oleh kation yang terbuka dalam kisi kristal. Kation bertindak sebagai pembawa muatan positif kuat yang terlokalisasi sehingga menarik secara elektrostatis ujung negatif dari molekul polar. Semakin besar kepolaran molekul, akan semakin kuat molekul tersebut tertarik dan terserap. Molekul polar pada umumnya adalah molekul yang asimetris dan mengandung atom O, S, Cl, atau N. Dalam hidrokarbon, semakin tak jenuh molekul, semakin terpolarisasi molekulnya, semakin kuat molekul tersebut terserap. Pada dasarnya, zeolit bersifat alkalin dengan kisaran pH 9-11. Pada proses fase uap, gas-gas yang akan terhidrolisis menjadi asam kuat akan lebih mudah bereaksi dengan adsorben.

Gas H_2O , H_2S , dan NH_3 merupakan senyawa yang bersifat polar. Berdasarkan teori di atas, maka zeolit yang memiliki banyak kation akan dapat menyerap H_2O , H_2S , dan NH_3 dengan mudah. Sedangkan CO_2 adalah asam lemah, sehingga CO_2 dapat

bereaksi dengan zeolit membentuk suatu ikatan. Berdasarkan ukuran molekulnya, masing-masing gas pengotor memiliki ukuran molekul H_2S 3,6 Å, NH_3 3,26 Å, H_2O 2,75 Å, CO_2 3,3 Å (Grande, 2011). Jika ukuran pori-pori zeolit 13X sebesar 8 Å, maka seluruh gas pengotor dalam biogas tersebut akan dapat tertahan. UOP (2005) menyatakan bahwa zeolit 13X merupakan adsorben yang banyak digunakan dalam pengeringan dan pemurnian gas karena adsorben ini dapat menyisihkan H_2O dan CO_2 secara simultan, serta H_2S .

Dalam penelitiannya, Huynh *et al.* (2011) menyatakan bahwa secara umum zeolit kurang cocok untuk menyerap H_2S . Yang dimaksud adalah zeolit alam, yang kemampuan adsorpsinya kurang dibandingkan dengan zeolit sintetis. Kohl dan Nielsen (1997) menjelaskan bahwa zeolit 13X dapat menyerap H_2O , H_2S , dan CO_2 . Zeolit 13X sendiri merupakan zeolit sintetis yang telah dimodifikasi sedemikian rupa agar dapat memiliki kapasitas adsorpsi yang optimal. Penelitian yang dilakukan Su dan Lu (2012) menunjukkan bahwa zeolit 13X merupakan adsorben yang menjanjikan dalam penyerapan CO_2 . Gas CO_2 yang dapat diserap sebesar 61-64 mg/g. Siriwardane *et al.* (2001) juga melakukan penelitian mengenai kemampuan zeolit 13X dalam menyerap CO_2 . Dalam penelitian tersebut, kandungan CO_2 dalam campuran gas dapat menurun konsentrasinya hingga mendekati nol setelah diadsorpsi oleh zeolit pada temperatur 22°C dengan tekanan 250 psi atau sekitar 17 atm. Selain itu, disebutkan pula bahwa keberadaan uap air tidak mempengaruhi penyerapan CO_2 oleh zeolit. Penelitian yang dilakukan Yamliha *et al.* (2013) juga memperlihatkan kemampuan zeolit dalam menyerap CO_2 yang mana zeolit berukuran 60 mesh dapat menyerap CO_2 hingga 76,8%.

E.2.4. Regenerasi Adsorben

Dalam proses adsorpsi, adsorben yang digunakan akan mencapai keadaan jenuh dalam kurun waktu tertentu sehingga tidak dapat menyerap adsorbat. Kondisi tersebut terjadi ketika $C_{in} = C_{out}$, yang berarti tidak ada gas pengotor yang teradsorpsi. Adsorben yang telah jenuh tersebut dapat diregenerasi, yaitu pelepasan adsorbat dari pori-pori adsorben sehingga pori-pori adsorben kosong dan terbuka. Proses regenerasi dapat diklasifikasikan menjadi 4 kategori yang dapat dilakukan secara tersendiri maupun dikombinasikan (UOP, 2005), yaitu:

- a. *Thermal swing*, dengan cara meningkatkan temperatur hingga 400-600°F (204-316°C). Lapisan adsorben dipanaskan secara langsung atau dengan transfer panas melalui fluida panas.
- b. *Pressure swing*, menggunakan tekanan yang lebih rendah atau vakum untuk mendesorpsi adsorben.
- c. *Purge gas stripping*, menggunakan gas pembersihan yang tidak dapat teradsorpsi. Gas tersebut dapat mendesorpsi dengan mereduksi tekanan parsial dari komponen yang teradsorpsi. Semakin tinggi temperatur operasi dan semakin rendah tekanan operasi, maka semakin efisien proses *stripping*.
- d. *Displacement*, menggunakan media pembersihan yang dapat diserap adsorben untuk menggantikan material yang telah teradsorpsi. Semakin kuat adsorpsi media pembersihan, semakin sempurna pula proses desorpsi.

F. PIPELINE QUALITY GAS

Pipeline quality gas merupakan suatu kondisi dimana biogas yang telah dibersihkan dari gas-gas pengotornya (H_2O , H_2S , NH_3 , CO_2 , dan H_2O) sehingga memiliki karakteristik kualitas yang sama dengan gas alam, sehingga disebut dengan Gas Alam Terbarukan (*Renewable Natural Gas*). Gas ini dapat digunakan/dijual langsung ke jaringan pipa distribusi gas untuk pembangkit listrik, pemanas ruangan, pemanas air/memasak. Jika dikompresi dapat menggantikan gas alam terkompresi (CNG).

Menurut Mezei (2010), biogas yang diproduksi dengan digester anaerobik dari bahan organik seperti *sewage sludge*, *industrial waste*, *household waste*, dan sebagainya dapat ditingkatkan untuk menggantikan/mensubstitusi gas alam, yang biasa disebut dengan *Biomethane* atau *Renewable Natural Gas*. Karakteristik komposisi biogas dan biometana seperti dalam Tabel 4 berikut ini.

Tabel 4. Karakteristik Biometan (*Renewable Natural Gas*) dibanding Biogas

No.	Parameter Gas	BIOGAS	Biomethane (<i>Renewable Natural Gas</i>)
1.	Methane (CH_4)	~ 60 %	~ 98 %
2.	Karbon Dioksida (CO_2)	~ 39 %	~ 1 %
3.	$N_2 + O_2$ (Nitrogen + Oksigen)	< 1 %	~ 1 %
4.	Hidrogen Sulfida (H_2S)	50-3000 ppm	< 1 ppm
5.	Uap Air (H_2O)	Saturated	< 1 ppm
6.	Siloxanes	Trace	< 1 ppm

Sumber: Mezei, 2010

Svensson (2014) menyebutkan di Belgia dan Belanda, kadar minimal CH_4 dalam biogas untuk dapat menjadi biomethane adalah 85%, dengan kadar CO_2 masing-masing pada kedua negara tersebut adalah $\leq 2,5\%$ dan $\leq 6\%$. Kadar tersebut didasarkan pada kualitas gas yang disalurkan pada jaringan gas untuk sumber energi.